T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVA ORTAMINDA ÖNCELİKLİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ İÇİN ANALİTİK METOT OPTİMİZASYONU VE KONYA KENT ATMOSFERİNDE İZLENMESİ

SENAR ÖZCAN

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVA ORTAMINDA ÖNCELİKLİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ İÇİN ANALİTİK METOT OPTİMİZASYONU VE KONYA KENT ATMOSFERİNDE İZLENMESİ

SENAR ÖZCAN

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVA ORTAMINDA ÖNCELİKLİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ İÇİN ANALİTİK METOT OPTİMİZASYONU VE KONYA KENT ATMOSFERİNDE İZLENMESİ

SENAR ÖZCAN

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 03 / 08 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN
(Danışman)

Prof.Dr. Mustafa PEHLİVAN
(Üye)

Prof.Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Üye)

Doç.Dr. Ali TOR
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Faruk KÖSE
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

HAVA ORTAMINDA ÖNCELİKLİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ İÇİN ANALİTİK METOT OPTİMİZASYONU VE KONYA KENT ATMOSFERİNDE İZLENMESİ

Senar ÖZCAN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman:
Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN
2007, 275 Sayfa

Jüri:

Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN **Prof.Dr. Mustafa PEHLİVAN**

Prof.Dr. Yücel TAŞDEMİR **Doç.Dr. Ali TOR**

Yrd.Doç.Dr. Faruk KÖSE

Bu çalışmanın ilk aşamasında, hava ortamında bulunan poliaromatik hidrokarbon (PAH), poliklorlu bifenil (PCB) ve organoklorlu pestisit (OCP) bileşiklerinin tek bir analitik metot ile kromatografik teknikler kullanılarak kantitatif olarak tayini için metot optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamasında ise oluşturulan metot ile Konya kent atmosferinde gaz ve partikül fazında bulunan PAH, PCB ve OCP bileşikleri izlenmiştir.

Partikül fazda bulunan bileşiklerin tespiti için en iyi ekstraksiyon verimi ultrasonik ekstraksiyon tekniğinin kullanımı ile 15 dakika sonikasyon süresince, 25 mL n-hekzan/petroleteri (1/1, v/v) solvent karışımının üç defa solvent ekstraksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Gaz fazda bulunan bileşiklerin tespiti için ise sokshlet ekstraksiyon tekniğinin kullanımı ile 16 saat ekstraksiyon süresince, 150 mL

dietileter/n-hekzan (1/9, v/v) solvent karışımının kullanımı sonucunda elde edilmiştir. GC analizlerinden önce numunede girişim yapan maddelerin uzaklaştırılması ve eş zamanlı olarak bileşik gruplarının fraksiyonlanarak ayrılması için 10 g %5 deaktif silika jel kolon kullanılmıştır. Bileşiklerin elüsyonu Fraksiyon1: 70 mL n-hekzan ve Fraksiyon2: 3x20 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) ile gerçekleştirilmiştir. PAH ve PCB bileşiklerinin tespiti GC/MS sistemi ile OCP bileşiklerinin tespit ise GC/μ-ECD sistemi ile yapılmıştır.

Optimize metodun standart ve surrogate eklenmiş filtrelere uygulanması sonucunda geri kazanım verimleri PCB bileşikleri için %86±2-%104±3 aralığında (RSD<±4), PAH bileşikleri için %66±6-%94±5 aralığında (RSD<±8), OCP bileşikleri içinse %67±5-%120±10 aralığında (RSD<±10) tespit edilmiştir. PUF pluglara eklenen bileşikler için elde edilen metot geri kazanım verimleri PCB bileşikleri için %94±9-%118±8 aralığında (RSD<±9), PAH bileşikleri için %88±1-%120±2 aralığında (RSD<±8), OCP bileşikleri içinse %65±4-%108±6 aralığında (RSD<±9) elde edilmiştir. Matriksin optimum metot üzerine etkisini tespit etmek amacıyla kent havası örneklenmiş filtre ve PUF pluglara standart ve surrogate eklenerek optimize metot geri kazanım verimleri incelenmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde matrikslerin ekstraksiyon verimleri üzerine önemli bir etkisi ($P>0,05$) görülmemiştir.

Ağustos-2006 ve Mayıs-2007 tarihleri arasında Konya kent atmosferinde trafikten, sanayiden ve evsel ısınmadan kaynaklanan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin gaz ve partikül fazındaki konsantrasyonları, mevsimsel değişimi, meteorolojik parametreler ve diğer hava kirleticileri ile değişimi izlenmiştir. Ortalama PAH konsantrasyonu 30 ng/m^3 ile 294 ng/m^3 aralığında, PCB konsantrasyonu 0,04 ng/m^3 ile 0,14 ng/m^3 aralığında, OCP konsantrasyonu 0,81 ng/m^3 ile 6,15 ng/m^3 aralığında tespit edilmiştir. PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin gaz fazında tespit edilen değerler toplam konsantrasyonunun sırasıyla %64-70, %75-90, %45-70 oranındadır. Tüm bileşik grupları için gaz fazındaki konsantrasyon sıcaklık ile artarken, partikül fazındaki konsantrasyon ise azalmaktadır. Sıcaklık ile toplam PAH ve OCP konsantrasyonu arasında negatif, PCB konsantrasyonu arasında ise pozitif zayıf bir korelasyon görülmüştür. $PM_{1.6}$, PM_{10}, SO_2 konsantrasyonu ile

incelenen hedef bileşiklerin konsantrasyonları arasında iyi bir korelasyon gözlemlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: hava kirliliği, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PCB), organoklorlu pestisitler (OCP), metot optimizasyonu, gaz kromatografi, Konya.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

ANALYTICAL METHOD OPTIMIZATION AND MONITORING OF PRIORITY ORGANIC POLLUTANTS IN KONYA CITY ATMOSPHERE

Senar ÖZCAN

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Environmental Engineering

Supervisor :
Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

2007, 275 Pages

Jury:

Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN **Prof.Dr. Mustafa PEHLİVAN**

Prof.Dr. Yücel TAŞDEMİR **Assoc.Prof.Dr. Ali TOR**

Asst.Prof.Dr. Faruk KÖSE

In the first phase of the thesis an analytical method was developed in order to determine three groups of priority organic pollutants simultaneously such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in atmosphere quantitatively by chromatographic

techniques. In the second phase of the thesis, PAHs, PCBs and OCPs were monitored in gas and particle phases of the Konya City Atmosphere.

In determining particle phase compounds, the best extraction efficiencies were obtained by ultrasonic extraction method using 25 mL of n-hexane/petroleum ether (1/1, v/v) solvent mixture three times for 15 minutes. For determining compounds in gas phase of air samples soxhlet extraction method was carried out for 16 hours with 150 mL diethyl ether/n-hexane (1/9, v/v) solvent mixture. 10 gram 5% deactivated silica gel column was used for cleaning up the interfering substances while simultaneously fractionation of target compounds prior to GC analyses. Elutions of compounds were carried out as follow: Fraction 1: 70 mL n-hexane, Fraction 2: 3 x 20 mL n-hexane/ethyl acetate (1/1, v/v). PAHs and PCBs compounds were determined with GC/MS systems while OCPs compounds were determined using GC/μ-ECD system.

Surrogate and standard spiked filters were analyzed after optimized method. Recovery were between 86%±2 and 104%±3 for PCBs with Relative Standard Deviation (RSD)< ±4, between 66%±6 and 94%±5 for PAHs with RSD<±8, between 67%±5 and 120%±10 for OCPs with RSD<10. Spiked PUF plugs were also analyzed following the optimized method. Recovery obtained from PUF plugs were between 94%±9 and 118%±8 for PCBs with RSD%±9 while the recovery chanced from 88%±1 to 120%±2 for PAHs with RSD<±8. Recovery of OCPs compounds were between 65%±4 and 108%±6 with RSD<±9.

In order to determine the matrix effect on optimized method, air sampled filters and PUF plugs were spiked with standards and surrogate and analyzed according to the optimized method. Recovery of air sampled and spiked filters and PUF plugs were not statistically significantly different from the recoveries of non air sampled spiked filters and PUF plugs at 95% level.

Gas phase and particle phase PAHs, PCBs and OCPs contents were analyzed in air samples taken from five different locations selected considering residential, industrial and trafficked areas between August 2006 and May 2007. Meteorological parameters, common air pollutants such as SO_2 and particulate matters and seasonal changes of PAHs, PCBs and OCPs were evaluated. Mean PAHs concentrations were between 30 and 214 ng/m^3 while mean PCBs and OCPs were between 0,04 and 0,14

ng/m^3 and 0,81 and 6,15 ng/m^3, respectively. Total concentration ratios found in gas phase were 64-70% for PAHs, 75-90% for PCBs and 45-70% for OCPs. With increase in temperature for all compounds concentration ratios in gas phase were increased while concentration ratios in particle phase decreased. There were negative correlation between temperature and PAHs and OCPs while there is a weak positive correlation between PCBs concentration and temperature. There is no good correlation observed between $PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2 and investigated target compounds concentration.

Key Words: air pollution, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH), Polychlorinated Biphenyl (PCB), Organochlorine Pesticides (OCP), method optimization, gas chromatography, Konya.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmanın her aşamasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her zaman destek olan hocam Sayın Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen, fikirleri ve tecrübeleri ile çalışmamı yönlendiren değerli hocalarım, Sayın Prof.Dr. Mustafa PEHLİVAN, Sayın Yrd.Doç.Dr. Faruk KÖSE, Doç.Dr. Ali TOR'a teşekkür ederim.

Çalışmanın gerçekleştirilmesinde hava örneklerinin alınmasında örnekleme noktalarında bize yer temin eden ve yardımcı olan Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanlı'ğına, Alparslan Tarım Makineları A.Ş.'ye, Konya DSİ IV. Bölge Müdürlüğü'ne, Konya İl Çevre ve Orman Müdürlüğüne, Kombassan Petrol A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince manevi olarak bana destek veren aileme şükranlarımı sunarım.

Senar ÖZCAN

Konya-2007

KISALTMALAR

A : Anthracene (*Antrasen*)

Ace : Acenapthene (*Asenaften*)

Acy : Acenapthylene (*Asenaftilen*)

Ald : Aldrin (*Aldrin*)

ASE : Accelerated Solvent Exrtaction (*Hızlı solvent ekstraksiyonu*)

amu : Atomic mass unit (*Atomik kütle birimi*)

B[a]A : Benzo[a]anthracene (*Benzo[a]antrasen*)

B[a]Pyr : Benzo[a]pyrene (*Benzo[a]pren*)

B[b]F : Benzo[b]fluoranthene (*Benzo[b]floranten*)

B[k]F : Benzo[k]fluoranthene (*Benzo[k]floranthen*)

Bper : Benzo[g,h,i]perylene (*Benzo[g,h,i]perilen*)

CB : Chloro Benzene (*Kloro benzen*)

Chrys : Chrysene (*Kraysen*)

D[a,h]A : Dibenzo[a,h]anthracene (*Dibenzo[a,h]antrasen*)

Dield : Dieldrin (*Dieldrin*)

4,4^{l}-DDD : 4,4^{l}-Dichlorodiphenyldichloroethena (*4,4^{l}-Diklorodifenildikloroethan*) (p,p^{l}-DDD)

4,4^{l}-DDE : 4,4^{l}-Dichlorodiphenyldichloroethylene (*4,4^{l}-Diklorodifenildikloroetilen*) (p,p^{l}-DDE)

4,4^{l}-DDT : 4,4^{l}-Dichlorodiphenyltrichloroethane (*4,4^{l}-Diklorodifeniltrikloroethan*) (p,p^{l}-DDT)

ECD : Electron Capture Detector (*Elektron yakalayıcı dedektör*)

End : Endrin (*Endrin*)

End al : Endrin aldehyde (*Endrin aldehit*)

End ket : Endrin ketone (*Endrin keton*)

EPA : Environmental Protect Agency (*Çevre Koruma Ajansı*)

Eslf I : Endosulfan I (*Endosülfan I*)

Eslf II : Endosulfan II (*Endosülfan II*)

Eslf sul : Endosulfan sulfate (*Endosülfan sülfat*)

F : Fluorene (*Floren*)

FID : Flame Ionization Detector (*Alev iyonlaşma dedektörü*)

Fluor : Fluoranthene (*Floranten*)

GC : Gas Chromatography (*Gaz kromatografisi*)

GPC : Gel Permeation Chromatography (*Jel geçirgenlik kromatografisi*)

α-BHC : α-Benzene hexachloride isomer (*alfa-benzen hekzaklorid izomeri*) (α-HCH)

β-BHC : β-Benzene hexachloride isomer (*beta-benzen hekzaklorid izomeri*) (β-HCH)

γ-BHC : γ-Benzene hexachloride isomer (*gama-benzen hekzaklorid izomeri*) (γ-HCH)

δ-BHC : δ-Benzene hexachloride isomer (*sigma-benzen hekzaklorid izomeri*) (δ-HCH)

Hepchl : Heptachlor (*Heptaklor*)

Hep epox : Heptachlor epoxide (*Heptaklor epoksid*)

IARC : International Agency for Research on Cancer (*Uluslararası kanser araştırma ajansı)*

IC : Ion Chromatography (*İyon kromatografisi*)

IDL : Instrument Dedection Limit (*Cihaz dedeksiyon sınırı*)

Ipyr : Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (*Indeno[1,2,3-c,d]pren*)

ITD : Ion Trap Detector (*İyon Yakalayıcı Dedektör)*

LC : Liquid Chromatography (*Sıvı kromatografisi*)

LOD : Limit of Detection (*Dedeksiyon sınırı*)

LOQ : Limit of Quantification (*Kantitasyon sınırı*)

MAE : Microwave-Assisted Extraction ()

Meocl : Methoxychlor (*Metoksiklor*)

MS : Mass Selective (*Kütle seçici*)

MSD : Mass Selective Detector (*Kütle seçici dedektör*)

MSPD : Matrix Solid-Phase Extraction ()

m/z : Mass/valence (*Kütle/yük*)

Nap : Naphthalene (*Naftalin*)

1,2,3,4-tcnap: 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene (*1,2,3,4-tetrakloronaftalin*)

NPD : Nitrogen Phosphorus Dedector (*Nitrojen Posfor Dedektör*)

OCP : Organochlorinated Pesticide (*Organoklorlu pestisit*)

ONP : Organonitrohen Pesticide (*Organonitrojenli pestisit*)

OPP : Organophosphorus Pesticide (*Organofosforlu pestisit*)

P : Phenanthrene (*Fenantren*)

PAH : Polycyclic or Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (*Poliaromatik hidrokarbon*)

PBDE : Polybromodiphenyl Ether (*Polibromludifenil eter*)

PBB : Polybrominated Biphenyl (*Bolibromlu bifenil*)

PCA : Polychlorinated Alkane (*Poliklorlu alkan*)

PCB : Polychlorinated Biphenyl (*Poliklorlu bifenil*)

PCDD : Polychlorinated dibenzo-p-dioxin (*Poliklorlu dibenzo dioksin*)

PCDF : Polychlorinated dibenzo furan (*Poliklorlu dibenzo furan*)

PCT : Polychlorinated Terphenyl (*Poliklorlu terfenil*)

PCN : Polychlorinated Naphthalene (*Poliklorlu naftalin*)

PE : Phthalate Ester (*Fitalat ester*)

PFE : Pressured Fluid Extraction ()

pKoc : Organic Carbon-Water Partition Coefficient (*Organik karbon-su dağılma katsayısı*)

pKow : Octanol-Water Partition Coefficient (*Oktanol-su dağılma katsayısı*)

PUF : Polyurethane foam (*Poliüretan köpük*)

Pyr : Pyrene (*Pren*)

RF : Recovery Factor (*Geri kazanım faktörü*)

RSD : Relative Standard Deviation (*Relatif standart sapma*)

SFE : Supercritical Fluid Extraction (*Süper kritik akışkan ekstraksiyonu*)

S/N : Signal/Noise (*Sinyal/gürültü oranı*)

SPE : Solid Phase Extraction (*Katı faz ekstraksiyonu*)

SIM : Selected Ion Monitoring (*Seçilmiş İyon İzleme*)

VOC : Volatile Organic Compound (*Uçucu organic bileşik*)

WHO : World Health Organization (*Dünya Sağlık Örgütü*)

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET……. i
ABSTRACT……... iv
ÖNSÖZ……... vii
KISALTMALAR……... viii
İÇİNDEKİLER……. xi
ŞEKİLLER LİSTESİ……..... xv
TABLOLAR LİSTESİ……. xxii

1. GİRİŞ…….. 1

1.1. Çevresel Analizler İçin Gaz Kromatografi Tekniğinin Uygulamaları……... 2
1.2. Çalışmanın Amacı…….. 4
1.3. Çalışmanın Önemi…….. 5

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…….. 7

2.1. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAHs)…… 7
2.1.1. PAH'ların Kaynakları ve Kullanımı……. 7
2.1.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……. 8
2.2. Polikorlu Bifeniller (PCBs)…… 11
2.2.1. PCB'lerin Kaynakları ve Kullanımı…….. 11
2.2.2. PCB'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……. 12
2.3. Organoklorlu Pestisitler (OCPs)……. 15
2.3.1. OCP'lerin Kaynakları ve Kullanımı…….. 16
2.3.2. OCP'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri…….. 17
2.4. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar…… 21
2.4.1. Metot Optimizasyon Çalışmaları…….. 21
2.4.2. Kent Atmosferinde PAH, PCB, OCP Seviyeleri……..... 25

3. MATERYAL ve METOT..... 32

3.1. Materyal..... 32

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... 32

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Aletler..... 33

3.1.3. Kullanılan Hava Örnekleri..... 34

3.2. Metot..... 38

3.2.1. Cam Malzemelerin Kullanımı..... 38

3.2.2. Gaz Kromatografi Cihazları Optimum Çalışma Şartlarının Tespiti…… 38

3.2.3. PAH, PCB ve OCP Bileşikleri İçin Metoda Ait Analitik Parametreler……..... 38

3.2.4. Örnekleme Kartuşlarının Hazırlanması ve Sertifikasyonu…… 43

3.2.5. Metot Optimizasyon Çalışmaları..... 44

3.2.5.1. Ekstraksiyon…….. 44

3.2.5.1.a. Filtrelerin ekstraksiyonu……... 45

3.2.5.1.b. PUF plugların ekstraksiyonu…… 47

3.2.5.2. Numune Temizleme ve Fraksiyonlama……. 49

3.2.5.2.a. Sorbent maddelerin aktivasyonu-deaktivasyonu..... 52

3.2.5.2.b. Kolon sabit fazının doldurulması……..... 53

3.2.5.2.c.Bileşik gruplarının temizlenmesi ve fraksiyonlanması……... 53

3.2.5.3. Optimize Ekstraksiyon, Temizleme ve Fraksiyonlama Metodunun Birlikte Kullanımı…… 54

3.2.5.4. Matriksin Metot Üzerine Etkisi……. 55

3.2.6. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisinin Kalibrasyonu……. 55

3.2.7. Kent Atmosfer Numunelerinde PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin İzlenmesi…….. 56

3.2.7.1. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Gaz/Partikül Dağılımları……. 57

3.2.7.2. Partikül Madde (PM) Miktarı…… 57

3.2.7.3. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Atmosfer Şartları İle

Değişimleri……. 57

3.2.7.4. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Mevsimsel Değişimleri……. 58

3.2.7.5. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerine Maruz Kalanlar İçin Risk Karakterizasyonu……. 58

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA……... 60

4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatografi Şartları……... 60

4.2. PAH, PCB ve OCP Bileşikleri İçin GC/FID, GC/μ-ECD ve GC/MS Sistemlerine Ait Analitik Parametreler…… 77

4.3. Numune Kartuşları Sertifikasyon Sonuçları…….. 97

4.4. Ekstraksiyon Çalışmaları…… 98

4.4.1. Filtrelerin ekstraksiyonu…… 98

4.4.2. PUF plugların ekstraksiyonu……. 113

4.5. Bileşik Gruplarının Temizlenmesi ve Fraksiyonlanması……... 124

4.6. Optimize Ekstraksiyon, Temizleme ve Fraksiyonlama Metodunun Birlikte Kullanımı…… 156

4.7. Matriksin Metot Üzerine Etkisi…….. 160

4.8. Metot Blank, Arazi Blank, Solvent Şahit Çalışmaları ve Metot Dedeksiyon Limiti…… 176

4.9. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisinin Kalibrasyon Sonuçları……..... 177

4.10. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Konya Kent Atmosferindeki Konsantrasyonları……. 178

4.11. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Gaz/Partikül Dağılımları……... 190

4.12. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Profilleri ve Dağılım Oranları….. 195

4.13. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Mevsimsel Değişimleri…….. 200

4.14. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Atmosfer Şartları İle Değişimleri.. 205

4.15. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Kaynakları……. 217

4.16. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerine Maruz Kalanlar İçin Risk Karakterizasyonu……. 220

5. DEĞERLENDİRME……. 224

6. KAYNAKLAR……... 226

ÖZGEÇMİŞ……... 237

EKLER……... 238

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Çalışmada incelenen EPA 16-PAH bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)…… 10

Şekil 2.2. Çalışmada incelenen PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)……... 15

Şekil 2.3. Çalışmada incelenen OCP bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)……... 19

Şekil 4.1. Optimum GC/μ-ECD şartlarında PCB bileşikleri standart kromatogramı (1 ng/μL, internal 0.1 ng/μL)…….. 61

Şekil 4.2. Optimum GC/MS şartlarında PCB bileşikleri standart kromatogramı (0.1 ng/μL, internal 0.1 ng/μL)……... 64

Şekil 4.3. Optimum GC/FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatogramı (10 ng/μL)……... 66

Şekil 4.4. Optimum GC/FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatogramı (10 ng/μL)……..... 67

Şekil 4.5. Optimum GC/MS şartlarında PAH bileşikleri standart kromotogramı (10 ng/μL, internal 0.5 ng/μL)……... 70

Şekil 4.6. Optimum GC/MS şartlarında PAH bileşikleri standart kromotogramı (7.5 ng/μL)……. 71

Şekil 4.7. Optimum GC/μ-ECD şartlarında OCP bileşikleri standart kromatogramı (10 ng/μL, internal 0.1 ng/μL)…… 73

Şekil 4.8. Optimum GC/MS şartlarında OCP bileşikleri standart kromotogramı (10 ng/μL, internal 0.1 ng/μL)……... 76

Şekil 4.9. MS'in PCB konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı…….. 81

Şekil 4.10. μ-ECD'nin PCB konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı…….. 82

Şekil 4.11. MS'in PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı……. 85

Şekil 4.12. FID'nin PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı…….. 88

Şekil 4.13. MS'in OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı…..... 93

Şekil 4.14. μ-ECD'nin OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı…….. 95

Şekil 4.15. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak, V=100 mL, (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent türleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……. 101

Şekil 4.16. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent hacimleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……..... 105

Şekil 4.17. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile V=75 mL n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon süreleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 108

Şekil 4.18. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon uygulamaları için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 112

Şekil 4.19. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile t=16 sa, V=200 mL, (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon uygulamaları için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 114

Şekil 4.20. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile t=16 sa, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent hacimleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……..... 117

Şekil 4.21. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile V=150 mL, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon süreleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 120

Şekil 4.22. PUF plugdan ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak, V=300 mL, (a) PCB, (b) PAH bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent türleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……. 122

Şekil 4.23-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….. 125

Şekil 4.23-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 127

Şekil 4.23-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=100 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=40 mL diklorometan elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]……. 128

Şekil 4.24-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….. 130

Şekil 4.24-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 131

Şekil 4.24-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 132

Şekil 4.25-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….. 134

Şekil 4.25-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 135

Şekil 4.25-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-pentan, Fraksiyon 2=60 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]……..... 136

Şekil 4.26-a. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…. 139

Şekil 4.26-b. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 140

Şekil 4.26-c. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]……..... 141

Şekil 4.27-a. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….. 143

Şekil 4.27-b. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 144

Şekil 4.27-c. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]…….... 145

Şekil 4.28-a. 10 g, %2 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….... 147

Şekil 4.28-b. 10 g, %2 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 148

Şekil 4.28-c. 10 g, %2 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]…….... 149

Şekil 4.29-a. 10 g, %5 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]…….... 152

Şekil 4.29-b. 10 g, %5 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elüsyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]…….. 153

Şekil 4.29-c. 10 g, %5 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elüentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]…….... 154

Şekil 4.30. Kent atmosferinde PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin tayini için kullanılan analitik metot..... 157

Şekil 4.31. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda temiz filtrelere eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için EE (%) değerleri, [n=4]…… 158

Şekil 4.32. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda temiz PUF pluglara eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 159

Şekil 4.33. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda hava örneklenmiş filtrelere eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için edilen EE (%) değerleri, [n=4]……. 161

Şekil 4.34. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda hava örneklenmiş PUF pluglara eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için edilen EE (%) değerleri, [n=4]……... 162

Şekil 4.35. a) temiz filtre b) hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen Fr=1'e (70 mL n-hekzan) ait PCB GC-MS kromatogramı……. 164

Şekil 4.36. Temiz filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatogramı……. 165

Şekil 4.37. Hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatogramı……. 166

Şekil 4.38. Temiz filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC-μ-ECD kromatogramı……..... 167

Şekil 4.39. Hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC/μ-ECD kromatogramı…… 168

Şekil 4.40. a) temiz PUF plug b) hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen Fr=1'e (70 mL n-hekzan) ait PCB GC-MS kromatogramı……. 169

Şekil 4.41. Temiz PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatogramı……. 170

Şekil 4.42. Hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatogramı……. 171

Şekil 4.43. Temiz PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC/μ-ECD kromatogramı…… 172

Şekil 4.44. Hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC/μ-ECD kromatogramı…… 173

Şekil 4.45. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir PCB bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri…….. 180

Şekil 4.46. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir PAH bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri…….. 183

Şekil 4.47. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir OCP bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri…….. 186

Şekil 4.48. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki PCB bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları……. 192

Şekil 4.49. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki PAH bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları……. 193

Şekil 4.50. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki OCP bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları……. 194

Şekil 4.51. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de PCB bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları…….. 196

Şekil 4.52. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de PAH bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları…….. 197

Şekil 4.53. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de OCP bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları…….. 198

Şekil 4.54. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam PCB konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi……. 201

Şekil 4.55. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam PAH konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi……. 202

Şekil 4.56. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam OCP konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi……. 203

Şekil 4.57. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PCB konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi…….. 206

Şekil 4.58. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PAH konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi…….. 207

Şekil 4.59. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam OCP konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi…….. 208

Şekil 4.60. Ortalama toplam (gaz+partikül) B[a]Pyr konsantrasyonu (ng/m^3)…… 220

Şekil 4.61. Her bir örnek noktası için tespit edilen $B[a]Pyr_{TEF}$ değerleri (ng/m^3)…… 221

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. EPA, WHO ve IARC tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan PAH bileşikleri……... 8

Tablo 2.2. Çalışmada incelenen EPA 16-PAH bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)……. 9

Tablo 2.3. Öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan PCB bileşikleri……. 12

Tablo 2.4. Çalışmada incelenen PCB bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)…… 14

Tablo 2.5. Çalışmada incelenen OCP bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)…… 18

Tablo 2.6. Bir bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi……. 23

Tablo 2.7. Birden fazla bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi…….. 24

Tablo 3.1. PCB, PAH, OCP bileşiklerinin filtreden aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon işlemleri……. 46

Tablo 3.2. PCB, PAH, OCP bileşiklerinin PUF plugdan aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon işlemleri……. 47

Tablo 3.3. PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin fraksiyonlanması için kullanılan sabit faz ve hareketli fazın özellikleri…… 52

Tablo 3.4. PAH bileşikleri için TEF değerleri……... 59

Tablo 4.1. PCB bileşikleri için tespit edilen optimum GC/μ-ECD şartları……. 60

Tablo 4.2. PCB bileşikleri için optimum GC/μ-ECD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri……... 60

Tablo 4.3. PCB bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları……. 62

Tablo 4.4. PCB bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri…… 63

Tablo 4.5. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC/FID şartları……. 65

Tablo 4.6. PAH bileşikleri için optimum GC/FID şartlarında DB-5 kolonundan çıkış süreleri……... 65

Tablo 4.7. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları……. 68

Tablo 4.8. PAH bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri…… 69

Tablo 4.9. OCP bileşikleri için tespit edilen optimum GC/μ-ECD şartları……. 72

Tablo 4.10. OCP bileşikleri için optimum GC/μ-ECD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri……... 72

Tablo 4.11. OCP bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları……. 74

Tablo 4.12. OCP bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri…… 75

Tablo 4.13. PCB bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik……. 78

Tablo 4.14. PAH bileşikleri için GC/MS ve GC/FID sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik……. 84

Tablo 4.15. OCP bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik……. 91

Tablo 4.16. PCB, PAH, OCP standart ve surrogate bileşikleri metot geri kazanım verimleri, %..... 175

Tablo 4.18. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama PCB konsantrasyonları (pg/m^3)…….. 181

Tablo 4.19. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama PAH konsantrasyonları (pg/m^3)…….. 184

Tablo 4.20. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama OCP konsantrasyonları (pg/m^3)…….. 188

Tablo 4.21. Meteorolojik parametreler…….. 210

Tablo 4.22. Hava kirleticileri ($PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2) konsantrasyon değerleri…….. 213

Tablo 4.23. PCB, PAH, OCP konsantrasyonu ile $PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2 konsantasyonu arasındaki korelasyon katsayısı değerleri (r)……. 215

Tablo 4.24. Bazı PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları…… 217

1. GİRİŞ

Hava kirliliği, doğal olarak havada bulunmayan (çeşitli kimyasal süreçlerle açığa çıkan gaz yada partikül halindeki) maddelerin yada normalde zararlı olmayan miktarlarda bulunan maddelerin artmasına bağlı olarak canlıların yaşamını, insanların sağlığını olumsuz etkiyen, fiziksel zararlara yol açan ve ekonomik kayıplara neden olan bir durumdur. Hava kirliliğinin esas kaynakları konutların ısıtılması ve endüstri tesislerinde enerji elde etmek amacıyla düşük kaliteli yakıt tüketimi, motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyon kirliliğidir. Ayrıca bir çok kimyasal maddenin üretimi, ayrışması, buharlaşması ve benzeri işlemler sonucunda eser haldeki kanserojen elementler atmosfere ulaşmaktadır. Hava kirleticileri WHO Hava Kalite Rehberine göre konvansiyonel hava kirleticileri (SO_2, NO_x, CO, CO_2, O_3, asılı partikül madde, kurşun) ve kanserojen etki yapan toksik hava kirleticileri (arsenik, benzen, krom(VI), nikel, PAH, radon, trikloroetilen ve toluen) olarak sınıflandırılmaktadır (WHO, 2000).

Zararlı hava kirleticileri olarak da bilinen toksik hava kirleticilerinin kansere neden olduğu, bağışıklık, sinir, endokrin, üreme sistemlerinde akut ve kronik ciddi sağlık problemlerine yol açtığı, düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki gösterdiği ve zararlı çevresel etkilerinin olduğu tahmin edilmektedir (EPA, 2005; Karademir, 2004).

Atmosfer, bu bileşiklerin taşınımları ve birikimlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu bileşiklerin %70-80'i rüzgar yoluyla atmosfere gelen partiküllere bağlı olarak bulunmakta ve sonunda su ortamlarında çökelmekte yada ıslak ve kuru birikme mekanizmaları yoluyla çevredeki diğer alıcılara ve buradan da yiyecek yoluyla insan vücuduna girmektedir (Chang ve ark., 2003).

EPA çevre ortamında bulunduğunu belirlediği 188 kirletici bileşiği azaltmak için çeşitli çalışmalar yapmaktadır. Pek çok ülkede kentsel havada bu bileşiklerin konsantrasyonları ile ilgili envanter çalışmaları yapılmıştır. Toprak, su, sediment ve kül gibi ortamlar için de çalışmalar devam etmektedir. Bu bileşiklerin potansiyel toksik etkileri, çeşitli çevre ortamları ile etkileşimleri ve uzun mesafe atmosfer taşınımlarına eğilimli olmaları sebebiyle çevre ortamlarında bulunma miktarlarına bir

sınırlandırma getirilmelidir. Bu nedenle bu bileşiklerin uluslar arası ölçümlerinin yapılması gerekmektedir (EPA, 2005).

Konvansiyonel hava kirleticileri şehir merkezlerine yerleştirilen otomatik cihazlarla tayin edilebilmektedir. Çevre ortamına kaynağı doğal orijinli olmayan insan kaynaklı faaliyetlerle ve endüstriyel proseslerle katılan WHO ve EPA tarafından öncelikli organik kirleticiler olarak sınıflandırılan PCDD, PCDF, PAH, PCB, OCP, PBDE, PE, PCN, VOC, CB, fenol, aldehit, keton gibi toksik hava kirleticilerinin havada otomatik olarak tespiti örnekleme ve analizlerinin kompleks olması, zaman gerektirmesi ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle gerçekleştirilememektedir (EPA, 1999; Gudotti ve ark., 2000).

1.1. Çevresel Analizler İçin Gaz Kromatografi Tekniğinin Uygulamaları

GC tekniği hava, su, toprak, sediment gibi çevre ortamlarında bulunan VOC, PAH, OCP, ONP, OPP, PBB, PCB, PBDE, PCA, PCDD, PCDF, PCN, PCT gibi pek çok organik kirleticinin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde önemli bir rol oynamaktadır. GC yüksek seçicilik ve kararlılık özelliklerine birlikte sahip olması, yüksek doğruluk ve hassaslık özelliği, geniş konsantrasyon aralığı ve yüksek duyarlılığı ile yaygın olarak kullanılan kromatografik tekniklerden biridir.

Hava ortamındaki organik kirleticilerin analizleri için numune hazırlama işlemi zaman ve analitik çalışmada çalışma yoğunluğu gerektirmektedir. Etkili, kararlı ve güvenilir numune hazırlama tekniğine ihtiyaç duyulması nedeniyle hızlı, basit, solvent kullanımı gerektirmeyen veya minimum solvent kullanımı gerektiren pek çok metot geliştirilmiştir.

Hava numunelerinin analizlerinde yaygın olarak uygulanan yöntem hava örnekleyici cihazlar ile vakumlanan belli bir hacim (tipik olarak 10-500 m^3) havada bulunan organik kirleticilerin adsorban üzerine tutulması metodudur. Numuneleme esnasında partikül maddeler filtrelerde toplanırken buhar/gaz fazında bulunan bileşikler ise bir sorbentle tutulmaktadır. Fiber glass ve selüloz gibi filtreler partikül maddelerin toplanmasında kullanılırken, silika jel, karbon ve organik polimerlerin farklı tiplerinden oluşan katı adsorbanlar uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin

toplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Dean, 2003; Santos ve Galceran, 2002).

Filtre ve adsorbanda tutulan analitlerin açığa çıkartılması için ekstraksiyon tekniklerinin kullanılması gerekir. Organik kirleticilerin matriksten desorpsiyonu sıcaklıkla (termal desorpsiyon) veya bir organik solvent kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sokshlet ekstraksiyon tekniği yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra ultrasonik ekstraksiyon, shake-flask, süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE), hızlı solvent ekstraksiyon (ASE), microwave-assisted ekstraksiyon (MAE), pressured fluid ekstraksiyon (PFE), matrix solid-phase ekstraksiyon (MSPD) metotları da adsorban ve cam filtrelerden yarı uçucu organik bileşiklerin desorpsiyonunda kullanılmaktadır (Dean, 2003; Santos ve Galceran, 2002).

Ekstraksiyon metodunun yeterince seçici olmaması nedeniyle kromatografik analizin kalitesini artırmak için ekstraktın temizlenmesi gereklidir. GPC, alumina, florisil, silika jel ekstraktın temizlenmesinde kullanılabilir. Benzer bileşiklerin girişimlerinden kaçınmak için veya hedef bileşiklerin GC analizinden önce ayrılması için fraksiyonlama yapılabilir (Santos ve Galceran, 2002).

Hedef bileşiklerin kalitatif ve kantitatif tayininin yapılabilmesi için, GC, LC, IC, vb., gibi kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerinin hangisinin kullanılacağı, hedef bileşiğin polaritesi, uçuculuğu, sıcaklığa karşı dayanıklılığı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Santos ve Galceran, 2002).

Gaz kromatografi de kullanılan ideal bir dedektör duyarlılık, iyi kararlılık ve tekrarlanabilirlik, çözünenler için onun üstel değeri olarak birkaç birime varan bir doğrusal cevap aralığı, oda sıcaklığında en az 400 ^{0}C'ye ulaşan bir sıcaklık aralığı, akış hızından bağımsız olan kısa bir cevap süresi, yüksek güvenilirlik ve kullanma kolaylığı, bütün çözünenler için benzer bir cevap veya daha çok sınıftaki çözünenler için öngörülebilen seçici cevaplar ve numuneyi bozmama özelliklerine sahip olmalıdır. Alev iyonlaştırmalı dedektör (FID) gaz kromatografide en yaygın biçimde kullanılan ve en genel uygulama alanı olan bir dedektördür. Bir alev başlığı kullanarak, kolondan gelen karışım hidrojen ve hava ile karıştırılır ve elektriksel kıvılcımla ateşlendirilir. Kolondan taşıyıcı gaz ile birlikte gelen organik moleküllerin hidrojen alevinde yakılmasıyla oluşan iyonların pozitif yüklü olanları +300 V polarizasyon elektrodu tarafından itilir ve kollektör elektroda doğru harekete geçer.

Toplayıcı elektrotta tutulan + yüklü iyonlar tarafından oluşturulan elektrik yükleri sinyallere çevrilir ve kromatoğramlar halinde düzenlenirler. Elektron yakalayıcı dedektör (ECD) çevre numunelerinde özellikle halojenli maddelerin araştırılmasında kullanımı yaygın olan dedektördür. Hücredeki elektronlar, elektrotlara uygulanan potansiyel farkından dolayı hızlandırılır. Bu hücrede pozitif iyonlar, radikaller ve elektronlar oluşur. Gaz molekülleri ve iyonların çarpışmasıyla elektronlar enerjilerinin büyük bir kısmını kaybederler ve sadece termal enerjilerinden dolayı hareketine devam eder ve anotta toplanıp elektrik sinyallerine dönüştürülür. Kütle spektrometresi (MS) bugün araştırma metotları arasında en çok kullanılanlardan birisidir. Bu metot numuneyi gaz halinde yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürerek, bunları kütle/yük oranlarına göre ayırmakta ve ayırmadan yararlanarak da numuneyi teşhis ve tayin etmektedir. Kütle/yük oranı genel olarak m/z şeklinde gösterilir ve burada m yüklü bir taneciğin kütlesi, z ise yüküdür. Bir numunede m/z oranları birbirinden farklı bir çok tanecik meydana gelebilir. Cihazın m/z değerleri aynı olan tanecikler için çizdiği piklere kütle pikleri denir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı kent atmosferinde bulunan, WHO ve EPA tarafından öncelikli organik kirleticiler sınıfına alınan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin tek bir analitik metot ile kantitatif olarak tayini için metot optimizasyonunun gerçekleştirilmesidir.

Çalışmanın diğer bir amacı ise oluşturulan metot ile kent atmosferinde bu bileşiklerin izlenmesidir. Toksik hava kirleticilerinin atmosferdeki taşınımları, parçalanmaları ve birikimleri bu bileşiklerin partikül ve gaz fazındaki dağılımlarına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı ve yönü gibi atmosfer şartları ve konvansiyonel hava kirleticileri de bu bileşiklerin atmosferdeki konsantrasyonlarını etkilemektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında bu bileşiklerin atmosferdeki gaz ve partikül fazındaki dağılımları ve dağılımlarını etkileyen atmosfer şartları ile değişimi belirlenecektir. Konya kent atmosferinde çalışma

kapsamında incelenecek bileşikler izlenecek ve böylece bu bileşiklerin mevsimsel değişimleri de belirlenecektir.

Çalışma sonunda bu bileşiklere maruz kalan alıcılar için risk karakterizasyonu yapılacak ve bu bileşiklerin oluşum kaynakları belirlenecektir. Böylelikle bu zararlı hava kirleticilerinin yayılma envanterinin oluşturulması, ayrıca ulusal ve global ölçekli emisyon datasının oluşturulmasında temel bir referans oluşturulması sağlanacaktır.

1.3. Çalışmanın Önemi

Hava numunesinde bulunan organik kirleticinin analizi için kullanılan EPA tarafından önerilen metotlardaki analiz basamakları genelde aynı olmasına rağmen, kullanılan metot basamaklarında uygulanacak işlemler incelenecek olan hedef bileşiğin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Hava ortamında bulunan birden fazla kirleticinin (PAH, PCB, pestisit) tayini yapılmak istendiğinde farklı metotlar kullanılmasını gerektirmektedir. Buda analizleri kompleks ve zor olan bu kirleticilerin analizlerinde hem maliyetin artmasına hem de zaman kaybına neden olmaktadır. Çalışma sonucunda optimize edilen metot kent atmosferinde bulunabilen ve çalışmada incelenen PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin eş zamanlı tayini için kullanılabilecektir. Böylelikle ekstraksiyon ve numune temizleme işlemlerinde kullanılan farklı organik çözücü ve adsorban sarfiyatı azaltılarak maliyetin azaltılması ve zaman kaybının önlenmesi sağlanacaktır.

Konya kent atmosferinde hava kirliliği sonuçlarını en iyi temsil edecek şekilde seçilen şehrin muhtelif noktalarında konutlardan, taşıtlardan, sanayiden ve Konya kentine civar bölgelerden taşınan organik kirleticilerin emisyon potansiyelini anlamak için gerçekleştirilecek ölçümler sonucunda bu bileşiklerin mevsimsel değişimleri belirlenecektir. Bileşiklerin atmosferdeki gaz/partikül dağılımları ve meteorolojik faktörlerin (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı ve yönü, toplam süspanse partikül) bu bileşiklerin atmosferde bulunma miktarları ve gaz/partikül fazındaki dağılımları üzerine etkisi incelenecektir. Çalışma sonucunda tespit edilen değerlere göre bu bileşiklere maruz kalma riski değerlendirilecektir. Böylelikle

gerçekleştirilecek çalışma sonucunda hava kalitesinin iyileştirilmesi için bir etki ve ayrıca bölgesel ve global ölçekli emisyon datasının oluşturulmasında temel bir referans sağlayacağı beklenmektedir.

Bu çalışma Türkiye'de bundan sonra yapılacak kent atmosferinde PAH, PCB ve OCP gibi organik kirleticilerin izlenmesi, partikül ve gaz fazındaki dağılımlarının tespiti, atmosfer şartlarıyla değişimleri ve mevsimsel değişimi çalışmalarına bir referans olacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

PAH bileşikleri ikiden sekize kadar bağlı aromatik halkalardan oluşurlar. PAH bileşiklerinin yüksek kanserojen ve mutajen olması sebebiyle son yıllarda hava kirliliği çalışmalarında bu bileşiklere ilgi artmıştır. Partikül içerisindeki Benzo[a]pyrene (BaPyr) bileşiği yüksek kanserojen olarak tespit edilmiştir. Çevre ortamında PAH bileşiklerinin yüzlercesi bulunmaktadır. Fakat bu bileşiklerin 16 tanesi EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır. WHO tarafından ise havada 8 PAH bileşiğinin araştırılması tavsiye edilmektedir. IARC (International Agency for Research on Cancer) tarafından 6 PAH bileşiği mutajen ve kanserojen olarak tanımlanmaktadır. Bu bileşikler Tablo 2.1'de görülmektedir (Vardar, 1998; Ollivon ve ark., 2002).

2.1.1. PAH'ların Kaynakları ve Kullanımı

PAH bileşiklerinin esas kaynağı endüstriyel prosesler (aluminyum üretimi, kömür gazlaştırma, kok üretimi, demir ve çelik maden işlemesi), araç emisyonları, fosil yakıtlar, kok ve odun gibi organik materyallerin eksik yanması ve evsel yakıt tüketimidir. Diğer kaynakları orman yangınları, açık tarımsal alan yangınları, volkanik patlamalar, asfalt yapımı, ağaç işleme ve karbonizasyon gibi doğal proseslerdir. Sigara dumanı da kişisel maruz kalmalar için önemli bir kaynaktır (Vardar ve ark., 2004).

Tablo 2.1. EPA, WHO ve IARC tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan PAH bileşikleri

EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılanlar (16 tane)	**WHO tarafından havada araştırılması tavsiye edilenler (8 tane)**	**IARC tarafından tanımlanan mutajenik ve kanserojenik bileşikler (6 tane)**
naphthalene,	fluoranthene,	benzo[a]anthracene,
acenaphthalene,	pyrene,	benzo[b]fluoranthene,
acenaphthene,	benzo[a]anthracene,	benzo[k]fluoranthene,
fluorene,	benzo[b]fluoranthene,	benzo[a]pyrene,
phenanthrene,	benzo[k]fluoranthene,	dibenzo[a,h]anthracene,
anthracene,	benzo[a]pyrene,	indeno[1,2,3-cd]pyrene
fluoranthene,	benzo[g,h,i]perylene,	
pyrene,	indeno[1,2,3,cd]pyrene	
benzo[a]anthracene,		
chrysene,		
benzo[b]fluoranthene,		
benzo[k]fluoranthene,		
benzo[a]pyrene,		
dibenzo[a,h]anthracene,		
benzo[g,h,i]perylene,		
indeno[1,2,3-cd]pyrene		

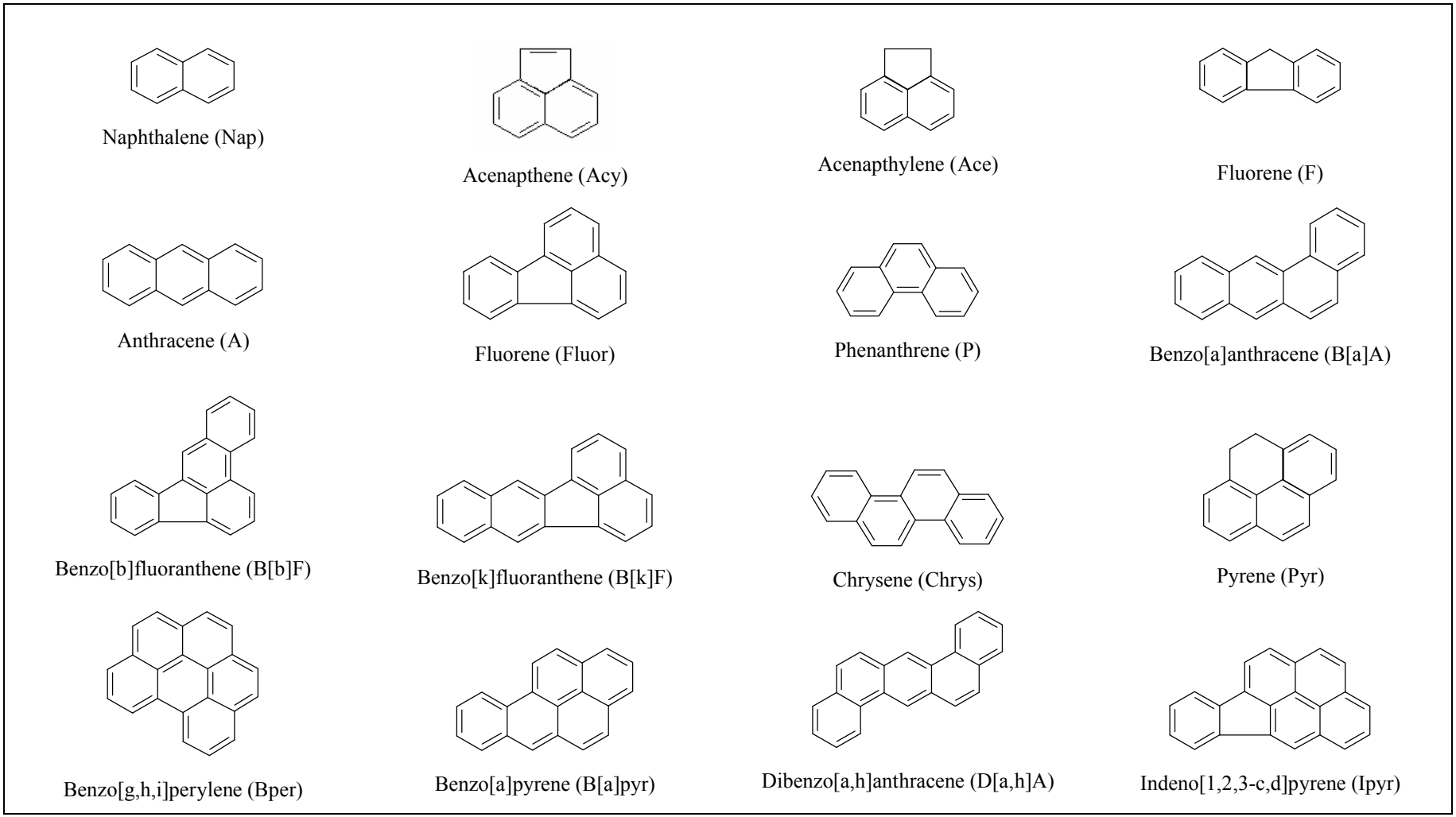
2.1.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çalışmada incelenen EPA tarafından öncelikli organik kirleticiler sınıfına dahil edilen 16 adet PAH bileşiğinin adı ve kimyasal yapısı Şekil 2.1'de, bazı fiziko-kimyasal özellikleri ise Tablo 2.2'de verilmiştir (IARC, 1983).

Kimyasal yapılarına bağlı olarak, PAH bileşikleri organik çözücülerde kolaylıkla çözünürken, sudaki çözünürlükleri bileşikteki aromatik halka sayısı arttıkça azalmaktadır (Moreda ve ark., 1998). PAH bileşiklerinin kaynama noktaları 250 ^{0}C'nin üzerindedir ve oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadırlar. Sudaki çözünürlükleri molekül ağırlıklarının artması ile azalmaktadır (Vardar, 1998).

Tablo 2.2. Çalışmada incelenen EPA 16-PAH bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (^{0}C)	Sudaki Çözünürlüğü, (µg/L), (25 ^{0}C'de)	Buhar Basıncı, (mm Hg)	pKow
Nap	$C_{10}H_8$	128,17	80,2	320	0,085 (25 ^{0}C)	3,30
Acy	$C_{12}H_8$	152,20	92-93	390	$9,12x10^{-4}$ (25 ^{0}C)	4,07
Ace	$C_{12}H_{10}$	154,21	95	190	$4,47x10^{-3}$ (20 ^{0}C)	3,92
F	$C_{13}H_{10}$	166,21	116-117	190	$3,2x10^{-4}$ (20 ^{0}C)	4,18
P	$C_{14}H_{10}$	178,22	101	120	$6,8x10^{-4}$ (25 ^{0}C)	4,57
Fluor	$C_{16}H_{10}$	202,26	111	100-110	$9,22x10^{-6}$ (25 ^{0}C)	5,16
A	$C_{14}H_{10}$	178,23	218	76	$2,67x10^{-6}$ (25 ^{0}C)	4,45
Pyr	$C_{16}H_{10}$	202,26	151,2	77	$8,92x10^{-5}$ (25 ^{0}C)	4,88
B[a]A	$C_{18}H_{12}$	228,29	160	10	$2,2x10^{-8}$ (20 ^{0}C)	5,79
Chrys	$C_{18}H_{12}$	228,29	258,2	2	$6,3x10^{-9}$ (25^{0}C)	5,73
B[b]F	$C_{20}H_{12}$	252,32	168	1,5	$5x10^{-7}$ (20 ^{0}C)	6,60
B[k]F	$C_{20}H_{12}$	252,32	217	0,8	$9,7x10^{-10}$ (25 ^{0}C)	6,84
B[a]Pyr	$C_{20}H_{12}$	252,32	179	1,6	$5,49x10^{-9}$ (25 ^{0}C)	5,97
Ipyr	$C_{22}H_{12}$	276,34	163,6	62	10^{-11} (20 ^{0}C)	6,58
D[a,h]A	$C_{22}H_{12}$	278,33	266	0,5	$1x10^{-10}$ (20 ^{0}C)	6,50
Bper	$C_{22}H_{12}$	276,34	277	0,26	$1x10^{-10}$ (25 ^{0}C)	6,63



Şekil 2.1. Çalışmada incelenen EPA 16-PAH bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)

2.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)

PCB'ler, klor atomunun bifenil molekülüne bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Klor atomu sayısına ve yerleşme düzenine göre 209 adet PCB konjeneri bulunmaktadır. Klor atomlarının bifenil molekülündeki yerleri ve sayısına göre, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından PCB bileşiklerine özel isimler verilmiştir. Teorik olarak 209 adet olan konjenerden, yaklaşık 130 tanesinin ticari karışımlarda bulunması mümkündür.

PCB bileşiklerinin non-ortho ve mono-ortho konjenerleri en toksik olanlarıdır. Di-ortho türevleri diğerlerine nazaran daha az toksiktir fakat biyolojik numunelerde daha çok bulunurlar. Toksikolojik olarak ilgilenilen 11 PCB konjeneri bulunmaktadır (Alanso ve ark., 2001). ICES (International Council for the Explanation of the Seas) konjenerleri olarak tanımlanan 7 PCB konjeneri ise dünya çapında sıklıkla tespit edilen konjenerlerdir (Yeo ve ark., 2004). WHO tarafından dioksin ve furan bileşikleri gibi toksisite özelliği göstermesi nedeniyle dioksin gibi PCB konjenerleri olarak isimlendirilen (WHO-12 PCBs) 12 PCB konjeneri çevresel materyallerde ve endüstriyel emisyonlarda araştırılarak sistematik olarak izlenmektedir. Ayrıca literatür çalışmalarında yayınlanan ve genellikle çevre ortamlarında yaygın bulunan 50 PCB konjeneri bulunmaktadır (Aries ve ark., 2004; Martinez ve ark., 2000). Bu PCB konjenerleri Tablo 2.3'de görülmektedir.

2.2.1. PCB'lerin Kaynakları ve Kullanımı

PCB bileşikleri 1920 yılından bu yana elektrik, boya, pigment (renk, boya maddesi), kağıt ve karton endüstrisinde kullanılmak için büyük miktarlarda imal edilmiştir. Bu durum sonucunda kullanım ve uzaklaştırılmasında hiçbir sınırlama ve uygulama yapılmaması nedeniyle dünya üzerinde pek çok alana yayılmışlardır. 1970 yılının ortasından bu yana PCB üretim ve kullanımı pek çok ülkede sınırlandırılmış ve yasaklanmıştır. PCB bileşiklerinin kent atmosferindeki en önemli kaynakları ise depolandığı veya saklandığı yerlerden uçması ve PCB içeren materyallerin

yakılmasıdır. PCB bileşikleri stabilliği, düşük uçuculuk özelliği ve lipofilik kimyasal yapısı nedeniyle bio-akümülatif ve kronik sağlık etkileri sergilerler. Bu yüzden ortam havasında bu bileşiklerin varlığının izlenmesi büyük bir öneme sahiptir (Baro ve ark., 2005; Taşdemir, 1997; Yeo ve ark., 2003).

Türkiye'de yaklaşık 213 ton PCB Elektrik Üretim ve Dağıtım Şirketi tarafından kullanılmaktadır. 1993 yılında Zararlı Kimyasallar Yönetmeliği ile kapalı sistemler dışında PCB kullanımı yasaklanmıştır (Erdoğrul ve ark., 2004).

Tablo 2.3. Öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan PCB bileşikleri

Toksikolojik olarak ilgilenilen konjenerler* (11 tane)	ICES konjenerleri olarak tanımlanan dünya çapında sıklıkla tespit edilen konjenerler* (7 tane)	WHO tarafından tanımlanan dioksin gibi PCB konjenerleri* (12 tane)	Literatür çalışmalarında yayınlanan genellikle yaygın bulunan PCB konjenerleri* (50 tane)
PCB 8, 18, 28, 52, 44, 118, 128, 180, 195, 206, 209	PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189	PCB 8, 18, 15, 16, 31, 28, 33, 22, 52, 49, 47/48, 44, 74, 66/95, 60, 101, 99, 97, 77/110, 149/123, 118, 105, 141, 137, 138/163, 187, 171, 156, 180, 200

* IUPAC numaralarına göre

2.2.2. PCB'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

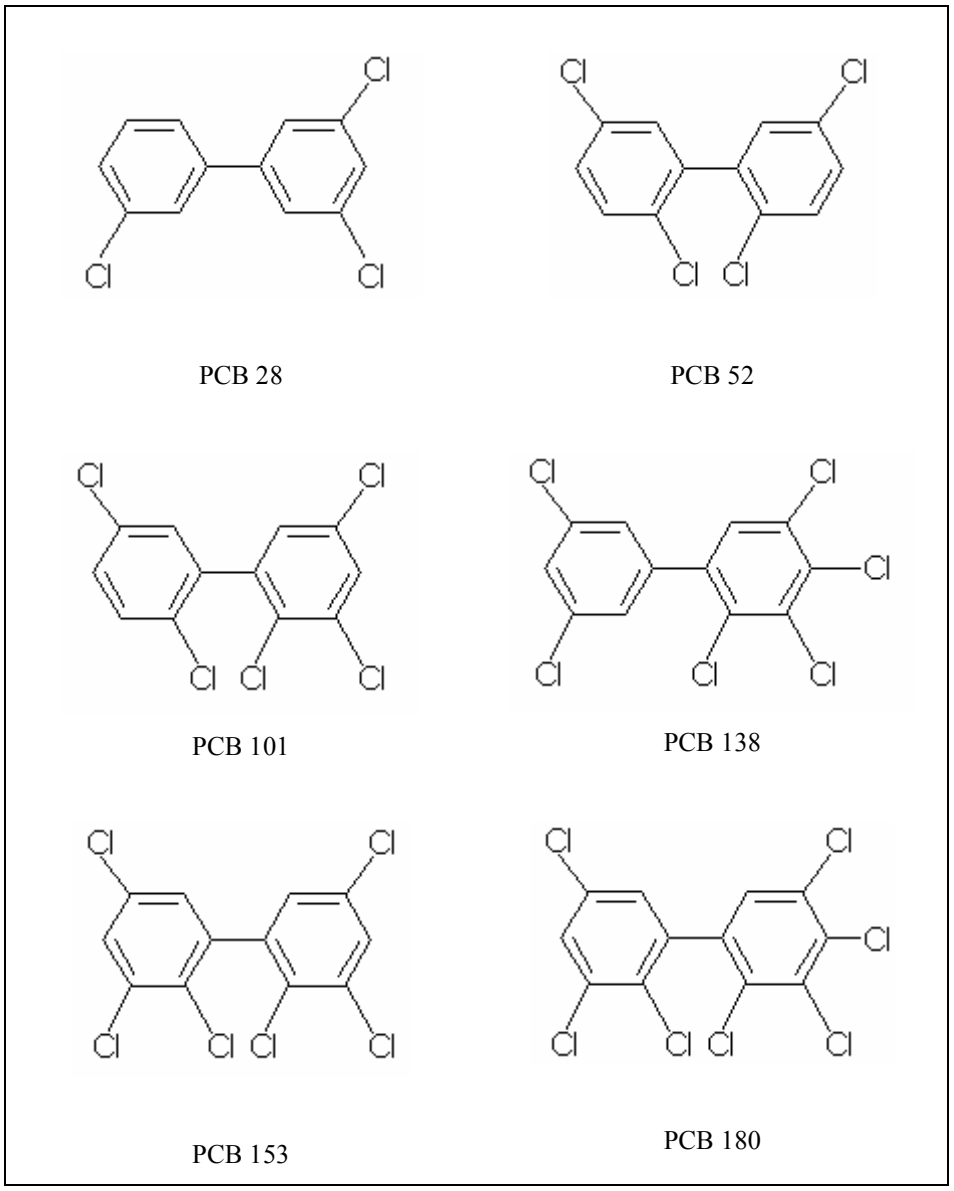
Çalışmada incelenen PCB bileşiklerinin adı ve kimyasal yapısı Şekil 2.2'de, bazı fiziko-kimyasal özellikleri ise Tablo 2.4'de verilmiştir.

PCB bileşiklerinin en önemli kimyasal özelliği, inert bir yapıya sahip olmalarıdır. Bileşiğin ihtiva ettiği klor atomu sayısı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Buna karşılık, PCB bileşiklerinin apolar çözücüler içinde çözünürlüğü

ve biyolojik dokularda birikme özelliği oldukça yüksektir (EPA, 1980). Buhar basınçları ve sudaki çözünürlükleri düşük olan PCB'ler yüksek dielektrik iletkenliğine sahip kararlı bileşiklerdir.

Tablo 2.4. Çalışmada incelenen PCB bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)

Bileşik İsmi	Bileşik İsmi (IUPAC)	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (^{0}C)	Sudaki Çözünürlüğü, (µg/L) (25 ^{0}C'de)	Buhar Basıncı, (mPa) (25 ^{0}C'de)	pKow
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	PCB 28	$C_{12}H_7Cl_3$	257,54	78	130	43,9	5,9
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 52	$C_{12}H_6Cl_4$	291,99	87	29	4,92	6,3
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 101	$C_{12}H_5Cl_5$	326,43	77	10	1,20	6,8
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 138	$C_{12}H_4Cl_6$	360,88	79	1,80	0,532	7,4
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 153	$C_{12}H_4Cl_6$	360,88	103	0,91	0,692	7,8
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB 180	$C_{12}H_4Cl_6$	395,32	99	0,63	0,129	-



Şekil 2.2. Çalışmada incelenen PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)

2.3. Organoklorlu Pestisitler (OCP'ler)

Pestisit, besin maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisitleri, mantarlara karşı kullanılanları fungisitler, böceklere karşı kullanılanları insektisitler, yabancı otlara karşı kullanılanları herbisitler, çeşitli kemiricilere karşı kullanılanları

rodentisitler ve akarlara karşı kullanılanları akarisitler şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Dünya nüfusunun hızla artmasına karşılık, gıda maddelerinin üretiminde önemli bir gelişmenin olmaması bütün ülkeleri üretimi artırma problemiyle karşı karşıya bırakmış olup, tarım ürünlerini zararlı böceklerden, patojenlerden ve yabancı otlardan korumak ve açlık tehlikesini önlemek için II. Dünya savaşı yıllarında keşfedilen pestisitlerin tarımsal mücadelede kullanımı yaygınlaşmıştır. Çeşitli çevre ortamlarında toksik özelliği, devamlılığı ve bioakümülasyonu nedeniyle ciddi problemlere sebep oldukları bilinmektedir. Pestisitlerin antropojenik orijinli kullanımları sonucunda büyük miktarlarda çevreye yayılmışlardır. Çevredeki yarılanma ömürlerinin uzun olması çevre ortamlarında global depolanmalarının artarak devam etmesine sebep olmaktadır. Bu bileşikler kullanıldıkları kaynaklardan ekosisteme taşınabilmekte ve esas taşınım ortamı olan atmosferde lokal ve global ölçekte taşınım mesafelerini alabilmektedir (Breivik ve ark., 1999).

2.3.1. OCP'lerin Kaynakları ve Kullanımı

Türkiye de ilk defa 1965 yıllarında kullanılmaya başlayan pestisitlerle ürün artışında büyük bir gelişme görülmüştür. Pestisitler, toprağa, bitkiye veya tohuma uygulama esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşınımlar sonucunda önemli çevre sorunlarına neden olmaktadırlar. Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde kalıcı toksik madde birikimine neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik yada toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir bölümüyse toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik ve kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yeraltı sularını kirletmektedir. Ayrıca bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler bitki yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler. Bu toksik besinleri tüketen bitki ve hayvanlarda akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmakta, bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır.

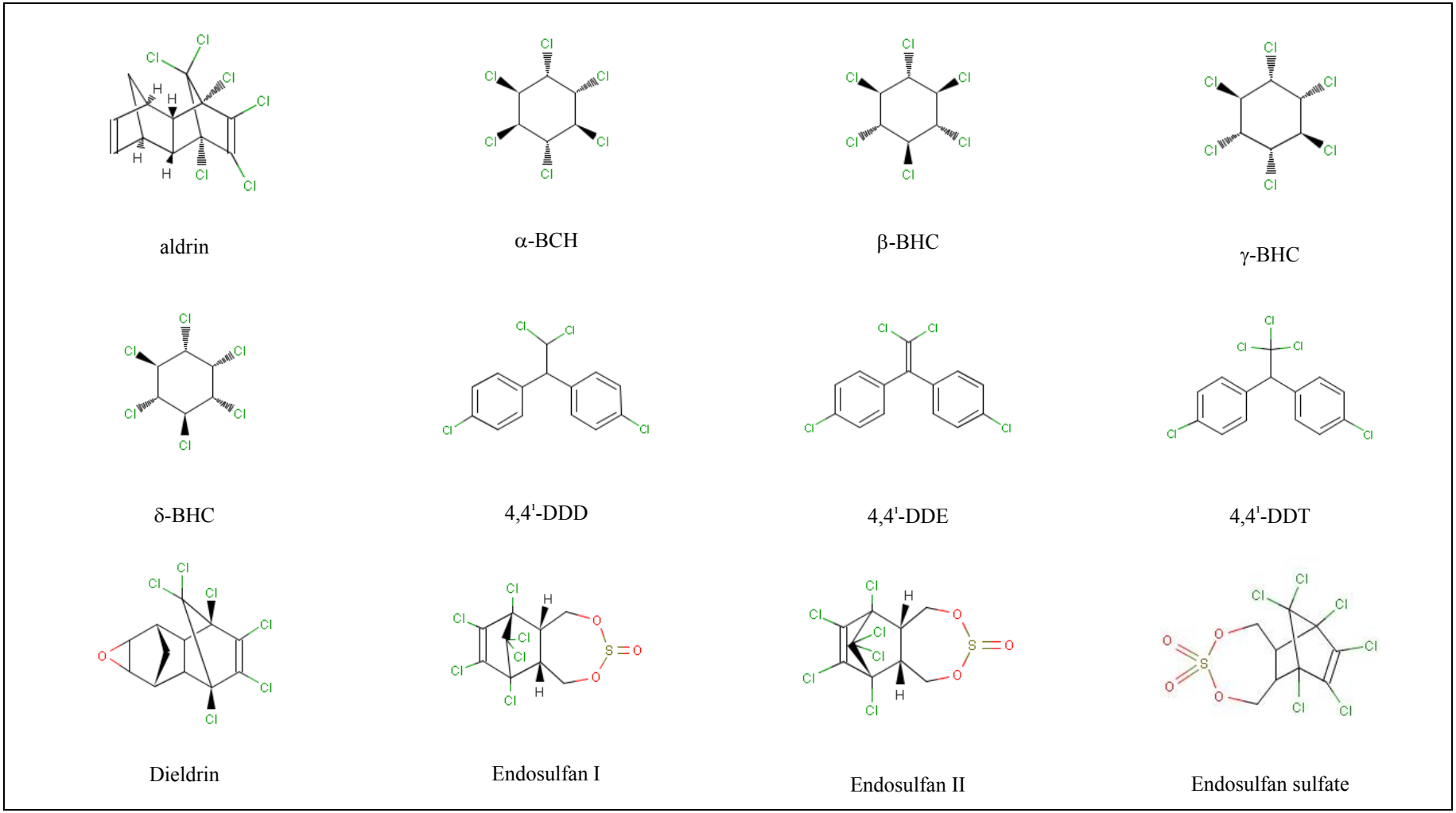
Organoklorlu pestisitler geçmişte insektisit olarak yaygın kullanılan yarı uçucu organik bileşiklerin büyük bir kısmını oluşturmaktadırlar. Pek çok organoklorlu molekül fiziksel, kimyasal ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidir. Böylelikle uzak mesafelere taşınabilir, su ve karasal besin zincirinde akümüle olabilir. OCP'lerin pek çoğunun kullanımı çevre ortamlarında sürekli kirleticiler olmaları nedeniyle pek çok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte bazı OCP'lerin kullanımları hala devam etmektedir (Sofuoglu ve ark., 2004).

2.3.2. OCP'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

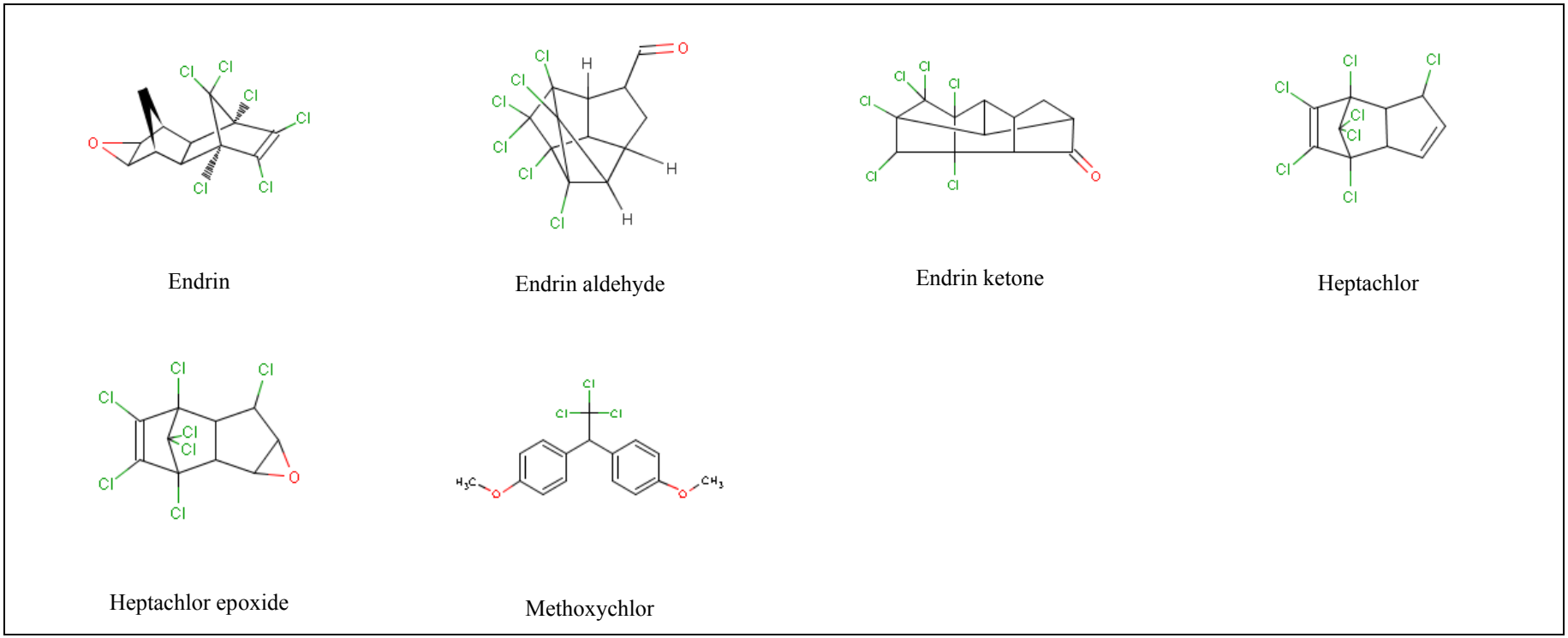
Çalışmada incelenen OCP bileşiklerinin adı ve kimyasal yapısı Şekil 2.5'de, bazı fiziko-kimyasal özellikleri ise Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Çalışmada incelenen OCP bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler (HSDB, 2006)

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (^{0}C)	Sudaki Çözünürlüğü, (mg/L) (25 ^{0}C'de)	Buhar Basıncı, (mmHg) (25 ^{0}C'de)	pKow
Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	364,91	104	0,017	$1,2x10^{-4}$	6,50
α-BCH	$C_6H_6Cl_6$	290,85	159-160	2	$4,5x10^{-5}$	3,80
β-BHC	$C_6H_6Cl_6$	290,83	314,5	0,24	$3,6x10^{-7}$ (20 ^{0}C)	3,78
γ-BHC	$C_6H_6Cl_6$	290,83	112,5	7,3	$4,2x10^{-5}$ (20 ^{0}C)	3,72
δ-BHC	$C_6H_6Cl_6$	290,83	141,5	10	$3,5x10^{-5}$	4,14
4,4'-DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320,04	109-110	0,09	$1,35x10^{-6}$	6,02
4,4'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	318,03	89	0,04	$6x10^{-6}$	6,51
4,4'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	354,49	108,5	0,0055	$1,6x10^{-7}$ (20 ^{0}C)	6,91
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,91	175,5	0,195	$5,89x10^{-6}$	5,40
Endosulfan I	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406,93	106	0,51	$6,2x10^{-6}$	3,83
Endosulfan II	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406,93	106	0,45	$6,2x10^{-6}$	3,83
Endosulfan sulfate	$C_9H_6Cl_6O_4S$	422,95	181-182	0,48	$1x10^{-11}$	3,66
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,91	226-230	0,25	$3,0x10^{-6}$ (20 ^{0}C)	5,20
Endrin aldehyde	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,89	235	0,024	$2x10^{-7}$	4,80
Heptachlor	$C_{10}H_5Cl_7$	373,32	95,5	0,18	$4x10^{-4}$	6,10
Heptachlor epoxide	$C_{10}H_5Cl_7O$	389,40	160	0,2	-	4,98
Methoxychlor	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345,65	87	0,1	çok düşük	5,08



Şekil 2.3. Çalışmada incelenen OCP bileşiklerinin kimyasal yapısı (HSDB, 2006)



Şekil 2.3. Çalışmada incelenen OCP bileşiklerinin kimyasal yapısı devamı (HSDB, 2006)

2.4. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar

Atmosfere bir kez yayılan bu toksik kimyasallar orijinal kaynaklarından uzaklara taşınabilmekte ve uzak alanlarda da varlığı tespit edilebilmektedir. Atmosfer bu bileşiklerin taşınımları ve birikimleri için önemli bir yoldur. Bu bileşikler sediment, hava, su, hayvan ve bitki gibi pek çok ortamda tespit edilebilirler (Chang ve ark., 2003). Bu bileşiklerin kullanımlarının ve yayılmalarının yasaklanması yada sınırlandırılması için uluslar arası ölçümler gereklidir (Louie ve Sin, 2003).

Atmosferdeki organik kimyasalların çevredeki akıbetinin tespiti için onların partikül ve gaz fazında dağılımı temel bir yol göstericidir. Bu dağılım birikme, kimyasal reaksiyon, uzun mesafe taşınım ve atmosferdeki yarı uçucu organik bileşiklerin insan ve ekosistem sağlığına etkilerini belirlemektedir. Bu nedenle yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımı ile ilgili pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Oh ve ark., 2001).

Diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar,

- Kent atmosferinde PAH, PCB ve pestisit bileşiklerinin tespitinde kullanılan bir bileşik grubu veya birden fazla bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları,
- PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin gerçek kent atmosfer numunelerinde tespit edilen miktarları, gaz/partikül dağılımları, atmosfer şartları ile değişimi,

şeklinde incelenmiştir.

2.4.1. Metot Optimizasyon Çalışmaları

Tablo 2.6'da kent atmosferinde bir bileşik grubu için, Tablo 2.7'de ise kent atmosferinde birden fazla bileşik grubu için yapılan (numune toplama süresi, partikül ve gaz fazın toplandığı adsorban türü, ekstraksiyon türü, ekstraksiyon süresi, ekstraksiyonda kullanılan organik çözücü türü ve miktarı, numune temizleme aşamasında kullanılan sorbent türü ve miktarı, fraksiyonlamada kullanılan solvent

türü ve elusyon hacmi, kantitasyon işlemi ve geri kazanım yüzdeleri) metot optimizasyon çalışmalarının literatürleri özetlenmiştir.

Tablo 2.6.'da yer alan bir bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları incelendiğinde numune toplama süresinin 12 ile 48 saat arasında değiştiği görülmektedir. Atmosferde bulunan partikül fazındaki kirleticiler genellikle cam fiber filtre ile toplanırken gaz fazındaki kirleticiler içinse PUF pluglar ve XAD-2 reçineler kullanılmıştır.

Havadan adsorbanlar üzerinde toplanan kirleticilerin solvent faza alınmasında filtreler için ultrasonik ve sokshlet ekstraksiyon teknikleri kullanılırken, gaz fazındaki kirleticilerin toplandığı PUF plug ve XAD-2 reçinelerin ekstraksiyonu ise sokshlet olarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinde 45 dakika, 1,5 saat gibi ekstraksiyon süreleri kullanılırken, sokshlet ekstraksiyon süreleri ise 8 ile 24 saat arasında değişmektedir. Ekstraksiyonda solvent türü olarak n-hekzan, diklorometan gibi solventlerin yanı sıra diklorometan/petrol eteri (20:80, v/v), diklorometan/n-hekzan (50:50, v/v), aseton/n-hekzan gibi solvent karışımları da kullanılmıştır. Numune temizleme aşamasında 2 ile 10 g arasında silika jel, alumina gibi kolon kromatografi yanı sıra GCP ve asit ile temizleme yöntemleri kullanılmıştır. Kantifikasyon işlemleri ise GC/MS veya GC/ECD sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.7'de yer alan birden fazla bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları incelendiğinde benzer şekilde numune toplama, ekstraksiyon, numune temizleme ve kantifikasyon işlemlerinin yapıldığı görülmektedir. Bileşik grubu olarak en fazla iki bileşik grubu aynı metotla veya farklı metotlar kullanılarak optimize edilmiştir.

Tablo 2.6. Bir bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi

Bileşik grubu	Numune toplama		Ekstraksiyon		Numune temizleme		Kantitasyon işlemi	Geri kazanım yüzdesi	Referans
	Süre, saat	Adsorban (partikül+gaz faz)	Ekstraksiyon türü ve süresi	Solvent türü ve miktarı	Sorbent türü ve miktarı	Elusyon hacmi (Fraksiyon: Fr)			
PAH	24	cam fiber filtre PUF+XAD-2+PUF	sokshlet, 24 sa	diklorometan/petrol eteri (20:80, v/v)	alumina, 2 g, %6su silisik asit, 3 g, %3 su	Fr 1:20 mL diklorometan	GC/MS	64-79	Odabası ve ark., 1999
PAH	24-48	cam fiber filtre	ultrasonik 45 dakika	diklorometan, 450 mL	silika jel, 1,5 g, (200 ^{0}C, 4 sa), %5 su alumina, 2,5 g, (200 ^{0}C, 4 sa), %5 su	Fr 1: 8 mL hekzan Fr 2: 8 mL hekzan/diklorometan (1:1)	GC/MS	51-100	Omar ve ark., 2002
PAH	24	cam fiber filtre PUF+XAD-16+PUF	sokshlet 24 sa	diklorometan/ n-hekzan (50:50, v/v)	silika jel, 10 g, (150 ^{0}C, 16 sa)	Fr 1: 25 mL dietil eter/pentan (4:6)	GC/MS	77-98	Fang ve ark., 2004
PAH	24	cam mikro fiber filtre	ultrasonik 1,5 sa	diklorometan	silika jel, 2 g	Fr 1: dikloromaten/asetonitril (20:80)	GC/MS	90-100	Castellano ve ark., 2003
PAH	24	cam fiber filtre XAD-2+PUF+XAD-2	sokshlet 10 sa	aseton/n-hekzan, 300 mL (1:1, v/v)	silika jel, 2g	Fr 1: 10 mL diklorometan/siklohekzan (5:95) Fr 2: 10 mL diklorometan/siklohekzan (10:90) Fr 1: 10 mL diklorometan/siklohekzan (15:85)	GC/ITD	>50	Müller ve ark., 1998
PCB	24	cam fiber filtre PUF+XAD-2+PUF	sokshlet 24 sa	petrol eter/diklorometan (4:1, v/v)	silisik asit, 3 g, %3 su alumina, 2 g, %6su	Fr 1: 20 mL petrol eter	GC/ECD	>70	Tasdemir ve ark., 2004
PCB	24-48	PUF	sokshlet 8 sa	n-hekzan	alümina asid	-	GC/ECD	50-120	Montone ve ark., 2003
PCB	2x24	cam fiber filtre PUF	sokshlet 24 sa	hekzan/diklorometan (9:1, v/v)	silika jel, 3 g, (350 ^{0}C, 12 sa) GPC	-	GC/MS	63-116	Yeo ve ark., 2004
Pestisit	24	cam fiber filtre PUF+XAD-2+PUF	sokshlet, 24 sa	diklorometan/petrol eteri (20:80, v/v)	alumina, 2 g, %6su silisik asit, 3 g, %3 su	Fr 1:25 mL petrol eter Fr 2: 20 mL diklorometan	GC/ECD	40-128	Sofuoglu ve ark., 2004

Tablo 2.7. Birden fazla bileşik grubu için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi

Bileşik grubu	Numune toplama		Ekstraksiyon		Numune temizleme		Kantitasyon işlemi	Geri kazanım yüzdesi	Referans
	Süre, saat	Adsorban (partikül+gaz faz)	Ekstraksiyon türü ve süresi	Solvent türü ve miktarı	Sorbent türü ve miktarı	Elusyon hacmi (Fraksiyon: Fr)			
PAH Nitratlı PAH	24	cam fiber filtre PUF	sokshlet 8 sa	diklorometh an	silika jel, 5 g, (200 ^{0}C, 1 sa)	Fr 1: 10 mL hekzan (alifatik bileşikler) Fr 2: 21 mL hekzan/diklorometan (1:1) (aromatik bileşikler) Fr 3: 20 mL diklorometan (yarı polar bileşikler) Fr 4: 30 mL metanol (polar bileşikler)	GC/MS HPLC/DAD		Ciganek ve ark., 2004
Pestisit PCDD/F	24 24	kuvars mikro fiber filtre PUF+XAD-2+PUF kuvars mikro fiber filtre PUF	sokshlet sokshlet	diklorometan, 300 mL toluen	florisil SPE kartuş + asid asid+baz, karışık silika jel ve alümina kolon	- -	GC/ECD GC/MS	70-130 70-130	Louie ve Sin, 2003
PAH PCB Pestisit	24	XAD-2 cam fiber filtre PUF	sokshlet, 24 sa sokshlet, 24 sa sokshlet, 16 sa	aseton/hekzan, 400 mL (1:1) metilen klorid, 400 mL pentan, 400 mL	silika jel, 20 g, %5 su + alümina, 10 g, %1 su + 5 g kum	Fr 1: 200 mL pentan/diklorometan (1:1)	GC/MS GC/ECD	75-113	Park ve ark., 2002
PAH Pestisit	24	cam fiber filtre PUF+XAD-2+PUF	sokshlet, 24 sa	diklorometan/petrol eteri (20:80)	alumina, 2 g, %6su silisik asit, 3 g, %3 su	Fr 1:20 mL diklorometan	GC/MS GC/ECD	64-79 51-87	Sofuoglu ve ark., 2001
PCB Pestisit	24	cam fiber filtre PUF	sokshlet 16 sa	diklorometan	asid florisil, 1 g, (400 ^{0}C, 24 sa)	Fr 1: 15 mL hekzan/dietileter (4:1)	GC/MS	50-80	Harrad ve Mao, 2004
Pestisit PCB	9-13	cam fiber filtre PUF	sokshlet 8 sa	diklorometan petrol eter	silisik asit	-	GC/ECD	103 89	McConnell ve ark., 1998
PCB Pestisit	14x24	cam fiber filtre PUF	sokshlet, 24 sa	hekzan/diklorometan (9:1, v/v)	silika jel, 3 g, (400 ^{0}C, 12 sa) GPC	Fr 1: 15 mL hekzan + 12 mL hekzan/diklorometan (1:1) + 25 mL diklorometan Fr 2: hekzan/diklorometan (1:1)	GC/MS	63-116 88-119	Yeo ve ark., 2003

2.4.2. Kent Atmosferinde PAH, PCB, OCP Seviyeleri

Amerika'nın Şikago eyaletinde kent atmosferinde alınan numunelerde PAH bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır. Numune bölgesi olarak konut alanları, ticaret merkezleri ve kamu kurum ve kuruluşlarının olduğu bir alan seçilmiştir. Numune noktalarında aynı zamanda rüzgar hızı, hava sıcaklığı ve bağıl nem değerleri de ölçülmüştür. Ortalama toplam 14 PAH bileşiğinin (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, carbazole, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]perylene) gaz ve partikül fazdaki konsantrasyonları toplamı 428±240 ng/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Partikül ve gaz fazdaki toplam PAH konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi incelendiğinde sıcaklık arttıkça partikül fazdaki PAH konsantrasyonunun azaldığı, gaz fazda bulunan PAH konsantrasyonunun ise arttığı görülmüştür (Odabaşı ve ark., 1999).

Malezya'nın başkentinde PAH bileşiklerinin en önemli kaynağının araç emisyonlarının olduğu tahmin edilmektedir. Bu amaçla Malezya'da şehir merkezi ve çevre mahalleler olmak üzere sekiz farklı bölgede, atmosferik partiküllerde ve yol kenarındaki toprak partiküllerinde PAH konsantrasyonu ölçülmüştür. Atmosfer partiküllerinde toplam PAH konsantrasyonu 6,28±4,35 ng/m^3, yol kenarından alınan toprak partiküllerinde ise 0,22±0,11 μg/g konsantrasyonlarında tespit edilmiştir (Omar ve ark., 2002).

Aromatik hidrokarbonlar otomobil egzozları kadar benzin ve diğer yakıtların önemli bir kısmını temsil etmektedirler. Pek çok çalışmada toplanan çevre havasında toplam metan içermeyen hidrokarbon konsantrasyonunun %20-40 oranındaki kısmını aromatik hidrokarbonların oluşturduğu gözlenmiştir. Aromatik hidrokarbonların insanlar tarafından oluşturulan kaynakları ise fosil yakıt kullanımı ve solvent ve yakıt buharlaşmasıdır. Roma'da kent atmosferinde optik absorpsiyon spektrometresi ve otomatik gaz kromatografi ile aromatik hidrokarbonlar ölçülmüştür. Sonuçlar aromatik hidrokarbonların en yüksek konsantrasyonlarının durgun kış periyodu süresince gözlendiğini ve motor egzoz emisyonlarının aromatik hidrokarbon değişiminde baskın kaynak olduğunu göstermiştir (Brocco ve ark., 1996).

Hong-Kong şehrinde Dünya Sağlık Örgütü tarafından toksik olarak düşünülen 17 PCDD ve PCDF bileşikleri ve içerisinde VOC, karbonlu bileşikler, PCB ve PAH'ları içeren 200 toksik hava kirleticisi kent atmosferinde 1997 yılından bu yana iki noktada rutin olarak ölçülmektedir. Çalışma sonuçları incelenen 18 OCP bileşiğinden (aldrin, α, β, γ, δ-HCH, o,p-DDD, p,p-DDD, o,p-DDE, p,p-DDE, o,p-DDT, p,p-DDT, dieldrin, endrin, endosulfan I,II, heptachlor, heptachlor epoxide, HCB) sadece α-HCH ve HCB bileşikleri tüm numunelerde en yüksek konsantrasyonlarda (0.19-0.21 ng/m^3), aldrin, δ-HCH, o,p-DDD, p,p-DDD, dieldrin, endrin, endosulfan II, heptachlor epoxide bileşikleri ise dedeksiyon limitinin altında tespit edilmiştir. γ-HCH, o,p-DDE, p,p-DDE, o,p-DDT, p,p-DDT, endosulfan I bileşikleri 0,03-0,07 ng/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Hong-Kong'da DDT kullanımı 10 yılı aşkın süredir yasak olmasına rağmen tespit edilmiştir. OCP, PCDD, PCDF gibi kalıcı organik kirleticilerin Hong-Kong kent atmosferinde bulunan çevresel kirleticiler olduğunu göstermiştir. Ancak düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesi önemli bir sağlık etkisinin olmadığını göstermiştir (Louie ve Sin, 2003).

Amerika'nın Portland eyaletinde 5 farklı bölgeden alınan ortam hava numunelerinde içinde 19 PAH bileşiğinin de bulunduğu 43 zararlı hava kirleticisi için analizler yapılmıştır. Zararlı hava kirleticilerinin konsantrasyonları kanserojen ve kanserojen olmayan sınır seviyeleri ile karşılaştırılmıştır. Emisyon kaynakları nokta, alan ve mobil kaynak olarak tespit edilmiş ve sağlık sınır seviyesini aşan zararlı hava kirleticileri için kümülatif kanser riski ve toplam zarar indeksi hesaplanmıştır. 17 tane zararlı hava kirleticisinin izlenen 5 bölgede de kanser risk seviyesini aştığı, 19 tanesinin ise bir yada daha fazla alanda bu seviyeyi aştığı gözlenmiştir (Tam ve ark., 2004).

Japonya'da PAH bileşikleri, PAH'ların nitratlı türevleri (N-PAHs) sırasıyla 4,07-41,54 ng/m^3 ve 0,23-4,10 pg/m^3 konsantrasyon değerlerinde tespit edilmiştir. Nagasaki şehir alanında tespit edilen toplam PAH bileşik konsantrasyonuna karşılık gelen toksik eşdeğer faktörü 2,33 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir. Kışın tespit edilen toplam PAH ve N-PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerlerinin yazın ölçülenden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hafta boyunca yapılan ölçümler de hafta sonunda daha düşük hafta içerisinde ise daha yüksek konsantrasyon değerleri gözlenmiştir (Wada ve ark., 2001).

Şikago kent atmosferinde PAH ve OCP bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonunun değişkenliğinin %23-49 aralığında olduğu hesaplanmıştır. Rüzgar hızı ile PAH ve OCP konsantrasyonu arasında önemli bir ilişkinin olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklık, rüzgar hızı, rüzgar yönü, yerel ve bölgesel kaynaklar gibi değişkenlerin hiçbiri Şikago'da ölçülen bileşiklerin konsantrasyonlarının değişkenliğini tamamen açıklayamamıştır. Bu nedenle bu değişkenlik bu faktörlerin birleşik etkisiyle açıklanabilmiştir (Sofuoglu, ve ark., 2001).

1992-2001 döneminde İtalya'da kent atmosferinde 7 PAH bileşiği (benzo[a]anthracene, crysene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene) izlenmiştir. Mevsimsel değişimlerinde tüm PAH bileşiklerinin aynı trendi izlediği ve sıcaklık arttıkça PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının önemli derecede azaldığı gözlenmiştir. Havadaki konvansiyonel hava kirleticileri ile korelasyonu incelendiğinde, PAH seviyesi ve ozon arasında negatif, CO arasında pozitif bir korelasyonun olduğu gözlenmiştir. PAH bileşiklerinin biyolojik etkisinin değerlendirilmesi için $B[a]Pyr_{TEF}$ (toxic equivalency factors) değeri kullanılmış ve potansiyel hava kanserojen etkisiyle ilgili olarak PAH'a katkıda bulunan B[a]Pyr ve D[b]A bileşiklerinin olduğu ve bu iki bileşiğin PAH kontaminasyonunun etkisiyle olan hava kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılabileceği tespit edilmiştir (Lodovici ve ark., 2003).

Kore'de kent atmosferinde partikül ve gaz fazındaki EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonu, PAH konsantrasyonuna mevsimsel değişimin etkisi ve PAH emisyon kaynaklarının karakterizasyonu yapılmıştır. Gaz ve partikül fazında toplam ortalama PAH konsantrasyonu 89,3 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Mevsimsel değişimde en yüksek PAH konsantrasyonunun kış sezonunda tespit edilmiştir. Meteorolojik parametrelerin etkisi incelendiğinde rüzgar hızı ve nem ile PAH konsantrasyonu arasında önemli bir korelasyon gözlenmemiştir. Sıcaklıkla PAH konsantrasyonu arasındaki korelasyon ise çok yüksek sıcaklıkta PAH konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu görülmüştür (Park ve ark., 2002).

Fransa'da EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin analizi için kent atmosferinden numuneler toplanmıştır. Naphthalene ve acenaphthalene bileşiklerinin yüksek uçuculuğu nedeniyle toplam 14 PAH bileşiğinin konsantrasyonları tespit edilmiştir. Fluoranthene ve pyrene bileşiklerinin her biri ortalama yaklaşık toplam bileşik konsantrasyonunun %16'sı olarak önemli bileşikler olarak tespit edilmiştir. Kışın tespit edilen toplam PAH bileşikleri konsantrasyonlarının yazın tespit edilen değerlerden beş kat daha yüksek olduğu görülmüştür (Ollivon ve ark., 2002).

İspanya'da yüksek mutajen ve kanserojen konjenerler olarak düşünülen 11 PAH bileşiğinin (fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b,k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3-cd]pyrene) toplam süspanse partikül içindeki konsantrasyon seviyeleri, mevsimsel değişimleri ve kış/yaz oranları tespit edilmiştir. Çalışma alanı olarak ağır trafik etkisi (80000 araç/gün) altında bulunan bölgede toplam asılı partikül madde (TSP) seviyesi ve TSP bağlı PAH bileşiklerinin konsantrasyonları tespit edilmiştir. B[a]Pyr'ın kanserojenliğine dayanılarak PAH bileşiklerinin zararları tespit edilmiştir. Toksik eşdeğer faktör (TEF) değerleri esas alınarak potansiyel riskleri çalışılmıştır. PM konsantrasyonu en yüksek ortalama kışın 232,6 $\mu g/m^3$, en düşük sonbaharda 49,72 $\mu g/m^3$ olarak gözlenmiştir. PAH konsantrasyonu en düşük ilkbaharda en yüksek ise sonbaharda gözlenmiştir. TSP bağlı PAH seviyesi en yüksek sonbaharda kaydedilmiştir (Castellano ve ark., 2003).

İspanya'da 7 PAH bileşiğinin (coronene, chrysene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, pyrene, benzo[k]fluoranthene) katı fazdaki konsantrasyonları ölçülmüştür. Ortalama toplam PAH konsantrasyonu 9,49-12,7 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir. Mevsimsel değişimde en yüksek PAH konsantrasyonu soğuk mevsimsel boyunca izlenmiştir. Sıcaklık, yağmur, relatif nem, rüzgar hız ve yönü gibi çevresel parametrelerin PAH emisyonu üzerindeki etkisi analiz edilmiş ve relatif nemle pozitif, sıcaklıkla negatif bir korelasyon olduğu görülmüştür (Mastral ve ark., 2003).

Avusturalya'nın Brisbone kentinde çeşitli alanlardan toplanan hava numunelerinde gaz ve partikül fazda bulunan toplam 16 PAH konsantrasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. Ağır araç trafiğinin yoğun olduğu bölgelerde Benzo[a]pyrene

seviyesi 1 ng/m^3 seviyesini aşmıştır. Brisbane kentinde PAH'ların baskın kaynağı trafik olarak tespit edilmiştir. Mevsimsel değişime bakıldığında ise en yüksek seviyeler kışın gözlemlenmiştir (Müller ve ark., 1998).

Şikago'daki hava numunelerinde PCB bileşiklerinin gaz ve partikül fazındaki dağılımları ve konsantrasyonları analiz edilmiştir. Toplam 50 PCB (IUPAC numaralarına göre PCB 8, 18, 15, 16, 31, 28, 33, 22, 52, 49, 47/48, 44, 74, 66/95, 60, 101, 99, 97, 77/110, 149/123, 118, 105, 141, 137, 138/163, 187, 171, 156, 180, 200) konjenerin'den düşük molekül ağırlıklı olanların numunelerde baskın olduğu gözlenmiştir. Toplam PCB konsantrasyonunun yaklaşık %95'inin buhar fazında olduğu tespit edilmiştir. Toplam PCB konsantrasyonu 0,4-8,3 ng/m^3 olarak, PCB 101 konjeneri en çok bulunan, toplam 50 PCB konjenerinin yaklaşık %9'u olarak tespit edilmiştir. Atmosfer şartları ile değişimi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ortam havasındaki PCB miktarının PCB konjenerlerinin buhar basıncındaki artışa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Beş ay süren proje süresince sıcaklık ile çok güçlü bir korelasyonun gözlenmediği görülmüş, bunun nedeni olarak da numuneleme süresince rüzgar hız ve yönünün farklılığı düşünülmüştür (Taşdemir ve ark., 2004).

Kore'de kent atmosferinde gaz ve partikülde bulunan toplam ortalama PCB konsantrasyonu (IUPAC numaralarına göre PCB 18, 27, 28, 33, 38, 47, 49, 52, 60, 61, 66, 79, 87, 101, 105, 110, 118, 123, 126, 138, 141, 149, 150, 151, 153, 156, 157, 169, 170, 180, 183, 187, 189, 194, 198, 209) kent atmosferinde 130.41 pg/m^3, kırsal atmosferinde ise 39,65 pg/m^3 olarak tespit edilmiştir. PCB homologlarının konsantrasyon dağılımlarının Cl sayısının artmasıyla azaldığı görülmüştür (Yeo ve ark., 2004).

Antartika'da kent atmosferinde seçilmiş 10 adet PCB konjenerlerinin (IUPAC numaralarına göre PCB 18, 44, 52, 101, 118, 128, 138, 153, 180, 187) konsantrasyonları dedeksiyon limiti ile 33,2 pg/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Düşük klorlu konjenerlerin (PCB 101 ve daha aşağısının) daha uçucu ve uzun mesafe taşınımlara bağlı olarak hava numunelerinde daha baskın olduğu ve toplam PCB konsantrasyonunun %66,7'sini oluşturduğu gözlenmiştir. Atmosferdeki PCB seviyelerinin meteorolojik şartlar ile korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir (Montone ve ark., 2003).

Kore'de kent atmosferinde 22 adet PCB konjenerinin (IUPAC numaralarına göre PCB 18, 27, 28, 33, 38, 47, 49, 52, 60, 61/74, 66, 87, 101, 118, 126, 170, 180/193, 183, 187, 209) ve OCP'lerin (α, β, γ-HCH, heptachlor, heptachlor epoxide, aldrin, α, γ-Chlordane, endosulfan, dieldrin, p,p-DDE, p,p-DDT) varlığı, zamansal değişimi ve konsantrasyon dağılımlarına sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Toplam 22 PCB konjenerinin ortalama konsantrasyonu 19.9 pg/m^3 olarak tespit edilmiştir. Konjener dağılımlarına bakıldığında atmosferdeki PCB konsantrasyonunun klor sayısının artmasıyla azaldığı görülmüştür. OCP'lerden kullanımı yasal olan endosulfan 12 ng/m^3 maksimum konsantrasyonu ile en yaygın tespit edilen bileşik olmuştur. DDT, HCH ve heptachlor'un kullanımı Kore'de 1970 yılında, HCH kullanımı ise 1979 yılında yasaklanmıştır. Tüm OCP bileşikleri kent atmosferinde tespit edilmiş olup, heptachlor'un parçalanma ürünü olan heptachlor epoxide heptachlordan daha yüksek, yine DDT'nin parçalanma ürünleri olan p,p-DDE, p,p-DDT DDT'den daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. PCB bileşiklerinin homolog dağılımlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde düşük klorlu olanların yazın sonbahardan daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiğini göstermiştir. PCB ve OCP bileşiklerinin korelasyonu sonucunda aynı kaynaktan yayıldıkları sonucuna varılmıştır (Yeo ve ark., 2003).

İzmir de hava numunelerinde son zamanlarda kullanılan ve yasaklanan 23 OCP bileşiğinin (α, β, γ, δ-HCH, heptachlor, heptachlor epoxide, chlorpyrifos, aldrin, α, γ-chlordane, endosulfan I, II, α-nanochlor (cis), γ-nanochlor (trans), p,p-DDE, p,p-DDD, p,p-DDT, dieldrin, endrin, endrin aldehyde, endrin ketone, endosulfan sulfate, metoxychlor) analizleri yapılmıştır. Gaz partikül dağılımları, sıcaklık, rüzgar hızı ve yönüyle ilgisi ve kısa dönemli değişimleri incelenmiştir. Her bir OCP konsantrasyonu 5-391 pg/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Atmosferdeki pestisitlerin gaz fazındaki konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde β-HCH ve endosulfan bileşikleri için istatistiksel olarak önemli diğer bileşikler içinse istatistiksel olarak yeterli bir bağlantının olmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklığa ilaveten rüzgar hız ve yönü de gaz fazındaki OCP dağılımına olan etkisi çoklu lineer regrasyon analiziyle incelendiğinde bu üç parametrenin gaz fazında OCP bileşiklerinin değişime etkisinin %2 ile %72 aralığında değiştiği sonucu bulunmuştur. Sonuçlar rüzgar hızının OCP bileşiklerinin hepsi için istatistiksel

olarak önemli bir faktör olurken, rüzgar yönünün bazı bileşikler için önemli olduğunu göstermiştir. OCP'lerin sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü ile olan korelasyon katsayısının bu bileşiklerin konsantrasyonlarının uzun mesafe atmosfer taşınımlarını etkilediği tespit edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle atmosferdeki gaz fazındaki OCP bileşiklerinin konsantrasyonlarının su, toprak, atmosferik partikül gibi önceden kontamine olmuş yüzeylerden buharlaşması sonucu arttığını göstermiştir. Yapılan kısa dönemli çalışmalar çevresel ortamlar arasındaki hızlı taşınım sonucunda ortamdaki gaz fazındaki yarı uçucu bileşiklerin kısa süreli sıcaklık değişimlerine cevap verdiğini göstermiştir (Sofuoglu ve ark., 2004).

Filtre ve XAD-2 reçinesini içeren yüksek hacimli hava örnekleyicisi kullanılarak partikül ve gaz fazındaki toplam 11 OCP (trifluraline, α, γ-HCH, HCB) ve OPP (mecoprop, phosabre, carbofuran, carbaryl, atrazine, isoproturon, diuron) bileşiğinin konsantrasyonu tespit edilmiştir. Ölçülen konsantrasyonların gaz ve partikül dağılımı üzerine fiziko-kimyasal parametrelerin (sıcaklık, toplam katı madde, buhar basıncı, relatif nem) etkisi araştırılmıştır. Gaz ve partikül fazındaki dağılımları sıcaklık, toplam katı madde, relatif nem ve buhar basıncı ile kontrol edilmiştir. Gaz fazındaki OCP'lerin, carbofuran, atrazine bileşiklerinin sıcaklık ne olursa olsun baskın bileşikler olduğu bunun sebebinin ise buhar basıncıyla doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Atmosferdeki gaz fazında ve partiküllerin ulaştığı alanlarda adsorplanan pestisitler ile su molekülleri arasında bir rekabet mekanizmasının mevcut olduğu ve relatif nemin artışıyla gaz fazındaki pestisit konsantrasyonun eş zamanlı arttığı gözlenmiştir (Sanusi ve ark., 1999).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- EPA PAH (16-PAH) karışık standardı 100 ng/µL konsantrasyonunda toluen içerisinde (Promochem), EPA PAH (16-PAH) karışık standardı 2 mg/mL konsantrasyonunda CH_2Cl_2:Benzen (1:1, v/v) içerisinde (Accustandard),
- PCB karışık (6-PCB) standardı 10 µg/mL konsantrasyonunda izooktan içerisinde (Accustandard),
- OCP karışık (18-OCP) standardı 2 mg/mL konsantrasyonunda aseton içerisinde (Accustandard),
- Surrogate standart olarak kullanılmak üzere Chrysene-d_{12} ve Phenanthene-d_{10} karışık standardı 750 µg/mL konsantrasyonunda hekzan:CH_2Cl_2 (1:1) içerisinde (Accustandard),
- Surrogate standart olarak kullanılmak üzere PCB 14, PCB 65, PCB 166 standartları katı halde (Accustandard),
- İnternal standart olarak kullanılmak üzere decachlorobiphenyl (PCB 209) ve tetrachloro-m-xylene karışık standardı 1 mg/mL konsantrasyonunda hekzan içerisinde (Accustandard),
- İnternal standart olarak kullanılmak üzere 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene standardı 10 ng/µL konsantrasyonunda izooktan içerisinde (Promochem), katı halde (Accustandard),
- GF/A (Glass Microfibre Filters) filtre, 90 mm çap, 1,6 µm gözenek çapında (Whatman),
- PUF (Polyurethane Foam) plug, 5 cm yükseklik, 6,5 cm çapında (Thermo),
- Aseton, n-hekzan, siklohekzan, toluen, etilasetat, diklorometan, propanol, 2-propanol, metanol, dietileter, petrol eteri, izooktan (GC için, Merck),
- Na_2SO_4 (Merck), cam yünü, kaynama taşı,

- Silica gel 60 (0,063-0,200 mm), Alüminyum oksit 90 aktif, nötr (0,063-0,200 mm), Florosil (0,150-0,250 mm) (Merck),
- Helyum (%99,999), hidrojen (%99,99), hava (%99,998), nitrojen (%99,998) gazları (BOS).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Aletler

- 7663 B Autosampler ile donatılmış, 5973 seri MS dedektörlerine sahip Agilent 6890 N gaz kromatografisi,
- 7663 B Autosampler ile donatılmış, NPD ve μ-ECD dedektörlerine sahip Agilent 6890 N gaz kromatografisi,
- Shimadzu AOC-20i autosampler ile donatılmış, ECD ve FID dedektörlerine sahip GC-17A Shimadzu marka gaz kromatografisi,
- DB-5MS kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 μm, iç çapı 0,25 mm, uzunluk 30 m),
- DB-5 kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 μm, iç çapı 0,25 mm, uzunluk 30 m),
- HP-5 kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 μm, iç çapı 0,35 mm, uzunluk 30 m),
- Yüksek hacimli hava örnekleyici (Thermo Electron marka, GPS-BL1 model PUF Örnekleyici),
- Yüksek hacimli hava örnekleyici kalibratörü (Thermo Electron marka PUF Calibration Set),
- Ultrasonik banyo (frequency 35 kHz, 320 W, Super RK 510, Sonorex, Bandelin, Germany),
- Yatay çalkalayıcı,
- Sokshlet ekstraksiyon düzeneği,
- Döner buharlaştırıcı (Buchi rotavapor R-114),
- Hassas terazi (Scaltec SBC 21),
- Saf su cihazı,
- Etüv,
- Kül fırını,
- Desikatör.

3.1.3. Kullanılan Hava Örnekleri

Buhar basıncı yüksek olan yarı uçucu organik bileşikler atmosferde gaz (buhar) ve aeresol formların her ikisinde de önemli miktarlarda bulunurlar. Ayrıca bazı gazlar atmosferdeki diğer partiküller üzerinde adsorblanabilir. Ayrıca konvansiyonel filtreleme sistemi ile örnekleme esnasında toplanan bazı bileşikler nispeten yüksek buhar basıncına sahip olmaları sebebiyle filtre üzerinden buharlaşabilirler. Bu problemleri aşmak için atmosferde yarı uçucu organik bileşiklerin örneklenmesinde PUF örnekleyici kullanılmaktadır. İlgilenilen bileşiklerin katı formları quartz fiber filtre ile, gaz formları ise polyether tip polyurethane foam ile verimli bir şekilde toplanmaktadır. Ayıca bazı uygulamalarda daha uçucu bileşiklerin toplanmasını zenginleştirmek için PUF plugdan sonra XAD-2 gibi adsorban reçine eklenebilmektedir (Wight, 1994).

Kullanılan hava örnekleri Thermo Electron marka, GPS-BL1 model 24 saatlik numuneleme süresince 0,225 m^3/dakika akış debisinde 325-400 m^3 ortam havası örnekleyebilen yüksek hacimli hava örnekleyici (PUF Örnekleyici) ile alınmıştır. Partikül bağlı organik kirleticiler 90 mm çapında, 1,6 μm gözenek çapında GF/A (Glass Microfibre Filters) filtre ile, gaz fazındaki organik kirleticiler cam kartuş içerisine yerleştirilen 5 cm yüksekliğinde, 6,5 cm çapında, yoğunluğu 0,0225 g/cm^3 olan PUF (Polyurethane Foam) plug ile toplanmıştır. Yüksek hacimli örnekleyici kullanılmadan önce ve sonra yüksek hacimli örnekleyici için çoklu nokta resistance yeteneğine sahip Thermo Electron marka yüksek hacimli numune kalibratörü (PUF calibration Set) ile kalibre edilmiştir. Sertifikasyonu yapılan GF/A filtre ve cam kartuş içerisine yerleştirilen PUF plug hava örnekleyicisi içerisine yerleştirilerek örnekleme işlemi başlatılmıştır.

Hava örnekleri literatürde örnekleme alanlarına bağlı olarak 140 m^3 (Sofuoğlu ve ark., 2001), 150 m^3 (Taşdemir ve ark., 2004), 223±8 m^3 (Sofuoğlu ve ark., 2004), 250 m^3 (Alonso ve ark., 2001), 432 m^3 (Vardar ve ark., 2004), 437 m^3 (McConnell ve ark., 1998), 600 m^3 (Yeo ve ark., 2003), 900 m^3 (Mandalakis ve ark., 2002; Montone ve ark., 2003), 1000 m^3 (Harrad ve Mao, 2004), 200 ile 1000 m^3 (Müler ve ark., 1998), 7200 m^3 (Lodovici ve ark., 2003), 13000 m^3 (Hung ve ark.,

2005), 47952 m^3 (Mastral ve ark., 2003) gibi farklı hacimlerde ve farklı akış oranlarında ve genellikle 12-24 saat örnekleme süreleri kullanılarak alınmıştır.

Yapmış olduğumuz çalışmada ise hava örnekleri ~0,25 m^3/dak akış oranında 24 saat süresince ~360 m^3 olarak alınmıştır. Örnekleme peryodunun sonunda toplanan analitler, muhtemel foto bozunmasını önlemek için ışıktan korunması amacıyla aluminyum taşıma kutusu içerisine yerleştirilmiş ve +4 ^{0}C'de numune taşıma çantasında laboratuar ortamına getirilmiştir.

Numune alma ve laboratuar analizinin 24 saati aşması durumunda numunenin buzdolabında soğukta saklanması ve ekstraksiyonun örneklemeden sonra 7 gün içerisinde, analizlerin ise ekstraksiyondan sonra 40 gün içerisinde yapılması gerekmektedir (US EPA, 1999). Laboratuar ortamına getirilen numunelerin analiz işlemleri zaman geçirmeksizin hemen yapılmıştır.

Konya'da hava kirlenmesine yönelik olarak hava kirliliği ölçümleri yarı otomatik, sabit cihazlar ile Sağlık Bakanlığı'na ait Halk Sağlığı Laboratuarı Müdürlüğü'nce gerçekleştirilmektedir. Ölçümler kükürtdioksit ve partikül madde üzerinden yapılmaktadır. 1986 yılında bir cihazla başlayan hava kirliliği ölçümleri 1999 tarihinden itibaren 5 cihazla devam etmektedir. Bu cihazlar Konya için en uygun hava kirliliği ortalamasını verecek şekilde belirlenen Aydınlık Evler, Yaka-Meram, Nalçacı ve Mevlana bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca 2006 yılında Konya İl Çevre ve Orman Müdürlüğü tarafından Zafer-Fuar bölgesinde kükürtdioksit ve partikül madde ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Taşıtlardan kaynaklanan kirleticilerin kontrol edilmesi amacıyla 1994 yılından itibaren egzoz ölçümü ve emisyon kontrolleri yapılmaya başlanmıştır. Egzoz emisyon ölçümü olarak sadece CO ölçümü yapılmakta motorlu taşıtlardan kaynaklanan diğer kirleticiler (NOx, HC vb.) ölçülmemektedir.

PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin Konya ili kentsel atmosfer alanında izlenmesi amacıyla bölgenin hava kalite seviyesini temsil eden 5 numune noktası belirlenmiştir. Bu noktalar tespit edilirken şehrin nüfus yoğunluğu, coğrafi yayınım alanı ve diğer ölçüm istasyonlarından elde edilen verilerle karşılaştırılabilir, mukayese edilebilir olması dikkate alınmıştır. Bu noktalar nokta kaynak (sanayi), alan kaynak (konutlar), hareketli kaynak (taşıtlar)'lardan ve Konya kentine civar bölgelerden taşınan kirliliğin ayrı ayrı veya birleşik olarak bölgenin hava kalitesi

üzerine etkisi tespit edilecek şekilde seçilmiştir. Ayrıca Avrupa Birliği'nin ve Çevre ve Orman Bakanlığı'nın şehir içi bölgelerde hava kalitesinin belirlenmesinde yer tespiti konusunda uyulması gereken hususlar göz önünde bulundurulmuştur. Konya Meteoroloji Genel Müdürlüğünden alınan bilgilere göre Konya'da hakim rüzgar yönü kuzey kuzey-doğu yönündedir.

Numune noktası 1: Selçuk Üniversitesi, Kampus alanı, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi yanı, Konya iline civar bölgelerden taşınan kirliliği tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Numune noktası 2: I.organize sanayi, Mobilyacılar sitesi, Çimento fabrikası civarı, nokta kaynak olarak sanayiden kaynaklanan kirliliği tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Numune noktası 3: DSİ bahçesi, alan kaynak olarak konutlardan kaynaklanan kirliliği tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Numune noktası 4: Konya İl Çevre ve Orman Müdürlüğü bahçesi, alan kaynak olarak konutlardan kaynaklanan kirliliği tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Numune noktası 5: Kombassan Petrol önü, hareketli kaynak olarak taşıtlardan kaynaklanan kirliliği tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Numune noktası 1, 2, 3 ve 4 seçilen bölgeyi temsil edici olabilmesi için hava örnekleyici emisyon kaynaklarından doğrudan etkilenmeyecek, hava akımına herhangi bir engelin olduğu yerden en az 2 metre uzağa, yer seviyesinden en fazla 15 m yukarıda, trafik yoğunluğunun çok az veya hiç olmadığı yerlere yerleştirilmiştir. Numune alma yeri yüksek yapılarla çevrili durgun hava oluşumunu sağlayan yerlerden uzak seçilmiştir. Potansiyel kirleticilerin riskini azaltmak için numune alma işlemi kontrollü bir çevre de yürütülmüştür. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından numune noktası olarak mümkün olduğunca park, bahçe, eğitim alanları veya hastane bahçeleri, spor alanları, şehir meydanları ve rekreasyon alanlarının seçilmesi tavsiye edilmektedir. Örnekleme noktalarının yerleri tespit edilirken bu noktalara kolayca ulaşılabilmesi, örnekleyicinin çalıştırılması için gerekli elektrik donanımı ve özellikle seçilen alanların emniyetli olması da göz önünde bulundurulmuştur. Taşıtlardan kaynaklanan kirliliği tespit etmek amacıyla tespit

edilecek nokta ana kavşaktan en az 20 m ve trafik hattından en az 4 m uzaklıkta olmalıdır. Hava örnekleyici Numune noktası 5'e bu faktörler göz önünde bulundurularak yerleştirilmiştir. Konya haritası üzerinde numune noktalarının yerleri ve fotoğrafları EK-8'de verilmiştir.

Hava örnekleri hem trafik hem de yakıtlardan kaynaklanan kirletici miktarının daha fazla olabileceği düşüncesi ile hafta içi günlerde alınmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Cam Malzemelerin Kullanımı

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler deterjan içeren su ile yıkanmıştır. Ardından musluk suyu ve saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra 4 saat süresince 150 ^{0}C'de kurutulmuştur. Cam malzemeler kurutma ve soğutma işleminden sonra önce aseton sonra n-hekzan ile yıkanmış ve temiz bir ortamda ters çevrili olarak kullanıma kadar saklanmıştır.

3.2.2. Gaz Kromatoğrafi Cihazları Optimum Çalışma Şartlarının Tespiti

Hedef bileşiklerin gaz kromatoğrafisi ile analizleri için 10 ng/µL konsantrasyonunda 16-PAH, 6-PCB, 18-OCP, PCB209 ve tetrachloro-m-xylene, PCB 14, PCB 65, PCB 166, 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene, 7.5 ng/µL konsantrasyonunda Chrysene-d_{12} ve Phenanthene-d_{10} standartları kullanılarak GC/MS, GC/µ-ECD ve GC/FID sitemlerinin optimum kolon, sıcaklık programı ve taşıyıcı gaz akış hızları belirlenmiştir.

3.2.3. PAH, PCB ve OCP Bileşikleri İçin Metoda Ait Analitik Parametreler

Elde edilen deneysel verilerin analitik kalitesi arazi ve laboratuar şahit numuneleri, eklenen surrogate bileşik geri kazanımı, eklenen standart bileşik geri kazanımı, GC/MS kalibrasyonu ve tune yapılması, cihaza ve metoda ait LOD ve LOQ değerleri, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, doğruluk, kesinlik ve tekrarlanabilirlik gibi değerlerle ölçülebilir. Böylelikle örnekleme ve analizler esnasında meydana gelebilecek hataların minimuma indirgenmesi ile kalite güvencesi sağlanmış ve kalite kontrolü gerçekleştirilmiş olur.

Analitik ölçme analizi, yapılan bileşikle ilgili olan ve onunla ilgili bilgi veren bileşen sinyal ve verilen bilgiyi karıştıran bileşen olan gürültü olmak üzere iki bileşenden meydana gelmektedir. Gürültü tayini yapılan madde için kullanılan metodun kesinliğini ve dolayısıyla doğruluk derecesini düşürdüğü gibi tayini yapılan maddenin tayin edilebilme alt sınırını da etkilemektedir. Tayin için esas alınacak sinyale gürültünün sinyali de karıştığı zaman ölçülen sinyalin bir kısmı tayini yapılacak maddeye bir kısmı da cihazdan kaynaklanan gürültünün sinyaline ait olmaktadır. Ölçülen sinyal değerinin ne kadarının maddeden ne kadarının cihazdan kaynaklandığını bulmak oldukça zordur. Bu nedenle bu sorunu çözmek için sinyal/gürültü (S/N) oranı kullanılmaktadır. Bu oran bir analitik metodun kalitesinin tayininde veya bir cihazın performansını tayin etmede gürültü sinyalinden daha iyi bir ölçüdür.

Cihazın dedeksiyon limiti (IDL) analizleri yapılan bileşiklerin seyreltilmiş standart solusyonlarının enjeksiyonları sonucunda tespit edilmiştir. GC/MS ve GC/μ-ECD sistemlerinde cihazın optimum çalışma şartları belirlendikten sonra enjekte edilen doğrusal cevap aralığındaki standart çözeltide her bir bileşiğe ait S/N oranları tespit edilmiştir. S/N oranı 3'e karşılık gelen standart çözelti konsantrasyonu cihazın dedeksiyon limitini, S/N oranı 10'a karşılık gelen standart çözelti konsantrasyonu cihazın kantifikasyon limitini tanımlamaktadır. Cihaza ait LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki *Eşitlik (3.1) ve Eşitlik (3.2)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = \frac{3 \text{ x standart çözelti konsantrasyonu}}{\text{S/N oranı}} \qquad \textit{Eşitlik (3.1)}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \text{ x standart çözelti konsantrasyonu}}{\text{S/N oranı}} \qquad \textit{Eşitlik (3.2)}$$

GC/FID sisteminde ise cihazın dedeksiyon limiti doğrusal cevap aralığındaki 0,5 ng/μL konsantrasyonundaki her bir PAH bileşiğinin FID sinyal değerlerine ait standart sapma değerleri ve kalibrasyon grafiklerindeki eğim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Cihaza ait LOD ve LOQ değerleri *Eşitlik (3.3) ve Eşitlik (3.4)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$LOD = 3 \text{ x } S \text{ x } (1/m) \qquad \textit{Eşitlik (3.3)}$$

$$LOQ = 10 \text{ x } S \text{ x } (1/m) \qquad \textit{Eşitlik (3.4)}$$

Burada; S FID sinyal değerlerinin standart sapması, m her bir bileşik için elde edilen doğrusal cevap aralığındaki kalibrasyon grafiği denkleminin eğimidir.

Metoda ait dedeksiyon limiti PUF kartuş ve filtre şahitlerinde tespit edilen bileşikler için ortalama şahit kütlesi ile bu değerlerin standart sapmasının üç katı toplanarak tespit edilmiştir (*Eşitlik (3.5)*). Metot şahit değeri 6 filtre/PUF kartuş çiftinin araziye taşınmaksızın laboratuar ortamında ilgilenilen bileşikler için analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir. Şahitte tespit edilemeyen bileşikler içinse MDL olarak IDL kullanılmıştır.

$$MDL = \text{ortalama şahit kütlesi} + (3 \text{ x } SD) \qquad \textit{Eşitlik (3.5)}$$

Arazi şahit değerleri 5 filtre/PUF kartuşunun araziye taşınması ve örnekleme zamanı süresince örnekleyicide hava akımına maruz bırakılmaksızın laboratuara geri getirilmesi neticesinde ilgilenilen bileşikler için analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir. Metot, arazi ve solvent şahit değerlerinin güven aralığında değerlendirilebilmesi için PCB ve OCP bileşiklerinde her bir filtre/PUF kartuş sisteminde tek bir bileşik için <10 ng/kartuş, çoklu bileşikler içinse <100 ng/kartuş, PAH bileşikleri içinse naphthalene bileşiği için <500 ng/kartuş, diğer PAH bileşiklerinin toplamı için <200 ng/kartuş değerini sağlaması gerekmektedir (US EPA, 1999). Solvent şahit değerleri analiz metodunun filtre/PUF kartuşu içermeksizin ilgilenilen bileşikler için analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir.

Ayrıca her örnekleme zamanından önce standart çözeltinin bilinen konsantrasyonu PUF kartuşuna eklenmiştir. Standart eklenen PUF kartuşu taşıma kutusuna yerleştirilerek örnekleme alanına götürülmüş, örnekleme süresince orada bırakılmış ve kullanılmamıştır. Standart eklenen plug diğer numuneler gibi ekstrakte ve analiz edilmiştir. Bu işlem arazi matriksine eklenen bileşiklerin geri kazanım

tespiti ve numune parçalanmasını görmek böylelikle kalite güvenini kontrol etmek amacıyla yapılmıştır.

Bir analizde elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı veya ortalama değerle herhangi bir değer arasındaki fark kesinlik, analitik yoldan bulunabilecek en güvenilir değerle doğru değer veya doğru kabul edilebilir değer arasındaki fark ise doğruluk olarak tanımlanmaktadır. Kesinlik bir metoda veya cihaza has bir özellik olup kesinliği yüksek olan sonuçların doğruluk değerleri de yüksektir. Yapılan bir analizin kesinliği verilmezse analiz kantitatif bir anlam taşımaz. Kesinlik standart sapma, bağıl standart sapma, variyans, variyasyon katsayısı, yayılma gibi değerlerle hesaplanabileceği gibi bunlardan yararlanılarak hesaplanan tekrarlanabilirlik ve uyarlık kesinlik ölçüleri ile de tespit edilebilir. Her bir bileşik için metodun ve analiz işlemlerinin kesinliği tekrarlanan ölçüm sonuçlarının %RSD (Relatif Standart Sapma) değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. %RSD değerleri *Eşitlik (3.6)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\overline{\text{X}}} \text{x}\, 100 \qquad \textit{Eşitlik (3.6)}$$

Burada; %RSD Relatif Standart Sapma, SD Standart Sapma, $\overline{X}$ Ortalama değer'dir.

Ekstraksiyon, fraksiyonlama ve temizleme işlemlerinde kullanılan metodun verimliliği, hedef bileşikler için surrogate geri kazanımı ve standart geri kazanımı ile değerlendirilebilir. Numune geri kazanımı tek bileşikler için genellikle %90-120 aralığında bulunurken çoklu bileşikler içinse %60-120 geri kazanım aralığı kabul edilebilir. Çalışmada metodun ekstraksiyon, fraksiyonlama ve temizleme aşamalarının geri kazanımları tüm bileşikler için hem surrogate geri kazanımı hem de standart geri kazanımı olarak değerlendirilmiştir.

Eklenen surrogate ve standart geri kazanımı verimleri *Eşitlik (3.7)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{EE}\,(\%) = \frac{\text{S}}{\text{So}} \text{x}\, 100 \qquad \textit{Eşitlik (3.7)}$$

Burada; EE geri kazanım verimi (%), S_0 ekstraksiyon önce filtre/pluga eklenen, fraksiyonlama/temizlemeden önce kolona verilen standart miktarı (ng), S geri kazanılan standart miktarı (ng)'dır.

Elde edilen sonuçların istatistiksel olarak birbirleri ile karşılaştırılmasında t-Testi (öğrenci testi) kullanılmıştır. Az sayıda deney yapıldığı zaman uygulanan t-Testi tek ve çift yönlü olmak üzere iki türlü uygulanmaktadır. Çift yönlü t-Testi daha çok artı veya eksi sistematik hatalar yapılması söz konusu olduğu zaman uygulanırken, iki şeyin karşılaştırılması gerektiği hallerde tek yönlü t-Testi uygulanmaktadır. t-değerleri (t_{kritik}) t değerleri tablosundan (EK-1) bulunurken güven seviyesi n-1 (serbestlik derecesi) değeri esas alınır. Güven seviyesi genellikle %95 alınır (Gündüz, 2002). t_{hesap} değerleri aşağıdaki *Eşitlik (3.8)* ve *Eşitlik (3.9)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_{der} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1).RSD_1^2 + (n_2 - 1).RSD_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \qquad \textit{Eşitlik (3.8)}$$

$$\overline{X}_1 - \overline{X}_2 = \pm t_{hesap}.S_{der}.\sqrt{(1/n_1) + (1/n_2)} \qquad \textit{Eşitlik (3.9)}$$

Burada; S_{der} derlenmiş (birleşik) standart sapma, n deney sayısı, RSD relatif standart sapma, $\overline{X}$ ortalama geri kazanım verimi'dir.

MS sistemi kullanılmadan önce sistemin performansını kontrol etmek amacıyla perfluorotributylamine ile tune yapılmalıdır. Bu işlem günlük olarak yapılmıştır.

Numunelerin analizlerinden önce GC/μ-ECD, GC/FID ve GC/MS sistemlerinin tespit edilen konsantrasyon seviyeleri için internal standart yöntemine göre kalibrasyonları yapılmış ve her on numunede bir orta konsantrasyon seviyesindeki standart enjekte edilerek kalibrasyon kontrol edilmiştir.

3.2.4. Örnekleme Kartuşlarının Hazırlanması ve Sertifikasyonu

Whatman GF/A (Glass Microfibre Filters) filtreler kullanımdan önce n-hekzan ile yıkanmış aluminyum folya ile üzeri hafifçe sarılı olarak 450 ^{0}C'deki kül fırınında 5 sa süresince bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutulduktan sonra kullanıma kadar +4 ^{0}C'de saklanmış ve hazırlandıktan sonra 30 gün içerisinde kullanılmıştır.

PUF pluglar ilk kullanımından önce 17 sa süresince 200 mL aseton ile sokshlet ekstraksiyon ile temizlenmiştir. Kartuşlar tekrar kullanılacağı zaman temizleme solventi olarak dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılmıştır. PUF kartuşların sertifikasyonu için 1 PUF plug 200 mL ekstraksiyon solventi dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) ile 16 saat süresince sokhlet ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstrakt 10 g (1,5 cm çap, 14,5 cm yüksekliğindeki cam kolon içerisinde) kuru sodyum sülfat kolonundan geçirildikten sonra 10 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) ile kolon yıkanarak elusyon işlemi tamamlanmıştır. Ekstrakt döner buharlaştırıcı ve azot gazı kullanılarak 1 mL'ye konsantre edilmiş ve internal standart kullanılarak PCB, PAH ve OCP bileşikleri için kantifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra PUF plug üzeri aluminyum folya ile hafif sarılı olarak 70 ^{0}C'deki etüvde hiç solvent kokusu kalmayacak şekilde yaklaşık 4 sa süresince bekletilmiştir. n-hekzan ile yıkanmış cam örnekleme kartuşu içerisine yerleştirildikten sonra kartuşun etrafı n-hekzan ile yıkanmış aluminyum folya ile sarılmış ve arazide kullanım için aluminyum taşıma kutusuna yerleştirilmiş.

Metot ve solvent şahitleri için kullanılacak pluglar ise temizleme ve kurutma işlemlerinden sonra aluminyum folya içerisinde sarılı olarak saklanmıştır. Hazırlanan kartuşlar kullanıma kadar +4 ^{0}C'de saklanmış ve hazırlandıktan sonra 30 gün içerisinde kullanılmıştır.

Filtreler kullanım için hazırlandıktan sonra bir defa kullanılmış ve atılmıştır. Bu nedenle filtreler tekrar kullanılmadığı için temizleme işlemleri yapılmamıştır.

PCB ve OCP bileşiklerinde her bir filtre-adsorban çiftinin sertifikasyonunun kabul edilebilmesi için tekli bileşikler için miktarın <10 ng/filtre-adsorban çifti, çoklu bileşik karışımlarında ise <100 ng/filtre-adsorban çifti değerlerini sağlaması gerekmektedir. PAH bileşikleri içinse filtre-adsorban çiftinde tespit edilen miktarın

naphthalene bileşiği için <500 ng/kartuş, diğer PAH bileşiklerinin toplamı için <200 ng/kartuş değerini sağlaması gerekmektedir (US EPA, 1999).

PUF şahitlerinde girişim yapan bilinmeyen bileşiklerin uzaklaştırılmasında temizleme metodu istenilen standart değerleri sağlamazsa modifiye PUF temizleme metotları kullanılabilir. Bu metot sokshlet ekstraksiyonu takiben toluen, aseton, dietileter/hekzan (1:9, v/v) ile PUF şahitlerinin 50'şer defa yıkanmasını takip eder ve temizleme işlemlerinden sonra solventin uzaklaştırılması için kurutma ve saklama işlemleri aynen yapılır. Çalışmada temizleme prosedürü gerekli değerleri sağlayıncaya kadar tekrarlanmıştır.

3.2.5. Metot Optimizasyon Çalışmaları

3.2.5.1. Ekstraksiyon

PAH, PCB ve OCP bileşikleri kent atmosferinde aynı zamanda bulunan organik kirleticilerin önemli üç grubunu oluşturmaktadır. Son zamanlarda bu bileşikler US EPA tarafından önerilen farklı metotların modifikasyonları sonucunda analizlenebilmektedirler. Bu bileşik gruplarının konsantrasyonlarının tespiti için ekstraksiyon, konsantrasyon, temizleme ve instrümental analizleri gerekmektedir. Farklı bileşik grupları için farklı analiz tekniklerinin uygulanması ekstraksiyon ve temizleme aşamalarında kullanılan solvent ve kimyasal madde gereksinimini artıracağı gibi aynı zamanda analiz süresinin de uzun olmasına ve çalışma yoğunluğuna da neden olacaktır. Bu nedenle PAH, PCB ve OCP bileşikleri tek bir ekstraksiyon prosesi ile ekstrakte edilebilirse bu olumsuzluklar ortadan kalkmış olacaktır.

US EPA Metot 3500B'de (1996) organik ekstraksiyon ve numune hazırlama tekniklerine göre katı matriksten yarı uçucu ve uçucu olmayan bileşikler için sokshlet ekstraksiyon (US EPA Metot 3540), otomatik sokshlet ekstraksiyon (US EPA Metot 3541), pressurized funnel ekstraksiyon (US EPA Metot 3545), ultrasonik ekstraksiyon (US EPA Metot 3550), süperkritik akışkan ekstraksiyon (US EPA Metot 3560/3561) yöntemleri kullanılabilmektedir.

US EPA tarafından Metot 8275A'da (1996) PAH ve PCB bileşiklerinin eş zamanlı analizi için metot tanımlanmıştır. Bu metot her iki bileşik grubunun yüksek konsantrasyonlarındaki (her bir PCB konjeneri için >0,2 mg/kg, her bir PAH bileşiği için >1,0 mg/kg) numuneler için uygulanabilmektedir. Ayrıca termal ekstraksiyon ekipmanı ve MS dedektör kullanımı gerektirmektedir.

Sokshlet ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon metodu toprak, çamur, katı atık gibi katılardan uçucu olmayan ve yarı uçucu organik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. Çalışmada PUF plugların ekstraksiyonu sokshlet ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre, filtrelerin ekstraksiyonu ise sadece ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre optimize edilmiştir.

3.2.5.1.a. Filtrelerin ekstraksiyonu:

PCB, PAH, OCP bileşiklerinin filtreden aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon türü ve süresi, ekstraksiyon solvent türü ve miktarı Tablo 3.1'de verilmiştir. Öncelikle ekstraksiyon süresi ve solvent miktarı sabit tutularak farklı solvent türleri için ekstraksiyon verimi tespit edilmiştir. Tespit edilen optimum solvent türü için esktraksiyon süresi sabit tutularak farklı solvent miktarları için ekstraksiyon verimi tespit edilerek optimum solvent miktarı tespit edilmiştir. Son olarak ise tespit edilen optimum solvent türü ve solvent miktarı sabit tutularak farklı ekstraksiyon süreleri için ekstraksiyon verimi tespit edilmiştir. Böylelikle üç farklı bileşik grubunun filtre ve PUF plugdan organik faza alınması için optimum ekstraksiyon solventi, ekstraksiyon için optimum solvent miktarı ve ekstraksiyon süresi tespit edilmiştir.

Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde filtreler 600 mL'lik beher içerisine yerleştirildikten sonra üzerine Tablo 3.1'de verilen hacimlerde uygun ekstraksiyon solvent karışımı eklenmiş ve ağızları aluminyum folya ile kapatılmıştır. Ultrasonik banyodaki su miktarı katı madde tabakasının üzerinde solvent yüzeyinin hemen altında olacak şekilde ayarlandıktan sonra beherler ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiştir. Tablo 3.1'de verilen ekstraksiyon sürelerinde ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra ekstrakt konsantre

edilmek için 250 mL'lik flaska alınmıştır. Beher 5'er mL'lik ekstraksiyon solventi ile iki defa yıkandıktan sonra birleştirilen ekstrakt döner buharlaştırıcı ve azot gazı kullanılarak 1 mL'ye konsantre edilmiştir. n-hekzan ile gerekli solvent değişimi yapıldıktan sonra internal standart yöntemine göre PAH ve PCB bileşiklerinin GC/MS, OCP bileşiklerinin ise GC/μ-ECD sistemlerinde kantifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1. PCB, PAH, OCP bileşiklerinin filtreden aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon işlemleri

Bileşik adı	**Ekstraksiyon türü**	**Ekstraksiyon süresi**	**Solvent türü**	**Solvent miktarı**
	Ultrasonik	45 dakika	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/n-hekzan (1:9, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	100 mL
PCB	Ultrasonik	45 dakika	aseton/petroleteri (1:1, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	25, 50, 75 mL
	Ultrasonik	15, 30, 60 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	75 mL
	Ultrasonik	45 dakika	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	100 mL
PAH	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	25, 50, 75 mL
	Ultrasonik	15, 30, 60 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	75 mL
	Ultrasonik	45 dakika	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	100 mL
OCP	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	100 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	25, 50, 75 mL
	Ultrasonik	15, 30, 60 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	75 mL

3.2.5.1.b. PUF plugların ekstraksiyonu:

PCB, PAH, OCP bileşiklerinin PUF plugdan aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon türü ve süresi, ekstraksiyon solvent türü ve miktarı Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. PCB, PAH, OCP bileşiklerinin PUF plugdan aynı organik faza alınması için uygulanan ekstraksiyon işlemleri

Bileşik adı	Ekstraksiyon türü	Ekstraksiyon süresi	Solvent türü	Solvent miktarı
PCB	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL, 250 mL
	Soskhlet	8 sa, 24 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL
	Ultrasonik	45 dakika	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	300 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	300 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	300 mL
PAH	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL, 250 mL
	Sokshlet	8 sa, 24 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL
	Ultrasonik	45 dakika	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	300 mL
	Ultrasonik	45 dakika	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	300 mL
	Ultrasonik	45 dakika	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	300 mL
OCP	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	diklorometan/petroleteri (1:4, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v)	200 mL
	Sokshlet	16 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL, 250 mL
	Sokshlet	8 sa, 24 sa	dietileter/n-hekzan (1:9, v/v)	150 mL

PUF plugların sokshlet ekstraksiyon yönteminde plug sokshlet ekstraktörde thimble içerisine yerleştirildikten sonra 2 kaynama taşı içeren 300 mL'lik flask

içerisine Tablo 3.2'de verilen ekstraksiyon solvent karışımından belirtilen hacimde konulmuştur. Numune sokshlet ekstraksiyon metodunda (US EPA 1996) belirtilen 16-24 sa süresince ekstraksiyon süresi dikkate alınarak Tablo 3.2'de verilen sürelerde (4-6 devir/saat) ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra ekstrakt soğutulmuş ve kurutulması için içerisinde 10 g sodyum sülfat içeren kuru kolondan geçirilmiştir. Elusyon işlemi ekstraktör flaskı ve sodyum sülfat kolonunun 10 mL ekstraksiyon solventi ile yıkanmasıyla tamamlanmıştır. Ekstrakt döner buharlaştırıcı ve azot gazı kullanılarak 1 mL'ye indirilmiştir. Analiz işlemleri için ekstrakt n-hekzan ile solvent değişimi yapılmış ve internal standart kullanılarak hedef bileşikler için kantifikasyon gerçekleştirilmiştir.

PUF plug ultrasonik esktraksiyon yönteminde ise 400 mL'lik beher içerisine yerleştirilen PUF plug üzerine Tablo 3.2'de verilen 300 mL uygun ekstraksiyon solvent karışımı eklenerek ekstraksiyon ve konsantrasyon işlemleri filtrelerde olduğu gibi gerçekleştirilmiştir.

PCB ve OCP bileşiklerinin analizi için PCB 209 ve tetrachloro-m-xylene, PAH bileşiklerinin analizi içinse 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene internal standart olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler çevre numunelerinde bulunmamaları, analit ve girişimlerden kromotografik olarak kararlı bir şekilde ayrılmaları sebebiyle internal standart olarak seçilmişlerdir. İnternal standartlar GC ile analizlerden önce 0,1 ng/µL konsantrasyonunu sağlayacak şekilde eklenmiştir.

Sokshlet ekstraksiyon yönteminden sonra ekstraktın kurutulmasında kullanılan sodyum sülfat kullanımdan önce cam kroze içerisine sığ bir şekilde yerleştirilip üzeri hafifçe folya ile örtüldükten sonra 400 ^{0}C'de 4 saat bekletilerek saflaştırılmış ve desikatörde soğutulduktan sonra ağzı kapalı erlenmayer içerisinde saklanmıştır.

Sokshlet ekstraksiyonunda kullanılan kaynama taşları kullanımdan önce 450 ^{0}C'de 2 saat bekletilmiştir.

Çalışmada ekstraksiyon verimi surrogate ve standart geri kazanımı çalışmalarıyla tespit edilmiştir.

Analiz süresince analitlerin kaybını kontrol etmek için örneklemeden sonra fakat analizden önce PUF kartuşlara ve filtrelere PCB ve OCP bileşikleri için 10 ng/µL konsantrasyonlarındaki PCB 14, 65, 166 konjenerlerinden 10 µL, PAH

bileşikleri içinse 100 ng/µL konsantrasyonundaki Phenanthren-d_{10} ve Chrysene-d_{12} bileşiklerinden 10 µL surrogate standart olarak eklenmiştir.

Standart geri kazanımı çalışmalarında PUF plug ve filtrelere 10 ng/µL konsantrasyonundaki 6-PCB karışık standardından 10 µL, 100 ng/µL konsantrasyonundaki 16-PAH karışık standardından 10 µL ve 100 ng/µL konsantrasyonundaki 18-OCP karışık standardından 10 µL eklenmiştir.

3.2.5.2. Numune Temizleme ve Fraksiyonlama

PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin eş zamanlı olarak ekstraksiyonu ve konsantrasyonu işlemlerinde tek bir proses kullanılabilirken bu üç bileşik grubunun temizleme metodu birbirlerinden çok farklıdır. İlgilenilen analit grubu PAH'lar ise US EPA Metot 3630C (1996) aktif silika jel kullanılırken, PCB ve OCP bileşikleri için %3,3 deaktif silika jel veya aktif florosil kullanılmaktadır. Ayrıca elusyon solvent türü ve hacmi de bileşik grupları için farklıdır. Numunede girişim yapan maddelerin türüne ve seviyesine bağlı olarak silika jel (US EPA Metot 3630C, 1996), florosil (US EPA Metot 3620B, 1996), alumina (US EPA Metot 3610B, 1996), sephadex gibi sorbentler gerektiğinde temizleme için kullanılabilmektedir. Farklı grup bileşikler genellikle dedeksiyon tekniği ve ayırma verimindeki sınırlandırmalar esas alınarak farklı instrümental analizlerle tespit edilmektedir. Örneğin PAH'lar için GC/FID-MS sistemleri kullanılırken PCB ve OCP bileşikleri için GC/MS-ECD sistemleri kullanılabilmektedir.

Silika jel yada silisik asit, zayıf asidik özellikte silikadan oluşturulan bir adsorbandır. Sodyum silikat ve sülfürik asitten üretilir. Silika jel farklı polaritede ki girişim yapan bileşiklerden analitlerin ayrılması için kolon kromatografi de kullanılmaktadır. Silika jel temizleme metodu PAH, derivatize fenol bileşikleri, OCP ve PCB içeren numune ekstraktının kolon temizlemesinde kullanıldığı gibi OCP ve PCB bileşiklerinin en iyi şekilde ayrılmasını da sağlamaktadır (US EPA, 1996).

Florosil, esas özellik olarak bir magnezyum silikattır. Pestisit kalıntıları ve diğer hidrokarbonların temizlenmesi, alifatik-aromatik karışımlardan aromatik bileşikleri ayırmak gibi benzer uygulamalarda kullanılabilir. Florosil temizleme

metodu fitalat esterler, nitrosaminler, nitroaromatikler, haloeterler, anilin ve anilin türevleri, klorlu hidrokarbonlar, OCP, organofosfatlar, OPP ve PCB gibi analit gruplarını içeren numune ekstraktlarının temizlenmesi için uygulanabilir (US EPA, 1996).

Alumina, aluminyum oksidin yüksek poroz ve granüler formu olup kromatografik temizleme metotlarında üç pH aralığında (asit pH 4-5, nötr pH 6-8 ve baz pH 9-10) farklı kimyasal polaritedeki girişim yapan bileşiklerden analitleri ayırmak için kullanılabilmektedir. Alumina temizleme metodu fitalat ester ve nitrosamin içeren numune ekstraktının temizlenmesi için uygulanabilir (US EPA, 1996).

Silika jel, florosil ve alumina temizleme metotları standart kolon kromatografi tekniği yada katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanma seçenekleri ile uygulanabilmektedir. Genellikle, standart kolon kromatografi tekniklerinde adsorbanın daha fazla kısmı kullanılabilmekte ve daha fazla temizleme ve fraksiyonlama kapasitesine sahip olunmaktadır. Kartuş temizleme tekniği daha hızlı ve daha az solvent kullanımı gerektirmesine rağmen kartuşlar 1-2 g gibi az miktarda adsorban içerdiklerinden numunenin fraksiyonlanması ve analitlere olan girişimlerin elimine edilmesi için daha az etkili olmaktadır (US EPA, 1996).

Standart kolon temizleme metoduna göre kolon gerekli miktarda adsorban ile paketlenir ve analizlenecek numune kolona verilir. Analitlerin elusyonu kolon üzerinde girişim yapan analitlerin ayrılması için uygun bir solvent yada solventlerle gerçekleştirilir. Eluat konsantre edilerek analizi gerçekleştirilir (US EPA, 1996).

Kartuş temizleme metodu 1 g yada 2 g adsorban ile paketlenmiş katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanılarak gerçekleştirilir. Her bir kartuş kullanımdan önce uygun solventle yıkanır ve şartlandırılır. Numune ekstraktı kartuşa yüklenir ve uygun solvent yada solvent karışımları ile elute edilir. Toplanan fraksiyonlar konsantre edilerek GC ile analizleri gerçekleştirilir (US EPA, 1996).

Temizleme işlemlerinde yaygın olarak düşük basınçlı sıvı kromatografi (kolon kromatografi) tekniği kullanılmaktadır. Araştırma amaçlı kullanılan fraksiyonlama ve temizleme prosedürlerinin pek çoğunda EPA standart metotlarının modifikasyonları kullanılmıştır. Bu prosedürlerdeki farklılıklar solvent ve sorbent türü, sorbent aktivasyon seviyesi ve elusyon hacmi profilidir.

Bu çalışma da US EPA Metot 3630C (silica gel cleanup), US EPA Metot 3620B (florosil cleanup) ve US EPA Metot 3610B (alumina cleanup) esas alınarak geliştirilecek metot kullanılarak eş zamanlı olarak hem numune temizleme hem de PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin fraksiyonlanarak ayrılması gerçekleştirilecektir. Düşük basınçlı silika jel/alumina/florosil kromatografi tekniği kullanılarak geliştirilen ardışık elusyon fraksiyonları tekniğiyle PAH, PCB ve OCP bileşikleri gruplara ayrılacaktır. Temizleme ve fraksiyonlama aşamalarında kullanılan solvent ve sorbent tür ve miktarı, sorbent aktivasyon seviyesi ve elusyon hacmi profili optimize edilecektir.

Çalışmada kullanılan Silica gel 0,063-0,200 mm, alüminyum oksit 90 aktif, nötr 0,063-0,200 mm, Florosil 0,150-0,250 mm gözenek çaplarına sahiptir.

PCB, PAH, OCP bileşiklerinin temizleme ve fraksiyonlara ayrılması için kullanılan kolon sabit fazı sorbent türü, sorbent miktarı, sorbent aktivasyon seviyesi ve hareketli faz solvent türü, elusyon profili ve fraksiyon hacmi Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin fraksiyonlanması için kullanılan sabit faz ve hareketli fazın özellikleri

Kolon sabit fazı			Kolon hareketli fazı		
Sorbent türü	**Sorbent miktarı**	**Sorbent aktivasyon seviyesi**	**Solvent türü**	**Elusyon profili, mL**	**Elusyon hacmi, mL**
Silika jel	10 g	%0 deaktif	n-hekzan+diklorometan	10	100+40
Silika jel	10 g	%0 deaktif	n-hekzan+n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60
Silika jel	10 g	%0 deaktif	n-pentan+n-pentan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60
Alumina	10 g	%0 deaktif	n-hekzan+n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60
Florosil	10 g	%0 deaktif	n-hekzan+n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60
Silika jel	10 g	%2 deaktif	n-hekzan+n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60
Silika jel	10 g	%5 deaktif	n-hekzan+n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)	70+20+20+20	70+60

3.2.5.2.a. Sorbent maddelerin aktivasyonu-deaktivasyonu:

PCB, PAH ve OCP bileşikleri için kullanılacak silika jel, florosil ve alumina adsorbanlarının kullanımdan önce aktive edilmesi gerekmektedir. Adsorban maddeler kroze içerisine sığ bir şekilde yerleştirilip, üzeri hafifçe aluminyum folya ile örtüldükten sonra 210 ^{0}C'de 4 sa boyunca aktive edilmiştir. Aktif silika jel, florosil ve alumina desikatörde soğutulduktan sonra kullanımı süresince ağzı kapalı erlenmayer içerisinde desikatörde saklanmıştır.

Bileşiklerin fraksiyonlanması için kullanılan elusyon hacmi elusyon solvetine bağlı olduğu kadar sorbent maddenin deaktivasyon seviyesine de bağlıdır. Pek çok araştırmacı tarafından adsorbanın deaktivasyon seviyesinin temizleme ve fraksiyonlama aşamalarındaki boyutu araştırılmıştır. Bu durum verim, seçicilik ve kararlı stabilite olarak değerlendirilmiştir. Bu nedenle eş zamanlı gerçekleştirilecek

olan fraksiyonlama ve temizleme işlemlerinde kullanılan sorbentler farklı deaktivasyon (Tablo 3.3) sevileri için optimize edilmiştir.

Kullanılan sorbentlerin deaktivasyon işlemleri sorbent üzerine gerekli miktarda saf su ilave edildikten sonra homojen bir şekilde deaktivasyon için 2 sa yatay çalkalayıcıda 221 rpm hızda çalkalanmış ve kullanımdan önce dengeye gelmesi için en az 6 sa süresince bekletilmiştir. Deaktivasyonu tamamlanan sorbentler erlenmayerde ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiş ve kullanımdan önce taze olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

3.2.5.2.b. Kolon sabit fazının doldurulması:

Kolon sabit fazı ıslak doldurma tekniğine göre hazırlanmıştır. 1,5 cm çapında ve 14,5 cm uzunluğundaki cam kolon adsorban ile paketlenmeden önce tabanına yerleştirilen cam yünü 50 mL elusyon solventini takiben 50 mL aseton ile yıkanarak temizlenmiştir. n-hekzan içerisinde süspansiyon haline getirilen sorbent madde içerisinde 1 mL n-hekzan bulunan kolona hava kabarcığı oluşmayacak şekilde doldurulmuştur. Doldurma işlemi tamamlandıktan sonra 50 mL n-hekzan kolondan geçirilerek kolon şartlandırılmış ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.5.2.c. Bileşik gruplarının temizlenmesi ve fraksiyonlanması:

Çalışmada temizleme ve fraksiyonlama verimi karışık standart numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karışık standart numuneler PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin standart stok solusyonlarının karışımlarıyla hazırlanmıştır. Standart numuneler n-hekzan içerisinde 10 ng/µL konsantrasyonundaki 6-PCB karışık standardından 10 µL, 10 ng/µL konsantrasyonlarındaki PCB 14, PCB 65, PCB 166 surrogate standartlarından 10 µL, 100 ng/µL konsantrasyonundaki 16-PAH karışık

standardından 10 µL, 100 ng/µL konsantrasyonundaki Phenanthren-d_{10} ve Chrysene-d_{12} surrogate standartlarından 10 µL, 100 ng/µL konsantrasyonundaki 18-OCP karışık standardından 10 µL alınarak 1 mL olarak hazırlanmıştır. Böylelikle 0.1 ng/µL PCB, 1 ng/µL PAH ve OCP surrogate ve standart bileşikleri ihtiva eden karışık standart elde edilmiştir. 1 mL n-hekzan içerisindeki numune ekstraktı kullanıma hazır halde olan kolona verilmiş ve 1-2 mL n-hekzan ile ekstrakt viali iki defa yıkanarak transfer işlemi tamamlanmıştır.

Sorbent miktarı olarak öncelikle metotlarda kullanımı tavsiye edilen 10 g miktar kullanılmıştır. Elusyon durumunu tespit etmek ve fraksiyonlamanın tamamlanacağı solvent hacmini tespit etmek için elusyon profili 10'ar mL'lik fraksiyonlar halinde gerçekleştirilmiştir. 10 mL'lik her bir fraksiyon ayrı ayrı flasklar içerisinde toplanarak evaporatör ve nitrojen gazı kullanılarak 1 mL'ye konsantre edilmiştir. Bütün elusyonlarda akış oranı 2 mL/dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Temizleme ve fraksiyonlama işlemlerini takiben optimum kromatoğrafi şartlarında PCB ve PAH bileşiklerinin analizleri GC/MS sistemi ile OCP bileşiklerinin analizleri ise GC/µ-ECD sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Fraksiyonlama işleminin tamamlanacağı hacim kolondan PCB ve bazı OCP bileşiklerinin toplanmasının tamamlandığı ve PAH bileşiklerinin toplanmaya başladığı noktadaki hacim olarak tespit edilmiştir.

Fraksiyonlama ve temizleme işlemlerinde kullanılan metodun verimliliği, hedef bileşikler için elde edilen EE (%) değerleri ve RSD değerlerine göre kontrol edilmiştir.

3.2.5.3. Optimize Ekstraksiyon, Temizleme ve Fraksiyonlama Metodunun Birlikte Kullanımı

Optimize edilen metodun tamamının verimliliğini tespit etmek amacıyla sertifikasyonu yapılmış filtre ve PUF pluglara 10 ng/µL konsantrasyonundaki 6-PCB karışık standardı ve PCB 14, 65, 166 konjenerlerinden 10 µL, 100 ng/µL konsantrasyonundaki 16-PAH karışık standardı ve Phenanthren-d_{10} ve Chrysene-d_{12}

bileşiklerinden 10 µL ve 100 ng/µL konsantrasyonundaki 18-OCP karışık standardından 10 µL eklenmiş ve kent atmosferinde PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin tayini için optimize edilen analitik metot uygulanmıştır. Metodun verimliliği hedef bileşikler için elde edilen EE (%) değerleri ve RSD değerlerine göre değerlendirilmiştir.

3.2.5.4. Matriksin Metot Üzerine Etkisi

Atmosferde organik kirleticilerin geniş çeşidi yanı sıra birçok konvansiyonel hava kirleticileri, partikül madde ve inorganik kirleticiler mevcuttur. Matriks içerisinde bulunan maddelerin girişim etkisi numune hazırlama işleminin ekstraksiyon, temizleme ve fraksiyonlama aşamalarında vardır ve önemlidir. Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için kent atmosferi örneklenmiş filtre ve PUF pluglara standart ve surrogate bileşikler eklendikten sonra optimize edilen metot uygulanmıştır. Bunun için optimize edilen metot standart eklenmiş ve eklenmemiş filtre ve PUF pluglara eş zamanlı uygulanmıştır. Standart eklenmiş filtre ve PUF pluglardaki PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin geri kazanımı standart eklenmemiş numunede bulunan miktarlar çıkartılarak hesaplanmıştır.

Fraksiyonlama ve temizleme işlemlerinde kullanılan metodun verimliliği, hedef bileşikler için elde edilen EE (%) değerleri ve RSD değerlerine göre kontrol edilmiştir.

3.2.6. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisinin Kalibrasyonu

Fotoğrafı EK-2'de verilen yüksek hacimli hava örnekleyicisi dakikada 0,114-0,285 m^3 hava örnekleyebilmekte ve ortam havasının yüksek hacimli örneklenmesinde EPA tarafından kullanımı önerilmektedir. Örnekleme modülü (EK-3) havadan organik kirleticileri konsantre etmede kullanılacak bir filtre ve PUF

içeren örnekleme kartuşu içerir. Her bir örnekleyici yeni olduğu zaman, tamir yada bakımdan sonra, her bir örnekleme için farklı bir numune alanı kullanıldığında ve her bir örnekleme işleminde önce ve sonra mutlaka yüksek hacimli hava örnekleyici kalibratörü kullanılarak kalibre edilmelidir (EK-4).

Hava örnekleyicisinin orifis transfer standart kalibrasyonu üretici firma tarafından yapılmıştır. Kalibrasyon grafiği ve analitik sonuçlar EK-5'de verilmiştir.

Yüksek hacimli hava örnekleyicisi kullanım için götürüldüğü arazide örnekleme işleminde önce ve sonra orifis transfer standart kalibrasyonundan faydalanılarak kalibre edilmiştir. Hava akış oranı farklı Magnehelic okumalarına karşı orifiste gerçekleşen farklı basınç okumalarının "U" şeklindeki su manometresi kullanımıyla "inç" olarak ölçülmüştür. Bunun için örnekleme başlığına kalibrasyon orifisi yerleştirilmiş ve motor çalıştırılmıştır. Orifis tamamen kapatılarak sızıntı kontrolleri yapılmış ve ortam sıcaklık ve barometrik basınç değerleri ölçülerek EK-6'da verilen arazi kalibrasyon data sayfasına kaydedilmiştir. Akış kontrol valfi tamamen açık pozisyondayken örnekleyici çalıştırılmış ve Magnehelic okuma 70 inch ayarlanmış ve stabilize olması beklendikten sonra manometre okuması yapılmıştır. Bu işlem 60, 50, 40, 30, 20, 10 inch Magnehelic okumalar için tekrarlanmıştır. Okuma işlemleri tamamlandıktan sonra akış kontrol valfi tamamen açılarak Magnehelic okumanın en yüksek değeri olan 100 inch olduğu doğrulanmış ve örnekleyici kapatılmıştır. Örnekleyici kapatıldıktan sonra Magnehelic okumanın sıfır olduğu kontrol edilmiştir. Arazi kalibrasyon data sayfasına elde edilen sonuçlar kaydedilmiş ve kalibrasyon için kullanılan kartuş örnekleme başlığından çıkartılarak numune kartuşu ile değiştirilmiştir.

3.2.7. Kent Atmosfer Numunelerinde PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin İzlenmesi

Konya kent atmosfer numunelerinde PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin izlenmesi amacıyla Konya iline civar bölgelerden taşınan kirliliği, şehrin içerisinde kalan sanayiden kaynaklanan kirliliği, konutlardan kaynaklanan ve taşıtlardan

kaynaklanan kirliliği şehrin hava kalitesini en iyi şekilde temsil edecek şekilde seçilen 5 farklı noktadan alınan örneklerde izleme çalışmaları yapılmıştır. Örnekler hava kirliliğinin yoğun olduğu düşünülen hafta içi günlerde alınmıştır. Örnekler Ağustos-2006 ve Mayıs-2007 tarihleri arasında aylık olarak alınmış ve her noktadan 10 örnek alınmıştır.

3.2.7.1. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Gaz/Partikül Dağılımları

Yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki gaz ve partikül fazı arasındaki dağılımı bu bileşiklerin atmosferde parçalanmasını, uzun mesafe taşınımlarını, ıslak ve kuru depolanma olayları ile onların uzaklaştırılma oranını etkiler. Gaz ve partikül faz arasındaki dağılımı partikül maddenin özellikleri (parçacık dağılımı, organik karbon içeriği), toplam asılı madde konsantrasyonu, hava sıcaklığı ve konsantrasyon etkiler.

3.2.7.2. Partikül Madde (PM) Miktarı

TSP (total suspended particulate) madde miktarını tespit etmek için kullanımdan önce n-hekzan ile yıkanmış aluminyum folya ile üzeri hafifçe sarılı olarak 450 ^{0}C'de 5 sa süresince bekletilen ve oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutulan filtrelerin (Glass Microfibre Filters) örneklemeden önce ve sonra hassas terazi ile ağırlıkları belirlenmiştir. Örneklemeden sonraki ağırlıktan örneklemeden önceki ilk ağırlık çıkartılarak TSP miktarı tespit edilmiştir.

3.2.7.3. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Atmosfer Şartları İle Değişimleri

Örnekleme boyunca hava kirliğini etkileyen atmosfer şartlarının belirlenmesi önemli olacağından ölçüm yapılan gün ve saatler için Konya iline ait minimum,

maksimum ve ortalama sıcaklık, basınç, nisbi nem, yağış yüksekliği, rüzgar hızı ve rüzgar yönü değerleri Çevre ve Orman Bakanlığı Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü Konya Bölge Müdürlüğü'nden meteorolojik bilgi talebinde bulunularak temin edilmiştir.

Ayrıca Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 25.07.2006 tarihinden bu yana Konya'da Zafer-Fuar alanında otomatik cihaz (EK-7) ile gerçekleştirilen SO_2 ve partikül madde ölçüm sonuçları Çevre ve Orman Bakanlığı Hava Kalitesi İzleme İstasyonları Web Sitesinden ölçüm yapılan günlerde ve ölçüm yapılan saatler arasındaki saatlik ölçüm sonuçlarının ortalama değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.7.4. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Mevsimsel Değişimleri

Kirletici konsantrasyonlarının mevsimsel değişimini belirlemek amacıyla izleme çalışması tüm mevsimleri içerecek şekilde yaklaşık bir yıl süresince gerçekleştirilmiştir.

3.2.7.5. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerine Maruz Kalanlar İçin Risk Karakterizasyonu

PAH bileşikleri karbon içeren yakıt ve materyallerin tamamlanmamış yanma proseslerinden kaynaklanan en yaygın çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Bu bileşiklerin pek çoğunun mutajen ve/veya kanserojen olduğu ispatlanmış ve ortam havasındaki yaygın varlığı nedeniyle kansere neden olduğu tespit edilmiştir (Vardar, 1998). İnsanların bu bileşiklere maruz kalması ortam havasında bulunma konsantrasyonları, partikül madde büyüklüğü, gaz ve partikül fazındaki dağılımı gibi birkaç parametreye bağlıdır. Küçük partiküllerle PAH bileşiklerinin (B[a]Pyr gibi) birleştiği ve solunumla insanların bronş ve alveollerinde depolandığı yapılan çalışmalarda belgelenmiştir. B[a]Pyr ile mukayese edildiğinde toksikolojik karakterizasyonu açısından diğer PAH bileşikleri ile ilgili daha az bilgi mevcuttur.

Bu nedenle PAH bileşiklerinin solunumla ortaya çıkan sağlık riski B[a]Pyr bileşiğinin havadaki konsantrasyonu esas alınarak hesaplanabilmektedir. Atmosferik şartlara ve kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak partikül fazında bulunan PAH bileşiklerinin pek çoğu partikül çapı <2,5 μm olan ince partikülerde adsorblanmakta, depolanmakta ve uzun mesafelere taşınarak çok uzak alanları bile kirletebilmektedir.

Kanserojen PAH bileşiklerinin solunum ile ortaya çıkan potansiyel sağlık riski analiz edilen her bir PAH bileşiği için uygun toksik eşdeğer faktör (TEF) dikkate alınarak değerlendirilmektedir. B[a]Pyr PAH bileşikleri içerisinde en toksik olan bileşik olarak bilinmesine rağmen güneş ışığı altında 5,3 sa gibi çok kısa bir yarılanma ömrüne sahiptir.

Atmosferde tespit edilen PAH konsantrasyonunun kanserojenliğinin değerlendirilmesinde bir indikatör olarak kullanılan B[a]Pyr açısından PAH bileşiklerinin zarar potansiyeli tespit edilebilmektedir (Lodovoci ve ark., 2003). PAH bileşikleri için Tablo 3.4'de verilen toksik eşdeğer faktör (TEF) değerleri kullanılarak her bir bileşiğe ait $B[a]Pyr_{TEF}$ konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.4. PAH bileşikleri için TEF değerleri

Bileşik adı	**TEF değeri**
Naphthalene	-
Acenaphthalene	-
Acenaphthene	-
Fluorene	0,001
Phenanthrene	0,001
Anthracene	0,01
Fluoranthene	0,001
Pyrene	0,001
Benzo[a]anthracene	0,1
Chrysene	0,01
Benzo[b]fluoranthene	0,1
Benzo[k]fluoranthene	0,1
Benzo[a]pyrene	1
Dibenzo[a,h]anthracene,	1
Benzo[g,h,i]perylene	0,01
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,1

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatoğrafi Şartları

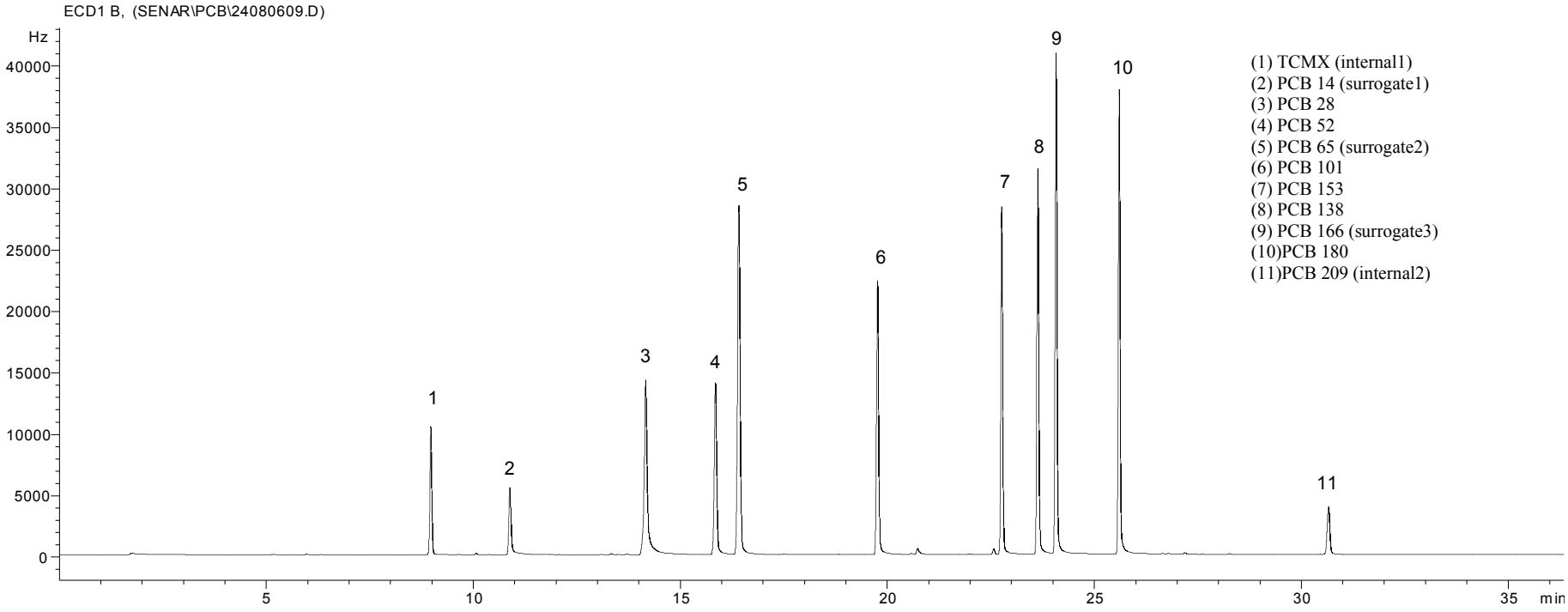
Tablo 4.1'de PCB bileşiklerinin GC/μ-ECD sisteminde analizleri için tespit edilen optimum sıcaklık programı, enjektör ve dedektör sıcaklıkları görülmektedir. Kolon olarak 320 μm iç çapında, 0.25 μm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5 kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1 mL/dakika akış hızında helyum, tamamlayıcı gaz olarak ise 47 mL/dakika akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Tablo 4.2'de çalışılan hedef bileşiklerin kolondan çıkış süreleri, Şekil 4.1'de GC/μ-ECD sisteminde elde edilen PCB bileşiklerine ait standart kromatogram görülmektedir.

Tablo 4.1. PCB bileşikleri için tespit edilen optimum GC/μ-ECD şartları

GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör			
Sıcaklık	280 ^{0}C		
Yöntem	Splitless		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		70	0
Rampa 1	30	160	0
Rampa 2	3	200	0
Rampa 3	8	280	10
Toplam süre	36,33 dak		
μ-ECD			
Sıcaklık	300 ^{0}C		

Tablo 4.2. PCB bileşikleri için optimum GC/μ-ECD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri

Peak no	**Bileşik adı**	**Kolondan çıkış süresi, dakika**
1	TCMX (internal1)	8,97
2	PCB 14 (surrogate1)	10,88
3	PCB 28	14,18
4	PCB 52	15,86
5	PCB 65 (surrogate2)	16,42
6	PCB 101	19,77
7	PCB 153	22,77
8	PCB 138	23,64
9	PCB 166 (surrogate3)	24,08
10	PCB 180	25,60
11	PCB 209 (internal2)	30,66



Şekil 4.1. Optimum GC/μ-ECD şartlarında PCB bileşikleri standart kromatoğramı (1 ng/μL, internal 01 ng/μL)

Tablo 4.3'de PCB bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları görülmektedir. Kolon olarak 250 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5MS kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1,9 mL/dakika akış hızında helyum kullanılmıştır ve sürekli akış modunda çalışılmıştır. Enjektör, fırın sıcaklık programları ve GC/MS şartları Tablo 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.3. PCB bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları

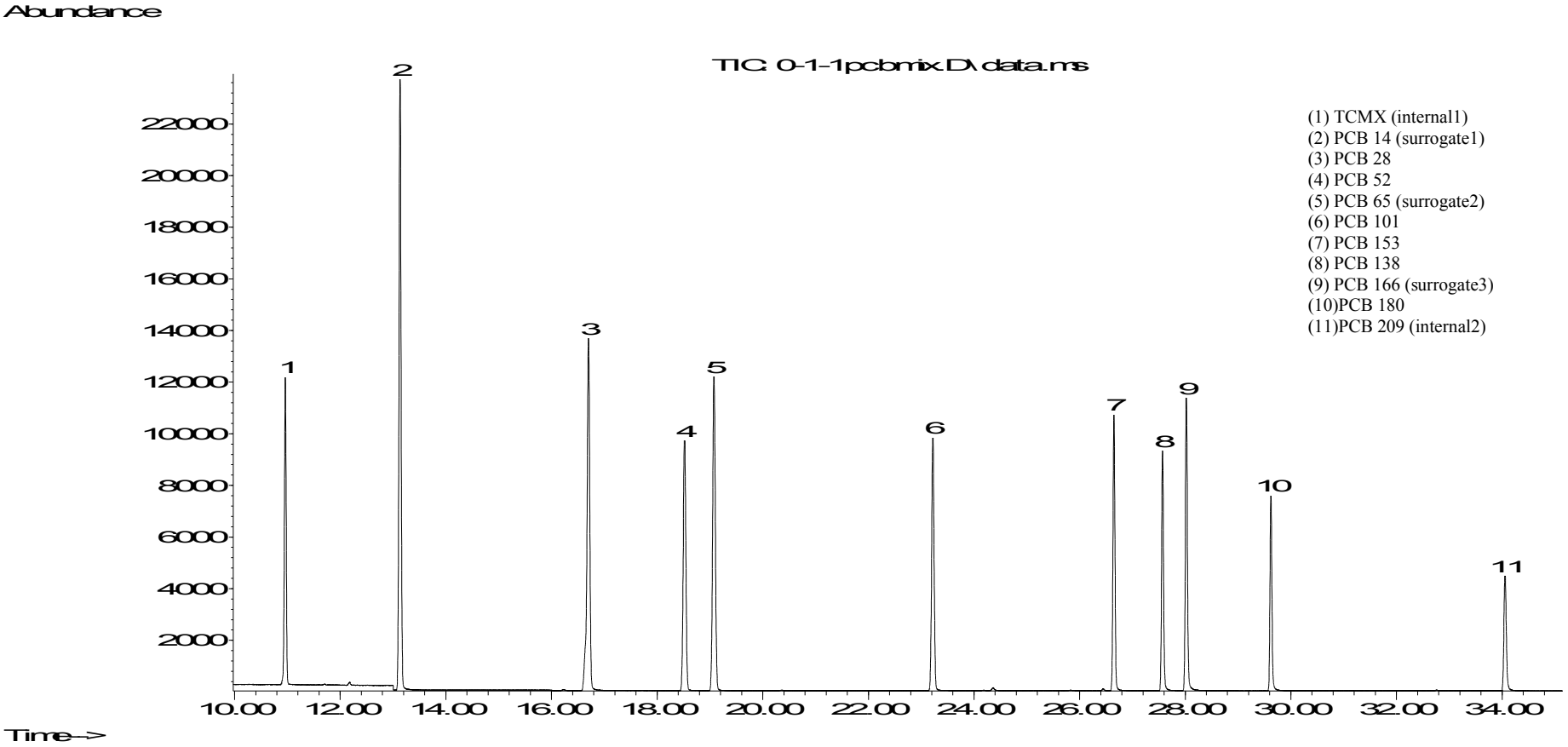
GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör	HP PTV		
Yöntem	Splitless		
Basınç	17,69 psi		
Purge akış	30,6 mL/dakika		
Purge zamanı	1 dakika		
Toplam akış	35,4 mL/dakika		
Gaz koruma	Açık		
Koruma akışı	20 mL/dakika		
Koruma zamanı	2 dakika		
Gaz	Helyum		
Enjektör			
Enjektör rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		80	0
Rampa 1	720	350	2
Rampa 2	200	80	0
Enjektör liner	Doğrudan bağlantılı, deaktive, 4-mm iç çap, Agilent no G1544-80700		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		70	2
Rampa 1	25	150	0
Rampa 2	3	200	0
Rampa 3	8	280	3
Toplam süre	41,87 dak		
Denge zamanı	1 dakika		
Fırın maks. sıcaklık	325 ^{0}C		
Enjektör	Ön		
Çıkış	MSD		
Çıkış basıncı	Vakum		
GC Enjektör			
Enjektör hacmi	1 µL		
Şırınga hacmi	10 µL		
Enjeksiyon hızı	Hızlı		
MSD	Agilent 5973 inert Marka		
Solvent gecikmesi	5 dakika		
EM voltaj	1058.8 V		
Düşük kütle	50 amu		
Yüksek kütle	550 amu		
Başlangıç	0		
Örnek alma	2		
Tune dosyası	Atune.u		
Çalışılan yöntem	SIM		

Tablo 4.4'de PCB bileşiklerinin HP-MS kolonundan çıkış süreleri, Şekil 4.2.'de ise optimum GC/MS şartlarında PCB bileşikleri standart kromatoğramı görülmektedir.

Tablo 4.4. PCB bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri

Peak no	Bileşik adı	Kolondan çıkış süresi, dakika	Ion (m/z değeri)
1	TCMX (internal1)	10,96	207, 209, 244
2	PCB 14 (surrogate1)	13,13	222, 152, 224
3	PCB 28	16,69	256, 258, 186
4	PCB 52	18,52	292, 220, 290
5	PCB 65 (surrogate2)	19,07	292, 290, 220
6	PCB 101	23,22	326, 324, 328
7	PCB 153	26,65	360, 362, 290
8	PCB 138	27,57	360, 362, 290
9	PCB 166 (surrogate3)	28,01	360, 362, 290
10	PCB 180	29,62	394, 396, 324
11	PCB 209 (internal2)	34,05	498, 500, 496

PCB, PAH ve OCP bileşikleri GC/MS çalışmaları MS SIM (Selected Ion Monitoring) modunda çalışılmıştır. SIM modu için tanımlanan m/z değerleri karışık standartların optimum GC-MS şartlarında SCAN modunda enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatoğram ve bilgisayar database (NIST kütüphanesi) verilerinden faydalanılarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Optimum GC/MS şartlarında PCB bileşikleri standart kromatoğramı (0,1 ng/µL, internal 0,1 ng/µL)

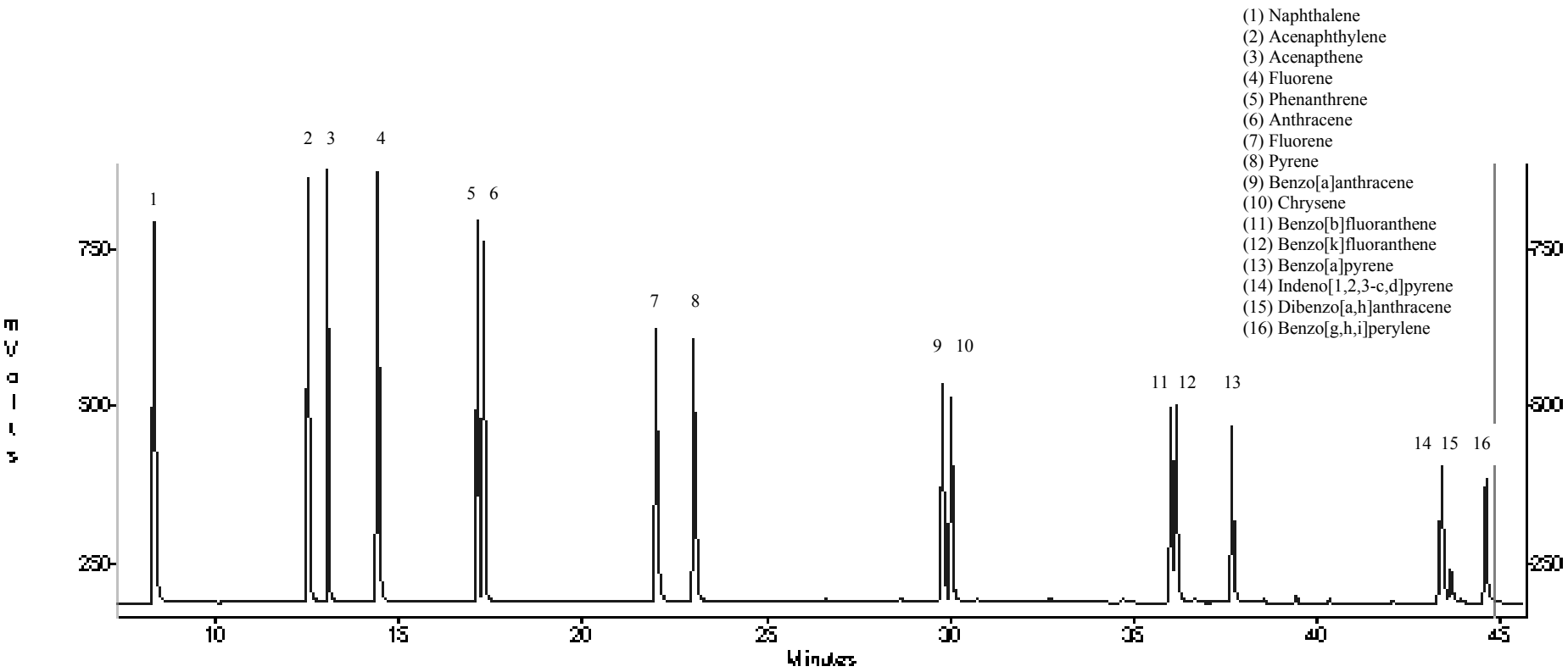
PAH bileşiklerinin GC/FID sisteminde tespitlerinde 250 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda DB-5 kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı ve tamamlayıcı gaz olarak sırasıyla 1,8 mL/dakika ve 45 mL/dakika akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Yanıcı gaz olarak hidrojen (60 kPa), yakıcı gaz olarak kuru hava (50 kPa) kullanılmıştır. Sisteme ait enjektör, dedektör, fırın sıcaklık programları Tablo 4.5'de görülmektedir. Tablo 4.6'da PAH bileşiklerinin kolondan çıkış süreleri, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'e ise kromatoğramları görülmektedir.

Tablo 4.5. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC/FID şartları

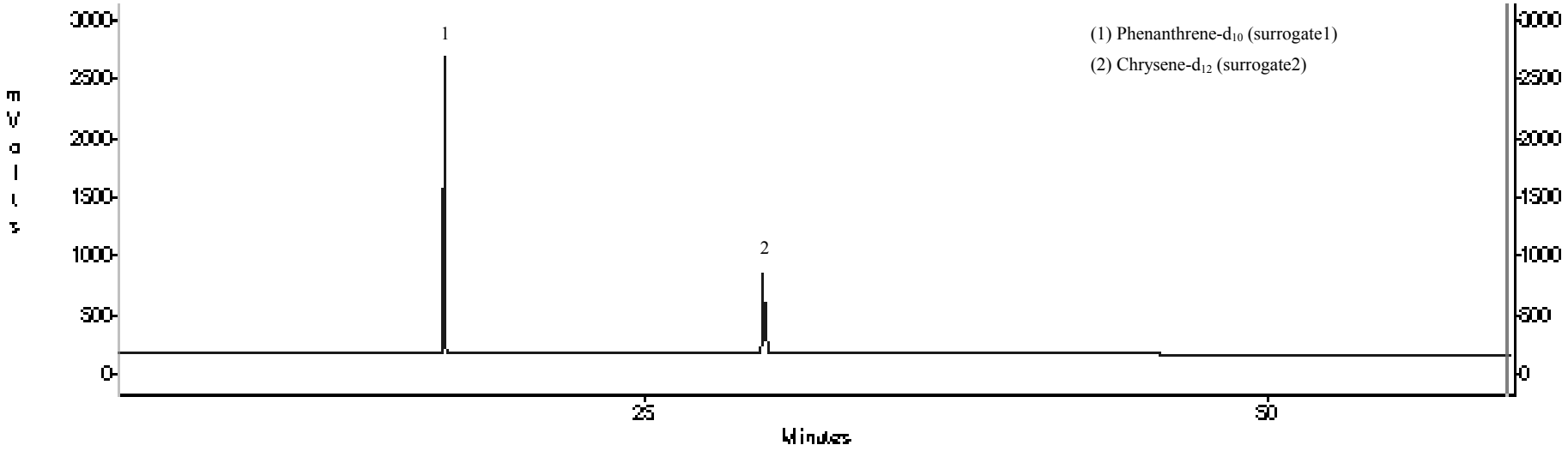
GC	GC-17A Shimadzu		
Enjektör			
Sıcaklık	280 ^{0}C		
Yöntem	Splitless		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		60	2
Rampa 1	10	200	2
Rampa 2	4	300	10
Toplam süre	53 dakika		
FID			
Sıcaklık	280 ^{0}C		

Tablo 4.6. PAH bileşikleri için optimum GC/FID şartlarında DB-5 kolonundan çıkış süreleri

Peak no	**Bileşik adı**	**Kolondan çıkış süresi, dakika**
1	Naphthalene	8,42
2	Acenaphthylene	12,64
3	Acenapthene	13,14
4	Fluorene	14,56
5	Phenanthrene	17,27
6	Anthracene	17,43
7	1,2,3,4-tetrachloronaphthalene	20,37
8	Fluorene	22,20
9	Pyrene	23,20
10	Benzo[a]anthracene	30,09
11	Chrysene	30,23
12	Benzo[b]fluoranthene	36,27
13	Benzo[k]fluoranthene	36,41
14	Benzo[a]pyrene	37,35
15	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	43,99
16	Dibenzo[a,h]anthracene	43,98
17	Benzo[g,h,i]perylene	44,96



Şekil 4.3. Optimum GC/FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatoğramı (10 ng/µL)



Şekil 4.4. Optimum GC/FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatoğramı (10 ng/µL)

Tablo 4.7'de PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları görülmektedir. Kolon olarak 250 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5MS kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2,0 mL/dakika akış hızında helyum kullanılmıştır ve sürekli akış modunda çalışılmıştır.

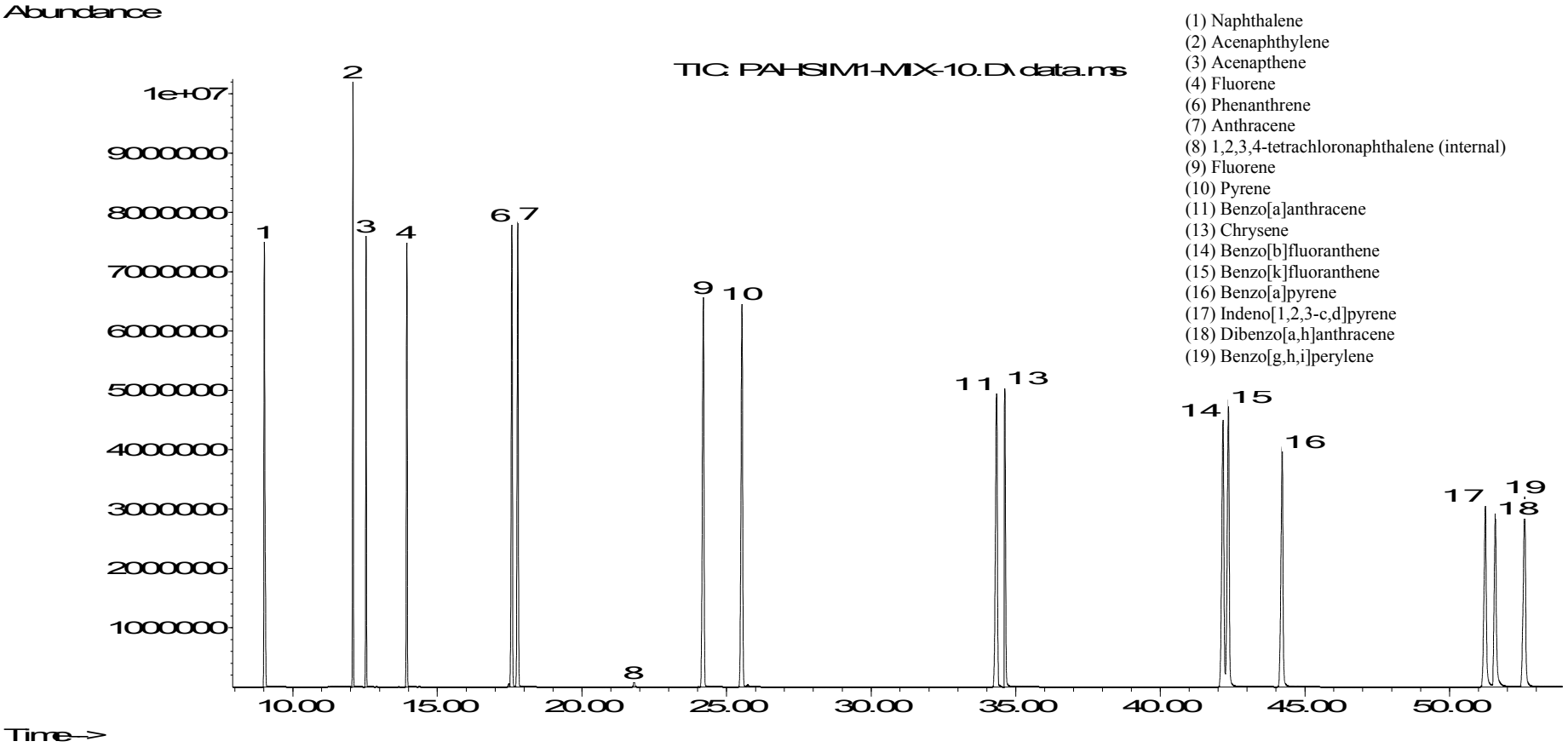
Tablo 4.7. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları

GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör	HP PTV		
Yöntem	Splitless		
Basınç	17.72 psi		
Purge akış	30,5 mL/dakika		
Purge zamanı	1 dakika		
Toplam akış	35,4 mL/dak		
Gaz koruma	Açık		
Koruma akışı	20 mL/dakika		
Koruma zamanı	2 dakika		
Gaz	Helyum		
Enjektör			
Enjektör rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		80	0
Rampa 1	720	350	2
Rampa 2	200	80	0
Enjektör liner	Doğrudan bağlantı, deaktive, 4-mm iççap, Agilent no G1544-80700		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		60	4
Rampa 1	15	160	0
Rampa 2	3	300	10
Toplam süre	67,33 dakika		
Denge zamanı	1,0 dakika		
Fırın maks. sıc.	325 ^{0}C		
Enjektör	Ön		
Çıkış	MSD		
Çıkış basıncı	Vakum		
GC Enjektör			
Enjektör hacmi	1 µL		
Şırınga hacmi	10 µL		
Enjeksiyon hızı	Hızlı		
MSD	Agilent 5973 inert marka		
Solvent gecikmesi	7 dakika		
EM voltaj	1058,8 V		
Düşük kütle	50 amu		
Yüksek kütle	550 amu		
Başlangıç	0		
Örnek alma	2		
Tune dosyası	Atune.u		
Çalışılan yöntem	SIM		

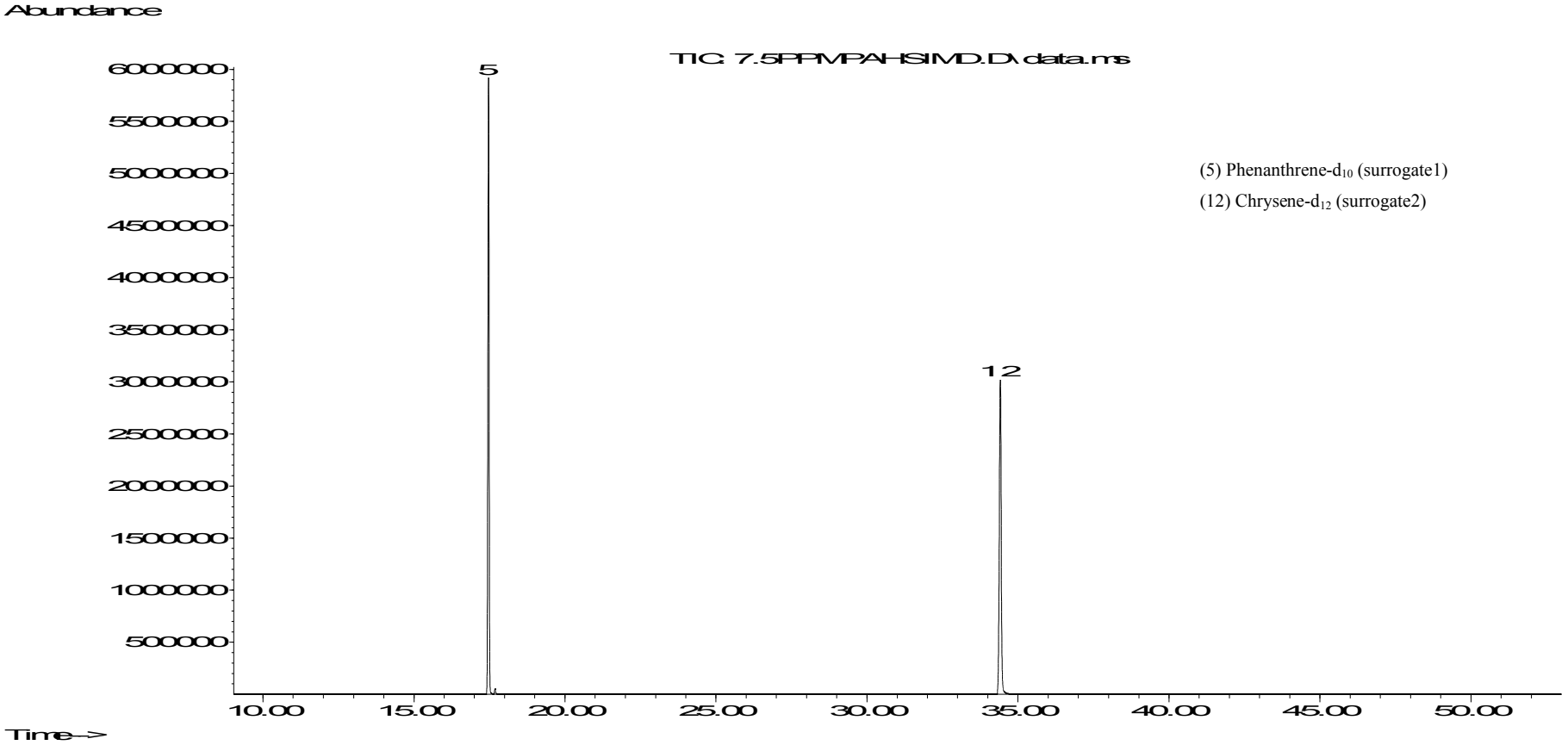
Tablo 4.8'de PAH bileşiklerinin optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da ise bileşiklere ait kromatoğramlar görülmektedir.

Tablo 4.8. PAH bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri

Peak no	Bileşik adı	Kolondan çıkış süresi, dakika	Ion (m/z değeri)
1	Naphthalene	9,07	128, 129, 127
2	Acenaphthylene	12,08	152, 153, 151
3	Acenapthene	12,53	153, 154, 152
4	Fluorene	13,94	166, 165, 167
5	Phenanthrene-d_{10} (surrogate1)	17,47	188, 187, 189
6	Phenanthrene	17,57	178, 176, 179
7	Anthracene	17,78	178, 179, 176
8	1,2,3,4-tetrachloronaphthalene (internal)	21,82	266, 264, 268
9	Fluorene	24,19	202, 203, 200
10	Pyrene	25,53	202, 203, 200
11	Benzo[a]anthracene	34,34	228, 226, 229
12	Chrysene-d_{12} (surrogate2)	34,41	240, 236, 239
13	Chrysene	34,62	228, 226, 229
14	Benzo[b]fluoranthene	42,17	252, 253, 250
15	Benzo[k]fluoranthene	42,36	252, 253, 250
16	Benzo[a]pyrene	44,22	252, 253, 250
17	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	51,25	276, 277, 274
18	Dibenzo[a,h]anthracene	51,59	278, 279, 276
19	Benzo[g,h,i]perylene	52,61	276, 277, 138



Şekil 4.5. Optimum GC/MS şartlarında PAH bileşikleri standart kromotogramı (10 ng/µL, internal 0,5 ng/µL)



Şekil 4.6. Optimum GC/MS şartlarında PAH bileşikleri standart kromotogramı (7,5 ng/µL)

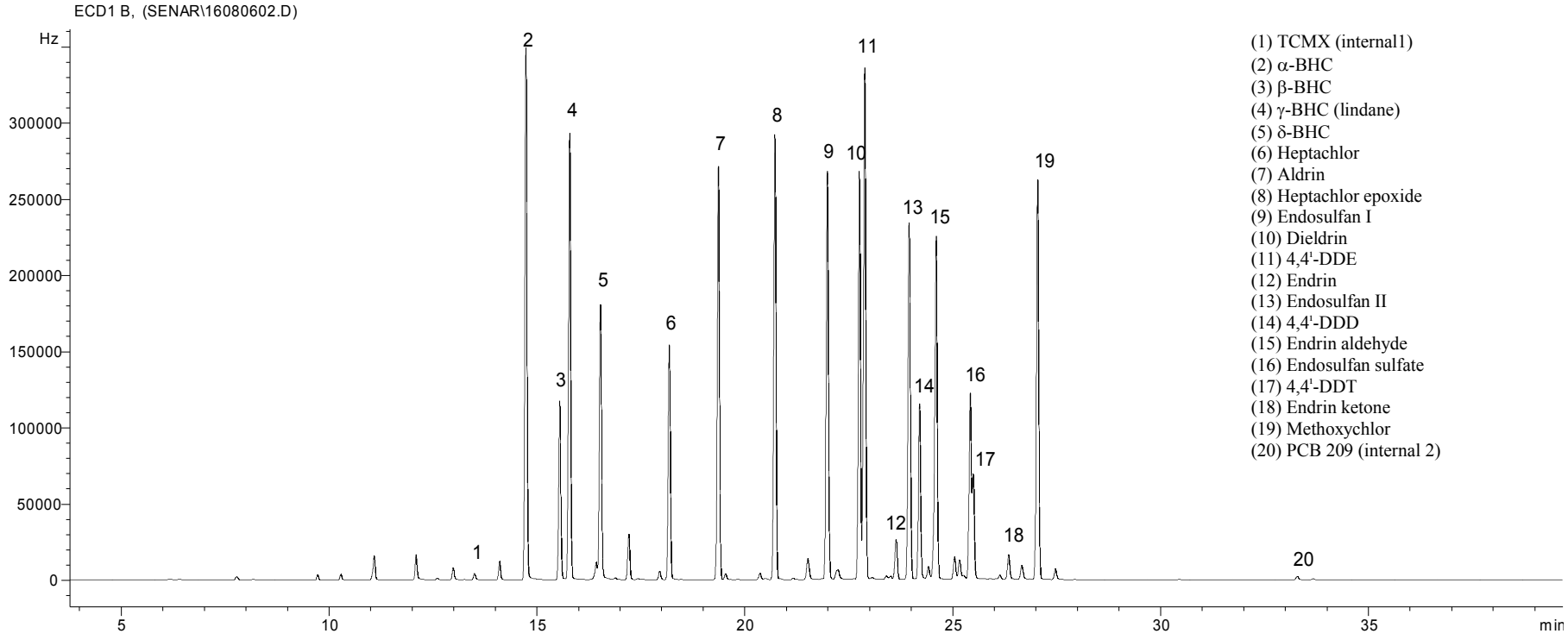
OCP bileşiklerinin GC/μ-ECD sisteminde tespitlerinde 320 μm iç çapında, 0,25 μm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5 kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 0,8 mL/dakika akış hızında helyum, tamamlayıcı gaz olarak 47 mL/dakika akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Sisteme ait enjektör, dedektör, fırın sıcaklık programları Tablo 4.9'de görülmektedir. Tablo 4.10'da OCP bileşiklerinin kolondan çıkış süreleri, Şekil 4.7'e ise kromatoğramı görülmektedir.

Tablo 4.9. OCP bileşikleri için tespit edilen optimum GC/μ-ECD şartları

GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör			
Sıcaklık	250 ^{0}C		
Yöntem	Splitless		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dak)
İlk		60	0
Rampa 1	15	160	0
Rampa 2	5	300	5
Toplam çalışma süresi	39,67 dakika		
μ-ECD			
Sıcaklık	300 ^{0}C		

Tablo 4.10. OCP bileşikleri için optimum GC/μ-ECD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri

Peak no	**Bileşik adı**	**Kolondan çıkış süresi, dakika**
1	TCMX (internal 1)	13,49
2	α-BHC	14,73
3	β-BHC	15,56
4	γ-BHC (lindane)	15,78
5	δ-BHC	16,54
6	Heptachlor	18,17
7	Aldrin	19,37
8	Heptachlor epoxide	20,72
9	Endosulfan I	21,99
10	Dieldrin	22,77
11	4,4^1-DDE	22,88
12	Endrin	23,62
13	Endosulfan II	23,95
14	4,4^1-DDD	24,23
15	Endrin aldehyde	24,60
16	Endosulfan sulfate	25,43
17	4,4^1-DDT	25,50
18	Endrin ketone	26,36
19	Methoxychlor	27,04
20	PCB 209 (internal 2)	33,29



Şekil 4.7. Optimum GC/μ-ECD şartlarında OCP bileşikleri standart kromatoğramı (10 ng/μL, internal 0,1 ng/μL)

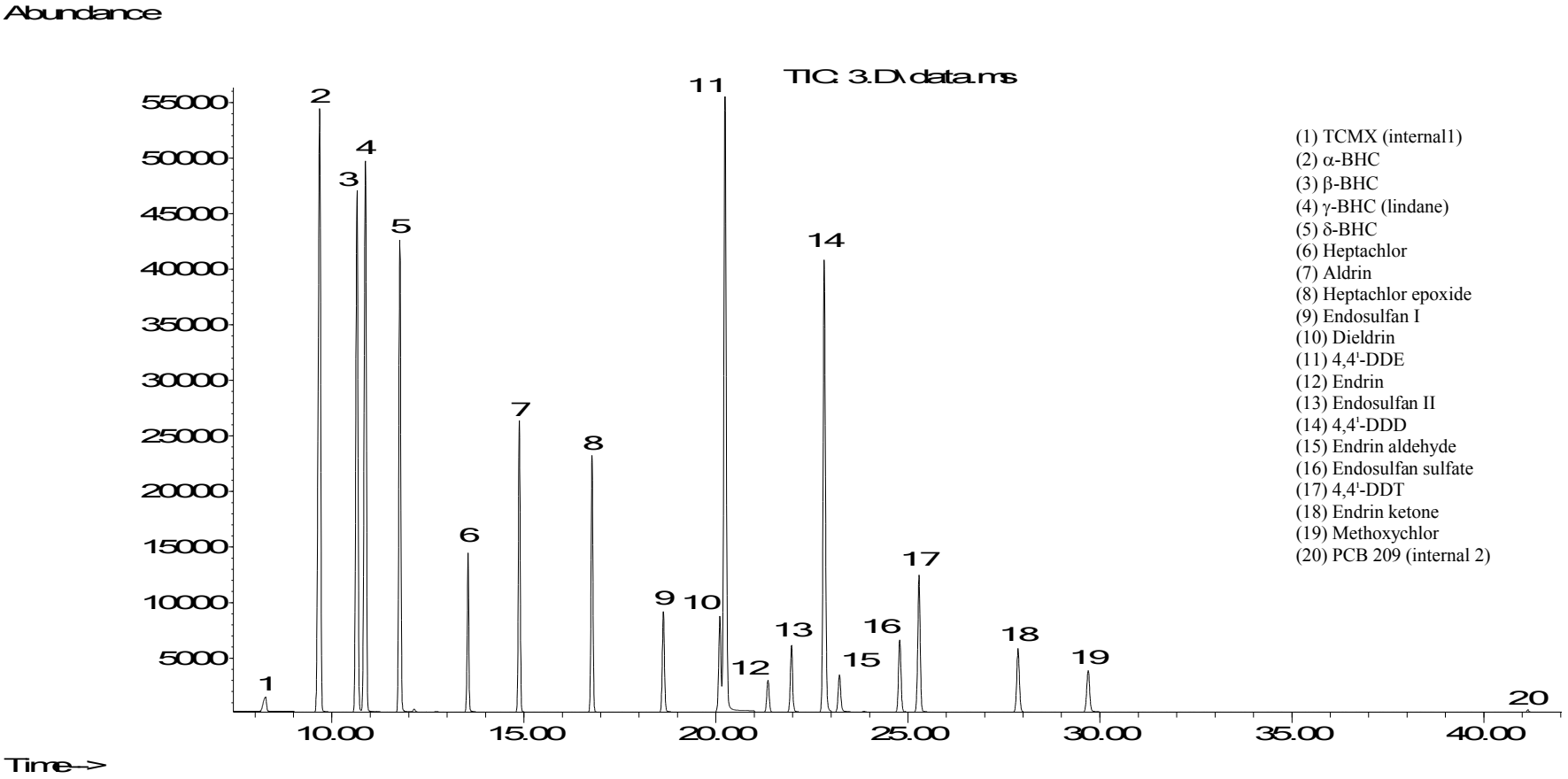
Tablo 4.11. OCP bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları

GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör	HP PTV		
Yöntem	Solvent vent		
Basınç	16,63 psi		
Vent zamanı	0 dakika		
Vent akışı	400 mL/dakika		
Vent basıncı	0 psi		
Purge akışı	30 mL/dakika		
Purge zamanı	0,5 dakika		
Toplam akış	35 mL/dakika		
Gaz koruma	On		
Koruma akışı	20 mL/dakika		
Koruma zamanı	2 dakika		
Gaz	Helyum		
Enjektör			
Enjektör rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		42	4,2
Rampa 1	200	320	2
Enjektör liner	Doğrudan bağlantı, deaktive, 4-mm iç çap, Agilent no G1544-80700		
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dakika)
İlk		40	4,2
Rampa 1	75	140	2
Rampa 2	5	200	2
Rampa 3	2	240	5
Rampa 4	15	300	5
Toplam süre	55,53 dakika		
Denge zamanı	1,0 dakika		
Fırın maks. sıcaklık	325 ^{0}C		
Enjektör	Ön		
Çıkış	MSD		
Çıkış basıncı	Vakum		
GC Enjektör			
Enjektör hacmi	1 μL		
Enjeksiyon sayısı	2 defa (12 saniye aralıkla)		
Toplam enj. hacmi	2 μL		
Şırınga hacmi	10 μL		
Plunger hızı	Hızlı		
MSD	Agilent 5973 inert Marka		
Solvent gecikmesi	3 dakika		
EM voltaj	1058,8 V		
Düşük kütle	50 amu		
Yüksek kütle	550 amu		
Başlangıç	0		
Örnek alma	2		
Tune dosyası	Atune.u		
Çalışılan yöntem	SIM		

Tablo 4.11'de OCP bileşikleri için tespit edilen optimum GC/MS şartları görülmektedir. Kolon olarak 250 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5MS kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2,1 mL/dakika akış hızında helyum kullanılmıştır ve sürekli basınç modunda çalışılmıştır. Tablo 4.12'de OCP bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri, Şekil 4.8'de ise bileşiklere ait standart kromatoğramı görülmektedir.

Tablo 4.12. OCP bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5MS kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri

Peak no	Bileşik adı	Kolondan çıkış süresi, dakika	Ion (m/z değeri)
1	TCMX (internal 1)	13,59	207, 209, 244
2	α-BHC	15,13	183, 181, 219
3	β-BHC	16,15	219, 181, 183
4	γ-BHC (lindane)	16,38	181, 183, 219
5	δ-BHC	17,31	219, 183, 181
6	Heptachlor	19,13	272, 274, 237
7	Aldrin	20,50	263, 265, 261
8	Heptachlor epoxide	22,44	353, 355, 351
9	Endosulfan I	24,33	241, 239, 195
10	Dieldrin	25,82	263, 277, 279
11	4,4ˡ-DDE	25,97	246, 318, 248
12	Endrin	27,09	263, 265, 261
13	Endosulfan II	27,71	195, 241, 237
14	4,4ˡ-DDD	28,57	235, 237, 236
15	Endrin aldehyde	28,96	345, 347, 343
16	Endosulfan sulfate	30,56	272, 274, 387
17	4,4ˡ-DDT	31,07	235, 237, 236
18	Endrin ketone	33,66	317, 315, 319
19	Methoxychlor	35,51	227, 228, 238
20	PCB 209 (internal 2)	48,78	498, 214, 500



Şekil 4.8. Optimum GC/MS şartlarında OCP bileşikleri standart kromotogramı (10 ng/µL, internal 0,1 ng/µL)

4.2. PAH, PCB ve OCP Bileşikleri İçin GC/FID, GC/μ-ECD ve GC/MS Sistemlerine Ait Analitik Parametreler

Tablo 4.13'de PCB bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirliğine ait sonuçlar görülmektedir. PCB bileşiklerinin GC/MS sistemi için LOD ve LOQ değerleri 0,1 ng/μL konsantrasyonundaki standart çözeltinin optimum GC/MS şartlarındaki SCAN modunda enjeksiyonu sonucunda elde edilen her bileşiğe ait S/N oranı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tablodaki değerlerden de görüldüğü gibi her bir bileşiğe ait LOD değerleri 0,0145-0,1238 pg/μL aralığında değişirken, LOQ değerleri ise 0,0485-0,4126 pg/μL arasında değişmektedir.

0,001, 0,01, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ng/μL konsantrasyonlarında hazırlanan standart çözeltiler için internal standart 7 nokta kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve MS'in PCB bileşiklerinin konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı değerleri belirlenmiştir. Bu değerler tüm PCB konjenerleri için 0,001-0,80 ng/μL olarak tespit edilmiştir. İnternal standart olarak PCB209 ve tetrachloro-m-xylene kullanılmıştır.

Bileşiklere ait lineer aralık konsantrasyonlarında elde edilen regrasyon katsayısı değerleri Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 0,9996-0,9999 aralığında değişmektedir.

PCB bileşiklerinin MS dedektöründe tekrarlanabilirlik değerleri 0,01 ng/μL konsantrasyonundaki standart çözeltinin 5 enjeksiyonu sonucunda elde edilen MS cevaplarının %RSD değerleri alınarak hesaplanmıştır. Tabloda görüldüğü gibi bu değerler %0,85-3,53 aralığında değişmektedir. PCB bileşikleri için metodun kabul edilebilirliği bu değerin %20'den küçük olmasıyla sağlanabilir (US EPA, 1999). Bizim elde ettiğimiz sonuç analizimizin kesinliğinin olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.13. PCB bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik

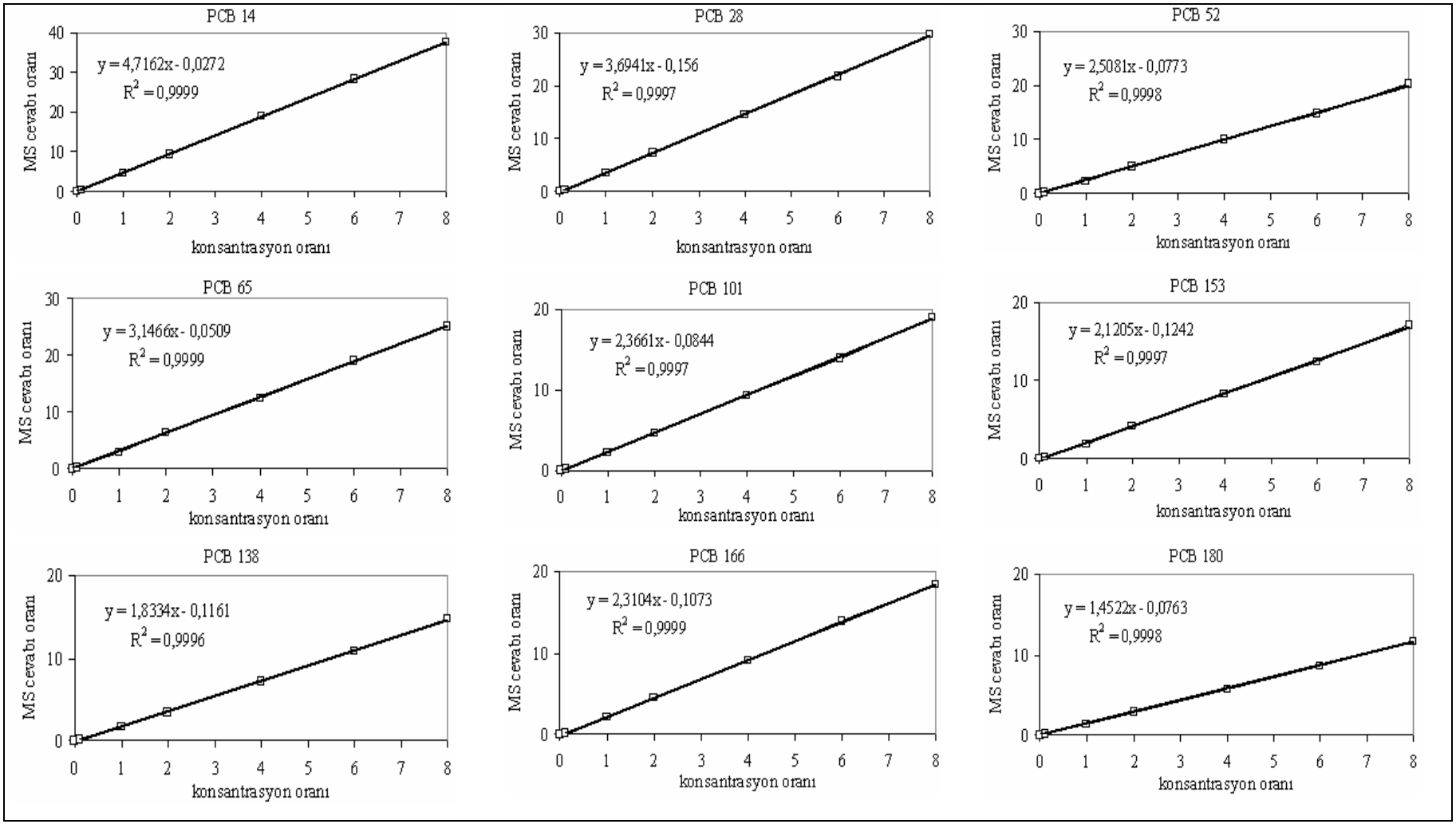
Bileşik adı	GC/MS					GC/μ-ECD				
	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD
	pg/μL		ng/μL		%	pg/μL		ng/μL		%
TCMX	0,1077	0,3590	-	-	0,85	0,1866	0,6289	-	-	1,43
PCB 14	0,0320	0,1067	0,001-0,80	0,9999	3,53	2,4115	8,0385	0,001-1,00	0,9993	1,28
PCB 28	0,0208	0,0693	0,001-0,80	0,9997	1,84	0,3453	1,1511	0,001-1,00	0,9995	0,70
PCB 52	0,0260	0,0870	0,001-0,80	0,9998	1,66	0,3626	1,2887	0,001-1,00	0,9994	0,61
PCB 65	0,0265	0,0885	0,001-0,80	0,9999	2,20	0,1811	0,6039	0,001-1,00	0,9995	0,75
PCB 101	0,0295	0,0984	0,001-0,80	0,9997	2,11	0,2752	0,9175	0,001-1,00	0,9994	0,76
PCB 153	0,0145	0,0485	0,001-0,80	0,9997	1,33	0,7637	2,5458	0,001-1,00	0,9992	1,26
PCB 138	0,0260	0,0864	0,001-0,80	0,9996	2,77	0,6382	2,1276	0,001-1,00	0,9991	1,68
PCB 166	0,0354	0,1181	0,001-0,80	0,9999	2,29	0,5253	1,7510	0,001-1,00	0,9990	1,98
PCB 180	0,0270	0,0901	0,001-0,80	0,9998	1,21	0,2584	0,8614	0,001-1,00	0,9991	2,45
PCB 209	0,1238	0,4126	-	-	2,61	0,6643	2,2143	-	-	2,86

PCB bileşiklerinin GC/μ-ECD sistemi için LOD değeri 0,1811-2,4115 pg/μL, LOQ değeri ise 0,6039-8,0385 pg/μL arasında değişmektedir. 0,001, 0,01, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 ng/μL konsantrasyonlarında hazırlanan standart çözeltiler için 8 nokta kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve μ-ECD'nin PCB konjenerlerine karşı doğrusal cevap aralığı 0,001-1,0 ng/μL olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.10'da μ-ECD'nin PCB konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı kalibrasyon eğrileri ve regrasyon katsayıları görülmektedir. R^2 0,9990-0,9995 aralığında değişmektedir. RSD değerlerine bakıldığında %0,61-2,86 aralığında tespit edilmiştir.

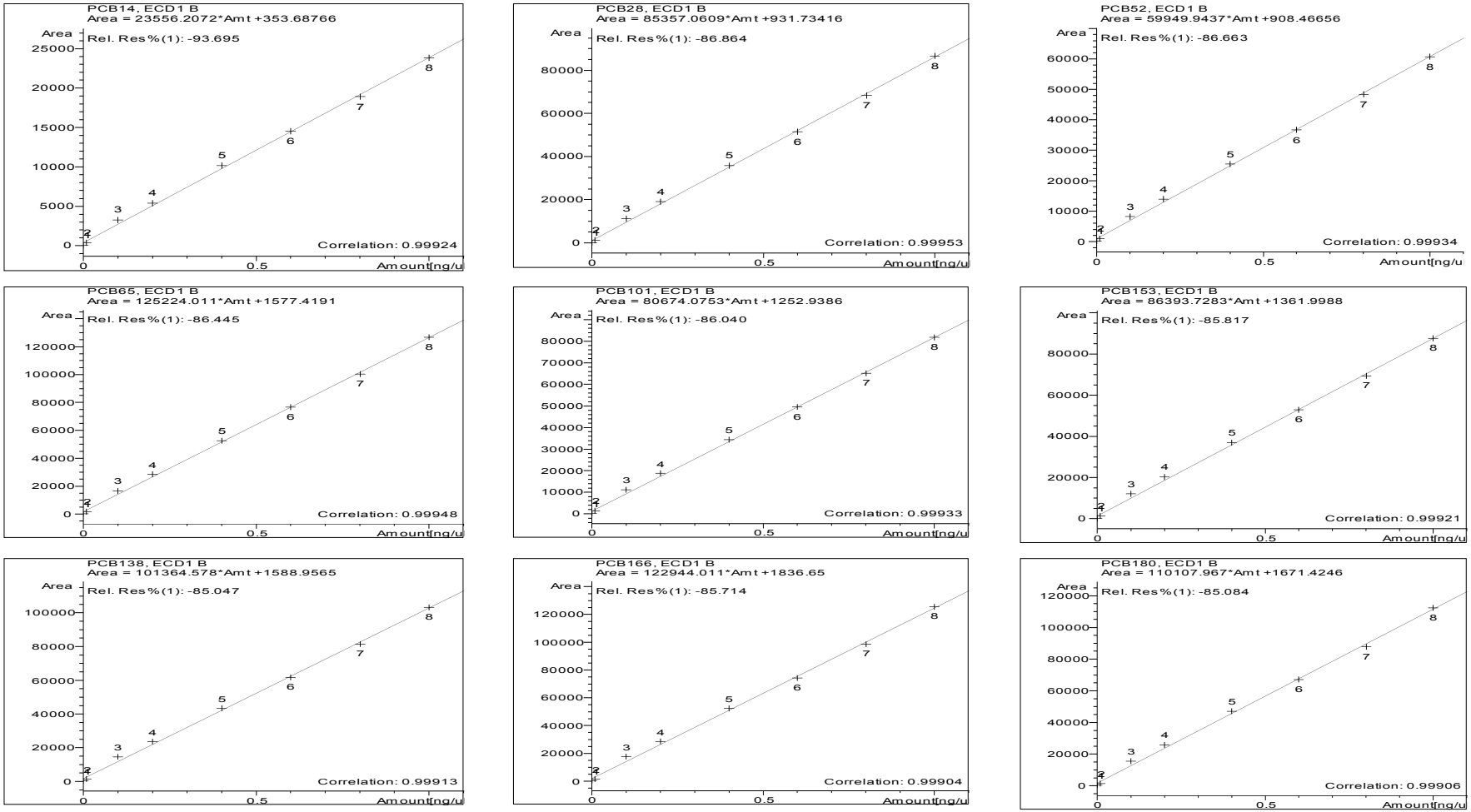
Alonso ve ark. (2001) yapmış oldukları ortam havasında poliklorlu bifenillerin ölçümü için kromatografik metot optimizasyonu çalışmasında çalışmada incelenen bileşiklerinde içinde olduğu 12 PCB konjeneri için GC/MS sisteminde SIM modunda doğrusal cevap aralığı 0,005-0,15 ng/μL, regrasyon katsayısı 0,9950-0,9990 aralığında, tekrarlanabilirlik %2,3-27 aralığında, minimum tespit edilebilen konsantrasyon 0,2-4,1 pg/μL, cihaza ait dedeksiyon limiti 0,16-5,0 pg/μL olarak tespit edilmiştir. GC/ECD sistemi için tespit edilen analitik parametreler ise doğrusal cevap aralığı 0,005-0,1 ng/μL, regrasyon katsayısı, 0,9945-1,0000 aralığında, tekrarlanabilirlik %2,4-15 aralığında, minimum tespit edilebilen konsantrasyon 1,2-6,0 pg/μL olarak tespit edilmiştir. Yeo ve ark., (2003; 2004) yapmış oldukları çalışmada kalibrasyon standartlarının lineerliği regrasyan analizleri ile hesaplanmış ve 22 PCB bileşiği için GC/MS sisteminde regrasyon katsayısı 0,9917 ile 1,0000 aralığında tespit edilmiştir. Jaouen-Madoulet ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada 20 PCB bileşiği için GC/ECD sisteminde lineer aralığı 0,9-540 pg/μL aralığında tüm bileşikler için regrasyon katsayısını 0,99'un üzerinde tespit etmişlerdir. LOD değerleri 0,2-2,65 pg/μL aralığında iken LOQ değerleri 0,67-8,84 aralığında bulunmuştur.

PCB bileşiklerinin hem GC/MS sisteminde hem de GC/μ-ECD sisteminde elde edilen LOD, LOQ, RSD değerleri yapılan çalışmalarda benzer sistemlerde elde edilen değerlerden daha düşüktür. Yine yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında bizim her iki sistemde de elde ettiğimiz doğrusal cevap aralığımız daha geniş ve regrasyon katsayısı değerlerimiz daha yüksektir. Benzer sistemler kullanılmasına rağmen farklı dedeksiyon limitlerinin elde edilmesi cihazlarda bulunan dedektörün hassasiyetine ve kullanılan gazların saflığına bağlı olarak değişmektedir.

GC/MS ve GC/μ-ECD sistemlerinde PCB bileşikleri için elde ettiğimiz analitik parametre sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında GC/MS sisteminde elde edilen kesinlik ve regrasyon katsayısı değerlerinin yüksek olduğu, cihaza ait LOD ve LOQ değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle PCB bileşiklerinin kantitasyon işlemlerinde GC/MS sistemi kullanılmıştır. Alonso ve ark. (2001)'nın yaptıkları çalışmada da bizim elde ettiğimize benzer sonuçlar elde ettikleri görülmektedir.



Şekil 4.9. MS'in PCB konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı



Şekil 4.10. μ-ECD'nin PCB konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı

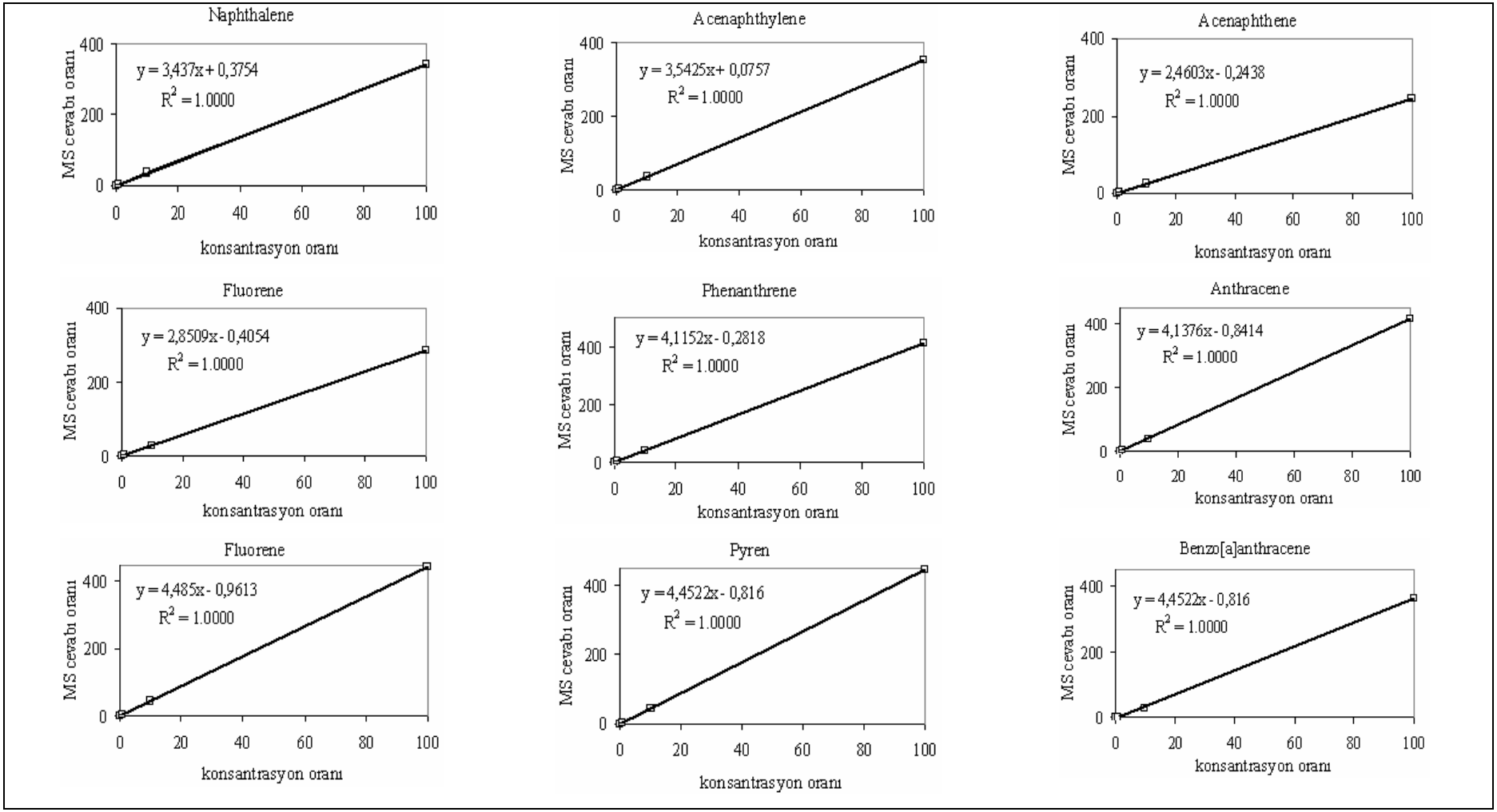
Tablo 4.14'de PAH bileşikleri için GC/MS ve GC/FID sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, %RSD analitik parametre değerleri verilmiştir. PAH bileşiklerinin GC/MS sistemi için LOD ve LOQ değerleri 10 ng/µL konsantrasyonundaki standart çözeltinin optimum GC/MS şartlarındaki SCAN modunda enjeksiyonu sonucunda elde edilen her bileşiğe ait S/N oranı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tablodaki değerlerden de görüldüğü gibi her bir bileşiğe ait LOD değerleri 0,0088-0,7 pg/µL aralığında değişirken, LOQ değerleri 0,0296-62,4 pg/µL arasında değişmektedir.

Kalibrasyon tekniği olarak 0,01, 0,1, 1,0, 5,0, 10 ng/µL konsantrasyonlarında hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak internal standart çoklu nokta kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. İnternal standart olarak 1,2,3,4-tcnap kullanılmıştır. Bileşikler analit ve internal standart response değerlerinin oranı kullanılarak kantifiye edilmiştir. MS dedektörünün PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığını tespit etmek için farklı konsantrasyon seviyelerinde standart solusyonlar hazırlanmış ve enjekte edilmiştir. Şekil 4.11'de MS'in PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı, Tablo 4.14'de ise elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Çalışmada incelenen 16-EPA PAH bileşiği ve P-d_{10} ve Chrys-d_{12} surrogate bileşikleri için doğrusal cevap aralığı 0,01-10 ng/µL konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir. Bileşiklere ait lineer aralık konsantrasyonlarında elde edilen kalibrasyon eğrisinin regrasyon katsayısı değerleri Şekil 4.11'de görüldüğü gibi hedef bileşikler için 0,9972-1,0000 aralığında değişirken, surrogate bileşikler içinse 0,9943 ve 0,9995 olarak tespit edilmiştir.

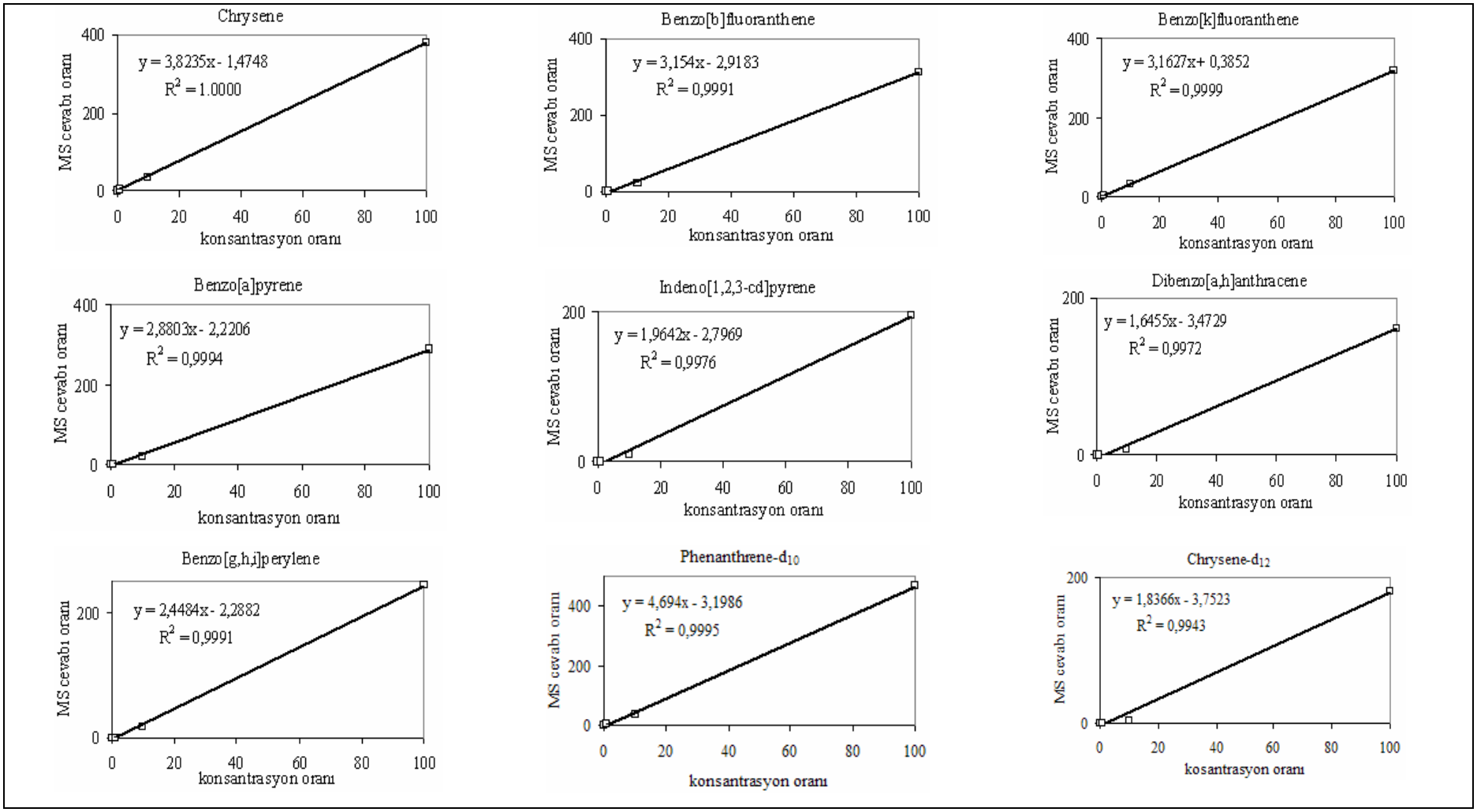
Bütün hedef bileşikler ve surrogate bileşikler için MS dedektöründe tekrarlanabilirlik değerleri %RSD değerinin 30'a eşit veya bu değerden daha küçük olması ile sağlanabilmektedir (US EPA, 1999). 0,1 ng/µL konsantrasyonundaki standart çözeltinin 5 enjeksiyonu sonucunda elde edilen MS cevaplarının %RSD değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler tablodan da görüldüğü gibi çalışmada incelenen bileşikler için 0,46-9,74 aralığında değişmektedir. Bu sonuç bize ölçüm sonuçlarımızın teknik olarak kabul edilebilir değerleri sağladığını göstermektedir.

Tablo 4.14. PAH bileşikleri için GC/MS ve GC/FID sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik

Bileşik adı	GC/MS					GC/FID				
	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD
	pg/µL		ng/µL		%	ng/µL		ng/µL		%
Nap	0,0198	0,0661	0,01-10	1,0000	2,77	0,0691	0,2303	0,03-10	0,9998	1,17
Acy	0,2336	0,7786	0,01-10	1,0000	1,75	0,0613	0,2044	0,03-10	1,0000	1,03
Ace	1,3060	4,3560	0,01-10	1,0000	1,63	0,1376	0,4587	0,03-10	0,9999	2,26
F	0,3281	1,0930	0,01-10	1,0000	1,73	0,0644	0,2147	0,03-10	0,9998	1,10
P-d_{10}	0,0088	0,0296	0,01-10	0,9995	2,57	0,0476	0,1587	0,03-10	0,9998	0,84
P	1,0650	3,5510	0,01-10	1,0000	1,73	0,0687	0,2291	0,03-10	0,9998	1,25
A	4,3810	14,600	0,01-10	1,0000	2,10	0,0925	0,3085	0,03-10	0,9998	1,52
1,2,3,4-tcnap	2,4740	8,2480	-	-	1,56	-	-	-	-	8,97
Fluor	0,8997	2,9990	0,01-10	1,0000	1,97	0,0874	0,2916	0,03-10	0,9998	1,53
Pyr	0,1546	0,5155	0,01-10	1,0000	2,17	0,1355	0,4518	0,03-10	0,9999	2,39
B[a]A	0,2904	0,9680	0,01-10	1,0000	2,10	0,0739	0,2466	0,03-10	0,9979	1,56
Chrys-d_{12}	0,1378	0,4595	0,01-10	0,9943	9,74	0,2329	0,7766	0,05-10	0,9952	5,67
Chrys	8,4360	28,100	0,01-10	1,0000	2,50	0,1150	0,3833	0,03-10	0,9994	2,12
B[b]F	0,7757	2,5850	0,01-10	0,9991	0,80	0,0503	0,1677	0,03-10	0,9978	1,12
B[k]F	18,700	62,400	0,01-10	0,9999	1,77	0,1008	0,3360	0,03-10	0,9989	2,03
B[a]Pyr	0,7203	2,4010	0,01-10	0,9994	1,47	0,0971	0,3239	0,03-10	0,9951	2,23
Ipyr	0,3512	1,1700	0,01-10	0,9976	0,46	0,0963	0,3211	0,03-10	0,9941	2,53
D[ah]A	5,8690	19,500	0,01-10	0,9972	2,20	1,0078	3,3594	0,05-10	0,9695	8,88
Bper	7,4320	24,700	0,01-10	0,9991	1,26	0,1448	0,4827	0,03-10	0,9979	3,32



Şekil 4.11. MS'in PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı



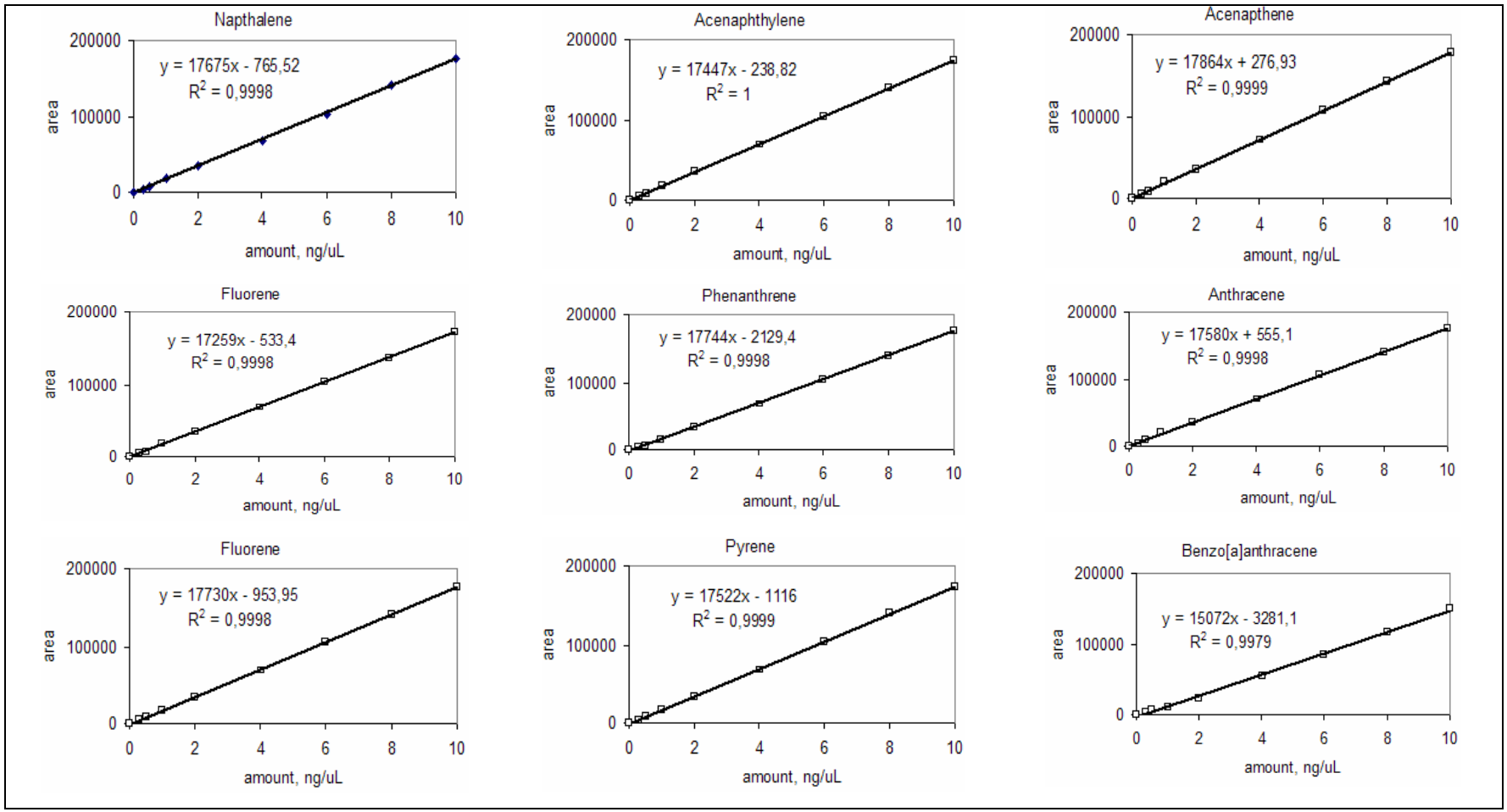
Şekil 4.11. MS'in PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı devamı

GC-FID sisteminde 0,03, 0,05, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ng/µL konsantrasyonlarında hazırlanan standart çözeltiler için 8 nokta kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve FID'nin PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı değerleri belirlenmiştir. Bu değerler D[a,h]A bileşiği için 0,05-10 ng/µL, diğer PAH bileşikleri içinse 0,03-10 ng/µL olarak tespit edilmiştir. Bileşiklere ait lineer aralık konsantrasyonlarında elde edilen R^2 değerleri Şekil 12'de görüldüğü gibi 0,9695-1,0000 aralığında değişmektedir. Tablo 4.14'de yer alan RSD değerlerine bakıldığında %1,03 ile %8,88 aralığında elde edildiği görülmektedir. PAH bileşiklerinin GC/FID sistemi için LOD değeri 0,0503-1,0078 ng/µL, LOQ değeri ise 0,1677-3,3594 ng/µL arasında değişmektedir.

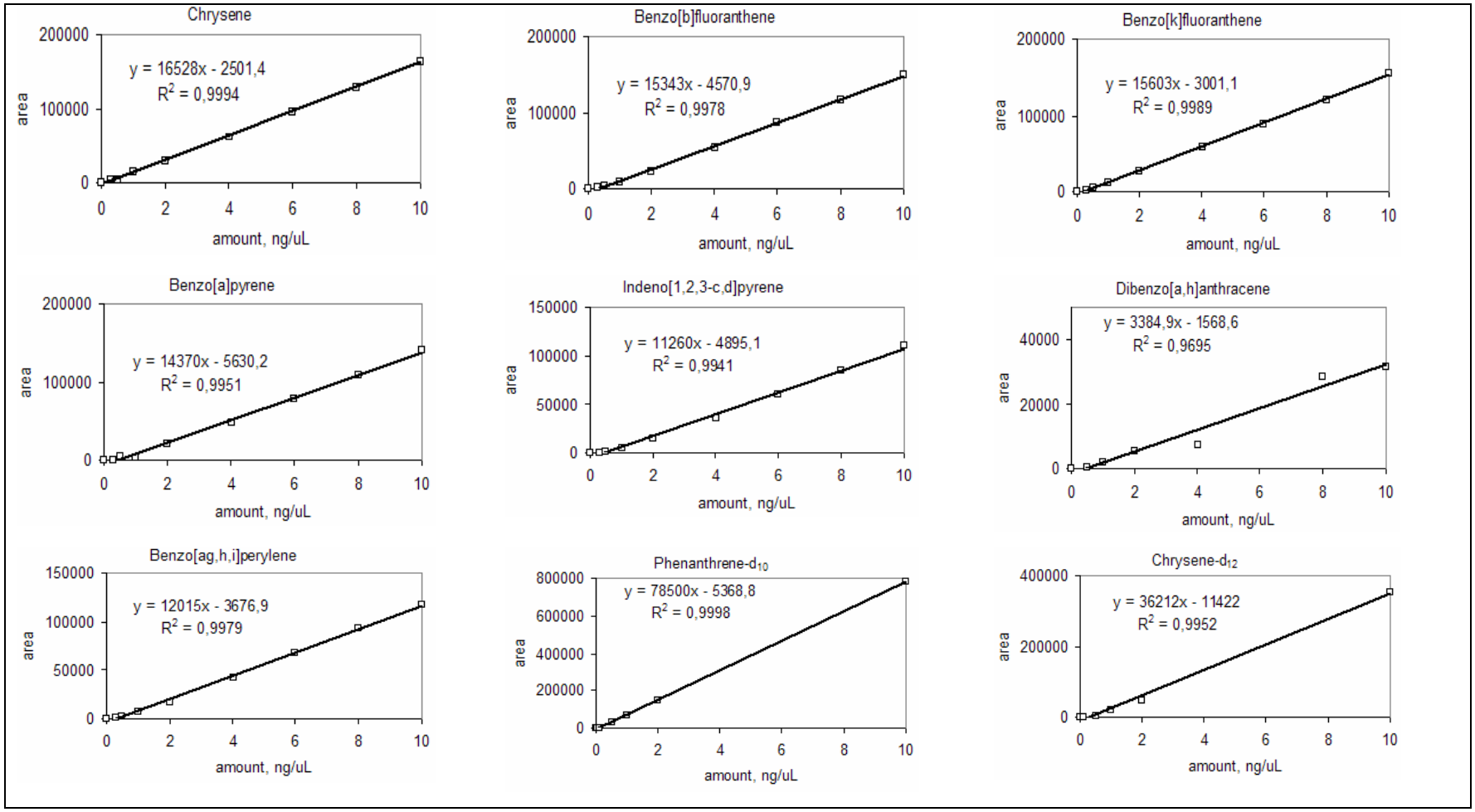
GC/MS ve GC/FID sistemlerinde PCB bileşikleri için elde ettiğimiz analitik parametre sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında GC/MS sisteminde elde edilen kesinlik ve regrasyon katsayısı değerlerinin yüksek olduğu, bileşiklerin doğrusal cevap aralığında MS'in daha düşük konsantrasyonlara cevap verebildiği, cihazlara ait LOD ve LOQ değerleri mukayese edildiğinde ise MS için dedeksiyon ve kantifikasyon limiti değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle PAH bileşiklerinin kantitasyon işlemlerinde GC/MS sistemi kullanılmıştır.

PAH miktarlarının kantifikasyonu S/N oranı 20 kullanılarak hesaplanmış ve çalışmada incelenen 14 PAH bileşiği için GC/MS sisteminde 0,015-0,24 ng aralığında tespit edilmiştir (Odabaşı ve ark., 1999; Sofuoğlu ve ark., 2001; Vardar ve ark., 2004). Jaouen-Madoulet ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada 14-PAH bileşiği için GC/MS sisteminde lineer aralık değeri 0,1-1 ng/µL iken GC/FID sisteminde 2-40 ng/µL olarak tespit etmişleridir. Tüm bileşikler için doğrusal cevap aralığında regrasyon katsayısı değerleri 0,99'un üzerinde bulunmuştur. GC/MS sisteminde LOD değeri 0,05-0,19 ng/µL aralığında iken, GC/FID sisteminde 0,9-2,47 ng/µL olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak LOQ değerleri LOD değerlerinin 3,33 katı alınarak hesaplanmış ve GC/MS sistemi için 0,17-0,62 ng/µL aralığında bulunurken, GC/FID sisteminde 3-8,25 ng/µL aralığında tespit edilmiştir.

Bizim elde ettiğimiz sonuçlar benzer şekilde yapılan diğer çalışmalarda elde edilen LOD ve LOQ değerleri ile mukayese edildiğinde ise bizim elde ettiğimiz sınırların daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. FID'nin PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı



Şekil 4.12. FID'nin PAH konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı devamı

Tablo 4.15'de OCP bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik analitik parametre değerleri görülmektedir. OCP bileşiklerinin GC/MS sistemi için LOD ve LOQ değerleri 0,1 ng/μL konsantrasyonundaki standart çözeltinin optimum GC-MS şartlarındaki enjeksiyonu sonucunda elde edilen her bileşiğe ait S/N oranı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tablodaki değerlerden de görüldüğü gibi her bir bileşiğe ait LOD değerleri 2,3194 pg/μL ile 0,0585 ng/μL aralığında, LOQ değerleri ise 7,7315 pg/μL ile 0,1953 ng/μL arasında değişmektedir.

0,03-6,0 ng/μL doğrusal cevap aralığında tespit edilen regrasyon katsayısı değerleri 0,9927-0,9997 aralığında değişmektedir. 0,03, 0,05, 0,1, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 ng/μL konsantrasyonlarının kullanıldığı kalibrasyon eğrisinde internal standart olarak PCB 209 ve tetrachloro-m-xylene kullanılmıştır.

OCP bileşiklerinin MS dedektöründe tekrarlanabilirlik değerleri 0,01 ng/μL konsantrasyonundaki standart çözeltinin 5 enjeksiyonu sonucunda elde edilen MS cevaplarının %RSD değerleri alınarak hesaplanmıştır. Tabloda görüldüğü gibi bu değerler %0,85-13,63 aralığında değişmektedir. OCP bileşikleri için metodun kabul edilebilirliği bu değerin %20'den küçük olmasıyla sağlanabilir (US EPA, 1999). Bizim elde ettiğimiz sonuç analizimizin kesinliğinin olduğunu göstermektedir.

GC/μ-ECD sisteminde elde edilen LOD değerleri 0,2296 pg/μL ile 0,0134 ng/μL, LOQ değerleri ise 2,2964 pg/μL ile 0,0447 ng/μL aralığında değişmektedir. doğrusal cevap aralığı tüm bileşikler için 0,01-10,0 ng/μL aralığında elde edilmiştir. Doğrusal cevap aralığında elde edilen R^2 değerleri ise 0,9900-0,9998 arasında değişmektedir. %RSD değerleri 1,66-9,09 arasındadır.

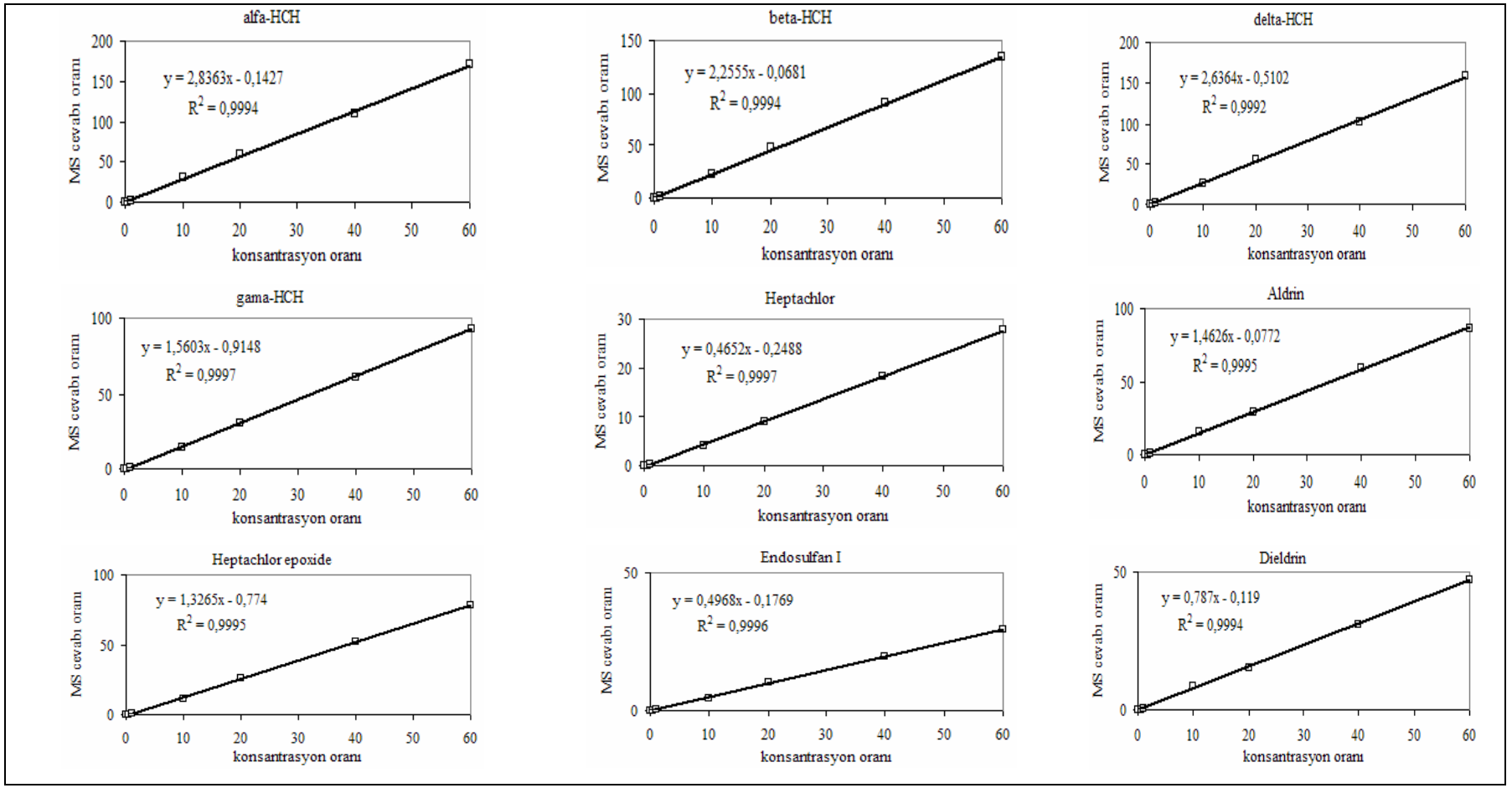
GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen analitik parametreler birbiri ile karşılaştırıldığında GC/μ-ECD sistemi ile elde edilen LOD ve LOQ değerlerinin daha düşük ve doğrusal cevap aralığının daha geniş olduğu görülmektedir. Bu nedenle OCP bileşiklerinin kantifikasyonu için GC/μ-ECD sistemi kullanılmıştır.

Tablo 4.15. OCP bileşikleri için GC/MS ve GC/μ-ECD sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, tekrarlanabilirlik

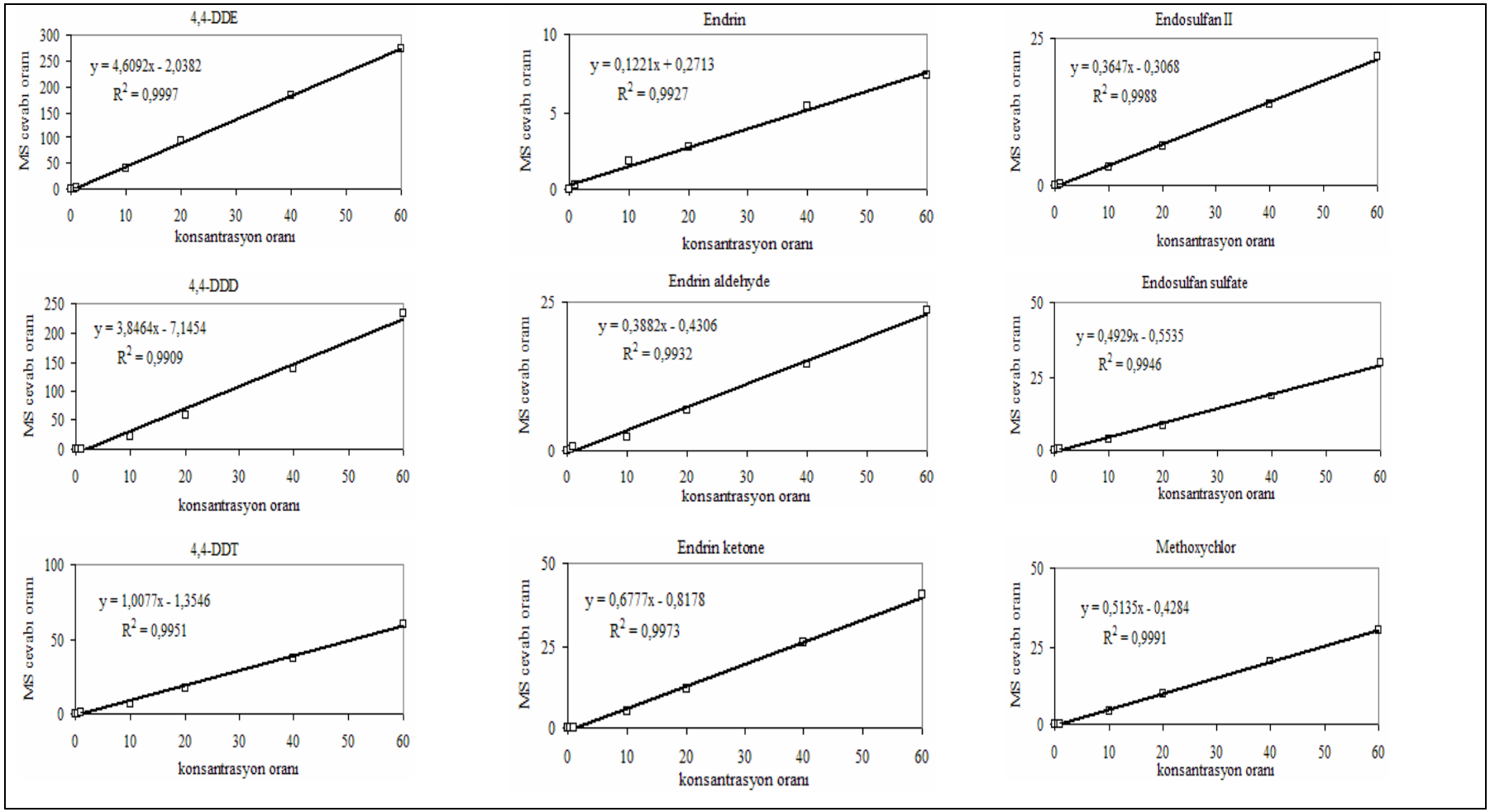
Bileşik adı	GC/MS					GC/μ-ECD				
	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD	LOD	LOQ	Doğrusal cevap aralığı	R^2	RSD
	ng/μL, *pg/μL		ng/μL		%	ng/μL, *pg/μL		ng/μL		%
TCMX	0,0337	0,1124	-	-	2,25	4,8223*	0,0160	-	-	2,02
α-BHC	3,3875*	0,0112	0,03-6,0	0,9994	1,16	0,5776*	1,9256*	0,01-10,0	0,9998	1,66
β-BHC	2,3194*	7,7315*	0,03-6,0	0,9994	0,88	1,7920*	5,9733*	0,01-10,0	0,9997	2,51
γ-BHC (lindane)	0,0322	0,1072	0,03-6,0	0,9992	0,85	0,2296*	2,2964*	0,01-10,0	0,9998	4,18
δ-BHC	2,7626*	9,2090*	0,03-6,0	0,9997	1,38	1,3988*	4,6628*	0,01-10,0	0,9988	2,92
Heptachlor	5,0428*	0,0168	0,03-6,0	0,9997	2,41	2,0532*	6,8441*	0,01-10,0	0,9960	3,45
Aldrin	3,3875*	0,0112	0,03-6,0	0,9995	1,67	0,6365*	2,1219*	0,01-10,0	0,9987	1,74
Heptachlor epoxide	3,6032*	0,0120	0,03-6,0	0,9995	3,17	0,6362*	2,1206*	0,01-10,0	0,9990	1,82
Endosulfan I	0,0116	0,0386	0,03-6,0	0,9996	2,25	0,6606*	2,2021*	0,01-10,0	0,9990	1,89
Dieldrin	8,6405*	0,0288	0,03-6,0	0,9994	1,43	0,8346*	2,7820*	0,01-10,0	0,9996	3,76
4,4'-DDE	0,0585	0,1953	0,03-6,0	0,9997	1,39	0,5790*	1,9299*	0,01-10,0	0,9993	1,71
Endrin	0,0272	0,0906	0,03-6,0	0,9927	10,5	0,0111	0,0372	0,01-10,0	0,9976	5,15
Endosulfan II	0,0150	0,0500	0,03-6,0	0,9988	4,19	1,0328*	3,4428*	0,01-10,0	0,9997	2,10
4,4'-DDD	0,0234	0,0782	0,03-6,0	0,9909	3,74	3,1043*	0,0103	0,01-10,0	0,9970	5,81
Endrin aldehyde	0,0202	0,0675	0,03-6,0	0,9932	2,80	1,2251*	4,0839*	0,01-10,0	0,9997	2,32
Endosulfan sulfate	0,0109	0,0364	0,03-6,0	0,9946	2,62	3,2502*	0,0108	0,01-10,0	0,9972	3,71
4,4'-DDT	4,4300*	0,0148	0,03-6,0	0,9951	13,63	7,6589*	0,0255	0,1-10,0	0,9900	9,09
Endrin ketone	0,0126	0,0422	0,03-6,0	0,9973	3,47	0,0134	0,0447	0,01-10,0	0,9950	3,32
Methoxychlor	9,8749*	0,0330	0,03-6,0	0,9991	1,08	1,1302*	3,7674*	0,01-10,0	0,9994	2,27
PCB 209	0,0364	0,1214	-	-	4,04	8,0472*	0,0268	-	-	3,55

Sofuoğlu ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada 23 organoklorlu pestisit bileşiği için cihaz dedeksiyon limitini analizlenen bileşiklerin seyreltilmiş standart solusyonlarının ardarda enjeksiyonları neticesinde tespit etmişlerdir. GC/μ-ECD sistemi ile gerçekleştirilen çalışma sonucunda LOQ miktarı bu bileşikler için 9-75 fg/μL aralığında tespit edilmiştir. 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrilerinde PCB209 internal standart olarak kullanılmış ve bütün bileşikler için R^2>0.99 olarak tespit edilmiştir. Lineer konsantrasyon aralığı 21 bileşik için 0,001-1,2 ng/μL, 2 bileşik içinse 0,002-0,24 ng/μL aralığında tespit edilmiştir.

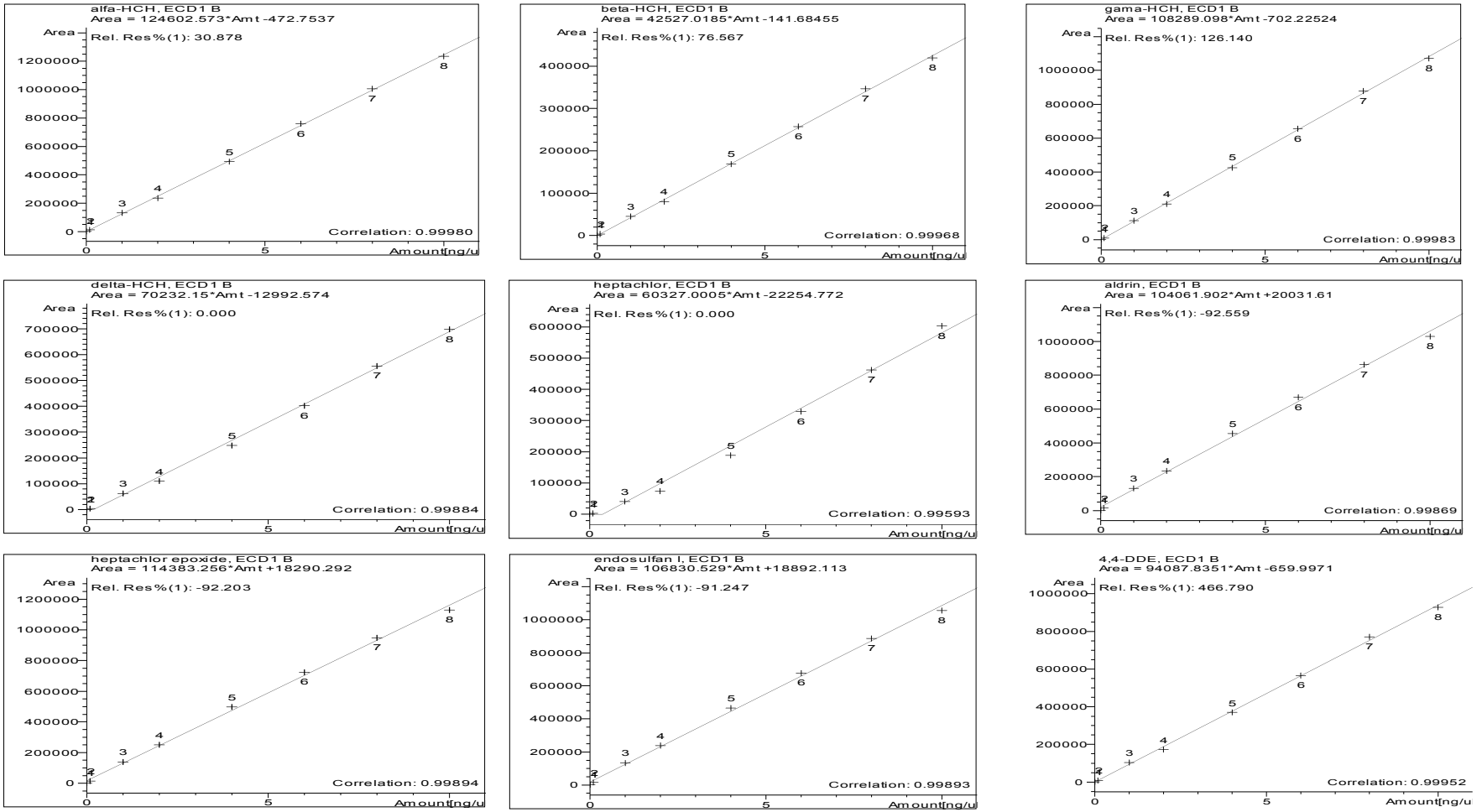
Gioia ve ark., (2005) yapmış oldukları çalışmada ise 22 OCP bileşiğinin GC/MS ile kantifikasyonu için yapılan çalışmada cihaz dedeksiyon limiti 0,002-78 pg/m^3 (numune hacmi 600 m^3) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bütün bileşikler için kesinlik değeri %10-15 aralığında tespit edilmiştir.



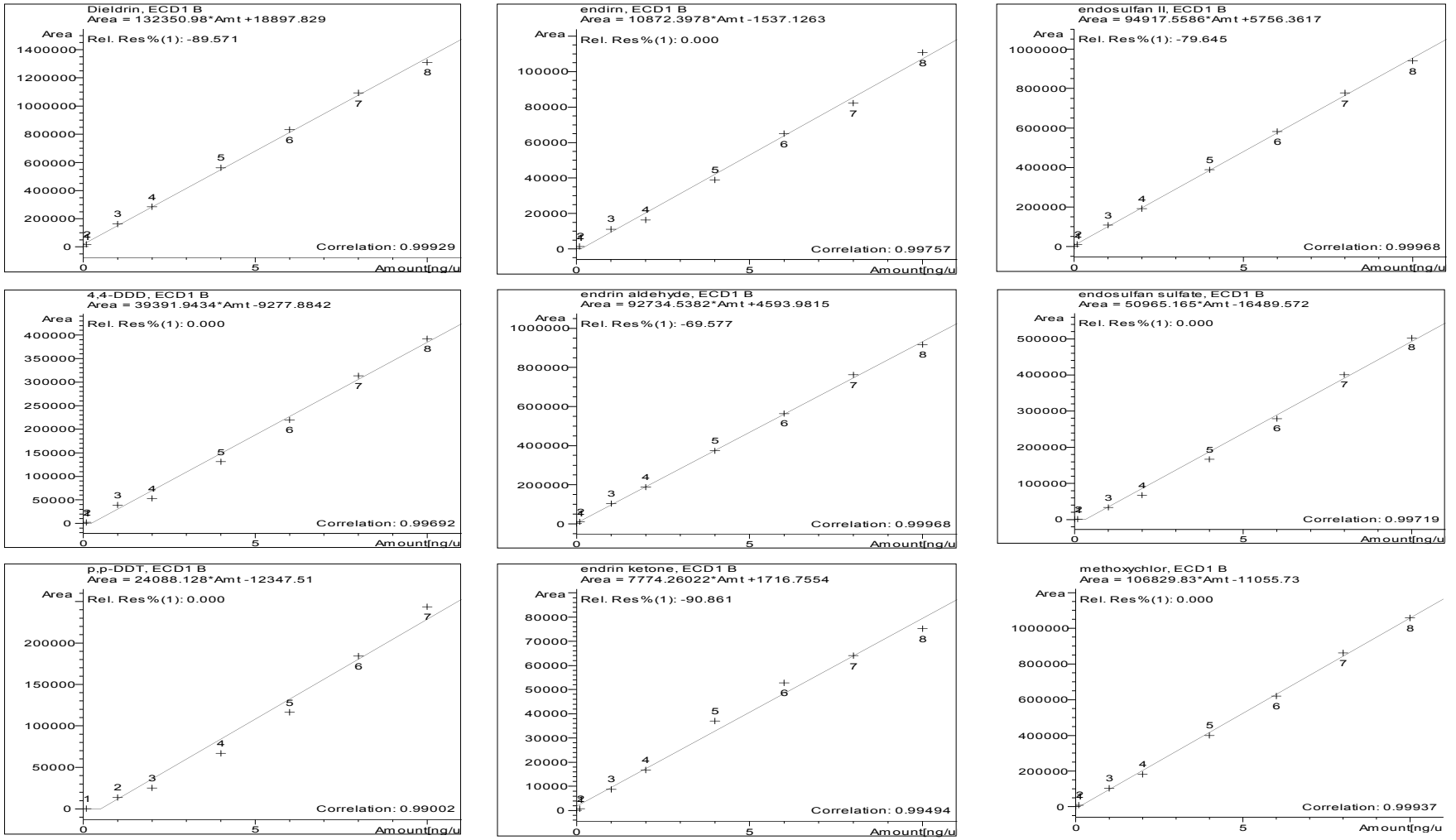
Şekil 4.13. MS'in OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı



Şekil 4.13. MS'in OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı devamı



Şekil 4.14. μ-ECD'nin OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı



Şekil 4.14. μ-ECD'nin OCP konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı devamı

4.3. Numune Kartuşları Sertifikasyon Sonuçları

Literatür çalışmaları incelendiğinde filtreler kullanımdan önce üzeri aluminyum folya ile sarılı olarak 450 ^{0}C'de 24 sa (Odabaşı ve ark., 1999; Taşdemir ve ark., 2004; Yeo ve ark., 2003), 5 sa (Mandalakis ve ark., 2002), 12 sa (Sofuoğlu ve ark., 2004), 400 ^{0}C'de 12 sa (McConnell ve ark., 1998) bekletilerek hazırlanmıştır. US EPA Metot 4-A ve Metot 13-A'da filtrelerin kullanımdan önce 5 sa süresince 400 ^{0}C'de bekletilerek safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Filtreler 450 ^{0}C'de üzeri hafif aluminyum folya ile sarılı olarak 5 sa süresince bekletilerek hazırlanmıştır. Filtreler bir defa kullanılıp atıldığı ve tekrar kullanılmadığı için temizleme işlemi yapılmamıştır.

PUF plugların kullanımdan önce sertifikasyonunun yapılması gerekmektedir. Bunun için numune ekstraksiyonunda kullanılan solvent yada solvent karışımı ile PUF plug esktrakte edilmelidir. Esktraksiyon sonucunda PCB ve OCP bileşiklerinde her bir filtre-adsorban çiftinin sertifikasyonunun kabul edilebilmesi için tekli bileşikler için miktarın <10 ng/filtre-adsorban çifti, çoklu bileşik karışımlarında ise <100 ng/filtre-adsorban çifti değerlerini sağlaması gerekmektedir (US EPA, 1999). PAH bileşikleri içinse filtre-adsorban çiftinde tespit edilen miktarın naphthalene bileşiği için <500 ng/kartuş, diğer PAH bileşiklerinin toplamı için <200 ng/kartuş değerini sağlaması gerekmektedir (US EPA, 1999).

PUF şahitlerinde girişim yapan bilinmeyen bileşiklerin uzaklaştırılmasında temizleme metodu istenilen standart değerleri sağlamazsa modifiye PUF temizleme metotları kullanılabilir. Literatür çalışmaları incelendiğinde PUF plugların sertifikasyonu için n-hekzan/dikorometan (9:1, v/v) sokshlet ekstraksiyon (Yeo ve ark., 2003), su ile kaynatılıp aseton ile yıkandıktan sonra iki defa 24 sa n-hekzan sokshlet ekstraksiyon (Mandalakis ve ark., 2002), aseton/n-hekzan (1:1, v/v) ile birkaç gün sokshlet ekstraksiyon (Montone ve ark., 2003), aseton/n-hekzan (1:1, v/v) ile 12 sa sokshlet ekstraksiyon (Sofuoğlu ve ark., 2004), deiyonize su, metanol, diklorometan, aseton/n-hekzan ile her biri 24 sa boyunca sokshlet ekstraksiyon (Odabaşı ve ark., 1999; Taşdemir ve ark., 2004), aseton/n-hekzan (1:1, v/v) 12 sa sokshlet ekstraksiyon (Sofuoğlu ve ark., 2004) gibi yöntemler uygulanmıştır.

PUF plugların sertifikasyon işlemleri ilk kullanımda 200 mL aseton ile 17 sa, tekrar kullanımlarda ise 200 mL ekstraksiyon solventi dietileter/n-hekzan (%10, v/v) kullanılarak 16 saat süresince sokhlet ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır. PUF pluglarda PCB, OCP ve PAH bileşikleri için standart kabul edilebilir değerleri sağlamaması durumunda temizleme işlemi 200 mL ekstraksiyon solventi dietileter/n-hekzan (%10, v/v) kullanılarak 16 saat süresince sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle tekrarlanmıştır.

4.4. Ekstraksiyon Çalışmaları

PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin organik faza alınma verimliliği surrogate ve standart geri kazanımı çalışmalarıyla tespit edilmiştir.

Katı ortamlardan PAH, PCB ve OCP gibi uçucu olmayan ve yarı uçucu bileşiklerin ekstraksiyonu için US EPA (1996) tarafından kullanılması önerilen sokshlet ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Hava ortamında partikül fazda bulunan filtrelerde toplanan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için ultrasonik ekstraksiyon, gaz fazında bulunan ve PUF pluglarda toplanan bileşiklerin ekstraksiyonu için sokshlet ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak bileşikler aynı organik faza alınmaya çalışılmıştır.

4.4.1. Filtrelerin ekstraksiyonu

Yapılan çalışmalar incelendiğinde PCB bileşiklerinin filtreden ekstraksiyonu için petroleteri/diklorometan (4:1, v/v) (Taşdemir ve ark., 2004), n-hekzan/diklorometan (9:1, v/v) (Yeo ve ark., 2003; 2004), diklorometan ile sokshlet esktraksiyon yöntemiyle 24 sa (Park ve ark., 2002), diklorometan ile sokshlet esktraksiyon yöntemiyle 16 sa (Harrad ve Mao, 2004), diklorometan ile sokshlet esktraksiyon yöntemiyle 8 sa (McConnell ve ark., 1998) gibi farklı ekstraksiyon solventlerinin ve ekstraksiyon sürelerinin kullanıldığı görülmektedir.

PAH bileşiklerinin filtreden esktraksiyonunda diklorometan (Park ve ark., 2002), diklorometan/petrol eteri (20:80, v/v) (Odabaşı ve ark., 1999), diklorometan/n-hekzan (50:50, v/v) (Fang ve ark., 2004), aseton/n-hekzan (1:1, v/v) (Müler ve ark., 1998) ile 24 sa sokhlet ekstraksiyon, diklorometan ile 45 dakika (Omar ve ark., 2002), 1,5 saat (Castellano ve ark., 2003) ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri yapılan çalışmalarda kullanılmıştır.

OCP bileşiklerinin filtrelerden ekstraksiyonu için petroleteri/diklorometan (4:1, v/v) ile 12 sa sokshlet ekstraksiyon (Odabaşı ve ark., 1999; Sofuoğlu ve ark., 2004), petroleteri ile 16 sa sokshlet ekstraksiyon (Alegria ve ark., 2006), diklorometan 24 sa sokshlet ekstraksiyon (Gioia ve ark., 2005), diklorometan ile 16 sa (Harrad ve Mao, 2004), 8 sa (McConnell ve ark., 1998) sokshlet ekstraksiyon, hekzan/diklorometan (9:1, v/v) ile 24 sa sokshlet ekstraksiyon (Yeo ve ark., 2003) gibi ekstraksiyon süre ve solventleri kullanılmıştır.

US EPA Metot TO-4A ve TO-9A'da filtre ve PUF pluglardan PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için sokshlet ekstraksiyon yöntemine göre 700 mL (1:9, v/v) dietileter/n-hekzan ekstraksiyon solventi kullanılarak 18 sa süresince ekstrakte edilmesi önerilmektedir. Filtrelerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan ekstraksiyon türü ve süresi, ekstraksiyon solvent türü ve miktarı Tablo 3.1'de verilmiştir. Metot da önerilen solvent türü yanında literatür çalışmalarında diğer araştırmacılar tarafından kullanılan modifiye solvent türleri, solvent miktarları ve ekstraksiyon süreleri de test edilmiştir.

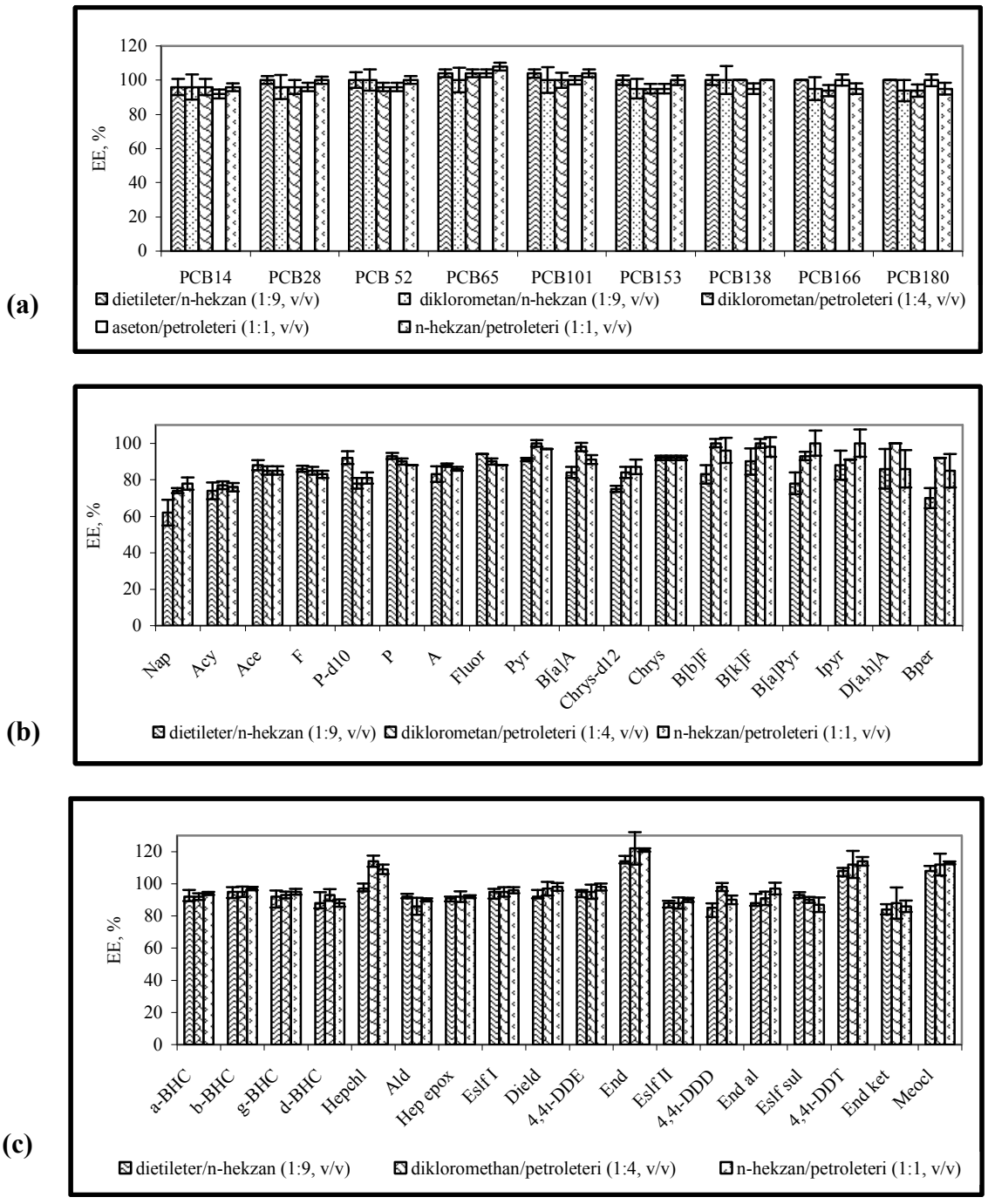
Yapmış olduğumuz çalışmada PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle, 45 dakika ekstraksiyon süresi ve 100 mL ekstraksiyon solventi kullanılması sonucunda farklı solvent türleri için elde edilen eklenen surrogate ve standart ekstraksiyon verimi (%) değerleri sırasıyla Şekil 4.15-a, b, c'de verilmiştir.

PCB bileşiklerinin (surrogate ve standart) dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), aseton/petroleteri (1:1, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent türleri için elde edilen geri kazanım verimleri sırasıyla %96±4-%104±2, %94±6-%100±6, %94±3-%104±2, %92±2-%104±2, %95±3-%108±2 arasında, %RSD değerleri ise sırasıyla %0-4, %5-8, %0-4, %2-3, %0-3 arasında değişmektedir. US EPA (1999) tarafından

numune geri kazanımı tek bileşikler için genellikle %90-120 aralığında, çoklu bileşikler içinse %60-120 aralığında kabul edilebilir olarak değerlendirilmektedir. Ekstraksiyon veriminin değerlendirilmesinde kullanılan beş farklı solvent türü için de hem standart hem de surrogate bileşiklerinin kabul edilebilir değerler arasında elde edildiği görülmektedir.

PCB bileşiklerinin filtrelerden n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent türü ile elde edilen ekstraksiyon verimleri diğer solvent türleri ile istatistiki olarak karşılaştırıldığında PCB 138 konjeneri hariç hem PCB 28, 52, 101, 153, 180 konjenerleri için hem de surrogate olarak kullanılan PCB 14, 65, 166 konjenerleri için belirlenen t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerlerinden küçük olduğu tespit edilmiştir (n=4 serbestlik derecesi ve %95 güven seviyesi için t_{kritik} değeri 2,78'dir). Bu değerlendirmenin sonucunda PCB bileşiklerinin geri kazanım verimleri açısından kullanılan solvent türleri arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı söylenebilir. PCB 138 konjenerinin n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ve diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent türleri için elde edilen geri kazanım verimlerinin karşılaştırılması halinde t_{hesap} (2,89) değeri t_{kritik} (2,78) değerinden büyük olduğu ve n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı için elde edilen geri kazanım veriminin %95 ihtimalle diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent karışımı için elde edilen geri kazanım veriminden farklı olduğu istatistiki olarak söylenebilir.

100 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) ve n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda filtreden PAH bileşikleri (surrogate ve standart) için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %62±6-%93±1, %74±1-%100±0, %78±3-%100±6 arasında değişmektedir.



Şekil 4.15. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak, V=100 mL, (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent türleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Ekstraksiyon verimi solvent türleri açısından karşılaştırıldığında en yüksek geri kazanım veriminin 16-EPA PAH bileşikleri ve surrogate olarak kullanılan Phenanthrene-d_{10} ve Chrysene-d_{12} bileşikleri için n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ile elde edildiği şekil üzerinde de görülmektedir. Solvent türleri ile denenen ekstraksiyon sonuçlarının tekrarlanabilirlik değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek tekrarlanabilirlik değeri %RSD değeri 0-2 aralığında değişen diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent türünde elde edilmiştir. En yüksek geri kazanım veriminin elde edildiği n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı için %RSD değeri 0-10 aralığında değişmektedir.

Üç farklı solvent türünün filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile PAH standart ve surrogate geri kazanım çalışmaları sonuçları US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım aralığında tespit edilmiştir. Ekstraksiyon metodunun analitik olarak güvenilirliği US EPA (1999) tarafından kesinlik değerinin %RSD olarak değerlendirildiğinde maksimum %30 olarak değerlendirilmektedir. Tüm bileşikler için üç farklı solvent türü için gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon metodunda elde edilen %RSD değerlerinin %30'dan düşük olduğu Şekil 4.15'de görülmektedir. Filtrelerden PAH bileşiklerinin ekstraksiyonunda tüm bileşikler için en yüksek geri kazanım verimini sağlayan solvent türünün n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) olduğu ve US EPA tarafından önerilen kesinlik değerlerini sağladığı tespit edilmiştir.

PAH bileşiklerinin filtrelerden n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ve dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türleri için elde edilen EE değerlerinin karşılaştırılması halinde Nap, P-d_{10}, P, B[a]A, Chrys-d_{12}, B[a]Pyr bileşikleri için bulunan t_{hesap} değerlerinin (sırasıyla 3,59, 4,03, 5,37, 3,12, 4,86, 4,22) t_{kritik} (2,78) değerinden büyük olduğu ve n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı için elde edilen EE sonucunun %95 ihtimalle dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı için elde edilen EE sonucundan farklı olduğu tespit edilmiştir. Aynı karşılaştırmanın diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent türü ile yapılması durumunda sadece Pyr ve B[a]A bileşikleri için elde edilen ekstraksiyon verimlerinin (t_{hesap} sırasıyla 2,90, 3,63) farklı olduğu söylenebilir.

100 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) ve n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak ultrasonik

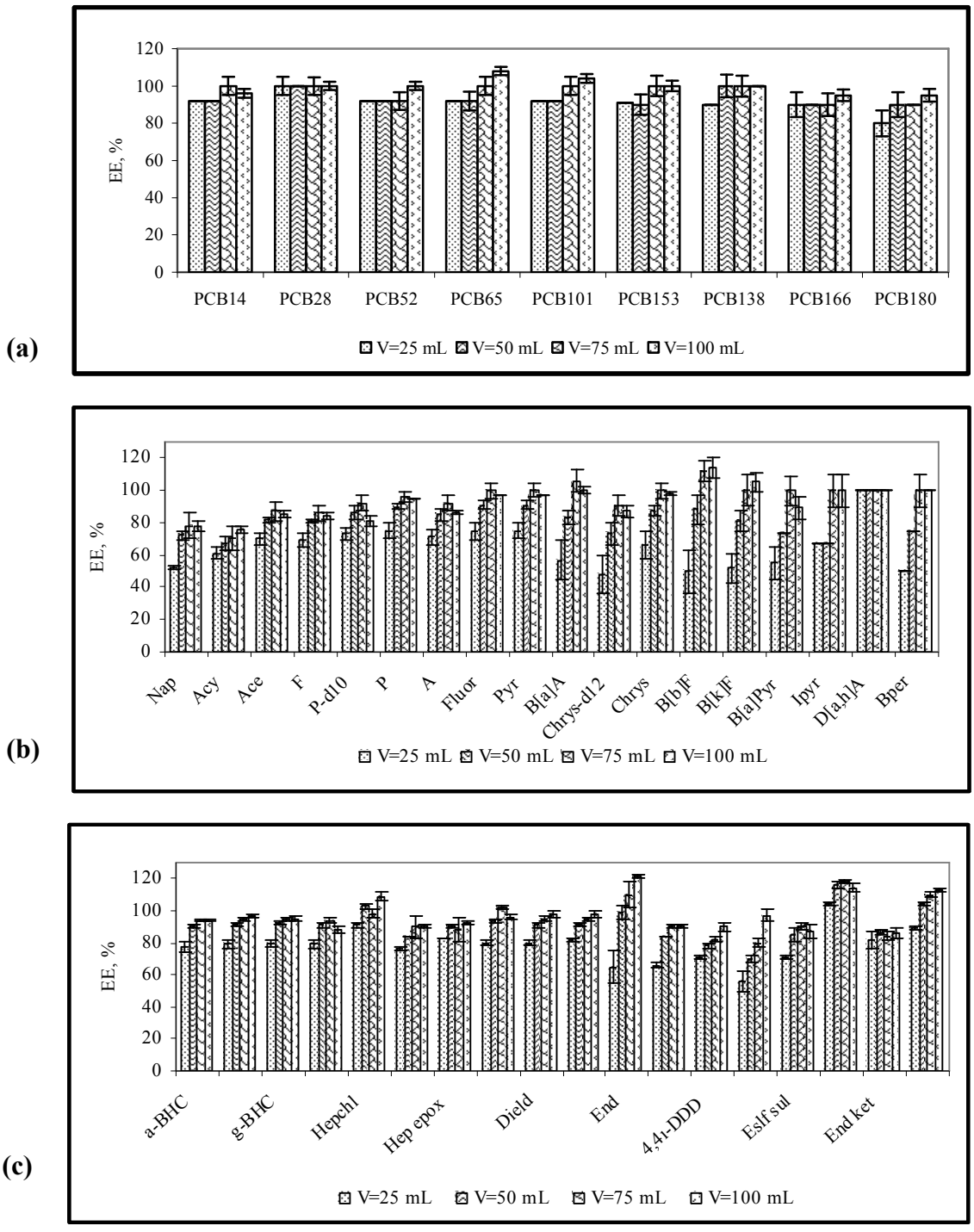
ekstraksiyon yöntemiyle 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda filtreden OCP bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %84±3-%113±3, %86±5-%122±10, %86±3-%120±1 arasında değişmektedir. OCP bileşiklerinin ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile 100 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak filtreden ekstraksiyonu için denenen üç farklı solvent türü içinde US EPA tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım verimi sağladığı tespit edilmiş olup Şekil 4.15.c'de görüldüğü üzere bileşiklerin geneli için en yüksek geri kazanım verimi n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent türü için elde edilmiştir.

OCP bileşiklerinin filtrelerden n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ve dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türleri için elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında (n=4 serbestlik derecesi ve %95 güven seviyesi için t_{kritik} değeri 2,78'dir) heptachlor, endrin, 4,4^{l}-DDT (t_{hesap} değerleri sırasıyla 4,72, 3,46, 3,20) bileşikleri için n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent türü ile elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türü ile elde edilen ekstraksiyon verimlerinden farklı olduğu söylenebilir. n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ve diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent türleri için elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında ise hesaplanan t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerlerinden küçük olduğu, bu değerlendirme sonucunda da OCP bileşiklerinin geri kazanım verimleri açısından bu iki solvent türü için %95 ihtimalle istatistiki olarak bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Filtrelerden PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için kullanılabilecek solvent türünün seçiminde ekstraksiyon verimi kadar kullanılacak solvent türünün tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, maliyetinin düşük olması ve çevreye zarar verebilecek özelliklerinin mümkün olduğunca az olması göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörler arasındadır. Çalışmanın amaçlarından biri tek bir ekstraksiyon işlemiyle üç bileşik grubunu aynı organik faza alarak gerekli solvent miktarını azaltıp maliyeti düşürmek ve ayrıca gerekli ekstraksiyon süresini kısaltarak zaman kaybını önlemektir. Bu nedenle üç bileşik grubu içinde optimum sonucu veren solvent türünün ekstraksiyon solventi olarak seçilmesi gerekmektedir. Tüm bu faktörler göz önünde bulundurulduğunda PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin filtrelerden ekstraksiyonu için en uygun solvent türü n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) olarak tespit edilmiştir.

Bileşiklerin filtreden ultrasonik ekstraksiyonla solvent faza alınmasında en uygun solvent türü olarak belirlenen n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı kullanılarak optimum solvent hacmi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için 45 dakika ekstraksiyon süresince 25, 50, 75, 100 mL olmak üzere dört farklı solvent hacmi denenmiştir. PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle, n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ve 45 dakika ekstraksiyon süresi kullanılması sonucunda farklı solvent hacimleri için elde edilen surrogate ve standart ekstraksiyon geri kazanım verimi (%) değerleri Şekil 4.16-a, b, c'de verilmiştir.

25, 50, 75, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak eklenen PCB surrogate ve standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %80±6-%100±4, %90±0-%100±0, %90±0-%100±4, %95±0-%108±2 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım değerlerini sağlamaktadır. Solvent hacmi arttıkça bileşikler için %RSD değerlerinin arttığı tekrarlanabilirlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. 75 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 25, 50, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2,78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırılmıştır. 75 mL ve 25 mL solvent hacimleri için PCB 14, 65, 101, 153, 138 konjenerleri için bulunan t_{hesap} değerleri (sırasıyla 2,80, 2,80, 2,80, 2,88, 3,10) t_{kritik}'den büyük olarak tespit edilmiştir. Bu bileşikler için ekstraksiyon verimleri %95 ihtimalle birbirinden farklıdır. Aynı karşılaştırma 75 mL ve 50 mL solvent hacimleri için yapıldığında sadece PCB 14 ve PCB 101 konjenerleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 2,80, 2,80) %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. 75 mL ve 100 mL solvent hacimleri kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında ise belirlenen t_{hesap} değerleri t_{kritik}'den küçük olduğu için %95 ihtimalle iki solvent hacmi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı söylenebilir. Fazla solvent kullanımının maliyeti artıracağı da göz önünde bulundurulduğunda ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle filtrelerden PCB bileşiklerinin ekstraksiyonu için en uygun solvent hacmi 75 mL olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent hacimleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

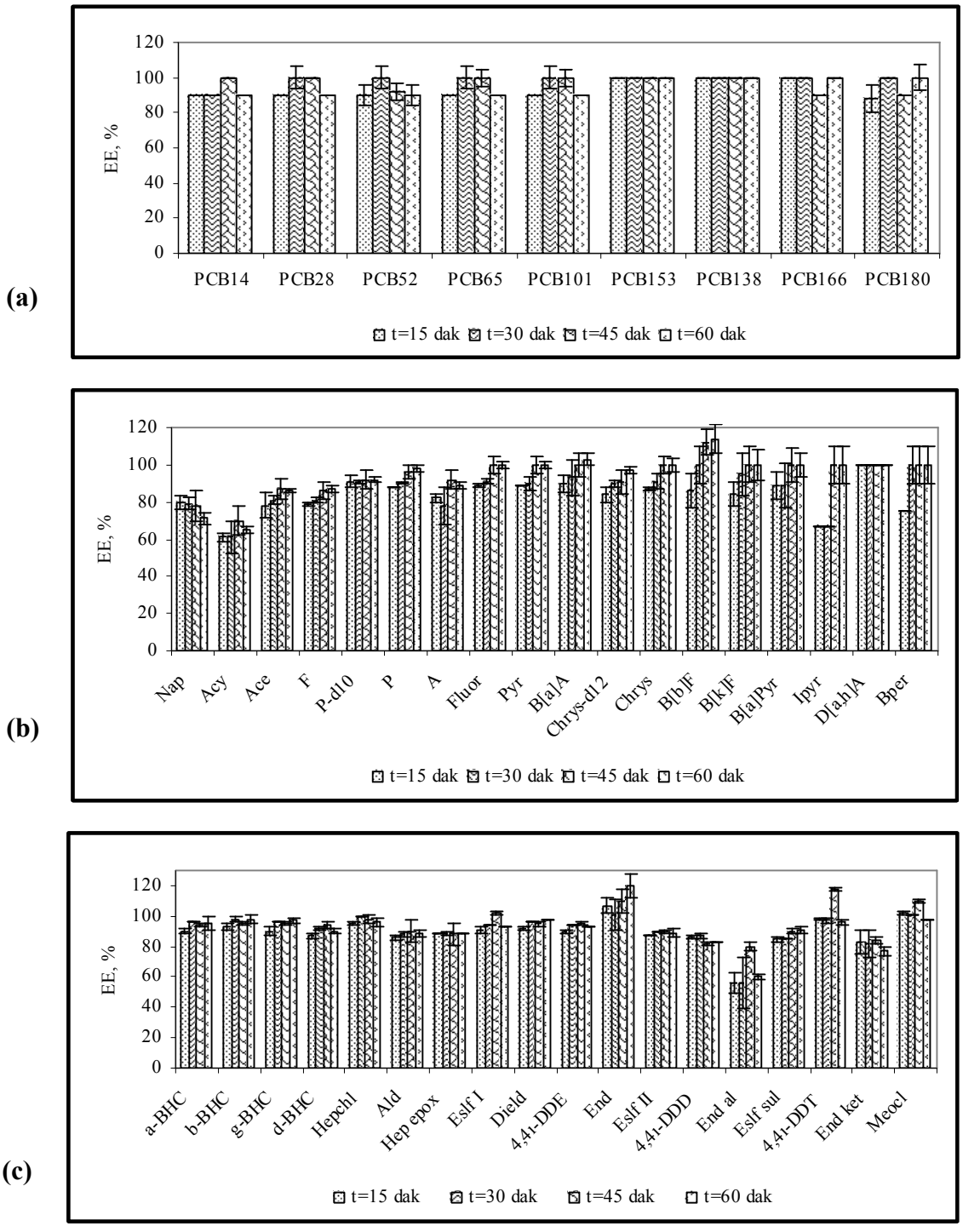
25, 50, 75, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak eklenen PAH surrogate ve standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %48±11-%100±0, %67±0-%100±0, %70±7-%112±6, %76±2-%114±6 aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar 25 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon veriminin US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım değerlerini sağlamadığını, 50, 75 ve 100 mL ekstraksiyon solventinin kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon sonuçlarının ise geri kazanım değerlerini sağladığını göstermektedir. 75 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 25, 50, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2,78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırılmıştır. 75 mL ve 25 mL solvent hacimleri için Acy ve D[a,h]A bileşikleri hariç Nap, Ace, F, P-d_{10}, P, A, Fluor, Pyr, B[a]A, Chrys-d_{12}, Chrys, B[b]F, B[k]F, B[a]Pyr, Ipyr, Bper bileşikleri için bulunan t_{hesap} değerleri (sırasıyla 5,57, 4,30, 4,68, 5,15, 6,22, 5,25, 6,11, 6,40, 6,30, 5,75, 5,97, 7,21, 6,23, 5,73, 5,71, 8,66) t_{kritik}'den büyük olarak tespit edilmiştir. Bu bileşikler için ekstraksiyon verimleri %95 ihtimalle birbirinden farklıdır. Aynı karşılaştırma 75 mL ve 50 mL solvent hacimleri için yapıldığında Fluor, Pyr, B[a]A, Chrys-d_{12}, Chrys, B[b]F, B[k]F, B[a]Pyr, Ipyr bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 2,88, 3,00, 5,18, 3,26, 3,90, 3,80, 2,88, 5,20, 5,71, 4,33) %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. 75 mL ve 100 mL solvent hacimleri kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında ise P-d_{10} bileşiği hariç (t_{hesap}=3,13) belirlenen t_{hesap} değerleri t_{kritik}'den küçük olduğu için %95 ihtimalle iki solvent hacmi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı söylenebilir. Fazla solvent kullanımının maliyeti artıracağı da göz önünde bulundurulduğunda ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle filtrelerden PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu için en uygun solvent hacmi 75 mL olarak tespit edilmiştir.

25, 50, 75, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak eklenen OCP standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %56±6-%104±1, %70±9-%116±1, %80±3-%118±0, %86±3-%120±1 aralığında tespit edilmiştir. 25 mL ekstraksiyon solventi hariç 50, 75 ve 100 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu

bileşikler için %60-120 değerlerini sağlamaktadır. 75 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 25, 50, 100 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2,78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırılmıştır. 75 mL ve 25 mL solvent hacimleri için heptachlor epoxide ve endrin ketone bileşikleri için bulunan t_{hesap} değerleri hariç (t_{hesap} değerleri sırasıyla 1,21, 0,59) diğer tüm bileşikler için bulunan t_{hesap} değerleri (α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, heptachlor, aldrin, endosulfan I, dieldrin, 4,4'-DDE, endrin, endosulfan II, 4,4'-DDD, endrin aldehyde, endosulfan sulfate, 4,4'-DDT, methoxychlor bileşikleri için t_{hesap} değerleri sırasıyla 8,50, 11,22, 11,00, 8,26, 3,96, 3,34, 20,33, 13,00, 6,14, 19,26, 9,66, 5,84, 14,02, 16,78, 19,89) t_{kritk} değerinden büyük olarak tespit edilmiştir. Bu bileşikler için ekstraksiyon verimleri %95 ihtimalle birbirinden farklıdır.

Aynı karşılaştırma 75 mL ve 50 mL solvent hacimleri için yapıldığında (α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptachlor, endosulfan I, 4,4'-DDE, endosulfan II, 4,4'-DDD ve methoxychlor bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 4,62, 4,45, 3,53, -2,81, 8,88, 4,45, 8,05, 3,71, 5,95) elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. 75 mL ve 100 mL solvent hacimleri kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında ise heptachlor, 4,4'-DDD, endrin aldehyde ve methoxychlor bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla -4,75, -4,53, -6,20, -3,03) elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Fazla solvent kullanımının maliyeti artıracağı da göz önünde bulundurulduğunda ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle filtrelerden OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için en uygun solvent hacmi 75 mL olarak tespit edilmiştir.

PCB, PAH, OCP bileşiklerinin filtreden ultrasonik ekstraksiyonla solvent faza alınmasında n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı en uygun solvent türü ve en uygun ekstraksiyon solvent hacmi 75 mL kullanılarak optimum ekstraksiyon süresi belirlenmiştir. V=75 mL ekstraksiyon solvent hacmi kullanılarak 15, 30, 45, 60 dak ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen eklenen surrogate ve standart bileşiklerin ekstraksiyon verimi (%) değerleri Şekil 4.17-a, b, c'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile V=75 mL n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon süreleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

15, 30, 45, 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda eklenen PCB surrogate ve standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %88±7.87-%100±0, %90±0-%100±0, %90±0-%100±0, %90±0-%100±0 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım değerlerini sağlamaktadır. 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri 15, 30, 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2,78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırılmıştır. 45 dakika ve 15 dakika, 45 dakika ve 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında sadece PCB 65 ve PCB 101 konjenerleri için (t_{hesap} sırasıyla 3,50, 3,50) ekstraksiyon verimleri bakımından %95 ihtimalle bir fark olduğu tespit edilmiştir. 45 dakika ve 30 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması halinde belirlenen t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden küçük olduğu belirlenmiş ve PCB bileşiklerinin ekstraksiyon verimlerinin 45 dakika ve 30 dakika ekstraksiyon süresi arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

15, 30, 45, 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda eklenen PAH surrogate ve standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %61±2-%100±0, %61±8-%100±0, %70±7-%112±6, %65±1-%114±7 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım değerlerini sağlamaktadır. PCB bileşikleri için yapılan aynı karşılaştırma PAH bileşikleri için yapıldığında 45 dakika ve 15 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin P-d_{10}, P, A, Fluor, Chrys-d_{12}, Chrys, B[a]Pyr, D[a,h]A bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 3,84, 3,29, 4,01, 4,34, 4,61, 3,98, 5,72, 4,33), 45 dakika ve 30 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin P-d_{10}, A, Fluor, B[a]Pyr (t_{hesap} değerleri sırasıyla 2,84, 3,18, 2,98, 5,71) %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu söylenebilir. 45 dakika ve 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması halinde belirlenen t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden küçük olduğu ve bunun sonucunda iki ekstraksiyon süresi arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

15, 30, 45, 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda eklenen OCP standart bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %56±7-%107±4, %56±17-%101±16, %80±3-%118±1, %60±1-%120±15 aralığında tespit edilmiştir. 15 ve 30 dakika ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraksiyon geri kazanımı değerleri US EPA (1999) tarafından kabul edilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım değerlerini sağlamazken, 45 ve 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin bu aralık değerleri sağladığı görülmektedir.

45 dakika ve 30 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması halinde α-BHC, β-BHC, 4,4'-DDD, endrin aldehyde, endosulfan sulfate, 4,4'-DDT, methoxychlor bileşikleri için (t_{hesap} sırasıyla -3,30, -3,07, -4,60, 2,38, 4,58, 15,87, 10,46) ekstraksiyon verimleri bakımından %95 ihtimalle bir fark olduğu tespit edilmiştir. 45 dakika ve 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması halinde t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden küçük olduğu belirlenmiş ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyon verimlerinin 45 dakika ve 60 dakika ekstraksiyon süresi arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

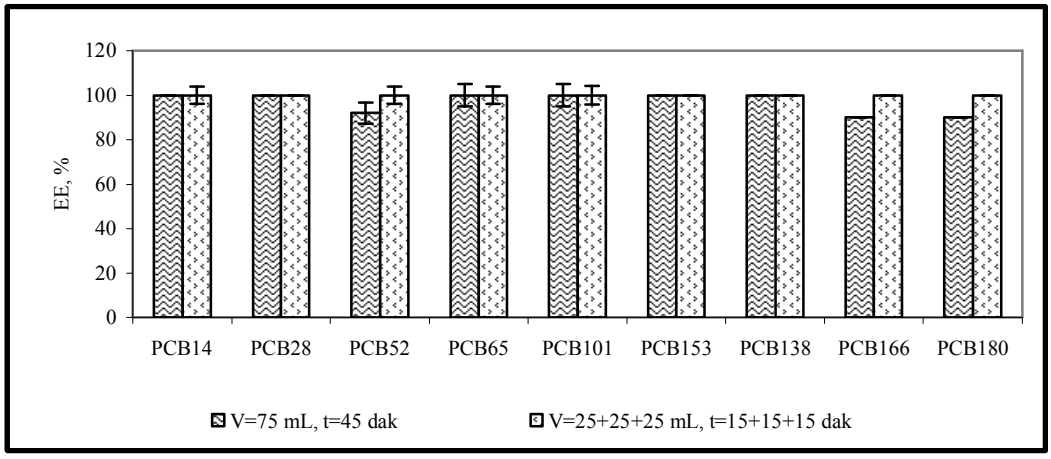
PCB bileşikleri için %95 güven seviyesinde 30 dakika ve 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark bulunmazken, PAH ve OCP bileşikleri için bu durum 45 dakika ve 60 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda tespit edilmiştir. Amacımız üç bileşik grubunu aynı anda organik faza almak olduğunda ekstraksiyon süresi olarak 45 dakika alınmıştır.

Her üç bileşik grubu içinde optimum ekstraksiyon verimini sağlayan solvent türü n-hekzan/petroleteri, ekstraksiyon solvent hacmi 75 mL ve ekstraksiyon süresi 45 dakika olarak tespit edilmiştir.

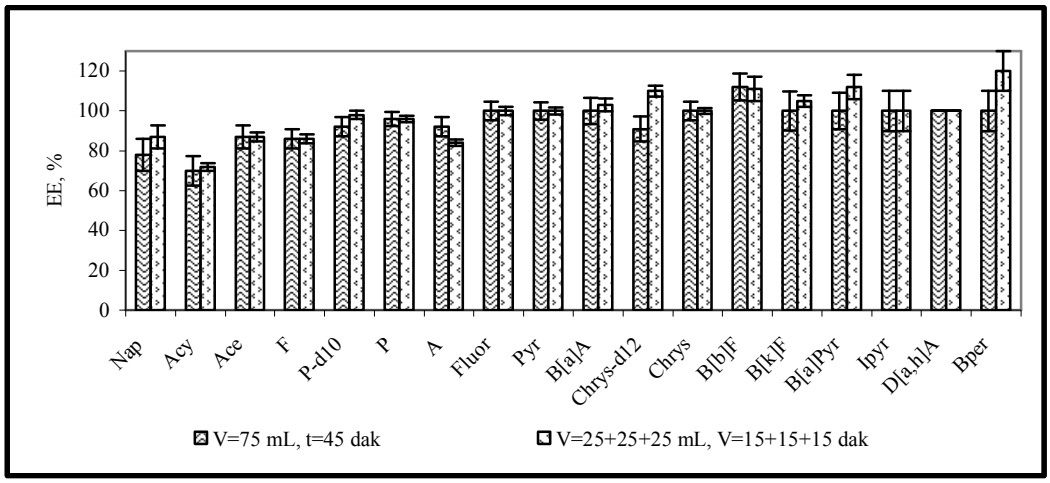
Ekstraksiyonda kullanılan çözücünün tamamını aynı anda kullanmak yerine iki yada daha fazla hacme ayırıp her birini ayrı ayrı kullanmak ekstraksiyon verimini artırmaktadır. PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin filtrelerden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile en yüksek geri kazanım değerini sağlayan 75 mL ekstraksiyon solventi ve 45 dakika ekstraksiyon süresi yukarda verilen ekstraksiyon prensibine uygulanmıştır. 75 mL'lik ekstraksiyon solventi 25'er mL olarak ve 15'er dakika ektraksiyon süresi kullanılarak tamamlanmış ve ekstraksiyon solventleri birleştirilip konsantre edilerek kantifikasyonu yapılmıştır. PCB, PAH ve OCP surrogate ve

standart bileşikleri için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 4.18-a, b, c'de verilmiştir.

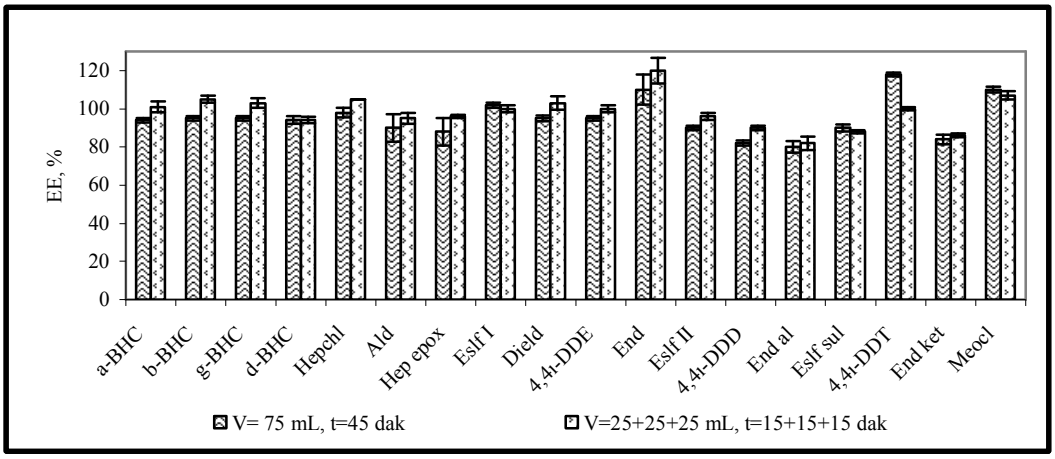
Eklenen PCB surrogate ve standart bileşiklerinin 45 mL ekstraksiyon solventinin tek defada ve 45 dakika ekstraksiyon süresi uygulanması sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri %90-%100 aralığında değişirken, ekstraksiyon solventinin 25+25+25 mL olarak ve 15'er dakika uygulanması sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri tüm bileşikler için %100 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2.78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırıldığında ise hesaplanan t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden küçük olduğu belirlenmiş ve PCB bileşiklerinin iki ekstraksiyon yöntemi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Karşılaştırma eklenen PAH surrogate ve standart bileşikleri için yapıldığında ekstrasiyon solventinin tek defada kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimi %70±7-%112±6 iken üç defada kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimi %72±1-%110±2 aralığında tespit edilmiştir. İstatistiksel olarak karşılaştırıldığında ise hesaplanan t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden küçük olduğu belirlenmiş ve PAH bileşiklerinin iki ekstraksiyon yöntemi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında %95 ihtimalle bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Aynı karşılaştırma eklenen OCP standart bileşikleri için yapıldığında ekstraksiyon solventinin bir defada kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimi %80±3-%118±1 olarak tespit edilirken üç defada kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimi %82±3-%120±6 aralığında tespit edilmiştir. 75 mL'lik ekstraksiyon solventinin 25'er mL ve 15'er dakika ektraksiyon süresi kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimleri ile 75 mL ekstraksiyon solventi ve 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptachlor, dieldrin, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT bileşikleri için hesaplanan t_{hesap} değerlerinin t_{kritik} değerinden büyük olduğu ve bu bileşikler için ekstraksiyon verimleri arasında %95 ihtimalle bir fark olduğu tespit edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.18. Filtreden ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon uygulamaları için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

PCB, PAH ve OCP bileşikleri için ekstraksiyon solventinin bir defada kullanımı yerine üç defada parçalı olarak kullanılması sonucu elde edilen ekstraksiyon verimlerinin arttığı şekillerde de görülmektedir. Fakat yapılan istatistik değerlendirmelerde %95 güven seviyesinde PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen sonuçlar arasında bir fark olmadığı sadece OCP bileşikleri için bir fark olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ekstraksiyon solventi n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) 25+25+25 mL ve 15+15+15 dakika ekstraksiyon süresi olarak uygulanmıştır.

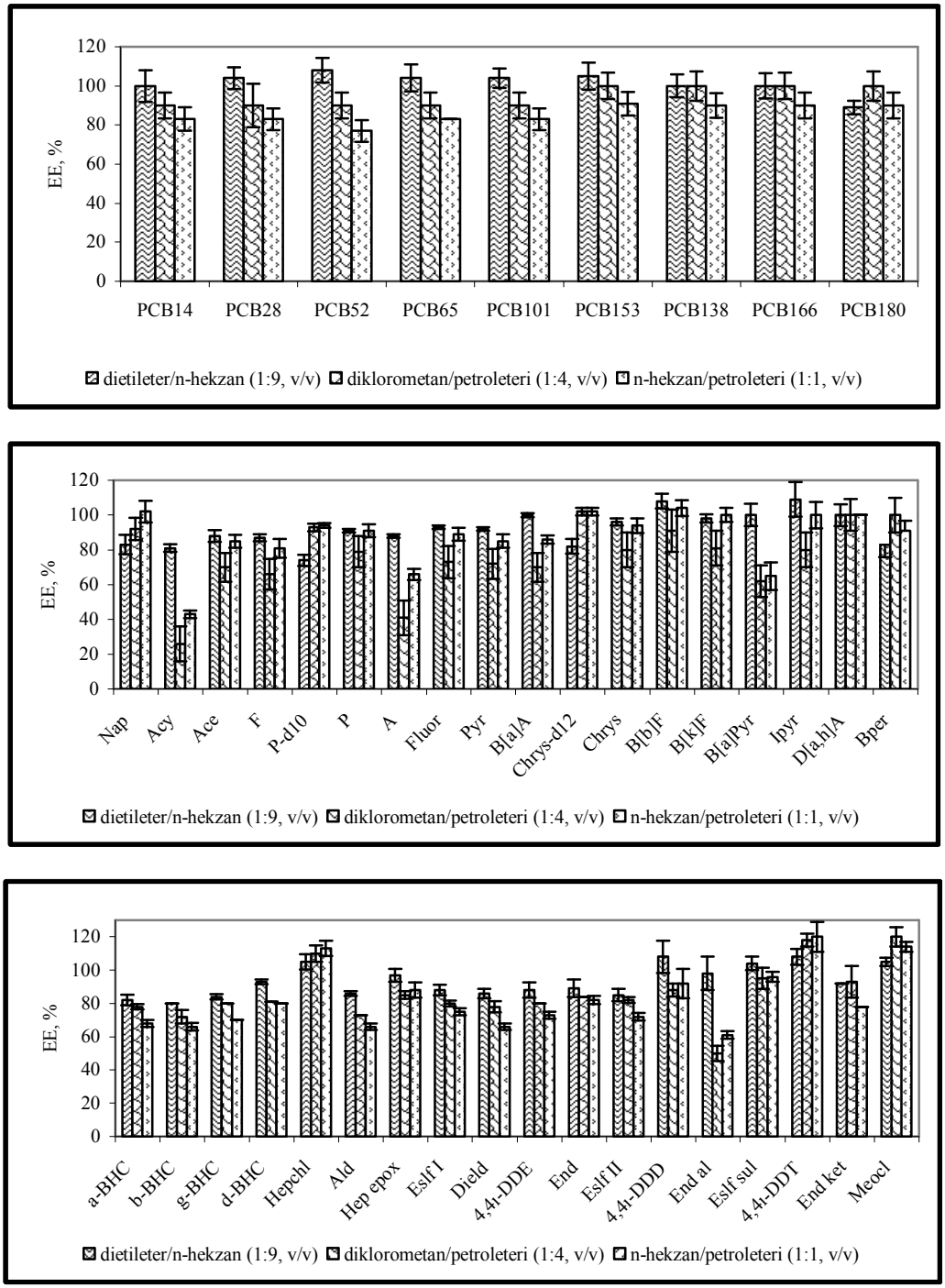
4.4.2. PUF plugların ekstraksiyonu

Havada gaz fazında bulunan ve PUF pluglarda toplanan PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin tek bir ekstraksiyon işlemiyle aynı organik faza alınması için ultrasonik ve sokshlet ekstraksiyon yöntemleri optimize edilmiştir.

PCB bileşiklerinin PUF pluglardan ekstraksiyonu için n-hekzan ile 8 sa (Montone ve ark., 2003), petroleteri/diklorometan (4:1, v/v) (Taşdemir ve ark., 2004), n-hekzan/diklorometan (9:1, v/v) (Yeo ve ark., 2003; 2004), diklorometan (Park ve ark., 2002) ile 24 sa sokshlet ekstraksiyon, diklorometan ile 16 sa (Harrad ve Mao, 2004), 8 sa (McConnell ve ark., 1998) sokhlet ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. PAH bileşikleri için ise diklorometan/petrol eteri (20:80, v/v) (Odabası ve ark., 1999; Sofuoglu ve ark., 2001), diklorometan/n-hekzan (50:50, v/v) (Fang ve ark., 2004), aseton/hekzan (1:1, v/v) (Park ve ark., 2002) ile 24 sa, aseton/n-hekzan (1:1, v/v) (Müller ve ark., 1998) ile 10 sa, dikloromaten ile (Ciganek ve ark., 2004) 8 sa sokhlet ekstraksiyon kullanılmıştır. OCP bileşiklerinin PUF pluglardan ekstraksiyonu için petroleteri/diklorometan (4:1, v/v) 12 sa (Odabaşı ve ark., 1999; Sofuoğlu ve ark., 2004), petroleteri ile 16 sa (Alegria ve ark., 2006) ve 24 sa (Gioia ve ark., 2005), pentan ile 16 sa (Park ve ark., 2002), n-hekzan/diklorometan (9:1, v/v) ile 24 sa (Yeo ve ark., 2003), diklorometan ile (Louie ve Sin, 2003) sokshlet ekstraksiyon yöntemleri uygulanmıştır.

PUF plugdan eklenen PCB, PAH, OCP surrogate ve standart bileşiklerinin ekstraksiyonu için 200 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak sokshlet

ekstraksiyon yöntemiyle 16 sa ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen EE değerleri Şekil 19-a, b, c'de verilmiştir.



Şekil 4.19. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile t=16 sa, V=200 mL, (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon uygulamaları için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

PCB bileşikleri için elde edilen ekstraksiyon geri kazanım verimleri sırasıyla %90±3-%108±6, %90±6-%100±6, %77±5-%91±5 arasında değişmektedir. En yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ve diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında sadece PCB 101 konjeneri için (t_{hesap} 2.93), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri ile karşılaştırıldığında ise PCB 14, 28, 52, 65, 101 konjenerleri için (t_{hesap} sırasıyla 2,92, 4,60, 6,30, 5,24, 4,90) elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 seviyesinde birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

PUF plugdan PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu için 200 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle 16 sa ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen EE değerleri sırasıyla %74±3-%109±9, %26±10-%102±2, %43±2-%102±2 arasında değişmektedir. Dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ve diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında Acy,Ace, F, P-d_{10}, A, Fluor, Pyr, B[a]A, Chrys-d_{12}, B[k]F, B[a]Pyr bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 9,30, 3,48, 4,02, -9,73, 8,09, 3,69, 3,97, 6,16, -7,28, 2,86, 5,89), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri ile karşılaştırıldığında ise Nap, Acy, P-d_{10}, A, Pyr, B[a]A, Chrys-d_{12}, B[a]Pyr bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla -3,96, 21,44, -10,24, 11,55, 3,05, 8,95, -7,28, 5,95) elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

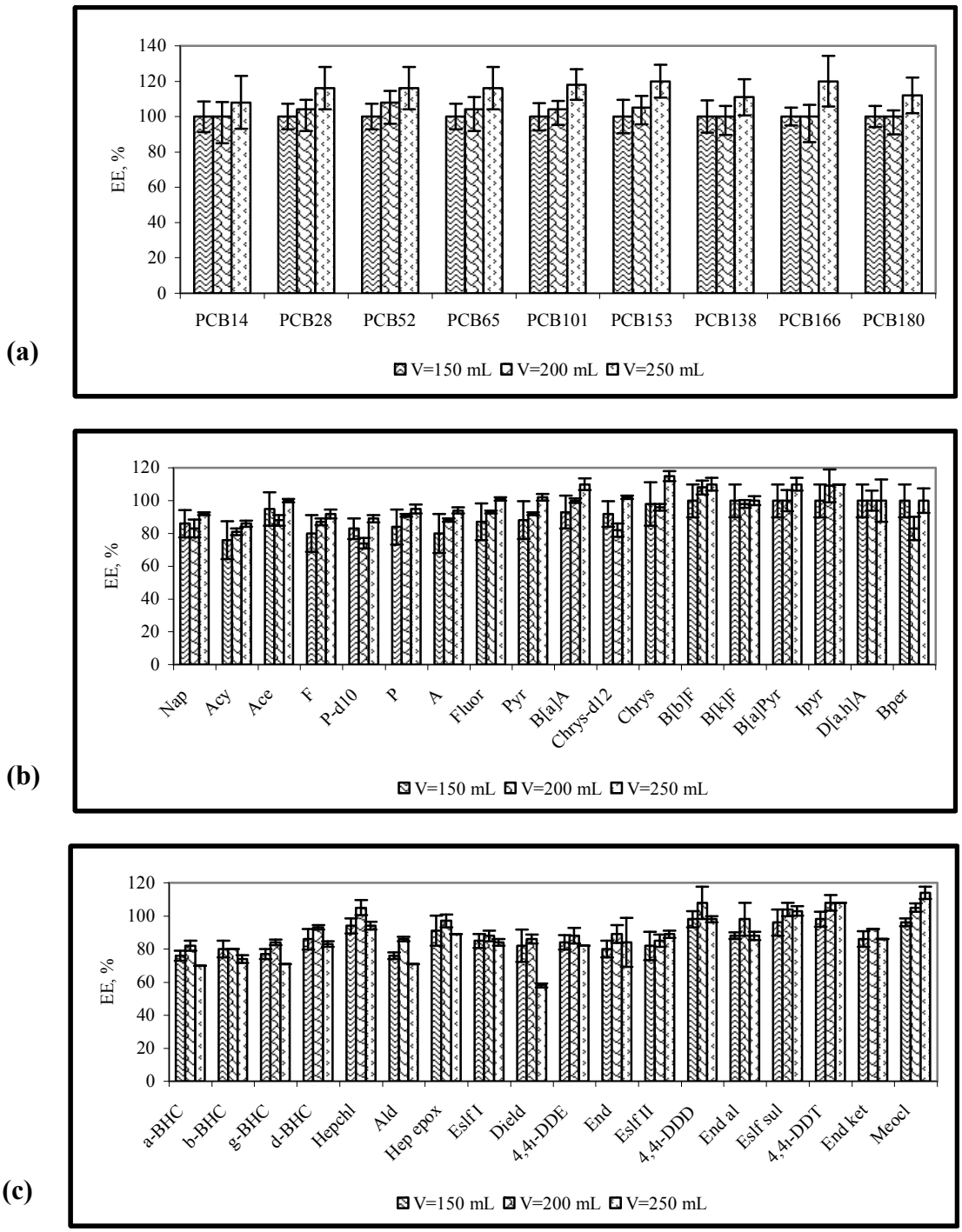
PUF plugdan OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için 200 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle 16 sa ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen EE değerleri sırasıyla %80-%108±4, %50±4-%120±5, %61±2-%120±9 arasında değişmektedir. Dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ve diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında Heptachlor epoxide, 4,4^{l}-DDD, endrin aldehyde (t_{hesap} değerleri sırasıyla 4.56, 3.29, 7.52), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimleri ile

karşılaştırıldığında ise sadece endrin aldehyde bileşiği için (t_{hesap} değeri 6,25) elde edilen ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

Sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile PUF pluglardan PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için kullanılan dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solvent türlerinin PCB bileşikleri için US EPA (1999) tarafından çoklu bileşiklerin geri kazanımı için önerilen %60-120 aralık değerini sağlarken PAH ve OCP bileşikleri için sadece dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda elde edilen değerler bu şartı sağlamaktadır. Bu nedenle bileşiklerin PUF plugdan organik faza alınmasında ekstraksiyon solventi olarak dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılmıştır.

Bileşiklerin PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle solvent faza alınmasında en uygun solvent türü olarak belirlenen dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı kullanılarak optimum solvent hacmi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için 16 sa ekstraksiyon süresince 150, 200, 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri tespit edilmiştir.

PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ve 16 sa ekstraksiyon süresi kullanılması sonucunda farklı solvent hacimleri için elde edilen surrogate ve standart ekstraksiyon verimi (%) değerleri aşağıdaki Şekil 4.20- a, b, c'de verilmiştir. 150, 200, 250 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak gerçekleştirilen PCB surrogate ve standart bileşikleri için elde edilen EE değerleri sırasıyla %100±7-%111±5, %100±3-%108±6, %108±15-%120±9 aralığında tespit edilmiştir. 150 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 200 ve 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile %95 güven seviyesi ve n=4 serbestlik derecesinde t_{kritik}=2,78 esas alınarak istatistik olarak karşılaştırılmıştır. Surrogate ve standart bileşikleri için hesaplanan t_{hesap} değerleri t_{kritik} değerinden küçüktür. %95 ihtimalle 150 mL ekstrasiyon solventi ile 200 ve 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.20. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile t=16 sa, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent hacimleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Eklenen PAH surrogate ve standart bileşikleri için 150, 200, 250 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon verimleri sırasıyla %76±11-%100±10, %74±3-%109±9, %86±1-%115±3 aralığında tespit edilmiştir. PAH bileşikleri içinde PCB bileşiklerinde olduğu gibi istatistiksel bir karşılaştırma yapılmış ve surrogate ve standart bileşikleri için hesaplanan t_{hesap} değerleri t_{kritik} değerinden küçük olarak tespit edilmiştir. %95 seviyesinde 150 mL ekstrasiyon solventi ile 200 ve 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı söylenebilir.

Eklenen OCP standart bileşikleri için 150, 200, 250 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon verimleri sırasıyla %76±2-%98±4, %82±3-%108±4, %70±0-%114±3 aralığında tespit edilmiştir. 150 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 200 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında γ-BHC, heptachlore, aldrin, methoxychlor bileşikleri için hesaplanan t_{hesap} değerlerinin (sırasıyla -3,60, -2,97, -6.75, -4,59) t_{kritik} değerinden büyük olduğu ve sonuç olarak %95 ihtimalle 150 mL ekstrasiyon solventi ile 200 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olduğu tespit edilmiştir. Aynı karşılaştırma 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile yapıldığında ise hesaplanan t_{hesap} değerlerinin değerleri t_{kritik} değerinden küçük olduğu ve istatistiksel olarak bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

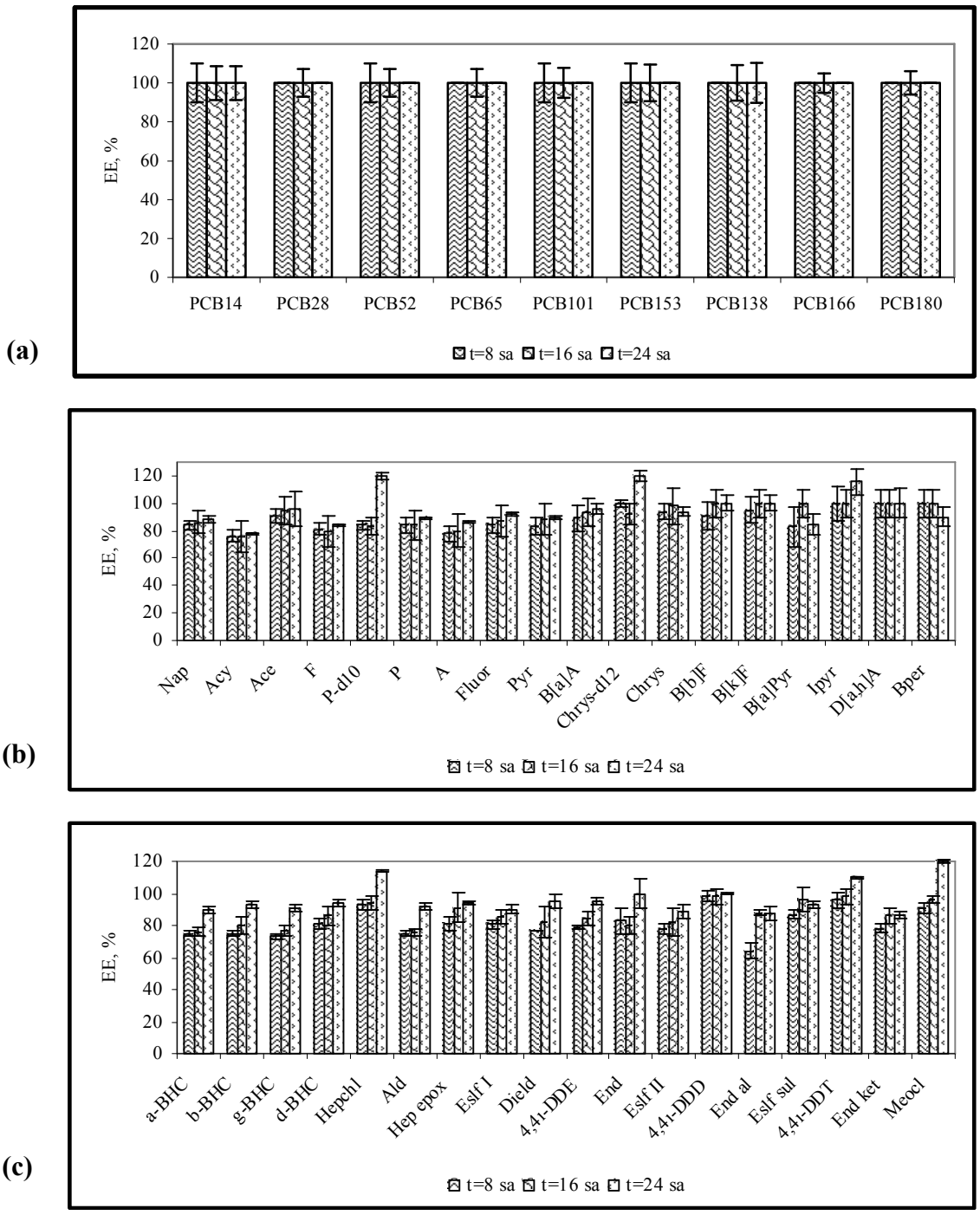
PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen ekstraksiyon verimlerinin ekstraksiyon için kullanılan solvent hacminin artması ile paralel olarak attığı Şekil 4.4.6'de görülmektedir. OCP bileşikleri içinse ekstraksiyon veriminin 250 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucu azaldığı görülmektedir. Fazla solvent kullanımının maliyeti artıracağı ve 150 mL ekstraksiyon solventi kullanımı sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimlerinin her bileşik grubu için de EPA tarafından önerilen %60-120 geri kazanım verimini sağladığı göz önünde bulundurulduğunda sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle PUF plugdan PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu için en uygun solvent hacmi 150 mL olarak tespit edilmiştir.

PCB, PAH, OCP bileşiklerinin PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemiyle solvent faza alınmasında dietileter/n-hekzan (1:4, v/v) solvent karışımı en uygun solvent türü ve en uygun ekstraksiyon solvent hacmi 150 mL kullanılarak optimum ekstraksiyon süresi belirlenmiştir. V=150 mL ekstraksiyon solvent hacmi kullanılarak 8, 16, 24 sa ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen surrogate ve standart bileşikler ekstraksiyon verimi (%) değerleri aşağıdaki Şekil 21-a, b, c'de verilmiştir.

8, 16, 24 saat ekstraksiyon süresi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda tüm PCB surrogate ve standart bileşikleri için ekstraksiyon verimleri %100 olarak tespit edilmiştir. Farklı ekstraksiyon süreleri sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmamaktadır.

PAH surrogate ve standart bileşikleri için 8, 16, 24 saat ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri sırasıyla %76±4-%100±2, %74±10-%10±10, %78±1-%120±3 aralığında tespit edilmiştir. PAH bileşikleri içinde PCB bileşiklerinde olduğu gibi istatistiksel bir karşılaştırma yapılmış ve surrogate ve standart bileşikleri için hesaplanan t_{hesap} değerleri t_{kritik} değerinden küçük olarak tespit edilmiştir. %95 seviyesinde 8 saat ekstrasiyon süresi ile 16 ve 24 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı söylenebilir.

OCP surrogate ve standart bileşikleri için 8, 16, 24 saat ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri sırasıyla %64±4-%93±3, %76±2-%98±4, %86±2-%120±1 aralığında tespit edilmiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirme de %95 ihtimalle 8 saat ekstraksiyon süresi ile 16 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olmadığı tespit edilmiştir. 8 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 24 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile istatistiksel olarak karşılaştırıldığında α-BHC, β-BHC, δ-BHC, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, endosulfan I, dieldrin, 4,4'-DDE, endosulfan II, endrin aldehyde, endosulfan sulfate, 4,4'-DDT, endrin ketone, methoxychlor bileşikleri için (t_{hesap} sırasıyla -9,99, -12,50, -13,02, -11,39, -13,09, -5,29, -3,94, -7,89, -11,66, -3,70, -6,34, -3,00, -4,78, -4,025, -14,51) %95 seviyesinde ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. PUF plugdan sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile V=150 mL, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) kullanılarak (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı ekstraksiyon süreleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

16 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri 24 saat ekstraksiyon süresi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile istatistiksel olarak

karşılaştırıldığında ise α-BHC, β-BHC, δ-BHC, heptachlor, aldrin, 4,4^{l}-DDE, endrin, 4,4^{l}-DDT, methoxychlor bileşikleri için (t_{hesap} sırasıyla -6,58, -4,13, -6,87, -7,4, -9,89, -4,06, -3,28, -4,40, -15,45) bileşikleri için %95 ihtimalle ekstraksiyon verimleri arasında bir fark olduğu tespit edilmiştir.

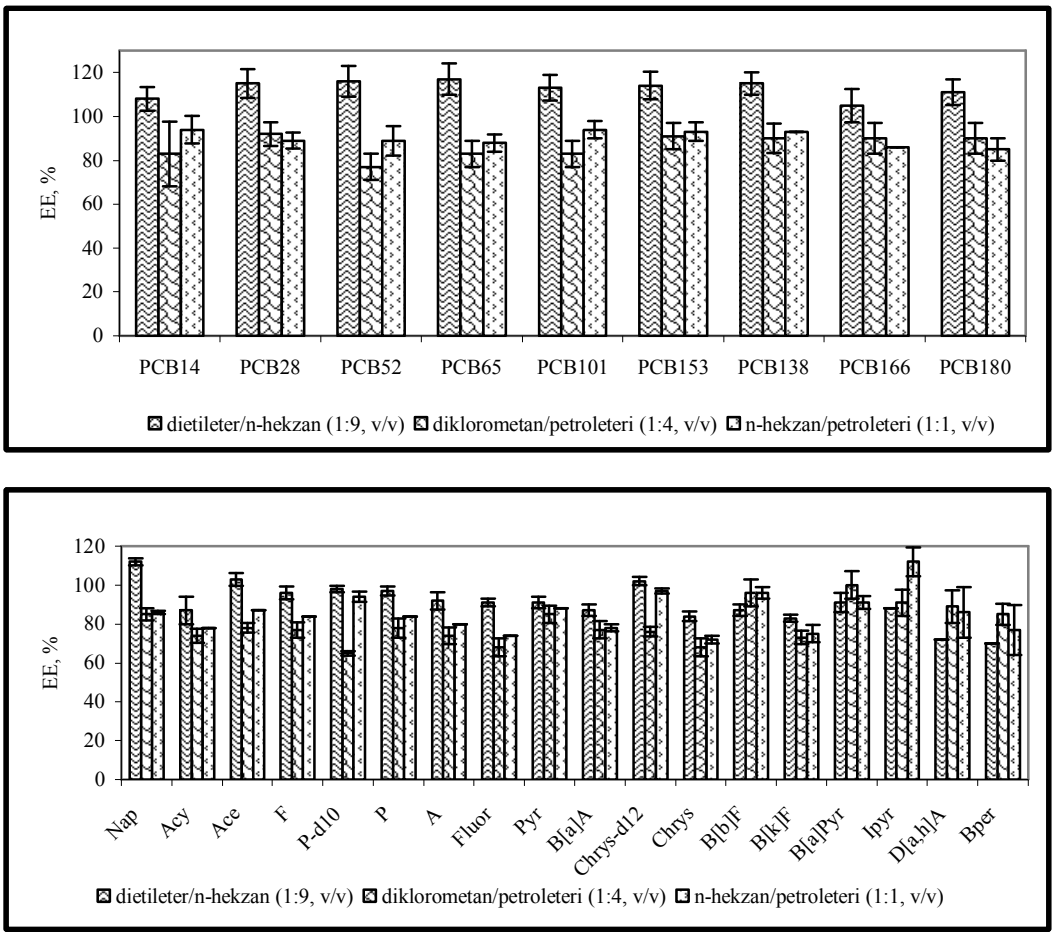
PCB, PAH ve OCP bileşikleri için 8,16 ve 24 saat ekstraksiyon süresi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimlerinin EPA tarafından önerilenen %60-120 geri kazanım verimini sağladığı görülmektedir. PCB ve PAH bileşikleri açısından farklı ekstraksiyon süreleri için istatistiksel olarak bir fark bulunmazken, OCP bileşikleri için bu fark 8 ve 24 saat ekstraksiyon süresi kullanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında hemen hemen tüm OCP bileşikleri için görülmektedir. Bu nedenle üç bileşik grubunun aynı ekstrakta alınması amacımız doğrultusunda ekstraksiyon süresi olarak 16 saat kullanılması uygun görülmektedir.

Sokshlet ekstraksiyon yönteminde 16-24 saat ekstraksiyon süresi dikkate alındığında ekstraksiyon süresinin ultrasonik ekstraksiyon süresine göre (30-45 dakika) çok daha uzundur. Bu nedenle bileşik grupları için ulrasonik ekstraksiyon yöntemi ile farklı ekstraksiyon solventleri için 45 dakika ekstraksiyon süresi ve 300 mL ekstraksiyon solventi kullanılarak ekstraksiyon verimleri tespit edilmiştir.

300 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda PUF plugdan PCB ve PAH bileşikleri (surrogate ve standart) için elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 4.22-a, b'de verilmiştir.

PCB bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %105±5-%117±7, %77±5-%92±5, %85±5-%94±3 arasında değişmektedir. Ekstraksiyon verimi solvent türleri açısından karşılaştırıldığında en yüksek geri kazanım veriminin hem PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 konjenerleri için hem de surrogate olarak kullanılan PCB 14, 65, 166 konjenerleri için dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ile en düşük geri kazanım veriminin ise diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent karışımı ile elde edildiği şekil üzerinde de görülmektedir. En yüksek geri kazanım verimini veren dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türü diğer solvent türleri ile istatistiksel olarak (%95 güven seviyesi, n=4 serbestlik derecesi için t_{kritik}=2,78) karşılaştırıldığında diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) solvent türü için

elde edilen ekstraksiyon verimlerinin PCB 28, 52, 65, 101, 153, 138, 180 konjenerleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 4,63, 7,40, 6,32, 6,24, 4,59, 5,16, 4,00), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi ile karşılaştırıldığında ise tüm surrogate ve standart bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 2,93, 5,90, 4,87, 6,15, 4,69, 4,80, 7,48, 4,38) ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.22. PUF plugdan ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile t=45 dak, V=300 mL, (a) PCB, (b) PAH bileşiklerinin (surrogate ve standart) farklı solvent türleri için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

300 mL dietileter/n-hekzan (1:9, v/v), diklorometan/petroleteri (1:4, v/v) ve n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi kullanılarak ultrasonik

ekstraksiyon yöntemiyle 45 dakika ekstraksiyon süresi sonucunda PUF plugdan PAH bileşikleri (surrogate ve standart) için elde edilen EE değerleri sırasıyla %70±0-%112±1, %65±1-%100±7, %72±9-%112±17 arasında değişmektedir. PCB bileşiklerinde olduğu gibi PAH bileşikleri için de en yüksek geri kazanım değerlerini veren dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türü diğer solvent türleri ile istatistiksel olarak (%95 güven seviyesi, n=4 serbestlik derecesi için t_{kritik}=2.78) karşılaştırıldığında Nap, Acy, Ace, F, P-d_{10} P, A, Fluor, B[a]A, Chry-d_{12}, Chrys, B[k]F, Bper bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 12,69, 2,83, 10,69, 6,52, 27,03, 6,09, 5,05, 7,80, 2,92, 13,95, 5,40, 4,48, -4,80), n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) ekstraksiyon solventi ile karşılaştırıldığında ise Nap, Ace, Fluor, Chrys-d_{12} bileşikleri için (t_{hesap} değerleri sırasıyla 5,58, 2,94, 3,08, 3,40) ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

En yüksek geri kazanım veriminin elde edildiği dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent türü ile elde edilen sokhlet ekstraksiyon (V=200 mL, t=16 sa) ve ultrasonik (V=300 mL, 45 dak) sonuçlarının istatistiksel olarak karşılaştırılması sonucu PCB bileşikleri için PCB 138 ve PCB 180 bileşikleri hariç (t_{hesap} sırasıyla -3.34, -5.56) diğer tüm bileşikler için ekstraksyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olmadığı tespit edilmiştir. Aynı karşılaştırma PAH bileşikleri için yapıldığında Acy, A, Fluor, Pyr, B[a] Pyr bileşikleri hariç diğer PAH bileşikleri için ekstraksiyon verimlerinin %95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. her iki ekstraksiyon yönteminde de PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen geri kazanım verimlerinin EPA tarafından önerilene %60-120 geri kazanım verimini sağladığı görülmektedir.

PUF plugların ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyonu için 400 mL'lik beher içerisine yerleştirilen plug üzerine 300 mL ekstraksiyon solvent karışımının eklenmesi gerekmektedir. 6,5 cm çapında ve 5,0 cm yüksekliğinde olan PUF plugların içerisine solventi emen bir yapısının olması ekstraksiyon işleminde ultrasonik ekstraksiyon yönteminin süre olarak çok kısa sürede gerçekleşmesine rağmen kullanılan solvent hacminin azaltılamaması gibi olumsuz bir özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Yapılan çalışmada süre kadar maliyetinde önemli olması sebebiyle PUF plugların ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle esktraksiyon yöntemi optimize edilmeye devam edilmemiştir.

4.5. Bileşik Gruplarının Temizlenmesi ve Fraksiyonlanması

Araştırma amaçlı kullanılan fraksiyonlama ve temizleme prosedürlerinin pek çoğunda EPA standart metotlarının modifikasyonları kullanılmıştır. Bu prosedürlerdeki farklılıklar solvent ve sorbent türü, sorbent aktivasyon seviyesi ve elusyon hacmi profilidir. Çalışma da US EPA Metot 3630C (silica gel cleanup), US EPA Metot 3610B (alumina cleanup) ve US EPA Metot 3620B (florosil cleanup) esas alınarak eş zamanlı olarak hem numune temizleme hem de PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin fraksiyonlanarak ayrılması çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

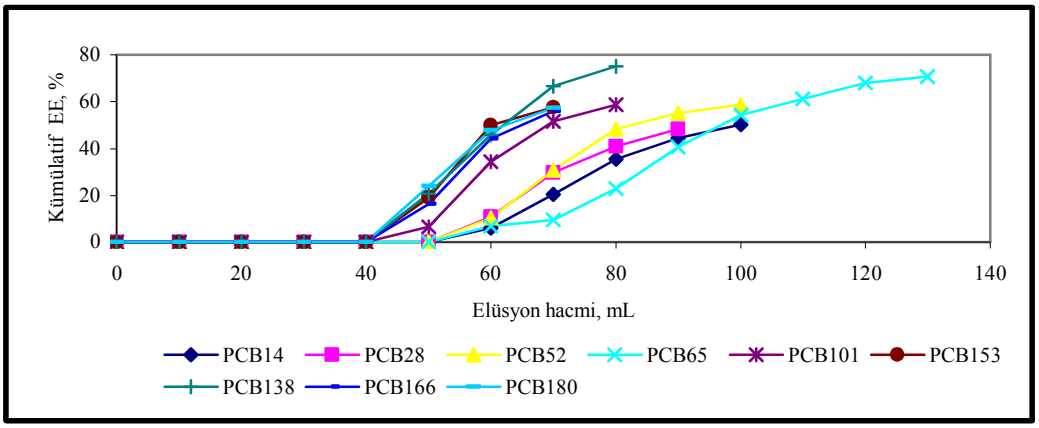
PCB, PAH, OCP bileşiklerinin temizleme ve fraksiyonlara ayrılması için kullanılacak metodun geliştirilmesinde Tablo 3.3'de verilen kolon sabit fazı sorbent türü, sorbent miktarı, sorbent aktivasyon seviyesi ve hareketli faz solvent türü, elusyon profili ve fraksiyon hacmi kullanılmıştır.

PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin birbirinden ayrılması çalışmasında denemeler sabit faz olarak %0 deaktif 10 g silika jel, hareketli faz olarak n-hekzan ve diklorometan ile başlanmıştır. 100 mL n-hekzan ve 40 mL diklorometan 10'ar mL'lik fraksiyonlar halinde toplandıktan sonra PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin elusyon profilleri incelenmiştir. Her bir fraksiyon PCB, PAH ve OCP sıcaklık programı için GC/MS sisteminde kantifikasyonu yapılarak her bir bileşik grubuna ait geri kazanım verimi *Eşitlik (4)* kullanılarak hesaplanmıştır.

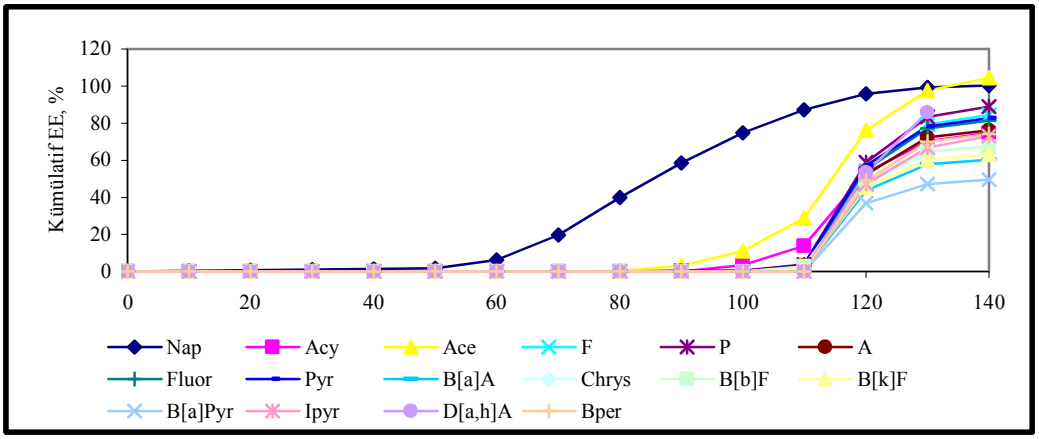
Şekil 4.23-a'da 10 g %0 deaktif silika jel kolondan 100 mL n-hekzan ve sonrasında 40 mL diklorometan ile 10'ar mL'lik fraksiyonlar halinde gerçekleştirilen elusyon profilleri ve kümülatif %EE değerleri görülmektedir. PCB bileşikleri için kümülatif %EE değerlerine bakıldığında ilk dört fraksiyon (40 mL n-hekzan) ile hiçbir bileşiğin elute olmadığı beşinci fraksiyon ile molekül ağırlıkları yüksek olan PCB 101, 153, 138, 166, 180 konjenerlerinin elute olduğu ve elusyon işlemlerinin 80 mL n-hekzan ile tamamlandığı görülmektedir. Molekül ağırlıkları düşük olan PCB 14, 28, 52, 65 konjenerlerinin ise fraksiyon altı ile kolondan ayrılmaya başladığı ve elusyon işlemlerinin PCB 65 konjeneri hariç 100 mL n-hekzan ile tamamlandığı görülmektedir. Aynı elusyon profilleri için PAH bileşiklerinin kümülatif %EE değerlerine bakıldığında kolondan ilk 10 mL'lik birinci fraksiyonla PAH bileşikleri içerisinde molekül ağırlığı en düşük olana Nap bileşiğinin ayrılmaya başladığı ve

diğer bileşiklerin ise tamamının elusyonlarının 40 mL diklorometan ile gerçekleştiği görülmektedir.

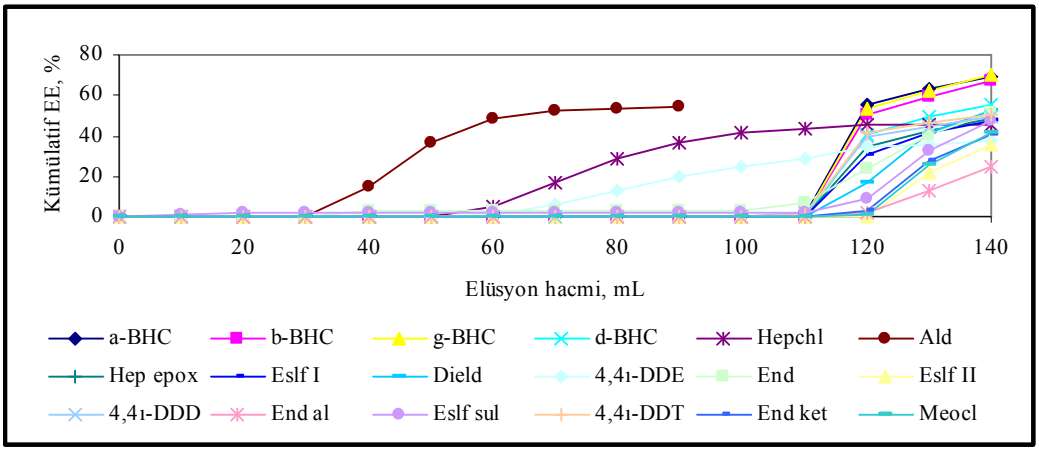
(a)



(b)



(c)



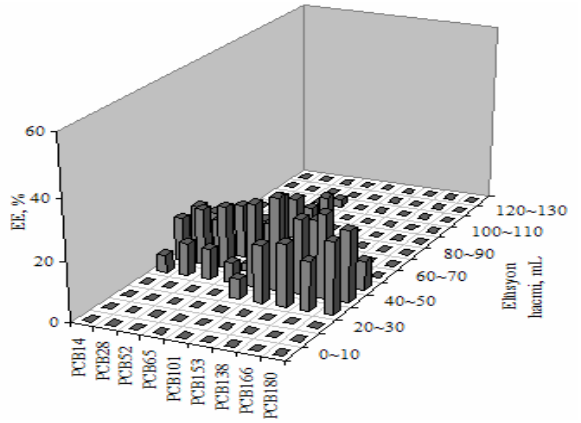
Şekil 4.23-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

OCP bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında molekül ağırlığı yüksek olan Hepchl, Ald, 4,4^{l}-DDE, End, Eslf Sul bileşiklerinin elusyonlarının bir kısmının 100 mL n-hekzan ile gerçekleştiği diğer bileşiklerin ise tamamının 40 mL diklorometan ile elue olduğu görülmektedir. Ald ve End bileşiği dördüncü fraksiyon ile elue olurken, Hepchl ve 4,4^{l}-DDE bileşikleri beşinci fraksiyon ile kolondan ayrılmaya başlamışlardır.

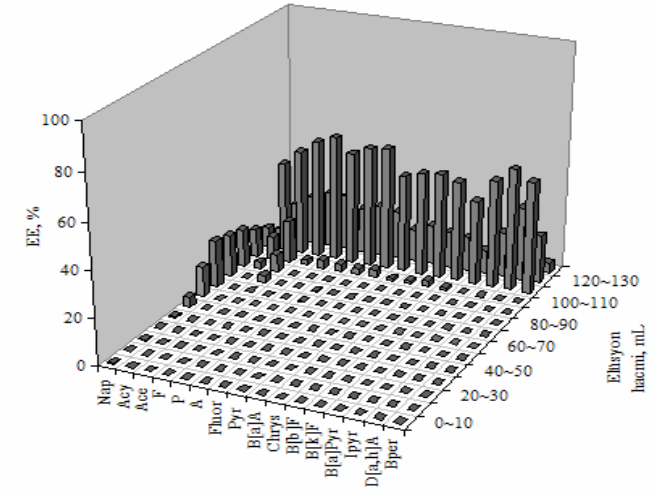
Şekil 4.23-b'de 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri incelendiğinde PCB bileşiklerinin elusyonlarının büyük bir kısmının 60~70 mL n-hekzan ile tamamlandığı görülmektedir.

Şekil 4.23-c'de 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşikleri için Fraksiyon 1=100 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=40 mL diklorometan eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri verilmiştir. Elusyon profilleri incelendiğinde tüm PCB konjenerlerinin Fraksiyon 1 (100 mL n-hekzan) ile elue olduğu Fraksiyon 2 (40 mL diklorometan) ile hiç PCB konjenerinin elue olmadığı görülmüştür. PAH bileşiklerinin ise sadece Nap bileşiğinin %67'si Fraksiyon 1 ile elue olurken %33'ü ise Fraksiyon 2 ile elue olmuştur. Diğer PAH bileşiklerinin tamamı ise Fraksiyon 2=40 mL diklorometan ile kolondan ayrılmıştır. OCP bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında Hepchl, Ald, 4,4^{l}-DDE bileşiklerinin sırasıyla %41, %54 ve %25'i Fraksiyon 1'de geri kalan kısımları ise Fraksiyon 2'de elue olurken diğer pestisit bileşiklerinin tamamı Fraksiyon 2'de elue olmuşlardır.

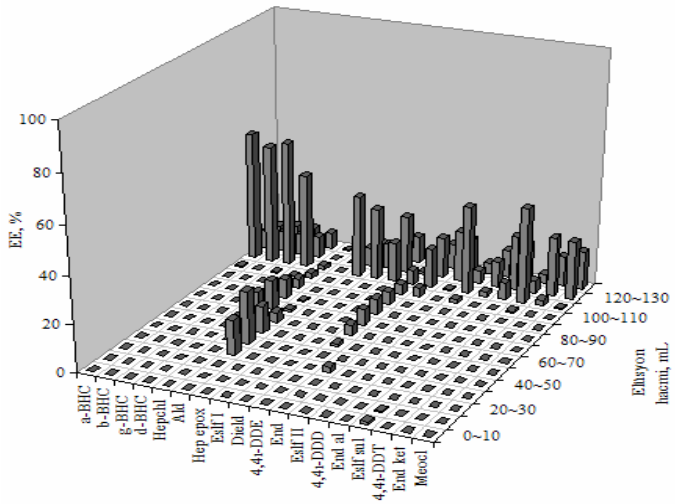
(a)



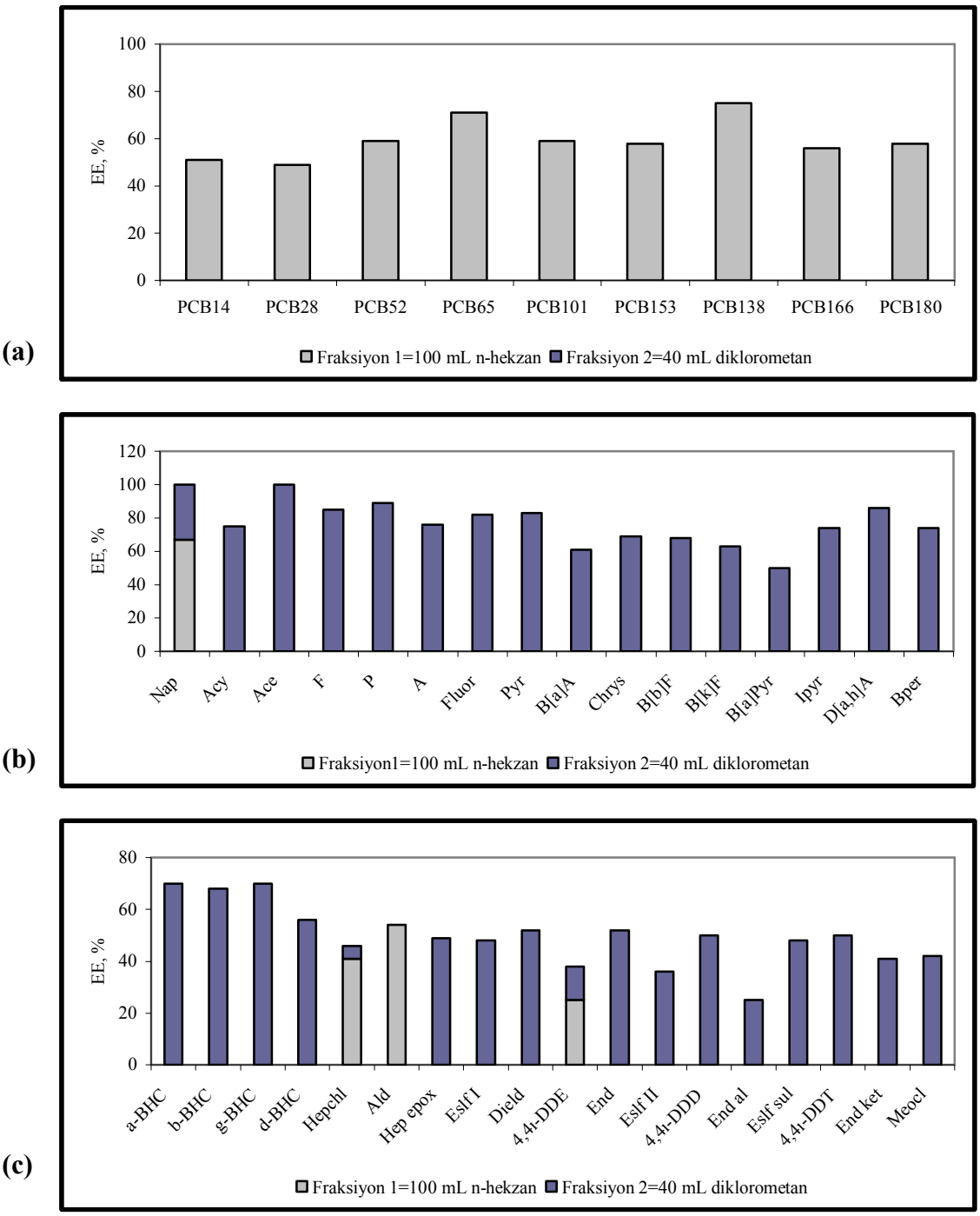
(b)



(c)



Şekil 4.23-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]

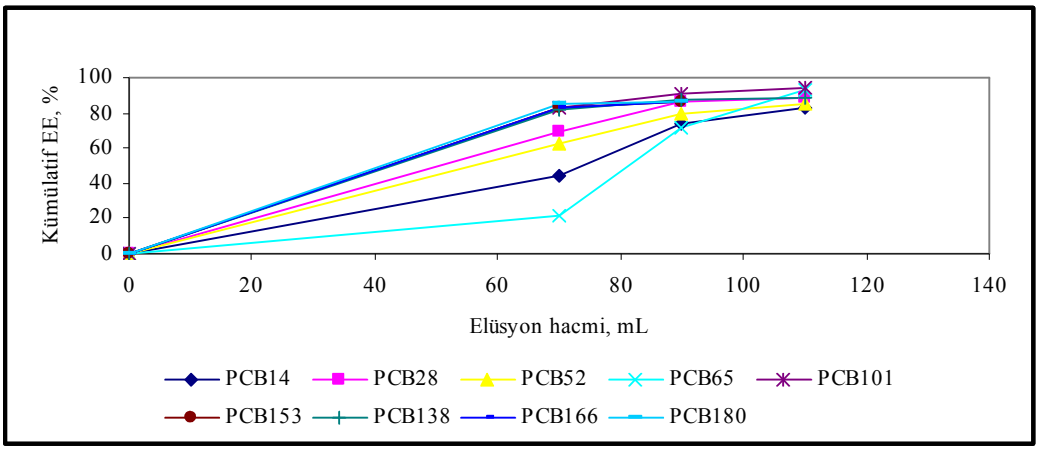


Şekil 4.23-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=100 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=40 mL diklorometan eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

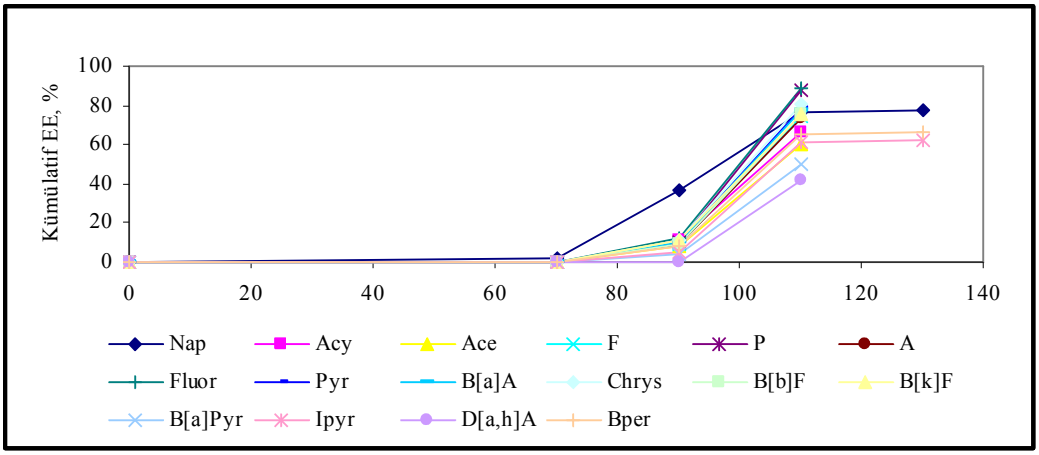
Geri kazanım verimlerine bakıldığında PCB bileşiklerinin %49-%75, PAH bileşiklerinin %50-%104, OCP bileşiklerinin ise %25-70 aralığında elde edildiği görülmektedir. PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin birbirinden ayrılması açısından herhangi bir problem olmamasına rağmen her üç bileşik grubu içerisinde de bazı bileşiklerin geri kazanım verimlerinin %60 değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. PCB bileşiklerinin 100 mL n-hekzan ile elusyonlarının tamamlanmış olmasına rağmen geri kazanım verimleri düşüktür. PAH ve OCP bileşiklerinin ise 100 mL n-hekzan sonrasında kullanılan 40 mL diklorometan ile elusyonlarının halen tamamlanmamış olduğu Şekil 4.23-a'da verilen elusyon profili ve kümülatif EE değerlerinde de görülmektedir. Bu sonuçlardan hareketle elusyon için kullanılan solvent türünün uygun olmadığı düşünülmüştür. Geri kazanım verimlerinin düşük olmasının bir diğer nedeni ise elusyon profilinin 10'ar mL'lik fraksiyonlar halinde gerçekleştirilmesi ve bunun sonucunda elusyonların konsantre edilmesi esnasında bileşik kaybının olabileceğidir. Bu nedenle kolon çalışmalarına ilk fraksiyon olarak 70 mL n-hekzan ile başlanmış ve sonrasında ise polaritesi yüksek olan 20'şer mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) solvent türü kullanılarak fraksiyonlama işlemine devam edilmiştir.

Şekil 4.24-a'da 10 g %0 deaktif silika jel kolondan 70 mL n-hekzan ve sonrasında 60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) ile gerçekleştirilen elusyon profilleri ve kümülatif % EE değerleri görülmektedir. PCB bileşikleri için kümülatif EE (%) değerlerine bakıldığında ilk 70 mL n-hekzan fraksiyonu ile PCB bileşiklerinin %74 ila %91 aralığında elusyonlarının tamamlandığı, PCB 153, PCB 166, PCB 180 konjenerlerinin elusyonlarının n-hekzan'dan sonra kullanılan ilk 20 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) ile tamamlandığı, PCB 14, PCB 28, PCB 52, PCB 65, PCB 101, PCB 138 konjenerlerinin ise ikinci 20 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elusyonu ile tamamlandığı görülmektedir. PAH bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında ise sadece Nap bileşiğinin %2.5'nin elusyonu ilk fraksiyon olan 70 mL n-hekzan ile tamamlanırken diğer bileşiklerin tamamının n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) solvent türününü kullanıldığı diğer fraksiyonlarda elue olduğu görülmektedir. OCP bileşiklerinin elusyon profilleri incelendiğinde ilk fraksiyonla Hepchl, Ald, Dield, 4,4^{1}-DDE, End ald bileşiklerinin bir kısmının elue olduğu diğer bileşiklerin ise ikinci fraksiyonla kolondan ayrılmaya başladığı görülmektedir.

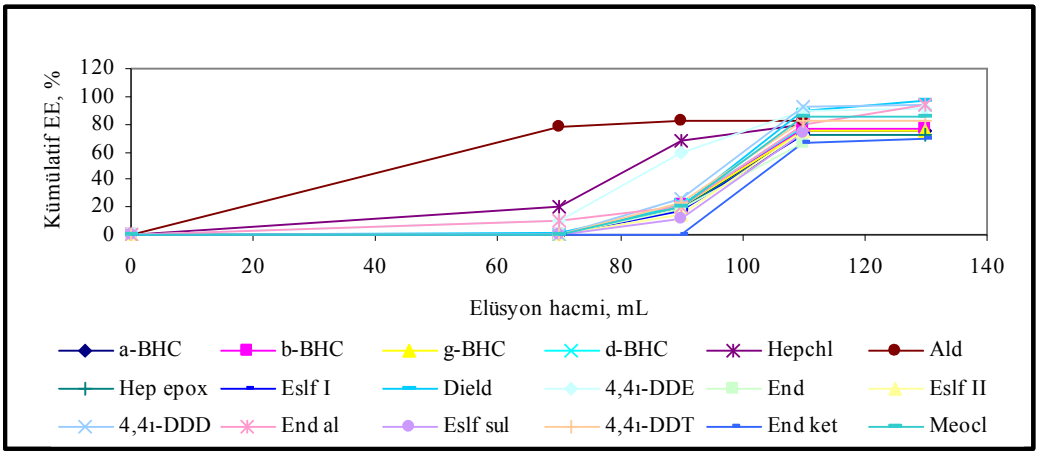
(a)



(b)

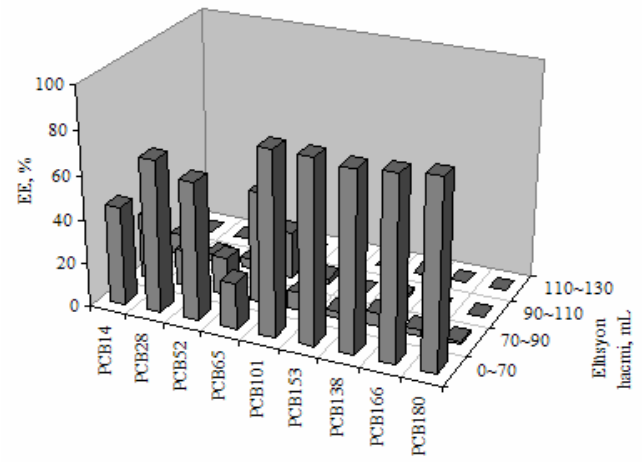


(c)

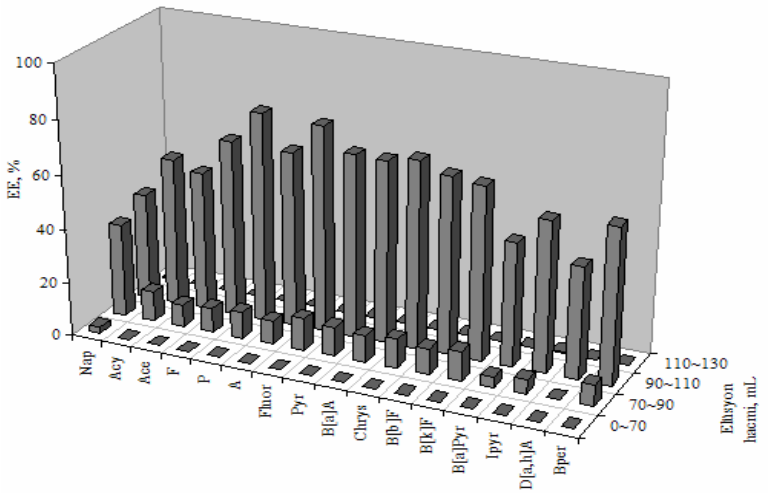


Şekil 4.24-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

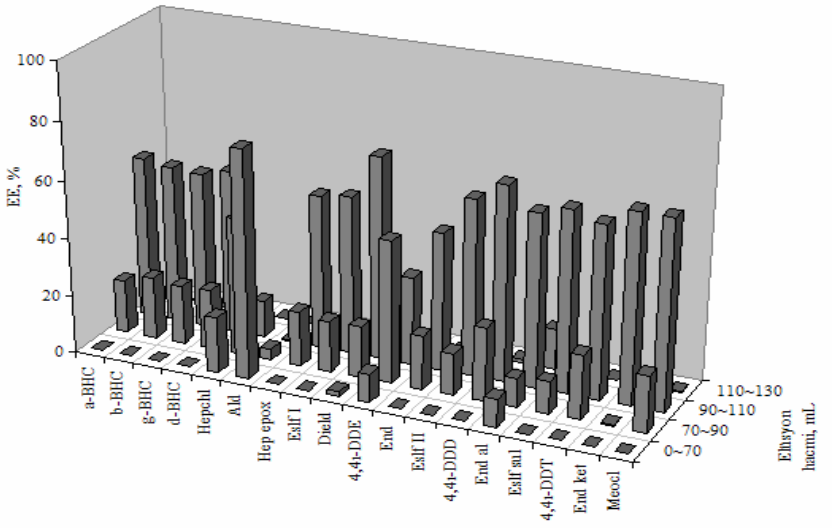
(a)



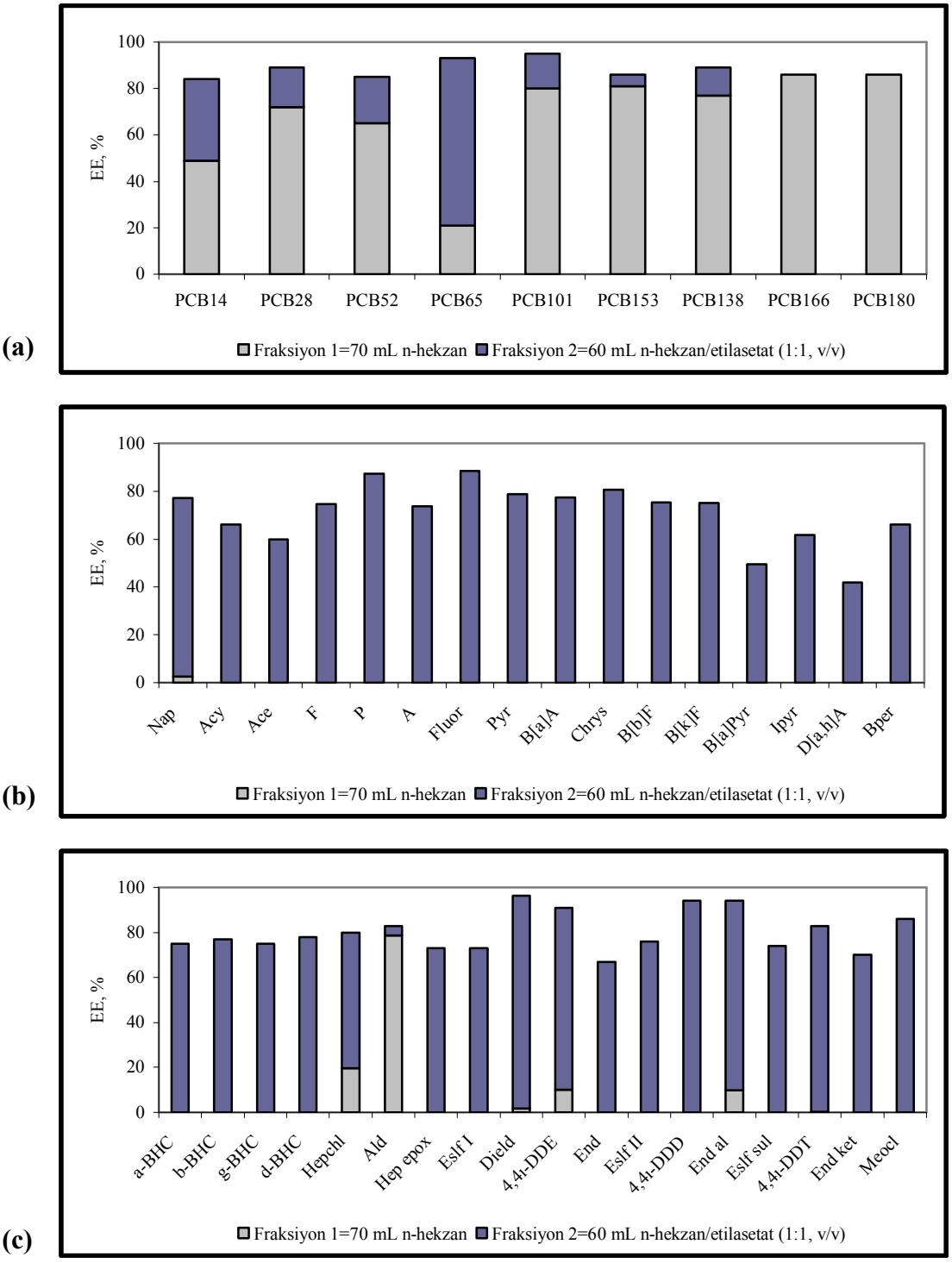
(b)



(c)



Şekil 4.24-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]



Şekil 4.24-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

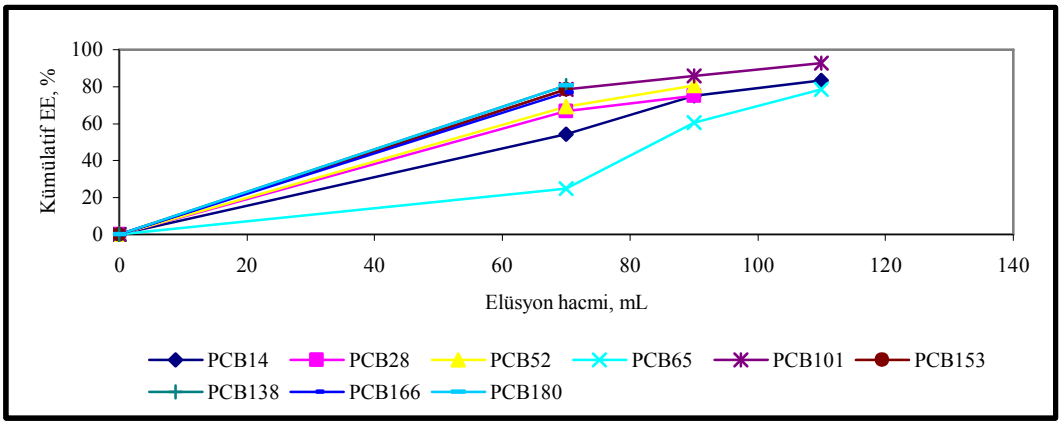
Şekil 4.24-c'de 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşikleri için Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri verilmiştir. Elusyon profilleri incelendiğinde PCB 166 ve PCB 180 konjenerlerinin elusyonlarının Fraksiyon 1 ile tamamlandığı görülürken diğer PCB konjenerlerinin Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ve Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) ile elue olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerine bakıldığında ise sadece Nap bileşiğinin %2.5'inin Fraksiyon 1 ile elue olurken diğer bileşiklerin tamamı Fraksiyon 2 ile elue olmaktadır. OCP bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında Hepchl, Ald, Dield ve 4,4^{l}-DDE bileşiklerinin sırasıyla %23, %78, %3, %10'luk kısmının Fraksiyon 1 ile elue olduğu görülmektedir. Diğer bileşiklerin tamamı ise Fraksiyon 2 ile elue olmaktadır.

Geri kazanım verimlerine bakıldığında PCB bileşiklerinin %84-95, PAH bileşiklerinin %50-88, OCP bileşiklerinin ise %67-94 aralığında değiştiği görülmektedir. Geri kazanım verimlerinin ilk yapılan kolon çalışması sonuçlarına göre daha yüksek olmasına rağmen PCB ve OCP bileşikleri için geri kazanım verimi US EPA tarafından önerilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım aralığını sağlarken PAH bileşikleri için bu geri kazanım aralık değeri sağlanamamıştır. Kolon hareketli fazında kullanılan solvent türünün polaritesi elusyon profilini etkileyeceğinden n-hekzan yerine farklı polarite de çözücü türü kullanılmaya karar verilmiş ve aynı kolon çalışmasında n-hekzan yerine n-pentan kullanılmıştır.

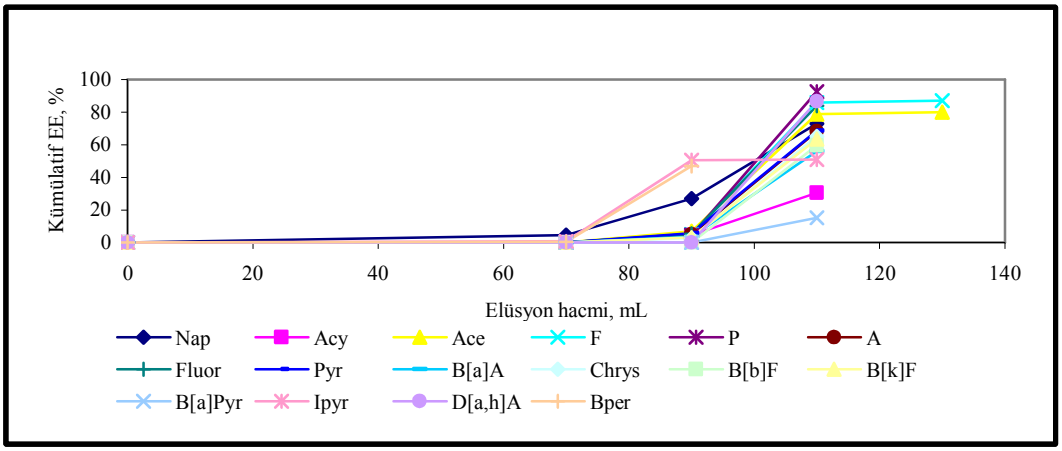
Şekil 4.25-a'da 10 g %0 deaktif silika jel kolondan 70 mL n-pentan ve sonrasında 60 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) ile gerçekleştirilen elusyon profilleri ve kümülatif %EE değerleri görülmektedir. PCB bileşikleri için kümülatif EE (%) değerlerine bakıldığında ilk 70 mL n-pentan fraksiyonu ile PCB bileşiklerinin %70 ila %81 aralığında elusyonlarının tamamlandığı, PCB 153, PCB 138, PCB 166, PCB 180 konjenerlerinin elusyonlarının n-pentan ile PCB 14, PCB 28, PCB 52, PCB 65, PCB 101 konjenerlerinin ise ilk iki 20 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) elusyonu ile tamamlandığı görülmektedir. PAH bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında ise sadece Nap bileşiğinin bir kısmı ilk fraksiyon olan 70 mL n-pentan ile tamamlanırken diğer bileşiklerin tamamının n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) fraksiyonları ile elue olduğu görülmektedir. OCP bileşiklerinin elusyon profilleri incelendiğinde ilk fraksiyonla Hepchl, Ald, Dield, 4,4^{l}-DDE, 4,4^{l}-DDT bileşiklerinin

bir kısmının elue olduğu diğer bileşiklerin ise ikinci fraksiyonla kolondan ayrılmaya başladığı görülmektedir.

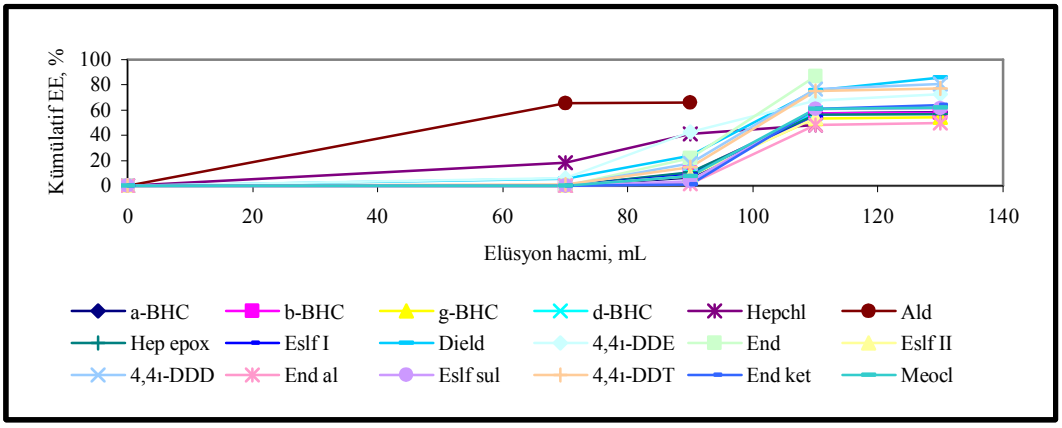
(a)



(b)

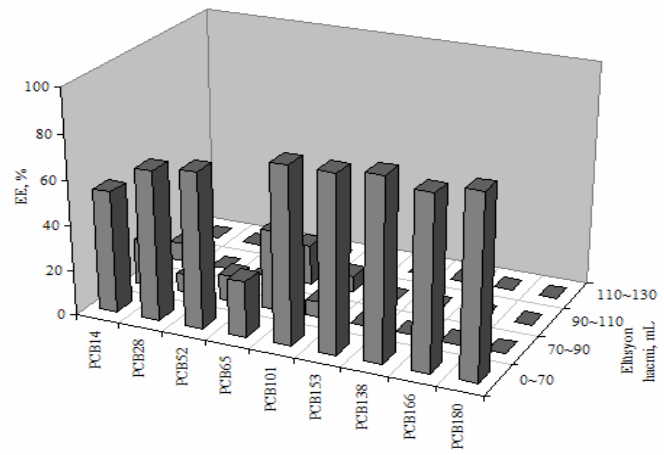


(c)

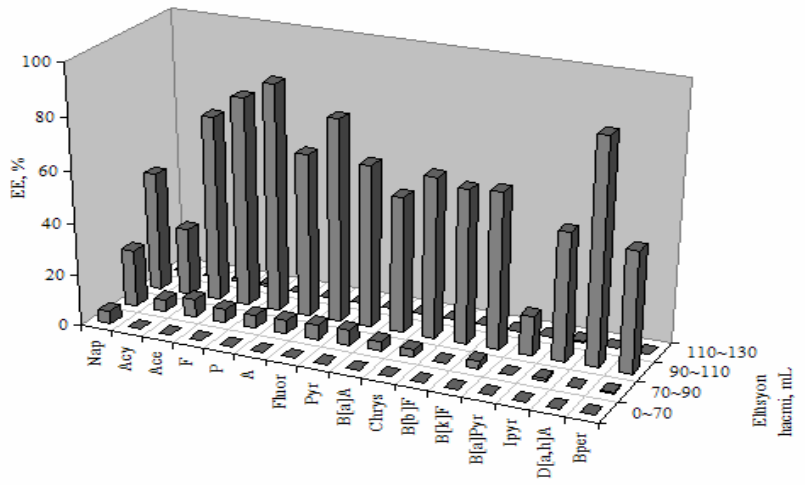


Şekil 4.25-a. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

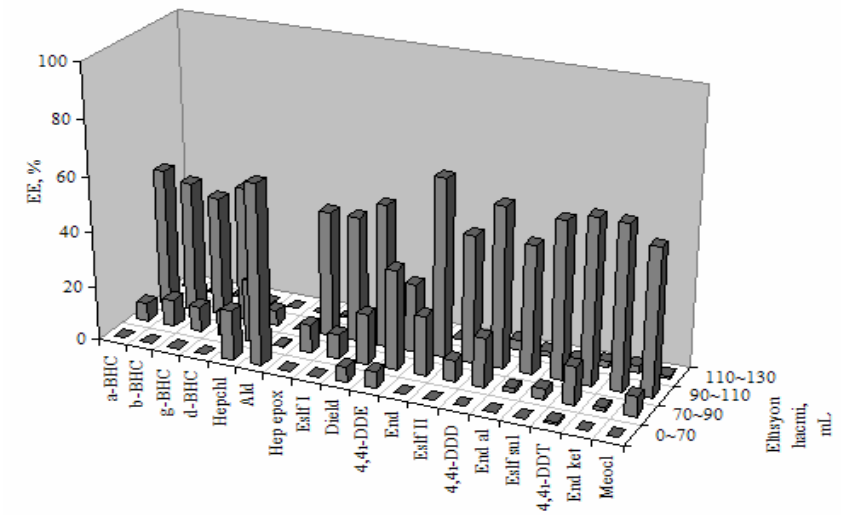
(a)



(b)

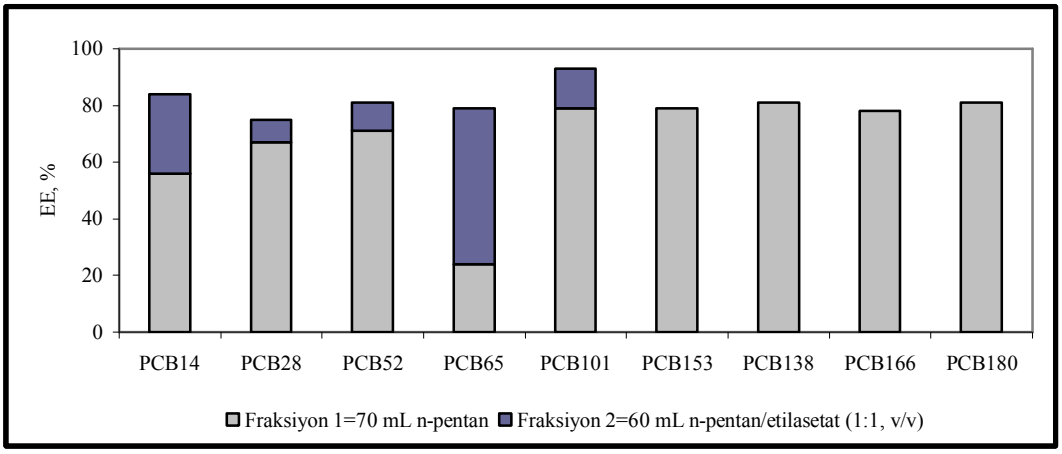


(c)

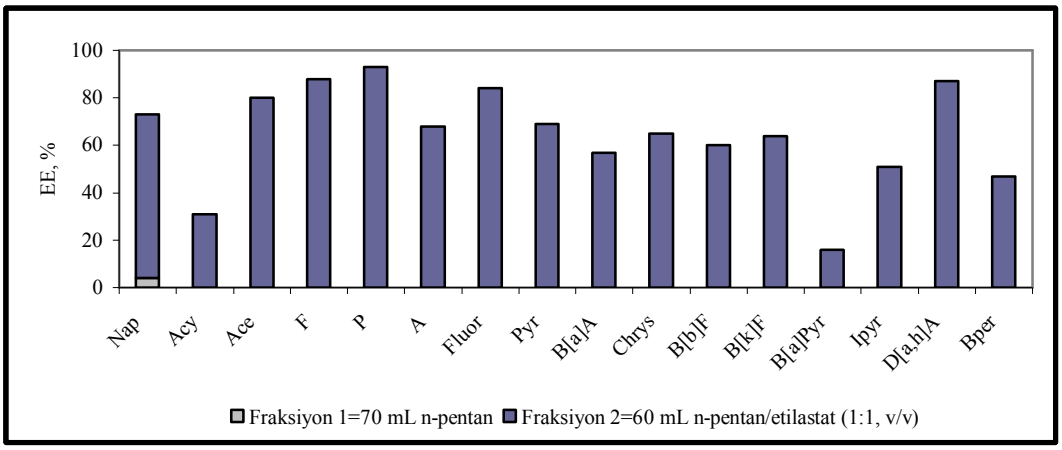


Şekil 4.25-b. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]

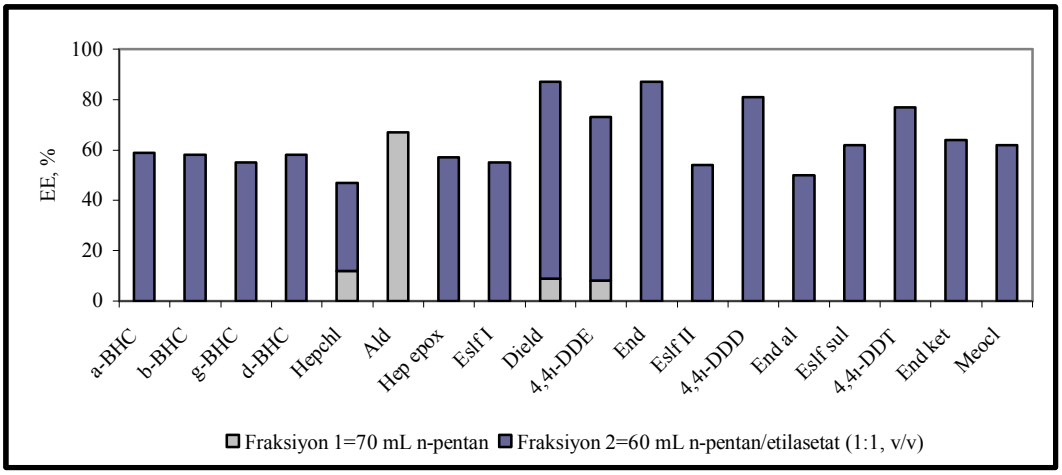
(a)



(b)



(c)



Şekil 4.25-c. 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-pentan, Fraksiyon 2=60 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Şekil 4.25-c'de 10 g, %0 deaktif silika jel kolonu için PCB, PAH, OCP bileşikleri için Fraksiyon 1=70 mL n-pentan, Fraksiyon 2=60 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri verilmiştir. Elusyon profilleri incelendiğinde PCB 153, 138, 166, 180 konjenerlerinin tamamı Fraksiyon 1 (70 mL n-pentan) ile elue olurken, PCB 14, 28, 52, 65, 101 konjenerlerinin ise sırasıyla %56, %67, %71, %24, %79'unun Fraksiyon 1 (70 mL n-pentan) ile elue olduğu geri kalan miktarının ise Fraksiyon 2 (60 mL n-pentan/etilasetat (1:1, v/v)) ile elue olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında sadece Nap bileşiğinin %4'ü Fraksiyon 1 ile elue olurken diğer tüm bileşikler Fraksiyon 2 ile elue olmaktadırlar. OCP bileşiklerinin elusyon profilleri ise Hepchl, Dield, 4,4^{l}-DDE bileşiklerinin sırasıyla %12, %9,%8'i Ald bileşiğinin ise tamamı Fraksiyon 1 ile elue olurken geri kalan bileşiklerin ise tamamı Fraksiyon 2 ile elue olmaktadırlar.

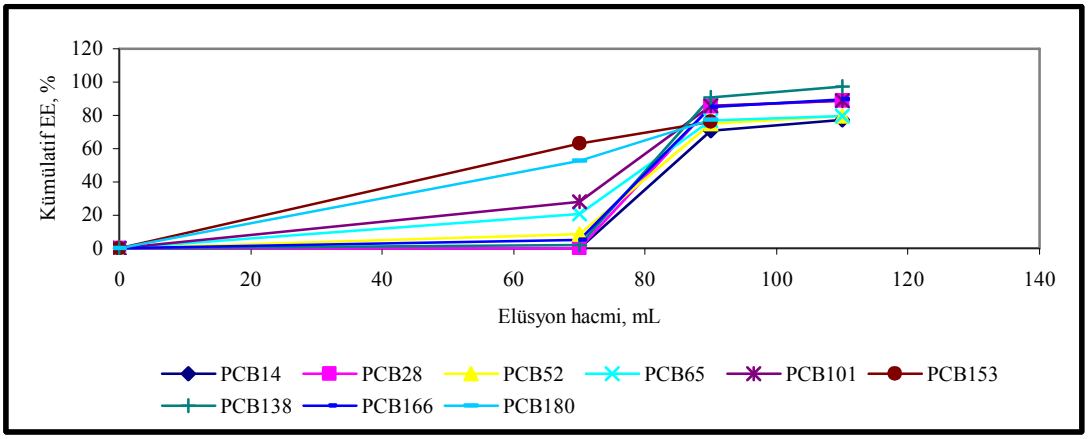
Geri kazanım verimlerine bakıldığında PCB bileşiklerinin %75-93, PAH bileşiklerinin %16-93, OCP bileşiklerinin ise %55-87 olarak elde edildiği görülmektedir. Bileşik gruplarının birbirinden ayrılması iyi olmasına rağmen, PCB bileşikleri için istenilen %60-120 geri kazanım veriminin sağlandığı, PAH ve OCP bileşikleri içinse bu geri kazanım değerlerinin sağlanamadığı tespit edilmiştir. Kullanılan elusyon solventleri elusyon profilleri açısından karşılaştırıldığında n-hekzan ve n-pentan kullanımı arasında bir fark görülmemektedir. Ancak geri kazanım verimi açısından n-hekzan ile yapılan kolon çalışmalarında daha yüksek geri kazanım verimi sağlandığı görülmektedir. Bunun sebebi ise n-pentan'ın uçuculuğunun daha yüksek olması ve gerek elusyon esnasında ve gerekse fraksiyonların konsantrasyonu esnasında bileşik kaybının olabileceği düşüncesidir.

Adsorban maddenin türü kolon kromatoğrafisinde bileşiklerin fraksiyonlarına ayrılmasında ve matriksin temizlenmesinde etkili olan bir faktördür. Bu nedenle silika jel kullanımının yanı sıra sorbentler arasında yaygın olarak kullanılan aluminyum oksit ve florosil kullanılarak PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin birbirinden ayrılma verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan adsorban miktarı 10 g, elusyon profili n-hekzan ve sonrasında n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) alınarak %0 deaktif aluminyum oksit ve florosil için kolon çalışmalarına devam edilmiştir.

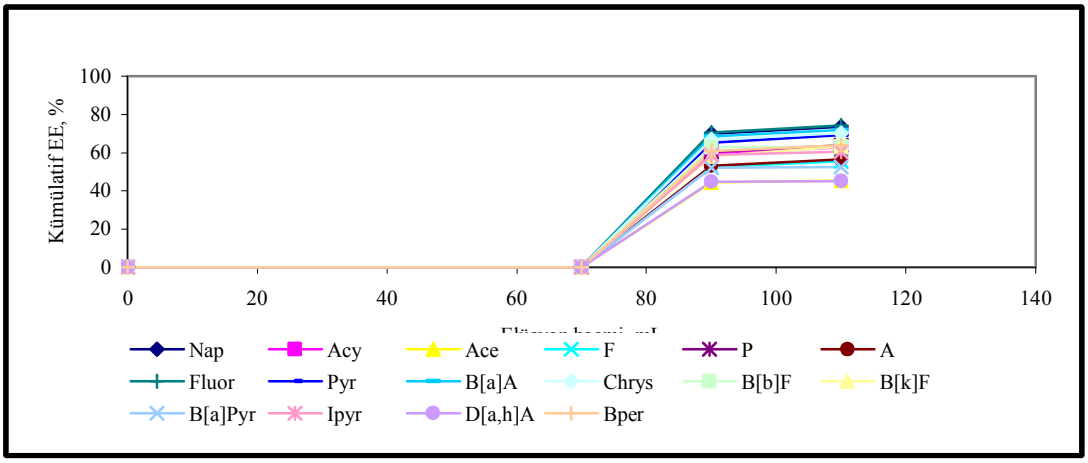
Şekil 4.26-c'de 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri görülmektedir. Elusyon profilleri incelendiğinde PCB 52, 65, 101, 153, 138, 166, 180 konjenerlerinin sırasıyla %10, %12, %30, %65, %5, %9,%60'lık kısımlarının Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olurken, PCB 14 ve PCB 28 konjenerlerinin ise tamamının Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) elue olduğu görülmüştür. PAH bileşiklerinin elusyon profilinde ise tüm bileşiklerin Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir. OCP bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında Ald'nin %60'ı ve Dield'nin %7'si hariç diğer tüm bileşiklerin Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir. α-BHC, Eslf I ve Eslf sul bileşiklerin ise Fraksiyon 1 ve Fraksiyon 2 ile elue olmadığı görülmektedir.

%0 deaktif aluminyum oksit kolonu için Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ve Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) elusyonlarında tespit edilen bileşiklerin geri kazanım verimleri PCB, PAH ve OCP bileşikleri için sırasıyla %77-98, %45-74, %0-80 olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım verimlerinin US EPA tarafından önerilen %60-120 aralık değerini PCB bileşikleri hariç PAH ve OCP bileşik grupları için sağlamadığı görülmektedir. Özellikle PCB bileşiklerinin Fraksiyon 1 ile düşük bir miktarının elue olması Fraksiyon 2 ile elue olan PAH ve OCP bileşikleri ile tam olarak ayrılamaması kolonun dezavantajlarından birisidir. Ayrıca α-BHC, Eslf I, Eslf sul bileşiklerinin her iki fraksiyon ile kolondan elue edilememesi ve elue olan PAH ve OCP bileşiklerinin geri kazanım verimlerinin ise çok düşük olduğu kolonun diğer dezavantajlarından birisidir.

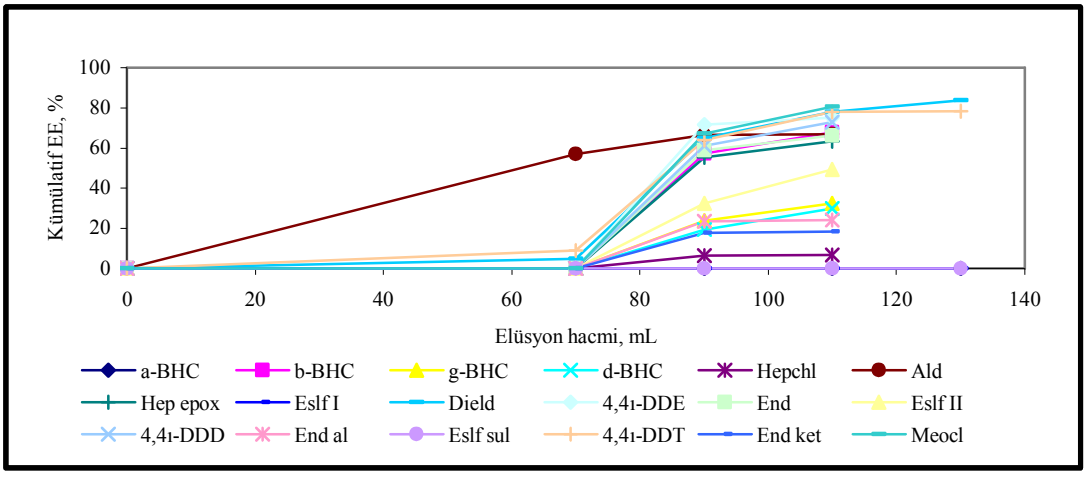
(a)



(b)

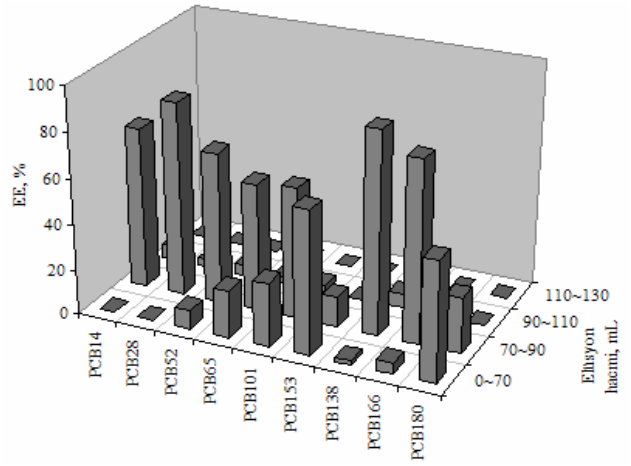


(c)

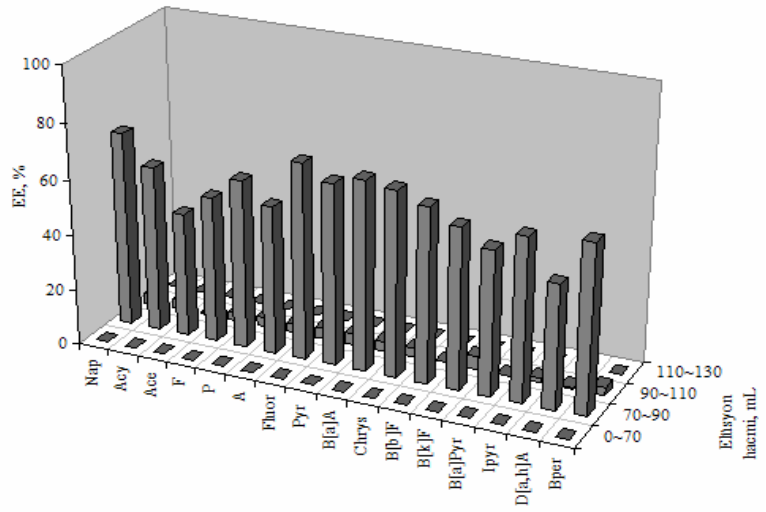


Şekil 4.26-a. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

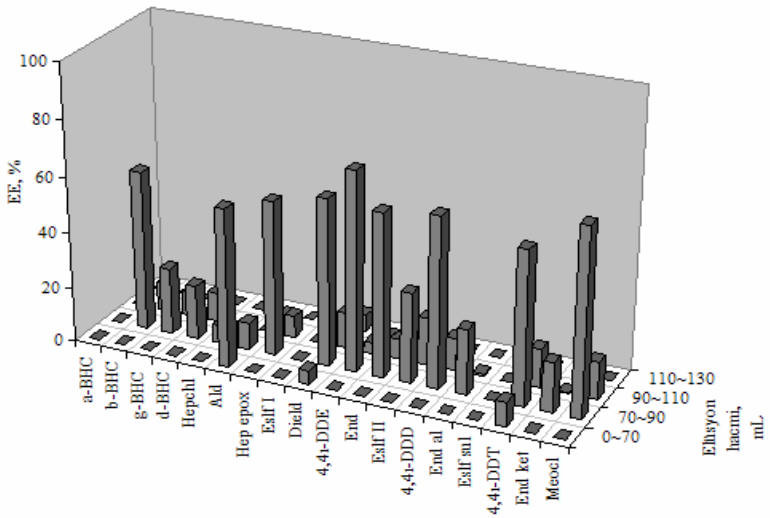
(a)



(b)

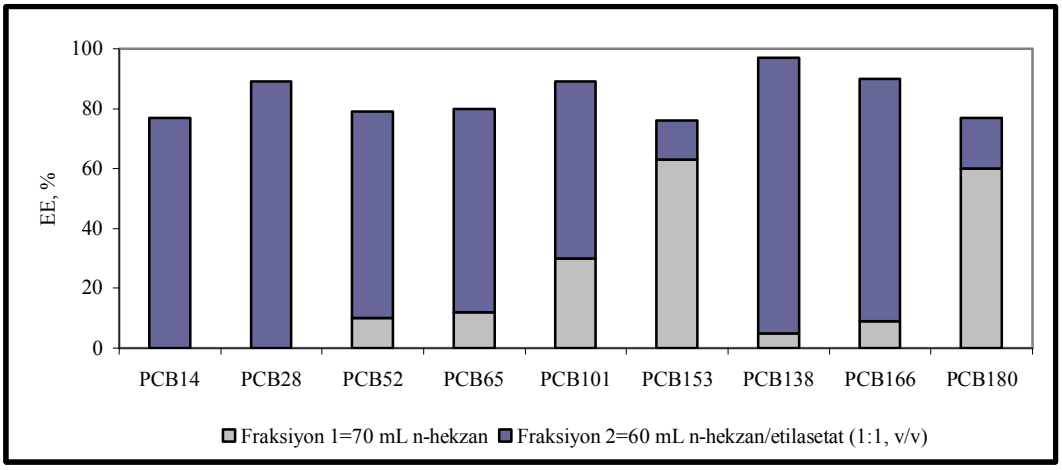


(c)

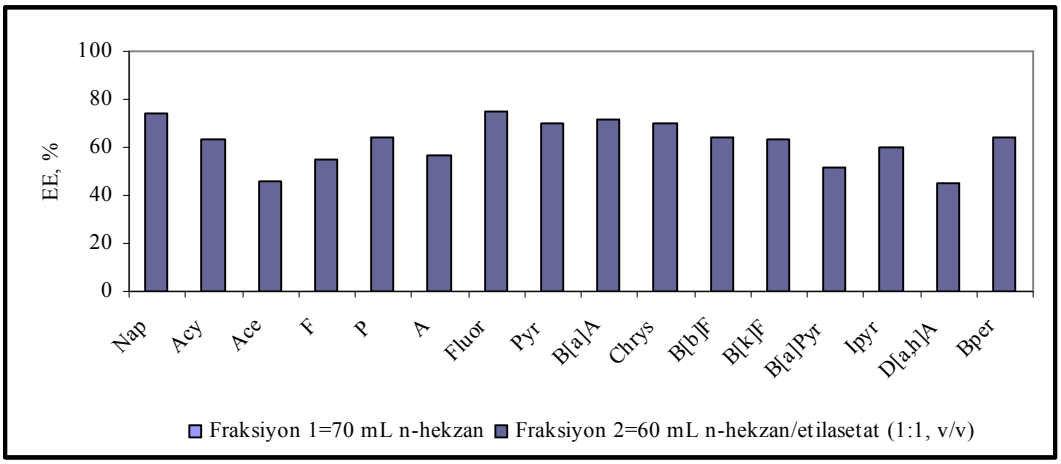


Şekil 4.26-b. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]

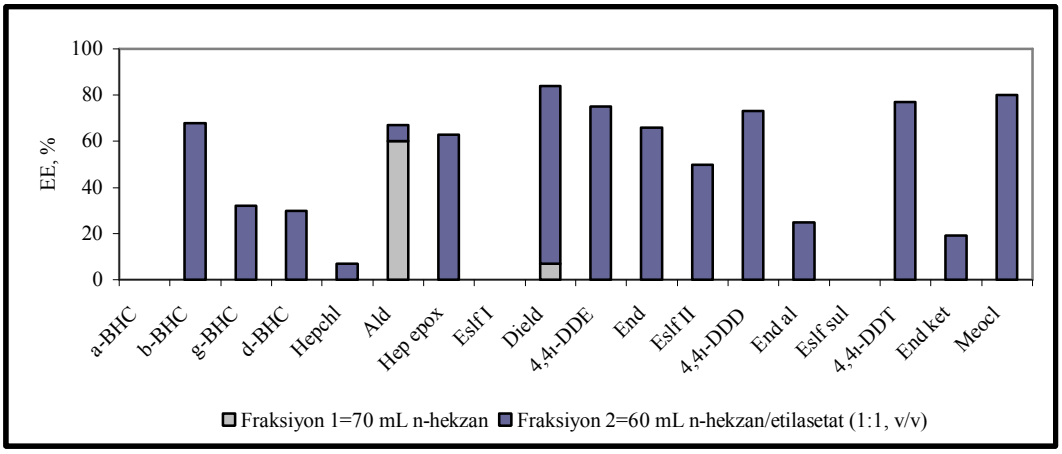
(a)



(b)



(c)



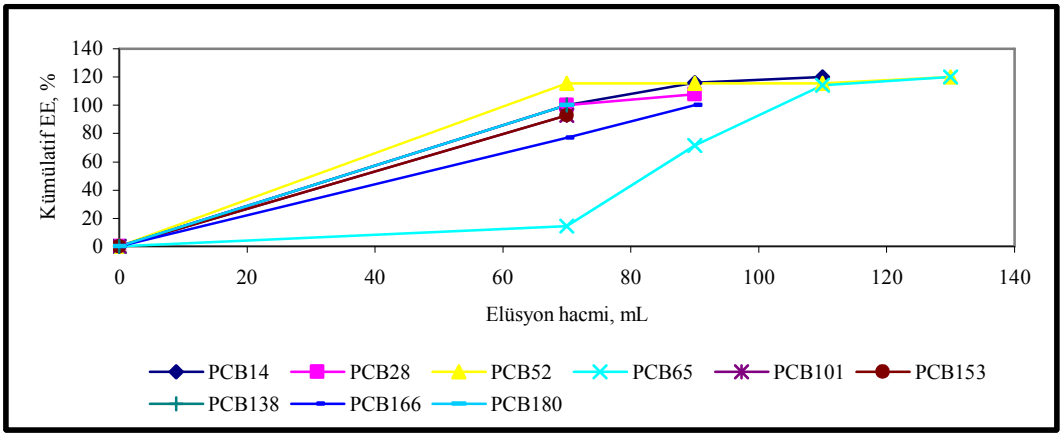
Şekil 4.26-c. 10 g, %0 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Şekil 4.27-c'de 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri görülmektedir. Elusyon profilleri incelendiğinde PCB 101, 153, 138, 180 konjenerlerinin Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olurken, PCB 14, 28, 65, 166 konjenerlerinin ise sırasıyla %100, %100, %6, %77'sinin Fraksiyon 1 ile elue olduğu diğer konjenerlerin ise tamamının Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) ile elue olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerinin elusyon profillerinde ise Nap bileşiğinin %2'sinin Fraksiyon 1 ile elue olurken diğer tüm bileşiklerin ise Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir. OCP bileşiklerinin ise Hepchl'nin %38'inin, Ald'nin %83'ünün, Dield'nin %3'ünün, 4,4^{l}-DDE'nin %54'ünün Fraksiyon 1 ile elue olduğu diğer bileşiklerin ise Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir.

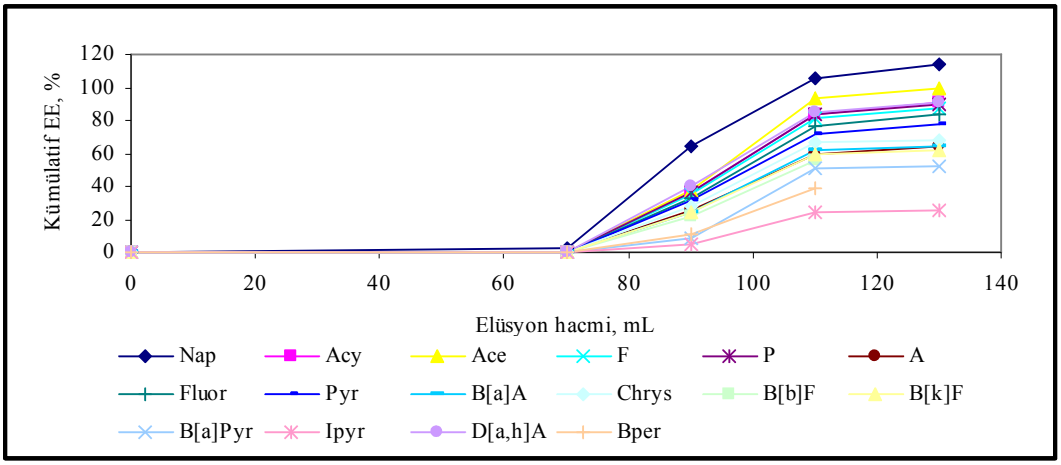
Geri kazanım verimleri ise PCB bileşikleri için %93-120, PAH bileşikleri için %26-109, OCP bileşikleri için %52-109 arasında değişmektedir. Geri kazanım verimlerinin özellikle PAH bileşikleri açısından bileşiklerin molekül ağırlıkları arttıkça düştüğü Şekil 5.5.5-c'de eluentlerde tespit edilen EE değerleri grafiklerinde görülmektedir. Yine aynı şekil üzerinde PCB bileşikleri için elde edilen EE değerlerine bakıldığında geri kazanım verimlerinin yüksek olmasına rağmen Fraksiyon 1= 70 mL n-hekzan ve Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elusyon profillerinde tam bir ayrılmanın olmadığı gözlenmektedir.

PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin eş zamanlı olarak temizlenmesi ve fraksiyonlanarak kantitatif analizlerin yapılabilmesi amacıyla denenen silika jel, aluminyum oksit ve florosil adsorban maddeleri kendi aralarında karşılaştırıldığında elusyon profilleri açısından Fraksiyon 1 ve Fraksiyon 2 ile PCB ve PAH bileşiklerinin en iyi şekilde silika jel kolonda ayrıldığı ve yine tüm bileşik grupları için en yüksek geri kazanım verimlerinin silika jel kolon için elde edildiği görülmektedir

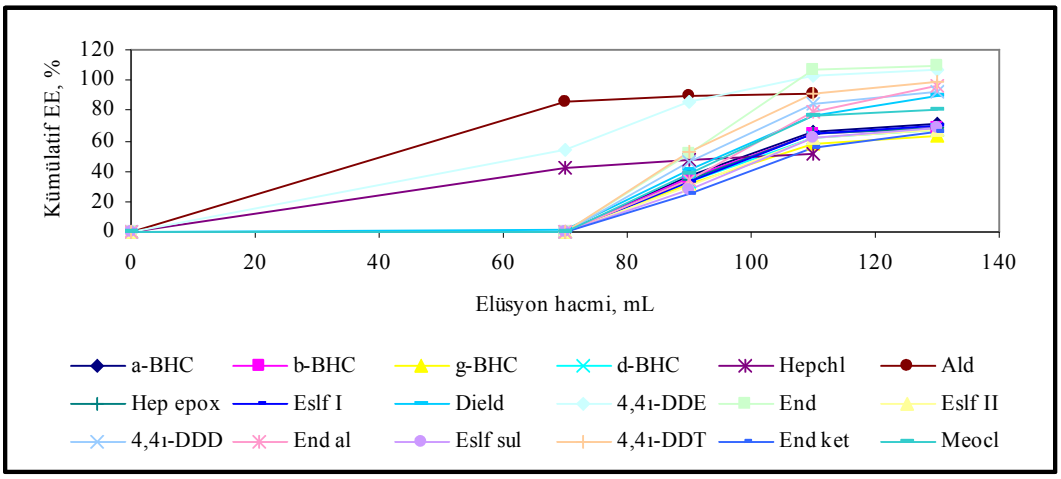
(a)



(b)

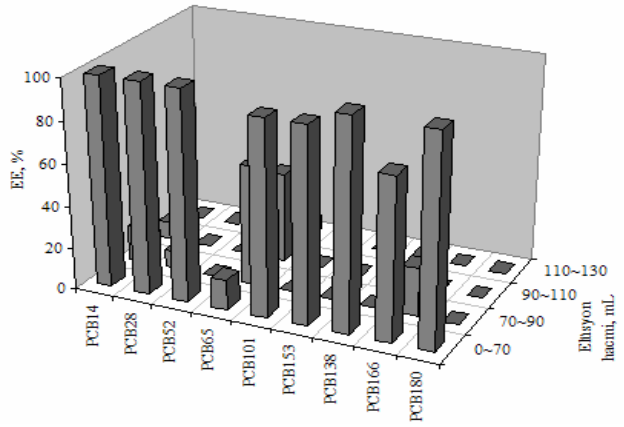


(c)

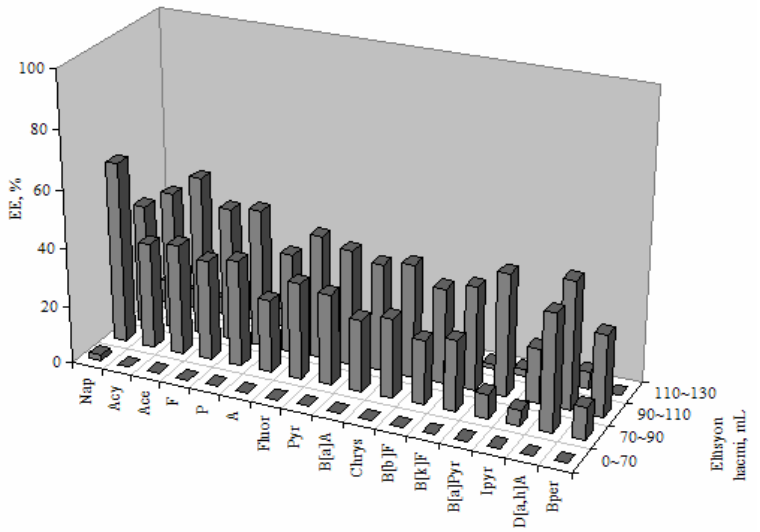


Şekil 4.27-a. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

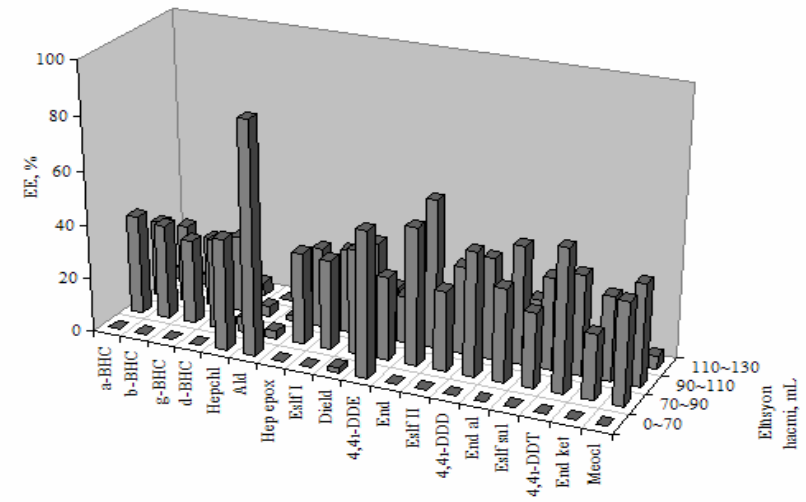
(a)



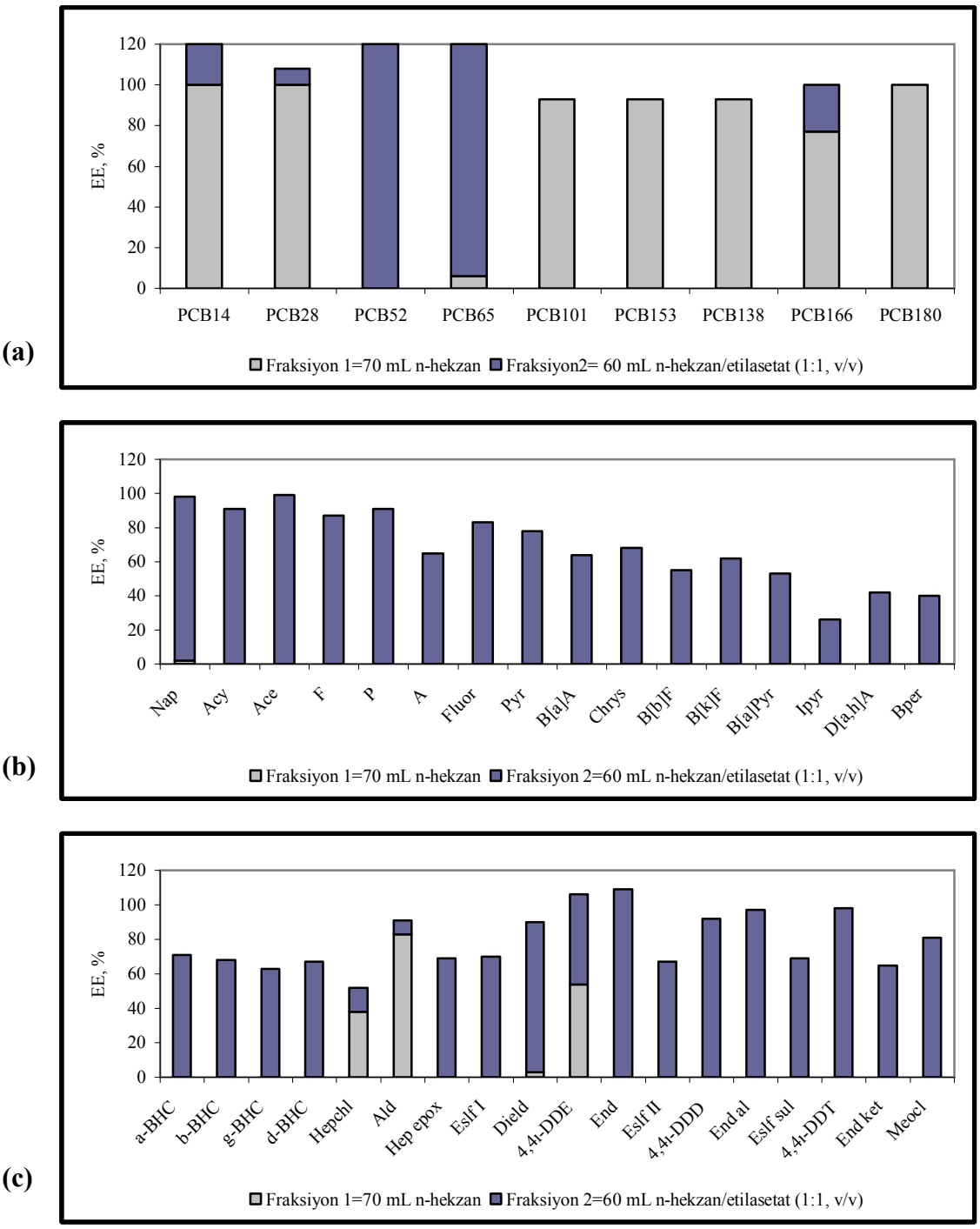
(b)



(c)



Şekil 4.27-b. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]



Şekil 4.27-c. 10 g, %0 deaktif florosil kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

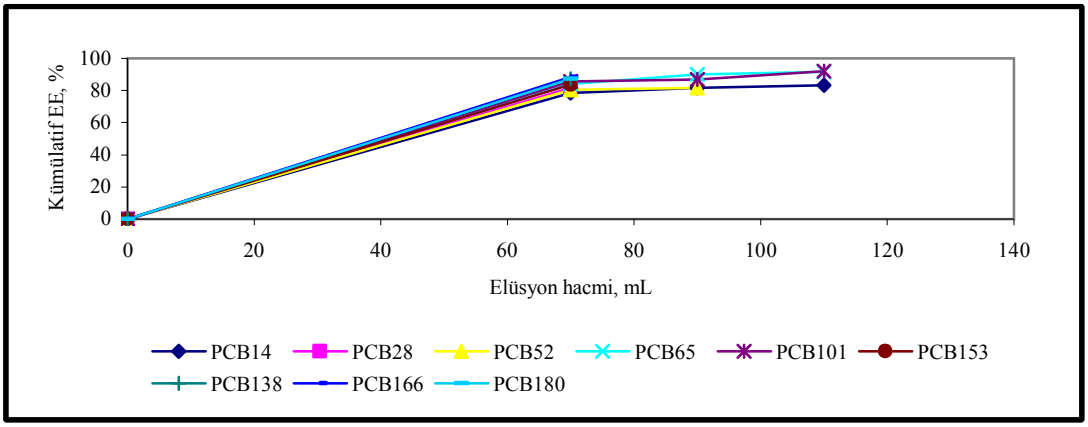
Elusyon türü ve adsorban türüne ilaveten sabit faz olarak kullanılan maddenin deaktivasyon derecesi hedef bileşiklerin fraksiyonlanmasında etkili olan faktörlerden bir diğeridir. Deaktivasyon derecesindeki artış bileşiklerin kolondaki bekleme sürelerini kısaltmakta ve kolondan daha erken ayrılmalarına neden olmaktadır. Bunun sebebi deaktivasyon işleminde kullanılan su moleküllerindeki hidrojen atomlarının sabit faz taneciklerinin kristal yapısında bulunan oksijen ile hidrojen bağı oluşturması ve buna bağlı olarak sorbent maddenin tutma kapasitesinin azalmasıdır.

Kolon sabit fazının deaktivasyon derecesinin PCB, PAH ve OCP bileşik gruplarının fraksiyonlanmasına etkisinin incelenmesi amacıyla saf su ile %2 ve %5 deaktif silika jel kullanılarak elusyon profilleri ve geri kazanım verimleri incelenmiştir.

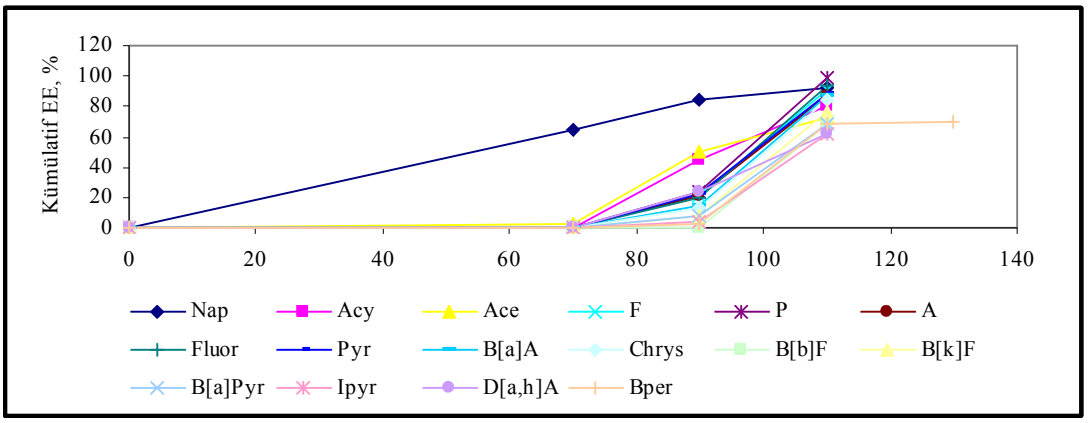
Şekil 4.28-c'de 10 g, %2 deaktif alüminyum oksit kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri görülmektedir. Elusyon profilleri incelendiğinde PCB 14, 66,101 konjenerlerinin sırasıyla %4, %7 ve %6'sı Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) ile elue olurken, PCB 28, 52, 153, 138, 166 ve 180 konjenerlerin tamamının ve Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerinin elusyon profillerine bakıldığında ise Nap bileşiğinin %64.2'sinin Fraksiyon 1 ile elue olurken, diğer PAH bileşiklerinin tamamının Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir. OCP bileşiklerinden ise Hepchl, Ald, Dield, 4,4^{I}-DDE ve 4,4^{I}-DDT bileşiklerinin sırasıyla %66, %102, %3, %76, %1'inin Fraksiyon 1 ile elue olduğu geri kalan kısımlarının ve diğer bileşiklerin ise tamamının Fraksiyon 2 ile elue olduğu görülmektedir.

Geri kazanım verimlerine bakıldığında PCB bileşiklerinin %81-92, PAH bileşiklerinin %62-92, OCP bileşiklerinin ise %63-100 aralığında değiştiği görülmektedir. 10 g, %2 deaktif silika jel kolonu kullanılarak bileşiklerin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan ve Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elusyonlarında elde edilen geri kazanım verimlerinin US EPA tarafından önerilen çoklu bileşikler için %60-120 geri kazanım aralığını PCB, PAH ve OCP bileşik grupları için sağladığı tespit edilmiştir.

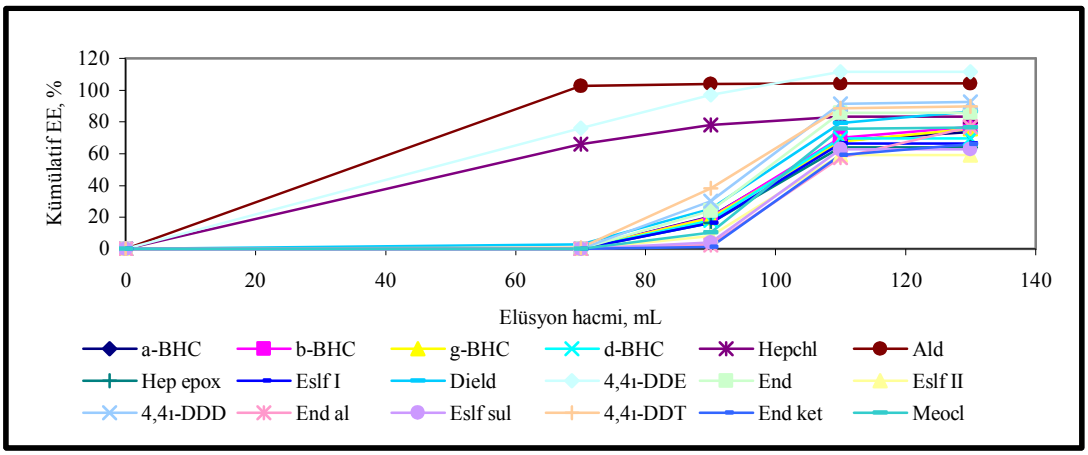
(a)



(b)

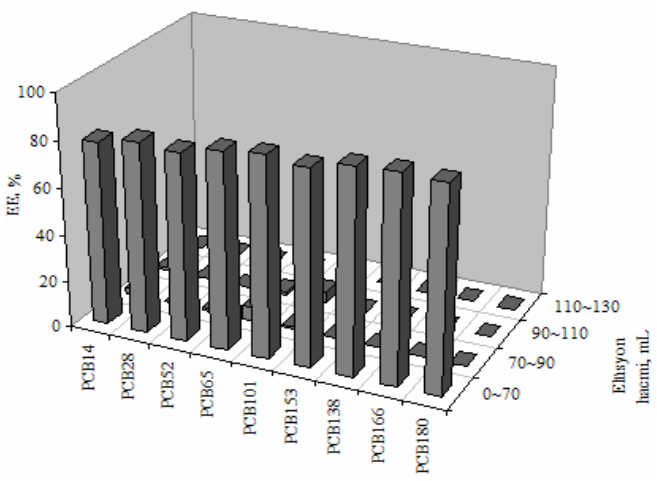


(c)

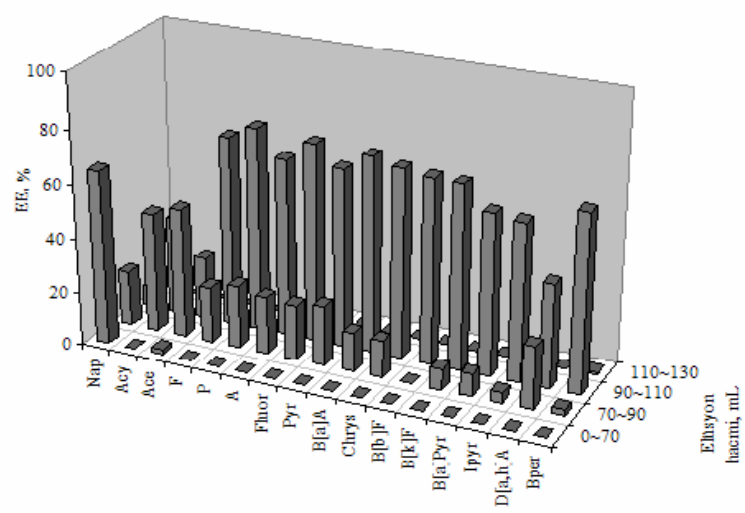


Şekil 4.28-a. 10 g, %2 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

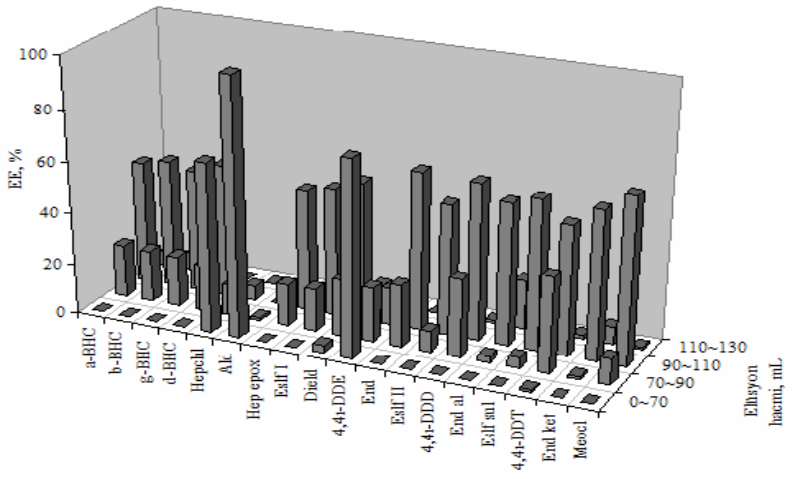
(a)



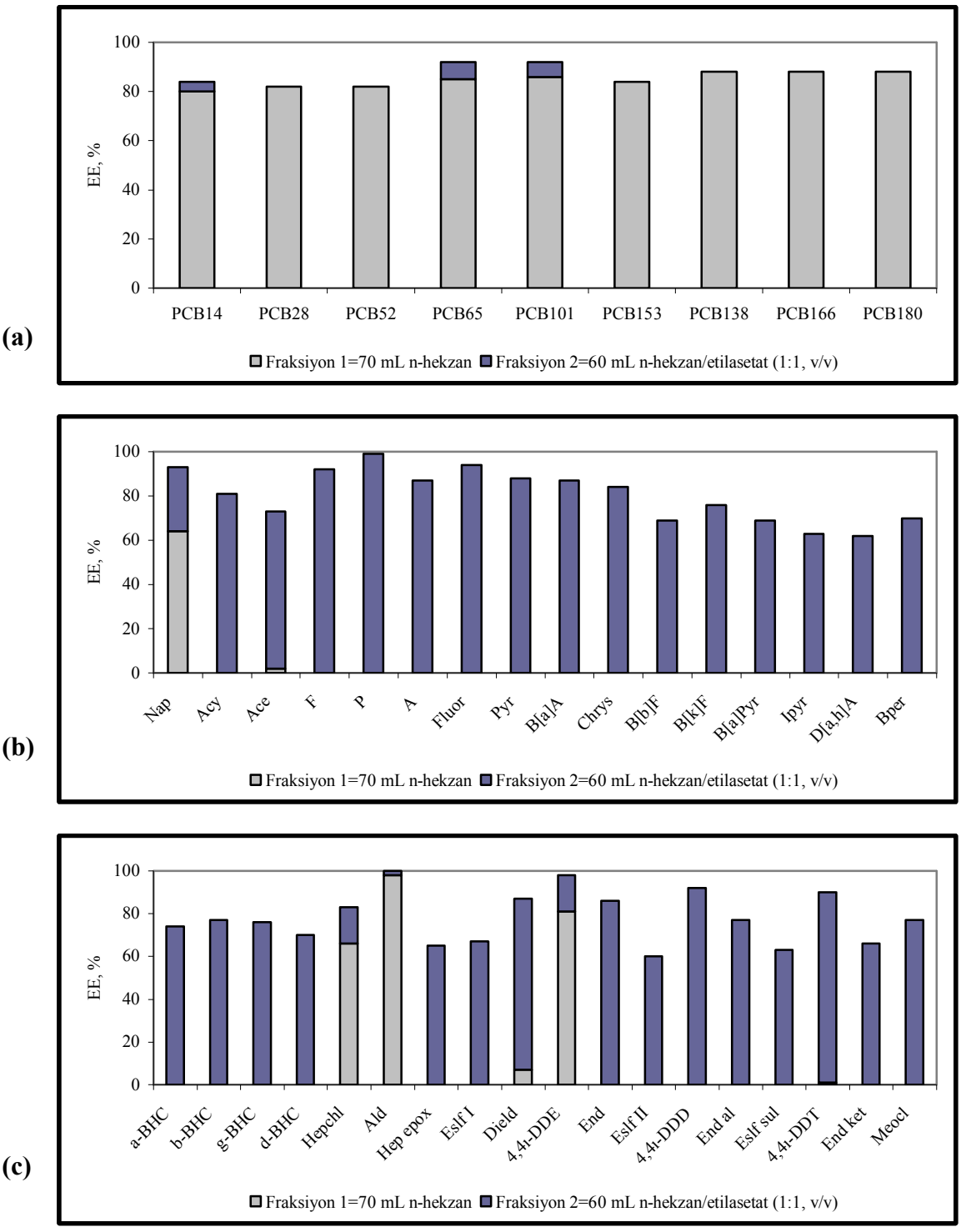
(b)



(c)



Şekil 4.28-b. 10 g, %2 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]



Şekil 4.28-c. 10 g, %2 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Şekil 4.29-c'de 10 g, %5 deaktif alüminyum oksit kolonu için PCB, PAH, OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri görülmektedir. Elusyon profilleri incelendiğinde tüm PCB konjenerlerinin Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerine bakıldığında Nap, Acy ve Ace bileşiklerinin sırasıyla %104, %96 ve %98'lik kısımlarının yani yaklaşık tamamının Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olduğu F, P, A ve Pyr bileşiklerinin sırasıyla %19, %34, %46 ve %25'lik yani yaklaşık 1/3'lük kısmının yine Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olduğu görülmektedir. Diğer PAH bileşiklerinin ise tamamı Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) ile kolondan elue olmaktadırlar. OCP bileşiklerine bakıldığında Hepchl, Ald, Dield, 4,4^{l}-DDE, 4,4^{l}-DDT bileşiklerinin sırasıyla %88, %97, %100 ve %65'lik kısmının Fraksiyon 1 (70 mL n-hekzan) ile elue olduğu, diğer tüm bileşiklerin ise Fraksiyon 2 (60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v)) ile kolondan elue olduğu görülmüştür.

10 g, %5 deaktif silika jel kolonu için Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) elusyonlarında PCB, PAH ve OCP bileşikleri için elde edilen geri kazanım verimlerine ise sırasıyla %100-120, %73-108, %74-117 olarak elde edilmiştir. Her üç bileşik grubu içinde US EPA tarafından önerilen %60-120 geri kazanım verimi sağlanmıştır.

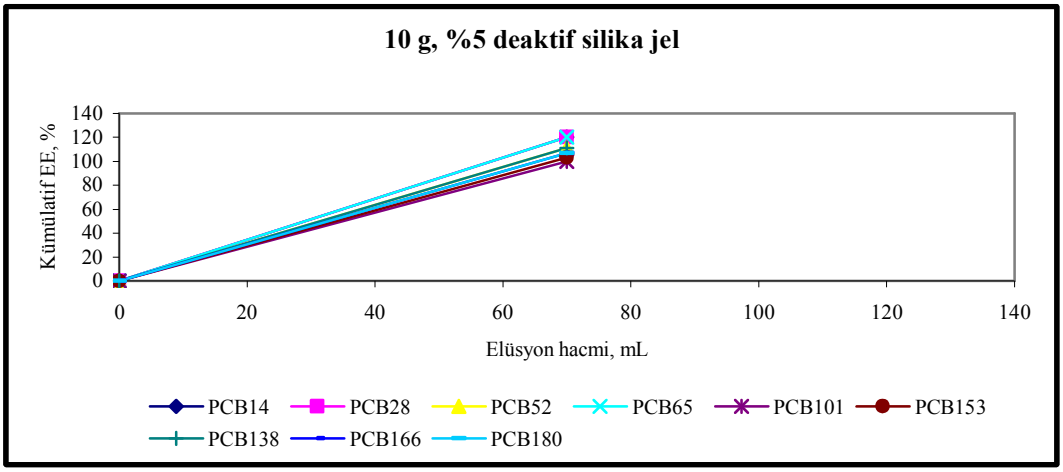
Diğer araştırmacılar tarafından farklı çevre matrikslerinde bulunan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonundan sonra temizlenmesi ve fraksiyonlanması için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar atıksu sediment gibi ortamlardaki bir veya iki bileşik grubunu kapsamaktadır. Mufeed ve ark.'nın (2003a; 2003b) sediment numunelerinde bulunan organik kirleticilerin analizleri için yaptıkları metot optimizasyon çalışmasında ekstraksiyon işlemi sonrasında numunenin temizlenmesi ve kantifikasyonu için alumina ve silika jel kolonlar kullanmışlardır. 10 g %12.5 deaktif alumina ve 1 g Na_2SO_4 içeren kolona verilen ekstraktın elusyon işlemi 60 mL n-hekzan ile yapılmış ve kolondan polar olmayan bileşikler elue edilmiştir. GC analizlerinden önce girişim yapan bileşiklerin pek çoğununu elimine edilmesi ve hedef bileşiklerin fraksiyonlara ayrılması için 10 g tamamen aktif silika jel ve 1 g Na_2SO_4 içeren kolon kullanılmıştır. Kolona verilen eluatın ilk fraksiyonu 65 mL n-hekzan ile yapılmış ve organoklorlu bileşikler

(pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, 6 PCB konjeneri) elue edilmiştir. İkinci fraksiyon ise 50 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) ile yapılmış ve bu fraksiyonla 16 PAH ve 12 OCP bileşikleri toplanmıştır. PAH bileşiklerinin GC/MS ile yapılan kantifikasyon işlemlerinde geri kazanım verimi %62-98 aralığında tespit edilmiştir. Pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, PCB ve OCP bileşiklerinin GC/ECD sisteminde internal standart yöntemine göre yapılan kantifikasyon işlemleri sonucunda geri kazanım verimleri 6 PCB konjeneri için %81-109, hexachlorobenzene için %70-81, pentachlorobenzene için %52-59 olarak tespit edilmiştir.

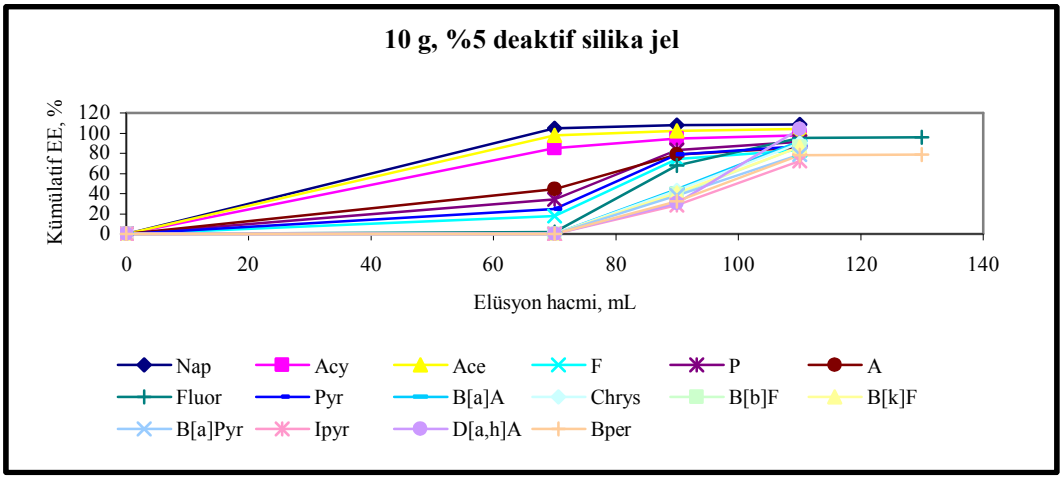
Jang ve Le'nin (2001) yaptıkları çalışmada silika jel kolonunu kullanarak sediment numune ekstraktının eş zamanlı olarak temizlenmesi ve iki gruba fraksiyonlanmasını takiben PCB ve PAH bileşiklerinin instrumental analizleri değerlendirilmiştir. Elusyon solventinin hacmi ve silika jelin deaktivasyon seviyesinin optimizasyonunun yapıldığı çalışmada 10 g aktif silika jel ve 3 g aktif Na_2SO_4 içeren kolonun kullanıldığı çalışmada 60-65 mL n-hekzan yada n-pentanın kullanıldığı elusyon solventi ile PCB ve PAH bileşikleri için yeterli ayrılma sağlanmıştır.

Tor ve ark. (2004) kolon kromatografi ile atıksu numune ekstraktlarında bulunan bazı öncelikli kirleticilerin GC analizlerinden önce eş zamanlı olarak temizlenmesi ve fraksiyonlanması için yaptıkları çalışmada kolon kromatografi ile farklı adsorbanların deaktivasyon seviyeleri ve elusyon solventinin fraksiyonlama hacminin optimizasyonu yapılmıştır. 5 g aluminyum oksit (%5 deaktif) ve 5 g silika jelin (%0 deaktif) kullanıldığı birleşik kolonda ilk fraksiyon 50 mL n-hekzan ile PCB bileşikleri ve sonrasında ikinci fraksiyon 50 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) ile PAH bileşikleri fraksiyonlanmıştır. PCB ve PAH bileşikleri için geri kazanım verimi ve tekrarlanabilirliği %80-%100 ve RSD<%10 olarak tespit edilmiştir.

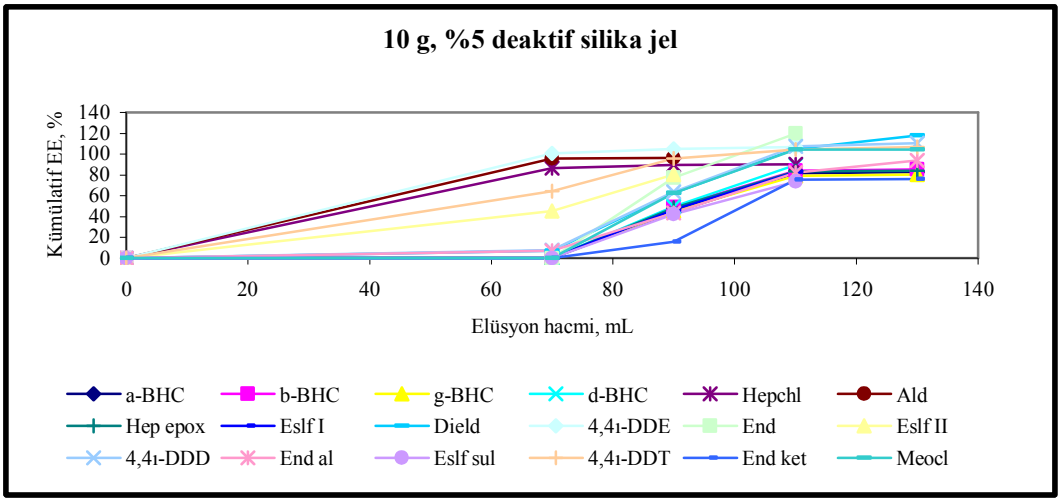
(a)



(b)

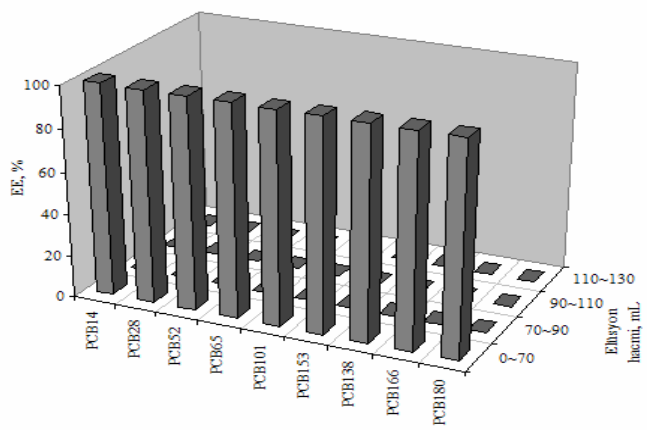


(c)

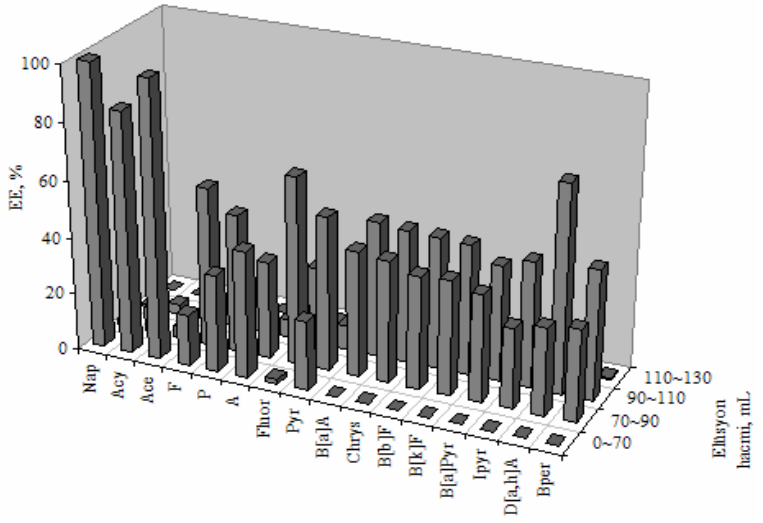


Şekil 4.29-a. 10 g, %5 deaktif alüminyum oksit kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve kümülatif EE (%) değerleri, [n=4]

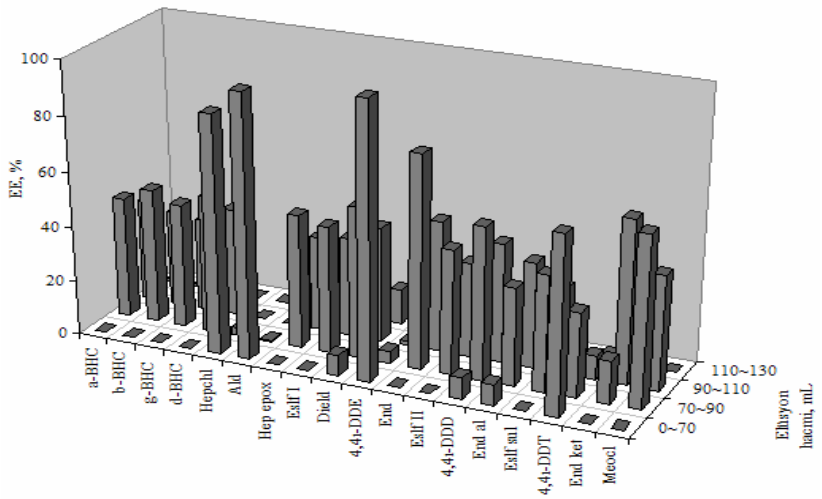
(a)



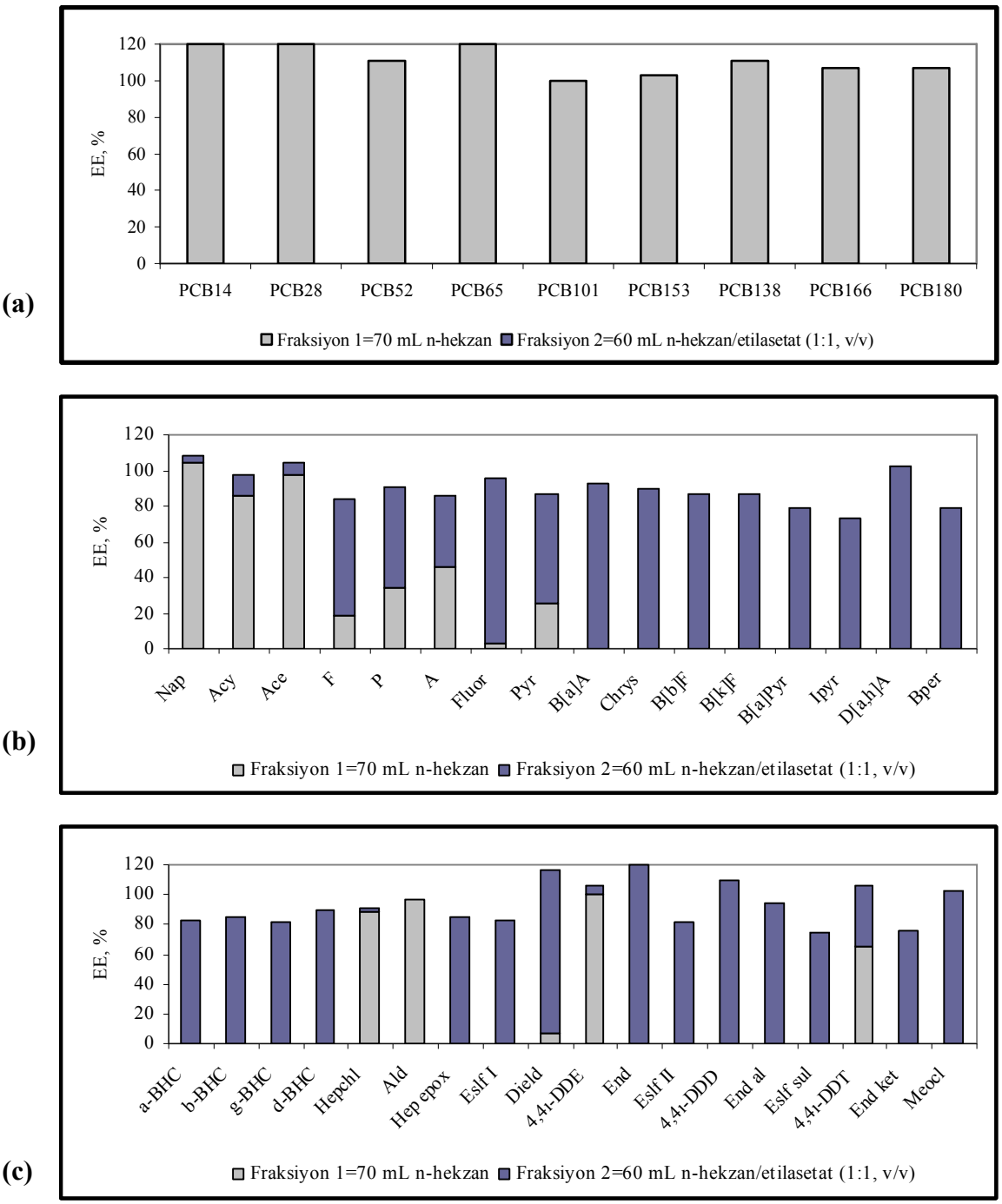
(b)



(c)



Şekil 4.29-b. 10 g, %5 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin elusyon profili ve EE (%) değerleri, [n=4]



Şekil 4.29-c. 10 g, %5 deaktif silika jel kolonu için a) PCB, b) PAH, c) OCP bileşiklerinin Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) eluentlerinde tespit edilen EE (%) değerleri, [n=4]

Gerçekleştirdiğimiz kolon çalışmalarının elusyon profilleri incelendiğinde bütün PCB ve bazı OCP bileşiklerinin PAH bileşiklerinden önce kolondan ayrıldığı görülmüştür. Bu durumun sebebi PAH bileşikleri ile adsorban madde arasında güçlü bir interaksiyonun olması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca PAH bileşiklerinin daha yüksek polariteye sahip olmasıda yine bu durumun bir sebebi olabilir.

PCB, PAH ve OCP bileşikleri kendi aralarında molekül ağırlıklarına bağlı olarak elue olmuşlardır. Molekül ağırlığı yüksek olan PCB 166 ve PCB 180 konjenerleri ve OCP bileşik grubu içerisinde molekül ağırlıkları yüksek olan Hepchl, Ald, Dield, 4,4^{I}-DDT bileşikleri molekül ağırlıkları düşük olan bileşiklere göre kolondan daha önce elue olurken PAH bileşikleri içinse bu durum tam tersi olarak gerçekleşmiş ve kolondan ilk olarak molekül ağırlığı en düşük olan Nap bileşiği elue olurken molekül ağırlıkları yüksek olan PAH bileşikleri daha geç elue olmuşlardır. Eş zamanlı olarak gerçekleştirilmek istenen temizleme ve fraksiyonlama prosesleri süresince üç bileşik grubunu en iyi şekilde birbirinden ayırmak için düşük molekül ağrılıklı bileşikler ile ilgilenilmiştir. PCB 14 9-PCB konjeneri içerisinde ve End ket 18-OCP bileşiği içerisinde en son elue olurken Nap bileşiği 16-PAH bileşiği içerisinde en erken elue olan bileşiktir.

Çalışmada EPA Metot 3630C'de PCB, PAH ve OCP bileşikleri için önerilen 10 g adsorban miktarı kullanılmış ve istenilen ayırma verimi sağlanmıştır. Deaktivasyon seviyesinin değiştirilmesi ile PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin elusyon profilleri incelendiğinde ise sorbentin nem miktarının artması ile bileşiklerin tutunma zamanının azaldığı görülmüştür. Düşük deaktivasyon sevilerinde daha iyi ayrılma sağlanmasına rağmen piklerde kuyruklanma olduğu gözlenmiştir.

4.6. Optimize Ekstraksiyon, Temizleme ve Fraksiyonlama Metodunun Birlikte Kullanımı

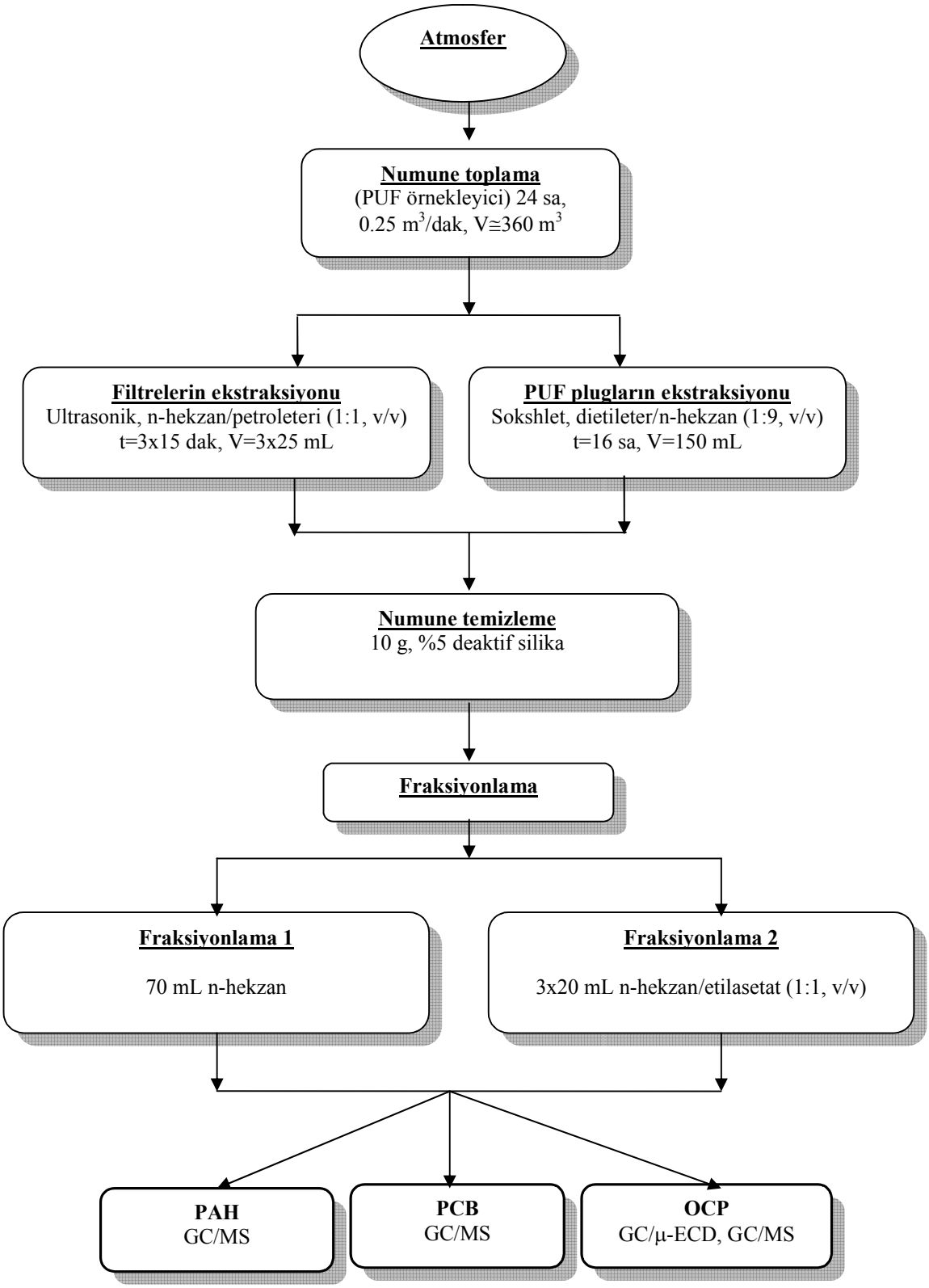
Kent atmosferinde partikül ve gaz fazında bulunan PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin tayini için kullanılacak metodun ekstraksiyon, fraksiyonlama ve temizleme aşamaları ayrı ayrı incelenmiş ve optimize edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre elde edilen metodun genel basamakları aşağıda Şekil 4.30'da verilmiştir.

Tüm metot sertifikasyonu yapılmış temiz filtre ve PUF pluglara eklenenen hedef bileşikler için uygulanmıştır. PCB surrogate ve standart bileşikleri için 0.1 ng/μL, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşikleri içinse 1 ng/μL konsantrasyonlarında yapılan ekleme için Şekil 4.30'da verilen tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda hedef bileşikler için filtreden elde edilen EE (%) ve RSD değerleri Şekil 4.31'de PUF pluglardan elde edilen EE (%) ve RSD değerleri ise Şekil 4.32'de verilmiştir.

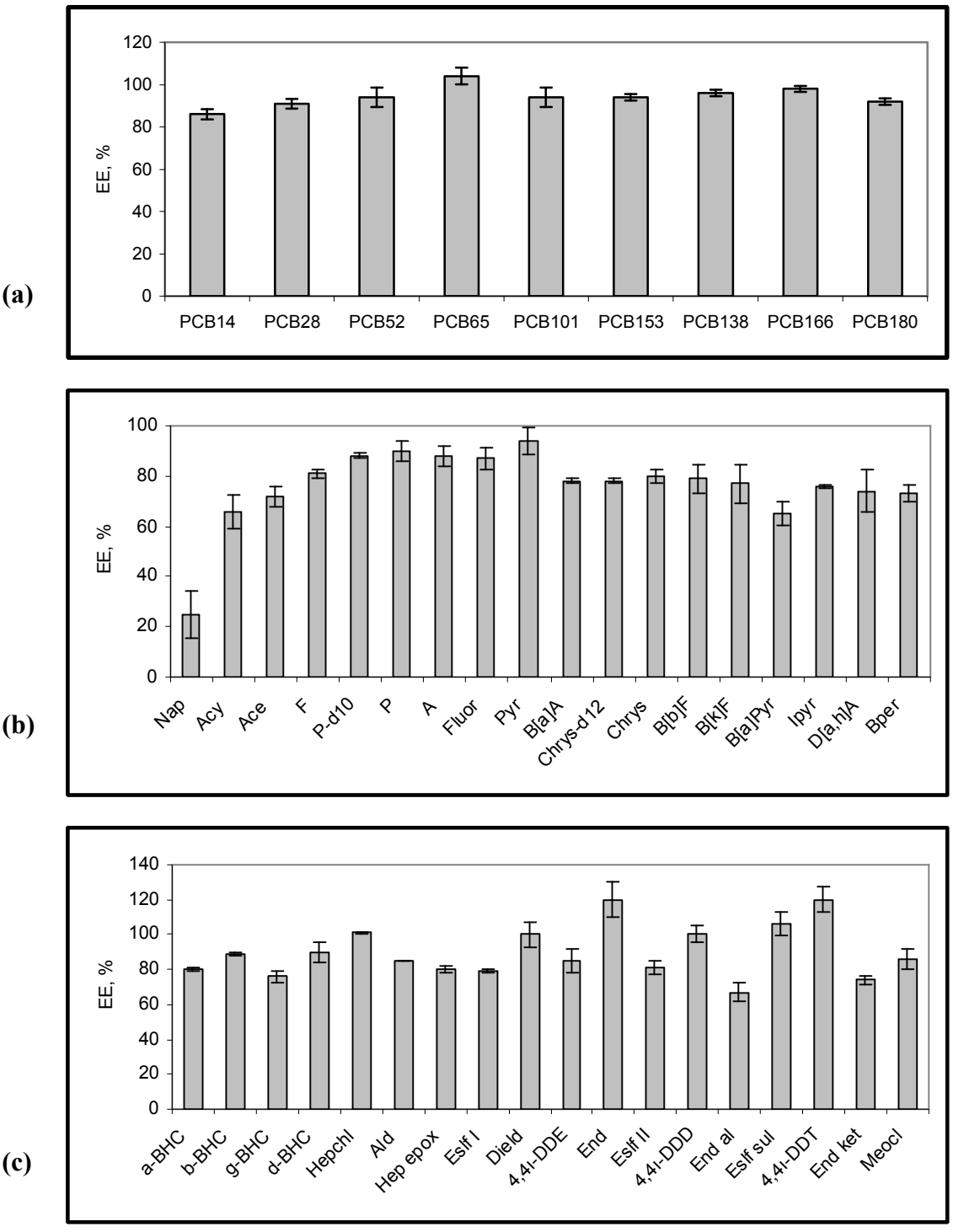
Şekil 4.31'de temiz filtrelere eklenen bileşikler için elde edilen metot geri kazanım verimleri incelendiğinde PCB bileşikler için %86±2-%104±3 aralığında (RSD<%4), PAH bileşikleri için %25±9-94±5 aralığında (RSD<%9), OCP bileşikleri içinse %67±5-%120±10 aralığında (RSD<%7) elde edildiği görülmektedir.

Temiz PUF pluglara eklenen bileşikler için elde edilen metot geri kazanım verimleri incelendiğinde PCB bileşikler için %94±9-%118±8 aralığında (RSD<%9), PAH bileşikleri için %88±1-%120±2 aralığında (RSD<%8), OCP bileşikleri içinse %65±4-%108±6 aralığında (RSD<%9) elde edildiği görülmektedir.

Hem filtreler hem de PUF pluglara eklenen surrogate ve standart bileşikler için elde edilen geri kazanım verimlerinin US EPA tarafından önerilen %60-120 geri kazanım verimi aralığında ve RSD değerlerinin <%10 olduğu görülmektedir.

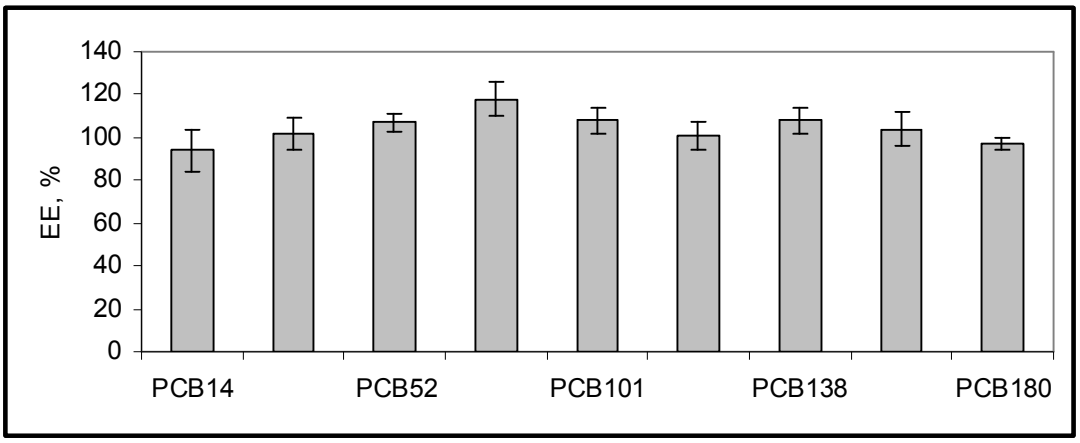


Şekil 4.30. Atmosferik PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin tayini için kullanılan analitik metot

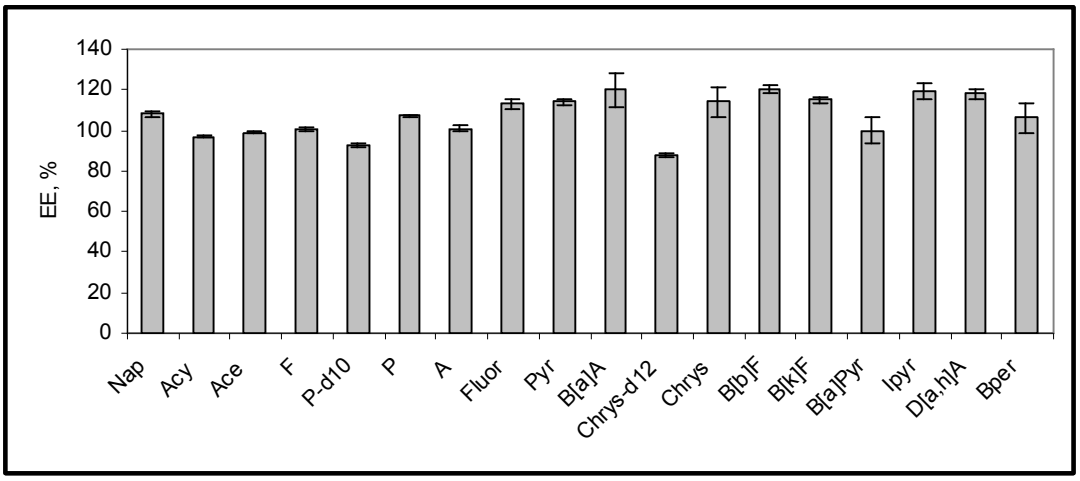


Şekil 4.31. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda temiz filtrelere eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için EE (%) değerleri, [n=4]

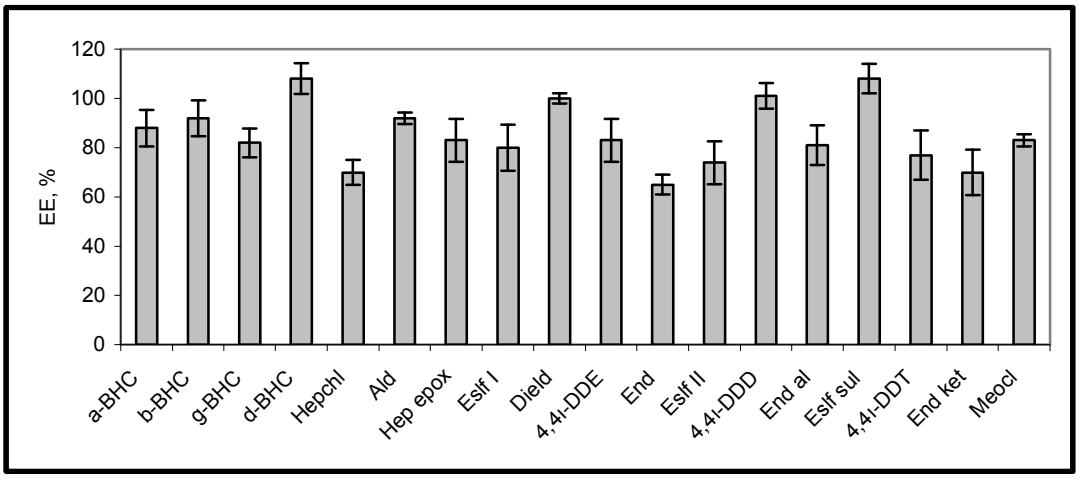
(a)



(b)



(c)



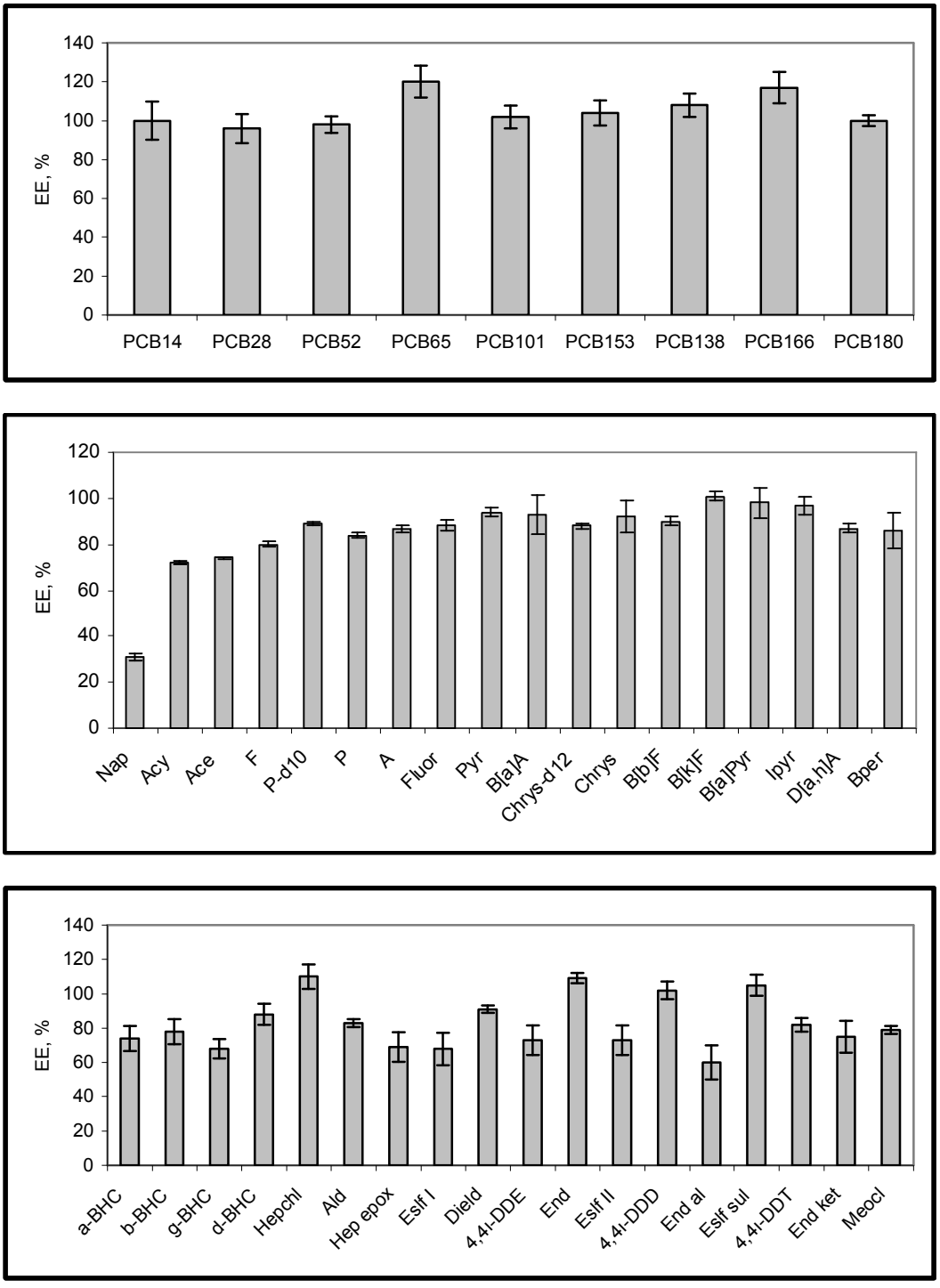
Şekil 4.32. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda temiz PUF pluglara eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için elde edilen EE (%) değerleri, [n=4]

4.7. Matriksin Metot Üzerine Etkisi

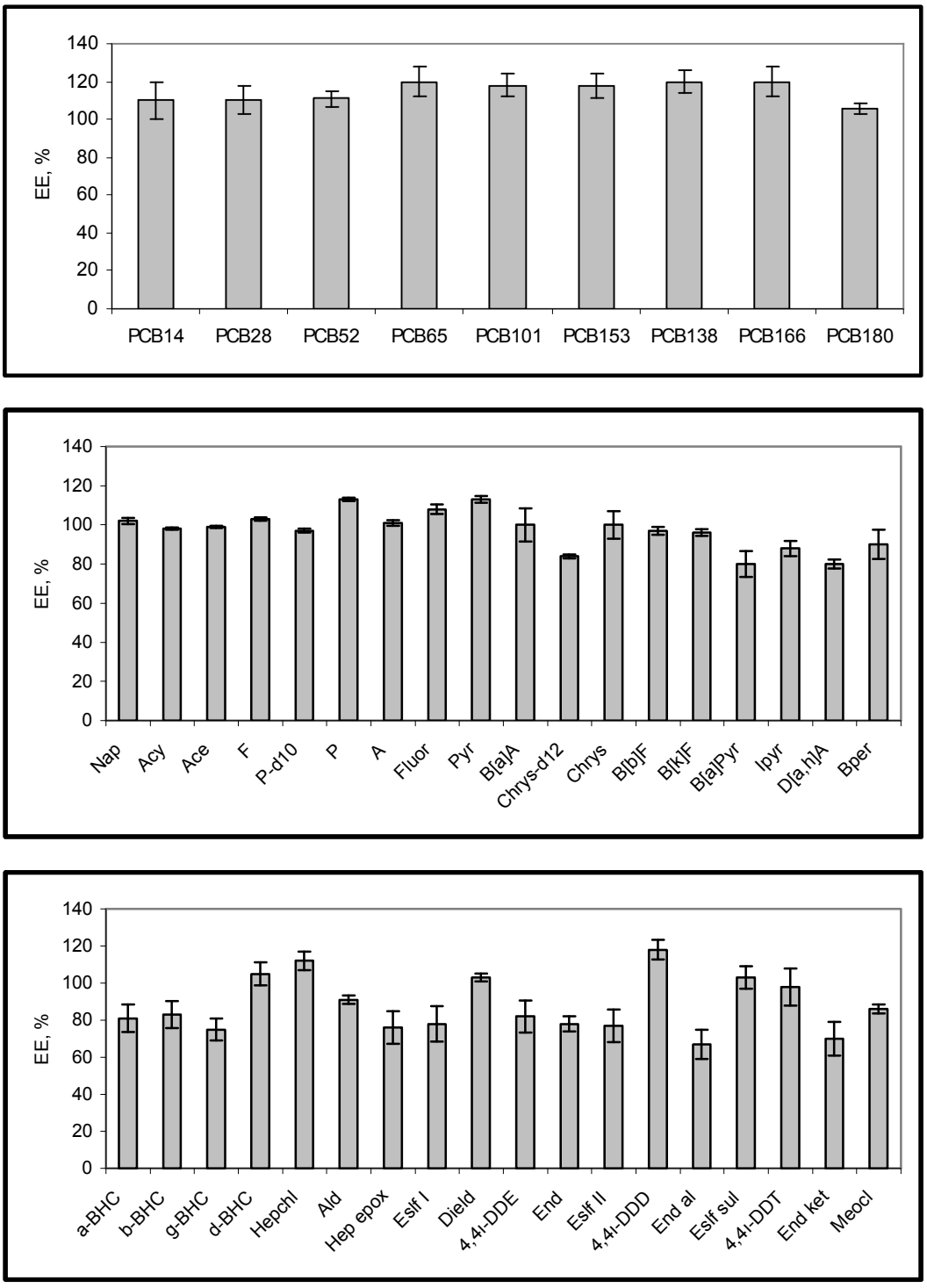
Matriksin PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin ekstraksiyonu, fraskiyonlanması ve eş zamanlı olarak matriks madde içerisindeki girişim yapan maddelerin GC analizlerine etkisini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

24 sa süresince 0,25 m^3/dakika debide ~360 m^3 hava örneklenmiş filtre ve PUF pluglara PCB surrogate ve standart bileşikleri için 0,1 ng/µL, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşikleri içinse 1 ng/µL konsantrasyonlarında ekleme yapılmıştır. Ekleme yapılmış filtreler 75 mL n-hekzan/petroleteri (1:1, v/v) solvent karışımı ile ultrasonik olarak 25'er mL ekstraksiyon solventi kullanılarak 15'er dakika süresince ekstrakte edildikten sonra döner buharlaştırıcı ve azot gazı kullanılarak hacmi 1 mL'ye konsantre edilmiştir. Ekleme yapılmış PUF pluglar ise 150 mL, dietileter/n-hekzan (1:9, v/v) solvent karışımı ile sokshlet ekstraksiyon yöntemi kullanılarak 16 sa süresince ekstrakte edildikten sonra döner buharlaştırıcı ve azot gazı kullanılarak hacmi 1 mL'ye konsantre edilmiştir. 1 mL'ye konsantre edilmiş ekstraktlar 10 g, %5 deaktif silika jel içeren kolona verilmiş ve Fraksiyon 1=70 mL n-hekzan, Fraksiyon 2=60 mL n-hekzan/etilasetat (1:1, v/v) kullanılarak elusyonları gerçekleştirilmiştir. Ekleme yapılmış hava ekstraktındaki PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin geri kazanımı ekleme yapılmamış numunede bulunan miktarlar çıkartılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.33'de hava örneklenmiş filtrelere eklenen bileşikler için elde edilen geri kazanım verimleri incelendiğinde PCB bileşikler için %96±7-%120±8 aralığında (RSD<%9), PAH bileşikleri için %31±1-%101±1 aralığında (RSD<%8), OCP bileşikleri içinse %62±5-%110±1 aralığında (RSD<%6) değiştiği görülmektedir. Şekil 4.34'de hava örneklenmiş PUF pluglara eklenen bileşikler için elde edilen geri kazanım verimleri incelendiğinde ise PCB bileşikler için %106±2-%120±8 aralığında (RSD<%8), PAH bileşikleri için %84±1-%113±1 aralığında (RSD<%7), OCP bileşikleri içinse %67±8-%118±5 aralığında (RSD<%9) değişmektedir.



Şekil 4.33. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda hava örneklenmiş filtrelere eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için edilen EE (%) değerleri, [n=4]

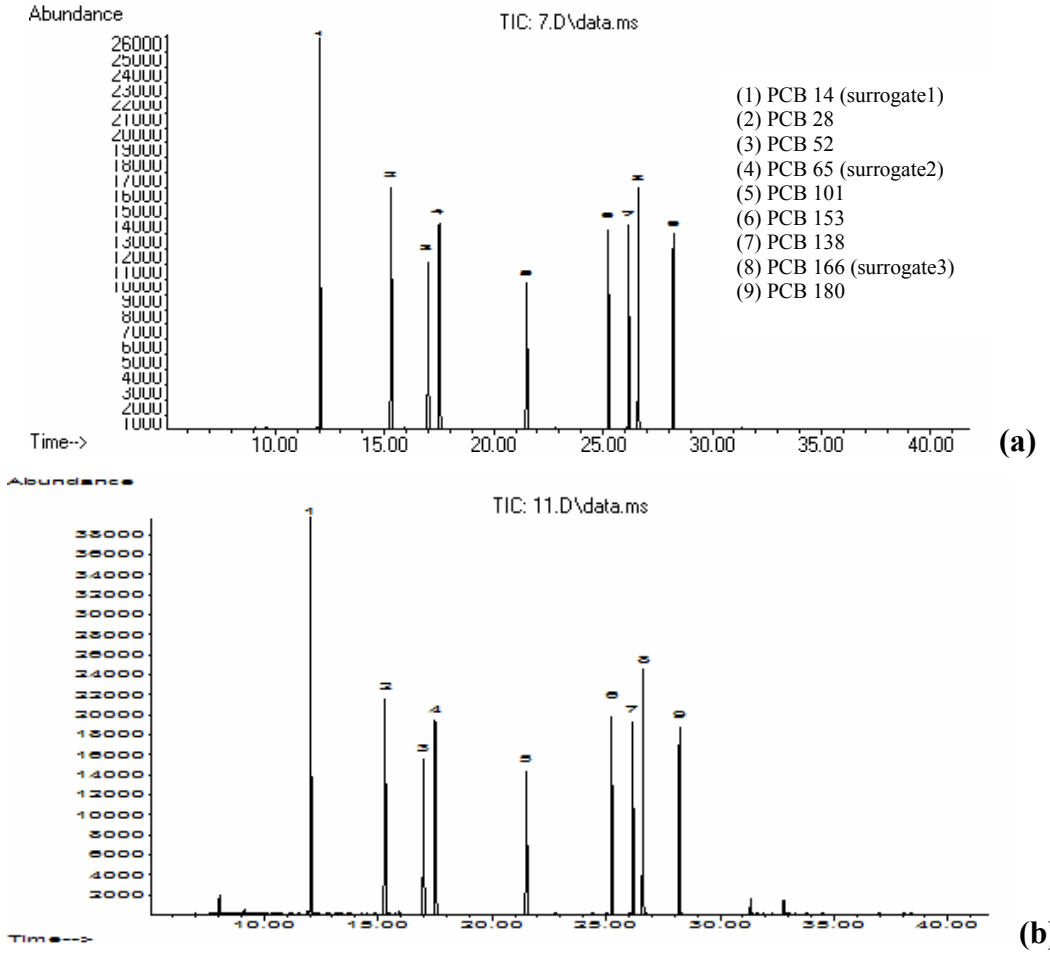


Şekil 4.34. Tüm metodunun birlikte kullanımı sonucunda hava örneklenmiş PUF pluglara eklenen (a) PCB, (b) PAH, (c) OCP bileşikleri (surrogate ve standart) için edilen EE (%) değerleri, [n=4]

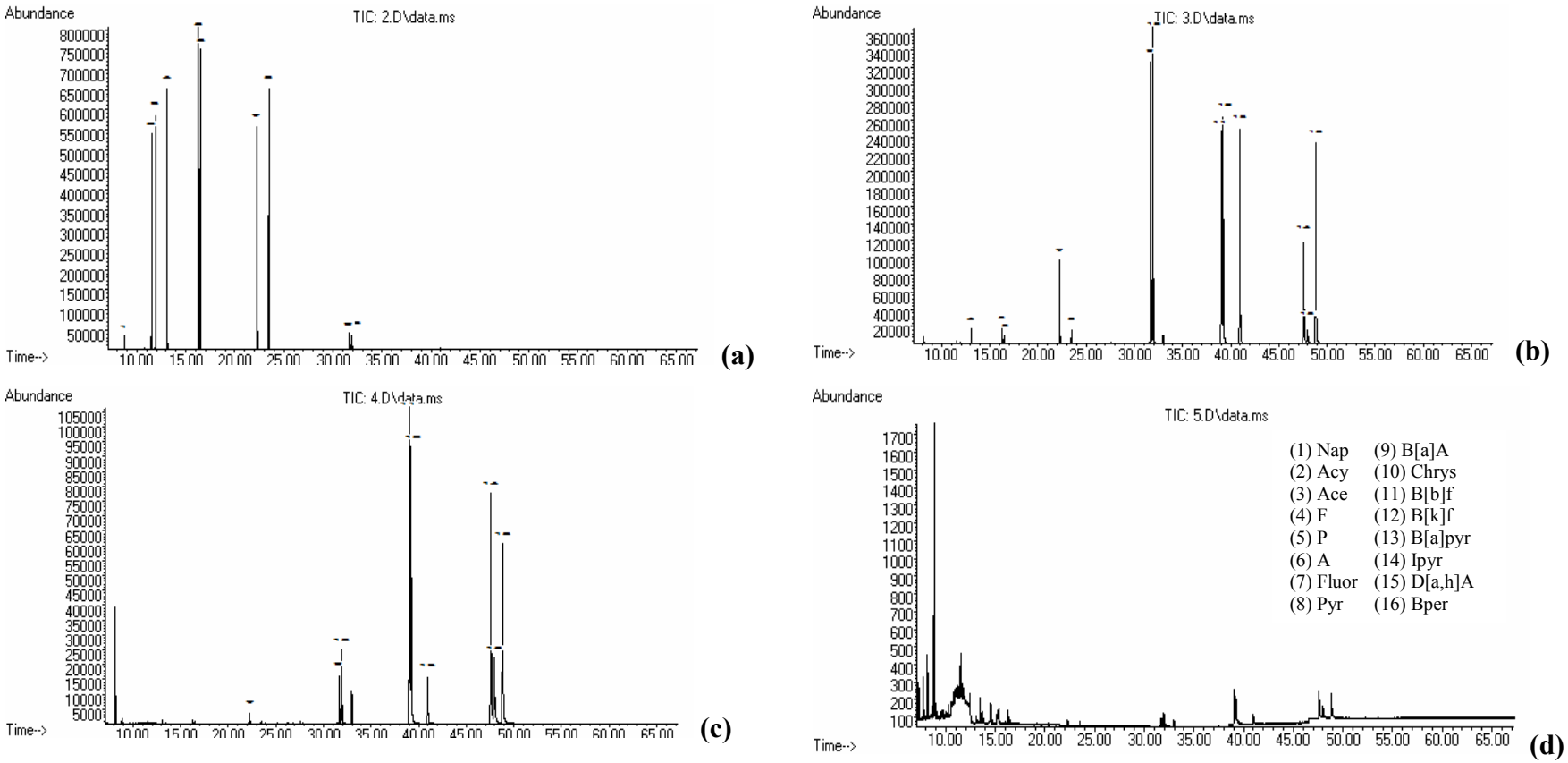
Hem filtreler hem de PUF pluglara eklenen surrogate ve standart bileşikler için elde edilen geri kazanım verimlerinin US EPA tarafından önerilen %60-120 geri kazanım verimi aralığında ve RSD değerlerinin <%10 olduğu görülmektedir.

Hava örneklenmiş filtre ve PUF pluglara eklenen bileşik grupları için elde edilen geri kazanım verimleri ile temiz filtre ve PUF pluglara eklenen bileşik grupları için elde edilen geri kazanım verimleri açısından karşılaştırıldığında istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu sonuç ekstraksiyon, fraksiyonlama/temizleme işlemleri süresince hava numunesi içerisindeki diğer maddelerin bizim ilgilendiğimiz bileşik grupları açısından önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

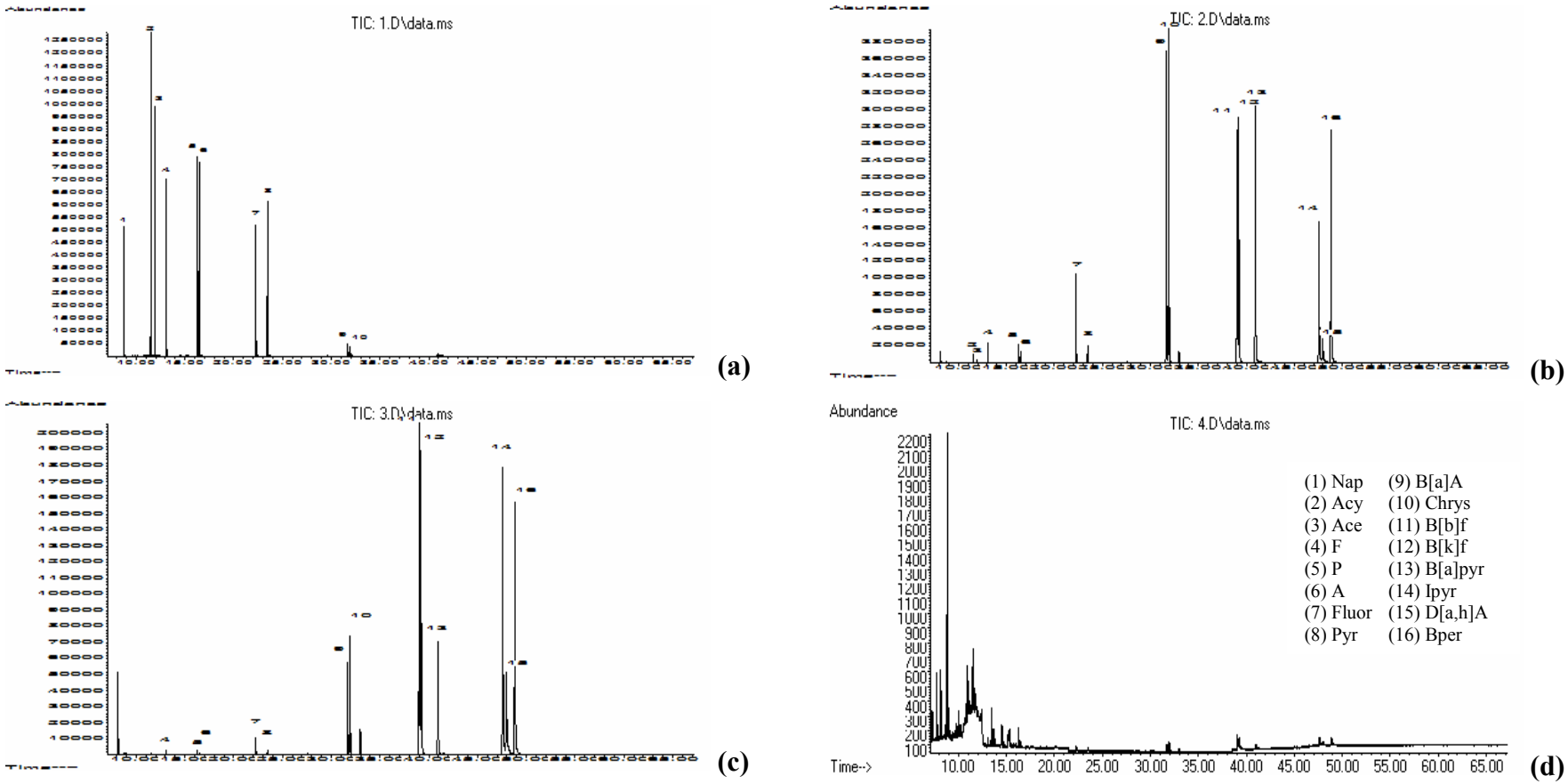
Şekil 4.35'de a) temiz filtre b) hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen Fr=1'e (70 mL n-hekzan) ait PCB bileşikleri için tespit edilen optimum sıcaklık programı kullanılarak GC-MS sisteminde elde edilen kromatoğramlar, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de sırasıyla temiz filtreye ve hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH bileşikleri için tespit edilen optimum sıcaklık programı kullanılarak GC-MS sisteminde elde edilen kromatoğramlar, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da sırasıyla temiz filtreye ve hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP bileşikleri için tespit edilen optimum sıcaklık programı kullanılarak GC-μ-ECD sisteminde elde edilen kromatoğramlar görülmektedir. Şekil 4.40-Şekil 4.44 arasında ise PUF pluglar için elde edilmiş temiz ve matrikse standart eklenmiş kromatoğramlar görülmektedir.



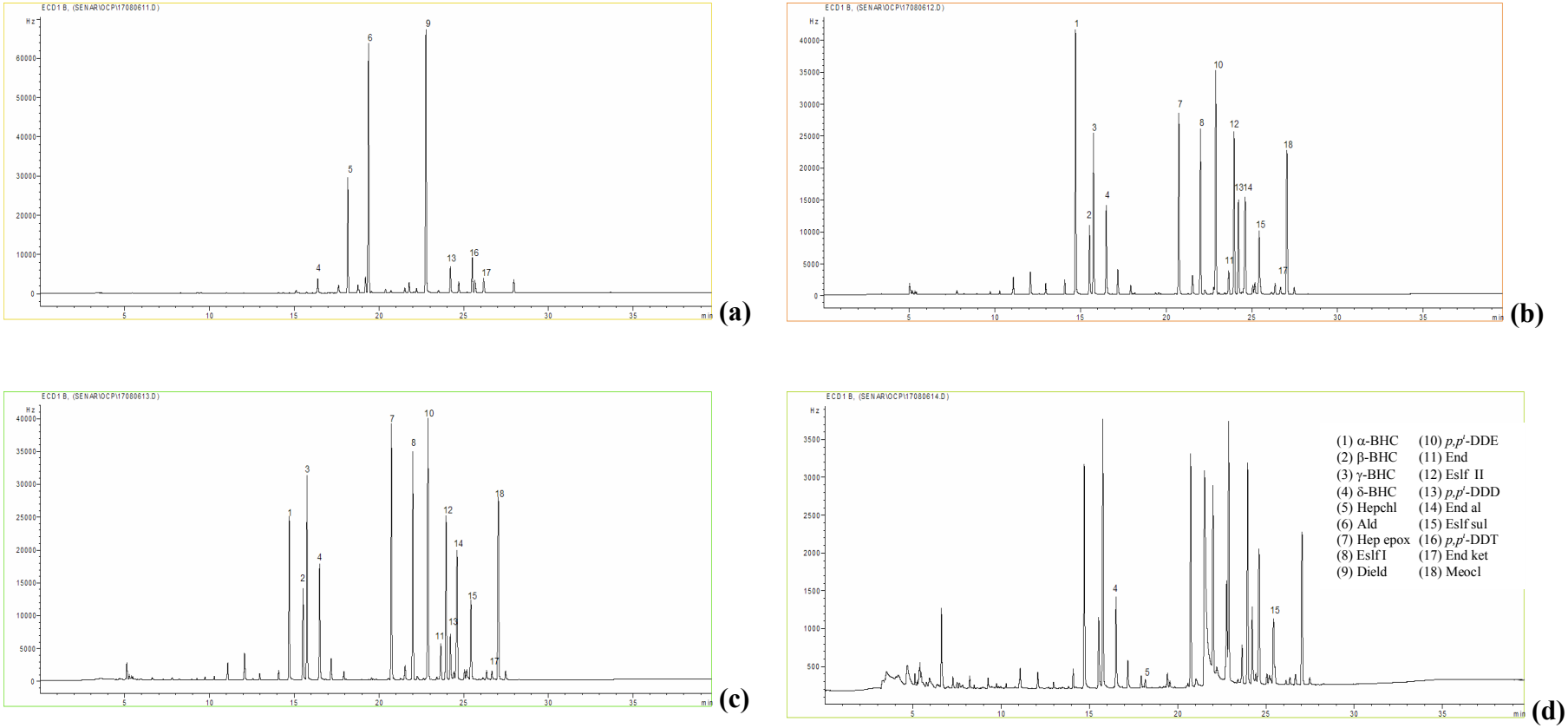
Şekil 4.35. a) temiz filtre b) hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen Fr=1'e (70 mL n-hekzan) ait PCB GC-MS kromatoğramı



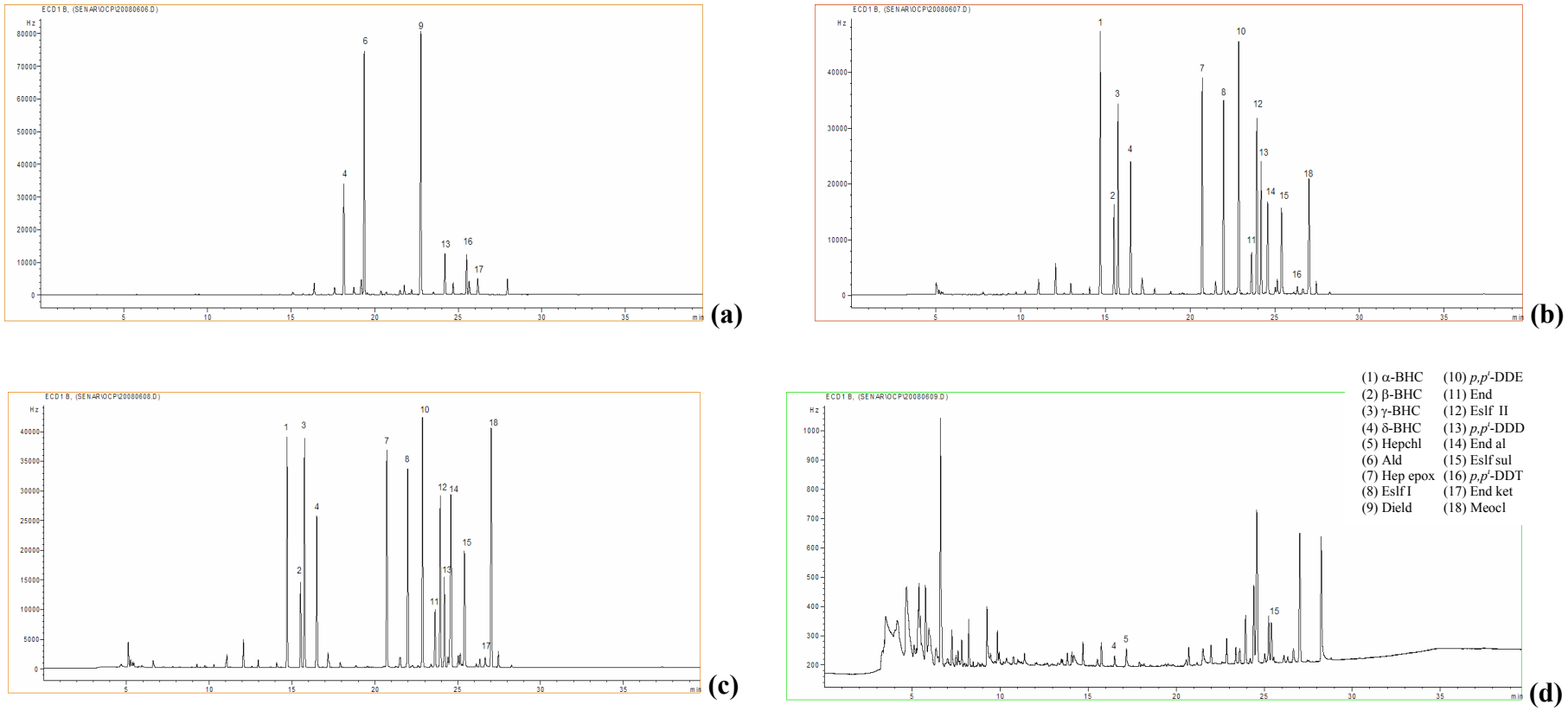
Şekil 4.36. Temiz filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatoğramı



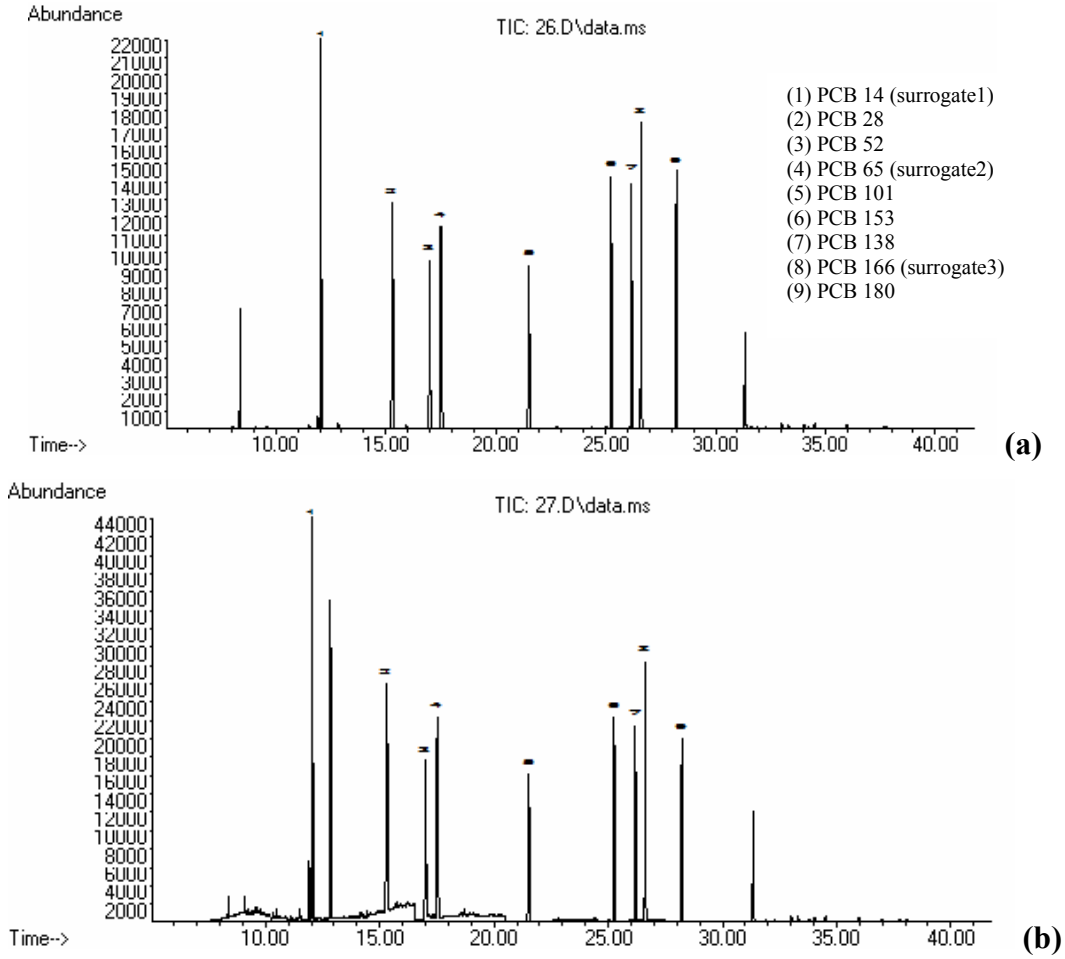
Şekil 4.37. Hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatoğramı



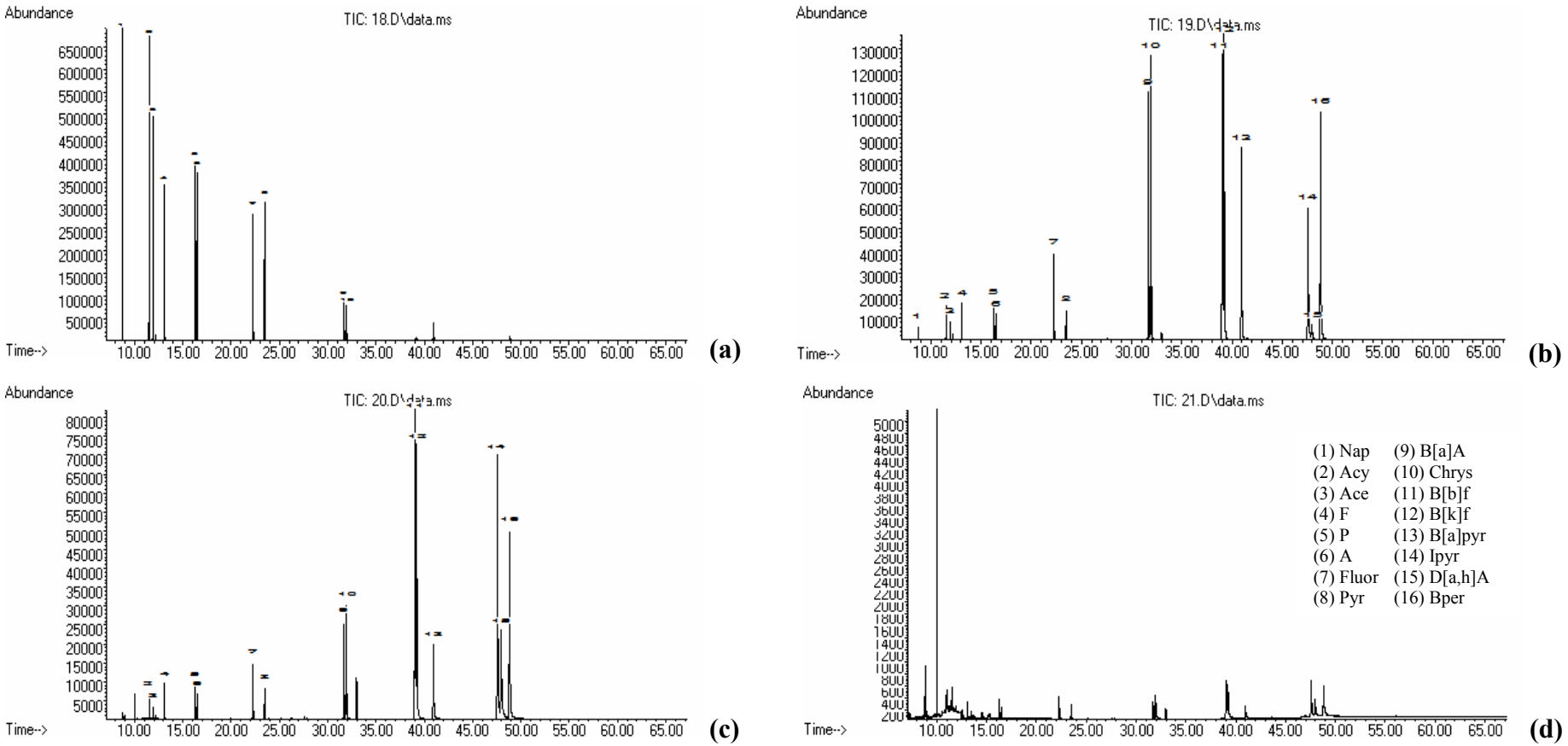
Şekil 4.38. Temiz filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC-μ-ECD kromatoğramı



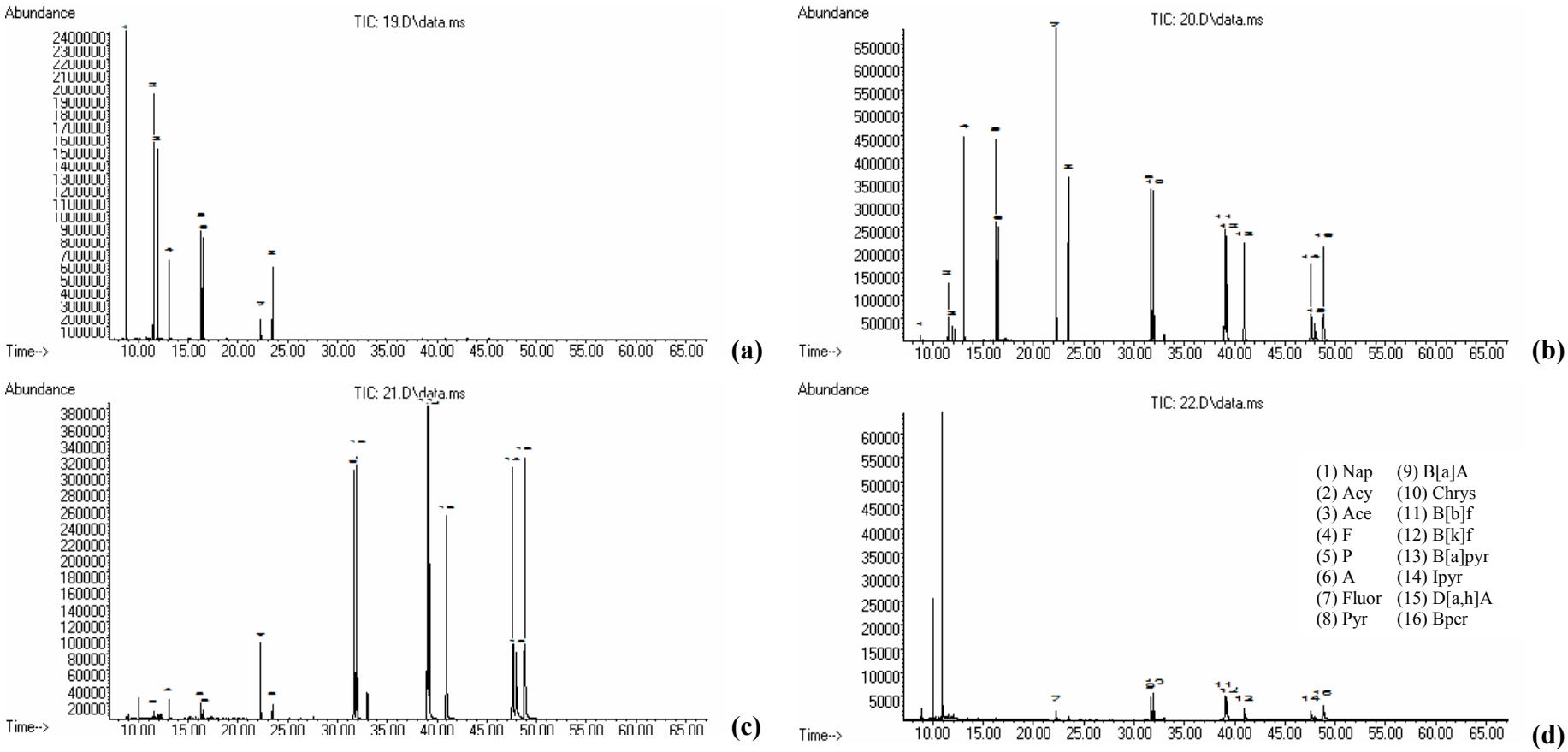
Şekil 4.39. Hava örneklenmiş filtreye eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC-μ-ECD kromatoğramı



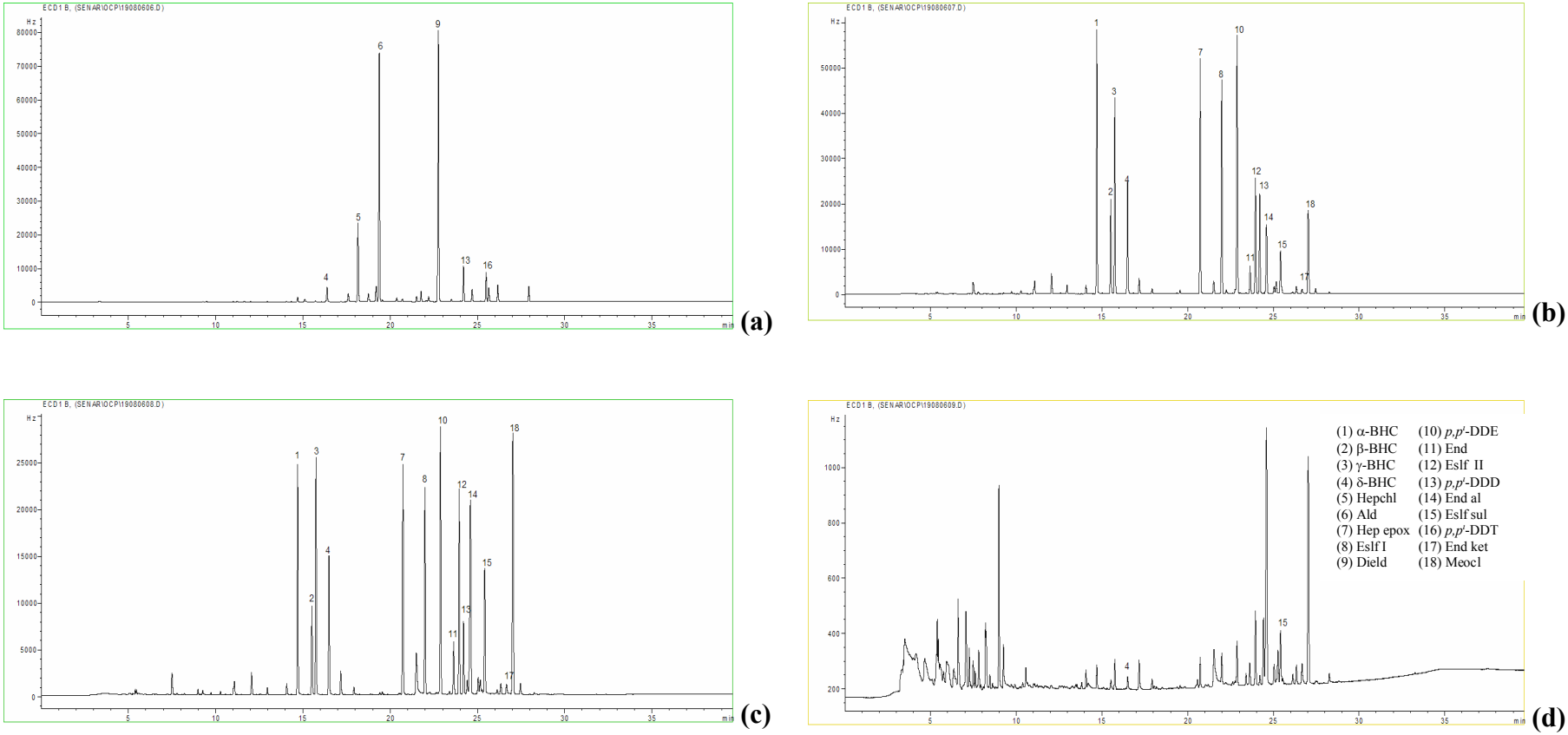
Şekil 4.40. a) temiz PUF plug b) hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen Fr=1'e (70 mL n-hekzan) ait PCB GC-MS kromatoğramı



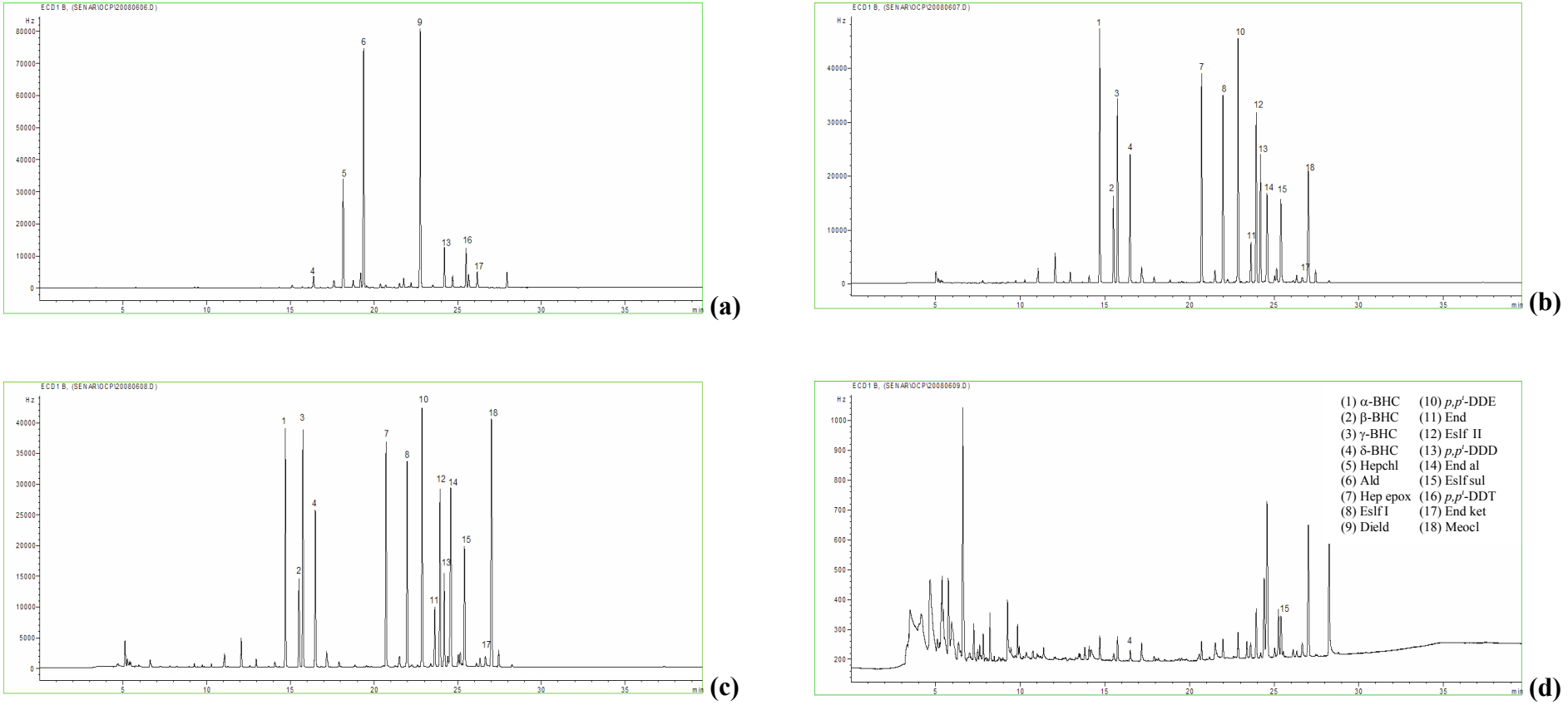
Şekil 4.41. Temiz PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatoğramı



Şekil 4.42. Hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait PAH GC-MS kromatoğramı



Şekil 4.43. Temiz PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC-μ-ECD kromatoğramı



Şekil 4.44. Hava örneklenmiş PUF plug'a eklenen PCB, PAH ve OCP surrogate ve standart bileşiklerinin tüm metodun birlikte kullanımı sonucunda elde edilen a) Fr=1 (70 mL n-hekzan) b) Fr=2 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), c) Fr=3 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v), d) Fr=4 (20 mL n-hekzan/etilasetat, 1:1, v/v) ait OCP GC-μ-ECD kromatoğramı

Şekiller de görülen sonuçlar incelendiğinde temizleme işleminde adsorban olarak sadece silika jel kullanılmasına rağmen GC sisteminde temizleme/ fraksiyonlama süresince birlikte elue olan bileşiklerden hedef analitler başarıyla ayrılmışlardır. Bu nedenle ek bir temizleme işlemine ihtiyaç duyulmamıştır. Analitlerle birlikte ekstrakte olan polar bileşiklerin pek çoğunun silika jel adsorbanı içerisinde kaldığı ve elusyon solventleri ile elue olmadığı söylenebilir.

PCB, PAH, OCP standart ve surrogate bileşikleri için çalışmada elde edilen metot geri kazanım verimleri ve diğer araştırmacılar tarafından bulunan geri kazanım verimleri Tablo 4.16'da verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışma sonuçları ile bizim filtre ve PUF pluglardan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin analizi için gerçekleştirdiğimiz standart ve surrogate geri kazanım verimlerimiz her üç bileşik grubu içinde daha yüksek ve daha düşük RSD değerleri elde dilmiştir.

Tablo 4.16. PCB, PAH, OCP standart ve surrogate bileşikleri metot geri kazanım verimleri, %

Bileşik adı	Standart /surrogate	Geri kazanım verimi	Referans
PAH	Standart + surrogate	%66±1-%101±1 (filtre) (Naph hariç)	Bu çalışma, 2007
PCB		%96±7-%120±8 (filtre)	
OCP		%62±5-%110±1 (filtre)	
PAH		%84±1-%113±1 (PUF)	
PCB		%106±2-%120±8 (PUF)	
OCP		%67±8-%118±5 (PUF)	
PAH	Surrogate	%64±14-%79±12 (filtre+PUF)	Odabaşı ve ark., 1999; Sofuoğlu ve ark., 2001; Vardar ve ark., 2004
PAH	Standart	%81-96 (filtre)	Park ve ark., 2002
		%69-95 (PUF)	
PAH	Standart	%90-100 (filtre)	Castellano ve ark., 2003
PAH	Standart	%50,77-99,7 (filtre)	Omar ve ark., 2002
PCB	Surrogate	% 50-120 (PUF)	Monrone ve ark., 2003
PCB	Surrogate	~%75 (fitre)	Taşdemir ve ark., 2004
		~%70 (PUF)	
PCB	Standart	~%108±3,2 (filtre+PUF)	Alonso ve ark., 2001
PCB	Surrogate	%62,9±7,3-116,6±10,2	Yeo ve ark., 2004
PCB	Surrogate	%50-80 (filtre+PUF)	Harrad ve Mao, 2004
PCB	Surrogate	%75-113 (filtre+PUF)	Park ve ark., 2002
OCP	Surrogate	%51±7-%87±13 (filtre+PUF)	Sofuoğlu ve ark., 2001
OCP	Standart	%42±4-128±22 (filtre)	Sofuoğlu ve ark., 2004
		%40±11-128±22 (PUF)	
OCP	Surrogate	%88-119 (filtre+PUF)	Yeo ve ark., 2003
OCP	Surrogate	%56±5-102±8 (filtre+PUF)	Alegria ve ark., 2006
	Standart	>%70 (filtre+PUF)	
PAH	Surrogate	%70-98 (filtre+PUF)	Gioia ve ark., 2005
PCB		%90-105 (filtre+PUF)	
OCP		%70-112 (filtre+PUF)	

4.8. Metot Şahit, Arazi Şahit, Solvent Şahit Çalışmaları ve Metot Dedeksiyon Limiti

Çalışmada sertifikasyonu yapılmış PUF ve filtreler için metot şahit, arazi şahit ve solvent şahit çalışmaları yapılmıştır. Metot şahit değeri 6 filtre/PUF kartuş çiftinin araziye taşınmaksızın laboratuar ortamında ilgilenilen bileşikler için optimize edilmiş metodun kullanılmasıyla analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir.

Metoda ait dedeksiyon limiti (MDL) değerlerinin tespiti *Eşitlik (3.5)* kullanılarak hesaplanmıştır. Şahitte tespit edilemeyen bileşikler içinse MDL olarak cihaza ait IDL kullanılmıştır. 6 filtre/PUF çifti kullanılarak metot dedeksiyon limitini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen 9 PCB bileşiği için metot şahit çalışmalarında hiçbir PCB bileşiği tespit edilememiştir. Bu nedenle metot dedeksiyon limiti olarak cihaz dedeksiyon limiti (MDL=IDL) alınmıştır. MDL PUF pluglar ve filtreler için 0,0145-0,1238 pg/µL olarak tespit edilmiştir. PAH bileşikleri için filtrelerde Nap, B[a]Pyr bileşikleri, PUF pluglarda ise Nap, Ace, B[a]Pyr bileşikleri çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve MDL PUF pluglar ve filtreler için 0,0088-0,7 pg/µL aralığında tespit edilmiştir. OCP bileşikleri içinse filtre ve PUF pluglarda Hepchl, End, End sul, 4,4^{l}-DDT bileşikleri çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve MDL PUF pluglar ve filtreler için MDL olarak 0,2296 pg/µL ile 0,0134 ng/µL aralığı alınmıştır.

Alanso ve ark. (2001) tarafından PCB bileşikleri için metot dedeksiyon limiti PUF kartuşları için 0,1-6,1 ng/kartuş, filtreler için 1,1-10 ng/filtre olarak tespit edilmiştir. Montone ve ark. (2003) tarafından (Σ-10 PCB) metot dedeksiyon limiti 0,03-4,57 pg/m^3 (numune hacmi 900 m^3) olarak tespit edilmiştir. McConnell ve ark. (1998) tarafından 41 PCB konjeneri için yapılan metot şahit çalışmalarında PUF kartuşunda ortalama şahit miktarı 16±10 ng olarak tespit edilmiş ve dedeksiyon limiti 46 ng olarak hesaplanmıştır. Mandalakis ve ark. (2002) tarafından 38 PCB konjeneri için yapılan metot şahit çalışmalarında çok düşük konsantrasyonlarda veya genellikle PCB konjenerleri tespit edilememiştir. Bu nedenle metot dedeksiyon limiti olarak cihaz dedeksiyon limiti (MDL=IDL) yani 0,01 pg/m^3 alınmıştır. Harrad ve Mao (2004) tarafından yapılan çalışmada da her bir konjener için dedeksiyon limiti metot

şahitlerinde tespit edilen seviyelerle, tipik olarak 0,1 pg/m^3 olarak alınmıştır. PAH bileşikleri için metot dedeksiyon limiti 20-2013 ng aralığında tespit edilmiştir (Odabaşı ve ark., 1999; Sofuoğlu ve ark., 2001; Vardar ve ark., 2004). Sofuoğlu ve ark. (2004) 23 organoklorlu pestisit bileşiği için yaptıkları çalışmada MDL 9 pg-12,6 ng/PUF ve 9 pg-12,9 ng/filtre olarak tespit edilmiştir. Başka bir çalışmalarında ise (2001) 1,4-8,5 ng olarak tespit etmişleridir. Alegria ve ark. (2006) tarafından organoklorlu pestisit bileşikleri için MDL aralık değeri 0,06-7 pg/µL (0,1-14 pg/m^3, 500 m^3 numune için) olarak tespit edilmiştir.

Yapılan metot dedeksiyon limiti çalışmaları ile bizim elde ettiğimiz sonuçları kıyasladığımızda çalışmalarda bulunan aralık değerler içerisinde kaldığı görülmektedir.

Arazi şahit değerleri 5 filtre/PUF kartuşunun araziye taşınması ve numuneleme zamanı süresince örnekleyicide hava akımına maruz bırakılmaksızın laboratuara geri getirilmesi neticesinde ilgilenilen bileşikler için analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir.

Solvent şahit değerleri analiz metodunun filtre/PUF kartuşu içermeksizin ilgilenilen bileşikler için 5 defa analiz edilmesi sonucunda tespit edilmiştir. Solvent (analitik) şahit çalışmaları kantifikasyon hatalarıyla sonuçlanacak girişim yapan bileşikler tarafından kontaminasyonun olmadığını kontrol etmek için yapılmıştır.

PCB, PAH ve OCP bileşikleri için gerçekleştirilen solvent şahit çalışmaları sonucunda hedef bileşiklerin hiçbirisi tespit edilememiştir. Bu durum solventten kaynaklanan kontaminasyonların olmadığının bir güvencesidir. Arazi şahitlerinde PUF kartuşlarında ve filtrelerde tespit edilen bileşikler için sonuçlar şahit değerleri ile düzeltilerek değerlendirilmiştir.

4.9. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisinin Kalibrasyon Sonuçları

Örnekleme yapılan tarihlere ait hava örnekleyici kalibrasyon sonuçları (kalibrasyon ortam sıcaklığı ve basıncı, kalibrasyon denklemi, örneklenen hava debisi) EK-9'da verilmiştir.

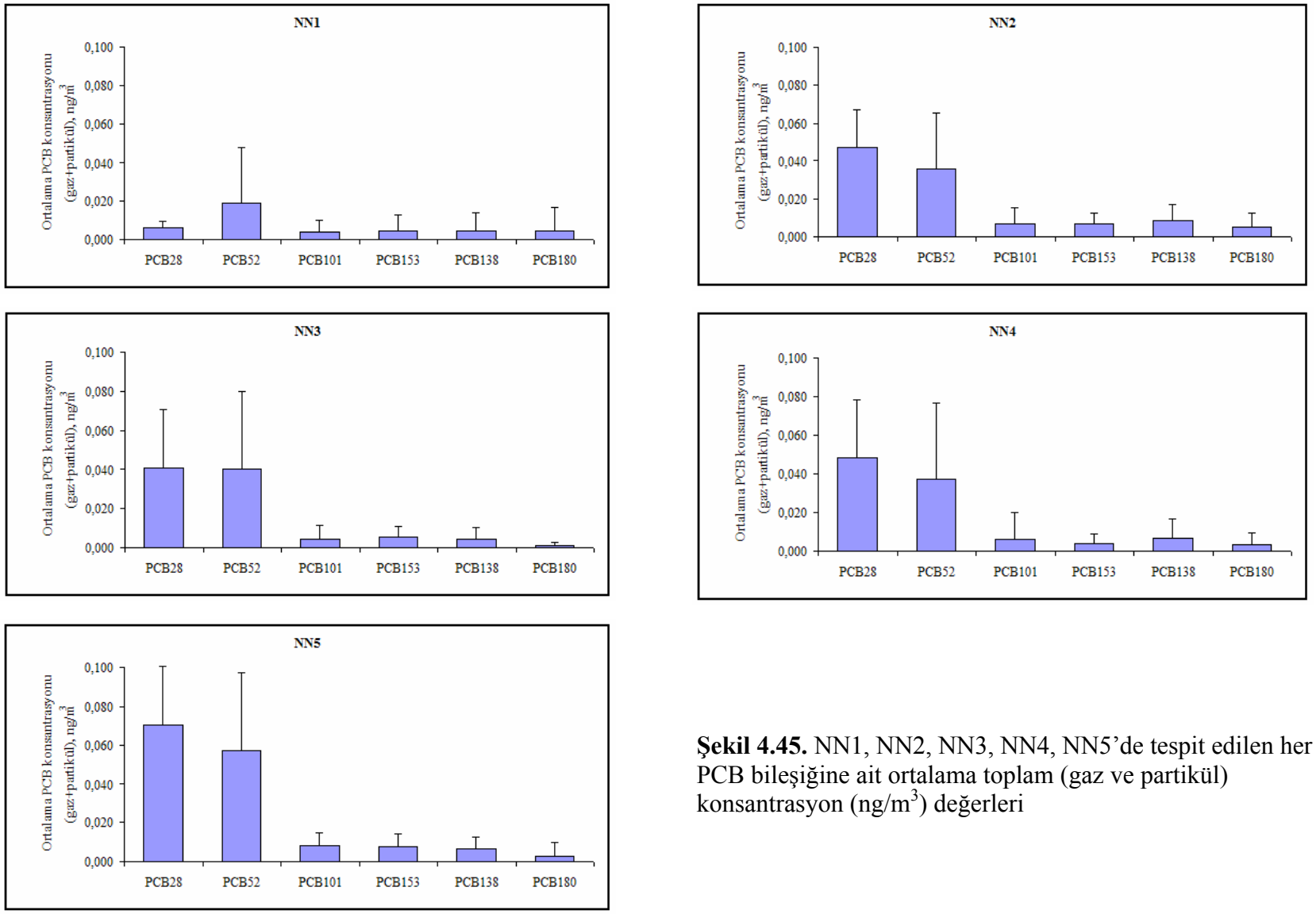
4.10. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Konya Kent Atmosferindeki Konsantrasyonları

Kent atmosfer örneklerinde ortalama toplam PCB konsantrasyonu NN1'de 0,043 ng/m^3 (gaz fazında 0,026 ng/m^3, partikül fazında 0,016 ng/m^3), NN2'de 0,112 ng/m^3 (gaz fazında 0,099 ng/m^3, partikül fazında 0,013 ng/m^3), NN3'de 0,098 ng/m^3 (gaz fazında 0,085 ng/m^3, partikül fazında 0,013 ng/m^3), NN4'de 0,106 ng/m^3 (gaz fazında 0,078 ng/m^3, partikül fazında 0,029 ng/m^3), NN5'de 0,144 ng/m^3 (gaz fazında 0,116 ng/m^3, partikül fazında 0,028 ng/m^3) olarak tespit edilmiştir. En yüksek PCB konsantrasyonu NN5 ve sonrasında ise NN2'de tespit edilmiştir. NN5 Konya kentsel havasında trafikten kaynaklanan, NN2 ise sanayiden kaynaklanan kirleticilerin izlenmesi amacıyla seçilmiş örnek noktalarıdır. En düşük PCB konsantrasyonunun gözlendiği NN1 (Selçuk Üniversitesi Kampus alanı) ise şehrin hakim rüzgar yönü dikkate alınarak kente taşınan kirleticileri tespit etmek amacıyla seçilmiştir. En yüksek PCB konsantrasyonunun NN2 ve NN5'de tespit edilmesi Konya kentinde tespit edilen PCB bileşiklerinin endüstriyel ve trafik kaynaklı oluşumlar ile atmosfere taşındığını göstermektedir.

Ağustos-2006 ve Mayıs-2007 tarihleri arasında beş farklı numune noktasında (NN1, NN2, NN3, NN4, NN5) gerçekleştirilen örnekleme programı sonucunda PCB kirletici grubu altında incelenen her bileşiğe ait toplam gaz ve partikül fazındaki ortalama konsantrasyon (ng/m^3) değerleri Şekil 4.45'de görülmektedir. Şekil 4.45 incelendiğinde tüm örnek noktalarında PCB 28 ve PCB 52 konjenerlerinin Konya kent atmosfer örneklerinde daha baskın olarak gözlendiği görülmektedir. Atmosferdeki PCB konjenerlerinin konsantrasyon eğilimi klor sayısının artması ile azalmaktadır. Bu durum PCB'lerin $logK_{oa}$ (octanal-air partition coefficient), $logK_{ow}$ (octanal-water partition coefficient), buhar basıncı, çözünürlük, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile açıklanabilir. Klor sayısının artması ile PCB konjenerlerinin $logK_{ow}$ değerlerinin arttığı PCB bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler tablosunda (Tablo 2.4) görülmektedir. Dolayısıyla >penta-CBs homologları verildikleri çevre ortamında bitki, toprak yada su yüzeyinde kolaylıkla çökelebilmektedirler. Atmosferde yüksek

konsantrasyonlarda tespit edilen PCB homologlarının pek çoğu tri-CBs ve tetra-CBs gibi az klorlu ve yüksek buhar basıncına sahip bileşiklerdir.

Tablo 4.18'de diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen PCB bileşiklerinin konsantrasyon değerleri görülmektedir. Trafik (NN5) ve sanayi kaynaklı (NN2) ölçüm noktaları dışında tespit edilen ortalama toplam PCB değerleri farklı ülkelerde tespit edilen PCB konsantrasyon değerleri ile yaklaşık aynı değerlerde tespit edilmiştir. NN5 ve NN2'de tespit edilen değerler ise diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen PCB konsantrasyon değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Cindoruk ve Taşdemir (2007) tarafından Bursa'da kent atmosferinde tespit edilen PCB konsantrasyon değerleri ile karşılaştırıldığında ise Konya kent atmosferinde NN5'de (trafik kaynaklı) gaz ve partikül fazda tespit edilen en yüksek ortalama PCB konsantrasyon değeri (0,144 ng/m^3) ile çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda ve bizim elde ettiğimiz sonuçlarda PCB homologlarının konsantrasyon dağılımları mukayese edildiğinde kent atmosferinde tri-CBs>tetra-CBs>penta-CBs>hexa-CBs>hepta-CBs>octa-CBs>deca-CBs olarak tespit edildiği görülmektedir. Bu durum Cl sayısının artması ile atmosferdeki PCB konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. PCB homologlarının >penta-CBs konjenerleri bitki, toprak ve su yüzeyinde kolaylıkla depolanabilmekte ve daha yüksek buhar basınçlı tri-CBs ve tetra-CBs konjenerleri ile karşılaştırıldıklarında daha az buharlaşabilmektedirler. Atmosferdeki tespit edilen dağılımlarına bakıldığında ise atmosferdeki PCB'lerin pek çoğu gaz fazında ve tri-CBs ve tetra-CBs homologlarında tespit edilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PCB konjenerleri uzun mesafe taşınımları etkisiyle yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir.



Şekil 4.45. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir PCB bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri

Tablo 4.18. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama PCB konsantrasyonları (pg/m^3)

Yer	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	Σ6-PCB	Yıl	Alan	Referans
Birmingham, İngiltere	19	22	15	3,5	3,5	1,0	64 252[a]	Nisan 1999-Temmuz 2000	Kentsel alan, Gaz+partikül	Harrad ve Mao, 2004
Seoul, Kyonggi-do, Kore	14,4/8,39	7,9/2,0	10,74/4,37	2,11/<dl	3,26/0,55	1,0/0,19	39,35/15,5 130,41[a]/39,65[a]	Temmuz 1999 Ocak 2000	Kentsel alan/ Kırsal alan Gaz+partikül	Yeo ve ark., 2004
King George adası, Antartika	-	8,6	4,9	2,6	4,0	0,3	20,4 37,4[b]	Aralık 1995-Ocak 1996	Ada Gaz	Montone ve ark., 2003
Chicago, Amerika	-	-	-	-	-	-	1820[c]/90[c]	Haziran 1995-Ekim 1995	Kentsel alan Gaz/partikül	Tasdemir ve ark., 2004
Melpitz, Almanya	11	8,0	3,0	2,0	1,0	1,0	25 110[d]	Nisan 2006	Kırsal alan Gaz+partikül	Mandalakis ve Stephanou, 2006
Ansung, Kore	-	-	-	-	-	-	19,9[e]	Temmuz 1999 Şubat 2000	Kırsal alan Gaz+partikül	Yeo ve ark., 2003
Atina, Yunanistan	30,3/0,16	24,9/0,13	20,8/0,24	3,2/0,16	6,8/0,24	-	86/0,93 344,9[f]/3,7[f]	Temmuz 2000	Kentsel alan Gaz/partikül	Mandalakis ve ark., 2002
Baltimore, Amerika	55,5	55,9	21,1	18,4	31,5	4,6	142,5 1200[g]	Temmuz 1997	Kentsel alan Gaz+partikül	Brunciak ve ark., 2001
Bursa, Türkiye	72,06/9,7	33,39/8,74	7,12/0,6	3,12/1,2	7,63/1,49	0,68/nd	120,2/21,13 434,29[h]/73,86[h]	Ağustos 2004-Mayıs 2005	Kentsel alan Gaz/partikül	Cindoruk ve Taşdemir, 2007
Konya, Türkiye	29/5 45/2 60/10	28/4,3 33/3 55/3	3,6/1,7 6/1 4/2	2,7/2,7 4/3 3/5	3/3 5/3 2/4	2/2 5/1 <dl/3	63/19 99/13 78/29	Ağustos 2006-Mayıs 2007	Kentsel alan Sanayi Trafik Gaz/partikül	Bu çalışma

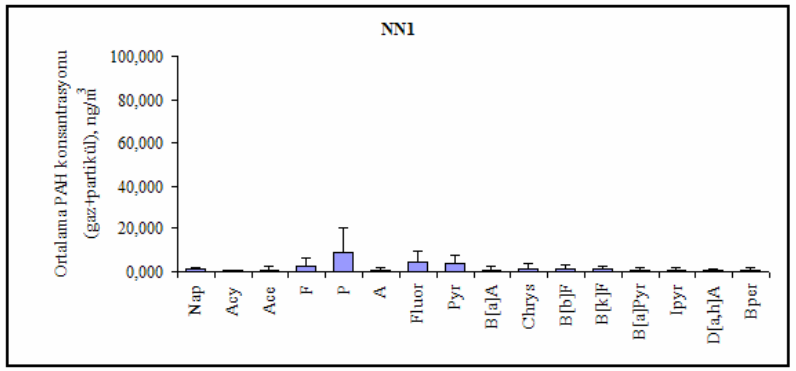
[a]: Σ41-PCB, [b]: Σ10-PCB, [c]: Σ50-PCB, [d]: Σ54-PCB, [e]: Σ22-PCB, [f]: Σ38-PCB, [g]: Σ26-PCB, [h]: Σ37-PCB

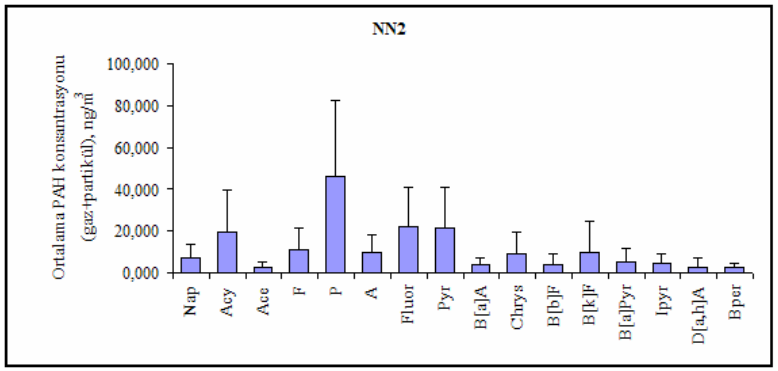
Ortalama toplam PAH konsantrasyonu değerleri NN1'de 30,221 ng/m^3 (gaz fazında 18,909 ng/m^3, partikül fazında 14,06 ng/m^3), NN2'de 180,769 ng/m^3 (gaz fazında 110,943 ng/m^3, partikül fazında 69,818 ng/m^3), NN3'de 229,846 ng/m^3 (gaz fazında 147,717 ng/m^3, partikül fazında 82,142 ng/m^3), NN4'de 206,159 ng/m^3 (gaz fazında 126,772 ng/m^3, partikül fazında 79,467 ng/m^3), NN5'de 293,675 ng/m^3 (gaz fazında 186,251 ng/m^3, partikül fazında 107,440 ng/m^3) olarak tespit edilmiştir.

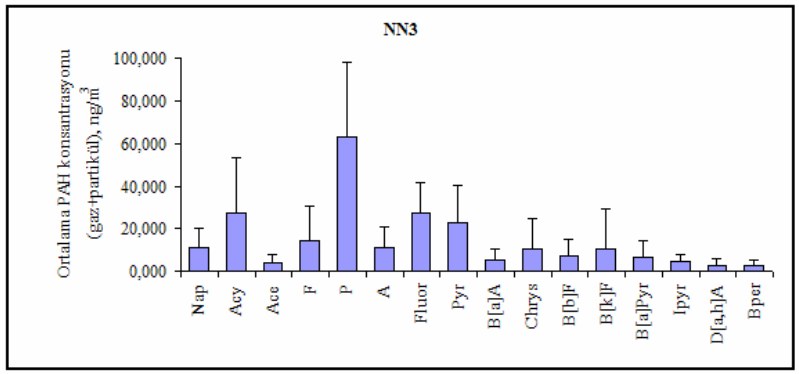
PCB bileşiklerinde olduğu gibi PAH bileşiklerinde de en yüksek konsantrasyon değeri NN5'de, sonrasında ise NN3>NN4>NN2>NN1'de tespit edilmiştir. NN3 ve NN4 yanma prosesleri ile Konya kent atmosferine taşınan PAH bileşiklerinin tespiti amacıyla seçilmiş örnek noktalarıdır. Elde edilen analiz sonuçlarından Konya kent atmosferinde tespit edilen PAH bileşiklerinin oluşumuna öncelikle trafik ve sonrasında ise ısınmanın katkısının yüksek derecede olduğu söylenebilir.

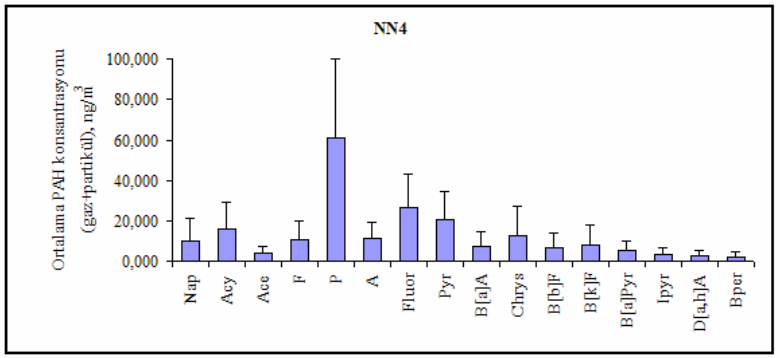
Beş farklı numune noktasında (NN1, NN2, NN3, NN4, NN5) gerçekleştirilen örnekleme programı sonucunda PAH kirletici grubu altında incelenen her bileşiğe ait toplam gaz ve partikül fazındaki ortalama konsantrasyon (ng/m^3) değerleri Şekil 4.46'da görülmektedir. Şekil incelendiğinde toplam konsantrasyon içerisinde molekül ağırlığı daha düşük olan Nap, Acy, Ace, F, P, A, Fluor, Pyr gibi PAH bileşikleri daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilirken, 5-6 halkalı B[a], Chry, B[b]F, B[k]F, B[a]Pyr, Ipyr, D[a,h]A, Bper gibi PAH bileşikleri ise daha düşük konsantrasyon değerlerinde tespit edilmiştir.

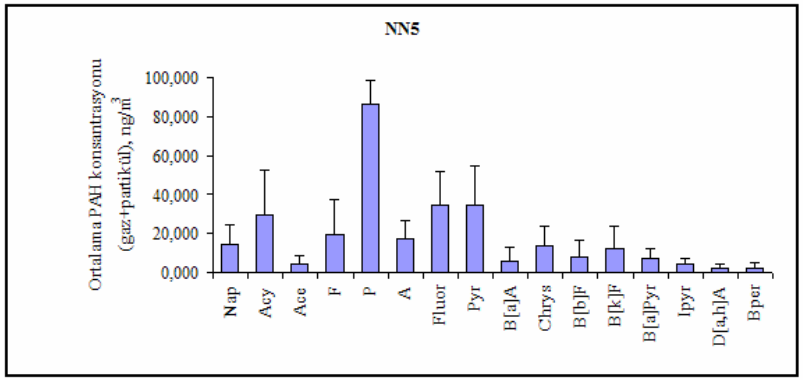
Tablo 4.19'da diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerleri görülmektedir. Örnekleme yapılan yerleşim alanının özelliklerine bağlı olarak endüstriyel ve trafiğin yoğun olduğu alanlarda tespit edilen toplam ortalama PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerleri özellikle Türkiye'de Taşdemir ve Esen (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında Konya kent atmosferinde daha düşük değerlerin tespit edildiği görülmektedir. Hem bizim çalışmamızda (Şekil 4.46) hem de diğer araştırmacılar tarafından gerekleştirilen çalışma sonuçlarında (Tablo 4.19) tespit edilen konsantrasyon değerleri içerisinde molekül ağırlığı daha düşük olan PAH bileşiklerinin daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiği görülmektedir.











Şekil 4.46. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir PAH bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri

Tablo 4.19. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama PAH konsantrasyonları (pg/m^3)

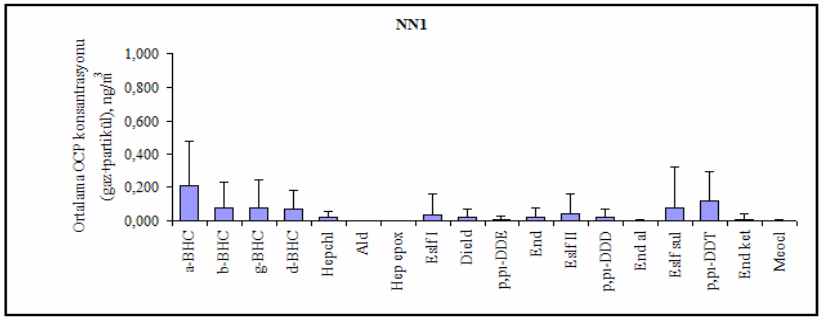
Yer	Nap	Acy	Ace	F	P	A	Fluor	Pyr	B[a]A	Chrys	B[b]F	B[k]F	B[a]Pyr	Ipyr	D[ah]A	Bper	Σ16-PAH	Yıl	Alan	Referans
Brisbane, Avusturalya[1]	-	-	-	7,6	36	4,3	-	14	1,2	2	4,1		1,5	2,9	4,9	-	78,5	Eylül 1994-Haziran 1995	Kentsel alan, Gaz+partikül	Müller ve ark., 1998
Paris, Fransa[2]	-	-	0,78	9,93	45,05	2,75	74,41	75,02	18,98	42,18	40,7	11,8	15,23	12,23	2,14	16,93	356	Kasım 1999-Ekim 2000	Kentsel alan Gaz+partikül	Ollivon ve ark., 2002
Galveston Bay, Teksas, ABD	1529/57	160/6	513/14	1582/11	11880/56	532/11	5653/87	3904/70	26/22	212/69	52/76	9/18	14/33	9/44	8/7	8/50	26091/631	Şubat 1995-Ağustos 2006	Kentsel alan Gaz/partikül	Park ve ark., 2001
Corpus Christa Bay, Teksas, ABD	72/21	69/<dl	161/2	575/3	2788/24	146/3	-	22/18	21/13	80/38	23/52	14/25	16/26	11/37	10/6	13/38	4021/306	Ağustos 1998-Eylül 1999	Kentsel alan Gaz/partikül	Park ve ark., 2002
Şikago, ABD[1]	-	-	76,9	74,8	200,3	14,1	44,1	24,6	2,1	3,6	2,3	1,9	1,6	1,2	-	1,1	421,9	Haziran-Ekim 1995	Kentsel alan Gaz+partikül	Odabaşı ve ark., 1999
Las Palmas de Gran Canaria, İspanya[1]	-	-	<dl	0,208	0,205	0,047	1,049	0,381	0,457	0,633	2,197		0,341	0,826	<dl	1,436	7,78	Temmuz 1999-Haziran 2000	Kentsel alan (trafik) Partikül	Castellano ve ark., 2003
Seoul, Kore[1]	11,09/0,14	7,26/0,12	3,14/0,21	6,20/0,26	15,03/1,46	2,52/0,18	5,83/2,27	10,31/2,25	0,80/1,82	0,84/2,78	<dl/4,89		<dl/2,55	<dl/3,59	<dl/0,55	<dl/3,21	63,03/26,25	Ekim 1998-Aralık 1999	Kentsel alan Gaz/partikül	Park ve ark., 2002
Sao Paulo, Brezilya[1]	-	-	-	-	0,023	0,024	0,074	0,079	0,4	0,4	0,4	-	0,28	0,49	0,062	0,43	2,66	Kış mevsimi-2000	Kentsel alan Partikül	Vasconcellos ve ark., 2003
Atina, Yunanistan[1]	-	-	-	1,28/0,1	6,08/0,46	0,89/0,14	2,79/0,19	1,91/0,19	0,16/0,11	0,56/0,45	0,03/0,68		0,01/0,35	<dl/0,45	<dl/0,08	<dl/0,44	13,71/3,64	Ağustos 2000	Kentsel alan Gaz/partikül	Mandalakis ve ark., 2002
Rio de Janeiro, Brezilya[1]	-	1,1-18,7	0,14-1,71	-	2,15-21,5	-	0,08-26,5	0,09-25,7	0,09-15,7	0,09-46,2	0,4-64,7	0-63,3	0,17-10,13	-	-	-	4,31-294,14	Aralık 1996-Kasım 1997	Kentsel alan Partikül	Azevedo ve ark., 2002
Tainan, Tayvan	160,3	8,4	9,6	3,5	4,5	0,4	1,7	0,9	1,4	0,5	0,9	0,7	10,3	0,3	2,4	3,7	210	Mart, 1996	Kentsel alan Gaz+partikül	Lin ve ark., 2002
Tapma Bay, Florida, ABD	96,02	0,21	4,27	6,42	15,71	0,50	5,90	2,35	0,05	0,50	0,08	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	132,13	Mayıs-Ağustos 2002	Kentsel alan Gaz+partikül	Poor ve ark., 2004
Bursa, Türkiye[1]	216,7	12,5	2,5	22,6	76,2	7,0	47,8	31,1	4,7	10,7	5,8	4,7	3,3	3,9	1,3	5,6	456	Ağustos 2004-Mayıs 2005	Kentsel alan, Gaz+partikül	Tasdemir ve Esen, 2006
Konya, Türkiye[1]	7,19 7,18 14,3	14,4 19 29,1	2,86 2,69 4,51	9,25 10,9 19,2	44,4 46,1 86,7	7,6 9,91 16,8	19,28 22,2 34,4	15,69 21,2 34,2	4,51 3,63 5,58	8,07 8,93 13,4	4,90 3,89 7,67	6,4 9,97 11,8	4,3 5,35 6,89	2,83 4,41 4,22	1,82 2,57 2,26	1,79 2,61 2,22	155 180 293	Ağustos 2006-Mayıs 2007	Kentsel alan, Sanayi, Trafik, Gaz+partikül	Bu çalışma

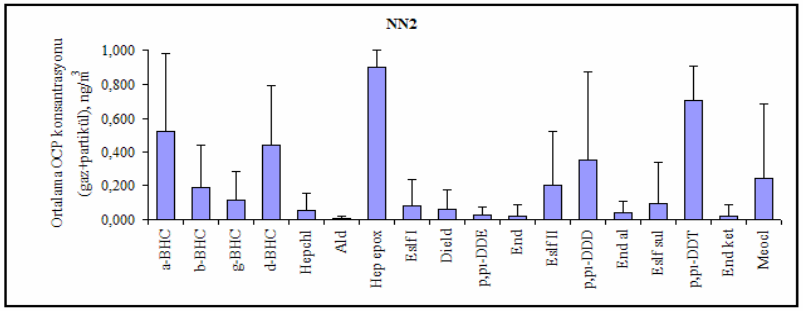
[1]: ng/m^3, [2]: ng/L

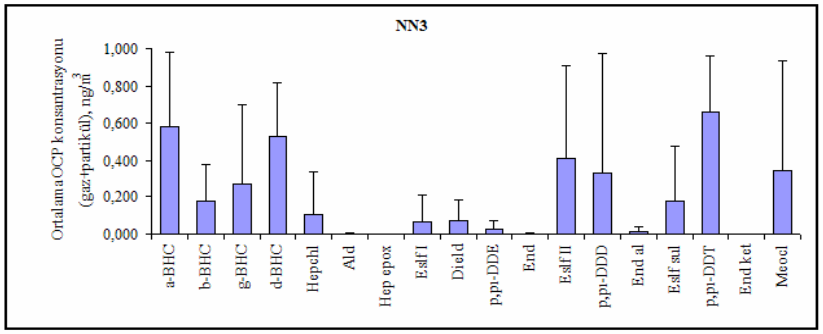
Ayrıca Konya'da tespit edilen PAH ve PCB bileşiklerinin konsantrasyon değerleri örnek noktalarında benzer şekilde değişim göstermektedir. Bu durum atmosferdeki PCB ve PAH bileşiklerinin endüstri veya kentsel alan gibi kaynaklarının benzer olduğunu, buharlaşma yada taşınım gibi girişim yollarının benzer şekilde kontrol altına alınabileceğini göstermektedir.

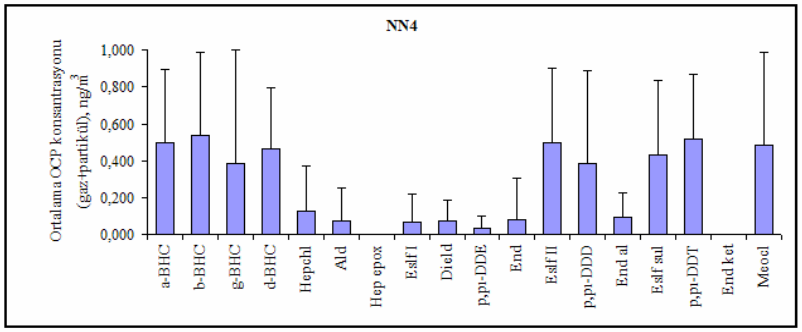
Ortalama toplam OCP konsantrasyonu ise NN1'de 0,811 ng/m^3 (gaz fazında 0,624 ng/m^3, partikül fazında 0,187 ng/m^3), NN2'de 3,025 ng/m^3 (gaz fazında 1,364 ng/m^3, partikül fazında 1,832 ng/m^3), NN3'de 3,780 ng/m^3 (gaz fazında 1,533 ng/m^3, partikül fazında 2,247 ng/m^3), NN4'de 4,788 ng/m^3 (gaz fazında 1,514 ng/m^3, partikül fazında 3,273 ng/m^3), NN5'de 6,157 ng/m^3 (gaz fazında 1,721 ng/m^3, partikül fazında 4,437 ng/m^3) olarak tespit edilmiştir. En yüksek ortalama OCP konsantrasyon değeri NN5'de sonrasında ise NN4>NN3>NN2>NN1'de tespit edilmiştir. Şekil 4.47 incelendiğinde ise NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir OCP bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri görülmektedir. Tüm örnek noktalarında α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, Eslf II, p,p-DDT, p,p-DDD, Eslf sul, Eslf II ve Meocl bileşiklerinin baskın olarak gözlendiği görülmektedir.

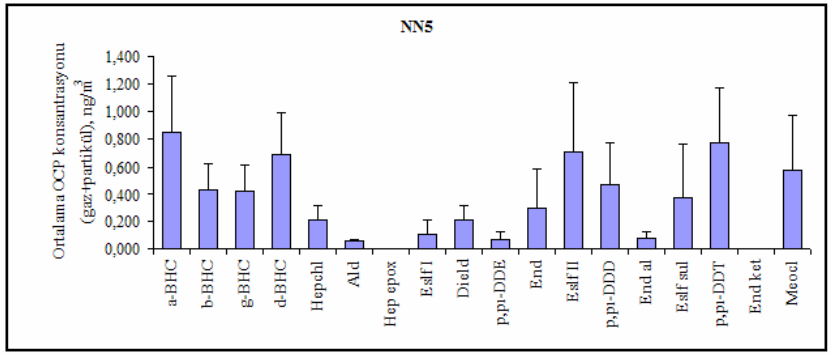
Toplam BHC konsantrasyonu (Σ α-BHC+β-BHC+γ-BHC+δ-BHC) ortalama NN1'de 0,44 ng/m^3, NN2'de 1,278 ng/m^3, NN3'de 1,553 ng/m^3, NN4'de 1,89 ng/m^3, NN5'de 2,389 ng/m^3, toplam DDT (Σp,p-DDT+p,p-DDD+p,p-DDE) konsantrasyonu ortalama NN1'de 0,14 ng/m^3, NN2'de 1,088 ng/m^3, NN3'de 1,02 ng/m^3, NN4'de 0,937 ng/m^3, NN5'de 1,32 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir. Heptachlor tüm örnek noktalarında tespit edilirken Hep epox bileşiği sadece NN2 0.9 ng/m^3 konsantrasyonunda tespit edilmiş, diğer numune noktalarında ise tespit edilmemiştir. Toplam Eslf konsantrasyonu (Σ Eslf-I+ Eslf-II+ Eslf sul) ortalama NN1'de 0,158 ng/m^3, NN2'de 0,376 ng/m^3, NN3'de 0,654 ng/m^3, NN4'de 1,004 ng/m^3, NN5'de 1,185 ng/m^3, toplam End konsantrasyonu (**Σ** End+ End al+End ket) ortalama NN1'de 0,031 ng/m^3, NN2'de 0,084 ng/m^3, NN3'de 0,013 ng/m^3, NN4'de 0,172 ng/m^3, NN5'de 0,366 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir.











Şekil 4.47. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen her bir OCP bileşiğine ait ortalama toplam (gaz ve partikül) konsantrasyon (ng/m^3) değerleri

Teknik HCH α-HCH (%60-70), β-HCH (%2-12) ve γ-HCH (%5-15) ve diğer izomerlerin karışımından oluşmaktadır. 1978 yılına kadar bu teknik karışım kullanılırken sonradan HCH yerine saf γ-HCH (lindane) izomeri kullanılmaya başladı. Kullanımı EPA tarafından sınırlandırılan bileşik hala tohumların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Gioia ve ark., 2005). Bu madde ayrıca sanayi kimyasalları imalatının bir yan ürünü olup, yakma proseslerinde de bir yan ürün olarak istenmeden ortaya çıkabilmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006). Kent atmosferinde tüm örnek noktalarında α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC bileşiklerinin baskın olarak tespit edilmesi bu bileşiklerin özellikle yakma prosesleri sonucunda istenmeyen yan ürünler olarak atmosfere karışmasının bir sonucu olarak düşünülebilir.

DDT İkinci Dünya Savaşı sırasında asker ve sivilleri sıtma, tifüs ve zararlılar tarafından yayılan diğer hastalıklara karşı korumak için yaygın olarak kullanılmıştır. DDT halen birkaç ülkede sıtma mücadelesinde sivrisineklere karşı kullanılmaktadır. Kullanımı 1978 yılında sınırlandırılmış olup, 1985 yılında yasaklanmıştır. Endrin pamuk yada tahıl bitkilerinin yapraklarına püskürtülerek kullanılmış olup, ayrıca fare, tarla faresi ve diğer zararlı kemirgenlerle mücadele amacıyla da kullanılmıştır. Kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006).

Şekil 4.47'de de görüldüğü üzere gaz ve partikül fazında tespit edilen ortalama toplam dieldrin konsantrasyonunun genellikle tüm örnek noktalarında aldrin değerinden daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Aldrin termitleri (Beyaz karıncalar), çekirgeleri, mısır kök solucanını ve diğer bazı zararlıları öldürmek için toprağa uygulanan bir zararlı öldürücü olup, kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır. Dieldrin temel olarak termitlerin ve tekstil zararlılarının kontrolü için kullanılmış olup, zararlılar tarafından taşınan hastalıklarla ve tarım topraklarında yaşayan zararlılarla mücadele amacıyla da kullanılmıştır. Kullanımı 1971 yılında yasaklanmıştır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006). Aldrinin çevrede hızla dieldrine dönüştüğü düşünüldüğünde Konya kent atmosferinde tespit edilen dieldrin konsantrasyonunun atmosferde daha önce kullanılan aldrinin dieldrine dönüşmesi olarak düşünülebilir.

Tablo 4.20. Bu çalışmada ve diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama OCP konsantrasyonları (pg/m^3)

Yer	Ald	ΣBHC	ΣDDT	Dield	ΣEslf	Σend	Σhepchl	Meocl	Yıl	Alan	Referans
Chiapas, Meksika	<dl	103[a]	997[b]	15	367[c]	-	75	-	Ağustos 2000-Temmuz 2001	Kırsal alan, Gaz+partikül	Alegria ve ark., 2006
New York, New Jersey, ABD	77/<dl	254[a]/<dl	133[b]/3,4	75/<dl	178[d]/7,9	-	349/<dl	-	Ocak 2000-Mayıs 2001	Kentsel alan, Gaz/partikül	Gioia ve ark., 2005
Birmingham, İngiltere	-	483[a]	11,5[e]	-	-	-	-	-	Nisan 1999-Temmuz 2000	Kentsel alan, Gaz+partikül	Harrad ve Mao, 2004
Alsace, Vosges, Fransa	-	1820[a]/1252[a]	-	-	-	-	-	-	Nisan 1993-Temmuz 1993	Kentsel/kırsal Gaz+partikül	Sanusi ve ark., 1999
Ansung, Kore	-	100[a]	70[e]	-	1800	-	40	-	Temmuz 1999 Şubat 2000	Kırsal alan Gaz+partikül	Yeo ve ark., 2003
Şikago, ABD	-	260[a]	170[e]	-	-	-	-	-	Haziran 1995-Ekim 1995	Kentsel alan Gaz	Sofuoğlu ve ark., 2001
Qingdao, Çin Gosan, Kore	1,6/20,4	314/138	164/547	0.53/<dl	-	70,3[f]/5,74[f]	17,7/<dl	-	Haziran 2003	Kentsel/kırsal Gaz+partikül	Lammel ve ark., 2006
İzmir, Türkiye	6,0	586	54	35	560	105	41	220	Mayıs 2003	Kampus alanı Gaz+partikül	Sofuoğlu ve ark., 2004
Konya, Türkiye	78 5 59	1294 1278 2389	699 1088 1320	55 63 209	605 376 1185	72 84 366	84 955 208	277 244 576	Ağustos 2006-Mayıs 2007	Kentsel alan, Trafik, Sanayi, Gaz+partikül	Bu çalışma

ΣBHC: α-BCH+β-BHC+γ-BHC+δ-BHC, ΣDDT: 4,4'-DDD+4,4'-DDE+4,4'-DDT, ΣEslf: Eslf-I+ Eslf-II+ Eslf sul, **Σ**End: End+ End al+End ket, **Σ**Hepchl: Hepchl+Hepchl epox, [a]: α-BHC+γ-BHC, [b]: o,p'-DDE+p,p'-DDE+o,p'-DDE, p,p'-DDE+o,p'-DDT+p,p'-DDT, [c]: Eslf-I, [d]: Eslf-I+Eslf-II, [e]: DDE+DDT, [f]: Endrin.

Tablo 4.20'de diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen ortalama OCP konsantrasyonları görülmektedir. Çalışılan bileşikler arasında toplam BHC (α-BCH+β-BHC+γ-BHC+δ-BHC), toplam DDT (p,p-DDD+p,p-DDE+p,p-DDT), toplam Eslf (Eslf-I+ Eslf-II+ Eslf sul) bileşikleri diğer araştırmacılar tarafından da baskın olarak tespit edilmiştir. 5 farklı ölçüm noktasında elde ettiğimiz sonuçlar tabloda görülen değerler ile karşılaştırıldığında ölçüm sonuçlarımız daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Sofuoğlu ve ark. (2004) tarafından Mayıs-2003 tarihinde Türkiye'de İzmir şehrinde kampus alanından hava örneklerinde son zamanlarda kullanılan ve kullanımı yasak olan toplam 23 OCP bileşiğinin gaz ve partikül fazındaki konsantrasyonları araştırılmıştır. Toplam ortalama OCP konsantrasyonu 2,206 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen bileşikler chlorpyrifos, endosulfan sulfate, β-HCH, methoxchlor, endosulfan I olmuştıur.

Dieldrin Meksika ve onun komşusu olan bütün ülkelerde yasal olarak kullanımı yasaklanmış olup ortalama 15 pg/m^3 konsantrasyonunda düşük seviyelerde tespit edilmiştir (Alegria ve ark., 2006). Kore'den alınan kırsal alan hava örneklerinde gaz ve partikül fazında bulunan OCP bileşiklerinin varlığı araştırılmış ve HCH yaklaşık 20 yıl öncesinde kullanımı yasaklanan bir bileşik olmasına rağmen hava örneklerinde tespit edilmiştir (Yeo ve ark., 2003).

Endosulfan I ve Endosulfan II bir klorlu hidrokarbon insektisidir. İnsektisit ve akarisitlerin geniş bir türüne karşı kullanılan bir zehirdir. EPA toksisite sınıfı içerisinde yüksek toksik pestisit olarak sınıflandırılmaktadır ve kullanımı sınırlandırılmıştır (Gioia ve ark. 2005). Konya kent atmosferinde ortalama toplam gaz ve partikül fazında 722 pg/m^3 konsantrasyonunda Endosulfan bileşiği tespit edilmiştir. Bu sonuçsağlık açısından bu bileşiğin risk oluşturduğunu göstermektedir.

Tüm örnek noktalarında baskın olarak tespit edilen diğer bileşikler ise p,p-DDT, p,p-DDD, Eslf sul, Eslf II ve Meocl olduğu Şekil 4.47'de görülmektedir. Kullanımı yasal olmayan veya sınırlandırılmış olan bileşiklerin hem diğer araştırmacılar tarafından hem de bizim araştırma sonuçlarımızda tespit edildiği görülmektedir.

4.11. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Gaz/Partikül Dağılımları

Bileşiklerin gaz ve partikül fazı arasındaki dağılımları bileşiklerin buhar basınçlarına, ortam hava sıcaklığına ve partikül karakteristiklerine önemli derecede bağlıdır ve bileşiklerin atmosferdeki taşınımı, akıbeti, atmosferde bulunma zamanı ve bu bileşiklerin atmosferde ıslak ve kuru olarak çökelmelerinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca gaz partikül dağılımı bu bileşiklerin solunumla ilgili sağlık etkilerinin değerlendirilmesinde yardımcı olmaktadır. Yapılan çalışmalarla bu bileşiklerin insan sağlığı için düşük seviyelerde bile zararlı olduğu tespit edilmiştir (Vardar, 1998). Özellikle partiküllle birleşen bileşiklerin potansiyel kanserojen miktarının belirlenmesi partiküllerle birleşen bileşikler solunabildikleri ve solunum sisteminde birikebildikleri için önemlidir. Bu bileşiklerin gaz ve partikül arasındaki dağılımları partikülün boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Bazı çalışmalarda PAH bileşiklerinin partikül büyüklük dağılımları tespit edilmiştir. Yapılan çalışma sonuçlarında partikül büyüklük değişimindeki PAH içeriği örnekleme alanı, mevsim, emisyon kaynaklarına önemli derecede bağlı olduğu tespit edilmiştir. PAH'ların partikül büyüklük dağılımlarını tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen çalışma sonucunda PAH'ların 1,7 μm'den daha küçük partiküllerle birleştiği tespit edilmiştir (Vardar, 1998). Büyük partiküller, insan vücudunun doğal savunma mekanizması tarafından uzaklaştırılırken daha küçük partiküller (<10μm) akciğerlerin derinliklerine nüfuz ederek tahriş ve tıkayıcı etkilere sebep olabilirler (Hoek ve ark., 2001).

NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki PCB, PAH ve OCP bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları sırasıyla Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de görülmektedir. NN1'de gaz fazında tespit edilen PCB konsantrasyon değerleri toplam konsantrasyonun ortalama %63'i, NN2'de %89'u, NN3'de %85'si, NN4'de %73 ve NN5'de %80'i kadardır. Konya kent atmosferinde tespit edilen PCB bileşiklerinin çoğunlukla gaz fazında bulunduğu görülmektedir.

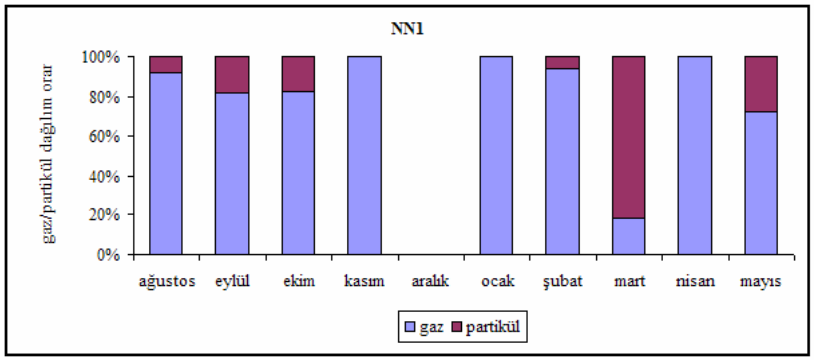
PAH bileşikleri yüksek sıcaklıklarda yanma kaynaklı olarak oluşmakta ve bu yüzden gaz fazında yada mikron mertebesindeki partiküllere bağlı olarak atmosfere verilmektedir. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda tespit edilen PAH değerlerinin

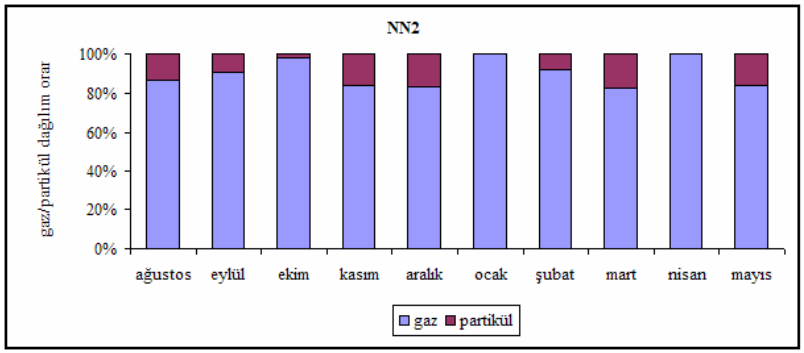
NN1'de toplam konsantrasyonun ortalama %63'ü, NN2'de ve NN4'de %61'i, NN3'de %64'ü ve NN5'de ise %63'ü gaz fazında tespit edilmiştir.

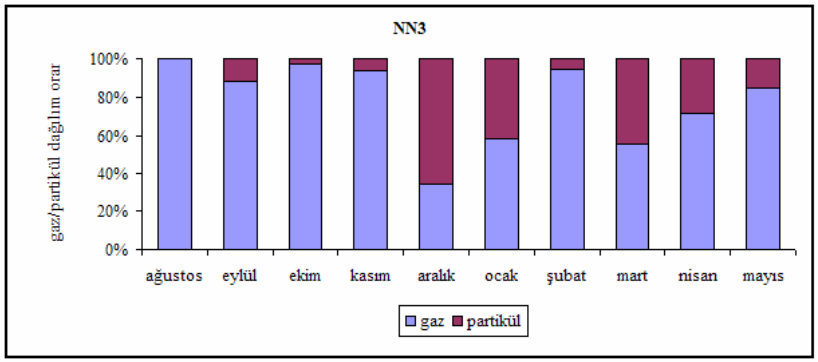
Gerçekleştirilen çalışmalarda, Mandalakis ve Stephanou (2006) tespit ettikleri PCB toplam konsantrasyonun yaklaşık %95'ini gaz fazında, Taşdemir ve Esen (2006) tespit edilen PAH bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonunu yaklaşık %90, Park ve ark. (2001a) tespit ettikleri PAH bileşiklerinin %95'den daha fazlasını gaz fazında tespit etmişlerdir. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin gaz fazında bulunması ve toplam konsantrasyon içerisinde daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmesi atmosferde bu bileşiklerin daha çok taşındıklarını göstermektedir. Literatürde gaz fazında tespit edilen PAH bileşiklerinin %oranları bizim bulduğumuz sonuçlarla kıyaslandığında gaz fazında bulunma yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin ise Konya atmosferinde PM konsantrasyonunun yüksek olması ve cihazın örnekleme esnasındaki konumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

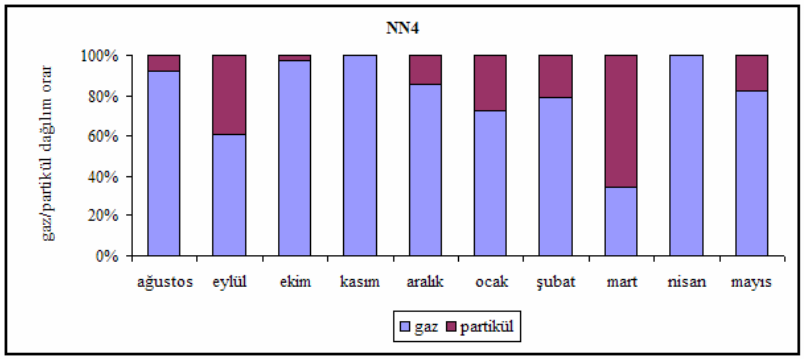
Şekil 4.50'de NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki OCP bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları incelendiğinde tespit edilen OCP değerlerinin NN1'de toplam konsantrasyonun ortalama %70'i, NN2 ve NN3'de %60'i, NN4 ve NN5'de ise %45'i gaz fazında tespit edilmiştir. Atmosferdeki pestisitlerin aslında gaz fazında olduğu ve bu sonucun bileşiklerin uzun mesafe taşınımları için önemli olduğu tespit edilmiştir. Gaz ve partikül fazındaki dağılımları üzerine bileşiklere ait fiziko-kimyasal parametrelerin, sıcaklık, toplam asılı madde konsantrasyonu ve buhar basıncının etkili olduğu gözlenmiştir.

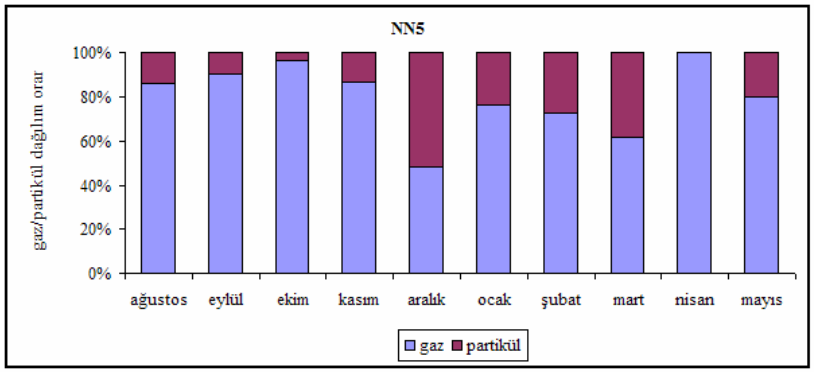
Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50 incelendiğinde her üç bileşik grubunda yer alan bileşikler içinde gaz/partikül dağılım oranlarının benzer şekilde değiştiği, kış aylarında gaz fazındaki konsantrasyonun azaldığı görülmektedir.



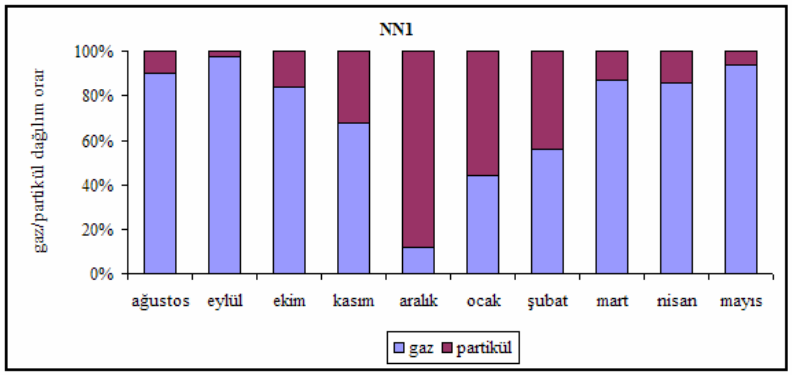


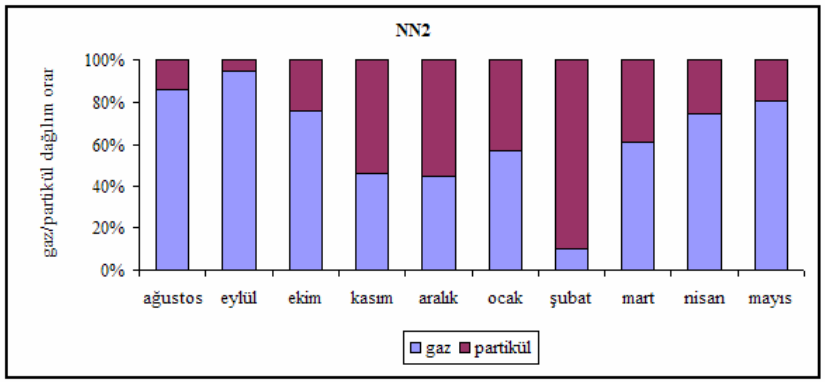


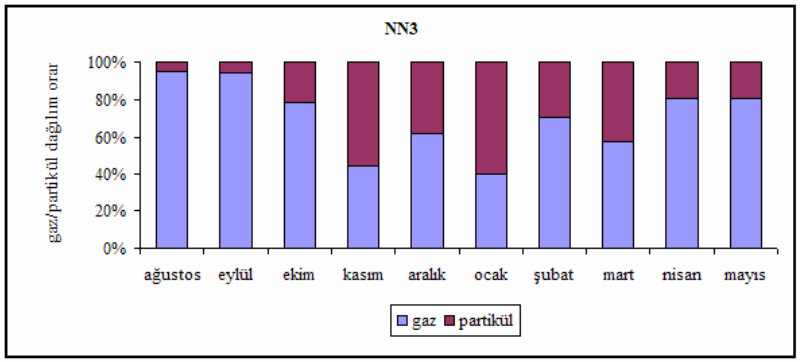


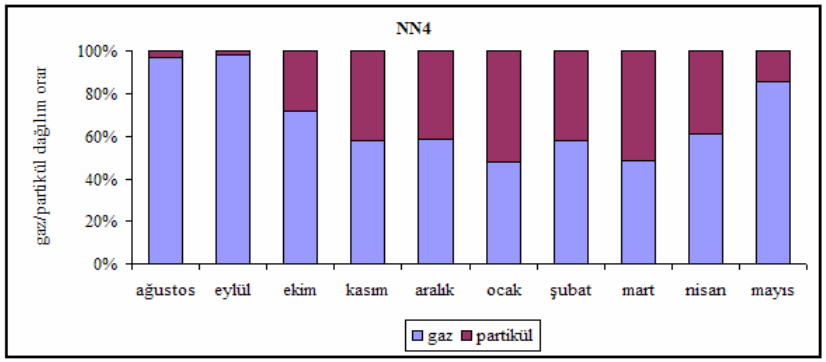


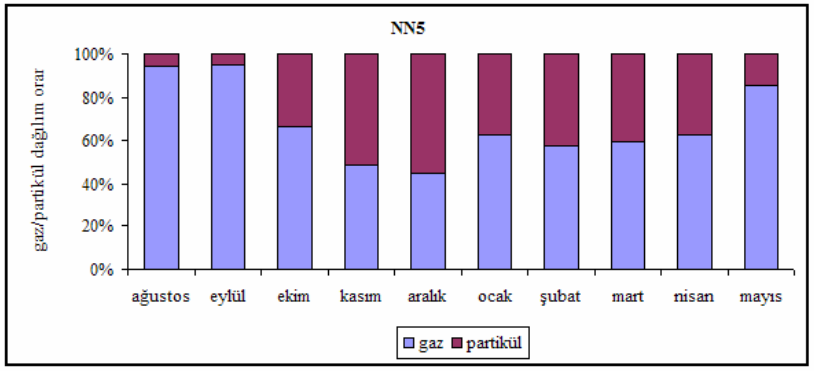
Şekil 4.48. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki PCB bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları



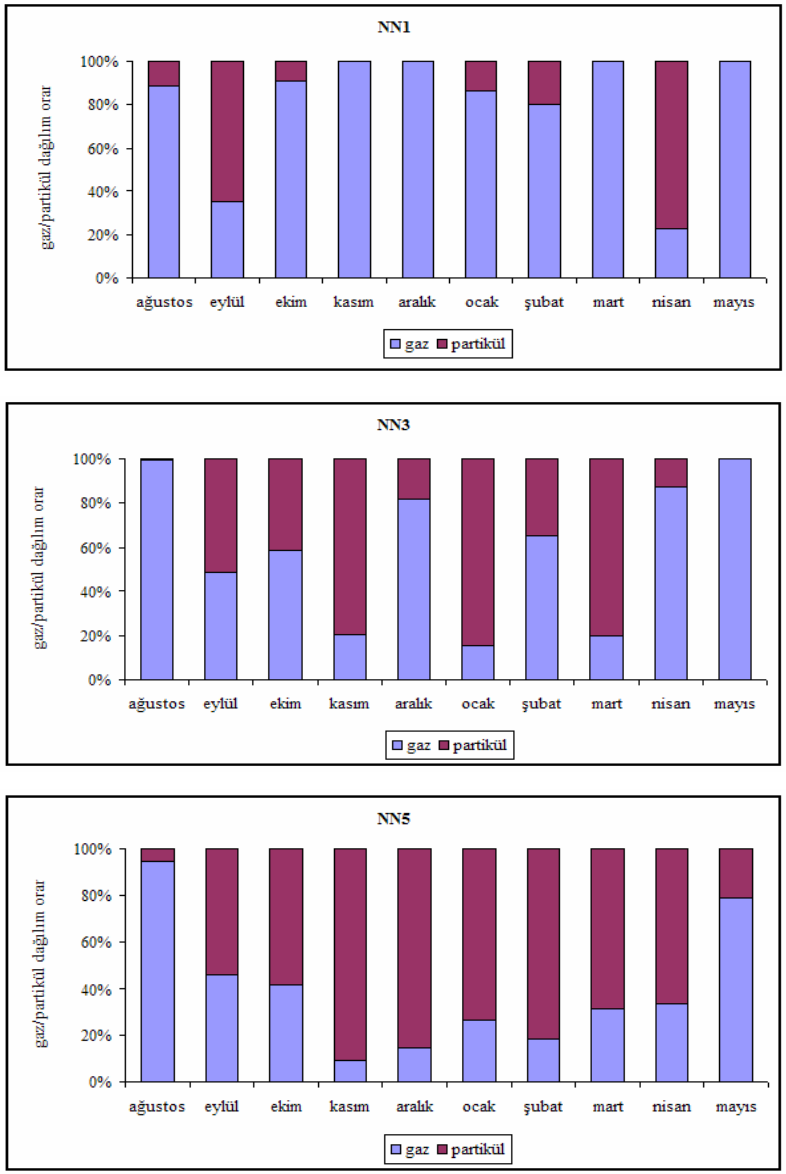








Şekil 4.49. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki PAH bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları



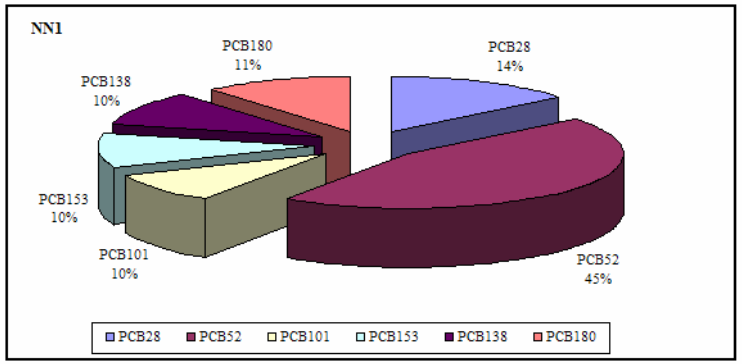
Şekil 4.50. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam gaz ve partikül fazdaki OCP bileşiklerinin gaz/partikül dağılım oranları

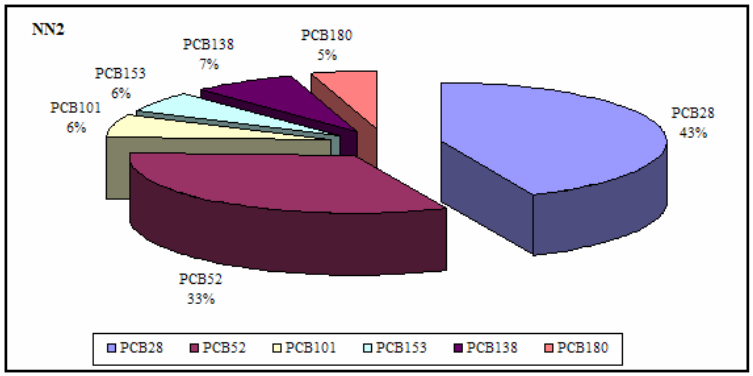
4.12. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Profilleri ve Dağılım Oranları

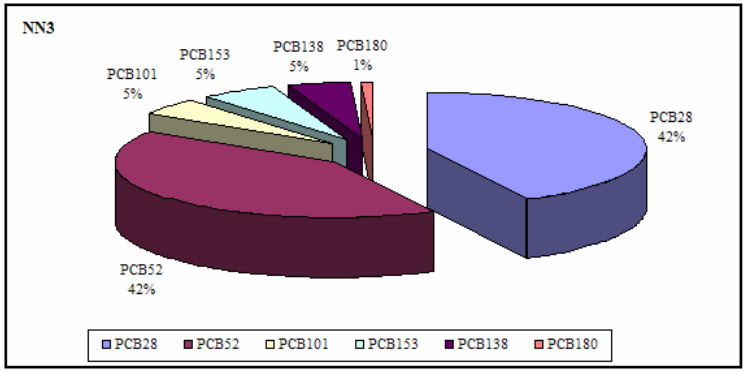
Şekil 4.51'de örnekleme yapılan alanlarda gözlemlenen PCB bileşiklerinin, Şekil 4.52'de PAH bileşiklerinin, Şekil 4.53'de OCP bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin % dağılım oranları görülmektedir. Çalışmada gözlemlenen PCB bileşiklerinin profil dağılımlarına bakıldığında %38 oranı ile PCB 28 ve PCB 52 konjenerlerinin en çok bulunan bileşik olduğu, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ve PCB 180 konjenerlerinin ise %5 ile %10 aralığında tespit edildiği Şekil 4.51'de görülmektedir. Sonuçta tri-CBs ve tetra-CBs homologlarının daha baskın olarak tespit edildiği görülmektedir.

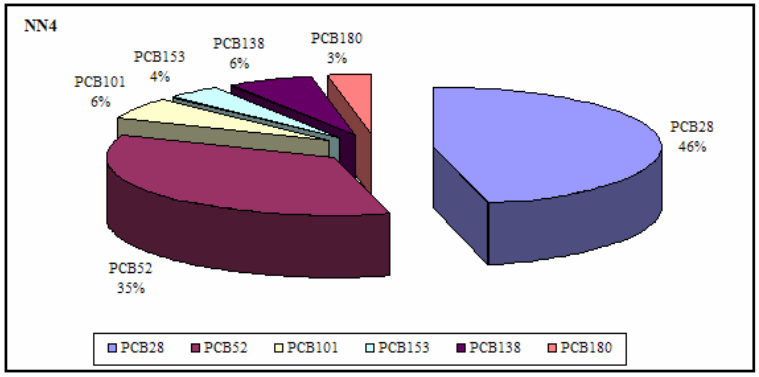
Diğer araştırmalarda tespit edilen PCB profilleri incelendiğinde Montone ve ark. (2003) PCB101 ve daha düşük molekül ağırlıklı PCB konjenerlerinin hava örneklerinde baskın olarak gözlemlendiği ve yaklaşık tespit edilen toplam PCB konsantrasyonunun %66,7'sini oluşturduğu, McConnell ve ark. (1998) tespit edilen PCB konjenerlerinin homolog dağılımlarına bakıldığında tri ve tetra-klorlu konjenerlerin tespit edilen toplam konsantrasyon içerisinde yaklaşık %70-85'ini oluşturduğu, Yeo ve ark. (2003) atmosferde yüksek konsantrasyonlarda tespit ettikleri PCB homologlarının pek çoğunu tri-CBs ve tetra-CBs gibi az klorlu ve nisbeten yüksek buhar basıncına sahip bileşiklerin oluştuğunu tespit etmişlerdir.

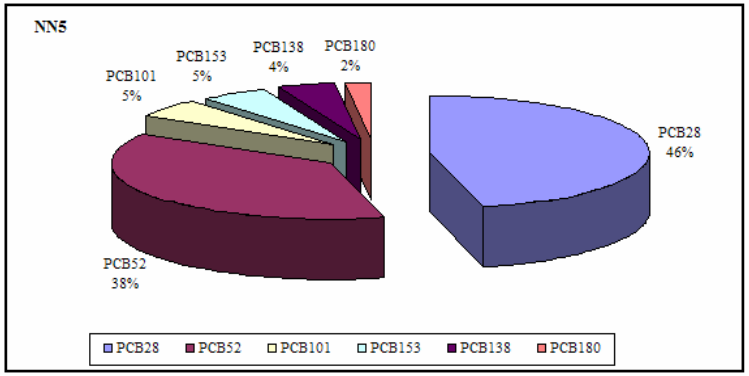
Şekil 4.52 incelendiğinde kent atmosfer örneklerinde ortalama %29 oranı ile en çok bulunan bileşik Phenanthrene olup, onu %13 ile Fluor, %12 ile Pyr, %10 ile Acy, %7 ile F izlemekte ve A, B[a]A, Chrys, B[b]F, B[k]F, B[a]Pyr, Ipyr, D[a,h]A, Bper, Nap, Ace bileşikleri ise %5 değerinin altında tespit edilmiştir. Sonuçta 3 ve 6 halkalı PAH'ların profillerinin daha baskın olduğu görülmektedir. Baskın olarak tespit edilen PAH bileşikleri toksikolojik olarak az derecede önemli olan bileşikleridir. Yapılan çalışmalarda Phenanthrene, Fluor, Pyr, Anthracene, Chrys bileşikleri atmosferde sıklıkla 16-EPA PAH bileşikleri arasında en çok tespit edilen bileşikleri oluşturmaktadır (Müller ve ark., 1998; Halsal ve ark., 2001; Lin ve ark., 2002; Ollivon ve ark., 2002; Polkowska ve ark., 2000; Park ve ark., 2001a; Park ve ark., 2002; Gaga ve ark., 2004; Vardar ve ark., 2004; Hung ve ark., 2005; Tsapakis ve Stephanou, 2005). Bu durum bizim elde ettiğimiz çalışma sonuçları ile uyum göstermektedir.



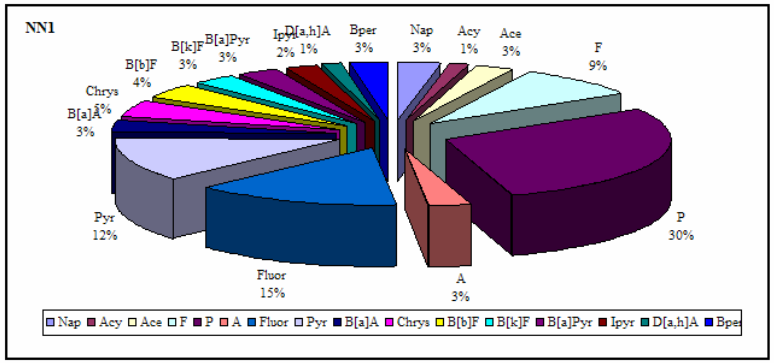


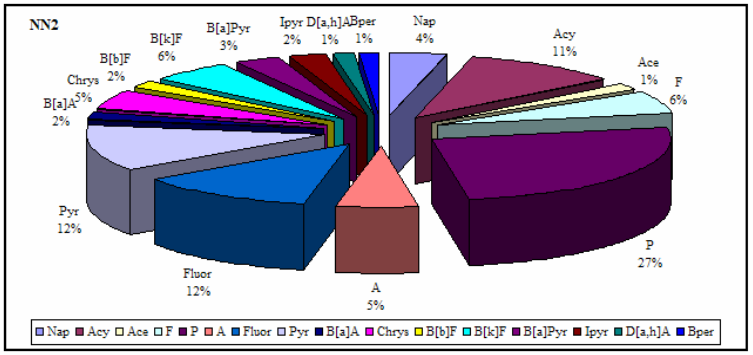


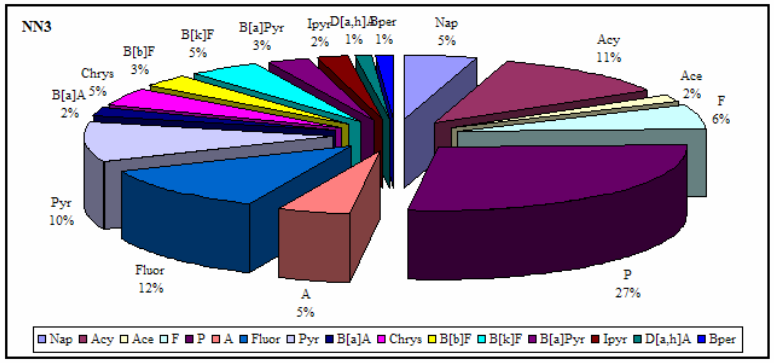


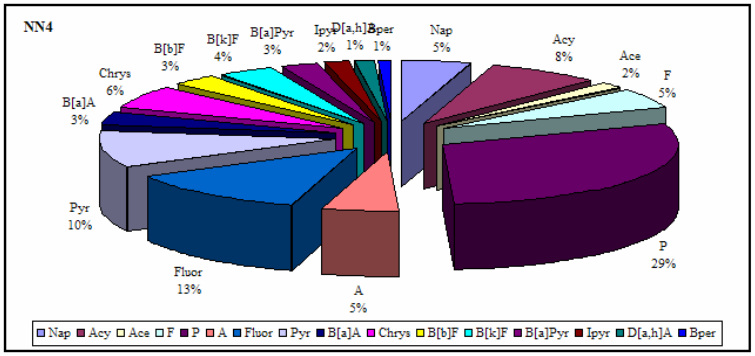


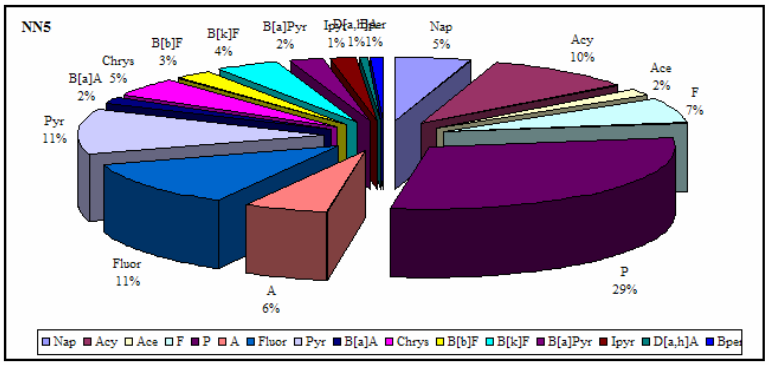
Şekil 4.51. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de PCB bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları



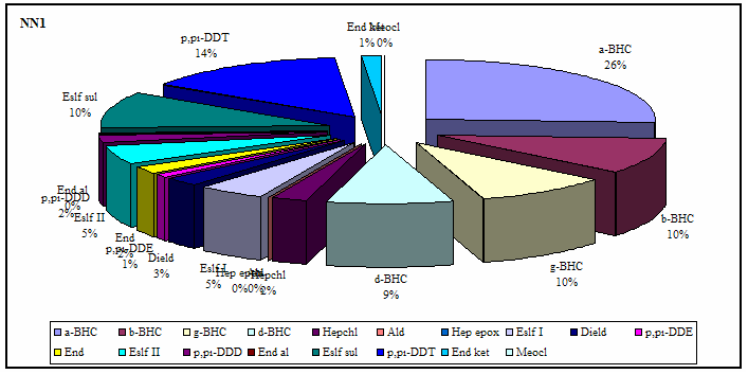


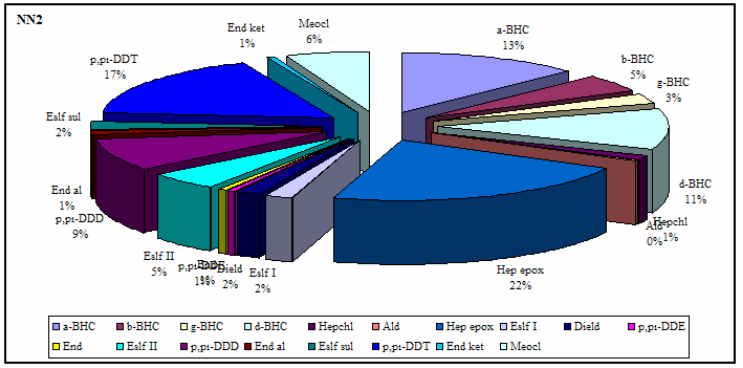


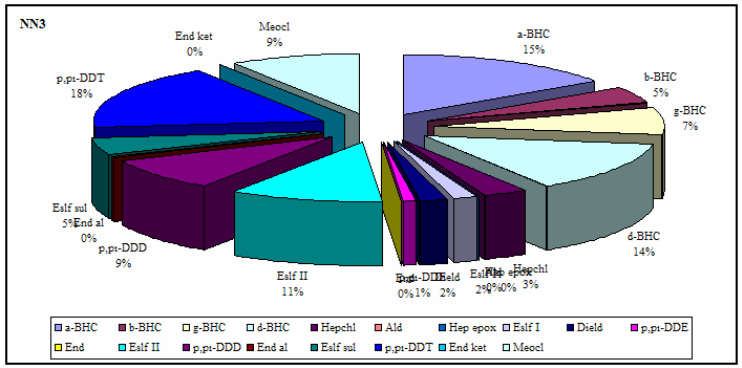


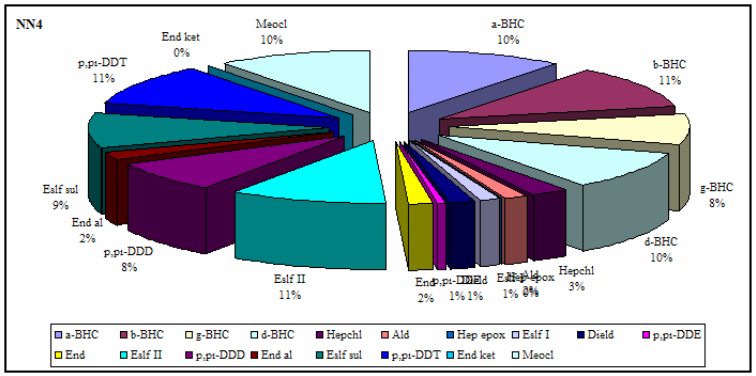


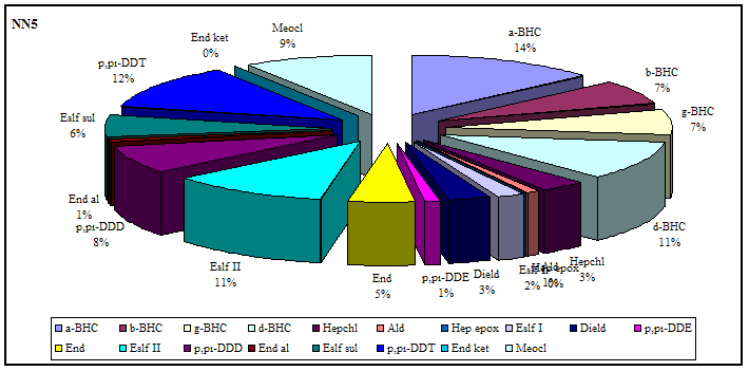
Şekil 4.52. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de PAH bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları











Şekil 4.53. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de OCP bileşiklerinin ortalama konsantrasyon değerlerinin dağılım oranları

Şekil 4.53 incelendiğinde Konya kent atmosfer örneklerinde %41 oranı ile en çok bulunan bileşik grubu toplam BHC (Σ α-BHC+β-BHC+γ-BHC+δ-BHC) olup, onu %24 ile toplam DDT (Σp,p-DDT+p,p-DDD+p,p-DDE), %18 ile toplam Eslf (Σ Eslf-I+ Eslf-II+ Eslf sul), %4 ile toplam End (**Σ** End+ End al+End ket) bileşikleri izlemekte ve heptachlor ve dieldrin bileşikleri %2, aldrin ise %0.6 değerinde tespit edilmiştir.

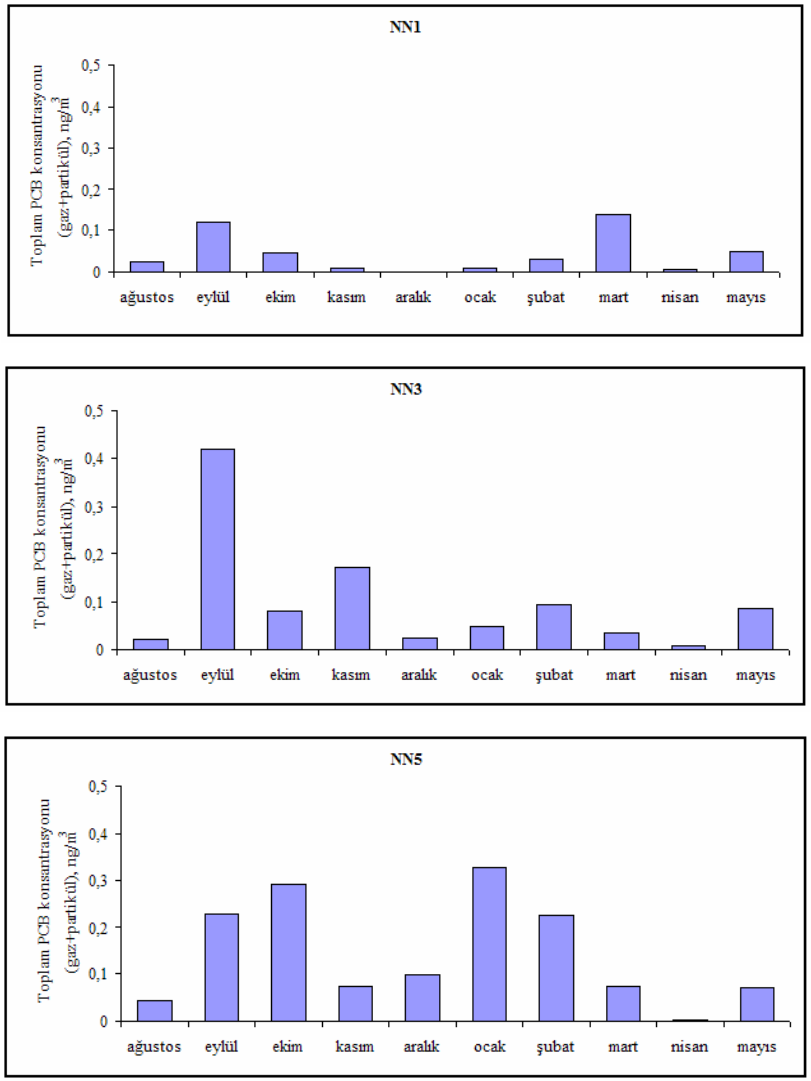
New York'da 22 OCP bileşiğinin 6 farklı bölgede gaz ve partikül fazında bulunan konsantrasyonları tespit edilmiştir. Toplam chlordane konsantrasyonu gaz fazında ortalama 83-518 pg/m^3, partikül fazında 1-10 pg/m^3 tespit edilmiştir. Heptachor ve heptachlor epoxide partikül fazında tespit edilemezken, gaz fazında ise ortalama sırasıyla 32-304 pg/m^3, 1,8-45 pg/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Toplam DDT konsantrasyonu gaz fazında 31-237 pg/m^3 aralığında partikül fazında ise 0,59-4,8 pg/m^3 aralığında tespit edilmştir. Aldrin gaz fazında 1,1-77 pg/m^3 aralığında, dieldrin ise 8,2-75 pg/m^3 aralığında tespit edilmiştir. Partikül fazında ise sadece bir bölgede aldrin 0,23 pg/m^3, dieldrin 2,8 pg/m^3 konsantrasyonlarında tespit edilmiştir. Gaz fazında toplam α-HCH ve γ-HCH konsantrasyonu 37-254 pg/m^3 aralığında bulunurken, partikül fazında tespit edilememiştir. Toplam endosulfan konsantrasyonu gaz fazında 14,9-178 pg/m^3, partikül fazında 5,9-2,41 pg/m^3 ise 339-942 pg/L aralığında tespit edilmiştir (Gioia ve ark., 2005).

Fransa'da toplanan kırsal ve kentsel alan hava örneklerinde 11 pestisitin gaz ve partikül fazındaki konsantrasyonları araştırılmıştır. Atmosferdeki pestisitlerin aslında gaz fazında olduğu ve bu sonucun bileşiklerin uzun mesafe taşınımları için önemli olduğu tespit edilmiştir (Sanusi ve ark., 1999).

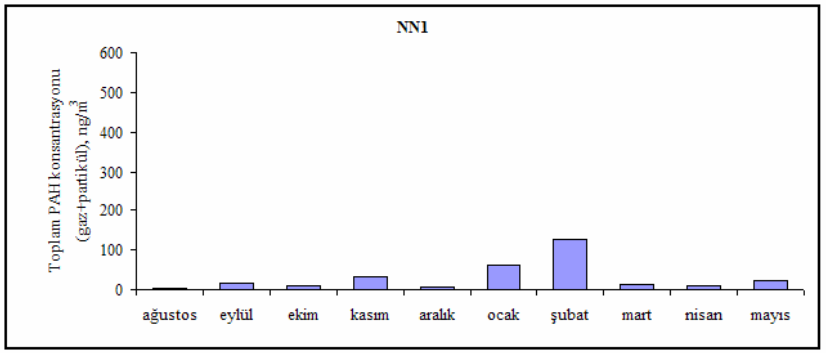
4.13. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Mevsimsel Değişimleri

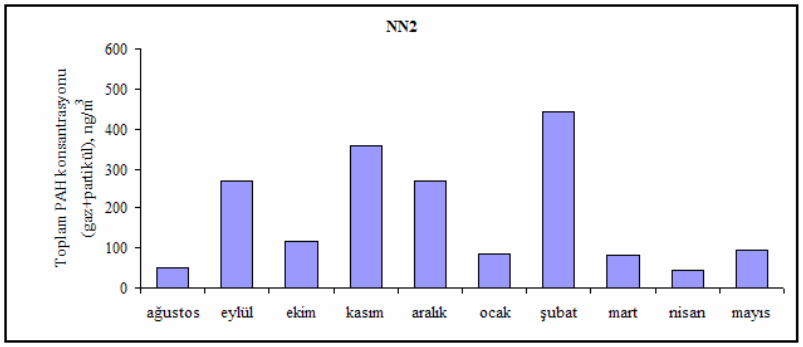
Şekil 4.54'de PCB, Şekil 4.55'de PAH, Şekil 4.56'da OCP bileşiklerinin NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam (gaz ve partikül fazda) konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimleri görülmektedir. Şekil 4.54 incelendiğinde NN2'de 0.291 ng/m^3 (gaz fazında 0.264 ng/m^3, 0.027 ng/m^3 partikül fazında), NN3'de 0.419 ng/m^3 (gaz fazında 0.369 ng/m^3, 0.050 ng/m^3 partikül fazında), NN4'de 0.364 ng/m^3 (gaz fazında 0.221 ng/m^3, 0.143 ng/m^3 partikül fazında) en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Eylül ayında tespit edilmiştir. NN1 de 0,138 ng/m^3 (gaz fazında 0,025 ng/m^3, 0,113 ng/m^3 partikül fazında) değeriyle en yüksek PCB konsantrasyonu Mart ayında tespit edilse de Eylül ayında da nispeten yüksek konsantrasyonda PCB tespit edilmiştir. NN5'de ise en yüksek PCB konsantrasyonu Ocak ayın 0,328 ng/m^3 (gaz fazında 0,25 ng/m^3, 0,078 ng/m^3 partikül fazında) değeri ile tespit edilmiş olup, Ekim, Şubat, Eylül aylarında da bu değere yakın konsantrasyonda tespitler yapılmıştır.

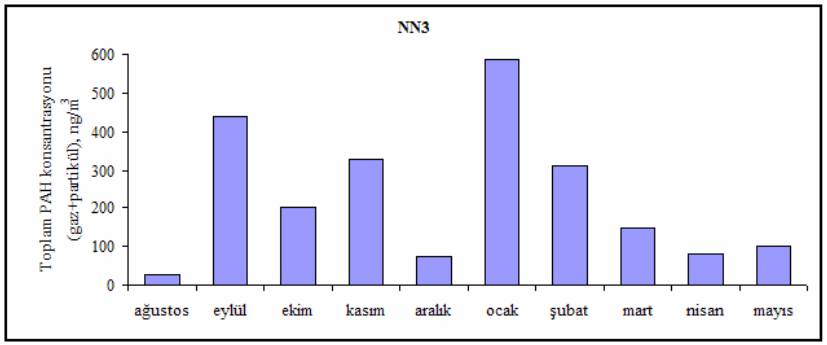
Şekil 4.56 incelendiğinde en yüksek toplam PAH konsantrasyonu NN1 ve NN2'de 124,88 ng/m^3 (gaz fazında 70,22 ng/m^3, partikül fazında 74,66 ng/m^3) ve 442,82 ng/m^3 (gaz fazında 23,10 ng/m^3, partikül fazında 211,72 ng/m^3) konsantrasyon değerlerinde Şubat ayında tespit edilirken, NN3, NN4, NN5'de ise sırasıyla 586,9 ng/m^3 (gaz fazında 234,6 ng/m^3, partikül fazında 352,28 ng/m^3), 427,5 ng/m^3 (gaz fazında 206,2 ng/m^3, partikül fazında 221,3 ng/m^3), 534,4 ng/m^3 (gaz fazında 335,3 ng/m^3, partikül fazında 199,1 ng/m^3) olarak Ocak ayında tespit edilmiştir. NN1, NN3 ve NN4 tespit edilen toplam PAH konsantrasyonun mevsimsel değişimi benzerlik göstermektedir. Bu durum bu örnek noktalarında tespit edilen PAH bileşiklerinin kaynaklarının sıcaklığa ve buhar basıncındaki değişime bağlı olduğu kadar sadece trafik değil evsel ısınma emisyonun artmasına bağlı olmasıdır. Yaz mevsimlerinde gözlenen düşük konsantrasyonun sebebi ise evsel ısınma emisyonunun, trafik yoğunluğunun ve sıcaklık inversiyonunun azalması ayrıca güneş ışığının fotokimyasal parçalanmayı zenginleştirmesidir. İzlenen mevsimsel değişim kent atmosferinde gözlemlenen PAH konsantrasyonuna ısınmanın katkısının önemli derecede olduğunu göstermektedir.

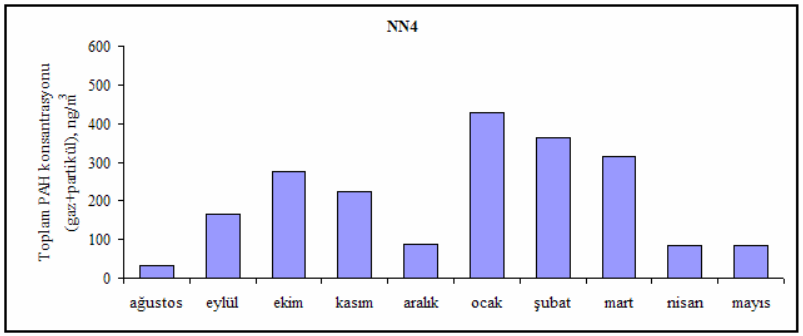


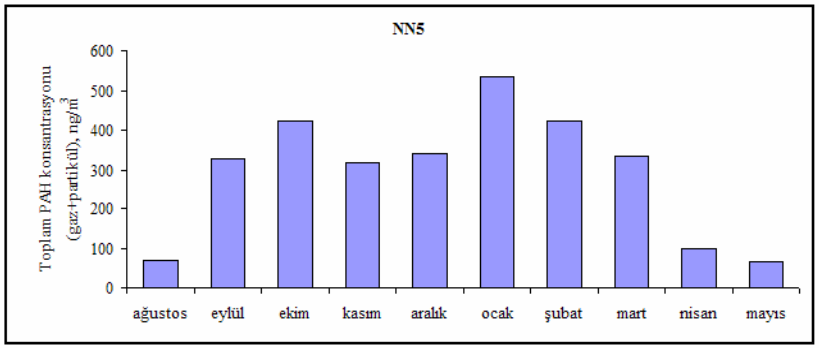
Şekil 4.54. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam PCB konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi



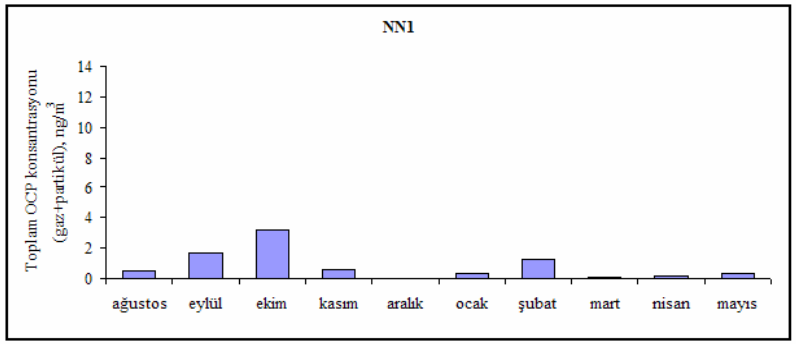


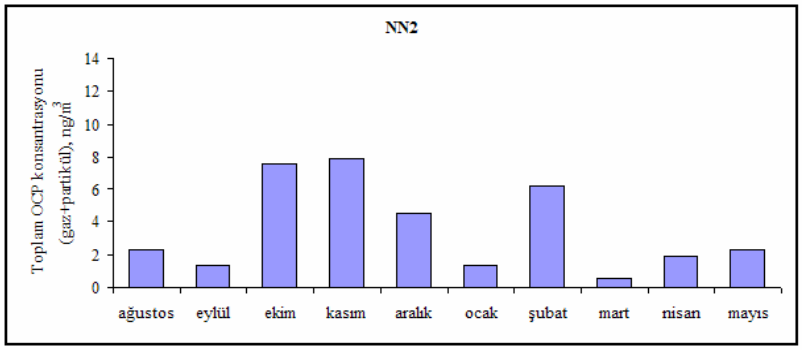


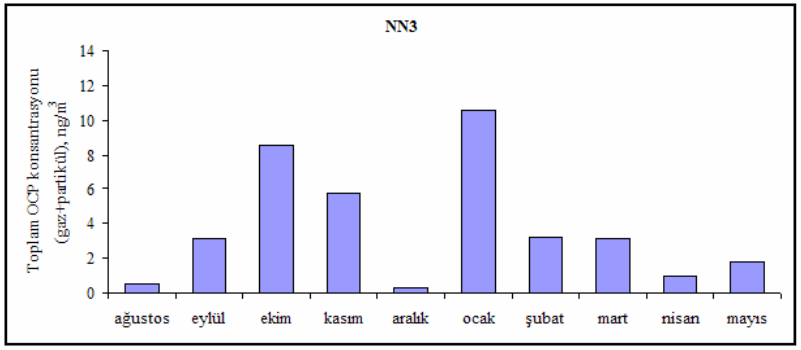


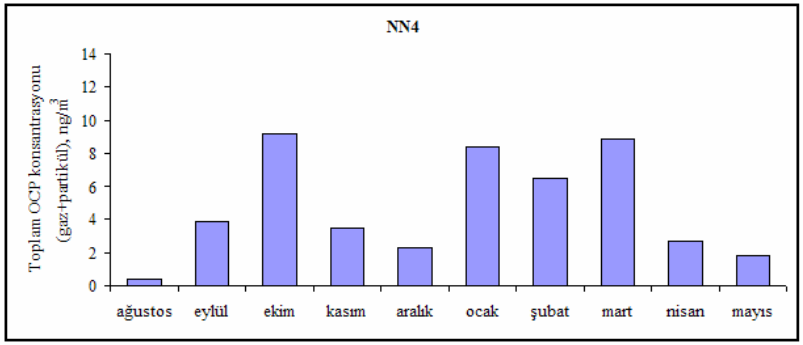


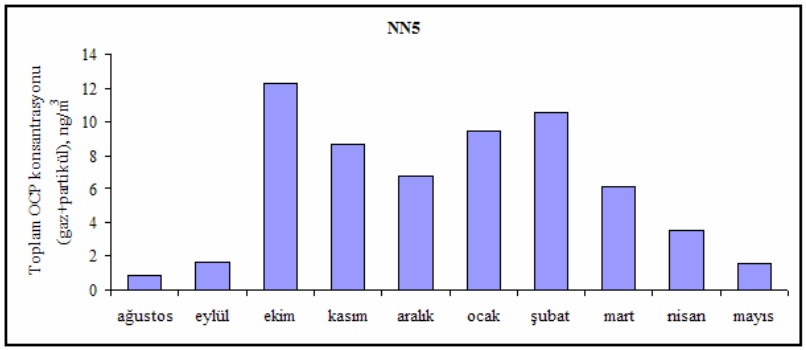
Şekil 4.55. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam PAH konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi











Şekil 4.56. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de tespit edilen toplam OCP konsantrasyonunun (gaz+partikül) aylık değişimi

NN5'de toplam PAH konsantrasyonu Ağustos, Nisan, Mayıs aylarında diğer aylara nispeten düşük olsa da ölçüm yapılan diğer aylarda mevsimsel değişime rağmen konsantrasyon seviyesinde belirgin bir değişim görülmemektedir. NN5 Konya kent atmosferinde trafikten kaynaklanan PAH bileşiklerinin tespiti amacıyla seçilmiş bir nokta olup, ısınma kaynaklı PAH bileşiklerinin tespiti amacıyla seçilen NN1, NN3, NN4 ile karşılaştırıldığında örneğin Aralık ayında NN1, NN3, NN4'de toplam PAH konsantrasyonu belirgin bir şekilde azalırken NN5'de ise bir azalma göze çarpmamaktadır. Trafikten kaynaklanan PAH bileşikleri ile evsel ısınma emisyonlarının da artması ile bu örnek noktasında en yüksek seviyelere ulaşılmaktadır.

Farklı alanlardan yılın farklı zamanlarında alınan hava örneklerindeki kirletici konsantrasyonunu karşılaştırmak mevsimsel değişim hakkında bilgi edinmek için önemlidir. Mevsimsel etki araştırıldığında en yüksek PAH konsantrasyonunun örnekleme yapılan soğuk örnekleme zamanlarında tespit edildiği görülmektedir. Kışın gözlemlenen en yüksek PAH seviyesinin yüksek emisyona bağlı olarak gerçekleştiği bilinmektedir.

Şekil 4.56 incelendiğinde en yüksek OCP konsantrasyonunun NN1, NN4, NN5'de Ekim aylarında sırasıyla 3,19 ng/m^3 (gaz fazında 2,90 ng/m^3, partikül fazında 0,29 ng/m^3), 9,22 ng/m^3 (gaz fazında 5,05 ng/m^3, partikül fazında 4,17 ng/m^3), 12,29 ng/m^3 (gaz fazında 5,13 ng/m^3, partikül fazında 7,15 ng/m^3) değerlerinde, NN2'de Kasım ayında 7,91 ng/m^3 (gaz fazında 1,5 ng/m^3, partikül fazında 6,41 ng/m^3) değerinde, NN3'de ise Ocak ayında 10,58 ng/m^3 (gaz fazında 1,63 ng/m^3, partikül fazında 8,95 ng/m^3) değerinde tespit edildiği görülmektedir. Genelde Ekim ve Kasım ayında görülen yüksek konsantrasyonun sebebi tarımsal faaliyetler esnasında pestisit uygulaması olarak düşünülebilir.

Meteorolojik veriler incelendiğinde Konya ilinde kış aylarında sisli gün sayısı fazla olmakta, sıkça inversiyon meydana gelmektedir. Rüzgarın esmediği durgun hava şartlarında sis olduğu zaman gerek bacalardan çıkan emisyon ve gerekse motorlu taşıt egzoz emisyonları yükselmeyip yere yakın seviyede asılı kalmaktadır. İşte böyle günlerde Konya'da hava kirliliği çok yüksek boyutlara ulaşmaktadır. İzlenen üç bileşik grubuna ait aylık değişimlerin benzer şekilde olması bize kirleticilerin atmosfer şartlarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

4.14. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Atmosfer Şartları İle Değişimleri

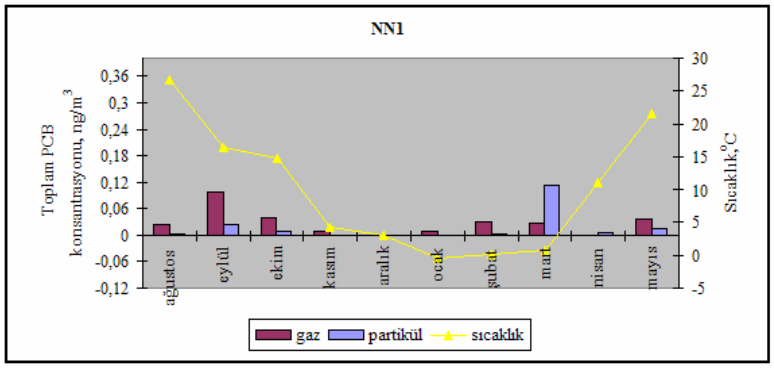
Tablo 4.21'de örnekleme yapılan noktalarda örnekleme süresince tespit edilen meteorolojik parametreler (sıcaklık, basınç, nisbi nem, rüzgar hızı ve yönü, yağış yüksekliği), Tablo 4.22'de ise diğer atmosferik kirleticilere ($PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2) ait örnekleme süresince tespit edilen ortalama konsantrasyon değerleri verilmiştir.

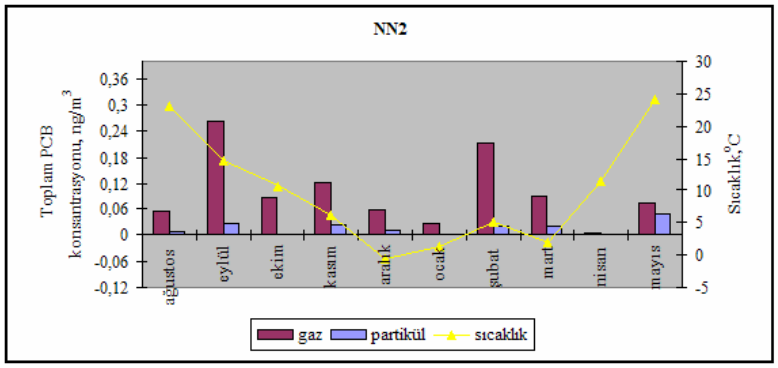
Atmosfere verildikten sonra gaz fazındaki bileşikler soğuyarak atmosferde ya yoğuşurlar yada atmosferdeki partiküllerle tutulurlar. Ortam sıcaklığı atmosferdeki kirleticilerin buharlaşması ve farklı bir ortamda yada partikül üzerinde yoğunlaşması için önemli bir faktördür. Yazın yüksek sıcaklık düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin buharlaşmasını zenginleştirirken, kışın gözlenen sıcaklık bu mekanizmayı yavaşlatır yada tamamen durdurur (Vardar, 1998).

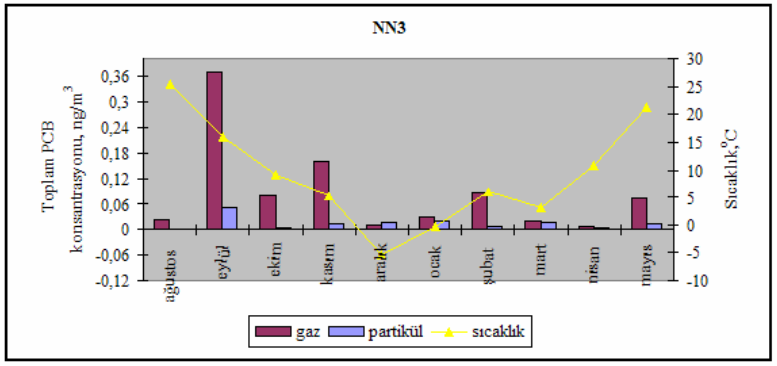
NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PCB, PAH, OCP konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59'da görülmektedir. Genellikle çalışmada sıcaklığın arttığı zaman bileşiklerin buhar basınçlarına bağlı olarak ortam havasında gaz fazındaki miktarının arttığı gözlenmiştir.

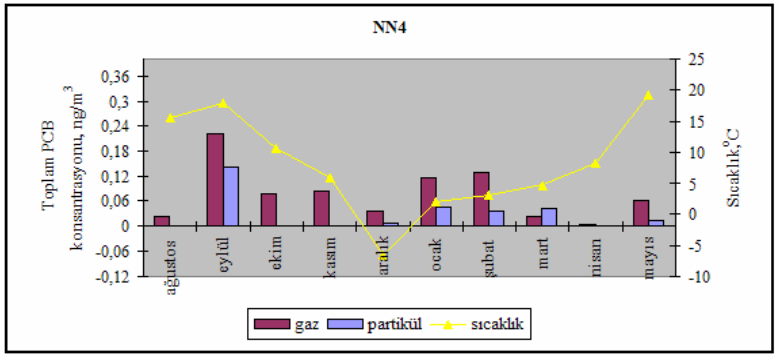
Tespit edilen PCB konsantrasyonu ile sıcaklık arasındaki korelasyon incelendiğinde sıcaklık ile gaz fazındaki konsantrasyon arasında zayıf bir pozitif korelasyon (r=0,13 ile 0,42 aralığında) gözlenirken, partikül fazdaki konsantrasyonu arasında ise zayıf negatif bir korelasyon (r= -0,06 ile -0,46 aralığında) gözlenmiştir.

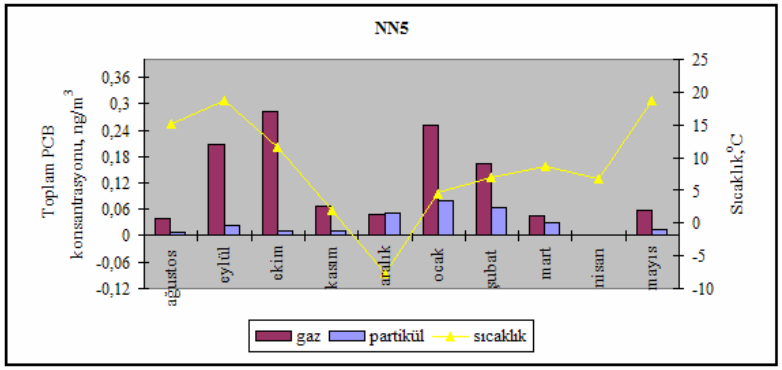
PAH konsantrasyonu üzerine meteorolojik faktörlerin etkisi incelendiğinde yüksek sıcaklıkta gaz fazındaki konsantrasyonun daha yüksek olduğu ve bunun sebebinin de yüksek sıcaklıkta yüzeyden buharlaşmanın yüksek olmasıdır. Gaz fazındaki konsantrasyon sıcaklık ile artarken, partikül fazındaki konsantrasyon ise azalmaktadır. Sıcaklık ile gaz fazındaki, partikül fazındaki ve toplam konsantrasyon arasında zayıf negatif bir korelasyon (r= 0 ile -0,27 aralığında, r= -0,49 ile -0,79 aralığında, r= -0,32 ile -0,49 aralığında) gözlenmiştir. Bu sonuçlar ölçülen PAH bileşiklerinin genelde ısınmadan kaynaklandığını göstermektedir.



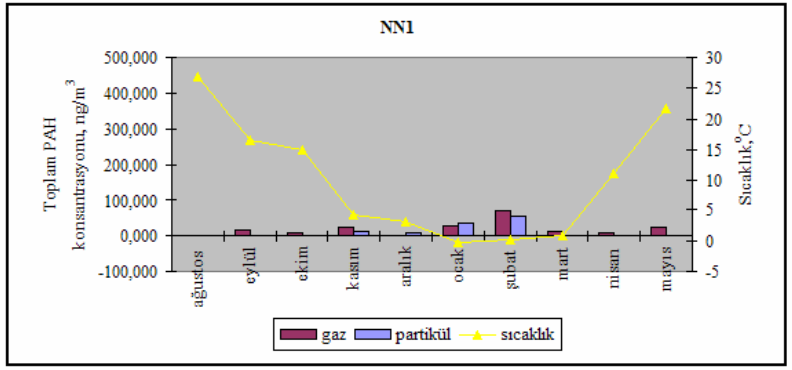


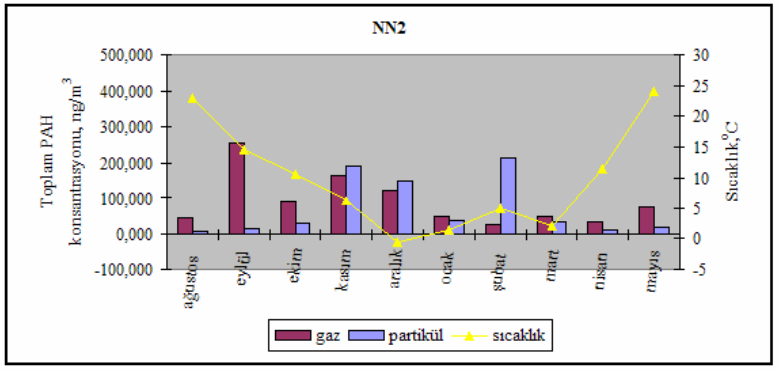


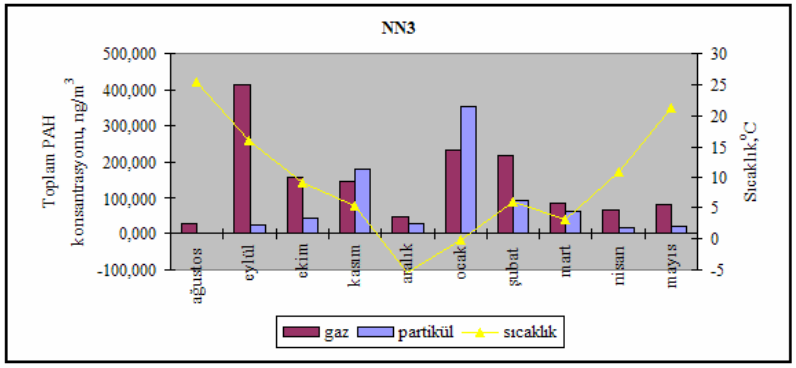


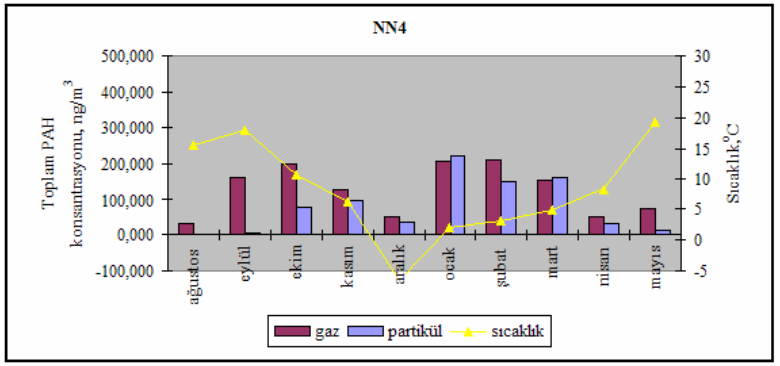


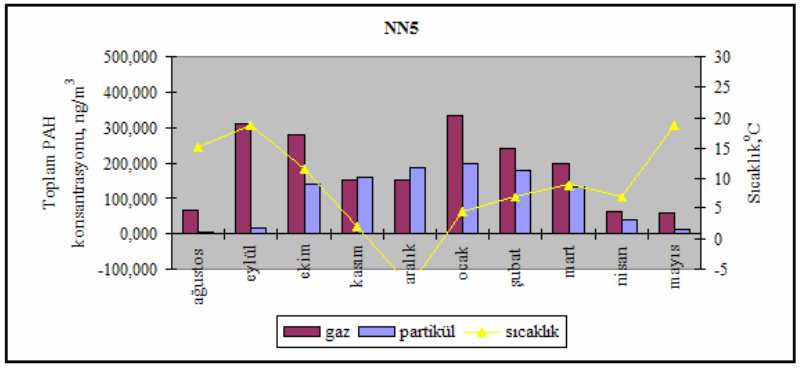
Şekil 4.57. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PCB konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi



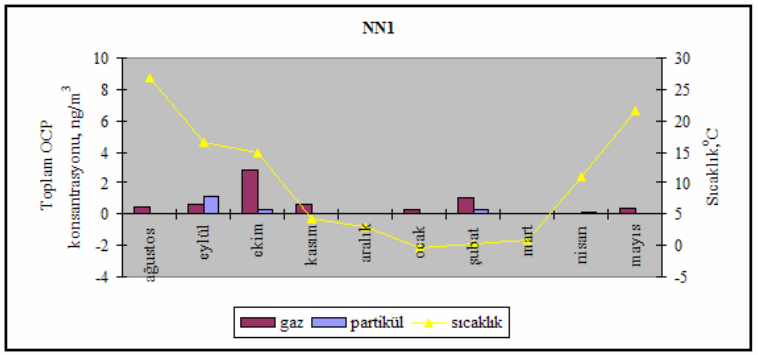


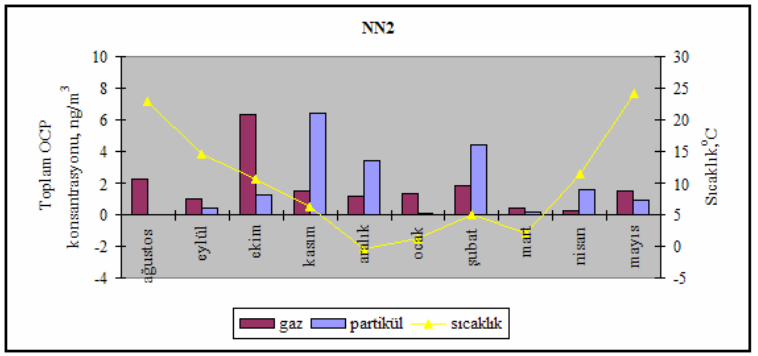


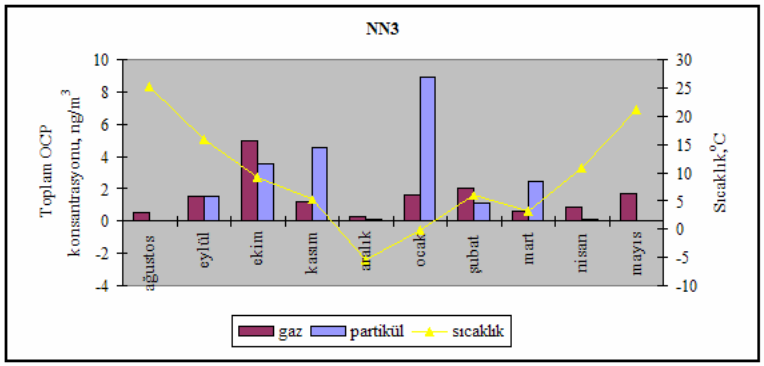


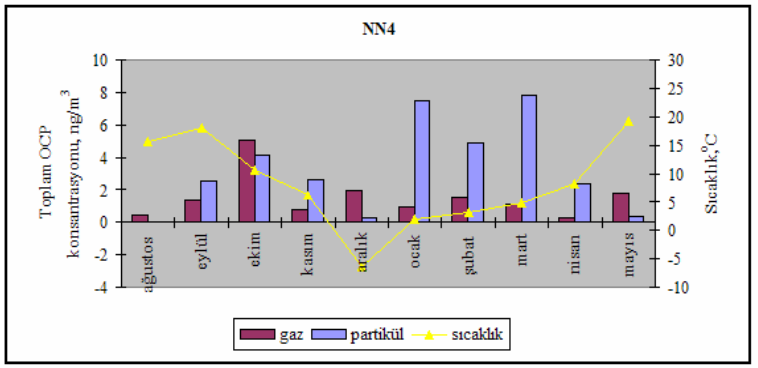


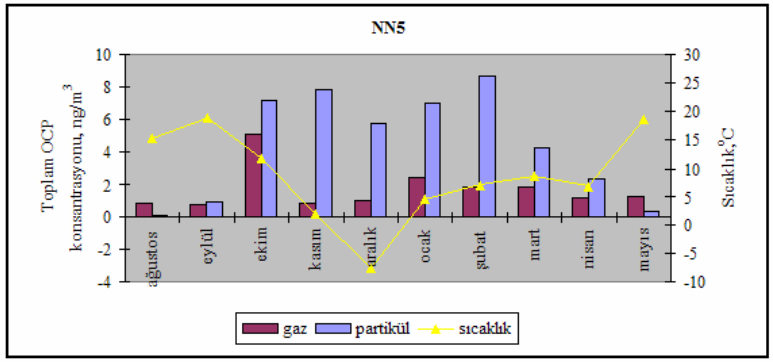
Şekil 4.58. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PAH konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi











Şekil 4.59. NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam OCP konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi

Montone ve ark. (2003) atmosferdeki toplam PCB konsantrasyonu ile sıcaklık arasında (r=0,01), Taşdemir ve Esen (2006) toplam PAH konsantrasyonu ile sıcaklık arasında (r=0,06), Odabaşı ve ark. (1999) gaz fazındaki PAH konsantrasyonu ile sıcaklık arasında (r=0,19), Tsapakis ve Stephanou (2005) gaz fazındaki PAH konsantrasyonu ile sıcaklık arasında (r=-0,55) zayıf bir korelasyon tespit etmişlerdir. Çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara benzer olarak elde edilen bu durum ortamda tespit edilen PCB ve PAH bileşiklerinin esas kaynağının kaynaklardan olan yüzeysel buharlaşma olmadığını, gerçek sebebinin bölgedeki trafik, endüstriyel faaliyetler, ısınma faaliyetleri gibi antropojenik kaynaklar olduğunu göstermektedir.

OCP bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonu ile sıcaklık arasında zayıf bir pozitif korelasyon (r= 0,01 ile 0,25 aralığında) görülürken, partikül ve toplam OCP konsantrasyonu arasında ise zayıf bir negatif korelasyon (r= -0,28 ile -0,69 aralığında, r= -0,13 ile -0,52 aralığında) görülmüştür. Sıcaklığın artması ile gaz fazındaki konsantrasyon arasında iyi bir korelasyon görülmemesi kirletici kaynaklardan bu bileşiklerin buharlaşma ile atmosfere karışmadığını göstermektedir.

Konya ilinin ortalama rüzgar hızı 62 yıllık uzun yıllar ortalamasına göre 2,0 m/s'dir. PAH PCB ve OCP bileşiklerinin en yüksek konsantrasyon değerlerinin tespit edildiği aylarda rüzgar hızı verileri incelendiğinde çoğunlukla ortalama değerlerin altında kaldığı görülmektedir. Rüzgar hızının azalması ile kentte hava kirliliği probleminin arttığı gözlenmiştir.

Rüzgar hız ve yönüne ilaveten PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin konsantrasyonlarının günden güne yükselip alçalması yağmura bağlı olarak açıklanabilir. Yağmurun yağmadığı zamanlarda ve yağmur yağdıktan sonra alınan numuneler karşılaştırıldığında yağmurdan sonra alınan numunelerde partikül fazda daha az kirleticinin olduğu görülmüştür. Yağmurdan sonra partikül faz konsantrasyonunda gözlemlenen bu azalma yağmurun partikül fazda bulunan PAH, PCB ve OCP bileşiklerini atmosferden topladığını göstermiştir.

Tablo 4.21. Meterolojik parametreler

Ölçüm tarihleri	Sıcaklık (^{0}C)			Mahalli basınç (mb)	Yağış yüksekliği (mm)	Rüzgar hızı ve yönü (m/s)			Nisbi nem (%)
	Min	Max	Ort	Ort	Toplam	07	14	21	Ort
23.08.2006	15,6	34,6	26,8	895,3	0,0	C	SSE 3,1	N 1,8	36,7
29.08.2006	16,0	30,7	23,0	895,4	0,0	C	SE 2,1	C	43,7
31.08.2006	16,4	33,3	25,3	894,0	0,0	NW 1,8	SSE 2,1	WNW 3,4	31,4
01.09.2006	11,0	26,2	15,6	893,0	4,7	N 3,3	N 5,7	NW 5,7	73,7
02.09.2006	10,0	20,8	15,3	897,6	5,1	N 0,8	N 2,1	N 0,8	65,3
21.09.2006	12,3	21,8	16,5	896,8	5,8	N 0,8	N 1,6	NW 4,2	71,3
25.09.2006	11,2	17,9	14,6	897,3	4,9	N 1,4	S 2,4	NW 3,4	68,0
26.09.2006	10,5	22,0	16,0	898,7	0,0	C	ESE 1,6	C	70,0
27.09.2006	9,00	25,1	18,0	899,4	0,0	C	SSE 3,1	S 1,5	59,0
28.09.2006	12,3	27,4	18,8	899,8	0,0	C	S 3,6	S 0,3	55,3
12.10.2006	11,9	19,9	14,9	901,1	0,2	C	S 5,5	C	68,0
16.10.2006	8,2	14,3	10,7	895,9	1,5	NW 2,5	SSE 2,1	C	75,0
17.10.2006	7,6	11,7	9,2	898,4	0,0	C	N 4,5	NW 2,4	85,7
18.10,2006	7,5	14,0	10,8	898,9	8,0	C	N 0,6	NNW 1,4	79,3
19.10.2006	8,2	17,8	11,7	897,2	2,8	C	SW 1,0	W 4,2	79,0
02.11.2006	3,6	15,0	9,3	892,3	1,3	C	SE 3,3	C	77,0
07.11.2006	-0,3	8,0	3,7	906,9	0,0	C	ENE 06	C	69,3
08.11.2006	-1,9	10,3	3,5	908,1	0,0	C	SE 1,2	C	77,0
09.11.2006	-1,6	11	3,8	904,0	0,0	C	NE 0,8	C	78,3
10.11.2006	1,2	13,6	5,8	901,1	0,0	C	C	C	72,0

Tablo 4.21. Meterolojik parametreler devamı

Ölçüm tarihleri	Sıcaklık (^{0}C)			Mahalli basınç (mb)	Yağış yüksekliği (mm)	Rüzgar hızı ve yönü (m/s)			Nisbi nem (%)
	Min	Max	Ort	Ort	Toplam	07	14	21	Ort
23.11.2006	-1,4	12,8	4,2	902,8	0,0	C	SE 1,6	C	78,0
27.11.2006	0,8	11,8	6,2	906,4	0,0	C	N 3,9	C	68,6
28.11.2006	-2,1	13,6	5,3	904,9	0,0	C	NNE 0,8	C	67,6
29.11.2006	1,7	12,7	6,1	905,4	0,0	NW 3,3	ESE 1,4	ESE 1,2	69,3
30.11.2006	-4,5	7,5	1,9	908,2	0,0	C	NNW 6,9	C	70,0
21.12.2006	-2,2	7,1	3,0	904,7	0,0	C	N 5,7	NW 5,1	70,0
25.12.2006	-6,0	5,2	-0,5	897,2	0,0	C	SE 1,0	N 4,9	69,7
26.12.2006	-10,6	0,5	-5,5	899,8	0,0	NW 8,1	NNW 1,6	NW 8,2	71,6
27.12.2006	-8,8	-4,0	-6,5	904,6	0,1	N 4,9	N 8,7	N 8,7	67,0
28.12.2006	-12,8	-1,2	-7,7	906,4	0,0	C	NNE 1,0	N 1,0	74,0
17.01.2007	-2,5	6,9	-0,4	910,8	0,0	C	SSE 0,8	WSW 0,6	69,3
20.01.2007	-1,4	3,2	1,3	900,1	0,0	WNW 0,3	NNW 3,8	WSW 0,9	67,6
21.01.2007	-4,0	4,6	-0,2	906,7	0,0	W 0,8	WSW 2,0	WSW 0,7	64,9
22.01.2007	-2,1	9,1	2,0	909,2	0,0	C	ESE 1,1	C	73,4
23.01.2007	-0,3	13,3	4,5	906,6	0,0	WNW 0,3	NNE 0,8	C	74,3
14.03.2007	-0,9	3,4	0,8	890,3	0,0	NNE 5,0	NNE 4,1	ENE 1,8	73,8
15.03.2007	-1,3	4,5	2,0	896,3	0,0	NNE 4,2	NNW 3,5	SSE 0,8	68,3
16.03.2007	-1,1	3,7	3,0	899,7	0,0	WNW 0,7	NNE 2,5	NNE 1,8	58,0
17.03.2007	-0,6	11,5	4,8	899,9	0,0	NNW 0,5	ENE 1,8	WSW 0,7	46,3
18.03.2007	3,1	16,1	8,8	896,3	0,0	C	NNW 4,2	C	44,7

Tablo 4.21. Meterolojik parametreler devamı

Ölçüm tarihleri	Sıcaklık (^{0}C)			Mahalli basınç (mb)	Yağış yüksekliği (mm)	Rüzgar hızı ve yönü (m/s)			Nisbi nem (%)
	Min	Max	Ort	Ort	Toplam	07	14	21	Ort
11.04.2007	5,6	16,2	11,1	895,4	0,0	SSE 0,6	NNE 1,9	NNE 1,7	42,3
12.04.2007	6,5	17,0	11,5	897,7	0,0	ENE 3,1	NNW 2,1	N 2,1	38,3
13.04.2007	5,1	16,0	10,9	901,4	0,0	SSE 1,2	NNW 2,4	SSE 1,0	44,2
14.04.2007	4,5	14,1	8,4	900,1	0,0	ENE 2,6	NNE 3,7	SSE 0,9	38,4
16.04.2007	1,5	10,9	6,9	900,6	0,0	SSE 0,6	NE 1,8	SSE 1,3	48,3
06.05.2007	14,2	30,0	21,6	900,9	0,0	-	-	-	35,3
07.05.2007	16,7	33,0	24,1	898,0	0,0	-	-	-	22,7
08.05.2007	16,6	28,6	21,1	897,6	0,0	-	-	-	45,0
09.05.2007	15,3	24,6	19,2	897,0	0,0	-	-	NW 1,4	53,4
10.05.2007	15,3	23,4	18,7	897,9	0,0	NNW 0,5	NNE 1,0	WSW 0,7	51,4

Tablo 4.22. Hava kirleticileri ($PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2) konsantrasyon değerleri

$PM_{1,6}$ ($\mu g/m^3$)					
Aylar	**NN1**	**NN2**	**NN3**	**NN4**	**NN5**
Ağustos	0,0662	0,1750	0,0755	0,0855	0,1663
Eylül	0,0223	0,0576	0,0669	0,0475	0,2583
Ekim	0,0396	0,1060	0,0656	0,0556	0,1494
Kasım	0,0631	0,2150	0,1755	0,1412	0,1932
Aralık	0,0450	0,2122	0,1969	0,3197	0,2087
Ocak	0,0421	0,0194	0,1565	0,3057	0,4686
Nisan	0,0482	0,0907	0,0831	0,0558	0,1514
Mayıs	0,0992	0,3008	0,1586	0,0784	0,2154
PM_{10} ($\mu g/m^3$)					
Ağustos	88,68	58,18	78,06	63,95	44,23
Eylül	64,04	43,92	64,86	77,17	92,36
Ekim	65,18	117,64	76,55	80,91	83,22
Kasım	213,08	122,70	223,77	148,30	147,04
Aralık	135,70	174,43	57,36	72,00	186,86
Ocak	396,59	19,13	58,52	251,52	270,68
Şubat	143,71	97,04	65,20	99,88	64,86
Mart	61,30	39,00	53,00	85,00	80,41
Nisan	60,58	55,41	50,00	41,56	57,00
Mayıs	77,21	104,60	114,72	67,88	80,42
SO_2 ($\mu g/m^3$)					
Ağustos	6,77	3,82	7,00	1,55	2,23
Eylül	3,65	2,08	3,48	6,00	9,20
Ekim	8,17	5,59	3,74	4,96	4,96
Kasım	187,17	97,71	106,86	109,57	125,74
Aralık	136,67	139,70	29,82	35,50	171,34
Ocak	161,30	3,34	3,83	19,52	20,72
Şubat	34,92	28,26	22,44	7,00	10,78
Mart	3,96	4,37	5,04	8,58	15,87
Nisan	8,04	5,62	6,68	4,76	4,21
Mayıs	8,16	3,83	6,96	8,13	8,33

NN1, NN2, NN3, NN4, NN5'de gaz ve partikül fazda tespit edilen toplam PCB, PAH, OCP konsantrasyonunun diğer hava kirleticileri olan Partikül Madde ($PM_{1,6}$), PM_{10} ve SO_2 konsantrasyonu ile değişimleri incelenmiştir. Partikül fazda, gaz fazda ve toplam PCB, PAH, OCP konsantrasyon değerleri ile aralarındaki korelasyon katsayısı değerleri Tablo 4.23'de görülmektedir.

PCB ile PM arasındaki korelasyon incelendiğinde NN2'de partikül fazdaki konsantrasyon ile (r=0,67), NN5 de ise gaz (r=0,50), partikül (r=0,87) ve toplam (r=0,63) PCB konsantrasyonu ile pozitif bir korelasyon gözlenmiştir. PAH bileşikleri içinse NN5'de partikül fazdaki konsantrasyon ile (r=0,60), NN5'de ise gaz ve toplam konsantrasyon ile (r=0,61) pozitif bir korelasyon gözlenmiştir. OCP bileşikleri içinse tüm noktalarda PM konsantrasyonu ile bir korelasyon gözlenememiştir.

PM10 konsantrasyonu ile korelasyonlarına bakıldığında NN1 (r=0,60), NN2 (r=0,60), NN4 (r=0,76)'de partikül fazda tespit edilen PAH konsantrasyonu arasında korelasyon gözlenirken, PCB konsantrasyonu ile arasında bir korelasyon gözlemlenememiştir. NN2 (r=0,65) ve NN4 (r=0,58)'de partikül fazda tespit OCP konsantrasyonu ile PM10 konsantrasyonu arasında korelasyon gözlenmiştir. Beş farklı örnekleme noktasında toplam 11 örnek alınarak PM ve PM10 için elde edilen korelasyon katsayısı değerleri bize toplam asılı partikül maddenin artması ile kirletici konsantrasyonun artması yada azalmasının açıklanamayacağını göstermektedir. Partikül madde konsantrasyonu yalnız başına partiküllе birleşen kirletici madde konsantrasyonunu açıklamak için yeterli değildir. Partiküllerin kimyasal kompozisyonu (organik, mineral), büyüklük dağılımı, meteorolojik şartlar (sıcaklık, rüzgar hızı, relatif nem) partiküllе kirleticilerin birleşmesinde önemli rol oynamaktadır.

SO_2 konsantrasyonu ile bileşik grupları arasındaki korelasyon incelendiğinde PCB bileşikleri için bir korelasyon gözlenmezken, PAH ve OCP bileşikleri içinse sadece NN2 (r=0,56), (r=0,73)'de partikül fazdaki bileşik konsantrasyon değerleri ile korelasyon görülmüştür.

Tablo 4.23. PCB, PAH, OCP konsantrasyonu ile $PM_{1,6}$, PM_{10}, SO_2 konsantasyonu arasındaki korelasyon katsayısı değerleri (r)

	PCB			PAH			OCP		
PM	**gaz**	**partikül**	**toplam**	**gaz**	**partikül**	**toplam**	**gaz**	**partikül**	**toplam**
NN1	-0,32	-0,14	-0,28	0,18	-0,15	-0,00	-0,22	-0,64	-0,41
NN2	-0,11	***0,67***	-0,05	-0,05	0,38	0,20	-0,05	0,42	0,30
NN3	-0,28	-0,02	-0,30	-0,26	0,43	0,08	-0,42	0,00	-0,22
NN4	-0,08	-0,13	-0,11	0,08	***0,60***	0,38	-0,11	0,28	0,18
NN5	***0,50***	***0,87***	***0,63***	***0,61***	0,42	***0,61***	0,05	0,26	0,22
PM10									
NN1	-0,37	-0,33	-0,45	0,31	***0,60***	0,46	-0,16	-0,28	-0,24
NN2	0,01	0,20	0,02	0,20	***0,60***	0,47	0,31	***0,65***	***0,71***
NN3	0,25	-0,08	0,18	-0,04	0,22	0,10	0,02	0,18	0,16
NN4	0,33	0,10	0,24	***0,56***	***0,76***	***0,71***	-0,12	***0,58***	0,46
NN5	-0,23	0,02	-0,20	0,06	0,14	0,11	0,05	0,00	0,01
SO_2									
NN1	-0,50	-0,36	-0,55	0,08	0,33	0,20	-0,21	-0,36	-0,32
NN2	-0,02	0,04	0,00	0,29	0,72	***0,56***	-0,13	***0,73***	***0,50***
NN3	0,16	-0,10	0,15	-0,06	0,27	0,12	-0,17	0,17	0,07
NN4	0,01	-0,30	-0,10	-0,16	0,11	0,05	-0,17	-0,08	-0,14
NN5	-0,28	0,18	-0,20	-0,10	0,50	0,18	-0,30	0,38	0,21

Tsapakis ve Stephanou (2005) yaptıkları çalışma da PAH bileşiklerinin diğer atmosferik kirleticiler ile (O_3, CO, PM10, SO_2) korelasyonu incelediğinde partikül fazdaki PAH konsantrasyonu ile SO_2 konsantrasyonunun kuvvetli bir korelasyon (r=0,65) gösterdiğini, CO ve PM10 ile ise düşük korelasyon gösterdiği (r=0,36) tespit etmişlerdir. Kentsel alanlardaki SO_2'nin kaynağı evsel amaçlı ısınma iken, PM ise trafik kaynaklı kirleticilerdir. Benzer şekilde elde edilen sonuçlarımızın korelasyon değerleri bize ölçüm yapılan bölgedeki PAH ve PCB bileşiklerinin trafik veya endüstriyel faaliyetler gibi antropojenik kaynaklardan geldiğini göstermektedir.

4.15. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerinin Kaynakları

PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde bazı spesifik PAH bileşikleri yada PAH bileşikleri arasındaki oran kullanılabilmektedir. Bunun için B[a]Pyr/Bper oranı sıklıkla kullanılmaktadır. B[a]Pyr/Bper oranının 0,39-0,51 aralığında olması bu bileşiklerin kaynaklarının egzoz gazlarından, B[a]Pyr/Bper oranının 0,8'den büyük olması ise bu bileşiklerin evsel yakıtlardan kaynaklandığını göstermektedir (Lodovoci ve ark., 2003; Park ve ark., 2002).

B[a]A/(B[a]A+Chrys) oranı yanma emisyonlarından trafik kaynaklı bileşik oluşumunun ayırt edilmesi için kullanılmaktadır. Bu oran 0,2-0,4 aralığında ise benzinli motorlar, 0,6-0,9 aralığında ise dizel motorlar, 0,4-0,6 aralığında ise yanma faaliyetleri bu bileşiklerin oluşumunda önemli kaynaklardır (Chen, 2007).

Fluor/(Fluor+Pyr) oranı 0,2-0,4 aralığında ise bileşiklerin kaynağı benzinli motorlar, 0,6-0,9 aralığında ise dizel motorlar, 0,4-0,6 aralığında ise yanma faaliyetleri (Chen 2007), 0,5'den küçükse bileşiklerin kaynağı petrol numuneleri, eğer 0,5'in üzerinde ise gaz, gazyağı, gres, odun ve kömür gibi fosil yakıtların yanma numuneleri oluşturmaktadır (Gaga ve ark, 2004).

Literatürde kullanılan bir diğer PAH oranı ise Ipyr/(Ipyr+Bper) oranıdır. Bu oran 0,2-0,3 aralığında ise bileşiklerin oluşum kaynağı benzinli motorlar, 0,3-0,4 aralığında ise dizel motorlar, 0,4-0,9 aralığında ise yanma faaliyetleridir (Chen, 2007).

Tablo 4.24'de örnekleme noktalarında ölçülen bazı PAH bileşiklerine ait konsantrasyon oranları verilmiştir.

Tablo 4.24. Bazı PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları

Oran	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5
B[a]Pyr/Bper	1,08	2,04	2,55	2,71	3,10
B[a]A/(B[a]A+Chrys)	0,40	0,28	0,34	0,36	0,30
Fluor/(Fluor+Pyr)	0,55	0,51	0,54	0,56	0,50
Ipyr/(Ipyr+Bper)	0,47	0,62	0,62	0,64	0,65

Ağustos-2006 ve Mayıs-2007 tarihleri arasında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ortalama toplam değerler ile B[a]Pyr/Bper oranı tüm ölçüm noktalarında 0,8 değerinden büyük, Fluor/(Fluor+Pyr) ve Ipyr/(Ipyr+Bper) oranı ise 0,4-0,6 aralığında tespit edilmiştir. Bu sonuçlar PAH bileşiklerinin oluşum kaynaklarının evsel ısınma faaliyetleri olduğunu göstermektedir. B[a]A/(B[a]A+Chrys) oranı ise tüm örnek noktalarında 0,2 ile 0,4 aralığında tespit edilmiştir. Bu durum bize trafik kaynaklı oluşan PAH bileşiklerinin oluşum kaynaklarının benzinli motorlar olduğunu göstermektedir.

PAH bileşiklerinin oluşum kaynaklarının belirlenmesi bu bileşiklerin oluşumlarının kontrol altına alınmasında önemlidir. Konya kent atmosferinde tespit edilen PAH bileşiklerinin kaynağının öncelikle yanma faaliyetleri olduğu, trafik kaynaklı oluşumlarda ise benzinli motorların önemli kaynaklar olduğu tespit edilmiştir.

PCB'ler sanayide ısı aktarımı sıvısı olarak, elektrik transformatörlerinde, kapasitörlerde ve ayrıca boya, karbonsuz kopya kağıtlarında, yalıtım malzemelerinde ve plastiklerde kullanılmaktadır. Bu maddeler ayrıca endüstriyel ve belediye atıklarının yakma işlemleri sonucunda da ortaya çıkmaktadır. Ayrıca gaz fazında araç emisyonlarından çıkan yanmamış alifatik bileşikler gaz-partikül dağılımı sırasında PCB gibi davranabilirler (Mandalakis ve ark., 2002). PCB'ler fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle doğaya salındığında uzun süre ayrışmadan kalan belirli birtakım fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip antropojenik kökenli organik bileşiklerdir. Bu nedenle Konya kent atmosferinde tespit edilen PCB bileşiklerinin kaynaklarının kullanım alanlarından atmosfere taşındığı düşünülmektedir.

OCP bileşiklerinin atmosferdeki oluşum süreleri ve oluşum kaynaklarının belirlenmesinde bazı spesifik OCP bileşikleri yada OCP bileşikleri arasındaki oran kullanılabilmektedir. p,p-DDT/p,p-DDE oranı genellikle DDT bileşiklerinin atmosferde bulunma sürelerinin tespitinde bir indikatör olarak kullanılabilir. Bu oranın yaklaşık 1 olması yeni kullanılan ve eski DDT kalıntılarının bir karışım içerdiğini, bu oranın 1'den küçük olması yeni DDT kullanımının olmadığını, bu oranın 1'den büyük olması ise DDT kullanımının olduğunu göstermektedir. Alegria ve ark. (2006) 2000-2001 yılları arasında Meksika'nın Chiapas kentinde p,p-

DDT/p,p-DDE oranını tespit ettikleri ortalama konsantrasyon değerlerini kullanarak bu oranı 1,06 olarak hesaplanmışlardır. Shen ve ark. (2005) 2000-2001 yılları arasında kuzey Amerika'da gerçekleştirdikleri çalışmada p,p-DDT/p,p-DDE oranını Tapachula kentinde 0.94 Chetumal kentinde 1.3, Belmohan kentinde 1.2 ve Costa Rica kentinde 5.8 olarak tespit etmişlerdir. Gioia ve ark. (2005) Ocak-2000 ve Mayıs 2001 süresince New York'da 22 OCP bileşiğinin 6 farklı bölgede gerçekleştirdikleri çalışmada elde ettikleri ölçüm sonuçlarında ortalama p,p-DDT/p,p-DDE oranını 0,18 ile 0,47 olarak tespit etmişlerdir. p,p-DDT/p,p-DDE oranının 1'den küçük olarak tespit edildiği bölgelerde atmosfere katılan yeni DDT kaynaklarının azaldığını göstermektedir.

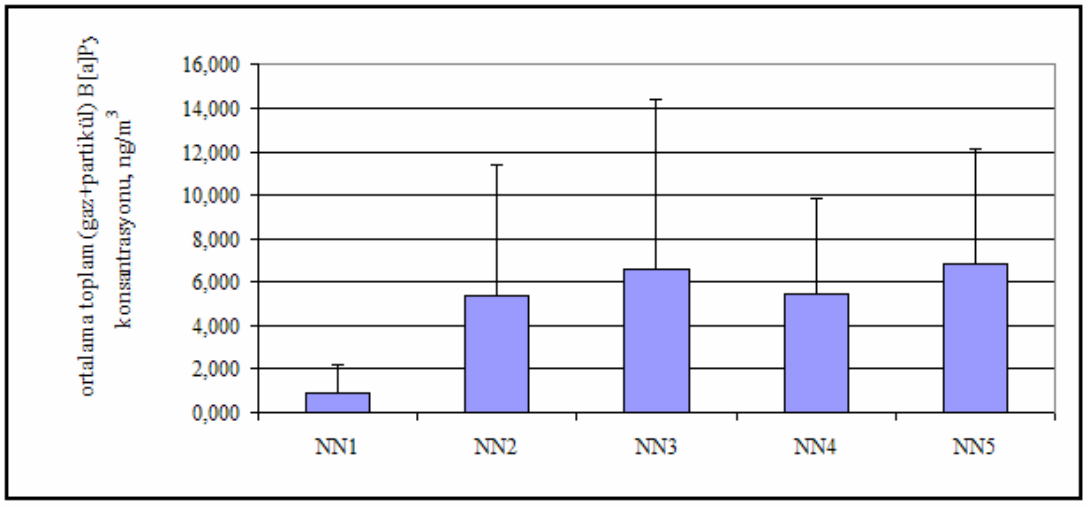
Teknik α-HCH/γ-HCH oranı 4-8 aralığındadır. Bu aralık değerden daha düşük tespit edilen bölgelerde lindan'ın (γ-HCH) kullanımının devam ettiği anlaşılmaktadır ve yapılan çalışmalarda Alegria ve ark. (2006) 2000-2001 yılları arasında Meksika'nın Chiapas kentinde α-HCH/γ-HCH oranını 0,38, Shen ve ark. (2005) 2000-2001 yılları arasında kuzey Amerika'da gerçekleştirdikleri çalışmada α-HCH/γ-HCH oranını Tapachula da 0,16, Chetumal da 0,46, Costa Rica da 0,18, Belmopen de 0,27 olarak tespit etmişlerdir. Gioia ve ark. (2005) Ocak-2000 ve Mayıs 2001 süresince New York'da 22 OCP bileşiğinin 6 farklı bölgede gerçekleştirdikleri çalışmada elde ettikleri ölçüm sonuçlarında ortalama α-HCH/γ-HCH oranını 1,3 ile 2,7 olarak tespit etmişlerdir.

Konya kent atmosferinde gerçekleştirilen çalışmada ise p,p-DDT/p,p-DDE oranı ortalama 20 olarak, α-HCH/γ-HCH oranı ortalama 2,55 olarak tespit edilmiştir. Bu durum bize Konya'da gerçekleştirilen tarımsal faaliyetler esnasında DDT ve lindan (γ-HCH) kullanımının halen devam ettiğini göstermektedir.

4.16. PAH, PCB ve OCP Bileşiklerine Maruz Kalanlar İçin Risk Karakterizasyonu

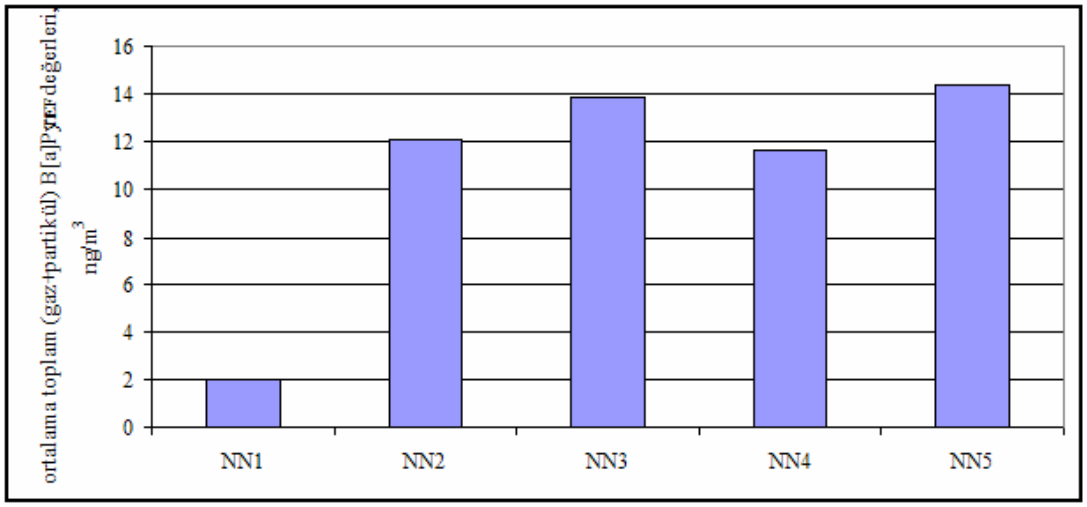
PAH bileşiklerinin bazılarının mutajen ve/veya kanserojen olduğu ispatlanmış ve ortam havasındaki yaygın varlığı nedeniyle kansere neden olduğu tespit edilmiştir. IARC (International Agency for Research on Cancer) tarafından B[a]Pyr, B[a]A, D[a,h]A bileşikleri Grup 2A sınıfında insanlar için kanserojen olması muhtemel bileşikler, Nap, B[b]F, B[j]F, B[k]F, Ipyr bileşikleri Grup 2B insanlar için kanserojen olması mümkün olan bileşikler, A, Bper, B[e]Pyr, Chrys, Fluor, F, P, Pyr, Perylene Grup 3 sınıfında insanlar için kanserojen olmayan bileşikler olarak sınıflandırılmaktadır (Iavicoli ve ark., 2006). Küçük partiküllerle PAH bileşiklerinin (B[a]Pyr gibi) birleştiği ve solunumla insanların bronş ve alveollerinde depolandığı yapılan çalışmalarda belgelenmiştir.

Şekil 4.60'da her bir örnek noktasında tespit edilen gaz ve partikül fazındaki toplam ortalama B[a]Pyr konsantrasyon değerleri görülmektedir.



Şekil 4.60. Ortalama toplam (gaz+partikül) B[a]Pyr konsantrasyonu (ng/m^3)

B[a]Pyr ile mukayese edildiğinde toksikolojik karakterizasyonu açısından diğer PAH bileşikleri ile ilgili daha az bilgi mevcuttur. Bu nedenle PAH bileşiklerinin solunumla ortaya çıkan sağlık riski B[a]Pyr bileşiğinin havadaki konsantrasyonu esas alınarak hesaplanabilmektedir. Kanserojen risk değerlendirmesinde B[a]pyr eşdeğer faktörü numunedeki PAH karışımının potansiyel toksisitesinin değerlendirilmesinde bir araçtır. Kanserojen olan PAH bileşiklerinin solunum ile ortaya çıkan potansiyel sağlık riski analiz edilen her bir PAH bileşiği için Tablo 3.4'de verilen $B[a]Pyr_{TEF}$ değeri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Her bir örnek noktası için elde edilen $B[a]Pyr_{TEF}$ değerleri Şekil 4.61'de görülmektedir.



Şekil 4.61. Her bir örnek noktası için tespit edilen $B[a]Pyr_{TEF}$ değerleri (ng/m^3)

P[a]Pyr seviyesinin İtalya hava kalite standartlarına göre 1 ng/m^3 değerini aşmaması gerekirken, İngiltere hava kalite standartlarına göre bu değer 0,25 ng/m^3 olarak belirlenmiştir (Lodovoci ve ark., 2003; Mastrall ve ark., 2003). Bazı Avrupa ülkelerinde ise hedeflenen yıllık ortalama P[a]Pyr değeri 0,7-1,3 ng/m^3 aralığındadır (Castellano ve ark., 2003).

Gerçekleştirdiğimiz ölçümler sonucunda her bir örnek noktasında tespit edilen B[a]Pyr konsantrasyonu Şekil 4.60 incelendiğinde görüldüğü üzere NN1'de 0,864 ng/m^3 iken, diğer ölçüm noktalarında ise yaklaşık benzer değerlerde yaklaşık 6

ng/m^3 konsantrasyonlarında tespit edilmiştir. Şekil 4.61 incelendiğinde ise B[a]Pyr_{TEF} değerlerinin NN1 için 2,019 ng/m^3 iken diğer ölçüm noktalarında ise yaklaşık 13 ng/m^3 olarak tespit edildiği görülmektedir. En yüksek B[a]Pyr değerleri tüm örnek noktalarında Ocak ve Şubat aylarında tespit edilmiştir.

Diğer araştırmacılar tarafından bulunan sonuçlar incelendiğinde; İtalya'da en yüksek B[a]Pyr seviyesi kış aylarında 5,8 ng/m^3 (Lodovoci ve ark., 2003), İspanya'da 0,605 ng/m^3 (Castellano ve ark., 2003), Birezilya'da 0,28 ng/m^3 (Vasconcellos ve ark., 2003) ve 10,13 ng/m^3 (Azevedo ve ark.,2002), Avusturalya'da trafiğin yoğun olduğu alanlarda 5 ng/m^3 (Müller ve ark., 1998) değerlerinde tespit edilmiştir. Ölçüm yapılan alanlarda toplam ölçülen PAH bileşiklerinin kanserojenik etkinliği B[a]Pyr_{TEF} olarak hesaplanmış ve Lodovoci ve ark., (2003) ΣB[a]Pyr_{TEF} değerini 0,86-2,63 ng/m^3 aralığında, Castellano ve ark., (2003) 0,711 ng/m^3 olarak, Mastral ve ark., (2003) 0,32-1,88 ng/m^3 aralığında tespit etmişlerdir.

Sonuçlar karşılaştırıldığında bizim tespit ettiğimiz B[a]Pyr değeri şimdiye kadar diğer araştırmacılar tarafından tespit edilen değerlerin hepsinden yüksek bulunmuştur. Ayrıca hedeflenen yıllık ortalama B[a]Pyr değeri olan 1 ng/m^3 değerinin NN1 hariç diğer 4 örnek noktasında aştığı tespit edilmiştir. Bu durum özellikle ölçüm noktalarında çalışan kişilere sağlık açısından risk oluşturduğunu göstermektedir. Konya kent atmosferinde PAH bileşiklerinin oluşum kaynakları öncelikle evsel ısınma ve sonrasında trafik kaynaklı kirlenme olarak tespit edilmiştir. B[a]Pyr seviyesinin bazı ülkelerin hava kalite standartlarında belirlenen yıllık ortalama hedef değer olan 1 ng/m^3 değerinin altına indirilmesi için öncelikle evsel ısınma kaynaklı sonrasında ise taşıtlardan ve sanayiden kaynaklanan kirletici kaynaklarda önlemler alınması önerilmektedir.

PCB, PAH ve OCP'ler kullanıldıkları bölgelerde buharlaşan ve atmosferde uzun mesafeler boyunca taşınabilen yarı uçucu kimyasal maddelerdir. Bu maddeler su ortamına doğrudan doğruya deşarj edilmekte veya atmosfer aracılığıyla su ortamına karışmaktadırlar. Dünya üzerinde hiç kullanılmadıkları, yerleşim bulunmayan ve insanlardan çok uzak bölgelerde dahi bu bileşiklerin oldukça yaygın olarak tespit edildiği çalışmalarla ispatlanmıştır. Bu bileşikler hava ve su ortamlarında düşük düzeylerde bulundukları için, insanlar açısından doğrudan bir risk oluşturmaktan ziyade bu maddelerin organizmalarda biyolojik birikim ile zararlı

hale gelmesi önemlidir. Bu bileşikler özellikle organizmaların yağ içeren dokularında birikim yapma ve karasal ve sudaki besin zincirleri boyunca aktarılma eğilimine sahiptir. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı açısından küresel bir sorun niteliğini taşımaktadır. Bu bileşikler memelilerde doğuştan gelen kusur ve sakatlıklara, çeşitli kanserlere, bağışıklık sistemi işlevsizlikleri ile üreme sistemi bozukluklarına yol açabilmektedir. Bunlara ek olarak, elde mevcut kanıtlar bu maddelere uzun vadeli olarak yüksek düzeylerde maruz kalınmasının, insanlarda doğuştan gelen kusurlarda artışa, kısırlık sorunlarına, hastalıklara daha kolay yakalanabilmeye, zeka düzeyinde düşüşe, endokrinolojik sistemlerde bozukluklara ve bazı kanser türlerine yol açabildiğine işaret etmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006).

5. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada optimize edilerek gerçekleştirilen analitik metodun kullanılması neticesinde birçok fayda sağlanmaktadır. Aynı numunede üç farklı bileşik grubunun analizi gerçekleşmektedir. Aynı numunede PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin konsantrasyonlarının tespiti ile ekstraksiyon aşamasında kullanılan solvent tüketimi üç kat azalacaktır. İz seviyedeki kimyasal kirleticilerin tespitinde zararlı organik solventlerin büyük hacimlerinin tüketilmesinin önlenmesi yanında ekonomik yönden üç kat daha avantaj sağlanmış olacaktır. Solvent tüketiminde dikkate değer azalma sağlamak özellikle çok sayıda numunenin rutin olarak analizlendiği çevre laboratuarlar için büyük öneme sahiptir.

Bu çalışmada geliştirilen metot eş zamanlı olarak numune matriksinde bulunan ve girişim yapan maddelerin uzaklaştırılması ve enstrumental analizden önce bileşik gruplarının birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu durum kullanılan dedektörün düşük base-line nedeniyle temiz bir cihaz sistemi ve yüksek dedeksiyon duyarlılığını korumaya yardım edecektir. Kullanılan sorbent miktarı üç farklı bileşik grubunun fraksiyonlanarak ayrılması sonucu üç kat azalırken, eş zamanlı olarak fraksiyonlama/temizleme işlemlerinin gerçekleştirilmesi ile de iki kat daha azalacaktır.

Bunlara ilaveten analizlerin gerçekleştirilmesi için gereken zaman tüketimi ve çalışma yoğunluğu büyük ölçüde azalacaktır. İlave yada yenilenmesi gerekmeyen analitik ekipmanlara ihtiyaç olmaksızın bu çalışmada gerçekleştirilen metot, analitik doğruluk ve kesinlikten taviz vermeksizin labratuvar masraflarını azaltacaktır.

Diğer araştırmacılar tarafından ardışık analizlerle farklı kirletici gruplarının fraksiyonlanması için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Diğer metotlar ile karşılaştırıldığında EPA standart metotlarından çok az bir farklılıkla bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle kolaylıkla PCB, PAH ve OCP bileşik grupları için standart metotlara benzer çevresel kirletici diğer bileşik gruplarına adapte edilebilir.

EPA Metot TO-13A ve EPA Metot TO-4A'da PCB, PAH ve OCP bileşiklerin hava numunelerinde analizleri için uygulanması gereken metot ve bu çalışma sonucunda elde edilen metodun ekonomik avantajları karşılaştırıldığında;

- ✓ Numune kartuşlarının hazırlanması aşamasında kullanılacak zaman ve solvent hacmi,
- ✓ Örnekleyici ile hava örneklerinin alınması için gerekli olan zaman,
- ✓ Ekstraksiyon için kullanılan solvent hacmi,
- ✓ Kolonda sabit faz olarak kullanılan sorbent madde miktarı,
- ✓ Kolonda hareketli faz olarak kullanılan solvent hacmi,
- ✓ Sorbent maddenin aktivasyonu ve deaktivasyonu için gerekli zaman ihtiyacı,
- ✓ Numunenin hazırlanması aşamalarında oluşan atık solvent hacmi,

tek bir numunede üç bileşik grubunun eş zamanlı tayini ile %66 oranında azalmıştır.

Konya kent atmosferinde farklı trafik yoğunluğu, endüstrileşme, evsel bölgeler gibi karakterize edilen alanlarda yoğun bir örnekleme programı sonrasında yaklaşık bir yıl süreyle gaz ve asılı partikül fazda bulunan PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları ve dağılımları incelenmiştir. Her bir bileşiğin ayrı ayrı gaz ve partikül fazda bulunan konsantrasyon dağılımları ve toplam konsantrasyonları tespit edilmiştir.

En çok bulunan bileşikler PAH bileşikleri içerisinde Phenanthrene, Fluor, Pyr, PCB bileşikleri içerisinde PCB28 ve PCB52 konjenerleri, OCP bileşikleri içerisinde ise toplam BHC (Σ α-BHC+β-BHC+γ-BHC+δ-BHC) ve toplam DDT (Σp,p-DDT+p,p-DDD+p,p-DDE) bileşikleri olmuştur. Tespit edilen bileşiklerin hava kirliliği parametrelerini etkileyen meteorolojik faktörler ile olan ilişkisi incelendiğinde ise sıcaklıkla bulunan kirletici konsantrasyonları arasında iyi bir korelasyon gözlenememiştir. Bileşiklerin gaz fazındaki konsantrasyonlarının bileşiğin molekül ağırlığının artması ile azaldığı tespit edilmiştir.

Mevsimsel değişimi izlemek amacıyla dört farklı mevsimde gerçekleştirilen ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek PCB, PAH ve OCP değerleri kış ve sonbahar aylarında tespit edilmiştir. Bileşiklerin partikül fazdaki profilleri yaklaşık tüm mevsimlerde aynı kalmaktadır. Partikül fazdaki en yüksek konsantrasyon kışın yapılan ölçümlerde elde edilmiştir.

Tespit edilen bileşiklere maruz kalanlar için risk karakterizasyonu yapıldığında ise sağlık açısından bu bileşiklerin risk oluşturduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Alegria, H., Bidleman, T.F., Figueroa, M.S. 2006 Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico, Environmental Pollution 140, 484-491.

Alonso, S.G., Pastor, R.M.P., Cabezas, A.J.Q. 2001 Optimized chromatographic method for the measurement of selected polychlorinated biphenyls in ambient air, Analytica Chimmica Acta 440, 223-230.

Aries, E., Anderson, D.R., Ordsmith, N., Hall, K., Fisher, R. 2004 Development and validation of a method for analysis of "dioxin-like" PCBs in environmental samples from the steel industry, Chemosphere 54, 23-32.

Azevedo, D.A., Santos, C.Y.M., Aquino Neto F.R. 2002 Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil, Atmospheric Environment 36, 2383-2395.

Barro, R., Ares, S, Garcia-Jares, C., Llompart, M., Cela, R. 2005 Sampling and analysis of polychlorinated biphenyls in indoor air by sorbent enrichment followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A 1072, 99-106.

Batarseh, M.I., Kreuzig,R., Al-Nasir, F., Bahadir, M. 2003 Residue analysis of organic pollutants in sediments from the Amman/Zarqa area in Jordan. Part II: Organochlorine compounds, Fresenius Environmental Bulletin 12: 9, 979-983.

Batarseh, M.I., Kreuzig,R., Bahadir, M. 2003 Residue analysis of organic pollutants in sediments from the Amman/Zarqa area in Jordan. Part I: Development of analytical methods and distribution patterns of PAHs, Fresenius Environmental Bulletin 12: 9, 972-978.

Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I. 1996 Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, Atmospheric Environment 31: 4, 557-566.

Brunciak, P.A., Dachs, J., Franz, T.P., Gigliotti, C.L., Nelson, E.D., Turpin, B.J., Eisenreich, S.J. 2001 Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA, Atmospheric Environment 35, 5663-5677.

Castellano, A.V., Cancio, J.L., Aleman, P.S., Rodriguez, S.R. 2003 Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria, Environment International 29, 475-480.

Chen, H.W. 2007 Polycyclic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulates from a semiconductor manufacturing are of Taiwan, Fresenius Environmental Bulletin 16: 5, 543-547.

Ciganek, M., Neca, J., Adamec, V., Janosek, J., Machala, M. 2004 A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons, Science of the Total Environment 334: 335, 141-148.

Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2007, Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, Environmental Pollution 148, 325-333.

Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006 Türkiye'nin kalıcı organik kirletici maddelere (POP'ler) ilişkin Stockholm sözleşmesi için taslak ulusal uygulama planı, UNIDO-POP'ler projesi, (Proje No. GF/TUR/03/008).

Dean, J.R. 2003 Methods for environmental trace analysis, Wiley, North Umbria University, Newcastle, UK.

Erdoğrul, Ö., Covaci, A., Kurtul, N., Schepens, P. 2004 Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk from Kahramanmaraş region, Turkey, Environmental International 30, 659-666.

Fang, G, C., Wu, Y.S., Chen, M.H., Ho, T.T., Huang, S.H., Rau, J.Y. 2004 Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003, Atmospheric Environment 38, 3385–3391.

Fiedler, H., Rottler, H., Peichl, L., Knetsch, G., Basler, A. 2000 Concentrations of PCDD/PCDF in atmospheric samples in Germany, Organohalog Compounds.

Gaga, E., Tuncel, G., Tuncel, S.G. 2004 PAH composition of snow samples in Ankara city, Fresenius Environmental Bulletin 13: 11b, 1295-1302.

Gioia, R., Offenberg, J.H., Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Du, S., Eisenreich, S.J. 2005 Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region, Atmospheric Environment 39, 2309-2322.

Gündüz, T. 2002, İnstrümental Analiz, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, ISBN: 975-7313-43-2, Ankara.

Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A., Jones, K.C. 2001 Modeling the behavior of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic, Atmospheric Environment 35, 255-267.

Harrad, S., Mao, H. 2004 Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends, Atmospheric Environmental 38, 1437-1445.

Hoek, G., Fischer, P., Van den Brant, P., Goldbohm, S., Brunekreef, B. 2001 Estimationof long-term average exposure to outdoor air pollution for a cohort study

on mortality, Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 11, 459-469.

HSDB, 2006, Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, USA.

Iavicoli, I., Chiarotti, M., Bergamaschi, A., Marsili, R., Carelli, G. 2006 Determination of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons at an airport by gas chromatography-mass spectrometry and evaluation of occupational exposure, Journal of Chromatography A, 1150, 226-235.

Jang, J.K., Le, A. 2001 Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography , Chemosphere 44, 1439-1445.

Jaouen-Madoulet, A, Abarnou, A., Le Guellec, A.M., Loizeau, V., Leboulenger, F. 2000 Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplaner polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, Journal of Chromatography A 886, 153-173.

Karademir, A. 2004 Health risk assessment of PCDD/F emissions from a hazardous and medical waste incinerator in Turkey, Environmental International 30, 1027-1038.

Lammel, G., Ghim, Y.S., Grados, A., Gao, H., Hühnerfuss, H., Lohmann, R. 2007 Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea, Atmospheric Environment, 41:3, 452-464.

Lin, T.C, Chang, F.H., Hsieh, J.H., Chao, H.R., Chao, M.R. 2002 Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and total suspended particulate in indoor and outdoor atmosphere of a Taiwanese temple, Journal of Hazardous Materials A95, 1-12.

Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P. 2003 Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels Florence, Italy and their correlation with other air pollutants, Chemosphere 50, 377-382.

Louie, P.K.K., Sin, D.W. 2003 A Preliminary Investigation of persistent organic pollutants in ambient air in Hong Kong, Chemosphere 52, 1397-1403.

Mandalakis, M., Stephanou, E.G. 2007 Atmospheric concentration characteristic and gas-particle partitioning of PCBs in rural area of eastern Germany, Environmental Pollutin, 147:1, 211-221.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G. 2002 Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), Atmospheric Environment 36, 4023-4035.

Martinez, M., Ferroro, J.D., Marti, R., Puig, F.B., Comellas, L., Rodriguez-Larena, M.C. 2000 Analysis of dioxin-like compounds in vegetation and soil samples burned in Catalan forest fires. Comparison with the corresponding unburned material, Chemosphere 41, 1927-1935.

Mastral, A.M., Lopez, J.M., Callen, M.S., Garcia, T., Murillo, R., Navarro, M.V. 2003 Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain, The Science of the Total Environment 307, 111-124.

McConnell, L.L., Bidleman, T.F., Cotham, W.E., Walla, M.D. 1998 Air concentrations of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls over Green Bay, WI, and the four lower Great Lakes, Environmental Pollution 101, 391-399.

Müller, J.F., Hawker, D.W., Connell, D.W. 1998 Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia, Chemosphere 37: 7, 1369-1383.

Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Taşdemir, Y., Holsen, T.M. 1999 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chicago Air, The Science of the Total Environment 227, 57-67.

Oh, J.E., Choi, J.S., Chang, Y.S. 2001 Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, Atmospheric Environment 35, 4125-4134.

Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Garban, B. 2002 Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France, Atmospheric Environment 36, 2891-2900.

Omar, N.Y.M.J., Abas, M.R.B., Ketuyl, K.A., Tahir, N.M. 2002 Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM-10) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia, Atmospheric Environment 36, 247-254.

Öztürk, M. 2005 Şehir içi bölgelerde hava kalitesinin belirlenmesi, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.

Park, J.S., Wade, T.L., Sweet, S.T. 2001b Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, Atmospheric Environment 35, 3315-3324.

Park, J.S., Wade, T.L., Sweet, S.T. 2002 Atmospheric deposition of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas, Atmospheric Environment 36, 1707-1720.

Park, J.S., Wade, T.L., Sweet, S.T. 2001a Atmospheric distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and depositions to Galveston Bay, Texas, USA, Atmospheric Environment 35, 3241-3249.

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. 2002 Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, Atmospheric Environment 36, 2917-2924.

Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K., Namiesnik, L. 2000 Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in GdanH sk, Poland, Atmospheric Environment 34, 1233-1245.

Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S. 2004 Atmospheric concentrations and dry depositions rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA, Atmospheric Environment 38, 6005-6015.

Santos, F.J., Galceran, M.T. 2002 The application of gas chromatography to environmental analysis, Trends in Analytical Chemistry 21, 672-685.

Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H. 1999 Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, Atmospheric Environment 33, 4941-4951.

Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacıoglu, S.S., Sener, G.D., Odabası, M. 2004 Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey, Atmospheric Environment 38, 4483–4493.

Sofuoglu, A., Odabası, M., Tasdemir, Y., Nasrin, R.K., Holsen, T.M. 2001 Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air, Atmospheric Environment 35, 6503-6510.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Hava Kalitesi İzleme İstasyonları Web Sitesi, http://www.havaizleme.com/

Tam, B.N., Neumann, C.M. 2004 A human health assessment of hazardous air pollutants in Portland, OR, Journal of Environmental Management 73, 131-145.

Taşdemir, Y., Esen, F. 2007 Urban air PAHs: Concentration, temporal changes and gaz/particle partitioning at a traffic site in Turkey, Atmospheric Research 84, 1-12.

Taşdemir, Y. 1997, Modification and evaluation of a water surface sampler to investigate the dry deposition and air water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs), Chicago, Illinois, December.

Taşdemir, Y., Vardar, N., Odabası, M., Holsen, T.M. 2004 Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago, Environmental Pollution 131, 35-44.

Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Wichmann, H., Bahadir, M. 2004 Seperation of some priority organic pollutants in wastewater samples by column chromatography, Fresenius Environmental Bulletin 13: 7, 679-684.

Tsapakis, M., Stephanou, E.G. 2005 Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, Environmental Pollution 133, 147-156.

US EPA, air toxics website, http://www.epa.gov/ttn/atw/allabout.html

US EPA, 1999 Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd ed., Compendium method TO 13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air using gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b, Center for Environmental Research

Information, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.

US EPA, 1999 Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd ed., Compendium method TO 4A: Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using high volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by gas chromatographic/multi-detector detection (GC/MD), EPA/625/R-96/010b, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.

US EPA, 1996 Method 3500B, Organic extraction and sample preparation, December.

US EPA, 1996 Method 3540C, Soxhlet extraction, December.

US EPA, 1994 Method 3541, Automated soxhlet extraction, September.

US EPA, 1996 Method 3545, Pressurized fluid extraction (PFE), December.

US EPA, 1996 Method 3550B, Ultrasonic extraction, December.

US EPA, 1996 Method 3560, Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons, December.

US EPA, 1996 Method 3561, Supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons, December.

US EPA, 1996 Method 3610B, Alumina cleanup, December.

US EPA, 1996 Method 3620B, Florosil cleanup, December.

US EPA, 1996 Method 3630C, Silica gel cleanup, December.

US EPA, 1996 Method 8275A, Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS), December.

Vardar, N. 1998 Characterization of atmospheric concentrations of PAHs and their gas-particle partitioning, Chicago, Illinois, December.

Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabası, M., E.Noll, K. 2004 Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, Science of the Total Environment 327, 163-174.

Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F. 2003 Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil, Atmospheric Environment 37, 3009-3018.

Wada, M., Kido, H., Kishikawa, N., Tou, T., Tanaka, M., Tsubokura, J., Shironita, M., Matsui, M., Kuroda, N., Nakashima, K. 2001 Assessment of air pollution in Nagasaki City: determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their nitrated derivatives and some metals, Environmental Pollution 115, 139-147.

Wallenhorst, T., Kraub, P., Hagenmaier, H. 1997 PCDD/F in ambient air and deposition in Baden Württemberg, Germany, Chemosphere 34: 5-7, 1369-1378.

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.

Wight, G.D. 1994 Fundamentals of Air Sampling, Lewis Publishers, New York.

World Health Organization (WHO), 2000 Guidelines for Air Quality, Geneva.

Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y. 2003 Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea, Atmospheric Environment 37 3561–3570.

Yeo. H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y. 2003 Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea, Atmospheric Environment 37, 3831-3839.

Yeo. H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Kim, T.W., Cho, K.C., Sunwoo, Y. 2004 Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea, Science of the Total Environment 324, 261-270.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Karaman'da doğan Senar ÖZCAN ilk ve orta öğrenimini Karaman'da tamamladı. Lisans öğrenimi için 1995 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 1999 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl başladığı Yüksek Lisans çalışmasını Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'ndan 2003 yılında mezun olarak tamamladı. 2000 yılında Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen görevine devam etmektedir.

İçme suyu, atıksu, sediment, katı atık, toprak, hava ortamlarında organik kirleticilerin tayini (pestisit, PCB, PAH, fenol) üzerine çeşitli projelerde yardımcı araştırmacı olarak görev aldı. 2005-Ekim, 2006-Temmuz, 2007-Haziran aylarında Braunschweig Teknik Üniversitesi Ekoloji Kimyası ve Atık Analitiği Labaratuva'nda (Almanya) toksisite, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, iyon kromatografisi konularında eğitim alarak çeşitli çalışmalarda bulundu.

EKLER

EK-1 t-Testi (öğrenci testi) kritik değerleri

Serbestlik derecesi	Risk seviyeleri					
	Tek yanlı test			İki yanlı test		
	%10	%5	%1	%10	%5	%1
1	3,08	6,31	31,82	6,31	12,71	63,66
2	1,89	2,92	6,97	2,92	4,30	9,92
3	1,64	2,35	4,54	2,35	3,18	5,84
4	1,53	2,13	3,75	2,13	2,78	4,60
5	1,48	2,02	3,36	2,02	2,57	4,03
6	1,44	1,94	3,14	1,94	2,45	3,71
7	1,42	1,89	3,00	1,89	2,36	3,50
8	1,40	1,89	3,00	1,89	2,36	3,36
9	1,38	1,83	2,82	1,83	2,26	3,25
10	1,37	1,81	2,76	1,81	2,23	3,17
11	1,36	1,80	2,72	1,80	2,20	3,11
12	1,36	1,78	2,68	1,78	2,18	3,06
13	1,35	1,77	2,65	1,77	2,16	3,01
14	1,35	1,76	2,62	1,76	2,15	2,98
15	1,34	1,75	2,60	1,75	2,13	2,95
20	1,32	1,72	2,53	1,72	2,08	2,85
30	1,31	1,70	2,46	1,70	2,04	2,75
60	1,30	1,67	2,39	1,67	2,00	2,66
120	1,29	1,66	2,36	1,66	1,98	2,62
Sonsuz	1,28	1,64	2,33	1,64	1,96	2,58

EK-2 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi





EK-3 Örnekleme modülü
(a), (b) cam kartuş, PUF plug, kuvartz filtre, (c) örnekleme başlığı, (d) yüksek hacimli hava örnekleyici zamanlayıcısı



(a)



(b)



(c)



(d)

EK-4 Yüksek hacimli hava örnekleyici kalibratörü





EK-5 Hava örnekleyicisinin orifis transfer standart kalibrasyon sonuçları

Andersen Instruments, Inc. page 1

Orifice Transfer Standard Certification Worksheet

Date: 08/12/2005 **Rootsmeter S/N:** 9736553 **Ta:** 22.50 C
Operator: RL **Calibrator S/N:** 1952 **Pa:** 754.6 mm Hg
Calibrator Model #: G40A (low flow) **Placed in service:** Tetra

Run	Vol. Init. (m3)	Vol. Final (m3)	Δ Vol. (m3)	Δ Time (min)	ΔP (mm Hg)	ΔH (in H2O)
1	1.00	2.00	1.00	6.270	3.55	2.00
2	3.00	4.00	1.00	3.812	9.90	5.50
3	5.00	6.00	1.00	3.064	15.23	8.50
4	7.00	8.00	1.00	2.643	20.74	11.50
5	9.00	10.00	1.00	2.335	26.16	14.50
6	11.00	12.00	1.00	2.178	29.71	16.50

Data Tabulation

Vstd (m3)	Qstd (x-axis)	$\sqrt{\Delta H\left(\frac{Pa}{Pstd}\right)\left(\frac{Tstd}{Ta}\right)}$ (y-axis)	Va	Qa (x-axis)	$\sqrt{\Delta H(Ta / Pa)}$ (y-axis)
0.997	0.159	1.415	0.995	0.159	0.885
0.988	0.259	2.347	0.987	0.259	1.468
0.981	0.320	2.917	0.980	0.320	1.825
0.974	0.368	3.393	0.973	0.368	2.123
0.967	0.414	3.810	0.965	0.413	2.384
0.962	0.442	4.065	0.961	0.441	2.543
	m =	9.4027		m =	5.8896
	b =	-0.084103		b =	-0.052610
	r =	0.999965		r =	0.999965

Calculations

$$Vstd = \Delta Vol((Pa - \Delta P) / Pstd)(Tstd / Ta)$$
$$Qstd = Vstd / \Delta Time$$

$$Va = \Delta Vol((Pa - \Delta P) / Pa)$$
$$Qa = Va / \Delta Time$$

For subsequent flow rate calculations:

$$Qstd = 1 / m\left(\left(\sqrt{\Delta H\left(\frac{Pa}{Pstd}\right)\left(\frac{Tstd}{Ta}\right)}\right) - b\right)$$

$$Qa = 1 / m\left(\left(\sqrt{\Delta H(Ta / Pa)}\right) - b\right)$$

Standard Conditions:
Tstd: 298.18 ° K
Pstd: 760 mm Hg

where:
ΔH: calibrator manometer reading (in H2O)
ΔP: rootsmeter manometer reading (mm Hg)
Ta: actual absolute temperature (° K)
Pa: actual barometric pressure (mm Hg)
b: intercept
m: slope

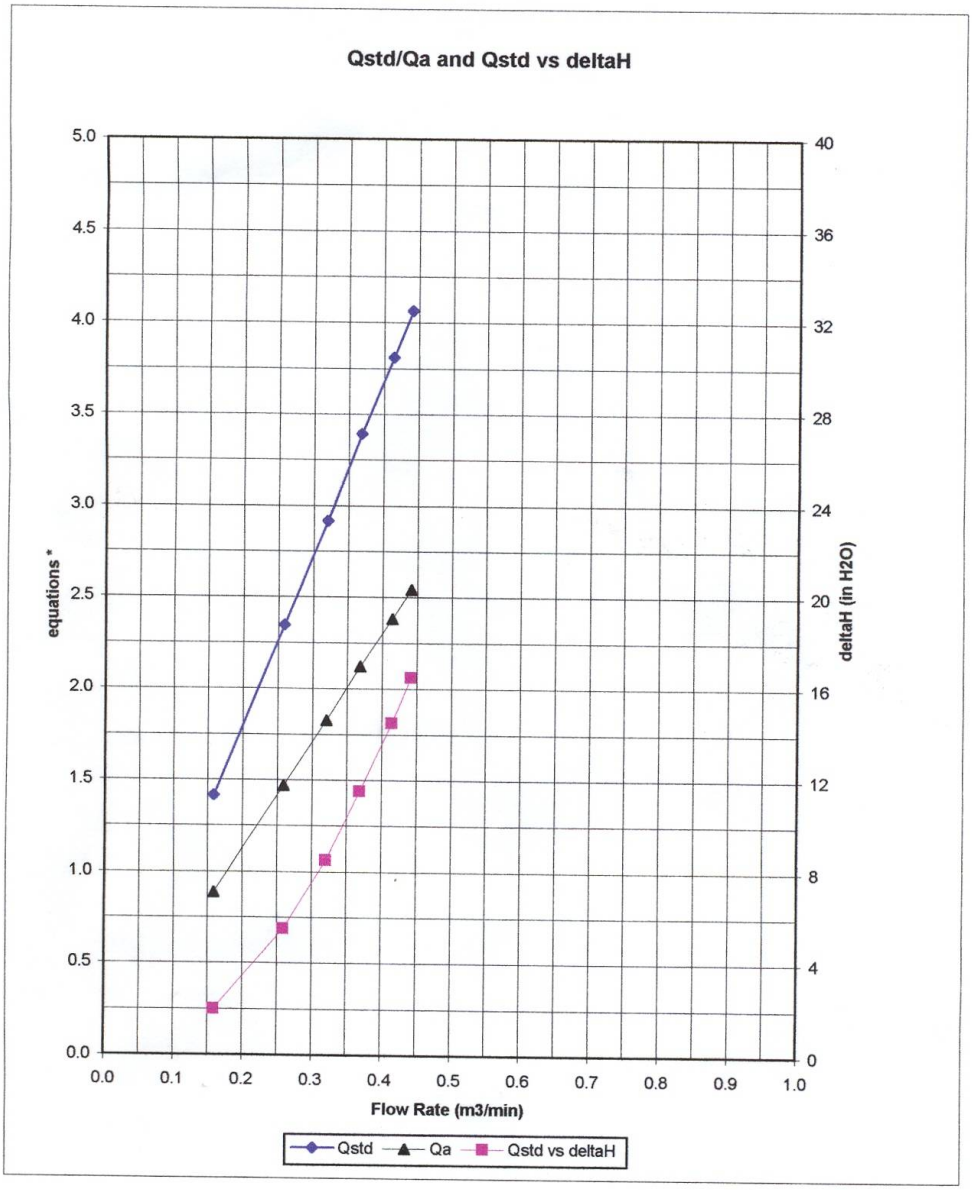
For additional information consult:
1. The Federal Register, Vol. 47, No.234, pp. 54896-54921, Dec. 6, 1982
2. Quality Assurance Handbook, Vol II (EPA 60074-77-277a), Section 2.11
3. Andersen Instruments, Inc. Instruction Manual

Notes:
1. Copies of this calibration are not kept on file.
2. EPA recommends calibrators should be recalibrated after one year of use.

EK-5 Hava örnekleyicisinin orifis transfer standart kalibrasyon sonuçları

Andersen Instruments, Inc.
Orifice Transfer Standard Certification

Model:G40A SN:1952 page 2



*** y-axis equations:**

Qstd series: $\sqrt{\Delta H\left(\frac{Pa}{Pstd}\right)\left(\frac{Tstd}{Ta}\right)}$

Qa series: $\sqrt{(\Delta H(Ta / Pa))}$

EK-6 Yüksek hacimli hava örnekleyici arazi kalibrasyon data sayfası

Numune no :

Numune yeri :

Kalibrasyon tarihi ve zamanı :

Kalibrasyon ortam sıcaklığı : …… ^{0}F

Kalibrasyon ortam barometrik basıncı : ..... mm Hg

Örnekleyici kalibrasyonu:

Kalibrasyonda ölçülen değerler		Kalibrasyon değerleri		
Y1 (orifis okumaları), inç	Y2 (Magnehelic okumalar), inç	Y3 (orifis manometresi)	Y4 (izlenen Magnehelic)	X1 (hesaplanan orifis akış değeri), m^3/dak
	70			
	60			
	50			
	40			
	30			
	20			
	10			

Y1 : kalibrasyon orifis okuması, in.H_2O

Y2 : izlenen magnehelic okumalar, in.H_2O

Y3 : orifis manometresi için hesaplanan değer , $Y3=[Y1(Pa/760)(298/\{Ta+273\}]^{1/2}$

Y4 : magnehelic okumalar için hesaplanan değer, $Y4=[Y2(Pa/760)(298/\{Ta+273\}]^{1/2}$

X1 : hesaplanan orifis akış değeri, m^3/dak, X1=(Y3-B1)/M1

P_a : ölçülen ortam barometrik basınç değeri, mm Hg

P_{std} : standart ortam barometrik basınç değeri, 760 mm Hg

T_a : ölçülen ortam sıcaklık değeri, ^{0}K

T_{std} : standart ortam sıcaklık değeri, ^{0}K

B1 : üretici kalibrasyon orifis kesim noktası, -0.084103 (EK-5)

M1 : üretici kalibrasyon orifis manometre eğim değeri, 9,4027 (EK-5)

Y5 : düzeltildişm magnehelic okumalar, $Y5=[Y2(Pa/760)(298/\{Ta+273\}]^{1/2}$

X2 : birim zamanda akış oranı, m^3/dak, X2=[(Y5-B2)/M2]

B2 : kalibrasyon eğrisi kesim noktası,

M2 : kalibrasyon eğim değeri,

EK-7 T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Hava Kalitesi İzleme İstasyonu



İstasyon adı : Konya-1
İstasyon kodu : 18
Bölge : İç Anadolu
Sahip : Ankara AQM
Kurulum tarihi : 15.07.2006
Ölçüm parametreleri : SO_2 ($\mu g/m^3$), PM_{10} ($\mu g/m^3$)

EK-8 Numune noktalarının yerleri



EK-8 Numune noktaları



Numune Noktası 1
(Selçuk Üniversitesi, Kampus alanı, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi yanı)



Numune Noktası 2
(I.organize sanayi, Mobilyacılar sitesi, Çimento fabrikası civarı)



Numune Noktası 3
(DSİ bahçesi)



Numune Noktası 4
(Konya İl Çevre ve Orman Müdürlüğü bahçesi)



Numune Noktası 5
(Kombassan Petrol önü)

EK-9

Numune no : 1

Numune yeri : Laboratuar – cihaz ilk kullanımı

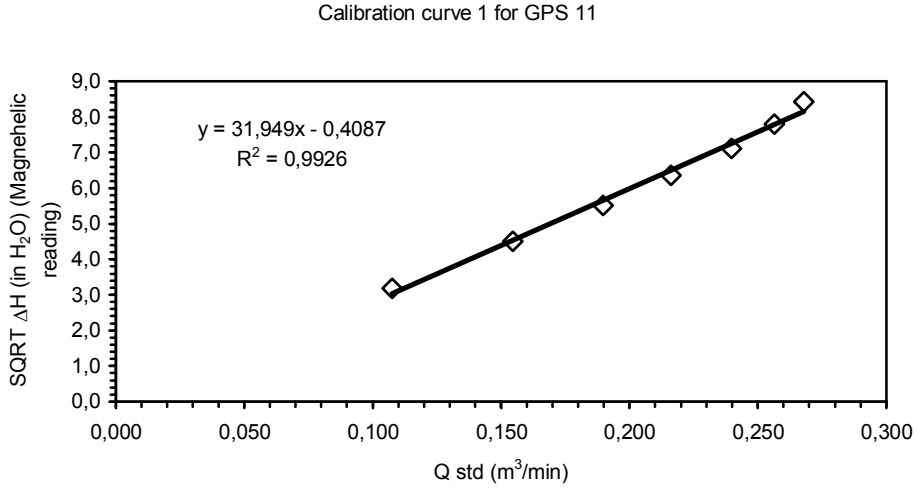
Kalibrasyon tarihi : 22.12.2005

Kalibrasyon ortam sıcaklığı : 21 ^{0}C = 294 ^{0}F

Kalibrasyon ortam barometrik basıncı : 759,25 mm Hg

Örnekleyici kalibrasyonu:

Kalibrasyonda ölçülen değerler		Kalibrasyon değerleri		
Y1 (orifis okumaları) inç	Y2 (Magnehelic okumalar) inç	Y3 (orifis manometresi)	Y4 (izlenen Magnehelic)	X1 (hesaplanan orifis akış değeri) m^3/dak
5,85	70	2,434	8,419	0,268
5,35	60	2,328	7,795	0,256
4,65	50	2,170	7,115	0,240
3,75	40	1,949	6,364	0,216
2,85	30	1,699	5,512	0,190
1,85	20	1,369	4,500	0,155
0,85	10	0,928	3,182	0,108



Q_{std} = 0,236 m^3/dak (50 Magnehelic okuma için)

Magnehelic okumalara (Y2) karşı elde edilen orifis okuma (Y1) değerleri EK-5'de verilen yüksek hacimli hava örnekleyici arazi kalibrasyon data sayfasındaki eşitlikler yardımıyla volumetrik akışa dönüştürülmüştür.

Tablo 4.17. Yüksek hacimli hava örnekleyi kalibrasyon sonuçları

Numue no	Numune yeri	Kalibrasyon tarihi	Kalibrasyon ortam sıcaklığı, ^0C	Kalibrasyon ortam baromatrik basıncı, mmHg	Kalibrasyon eğrisi	Y2, inch	Q_{std}, m^3/dak	Q_{std}, m^3/24 sa
1	Numune nokta 1	23.08.2006	35,1	880	y=32,370x-0,6592, R^2=0,9945	50	0,247	355,68
2	Numune nokta 2	29.08.2006	23,1	895	y=32,837x-0,4105, R^2=0,9911	50	0,254	365,76
3	Numune nokta 3	31.08.2006	25,1	896	y=32,111x-0,4418, R^2=0,9937	50	0,253	364,32
4	Numune nokta 4	01.09.2006	27,0	891	y=30,731x-0,3972, R^2=0,9867	50	0,252	362,88
5	Numune nokta 5	02.09.2006	24,3	896	y=42,847x-2,4801, R^2=0,9930	50	0,253	364,32
6	Numune nokta 1	21.09.2006	24,6	884	y=31,304x-0,3978, R^2=0,9956	50	0,252	362,88
7	Numune nokta 2	25.09.2006	19,1	895	y=33,043x-0,6650, R^2=0,9913	50	0,255	367,20
8	Numune nokta 3	26.09.2006	22,8	899	y=37,328x-1,4676, R^2=0,9908	50	0,254	365,76
9	Numune nokta 4	27.09.2006	30,1	899	y=46,739x-3,9384, R^2=0,9852	50	0,251	361,44
10	Numune nokta 5	28.09.2006	20,5	899	y=46,179x-4,0445, R^2=0,9878	50	0,255	367,20
11	Numune nokta 1	12.10.2006	24,4	887	y=31,704x-0,4520, R^2=0,9943	50	0,252	362,88
12	Numune nokta 2	16.10.2006	18,2	897	y=34,523x-0,5873, R^2=0,9963	50	0,256	368,64
13	Numune nokta 3	17.10.2006	16,8	897	y=31,378x-0,4748, R^2=0,9940	50	0,257	370,08
14	Numune nokta 4	18.10.2006	10,7	886	y=32,183x-0,5356, R^2=0,9945	50	0,258	371,52
15	Numune nokta 5	19.10.2006	12,5	898	y=31,850x-0,1202, R^2=0,9916	50	0,259	372,96
21	Numune nokta 1	23.11.2006	20,3	887	y=37,523x-1,5167, R^2=0,9966	50	0,254	365,76
22	Numune nokta 2	27.11.2006	16,6	909	y=33,845x-0,7902, R^2=0,9961	50	0,258	371,52
23	Numune nokta 3	28.11.2006	16,9	911	y=34,921x-0,7819, R^2=0,9968	50	0,258	371,52
24	Numune nokta 4	29.11.2006	13,3	904	y=36,908x-1,5911, R^2=0,9810	50	0,259	372,96
25	Numune nokta 5	30.11.2006	10,5	907	y=30,641x-0,4335, R^2=0,9879	50	0,261	375,84

Tablo 4.17. Yüksek hacimli hava örnekleyi kalibrasyon sonuçları devamı

Numue no	Numune yeri	Kalibrasyon tarihi	Kalibrasyon ortam sıcaklığı, ^0C	Kalibrasyon ortam baromatrik basıncı, mmHg	Kalibrasyon eğrisi	Y2, inch	Q_{std}, m^3/dak	Q_{std}, m^3/24 sa
26	Numune nokta 1	21.12.2006	19,7	889	y=36,333x-1,6079, R^2=0,9915	50	0,254	365,76
27	Numune nokta 2	25.12.2006	19,0	900	y=33,454x-0,8769, R^2=0,9937	50	0,256	368,64
28	Numune nokta 3	26.12.2006	-0,9	899	y=34,921x-0,7938, R^2=0,9968	50	0,265	381,60
29	Numune nokta 4	27.12.2006	-8,0	906	y=36,908x-1,6422, R^2=0,9810	50	0,269	387,36
30	Numune nokta 5	28.12.2006	11,1	909	y=30,641x-0,4335, R^2=0,9879	50	0,261	375,84
31	Numune nokta 1	17.01.2007	15,6	897	y=36,240x-0,9591, R^2=0,9960	50	0,257	370,08
32	Numune nokta 2	20.01.2007	11,8	895	y=32,813x-0,8006, R^2=0,9946	50	0,258	371,52
33	Numune nokta 3	21.01.2007	14,7	906	y=33,643x-0,6040, R^2=0,9825	50	0,259	372,96
34	Numune nokta 4	22.01.2007	13,3	907	y=34,019x-0,5601, R^2=0,9915	50	0,259	372,96
35	Numune nokta 5	23.01.2007	11,1	909	y=30,641x-0,4335, R^2=0,9879	50	0,261	375,84
36	Numune nokta 1	14.02.2007	18,6	879	y=41,120x-2,9182, R^2=0,9902	50	0,253	364,32
37	Numune nokta 2	15.02.2007	16,5	892	y=32,101x-0,6792, R^2=0,9957	50	0,256	368,64
38	Numune nokta 3	16.02.2007	14,4	900	y=42,012x-2,5806, R^2=0,9908	50	0,258	371,52
39	Numune nokta 4	17.02.2007	15,6	898	y=31,702x-0,6810, R^2=0,9947	50	0,257	370,08
40	Numune nokta 5	18.02.2007	14,5	903	y=32,152x-0,5664, R^2=0,9907	50	0,258	371,52
41	Numune nokta 1	14.03.2007	14,0	876	y=32,976x-0,7441, R^2=0,9964	50	0,255	367,20
42	Numune nokta 2	15.03.2007	5,0	892	y=32,101x-0,6873, R^2=0,9957	50	0,261	375,84
43	Numune nokta 3	16.03.2007	8,0	900	y=42,012x-2,6056, R^2=0,9908	50	0,261	375,84
44	Numune nokta 4	17.03.2007	18,4	900	y=31,702x-0,6795, R^2=0,9947	50	0,256	368,64
45	Numune nokta 5	18.03.2007	19,0	899	y=32,152x-0,5637, R^2=0,9907	50	0,256	368,64

Tablo 4.17. Yüksek hacimli hava örnekleyi kalibrasyon sonuçları devamı

Numue no	Numune yeri	Kalibrasyon tarihi	Kalibrasyon ortam sıcaklığı, ^0C	Kalibrasyon ortam baromatrik basıncı, mmHg	Kalibrasyon eğrisi	Y2, inch	Q_{std}, m^3/dak	Q_{std}, m^3/24 sa
46	Numune nokta 1	11.04.2007	24,9	882	y=33,897x-1,1964, R^2=0,9669	50	0,251	361,44
47	Numune nokta 2	12.04.2007	24,0	895	y=32,101x-0,6749, R^2=0,9957	50	0,253	364,32
48	Numune nokta 3	13.04.2007	20,3	902	y=42,012x-2,5608, R^2=0,9908	50	0,256	368,64
49	Numune nokta 4	14.04.2007	15,4	901	y=31,702x-0,6818, R^2=0,9947	50	0,258	371,52
50	Numune nokta 5	16.04.2007	18,0	899	y=32,152x-0,5641, R^2=0,9907	50	0,256	368,64
51	Numune nokta 1	06.05.2007	24,4	889	y=49,933x-4,5847, R^2=0,9894	50	0,252	362,88
52	Numune nokta 2	07.05.2007	25,4	901	y=32,101x-0,6753, R^2=0,9957	50	0,254	365,76
53	Numune nokta 3	08.05.2007	25,0	898	y=42,012x-2,5387, R^2=0,9908	50	0,253	364,32
54	Numune nokta 4	09.05.2007	24,8	897	y=31,702x-0,6746, R^2=0,9947	50	0,253	364,32
55	Numune nokta 5	10.05.2007	24,7	898	y=32,152x-0,5609, R^2=0,9907	50	0,253	364,32