

**POLİKLORLU BİFENİLLERİN ÖN ANALİZ  
İŞLEMLERİNDEN FRAKSİYONLARINA AYIRMA  
AŞAMASININ OPTİMİZASYONU**

**Gülcihan UZUN**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİKLORLU BİFENİLLERİN ÖN ANALİZ İŞLEMLERİNDEN  
FRAKSİYONLARINA AYIRMA AŞAMASININ OPTİMİZASYONU**

Gülcihan UZUN  
0000-0001-7911-709X

Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI  
0000-0002-7175-2942  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gülcihan UZUN tarafından hazırlanan “POLİKLORLU BİFENİLLERİN ÖN ANALİZ İŞLEMLERİNDEN FRAKSİYONLARINA AYIRMA AŞAMASININ OPTİMİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

- Başkan** : Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI İmza  
0000-0002-7175-2942  
Uludağ Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR İmza  
0000-0002-2544-9862  
Uludağ Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Aşkın BİRGÜL İmza  
0000-0002-7718-0340  
Bursa Teknik Üniversitesi,  
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**  
**20/05/2022**

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**20/05/2022**

**Gülcihan UZUN**

## TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI  
20/05/2022

Gülcihan UZUN  
20/05/2022

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### POLİKLORLU BİFENİLLERİN ÖN ANALİZ İŞLEMLERİNDEN FRAKSİYONLARINA AYIRMA AŞAMASININ OPTİMİZASYONU

**Gülcihan UZUN**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

Bu çalışmada; poliklorlu bifenillerin (PCB'lerin) ön analiz işlemlerinden fraksiyonlarına ayırma aşamasının optimizasyonu ve kullanılan silika çeşidi, miktarı, su oranı gibi parametrelerin PCB'lerin geri kazanım verimlerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Fraksiyonlarına ayırma işleminde kullanılan örnekler 2 mL olup 1 mL standart (4 ng/mL PCB) ve 1 mL hekzandan (HEX) oluşmaktadır. Temizleme kolonunda değişen miktarlarda silika jel ve silisik asit kullanılmıştır. Her bir silika türü için yapılan deneylerde %1 ve %15 arasında değişen beş farklı su oranıyla çalışılmıştır. Silika jel ile (1-3 g) 4 set; silisik asit ile (0,26-0,63 g) 4 set olmak üzere toplam 40 deney yapılmıştır. PCB#166'nın kontrol ettiği türler için geri kazanım değerleri hesaplanarak silika jel/silisik asit miktarı ve su oranı için en uygun değerler belirlenmeye çalışılmıştır. Silika jel kullanımında en yüksek geri kazanım (%70) 1 g silika jel kullanımıyla PCB#131 türünde elde edilmiştir. Silisik asit için en yüksek geri kazanım değeri (%81,5) ise 0,26 g silisik asit ile PCB#128 türü için bulunmuştur. Toplam 18 PCB türü için ortalama geri kazanım değerleri silika jel ve silisik asit için sırasıyla  $46 \pm 2,2$  ve  $50,44 \pm 1,76$ ' dir. Burada tür bazında yüksek geri kazanım değerleri elde edilirken ortalama değerlerin %100'e yakın çıkmadığı tespit edilmiştir. Kimyasalların ve suyun mevcut dozlarında/oranlarda kullanımıyla yeterince etkin bir şekilde fraksiyonlarına ayırma işleminin gerçekleştirilemediği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poliklorlu bifeniller, ön analiz işlemleri, fraksiyonlarına ayırma, silika jel, silisik asit, su oranı

**2022, vii + 60 sayfa.**

## ABSTRACT

MSc Thesis

### OPTIMIZATION OF FRACTIONATION AS PRE-ANALYSIS STEP OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS

**Gülcihan UZUN**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

**Supervisor:** Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

In this study; it was aimed to optimize the fractionation step of PCBs from the preliminary analysis processes and to determine the effects of parameters such as silica type, amount, water ratio used on the recovery efficiency of PCBs. The samples used in the fractionation process consist of 1 mL of standard (4 ng/mL PCB) and 1 mL of hexane. Varying amounts of silica gel and silicic acid were used in the cleaning column. Five different water ratios (1-15%) were used in the experiments for each silica type. 4 sets with silica gel (1-3 g); A total of 40 experiments were carried out with silicic acid (0.26-0.63 g) in 4 sets. By calculating the recovery values for the species controlled by PCB#166, the most appropriate values for silica gel/silicic acid amount and water ratio were tried to be determined. In the use of silica gel, the highest recovery value (70%) was found for PCB#131 type with 1 g silica gel, the highest recovery value for silica gel (81.5%) was found for PCB#128 type with 0.26 g silica gel. The mean recovery values for a total of 18 PCB types are  $46\pm 2.2\%$  and  $50.44\pm 1.76\%$  for silica gel and silicic acid, respectively. While high recovery values were obtained on the basis of species, it was determined that the average values didn't come close to 100%. It was concluded that the fractionation process couldn't be performed effectively enough with the use of chemicals and water at the available doses/ratio.

**Key words:** Polychlorinated biphenyls, preliminary analysis, fractionation, silica gel, silicic acid, water ratio

**2022, vii + 60 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren ve anlayışla yaklaşan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI'ya,

Tezimin konusunun belirlenmesinde ve içeriğinin oluşturulmasında tecrübe ve bilgilerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e,

Laboratuvar çalışmalarımda ve takıldığım her hususta yardım ve destekleri için Sayın Öğr. Gör. Dr. Ahmet Egemen SAKIN (BUÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi)'a,

Tez çalışmam için gerekli bilgileri edinmem konusunda yardımcı olan sevgili Öğr. Gör. Dr. Nuray ALTINÖLÇEK'e,

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışma sürecimde de yanımda olan, daima moral ve güç veren, sabır ve anlayışla bu süreci tamamlamam için en büyük desteği sağlayan canım annem Yasemin UZUN ve babam Rüştü UZUN'a teşekkür ederim.

Gülcihan UZUN  
20/05/2022



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Yarı Uçucu Organik Bileşikler.....	3
2.1.1.Yarı uçucu organik bileşiklerden PCB'lerin genel özellikleri.....	3
2.1.2. PCB'lerin çevresel etkileri.....	4
2.2. Silika Tanımı ve Üretimi/Eldesi.....	6
2.3. Silikanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.4. Silikanın Kullanım Alanları.....	11
2.5. PCB'lerin Ön Analiz İşlemlerinde Silika Kullanımı.....	12
2.5.1. Topraklardaki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları.....	13
2.5.2. Havada ve sudaki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları.....	14
2.5.3. Ağaç/ bitki/ hayvan gibi matrikslerdeki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları.....	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Kullanılan Malzemelerin ve Standardın Tanıtımı ve Özellikleri.....	20
3.1.1. Cam malzemeler.....	20
3.1.2. Silika jel ve silisik asit.....	20
3.1.3. Alümina.....	21
3.1.4. Sodyum sülfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	22
3.1.5. Cam yünü.....	22
3.1.6. Diğer kimyasallar.....	22
3.1.7. Standart.....	23
3.2. Ön Analiz İşleminin Aşamaları ve Akım Şemasının Oluşturulması.....	23
3.3. Temizleme Kolonunun Tanıtımı.....	25
3.4. Silika Jel ve Silisik Asitlerin Hazırlanması.....	26
3.4.1. Silika jel ve silisik asitin aktivasyonu.....	26
3.4.2. Silika jelin deaktivasyonu.....	27
3.4.3. Silisik asitin deaktivasyonu.....	27
3.5. Deneysel Kombinasyonlar.....	28
3.6. GC-ECD Analizleri.....	33
3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği.....	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Silika Jel ile Yapılan Çalışmalar.....	35
4.2. Silisik Asit ile Yapılan Çalışmalar.....	42
4.3. Silika Jel ve Silisik Asitin PCB Geri Kazanımındaki Etkilerinin Karşılaştırılması.....	48
5. SONUÇ.....	50
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	60

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
Å	Angstrom
±	Artı-eksi
dk	Dakika
g	Gram
H	Hidrojen
C	Karbon
kg	Kilogram
Cl	Klor
L	Litre
m	Metre
m <sup>2</sup>	Metrekare
m <sup>3</sup>	Metreküp
µL	Mikrolitre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ng	Nanogram
nm	Nanometre
pg	Pikogram
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm <sup>3</sup>	Santimetreküp
%	Yüzde
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
ÇOB	Çevre ve Orman Bakanlığı
DCM	Diklorometan
GC	Gaz kromatografisi
GBF	Güvenlik Bilgi Formu
HEX	Hekzan
MS	Kütle spektrometresi
ECD	Mikro-elektron yakalama dedektörü
OCP	Organoklorlu pestisit
PE	Petrol eteri
PCB	Poliklorlu bifenil
PCDD	Poliklorlu dibenzodioksin
PCDF	Poliklorlu dibenzofuran
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PUF	Poliüretan köpük
SVOC	Semi volatile organic compound
SPMD	Yarı geçirgen membran cihaz
YUOB	Yarı uçucu organik bileşik
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2. 1. PCB'lerin kimyasal yapısı .....	3
Şekil 2. 2. PCB bileşenleri .....	4
Şekil 2. 3. PCB biyoakümülyasyonu .....	6
Şekil 2. 4. Silika jel üretim aşamaları .....	7
Şekil 2. 5. Silika jelin geometrik yapısı .....	8
Şekil 2. 6. Silika jelin renk değişimi .....	9
Şekil 2. 7. Silika jelin çok tabakalı adsorpsiyonu .....	10
Şekil 2. 8. Silika jelin yüzeyinde bulunabilen silanol türleri .....	10
Şekil 3. 1. Ön analiz işlem basamakları.....	24
Şekil 3. 2. Fraksiyonlarına ayırma kolonu .....	25
Şekil 3. 3. Kolon temizleme aşaması .....	26
Şekil 3. 4. Fraksiyonlarına ayırma işlemi ve kullanılan cam kolonlar.....	29
Şekil 3. 5. Örnek ile işlem- fraksiyonlarına ayırma aşaması.....	30
Şekil 3. 6. Döner buharlaştırıcı ile hacim azaltma .....	31
Şekil 3. 7. Azot gazı ile hacim azaltma.....	32
Şekil 3. 8. Örneklerin viallere alınması.....	32
Şekil 3. 9. GC-ECD Agilent 7890A gaz kromatograf .....	33
Şekil 4. 1. Farklı su oranlarının ve 1 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi.....	36
Şekil 4. 2. Farklı su oranlarının ve 1,5 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi.....	37
Şekil 4. 3. Farklı su oranlarının ve 2 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi.....	38
Şekil 4. 4. Farklı su oranlarının ve 3 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi.....	39
Şekil 4. 5. Farklı silika jel miktarlarının ve su oranlarının ortalama PCB geri kazanım verimine etkisi .....	40
Şekil 4. 6. Farklı su oranlarının ve 0,26 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi .....	43
Şekil 4. 7. Farklı su oranlarının ve 0,3 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi .....	44
Şekil 4. 8. Farklı su oranlarının ve 0,39 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi .....	45
Şekil 4. 9. Farklı su oranlarının ve 0,63 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi .....	46
Şekil 4. 10. Farklı silisik asit miktarlarının ve su oranlarının ortalama PCB geri kazanım verimine etkisi .....	47
Şekil 4. 11. Silisik asit ve silika jel uygulamalarının ortalama PCB geri kazanım verimlerine etkileri .....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2. 1. YUOB fraksiyonlarına ayırma aşamasında silika kullanımları ve performansları.....	18
Çizelge 3. 1. Silika jelin özellikleri .....	20
Çizelge 3. 2. Silisik asitin özellikleri .....	21
Çizelge 3. 3. Sodyum sülfatın özellikleri.....	22
Çizelge 3. 4. Silika jelin deaktivasyonu için kullanılan saf su miktarları (µL).....	27
Çizelge 3. 5. Silika jelin miktarlarına karşılık gelen yükseklikler ve silisik asit miktarları .....	28
Çizelge 3. 6. Silisik asitin deaktivasyonu için kullanılan saf su miktarları (µL).....	28
Çizelge 3. 7. Silika jel ve silisik asit ile yapılan tüm deneyler.....	31

## 1. GİRİŞ

Atmosferde kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşup besin zinciri yoluyla toprak, su gibi ortamlarda taşınım sağlayan veya kaynağı alev geciktiriciler, kişisel bakım ürünleri, pestisit ve herbisitler, ısı transfer sıvıları, leke ve su iticiler gibi malzemeler olan organik bileşiklere yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) denir (Fuzzi ve diğerleri, 2006; Rüzgar ve Altun, 2016). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PCB), poliklorlu dibenzodioxinler (PCDD), poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF) ve organoklorlu pestisitler (OCP) başlıca YUOB'lere dendir.

Canlılar, YUOB bulunan havayı soluyarak veya YUOB içeren yüzeylere temas ederek bu bileşiklere maruz kalabilirler. Bebekler, YUOB kaplı yüzeylerdeki tozlara temas etmeleriyle veya yiyecekler yoluyla YUOB'leri vücutlarına alabilirler. Havadaki YUOB'lerin deri yoluyla da vücuda girebildiği yapılan araştırmalar sonucu belirlenmiştir (Mirmiroğlu, 2019; Roberts ve diğerleri, 2009). Ayrıca YUOB'ler havaya salındığında kokusuz oldukları için fark edilmezler ve havada asılı olan partiküllere tutunurlar. Binalarda kullanılan böcek öldürücülerde ve bunlara maruz kalan insanlarda da YUOB'lere rastlanmaktadır. Çeşitli sebeplerle ortaya çıkan YUOB'lerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri yıllarca devam etmektedir (Mirmiroğlu, 2019). Bu zararlı etkilere maruz kalmamak için YUOB'leri gidermek veya YUOB'lerle olan etkileşimleri en aza indirmek insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. YUOB'lerin ön analiz işlemleri ile konsantrasyonlarını belirleyip zararlı seviyelerde olup olmadığı tespit edilebilmektedir. Ön analiz işlemleri örnekleme, ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme prosedürü ve fraksiyonlarına ayırma aşamalarından oluşan kombine bir yöntemdir (Cotham ve Bidleman, 1995; Dickhut ve diğerleri, 2000; Odabaşı, Sofuoğlu, Vardar, Taşdemir ve Holsen, 1999; Taşdemir, 1997, 2012).

Fraksiyonlarına ayırma aşamasında örnekler, odaklanılan organik bileşiği güçlendirip zenginleştirmek, müdahale eden organik bileşiklerini elimine etmek ve YUOB'lerin faz ayrımını yapmak amacıyla cam temizleme kolonundan geçirilmektedir (Kıymet, 2009). Bazı araştırmacılar (Demirtepe ve diğerleri, 2019; Dömötörova ve diğerleri, 2012; Wyrzykowska ve diğerleri, 2007) bu amaçla  $AgNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$  gibi kimyasalları içeren kolonlar kullanırken bir kısmı da (Bozlaker, Muezzinoğlu ve Odabaşı, 2008;

Taşdemir ve Esen, 2007; Odabaşı ve diğerleri, 1999) silika, alümina ve sodyum içeren temizleme kolonlarından faydalanmıştır. Kolona yerleştirilen silika jel/silisik asit miktarı ve deaktivesinde kullanılan su oranları fraksiyonlarına ayırma işleminin etkin bir şekilde yapılabilmesinde önem taşıyan parametrelerdir.

Silika jel ve alümina yaygın şekilde kullanılan adsorbanlardır. Silika jelin adsorpsiyon gücü alüminadan daha düşüktür. Bu kimyasalların hedef bileşiklere olan uygunluğu adsorpsiyon kuvvetine bağlıdır (Anonim, 2001). Silisyumun doğal şekilde meydana gelen biyoyararlı formu silisik asittir (Exley, Guerriero ve Lopez, 2019). Silisik asitin polimerasyonu ile amorf veya kristal yapılar oluşur. Amorf yapılı olanlar silika jel olarak adlandırılır ve içeriğinde silanol ve siloksan grupları yer alır (Sulastri ve Kristianingrum, 2010). Silika jel yapısında barındırdığı nm boyutundaki gözenekleri sebebiyle geniş yüzey alanına sahip olan yüksek kapasiteli bir adsorbandır. Bu özelliği sayesinde YUOB'lerin fraksiyonlarına ayırma aşamasında başarıyla kullanılır (Anonim, 2001; Oruç, 2018; Demir ve Yalçın, 2014). Kolon içerisine konulan örnekteki PCB bileşiklerinin silika jel cidarlarında tutulmasına ve uygun solvent ilave edildiğinde bu bileşiklerin seçici olarak toplanmasına olanak sağlar (Anonim, 2001; United States Environmental Protection Agency [USEPA], 1984).

Literatürdeki veriler ışığında fraksiyonlarına ayırma aşamasında kullanılan kimyasalların çeşidinin, miktarının ve deaktivasyonda kullanılan su oranlarının PCB konsantrasyonlarının analitik ölçümlerinin doğruluğunda etkili olan parametreler oldukları ifade edilebilir. Örnek miktarı, solvent türü ve hacmi, herbir ön analiz aşamasının etkinliği vb. unsurların PCB geri kazanım verimlerini üzerinde etkili olan diğer parametreler olduğu dikkate alındığında her bir parametrenin etkisinin ayrı ayrı incelenmesi ön analiz aşamasının optimizasyonu için doğru bir yaklaşım olacaktır. Sunulan çalışmanın bu konudaki veri açığını gidermeye katkı koymasına amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, ön analiz işlemlerinden fraksiyonlarına ayırma aşamasının optimizasyonu için deneyler yapılmış, en uygun silika çeşidi, silika miktarı ve su oranı belirlenmeye çalışılmıştır.

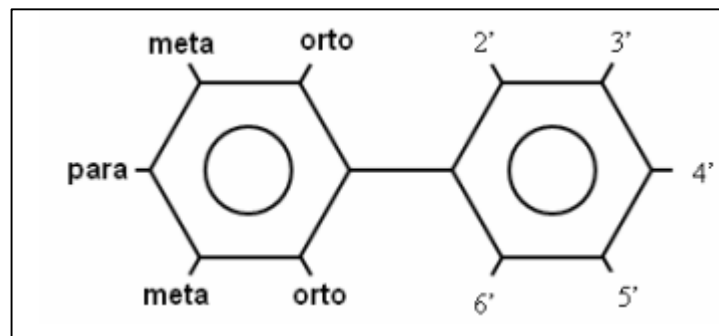
## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1.Yarı Uçucu Organik Bileşikler

Yapısında en az bir karbon (C) ve hidrojen (H) atomu bulunduran kimyasal bileşiklere organik bileşikler denir. Organik bileşikler uçucu organik bileşikler, yarı uçucu organik bileşikler ve uçucu olmayan organik bileşikler olarak üç gruba ayrılırlar. Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB) moleküler ağırlığı uçucu organik bileşiklere kıyasla daha yüksektir (Mirmiroğlu, 2019). Uçucu organik bileşikler, YUOB'lere göre daha uçucu özelliktedir. Bu nedenle, YUOB'ler daha yüksek kaynama noktasına sahiptir (Xu ve Zhang, 2011). YUOB'lerin normal şartlar altındaki buhar basınçları  $10^{-1}$  -  $10^{-7}$  mm Hg'dır. YUOB'ler atmosferik ortamda gaz veya partiküllere tutunmuş şekilde bulunurlar (Rüzgar ve Altun, 2016).

#### 2.1.1.Yarı uçucu organik bileşiklerden PCB'lerin genel özellikleri

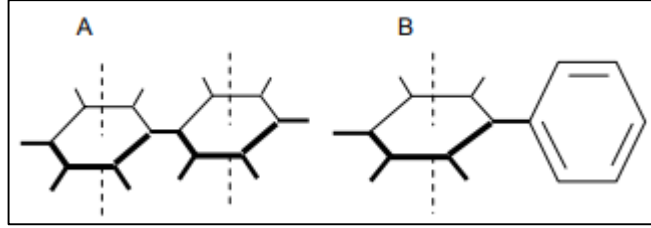
Poliklorlu bifeniller her biri altı karbon atomu içeren iki benzen halkasına tek bağla, iki ile on klor (Cl) atomunun farklı konumlarda bağlanmasıyla oluşmaktadır (Taşdemir, 2012). PCB'lerin kimyasal formülü  $C_{12}H_xCl_{10-x}$  şeklindedir (Taşdemir, 1997; Jones, Sanders, Wild, Burnett ve Johnston, 1992). PCB bileşiklerinin çoğu renksiz ve kokusuzdur (Cindoruk, 2007). Kimyasal yapıları Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. PCB'lerin kimyasal yapısı (Seyran ve Erişir, 2008)

PCB'ler Şekil 2.2'de gösterildiği gibi ortopozisyonuna bağlı klor (Cl) atomu bulunuyorsa planar, yoksa non-planar olarak adlandırılırlar. Bu özellik PCB'lerin biyolojik açıdan etkilerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Seyran ve Erişir, 2008).

Bağlanan klor sayısı arttıkça oluşacak yıkıma karşı bileşiğin direnci ve toksikliği artmaktadır (Cloete ve Celliers, 1999). Ayrıca PCB'lerin viskoz özelliği de klor sayısı ile doğru orantılıdır. Örnek olarak PCB'lerin çoklu izomerlerinden biri olan Aroclor verilebilir. Yüksek klor miktarına sahip Aroclor 1260, yapışkan reçine kıvamına sahiptir (Cindoruk, 2007).



**Şekil 2. 2.** PCB bileşenleri A) Planar B) Non-planar (Seyran ve Erişir, 2008)

PCB'ler kararlı ve lipofilik özellikte oldukları için besin zincirinde birikerek çevre ve insan sağlığına zarar vermektedirler (Seyran ve Erişir, 2008; Lilienthal ve diğerleri, 2000). Endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılan PCB'ler, yüksek dielektrik değerlerine, düşük çözünürlük ve buhar basıncına sahiptirler. Genellikle yağlarda iyi çözünürler. Kararlı yapıda oldukları için kolay parçalanmazlar (Cindoruk, 2007).

Su ortamındaki PCB kaynakları karbonsuz kağıt imalatı, kağıt üretim fabrikalarından yapılan deşarjlar, transformatörlerdeki sıvıların açığa çıkması, içme sularının klorlanması olarak gösterilebilir (Cindoruk, 2007; Erickson, 1997; Taşdemir, 1997). Hava ortamındaki PCB kaynakları olarak, su ve topraktaki PCB'lerin havaya geçişi, çöp depolama alanlarından çıkan metan gazı, çamur kurutma yatakları sıralanmaktadır (Biterna ve Voutsas, 2005; Cindoruk, 2007; Taşdemir, 1997). Ayrıca yalıtım ürünleri, yapıştırıcılar, motor yağları, matbaada kullanılan mürekkepler, yağlı boya gibi malzemeler de PCB kaynaklarıdır (Carpenter, 1998; Cindoruk, 2007).

### 2.1.2. PCB'lerin çevresel etkileri

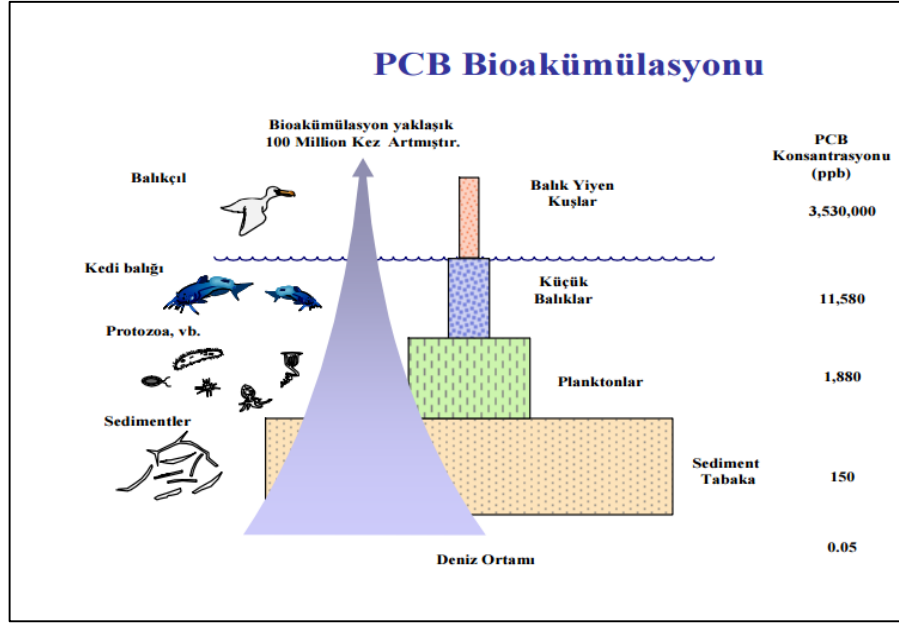
Doğada parçalanmaya karşı dirençli olan PCB ve türevleri, biyolojik olarak bünyede kolaylıkla birikim gösterebilmektedir (McConnell, Bidleman, Cotham ve Walla, 1998). Yasaklanmış olmasına rağmen deniz canlılarına ve kuşlara zararlı etki yapacak miktarda



biyotada mevcuttur (Erickson, 1997; Jones ve diğeri, 1992; Manodori ve diğeri, 2006). PCB içeren ürünlerin deniz, göl gibi ortamlara boşaltılmaları sonucunda PCB'ler balık vb. deniz canlılarının bünyesinde birikip, bu balıkların tüketilmesi ile yağ dokularında PCB birikimi olmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı [ÇOB], 2009). 2005 yılında yapılan bir araştırmada Maraş'ta bulunan baraj gölündeki balık türlerinde PCB'lerin saptanması durumunun ciddiyetini ortaya koymaktadır (Erdoğan, Covaci ve Schepens, 2005).

PCB'ler ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. PAH'larda olduğu gibi PCB'lerde kirlenmiş içme suları, sebze ve meyvelerin tüketilmesi ve solunum ile vücuda alınmaktadır. PCB'lerin vücuda alınmalarının ana kaynakları olarak balık tüketimi, yağlı beslenme, süt ve ürünleri sayılmaktadır. Vücuda alınma ağız, deri ile temas ve solunum yoluyla yapılmaktadır (ÇOB, 2009). Vücuda alındığında ilk kan, karaciğer ve kaslarda görülen PCB'ler, hemen atılmazlarsa yağ dokularında birikebilmektedir. Bu durum böbrek ve karaciğerlerde ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Ayrıca PCB'ler sinir ve immün sistemine zarar vermekte ve prematüre doğum, düşük, gelişim bozukluğu ve çeşitli kanserlerin ortaya çıkmasında rol oynamaktadır (Cindoruk, 2007). PCB'lerin sinir sistemine olan zararları non-planar bileşikler tarafından gerçekleştirilmektedir (Carpenter, Stoner ve Lawrence, 1996). Planar bileşiklerinde toksik zararlarına rastlanan çalışmalar bulunmaktadır (Bushnell ve Rice, 1999; Eriksson ve Fredriksson, 1998).

PCB içeren trafoların bakım işlerinin olduğu yerlerde, atık depolama tesislerinde ve elektrik tesisatlarında çalışanların PCB'ye daha fazla maruz olduğu ortaya konmuştur. Bu çalışanlarda yapılan araştırmalarda PCB'lerin sebep olduğu gastrointestinal hastalıklara, kan değerlerinde farklılıklara ve ruhsal bozukluklara sebep olduğu belirlenmiştir (ÇOB, 2009).



**Şekil 2. 3.** PCB biyoakümülyasyonu (ÇOB, 2009)

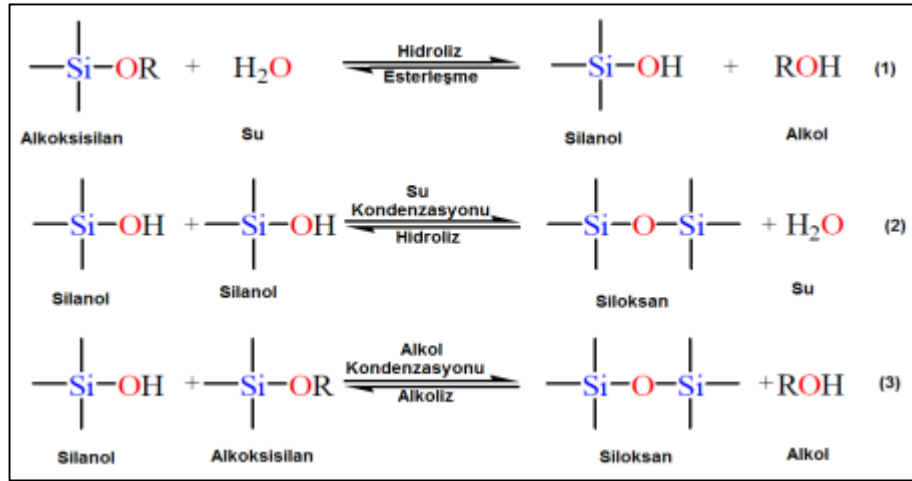
Yaygın üretimleri ve kullanımları nedeniyle PCB'ler doğada her fazda bulunduğu bilinmektedir (Backe, Cousins ve Larsson, 2004). Bu kirleticiler en etkili taşınım ortamı olan atmosferde uzun mesafelere taşınıp yüzeysel sulara veya karasal ortama ıslak ve kuru çökme ile çökelmektedirler (Backe ve diğerleri, 2004; Cindoruk, 2007). Su yüzeyine temas eden PCB'ler absorpsiyona uğrayarak su ortamına geçmektedirler (Cindoruk, 2007). PCB'lerin yağda çözünlükleri çok yüksek olduğu için su ortamındaki deniz canlılarının yağ dokularında birikmekte ve besin zinciri boyunca taşınım göstermektedirler (ÇOB, 2009).

## 2.2. Silika Tanımı ve Üretimi/Eldesi

Silika jelin bazı araştırmacılara göre 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından, bazılarına göre de 1914 yıllarında Walter A. Patrick tarafından keşfedildiği düşünülmektedir (Örs, 2019; Scott, Odlyha ve Simpson, 1993).

Silika jel, yüzeyde rastgele dizilmiş silanol grupları ve iç kısımda bulunan siloksan gruplarından oluşan inorganik polimerdir. Amorf yapılıdır. Sodyum silikattan üretilmektedir (Örs, 2019).

Silika jel, birbirini takip eden üç aşamalı reaksiyonlar sonucu elde edilmektedir. Alkoksisilan hidrolizi birinci aşamayı oluşturmaktadır. Alkoksisilan hidrolizi aşaması katalizöre, oluşan reaksiyonun hızı ise pH ile su-alkoksit oranına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu ilk aşamada alkoksisilanlar yerine suda çözünür organik çözücüler tercih edilmektedir. Silanol grubunun kendisiyle veya alkoksitler ile yaptığı kondenzasyon tepkimesi ikinci aşamayı oluşturmaktadır. Su ve alkol çıkışı sonucu kuvvetli siloksan bağı (Si-O-Si) oluşumu üçüncü aşamada gerçekleşmektedir. Siloksan bağları arttıkça oluşan siloksan kümelerinde gerçekleşen kondenzasyon tepkimeleri ile silika jelin ağ yapısı oluşmakta ve bu üretim aşamaları Şekil 2.4'te gösterilmektedir. (Demir, 2017; Örs. 2019).



**Şekil 2. 4.** Silika jel üretim aşamaları (Demir, 2017)

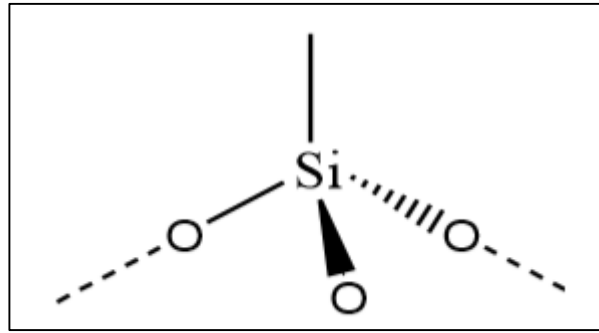
İki aşamadan oluşan asit-baz katalizörü silika jel üretiminde kullanıldığında; silika jel içindeki gözenek dağılımının daha yoğun olduğu ve yapıdaki çarpaz bağların çoğaldığı gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur (Demir, 2017).

Silika jel eldesi şimdilerde Patrick prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde 700°C sıcaklık ile temizleme işleminden geçmiş kum sodyum karbonat muamele ettirilip silikat oluşumu sağlanmaktadır. Silisik asit, hidroklorik asit ve sodyum silikatın reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Silisik asitten su çıkması ile ilerleyen işlemler sonucunda polimerik silisik asit oluşumu gözlenmektedir. Bu işlemin devam etmesiyle polimerler büyüyüp kümeleşmeyi oluşturması sonucu jelleşme başlamaktadır. Jel dinlendirildikten

sonra yıkanıp kurutulularak öğütüm işlemi gerçekleştirilmektedir. Jelleşme esnasındaki çözeltinin pH'ı, yıkanma ve öğütülme aşamalarındaki ortam şartları vb. durumlar oluşan silika jelin fiziksel özelliklerini etkilemektedir (İler, 1979; İmamoğlu, 2003; Özçelik, 2010; Scott, 1993).

### 2.3. Silikanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Silika jel, stokiyometrik olarak  $\text{SiO}_2$  formülünde, tetrahedral yapıda olduklarında  $\text{SiO}_4$  formülündedir. Sodyum silikattan üretilen silika jel, silikanın gözenekli ve granül formudur (Uluçay, 2013). Silika jel Şekil 2.5'te yer verilen geometrik yapıya sahiptir.



Şekil 2. 5. Silika jelin geometrik yapısı (Örs, 2019)

İç yapısında mikro gözeneklerden, birbirleri arasında ise kılcal ağ sisteminden oluşan silika jel, silisyum dioksitin amorf şeklidir. Sert yapılıdır (Yüksel, 2005). Aynı zamanda geniş yüzey alanına sahiptir (Ng ve diğerleri, 2001; Chua, Ng, Chakraborty, Oo ve Othman, 2002). Silika jel  $550-720 \text{ m}^2/\text{g}$  özgül yüzey alanına,  $0,7-7,5 \text{ nm}$  gözenek büyüklüğüne ve  $0,3-0,6 \text{ mL/g}$  gözenek hacmine sahiptir. Silika jel toksik bir etki göstermemekte ve suda çözünmemektedir (Örs, 2019). Ticari amaçla kullanılan ve mezogözenek yapısına sahip olan silikal jel sorbent malzemeleri yirmi angstromdan ( $\text{Å}$ ) büyük gözeneklere sahiptir (Yang, 2003).

Silika jel, yüzey çalışmaları ile ilgili en çok yararlanılan substrattır. Analizinin kolay olması, ticarete ilk olarak kullanılması, özgül yüzey alanına sahip olması silika jele karşı olan ilgiyi arttırmıştır (Buszewski, Gorna, Ligor M. ve Ligor T. 1998).

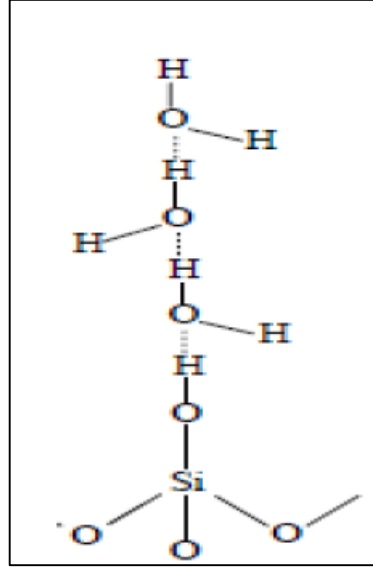
Silika jelin avantajları olarak şişmeme kabiliyetini, yüksek termal kararlılığını, organik çözücülere karşı gösterdiği büyük direncini ve kütle değişim karakteristiklerini sıralarken, dezavantaj olarak düşük seçiciliğe sahip olduğunu söylemek mümkündür (Çelik, 2011). Ancak temel geometriyi ve mekanik gücü bozmayan yüzey modifikasyonu ile silika jelin seçiciliğini arttırmak mümkündür (Örs, 2019).

Silika jel, çoğunlukla beyaz renktedir. Nem ve gaz moleküllerini gözenekleri, kılcal yoğunlaşma ve fiziksel adsorpsiyon sayesinde kendine çekerek tutmaktadır. Kobalt klorür emerek oluşan mavi renkli silika jel, eğer bünyesine nem alırsa Şekil 2.6'daki gibi rengi sırasıyla pembe ve beyaz renk olmaktadır (Örs, 2019).



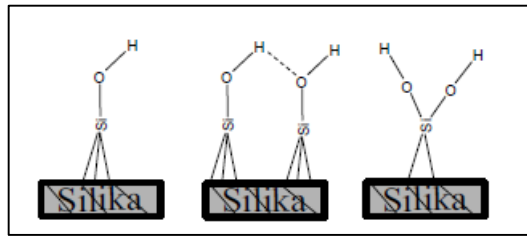
**Şekil 2. 6.** Silika jelin renk değişimi (Örs, 2019)

Su adsorplama kabiliyeti yüksek olan silika jele, suyun absorpsiyonu çok tabakalı adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir (Şekil 2.7). Zayıf bir şekilde alt tabakalara tutunan su, silika jelden 120° C sıcaklıkta koparken, ilk tabakadaki su 150-200 °C de kopmaktadır (Biernat, Konieczka, Tarbet, Bradshaw ve Izatt, 1994; Mottola, 1993).



**Şekil 2. 7.** Silika jelin çok tabakalı adsorpsiyonu (Çelik, 2011)

Yapısında silisyum (Si) ve oksijen (O) bulunan silika jelin yüzeyinde üç farklı silanol grubu yerleşebilmektedir (Şekil 2.8). Bunlardan biri –H bağı ile kendi aralarında bağlanan, köprü silanoller de denilen visinal silanol grubudur. İkinci tür olan geminal silanol, iki tane hidroksil grubunun silisyum atomuna bağlanmasıyla ortaya çıkmaktadır. Üçüncü türe ise izole edilmiş silanol veya serbest silanol grupları denmektedir (Örs, 2019). Bu türlerin büyükten küçüğe olarak asitlik sıralaması serbest silanol, geminal silanol, visinal silanol şeklindedir (Kaymaz, 2014).



**Şekil 2. 8.** Silika jelin yüzeyinde bulunabilen silanol türleri (Kaymaz, 2014)

Silanol grupları, silika jelin polarite, asit-baz gibi özelliklerinin yanı sıra yüzey özelliklerini belirlemektedir. pH değerinin çok yüksek veya çok düşük olması durumu silika jelin parçalanmasına neden olmaktadır (Örs, 2019).

## 2.4. Silikanın Kullanım Alanları

Yaşamımızda tükettiğimiz ürünlerin, deri eşyaların, boyaların ve nem sebebiyle bozulacak tüm materyallerin kuru kalmasını sağlamak için silika jel kullanılmaktadır. Aynı zamanda silika jel, II. Dünya Savaşı döneminde hastaları tedavilerde kullanılan penisilini kurutmak için ve gaz maskelerinde kirleticileri adsorbe etmesi amacıyla kullanılmaktadır (Örs, 2019).

Adsorplama özelliği kuvvetli olan silika jel nigrogliserin, asit, baz gibi tehikeli ürünlerin üretiminde, nakliyesinde, katalizörlerin eldesinde kullanılmaktadır (Taşçıoğlu, 1992). Ayrıca silika jel sabit faz olarak katalitik çalışmalarda, kromatografide ve iyon değiştirici reaksiyonlarda kullanılmaktadır (Çelik, 2011)

Havadaki nemi adsorbe eden maddelere desikant maddeler denmektedir. Yüzde kırk oranında su tutma kapasitesine sahip oldukları ve rejenere edilme sıcaklıkları zeolitlerden daha düşük olduğu için günümüzde en yaygın kullanılan desikant madde silika jeldir (Yang, 2003).

Silika jel herhangi toksik etki göstermedikleri için deri ürünler, gıda, elektronik alet, ilaç gibi ürünlerin kuru tutularak bozulmalarını engellemekte kullanılmaktadır (Örs, 2019).

Volkanik ve hidrotermal sistemlerde, içeriğinde koloidal silika içeren akışkan maddenin yeryüzüne çıkarak oluşturduğu kayaca amorf silika denmektedir (Davraz ve Gündüz, 2003). Amorf silika da silika jel gibi adsorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda nanomateryallere destek maddesi ve ultrafiltrasyon membran sentezi amacıyla kullanılmaktadır (Roque-Malherbe, 2007).

YUOB'lerden PCB'lerin topraklardaki ve havadaki konsantrasyonlarının analizi için Kanada Atmosferik Çevre Servisi ve Minnesota Üniversitesi tarafından geliştirilen ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme ve fraksiyonlarına ayırma işlemini içeren kombine yöntem kullanılmaktadır (Cotham ve Bidleman, 1995; Dickhut ve diğerleri, 2000; Odabaşı ve diğerleri, 1999; Taşdemir, 1997, 2012). Fraksiyonlarına ayırma aşaması alınan örneklerdeki YUOB'lerin ayrı ayrı toplanıp konsantrasyonlarının analiz edilmesini

sağladığı için tercih edilmektedir. İçerisinde silika/silisik asit, alümina ve sodyum sülfat bulunan temizleme kolonu fraksiyonlarına ayırma aşamasında solvent değişimi amacıyla kullanılmaktadır (Taşdemir, 2012). Kolonda polar olmayan organik bileşikteki orta derece polar olan örnek moleküllerini tutmak için silika/silisik asit tutucu madde olarak kullanılmaktadır (Kander, 2014).

## **2.5. PCB'lerin Ön Analiz İşlemlerinde Silika Kullanımı**

YUOB'lerin ön analiz işlemlerinden fraksiyonlarına ayırma aşaması faz ayırımının gerçekleştiği aşamadır. Örnekte bulunan YUOB'lerin PAH, PCB, OCP gibi ayrı ayrı toplanmasını ve konsantrasyonlarının belirlenmesini sağlamakta ve bu sayede analizlerinin kolaylıkla yapılmasına zemin oluşturmaktadır.

Fraksiyonlarına ayırmada cam temizleme kolonu kullanılmaktadır. Kolona yerleştirilen silika jel/silisik asit miktarı ve deaktivesinde kullanılan su oranları önem verilmesi gereken parametrelerdir.

Silika jel ve alümina en yaygın şekilde kullanılan adsorbanlardır. Silika jelin adsorpsiyon gücü alüminadan daha düşüktür. Bu kimyasalların hedef bileşiklere olan uygunluğu adsorpsiyon kuvvetine bağlı olmaktadır (Anonim, 2001).

Silika jel zayıf asidik özelliklere sahip amorf silika olarak bilinmektedir. Kullanılmadan önce 105° C'de etüvde bir gece bekletilerek aktivasyonu yapılmaktadır. Deaktivasyonunda en yaygın tercih edilen su oranı %3-5 arasındadır, bunun sebebi tamamen aktifleşmiş olan silikanın tersinir olmayan adsorpsiyon yapmasıdır. Tersinir olmayan adsorpsiyon oluştuğunda kimyasal bir bağlanma meydana gelmekte ve hiçbir değişkenle eski haline dönmesi mümkün olmamaktadır. (Anonim, 2001). %10 su oranını aşan silika jel, devre dışı kalıp işlevini yerine getirememesi gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir (Anonim, 1996). Adsorban madde olan silika jel YUOB'lerin numunedan temizlenerek ayrılmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Oruç, 2018).

Silika jel, kimyasal olarak farklı polariteye sahip elektromanyetik girişim yapan bileşiklerden örneklerin ayrılması amacıyla kolon kromatografisinde yaygın olarak



kullanılmaktadır. Standart kolon kromatografisinde fazla miktarda silika jel adsorbantı tercih edilmesinin nedeni daha fazla temizleme kapasitesine sahip olmaktır. Temizleme kapasitesiyle ilgili temel nokta, 1 g emici maddenin 10-30 mg arasında olan etkileşimini enterferansların emici madde kalıcılığına bağlı olarak ortadan kaldırmasıdır. Bu sebeple örneklerden daha fazla derecede etkileşim sergileyenler standart kolon tekniği kullanılarak temizlenmelidir (Anonim, 1996).

### **2.5.1. Topraklardaki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları**

Dömötörova ve diğerleri (2012) Slovakya’da seçilen beş bölge toprağında PCB, PCDD ve PCDF konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Örnekleme ekili bölge topraklarında 0-20 cm, diğer alanlarda 0-10 cm aralığında yapılmıştır. Toplanan örnekler kurutulup toz haline getirilmiş ve sonrasında elekten geçirilmiştir. Ekstrat konsantre hale getirildikten sonra oluşan tortular silika üzerinde 1,5 g %3,3 AgNO<sub>3</sub>, 1,5 g modifiye edilmiş silika jel, 4 g %44 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ silika, 2 g susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile doldurulmuş cam kolondan geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Gaz kromatograf- kütle spektrometresinde analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak toplanan tüm toprak örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının orantılı ve iyi bir korelasyona sahip olduğu görülmüştür. Bu durum bölgelerin muhtemelen aynı PCB karışımıyla kontamine olduğunu göstermektedir (Dömötörova ve diğerleri, 2012).

Dönmez (2012), Kocaeli’nin kırsal ve kentsel kesiminde bulunan topraklarda seksen üç PCB türünün ölçümünü içeren bir çalışma ortaya koymuştur. Çalışmada toprak numunelerinin alınması ve analize hazırlanması, ultrasonik ekstraksiyon, sodyum sülfat ile su alma, solvent değişimi, azot gazı ile hacim azaltma işlemlerinden sonra fraksiyonlarına ayırma aşamasına geçilmektedir. Çözeltilerdeki safsızlıkları uzaklaştırmada kullanılan temizleme kolonuna alt kısımdan üste doğru aktive edilmiş 3 g silika (ağırlığın %3’ü olan yaklaşık 100 µL saf su ile deaktive edilmiş), 2 g alümina ve 3 g civarında sodyum sülfat yerleştirilmiştir. GC/MS ile yapılan ölçüm sonucunda her konumda ortalama 177,16 ng/kg dioksin benzerlerine rastlanmıştır. Bu türler insan sağlığı açısından çok büyük tehlike arz etmekte ve gerekli önemlerin alınması gerektiğini ortaya koymaktadır (Dönmez, 2012).

Tandoğan (2019) tarafından Bursa ilinin beş farklı bölgesinden alınan toprak örneklerinde PCB türlerinin konsantrasyonları belirlenmeye çalışılmıştır. Fraksiyonlarına ayırma aşamasında kullanılan cam kolonda 3 g silisik asit, 2 g alümina ve 1 g sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) yer almaktadır. Yapılan bu çalışmada PCB geri kazanım verimleri %20-%95 aralığında tespit edilmiştir (Tandoğan, 2019).

### **2.5.2. Havada ve sudaki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları**

Demirtepe ve diğerlerinin (2019) yaptığı çalışmada iç mekan ortamındaki YUOB'lerin konsantrasyonları, dağılımları ve kaynakları hakkında bilgi sağlamak amaçlanmıştır. Örnekleme Mart- Nisan 2015 aralığındaki dönemde Doğu Slovakya'daki altmış evden toplanarak yapılmıştır. ocuk odalarındaki hava ve zemindeki tozlardan örnekler alınıp analizleri yapılmıştır. Kaba partikülleri uzaklaştırmak için ekstraksiyondan önce tozlar elekten geçirilmiştir. Yaklaşık olarak 100 mg toz ekstraksiyon işleminde kullanılmıştır. Daha sonra toz örnekleri, içerisinde sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ile modifiye edilmiş 5 g silika jel bulunan kolonlardan geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. YUOB'ler için geri kazanım değerlerinin %70-%120 civarında olduğu tespit edilmiştir. (Demirtepe ve diğerleri, 2019).

etin, Yatkın, Bayram ve Odabaşı (2007) tarafından İzmir'in Aliağa sanayi bölgesindeki atmosferik ortamda PCB ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışmadaki fraksiyonlarına ayırma adımında kullanılan cam kolonda ağırlılığının %4,5'i kadar saf su ile deaktive edilmiş 3 g silisik asit kullanılmıştır. PCB'lerin ortalama geri kazanım verimleri genellikle %85'ten büyük olup, %69±15 (PCB#18) ile %115±5 (PCB#49) aralığında değişmektedir (etin, Yatkın, Bayram ve Odabaşı, 2007).

Simic, Mendas ve Pehnec'in (2020) yaptığı çalışmanın örnekleme alanı Hırvatistan'ın başkenti Zagreb'in orta düzeyde trafik yoğunluğuna sahip yerleşim bölgesinden seçilmiştir. Mayıs 2018- Nisan 2019 tarihli zaman aralığı içerisindeki ıslak ve kuru çökeltme örnekleri toplanmıştır. Toplanan numuneler 4° C karanlıkta kullanılabilecek kadar saklanmıştır. Silika sorbent madde olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak silikayı sorbent olarak kullanan prosedürün PCB'lerin birikimini sağlamada verimli olduğu vurgulanmış

ve PCB geri kazanımlarının %79-%91 aralığında çıktığı vurgulanmıştır (Simic, Mendas ve Pehnec, 2020).

Çelikten (2013) İstanbul'da yaptığı araştırmasında, Yıldız Teknik Üniversitesi Beşiktaş Kampüsü, Davutpaşa Kampüsü ve Fenertepe'deki atmosferik PCB ölçümünü ve dağılımlarını incelemiştir. Örnekler alınıp haritada örnekleme noktaları belirlendikten sonra filtre ve poliüretan köpüğe ekstraksiyon ve temizleme işlemi uygulanmaktadır. Silika kolon ve alümina kolon olarak farklı kolonlarda yapılan temizleme işleminde silika kolon lipidler ve doymamış bileşikler uzaklaştıran kolon olarak kullanılmıştır. Örnekler yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf (HRGC) ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresinde (HRMS) analiz edilmiştir. Davutpaşa Kampüsü'ne yakın olan döküm ve metal fabrikalarının kampüsteki hava kalitesini kötü yönde etkileyerek PCB'lerin artmasına sebep olduğu ve Zeytinburnu'ndaki tekstil fabrikasında çıkan yangınında Davutpaşa Kampüsü'ndeki PCB artışına sebep olduğu sonucuna varılmıştır (Çelikten, 2013).

Dumanoğlu, Odabaşı ve Gaga (2015), Kütahya şehrinin havasındaki PCB türlerinin ölçümlerini ve taşınımalarını çalışma kapsamında araştırmışlardır. Dış hava örnekleme yapıldıktan sonra analizi yapılan örnekler fraksiyonlarına ayırma aşamasında %4,5 oranında su ile deaktive edilen 3 g silisik asit, %6 oranında deaktive edilen 2 g alümina ve sodyum sülfat içeren kolondan geçirilmiştir. Kış mevsimindeki PCB miktarı 19,6-675,1 pg/m<sup>3</sup> olarak tespit edilirken, yaz mevsimindeki PCB miktarı 32- 230 pg/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir (Dumanoğlu, Odabaşı ve Gaga, 2015).

Barakat, Khairy ve Aukaily (2013) yaptıkları çalışmada Mısır'daki Karun Gölü'nün 34 farklı noktasından alınan tortu örneklerinde PCB konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Örnekleme noktaları ekili arazileri sulamadan gelen suları ve kanalizasyon drenaj sularını kapsayacak alanlardan seçilmiştir. Örnek hazırlama ve ekstraksiyon aşamasından sonra örnekler 20 g silika jel (ağırlıkça %5'i kadar saf su ile deaktive edilmiş), 10 g alümina (ağırlıkça %1'i kadar saf su ile deaktive edilmiş) ve 1 g sodyum sülfat içeren cam temizleme kolonundan geçirilmiştir. Kolondan geçirilen örnekler gaz kromatografisinde

analiz edilmiştir. Sonuç olarak, %83,5 - %108 aralığında değişen PCB geri kazanım verimleri elde edilmiştir (Barakat, Khairy ve Aukaily, 2013).

Zhang, Hong, Zhou, Huang ve Yu (2003) Çin'in güneydoğusunda bulunan Minjiang Nehri'nden alınan yüzeysel su ve tortu örneklerindeki kalıcı organik kirleticilerin konsantrasyonları değerlendirilmiştir. Alınan örneklere ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra silika jel içeren cam kolondan geçirilip fraksiyonlarına ayrılmıştır. Kolonlardan toplanan numunelerin GC/MS ile analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda 203,9 – 2473 ng/L aralığında çıkan PCB konsantrasyonları nedeniyle PCB'lerin Minjiang Nehri için büyük sorun olduğu ortaya konmuştur. Yüzeysel suyunun aşırı derecede kirlenmesi su ortamı ve insan sağlığı açısından büyük risk oluşturmaktadır (Zhang, Hong, Zhou, Huang ve Yu, 2003).

Karacık, Okay, Henkelmann, Pfister ve Schramm (2013) tarafından yapılan çalışmada PCB'lerin sudaki konsantrasyonları incelenmiştir. Örnekler Mart- Nisan 2009 tarihleri arasında İstanbul Boğazı'nın beş farklı noktasından alınmıştır. Örnek alınan derinlik 1-5 m aralığındadır. Alınan örnekler analiz edilene kadar yaklaşık -20° C'de dondurularak saklanmıştır. Analiz işlemlerinde yarı geçirgen membran cihazlar (SPMDs) kullanılmıştır. Örnekler aşağıdan yukarıya doğru dizilmiş 10 g silika, 5 g alümina ve 5 g sodyum sülfat içeren cam kolondan geçirilmiş olup PCB'lerin hesaplanan geri kazanım değerleri %30-%90 aralığındadır (Karacık, Okay, Henkelmann, Pfister ve Schramm, 2013).

### **2.5.3. Ağaç/ bitki/ hayvan gibi matrikslerdeki YUOB analizlerinde silika/silisik asit kullanım uygulamaları**

Wyrzykowska ve diğerlerinin (2007) yaptığı çalışmada Polonya'da sanayileşmenin ve nüfusun yoğun olduğu alanlardaki çam iğneleri ve topraklardan örnekler alınmıştır. Labotaruvara getirilen çam iğneleri ortalama 3 cm boyunda kesilmiş parçalara ayrıldıktan sonra analize kadar 20° C'de saklanmıştır. Toplanan toprak örnekleri dondurularak kurutulmuş ve elekten geçirilmiştir. Ekstratlara çok katmanlı silika jel temizliği uygulanmıştır. Ön temizleme, özütün birkaç silika jel katmanı içeren kolondan geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kolon silika jel (50 µL saf su ile deaktive edilmiş) (0,8

g), %2 KOH-silika jel (3 g), silika jel (0,8 g), %44 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – silika jel (4 g), %22 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – silika jel (4 g), silika jel (0,8 g), %10 AgNO<sub>3</sub> – silika jel (8 g) ve susuz sodyum sülfat (5 g) katmanlarından oluşmuştur. Analiz sonuçlarına göre çam iğnelerindeki PCB konsantrasyonları 2,7–50 ng/g yaş aralığında olarak belirlenmiştir. PCB'lerin izlenebilmesi için çam iğneleri uygun maliyetli ve kolay toplanabilir matrisler olarak belirlenmiştir (Wyrzykowska ve diğerleri, 2007).

Klanova ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada çam iğnelerinin uzun vadeli atmosferik kirlenmeleri belirlemede bir materyal olup olmadığı araştırılmıştır. Senede bir defa toplanılan çam iğneleri ile yedi günde bir toplanılan yüksek hacimli hava örnekleri ve yirmi sekiz günlük aralıklarla entegre edilen pasif hava örnekleri kıyaslanmıştır. Örneklerin ekstraksiyon işleminden sonra hacimleri azaltılıp, silika jel kolonu ile fraksiyonlarına ayrılma işlemi yapılmıştır. Çam iğnelere, ek olarak jel geçirgenlik kromatografisi ile temizleme işlemi uygulanmıştır. Analizde elde edilen en önemli sonuç, uzun vadede çam iğnelerinin incelenmesinin PAH, PCB, OCP vb. kirlilik belirlenmesi açısından, yüksek hacimli hava izlemesiyle çok benzer bilgiler vermesi olmuştur (Klanova ve diğerleri, 2009).

Chen, Zhao, Gao, Henkelmann ve Schramm (2006) tarafından yapılan çalışmada Çin'in Dalian kentinden alınan çam iğneleri örneklerindeki PCB, PCDD ve PCDF konsantrasyonları araştırılmıştır. Örnekler Dalian kentinin farklı özelliklere sahip 16 alanında seçilmiştir. Örnekler yerden yaklaşık 3 ila 5 m yükseklikteki çam dallarından tek kullanımlık eldivenler ile alınmıştır. Numunelere çalkalama ve çalkalama ile birlikte ultrasonikasyon olarak iki tip ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Numuneler ilk olarak silika, asidik silika ve sodyum sülfat içeren sandviç denilen kolondan, daha sonra alümina kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Analiz sonucuna göre, Dalian kentinden alınan çam iğneleri örneklerindeki PCB seviyelerinin 4389±1575 ng/kg (kuru), PCDD ve PCDF seviyelerinin toplam 127±40 ng/kg (kuru) olduğu ve bu seviyelerin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Chen, Zhao, Gao, Henkelmann ve Schramm, 2006).

**Çizelge 2. 1.** YUOB fraksiyonlarına ayırma aşamasında silika kullanımları ve performansları

Matriks	İncelenen Kirlenici	Kullanılan Silikanın Markası/Adı	Kullanılan Miktar (g)	Su Oranı (%)	Geri Kazanım Değeri (%)	Referans
Toprak	PCB	Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate/Silisik asit	3	3	%19-%78	Taşdemir, 2012
Toprak		Silisik asit	3	3	%50-%100	Erkul ve Şanlı, 2021
Toprak		Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate/Silisik asit	3	3	%20-%95	Tandoğan, 2019
Hava		Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate/ Silisik asit	3	3	%50±10 %99±29	Cindoruk, 2007
Hava		Phenomenex/ Silika	1	6*	%79-%91	Simic, Mendas ve Pehnec, 2020
Su		Silika jel	20	5	%83,5- %108	Barakat, Khairy ve Aukaily, 2013
Su		Silika	10	3	%30-%90	Karacık, Okay, Henkelman, Pfister ve Schramm, 2013
Çam İğneleri		Silika	3	3	%50- %120	Cindoruk, Sakin ve Taşdemir, 2020

\*: mL birimindedir.

YUOB'lerin fraksiyonlarına ayırma aşamasında silika kullanımı ve performanslarını içeren farklı uygulama örnekleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Barakat ve diğerleri (2013) tarafından Mısır'daki Karun Gölü'nün sedimentinde PCB konsantrasyonları incelenmiştir. Örnekler 20 g silika jel (ağırlıkça %5'i kadar saf su ile deaktive edilmiş), 10 g alümina (ağırlıkça %1'i kadar saf su ile deaktive edilmiş) ve 1 g sodyum sülfat içeren kolonundan geçirilmiş ve %83,5 - %108 aralığında değişen PCB geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Simic ve diğerleri (2020), silikayı sorbent olarak kullandıkları araştırmada

PCB geri kazanım değerlerinin %79-%91 aralığında çıktığını rapor etmiştir (Simic ve diğerleri, 2020). Karacık ve diğerleri (2013) tarafından İstanbul Boğazı'nda yapılan çalışmada, 10 g silika, 5 g alümina ve 5 g sodyum sülfat içeren kolondan geçirilen örnekleer için hesaplanan geri kazanım değerleri %30 - %90 aralığındadır. Cindoruk, Sakın ve Taşdemir (2020) Gemlik'te am iğneleri ve hava örnekleleriyle yaptıkları çalışmada 3 g silika (ağırlıkça %3'ü kadar saf su ile deaktive edilmiş), 2 g alümina ve 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanmış ve %50 - %120 aralığında değişen PCB geri kazanım değerleri tespit etmişlerdir (Cindoruk, Sakın ve Taşdemir, 2020).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemelerin ve Standardın Tanıtımı ve Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda plastik içermeyen metal, cam gibi malzemeler kullanılmış ve çalışma öncesi hepsi temizleme işleminden geçirilmiştir.

##### 3.1.1. Cam malzemeler

Deneyde kullanılacak cam kolonlar, şişe ve beher gibi cam materyaller ilk olarak musluk suyu ile yıkanmaktadır. Ardından sırayla saf su, aseton ve diklorometan (DCM) ile çalkalanarak 105° C etüvde kuruması için bekletilmektedir.

##### 3.1.2. Silika jel ve silisik asit

Silika jel yapısında barındırdığı nm boyutundaki gözenekleri sebebiyle geniş yüzey alanına sahip olan yüksek kapasiteli absorban olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de silika jel ve silisik asitin özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 3. 1.** Silika jelin özellikleri (GBF, 2021a)

<b>Ürünün markası / adı:</b>	Sigma-Aldrich / Silica gel
<b>Formül:</b>	SiO <sub>2</sub>
<b>CAS-No:</b>	112926-00-8
<b>EC-No:</b>	231-545-4
<b>Gözenek büyüklüğü:</b>	60 Å
<b>Parçacık boyutu:</b>	60-200 mesh
<b>Koku:</b>	Yok
<b>Renk:</b>	Beyaz
<b>Erime noktası:</b>	> 1 600° C
<b>Kaynama noktası:</b>	2 230° C
<b>Bozunma sıcaklığı:</b>	> 2 000° C
<b>Yoğunluk:</b>	2 g/cm <sup>3</sup>
<b>Su içinde çözünürlüğü:</b>	0,001 g/L (20° C)

Kuvarz ya da kristobalit formundaki kristal silika solunduğunda kanserojen özellik göstermekte ancak amorf silika insan sağlığı açısından kanserojen olarak



nitelendirilmemektedir. Ancak yine de amorf silika ile işlem yapılırken, kristal silikadaki tehlikeleri taşıyor gibi düşünüp uygulama yapılmaktadır (Güvenlik Bilgi Formu [GBF], 2021a).

Silisyumun doğal şekilde meydana gelen biyoyararlı formu bu çalışmada kullanılmış olup Çizelge 3.2’de özellikleri belirtilmiştir. Kullanılan silika ve silisik asitin aktivasyonu ve deaktivasoyonu tüm detaylarıyla ilerleyen bölümlerde (Bölüm 3.4) anlatılmıştır.

**Çizelge 3. 2.** Silisik asitin özellikleri (GBF, 2021b)

<b>Ürünün markası / adı:</b>	Tekkim Silisik Asit / Silisik asit çöktürülüş ekstra saf hafif DAB
<b>Formül:</b>	SiO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O
<b>CAS-No:</b>	10279-57-9
<b>EC-No:</b>	231-545-4
<b>Molar kütle:</b>	60,08 g/mol
<b>Koku:</b>	Yok
<b>Renk:</b>	Beyaz
<b>Erime noktası:</b>	1 710° C
<b>Yoğunluk:</b>	2-6 g/cm <sup>3</sup>
<b>Su içinde çözünürlüğü:</b>	Çözünmez (20° C)

### 3.1.3. Alümina

Kullanım alanına göre piyasada tercih edilen asidik, nötr ve bazik olmak üzere 3 farklı alümina bulunmaktadır. Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan bazik alümina (Merck KGaA) tercih edilmiştir (Anonim, 2001).

Fraksiyonlarına ayırma aşamasında kullanılacak alümina aktivasyon amacıyla üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılmadan behere konularak 450° C kül fırınında bir gece bekletilmektedir. Kül fırınından alınan alümina üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılarak deneyde kullanılana kadar desikatörde bekletilmektedir. Deneyde kullanım aşamasından önce alüminanın deaktivasoyonu yapılmaktadır. 2 g alüminaya (ağırlıkça %6’ına denk gelen) 120 µL saf su (Cindoruk ve diğerleri, 2020; Eker ve Taşdemir, 2016; Erkul ve Şanlı, 2021; Taşdemir, 2012) eklenerek kapağı kapatılmakta ve homojen bir

karışım sağlanana çalkalanmaktadır. Deaktivasyonu sağlanan alümina on iki saat içerisinde deneyde kullanılmıştır.

### 3.1.4. Sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Deneyde kullanılan sodyum sülfat ‘Merck KGaA’ marka olup, özellikleri Çizelge 3.3’te detaylı bir şekilde belirtilmiştir. Sodyum sülfat, behere üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılmadan konularak 450° C kül fırınında bir gece bekletilmektedir. Kül fırınından alınan sodyum sülfat, üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılarak deneyde kullanılana kadar desikatörde bekletilmektedir.

**Çizelge 3. 3.** Sodyum sülfatın özellikleri (GBF, 2019)

<b>Ürünün markası / adı:</b>	Merck KGaA / Sodyum sulfat
<b>Formül:</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>CAS-No:</b>	7757-82-6
<b>EC-No:</b>	231-820-9
<b>Molekül ağırlığı:</b>	142,04 g/mol
<b>pH:</b>	5,2-8 (min 50 g/L, 20° C)
<b>Koku:</b>	Yok
<b>Renk:</b>	Beyaz
<b>Erime noktası:</b>	888° C
<b>Bozunma sıcaklığı:</b>	> 890° C
<b>Nispi yoğunluk:</b>	2,7 g/cm <sup>3</sup>
<b>Kütle yoğunluğu:</b>	1 400-1 600 kg/m <sup>3</sup>
<b>Su içinde çözünürlüğü:</b>	200 g/L (20° C)

### 3.1.5. Cam yünü

Temizleme kolonunda kullanılacak cam yünü, üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılmadan behere konulup, 450° C kül fırınında bir gece bekletilerek dezenfekte edilmektedir. Kül fırınından alınan cam yünü, alüminyum folyo ile üstü tamamen kapatılarak deneyde kullanılana kadar desikatörde bekletilmektedir.

### 3.1.6. Diğer kimyasallar

Diklorometan (DCM) ve aseton deneylerde kullanılacak ekipman ve cam malzemeleri dezenfekte etmek amacıyla kullanılmaktadır. Fraksiyonlarına ayırma aşamasında

temizleme kolonundan geçirilen petrol eteri (PE) ile PCB'lerin toplanması sağlanmaktadır.

### **3.1.7. Standart**

Örneklerin fraksiyonlarına ayırma işlemi esnasında ortaya çıkabilecek kayıpları hesaplayabilmek için verim (surrogate) standardı kullanılmıştır. Hazırlanan standartta 4 ng/mL PCB bulunmaktadır. Bu çalışmada, PCB#166 (surrogate) standardının kontrol ettiği PCB türleri incelenmiştir. Bu türler; PCB #114/149, #131, #128, #167, #174, #156/171/202, #172, #180, #169, #199, #201, #207, #194, #205'tir.

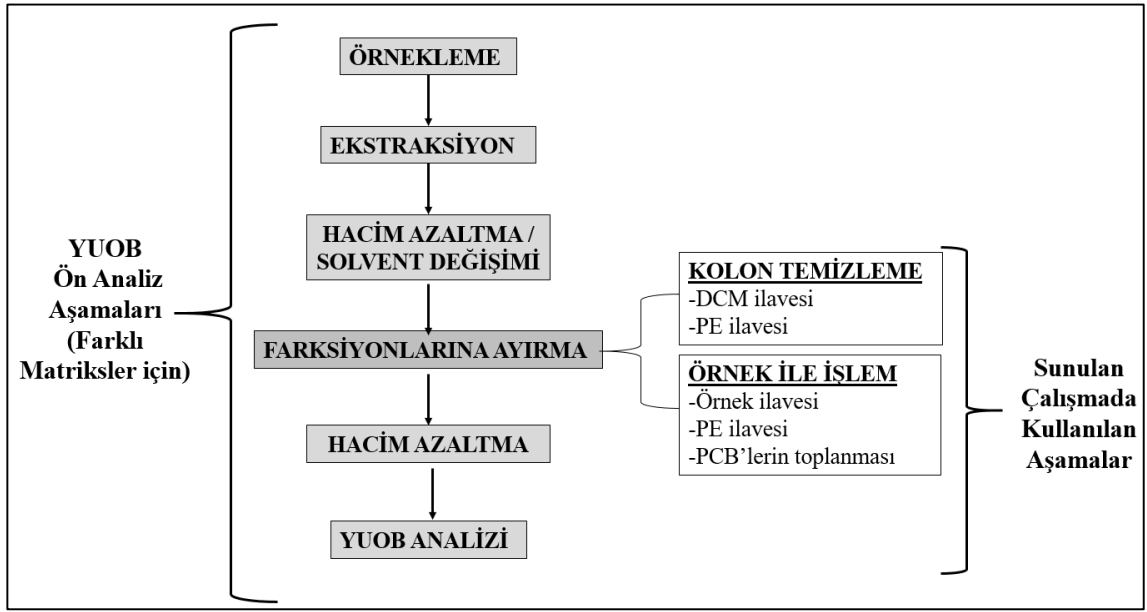
### **3.2. Ön Analiz İşleminin Aşamaları ve Akım Şemasının Oluşturulması**

Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB'lerin) analizlerine örnekleme programı belirleyerek başlanmaktadır. Örnekleme noktaları harita üzerinde işaretleme yapılarak belirlendikten sonra örnekler toplanmaya başlanmaktadır. Toprak örnekleri toplanırken büyük taş ile bitkilerin örnek içine karışmamasına özen gösterilmektedir. Alüminyum folyoya alınan toprak örnekleri hava almayan poşetlerle laboratuvara götürülmektedir. Hava örnekleri yüksek hacimli hava örnekleycisi (YHHÖ) kullanılarak toplanmaktadır. Filtre ve poliüretan köpük (PUF) ile toplanan örnekler, toprak örneklerinde olduğu gibi folyolanıp hava almasına izin vermeyen poşetler yardımıyla analizi yapılacak laboratuvara götürülmektedir. Kullanacak malzeme ve kimyasalların temizleme işleminden sonra deneye başlanmaktadır.

Örnekler ekstraksiyon işleminden sonra fraksiyonlarına ayırma aşamasına tabi tutulur. Bu aşamada örnekler aşağıdan yukarıya doğru 3 g silika, 2 g alümina ve yaklaşık 1 cm yüksekliğinde sodyum sülfat içeren, 1,5 cm iç çapa sahip temizleme kolonundan geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmaktadırlar.

Silika ve alüminanın kolona yerleştirilmeden önce aktivasyon ve deaktivasyonları yapılmaktadır. Silikanın 105° C fırında bir gece ağzı kapalı şekilde bekletilerek aktivasyonu yapılmaktadır. Daha sonra silikanın ağırlıkça %3 miktarda saf su ilavesi ile deaktivasyonu sağlanır. Alümina ise yaklaşık 450-470° C sıcaklıkta aktive edilmekte ve

ağırlıkça %6 olacak miktarda saf su ile deaktivasyonu sağlanmaktadır. Fraksiyonlarına ayırma aşaması tamamlandıktan sonra, saf azot gazı ile örneklerin hacimleri azaltılmaktadır. Hacimleri azaltılan vialler etiketlenerek derin dondurucuda saklanmaktadır. Viallere alınan örneklerin gaz kromatograf cihazlarında sonuçları elde edilmektedir (Taşdemir, 2012). Ön analiz işlem basamakları Şekil 3.1’de şematize edilmiştir.

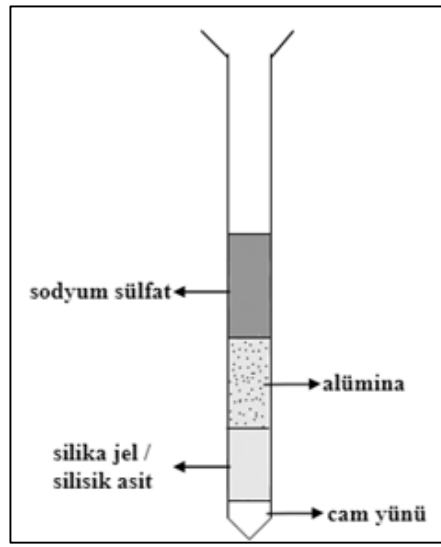


Şekil 3. 1. Ön analiz işlem basamakları

**Örneğin hazırlanması ve içeriği:** Bu çalışmada silika çeşidi, miktarı ve su oranındaki değişimlerin PCB türlerinin geri kazanımına etkisini belirleyebilmek amaçlandığından örnek olarak toprak, hava vb. bir matris kullanılmayıp standart ile HEX'dan oluşan karışımla çalışılmış ve deneysel olarak fraksiyonlarına ayırma aşamasından itibaren işlem basamakları uygulanmaya başlanmıştır. Hazırlanan standart 4 ng/mL PCB türlerinden oluşmaktadır. Bir mL standart ile 1 mL HEX'dan oluşan karışım deneysel çalışmalarda örnek olarak kullanılmıştır. İncelenen 18 türün deney öncesi okuması yapılmış ve 18 türün her biri için farklı konsantrasyonlar bulunmuştur. Bu okumadaki PCB'lerin tür bazındaki konsantrasyon değerlerindeki farklılık, standart hazırlanırken veya viallere alınırken oluşan kayıplardan, kalibrasyon eğrisini hazırlayan kişi ile sonuçları alan kişi farklı olduğundan dolayı oluşan integrasyon farklılıklarından, cihazda veya kullanılan ekipmanda olabilecek küçük kontaminasyonlardan kaynaklanıyor olabilir.

### 3.3. Temizleme Kolonunun Tanıtımı

Kolondaki kimyasalların yüksekliği bu tip çalışmalarda önem taşımaktadır. Taşınımında ve adsorbe olmada belirli yükseklik aşıldığında o kolonda adsorpsiyon sağlanamamaktadır. Bu nedenle kolon yüksekliğine dikkat edilmelidir (Gök ve Mesutoğlu, 2018). Daha önceki yapılan çalışmalara göre temizleme kolonlarında maksimum etkin yükseklik yaklaşık 7 cm olarak kabul edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan silika jel/ silisik asit miktarlarının belirlenmesinde kolon yüksekliği esas alınmıştır.

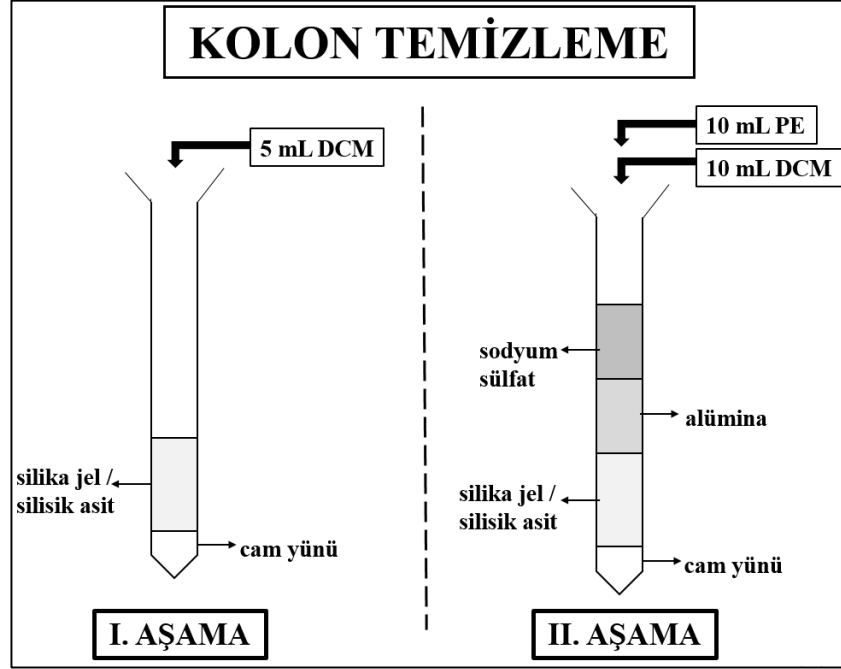


Şekil 3. 2. Fraksiyonlarına ayırma kolonu

Fraksiyonlarına ayırma aşamasında kullanılan kolona aşağıdan yukarıya doğru cam yünü, silika jel / silisik asit, alümina ve sodyum sülfat konulmuştur (Şekil 3.2). Cam yünü hem toz gibi kirleticileri toplamış hem de kolon içine konulan kimyasalların akıp gitmesini önleyici bariyer görevi görmüştür. Sodyum sülfat ise örnekteki suyu bünyesine alarak GC kolonunun zarar görmesini önlemiştir.

Örnekle çalışmaya başlamadan önce kolon temizliği yapılmıştır. Cam yünü ve silika jel/ silisik asit kolona yerleştirildikten sonra kolondan 5 mL DCM geçirilerek ilk temizleme yapılmaktadır. Alümina ve sodyum sülfatta kolona ilave edildikten sonra sırasıyla 10 mL DCM ve 10 mL PE kolondan geçirilerek kolon temizliği tamamlanmıştır. Bu sayede

fraksiyonlarına ayırma ile toplanan PCB örneklerinde kirliliğin en aza indirgenmesi amaçlanmıştır. Kolon temizleme aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.3'teki gibidir.



Şekil 3. 3. Kolon temizleme aşaması

### 3.4. Silika Jel ve Silisik Asitlerin Hazırlanması

#### 3.4.1. Silika jel ve silisik asitin aktivasyonu

Silika jel (Sigma-Aldrich / Silica gel) / silisik asit (Tekkim Silisik Asit / Silicic Acid Precipitated Extra Pure Light DAB) temiz bir behere üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılmadan konulmuş ve 105° C etüvde bir gece bekletilmiştir. Sonrasında üstü alüminyum folyo ile tamamen kapatılarak deneyde kullanılana kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Bu işlemler yapılarak silika jel / silisik asitin aktivasyonu ve deneyden önce saf su kullanılarak yapılacak olan deaktivasyon işlemine ön hazırlık sağlanmıştır.

### 3.4.2. Silika jelin deaktivasyonu

Aktivasyonu yapılmış olan silika jeli deaktive etmek için saf su kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında farklı miktarlarda silika jel kullanılarak dört set deney yapılmıştır. Kullanılan silika jel miktarının (1 g, 1,5 g, 2 g ve 3 g) üzerine ağırlıkça sırasıyla %1, %3, %5, %10 ve %15'i kadar saf su eklenmiş ve teflon kapaklı şişede homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Silika jel ile yapılan deney sayısı toplam 20'dir. Deaktivasyonu sağlanan silika jellerin on iki saat içerisinde kullanımı sağlanmıştır. Çizelge 3.4'te silika jelin deaktivasyonunda kullanılan saf su miktarlarının  $\mu\text{L}$  cinsinden hesaplanmış hali görülmektedir.

**Çizelge 3. 4.** Silika jelin deaktivasyonu için kullanılan saf su miktarları ( $\mu\text{L}$ )

	1 g	1,5 g	2 g	3 g
1%	10 $\mu\text{l}$	15 $\mu\text{l}$	20 $\mu\text{l}$	30 $\mu\text{l}$
3%	30 $\mu\text{l}$	45 $\mu\text{l}$	60 $\mu\text{l}$	90 $\mu\text{l}$
5%	50 $\mu\text{l}$	75 $\mu\text{l}$	100 $\mu\text{l}$	150 $\mu\text{l}$
10%	100 $\mu\text{l}$	150 $\mu\text{l}$	200 $\mu\text{l}$	300 $\mu\text{l}$
15%	150 $\mu\text{l}$	225 $\mu\text{l}$	300 $\mu\text{l}$	450 $\mu\text{l}$

### 3.4.3. Silisik asitin deaktivasyonu

Deneyde kullanılan silika jel ve silisik asitin fiziksel yapıları birbirinden farklıdır. Silika jel gözenek boyutu 60 Å olup boşaltıldığı kolona kontrollü şekilde hava boşluğu bırakmadan dolmaktadır. Ancak silisik asitin boyutu daha kontrol edilemez ve kolonun cidarların yapışır durumda olduğu için sıkıştırılması pek mümkün olmamaktadır. Adsorpsiyonun sağlanabilmesi için kolondaki kimyasalların yüksekliğine de dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle hassas terazide tartımlar yapılmıştır. İlk olarak silika jelin 1 g, 1,5 g, 2 g ve 3 g'na denk gelen yükseklikler sırasıyla 0,26 cm, 3,9 cm, 5,2 cm ve 7,8 cm olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu yükseklikler kolonda kullanılan diğer bir silika türü olan silisik asit miktarlarını belirlemede referans noktası olarak tercih edilmiştir. Silisik asitin deaktivasyonunu sağlayabilmek için bu yüksekliklere denk gelen miktarları sırasıyla 0,26 g, 0,3 g, 0,39 g ve 0,63 g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.5).

**Çizelge 3. 5.** Silika jelin miktarlarına karşılık gelen yükseklikler ve silisik asit miktarları

Silika Jel (g)	Yükseklik (cm)	Silisik Asit (g)
1	2,6	0,26
1,5	3,9	0,30
2	5,2	0,39
3	7,8	0,63

Aktivasyonu yapılmış olan silisik asiti deaktive etmek için saf su kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında farklı miktarlarda silisik asit kullanılarak dört set deney yapılmıştır. Kullanılan silisik asit miktarlarının (0,26 g, 0,3 g, 0,39 g ve 0,63 g) üzerine ağırlıkça sırasıyla %1, %3, %5, %10 ve %15'i kadar saf su eklenmiş ve teflon kapaklı şişede homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Silisik asit ile yapılan deney sayısı toplam 20'dir. Deaktivasyonu sağlanan silisik asitlerin on iki saat içerisinde kullanımı sağlanmıştır. Çizelge 3.6'da silisik asitin deaktivasyonunda kullanılan saf su miktarlarının  $\mu\text{L}$  cinsinden hesaplanmış hali görülmektedir.

**Çizelge 3. 6.** Silisik asitin deaktivasyonu için kullanılan saf su miktarları ( $\mu\text{L}$ )

	0,26 g	0,3 g	0,39 g	0,63 g
1%	2,6 $\mu\text{L}$	3 $\mu\text{L}$	3,9 $\mu\text{L}$	6,3 $\mu\text{L}$
3%	7,9 $\mu\text{L}$	9 $\mu\text{L}$	11,8 $\mu\text{L}$	18,9 $\mu\text{L}$
5%	13,1 $\mu\text{L}$	15 $\mu\text{L}$	19,7 $\mu\text{L}$	31,5 $\mu\text{L}$
10%	26,3 $\mu\text{L}$	30 $\mu\text{L}$	39,4 $\mu\text{L}$	63 $\mu\text{L}$
15%	39,4 $\mu\text{L}$	45 $\mu\text{L}$	59,1 $\mu\text{L}$	94,5 $\mu\text{L}$

### 3.5. Deneysel Kombinasyonlar

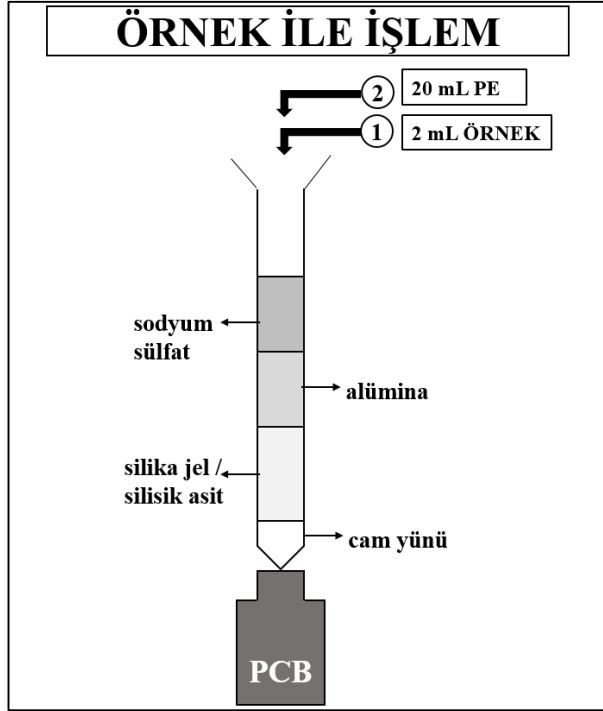
Fraksiyonlarına ayırma işlemine başlamadan önce deneyde kullanılacak örnekler hazırlanmaktadır. Örnekler 2 mL olup, önceden hazırlanan 1 mL standart ve 1 mL hezandan oluşmaktadır. Standart içeriğinde 4 ng/mL PCB bulunmaktadır. Fraksiyonlarına ayırma işleminde kullanılan cam kolonlar Şekil 3.4'te gösterilmiştir.





**Şekil 3. 4.** Fraksiyonlarına ayırma işlemi ve kullanılan cam kolonlar

Cam temizleme kolonuna sırasıyla cam yünü, ağırlığının %1'i saf su ile deaktive edilmiş 1 g silika jel, ağırlığının %6'sı saf su ile deaktive edilmiş 2 g alümina ve 1 cm yüksekliğinde sodyum sülfatla doldurulmuştur. “3.3. Temizleme Kolonunun Tanıtımı” bölümünde anlatıldığı üzere temizleme kolonunun altına amber renkli şişe yerleştirilmiş ve ağız kenarları alüminyum folyo ile kirlilik bulaşmaması için sıkıca sarılmıştır. Önceden hazırladığımız 2 mL (1 mL standart + 1 mL HEX) örnek kolona dökülmüş ve süzülene kadar beklenmiştir. Örneğin süzülmesi tamamlandıktan sonra kolona 20 mL PE ilave edilmiştir. PE'nin süzülmesi tamamlandıktan sonra kolonun altındaki cam şişe alınıp ağzı teflon kapakla sıkıca kapatılmış ve hacim azaltma işlemine kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir. Şekil 3.5'te gösterildiği şekilde PCB toplanması sağlanmıştır.



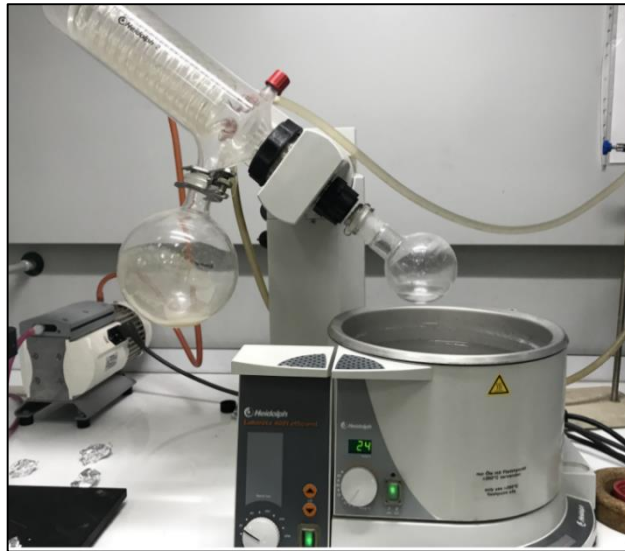
**Şekil 3. 5.** Örnek ile işlem- fraksiyonlarına ayırma aşaması

Şekil 3.3 ve Şekil 3.5'teki işlemler silika jel ve silisik asit için ayrı ayrı tekrarlanmış ve toplamda 40 örnekle çalışılarak deneysel süreç tamamlanmıştır. Deney setleri, kullanılan silika jel/silisik asit miktarları ve su oranları Çizelge 3.7' deki gibidir.

**Çizelge 3. 7.** Silika jel ve silisik asit ile yapılan tüm deneyler

<b>SİLİKA JEL (4 set, 20 deney)</b>					
<b>1. set</b>	1 g silika jel %1 su	1 g silika jel %3 su	1 g silika jel %5 su	1 g silika jel %10 su	1 g silika jel %15 su
<b>2. set</b>	1,5 g silika jel %1 su	1,5 g silika jel %3 su	1,5 g silika jel %5 su	1,5 g silika jel %10 su	1,5 g silika jel %15 su
<b>3. set</b>	2 g silika jel %1 su	2 g silika jel %3 su	2 g silika jel %5 su	2 g silika jel %10 su	2 g silika jel %15 su
<b>4. set</b>	3 g silika jel %1 su	3 g silika jel %3 su	3 g silika jel %5 su	3 g silika jel %10 su	3 g silika jel %15 su
<b>SİLİSİK ASİT (4 set, 20 deney)</b>					
<b>5. set</b>	0,26 g S.A. %1 su	0,26 g S.A. %3 su	0,26 g S.A. %5 su	0,26 g S.A. %10 su	0,26 g S.A. %15 su
<b>6. set</b>	0,3 g S.A. %1 su	0,3 g S.A. %3 su	0,3 g S.A. %5 su	0,3 g S.A. %10 su	0,3 g S.A. %15 su
<b>7. set</b>	0,39 g S.A. %1 su	0,39 g S.A. %3 su	0,39 g S.A. %5 su	0,39 g S.A. %10 su	0,39 g S.A. %15 su
<b>8. set</b>	0,63 g S.A. %1 su	0,63 g S.A. %3 su	0,63 g S.A. %5 su	0,63 g S.A. %10 su	0,63 g S.A. %15 su

Toplanan PCB örneklerinin hacmi döner buharlaştırıcı kullanılarak iki aşamada azaltılmıştır. Birinci aşamada PCB örneğinin hacmi 5 mL'ye düşürülmüştür. İkinci aşamada içerisinde 10 mL HEX ilave edilmiş ve sonrasında hacmi 2 mL'ye indirilmiştir (Şekil 3.6).



**Şekil 3. 6.** Döner buharlaştırıcı ile hacim azaltma

Döner buharlaştırıcıda hacmi 2 mL'ye indirilen örneklere azot düzeneğinde hafif azot gazı verilerek hacimleri 1 mL'ye indirilmiştir (Şekil 3.7).



**Şekil 3. 7.** Azot gazı ile hacim azaltma

Hacimleri 1 mL'ye indirilen örnekler viallere alınmış ve analizleri yapılana kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir (Şekil 3.8).



**Şekil 3. 8.** Örneklerin viallere alınması

Viallere almadan önce azot gazı ile hacmi 1 mL'ye indirme aşaması önemlidir. Çünkü toplanan örneğin hacmi 1 mL'nin altına düşerse YUOB'ler örnek içinden kaybolabilir. Böyle bir durum karşılaşırsa aşamaların tekrarlanması gerekmektedir (Anonim, 1996).

### 3.6. GC-ECD Analizleri

PCB türlerinin analizi Agilent 7890A gaz kromatografı Mikro-Elektron Yakalama Dedektörü (ECD) ile yapılmıştır (Şekil 3.9). Yapılan analizde “3.1.7. Standart” bölümünde belirtilen PCB türleri incelenmiştir. Her bir PCB türü için ilk başlangıçtaki konsantrasyonlar ( $PCB_{giriş}$ ) ve kolon çalışması sonrasındaki konsantrasyonlar ( $PCB_{çıkış}$ ) dikkate alınarak geri kazanım değerleri aşağıdaki gibi (Eşitlik 1) hesaplanmış olup ayrıntılı değerlendirmeler “4. Bulgular ve Tartışma” bölümünde alt başlıklar halinde sunulmuştur.

$$PCB \text{ Geri Kazanımı (\%)} = (PCB_{çıkış}) * 100 / (PCB_{giriş}) \quad \text{Eşitlik (1)}$$



**Şekil 3. 9.** GC-ECD Agilent 7890A gaz kromatograf

GC-ECD'de türlerin okumasında uygulanan sıcaklıklar şu şekildedir: 70 °C'de analize başlanıp 2 dk bu sıcaklıkla devam edilmiştir. Devamında 25 °C /dk artış ile 150 °C'ye, 3 °C / dk artışla 200 °C'ye ve 8 °C /dk artışla 280 °C sıcaklığa gelinmiş ve bu sıcaklıkta sekiz dakika beklenmiştir. Son olarak 10 °C /dk artışla 300 °C'ye ulaşılmış ve 2 dk bu sıcaklıkta son bekleme yapılmıştır. Enjektöre giriş sıcaklığı 250 °C olup, dedektörün sıcaklığı ise 320 °C olmaktadır. 1,9 mL/dk akışa sahip helyum gazı taşıyıcı gaz olarak, nitrojen gazı ise tamamlayıcı gaz olarak kullanılmıştır. 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm ebatlarında DB5-MS kapiler kolon kullanılmıştır. Yedi noktalı kalibrasyon standardı kullanılarak GC-ECD ile PCB türleri belirlenmiştir. Konsantrasyonlar

kromatograflardaki net olan tepe noktaları gözlemlenerek belirlenmiştir. Konsantrasyonlar belirlenirken alıkonma zamanlarına dikkat edilmiştir (Cindoruk ve diğerleri, 2020).

### **3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği**

Deney esnasında oluşabilecek kirlilikleri önlemek veya en aza indirebilmek amacıyla tüm materyaller ve cam malzemeler musluk suyundan geçirilip saf su, aseton ve DCM ile temizlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar GC- Grade özelliktedir. Temizleme sonrasında tüm malzemelerin ağız kısımları alüminyum folyo ile kapatılarak olası kontaminasyonlar önlenmeye çalışılmıştır. Tüm adımlarda teflon kapak, paslanmaz çelik ve cam malzemelerden faydalanılmıştır.

Analizlerin gerçekleştirilmesi sırasında meydana gelebilecek kayıpları hesaba katmak amacıyla verim standardı (surrogate) kullanılmıştır. PCB#166 (2,3,4,4',5,6-hekzaklorobifenil) türü örneklerde 4'er ng/mL olacak şekilde ilave edilmiştir. Silika jel ile yapılan deneylerde geri kazanım PCB#166 türü için ortalama  $46 \pm 2,2$  olarak elde edilmiştir. Silisik asit ile yapılan deneylerde geri kazanım PCB#166 için ortalama  $50,44 \pm 1,76$ 'dır.

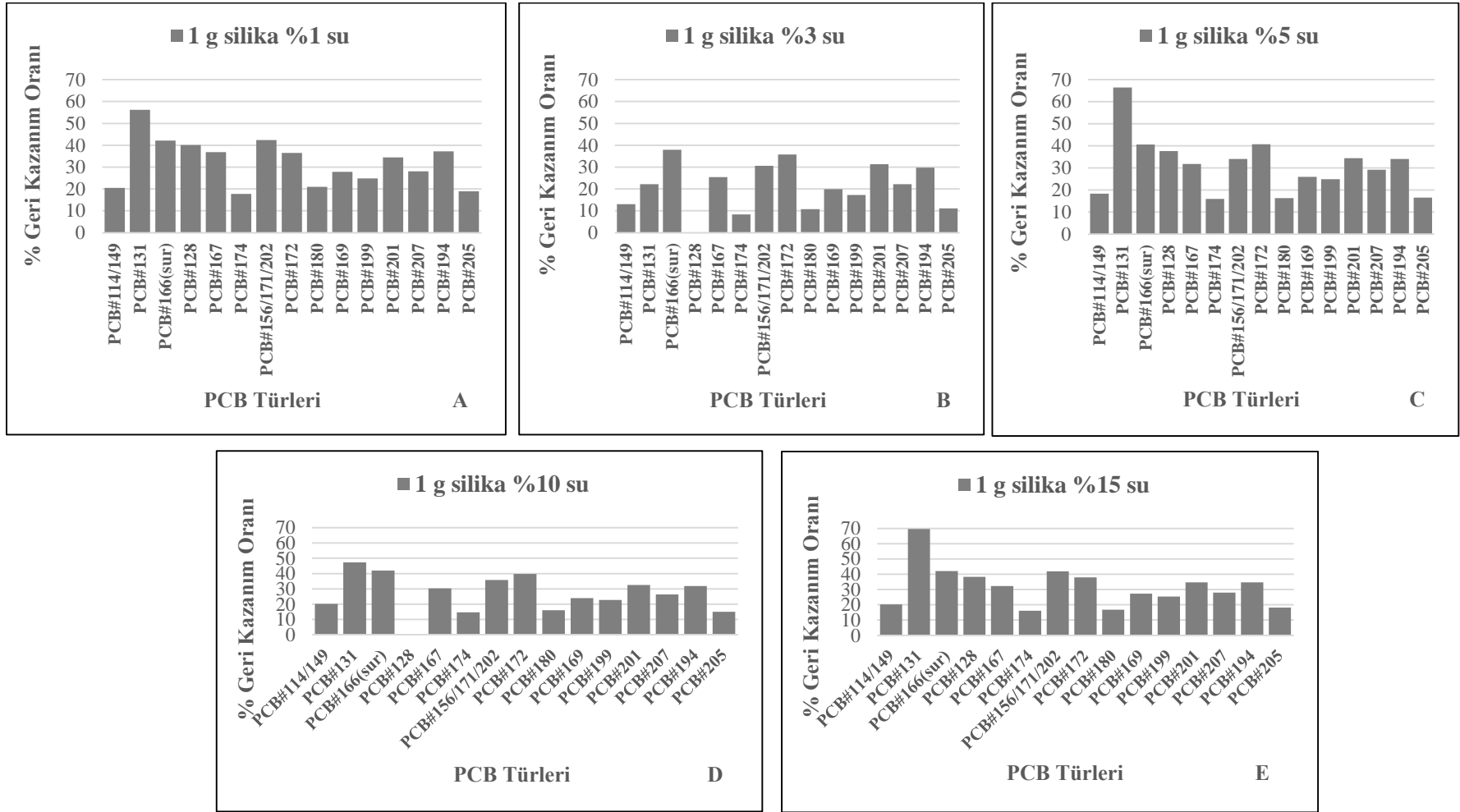
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Silika Jel ile Yapılan Çalışmalar

Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB'lerden) poliklorlu bifenillerin (PCB'lerin) analizinde farklı silika jel miktarları (1g-3g) ve su oranları (%1-%15) uygulanarak geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Bu amaçla PCB#166 (surrogate) türünün kontrol ettiği toplam 18 adet PCB türünde analizler yapılmıştır. Tür bazında elde edilen geri kazanım verimleri grafik grupları halinde Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

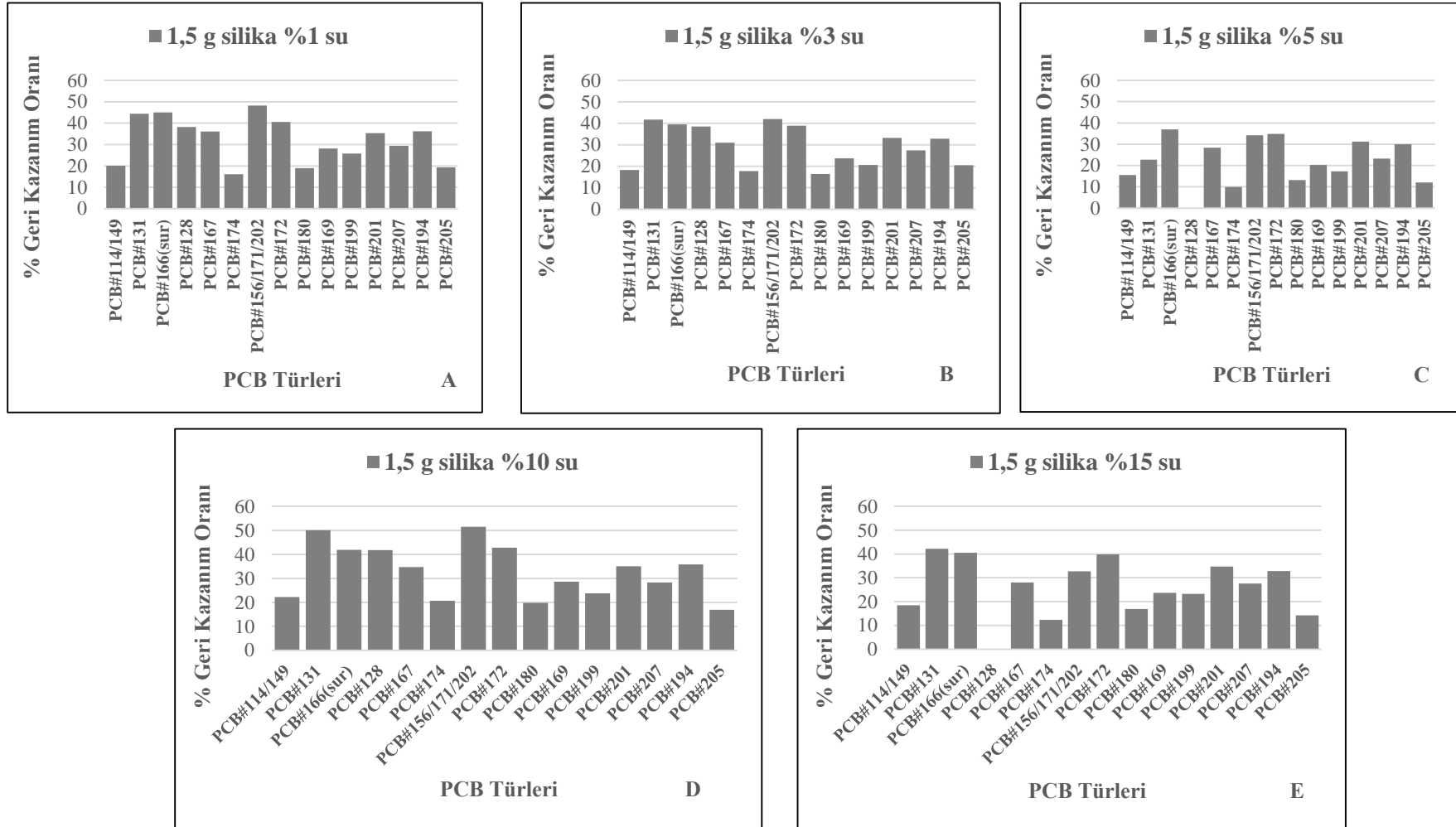
Farklı su oranlarının uygulandığı, 1 g silika jel ile yapılan analizlerin gösterildiği Şekil 4.1'e göre en yüksek geri kazanım değerleri (%1-%5-%10-%15 su ) PCB#131 türünde %47- %70 aralığında saptanmıştır. Ağırlığının %3'ü kadar saf su ile deaktive edilen 1 g silika jel ile yapılan analizde ise en yüksek değer PCB#166 türünde %37,89 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.2'ye göre 1,5 g silika jel kullanımında en yüksek geri kazanım verimleri %42-%51,51 aralığında elde edilmiştir. %51,51'lik oran PCB#156/171/202 türünde (%10 su) belirlenmiştir. 2 g silika jel kullanılarak yapılan analizlerin grafiklerini içeren Şekil 4.3'e göre, tür bazındaki en yüksek geri kazanım aralığı %42-%63,62 olup, PCB#131 (%3-5-10-15 su) ve PCB#172 (%1 su) türlerinde tespit edilmiştir. Şekil 4.4'e göre ise 3 g silika jelin kullanımıyla en yüksek geri kazanım değeri %41-%52,36 aralığında belirlenmiş ve %52,36 oranı PCB#131 (%10 su) türünde saptanmıştır.

PCB'lerin geri kazanım değerleri tür bazında incelendiğinde en yüksek geri kazanım değerlerinin genel olarak PCB#131 türü için elde edildiği görülmüştür. Sadece 1,5 g silika jelle elde edilen en yüksek geri kazanım değeri farklı bir tür olan PCB#156/171/202 türü için elde edilmiş olup bulunan değer %51,51'dir. Ayrıca 1 g (%3-%10) ve 1,5 g (%5-%15) silika jel ile yapılan bazı analizlerde PCB#128 türünün geri kazanım değerinin %0 çıktığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, standart hazırlanırken veya viallere alınırken oluşan kayıplardan, kullanılan ekipmanda olabilecek küçük kontaminasyonlardan kaynaklanıyor olduğu düşünülmektedir.

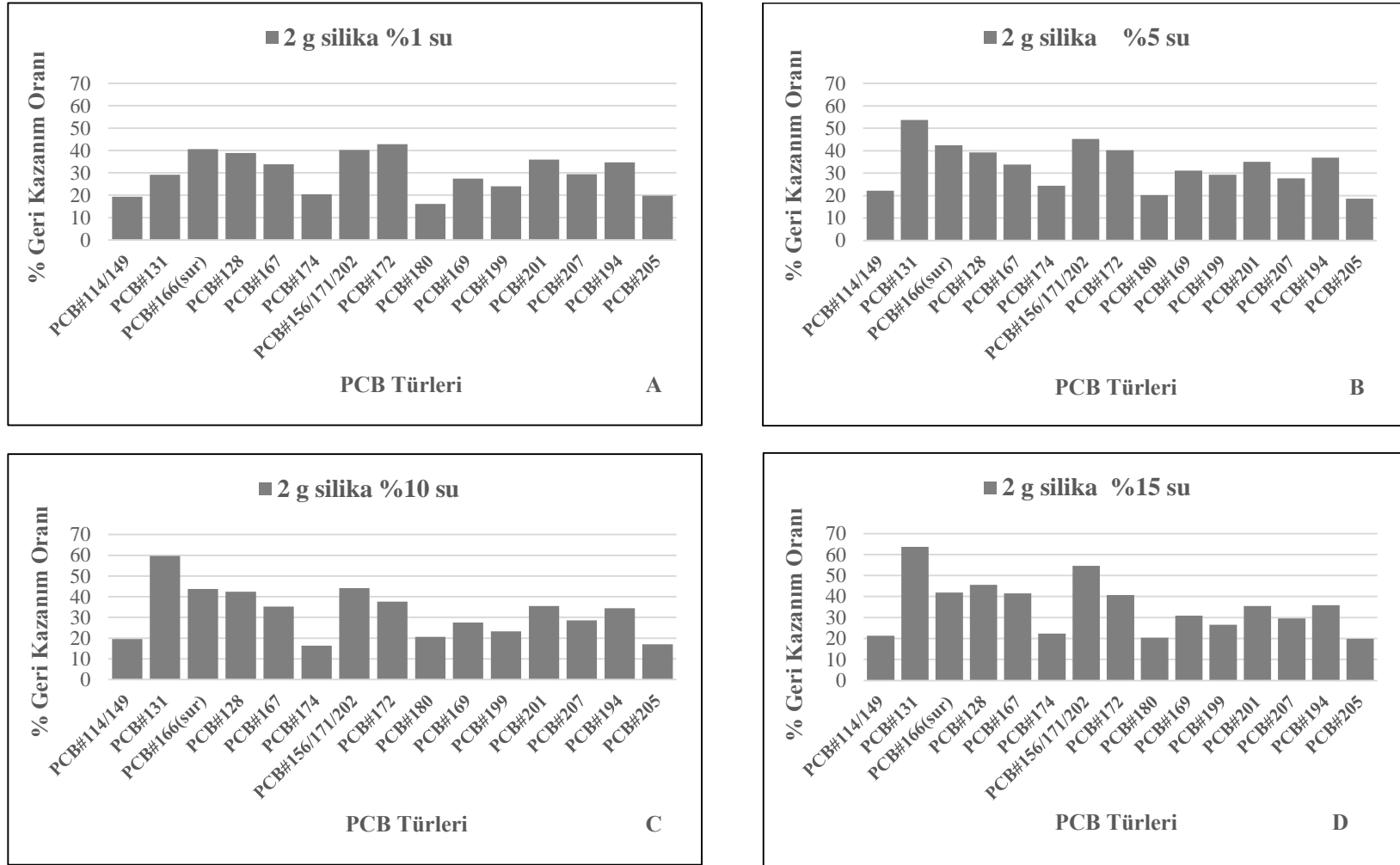


Şekil 4. 1. Farklı su oranlarının ve 1 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10 E) %15

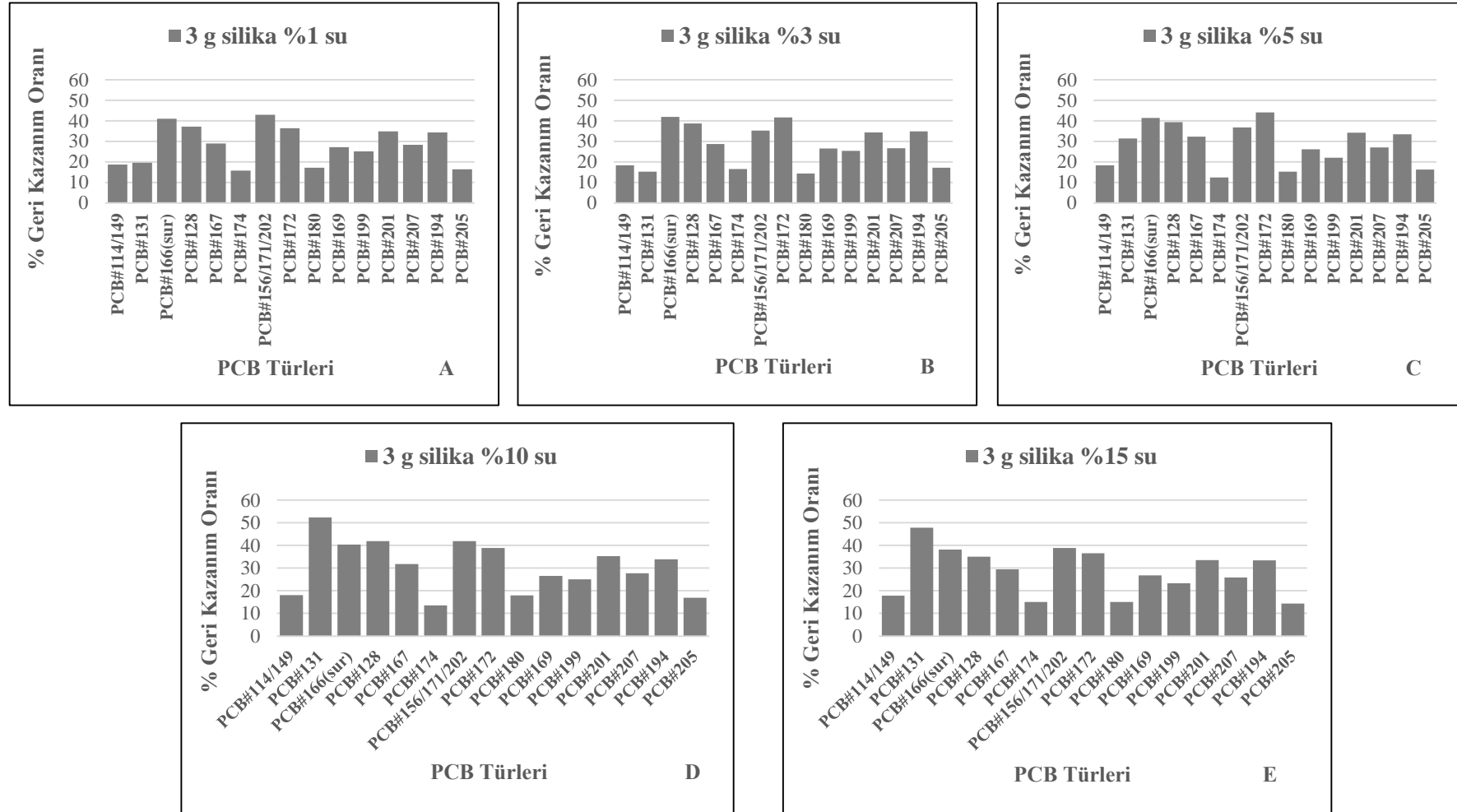




Şekil 4. 2. Farklı su oranlarının ve 1,5 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10 E) %15

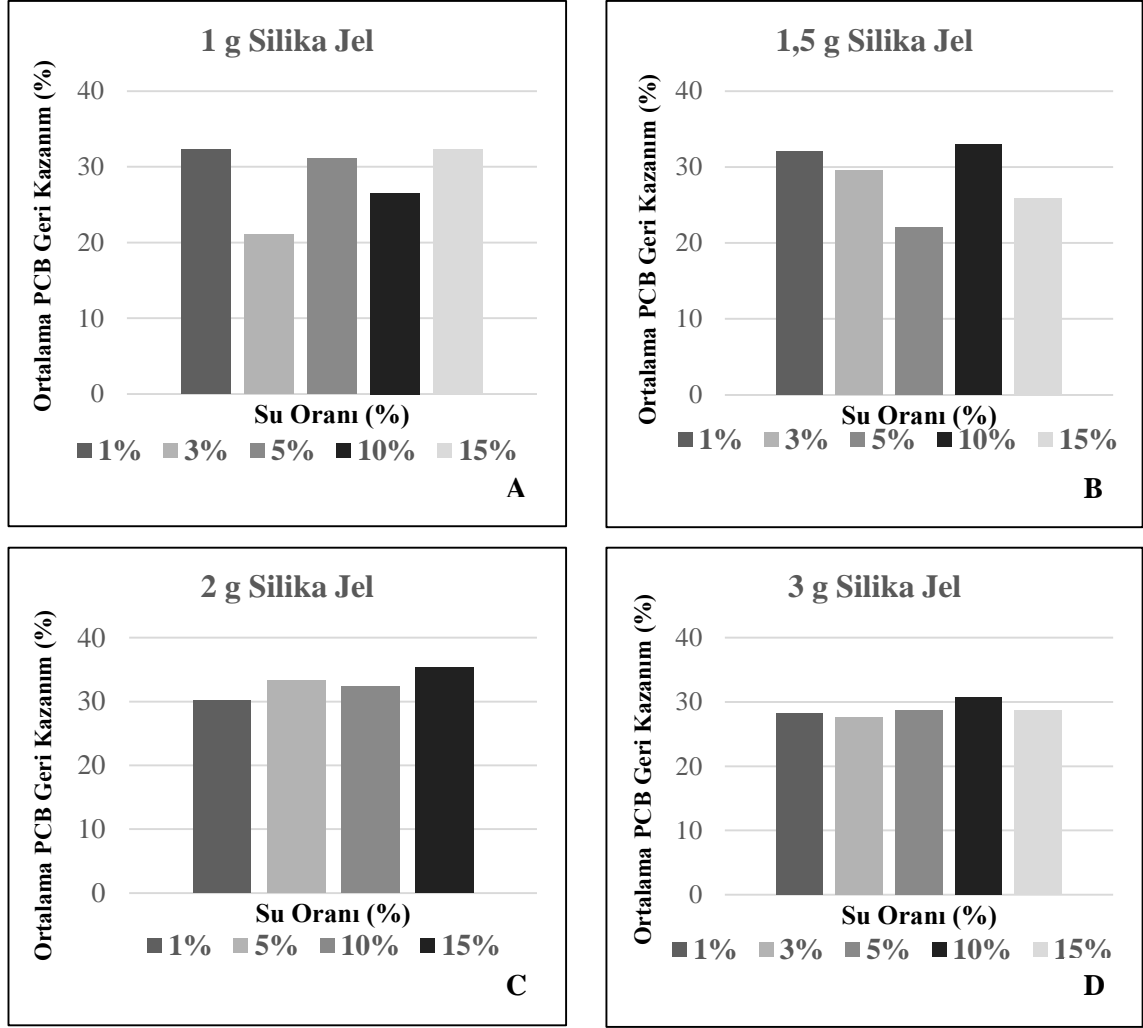


Şekil 4.3. Farklı su oranlarının ve 2 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %5 C) %10 D) %15



Şekil 4. 4. Farklı su oranlarının ve 3 g silika jelin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10 E) %15

Silika jel ile yapılan çalışmalarda, deaktivasyonda kullanılan su oranlarının (%1, %3, %5, %10, %15) ve silika jel miktarlarının (1 g, 1,5 g, 2 g, 3 g) 18 adet PCB türünün geri kazanımlarına etkileri ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen ortalama geri kazanım değerleri Şekil 4.5.'te verilmiştir.



**Şekil 4. 5.** Farklı silika jel miktarlarının ve su oranlarının ortalama PCB geri kazanım verimine etkisi **A)** 1 g **B)** 1,5 g **C)** 2 g **D)** 3 g

Şekil 4.5'e göre, her bir silika miktarı için su oranlarındaki artışla ortalama PCB geri kazanım verimlerinde herhangi bir yükselme olmadığı görülmüştür. Benzer şekilde, silika miktarlarındaki artış geri kazanım değerlerini yükseltmemiştir. 1,5 g silika kullanıldığında su oranının %1'den %15'e çıkmasıyla geri kazanım değerlerinde düşüş

tespit edilmiştir. Silika miktarının 1 g'dan 3 g'a çıkmasıyla ise ortalama verim değerleri %30 bandında kalmıştır.

Silika jelin 1-3 g'ı için su oranı etkisi detaylı bir biçimde incelendiğinde; silika jelin 1 g'ı ile yapılan deneylerde ağırlığının %1-%15'i kadar saf su ile deaktivasyon yapıldığında %21 ile %32 arasında değişen ortalama PCB geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Silika jelin 1,5 g'ı ile yapılan deneylerde ortalama geri kazanım değerleri için aralık %22 - %33'tür. 2 g silika jel ile yapılan deneylerde bu değerler %30 - %35 arasında ve 3 g ile yapılan deneylerde %28 - %31 arasında değişim göstermiştir.

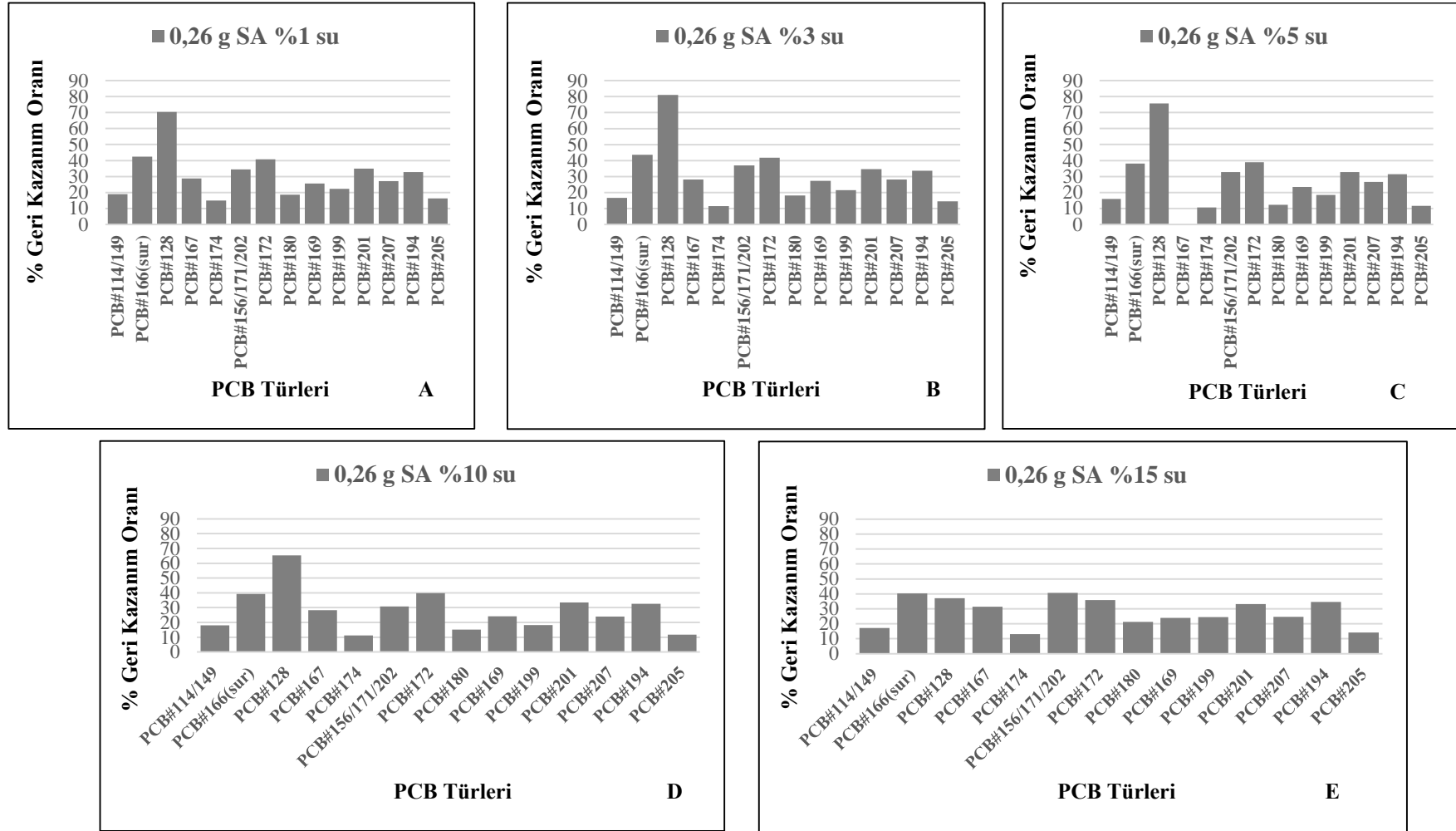
Sunulan çalışmada, ortalama geri kazanım değerlerinin %50'nin altında çıktığı tespit edilmiştir. Verim değerleri %100'e ne kadar yakınsa deneysel prosedürün o denli uygun olduğu düşünülür. EPA'ya göre YUOB çalışmalarında surrogate standartları için %30-%120 aralığındaki geri kazanım değerleri kabul edilebilir niteliktedir (USEPA,1984). Sunulan çalışmada verim değerlerinin bu aralıkta kalması verilerin güvenilirliği açısından önem taşımaktadır. Bununla birlikte bazı PCB türleri için %70'ler civarında verim değerlerinin elde edildiği görülmüş olması sevindiricidir. Literatürdeki çalışmalarda gerçek (Cindoruk ve diğerleri, 2020; Jang ve Li, 2001; Loos, Vollmuth ve Niessner, 1997) veya sentetik örneklerde (Zhao ve diğerleri, 2010) PCB ölçüm çalışmaları yapılmış ve verim standartları için geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Araştırmacılar 1 g ile 20 g arasında değişen oranlarda silika kullanarak yaptıkları fraksiyonlarına ayırma çalışmaları neticesinde verim standartları için hesapladıkları geri kazanım verimleri %30 ile %117 arasında değişim göstermiştir (Barakat ve diğerleri, 2013; Jang ve Li, 2001; Simic ve diğerleri, 2020; Karacık ve diğerleri, 2013). Bu çalışmadaki değerler ile literatürdeki değerler arasındaki farklılıklarda birçok faktör etkili olmuş olabilir. Örneğin; fraksiyonlarına ayırma esnasında kullanılan solvent miktarları ve türleri, alümina miktarı, kullanılan diğer kimyasallar verim değerlerindeki farklılıkların olası nedenlerindedir. Bunun yanı sıra her bir fraksiyonun hacim azaltma ve solvent değişimi işlemlerinin yapıldığı şekli de tür bazında PCB geri kazanım değerlerini etkileyebilir (Loos ve diğerleri, 1997; Tor, Çengelöglü, Aydın, Wichmann ve Bahadır, 2004).

## 4.2. Silisik Asit ile Yapılan Çalışmalar

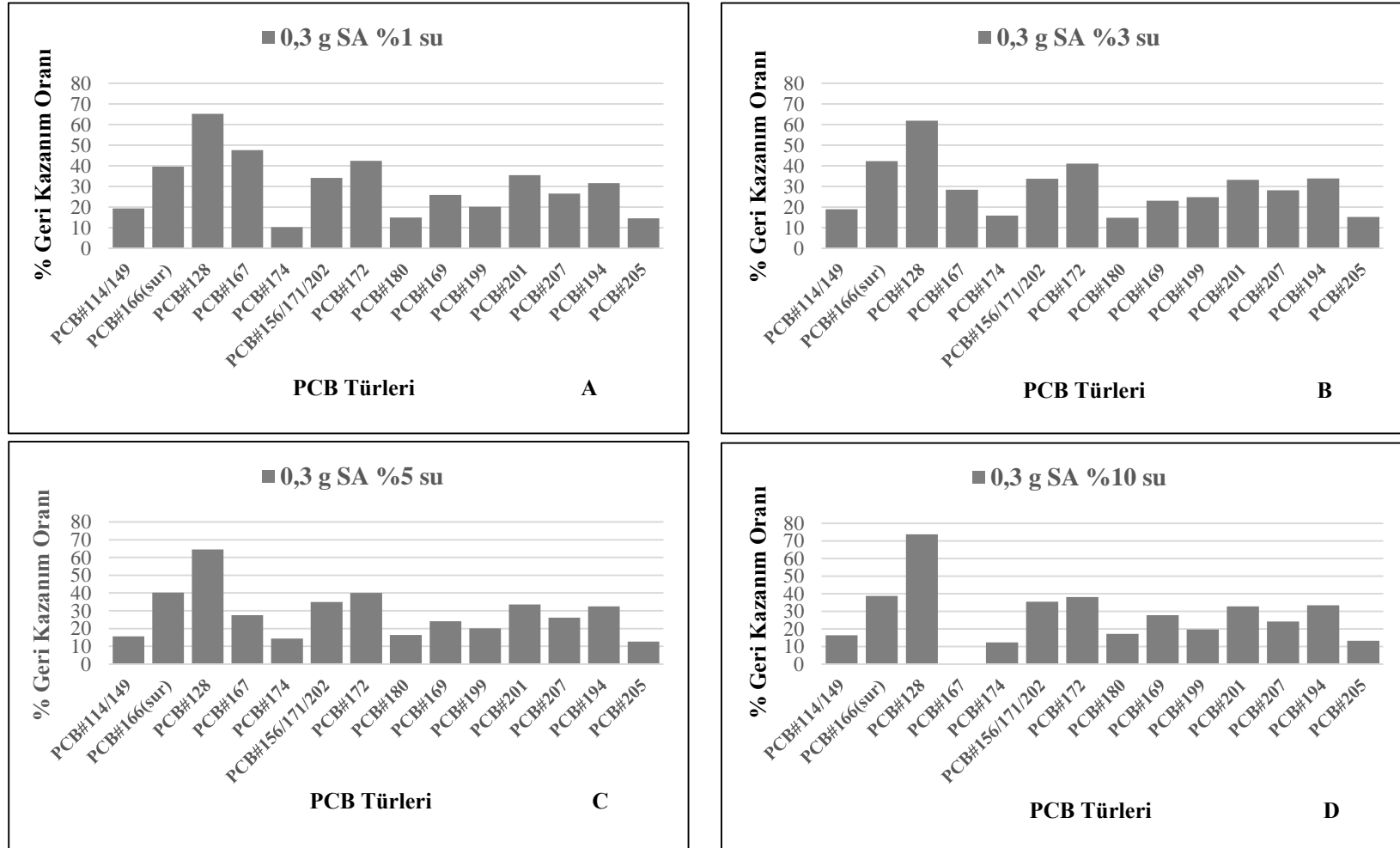
Silisik asit ile yapılan çalışmalarda, silisik asitin deaktivasyonunda kullanılan %1, %3, %5, %10, %15 su oranlarının ve 0,26 g, 0,3 g, 0,39 g, 0,63 g silisik asit miktarlarının PCB#166 (surrogate) türünün kontrol ettiği PCB türlerinin geri kazanımlarına etkileri ayrı ayrı incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da grafikler ile gösterilerek açıklanmıştır.

Şekil 4.6'ya göre 0,26 g silisik asitin farklı su oranları kullanılarak oluşturulan grafiklerin büyük kısmında PCB#128 türü en yüksek geri kazanım değerlerine sahip olup, %65-%81,05 aralığındadır. Bu değer sadece %15 su oranı kullanılarak yapılan deneyde farklı bir tür olan PCB#156/171/202'de (%40,61) görülmüştür. Şekil 4.7 ve 4.8'e göre de en yüksek değerler PCB#128 türünde sırasıyla %61-%73,75 ve %42-%64,30 aralığında elde edilmiştir. Son olarak Şekil 4.9'da en yüksek değerlerin PCB#128 (%5-%10 su) ve PCB#172 (%15 su) elde edildiği görülmektedir.

PCB#166 (surrogate) türünün kontrol ettiği türlerden biri olan PCB#131 türünün tür bazındaki geri kazanım verimi istenilen aralığın (%30-%120) çok üzerinde tespit edildiği için grafiklerde değerlendirmeye alınmamıştır. Bazı deneylerde ise geri kazanım oranı PCB#167 türü için çok düşük (sıfıra yakın) çıkmıştır. Bu durumlara sebep olarak işlem sırasındaki kayıplar, küçük kontaminasyonlar veya kalibrasyon eğrisini hazırlayan kişi ile sonuçları alan kişinin farklı olmasından dolayı oluşan integrasyon farklılıkları düşünülebilmektedir.

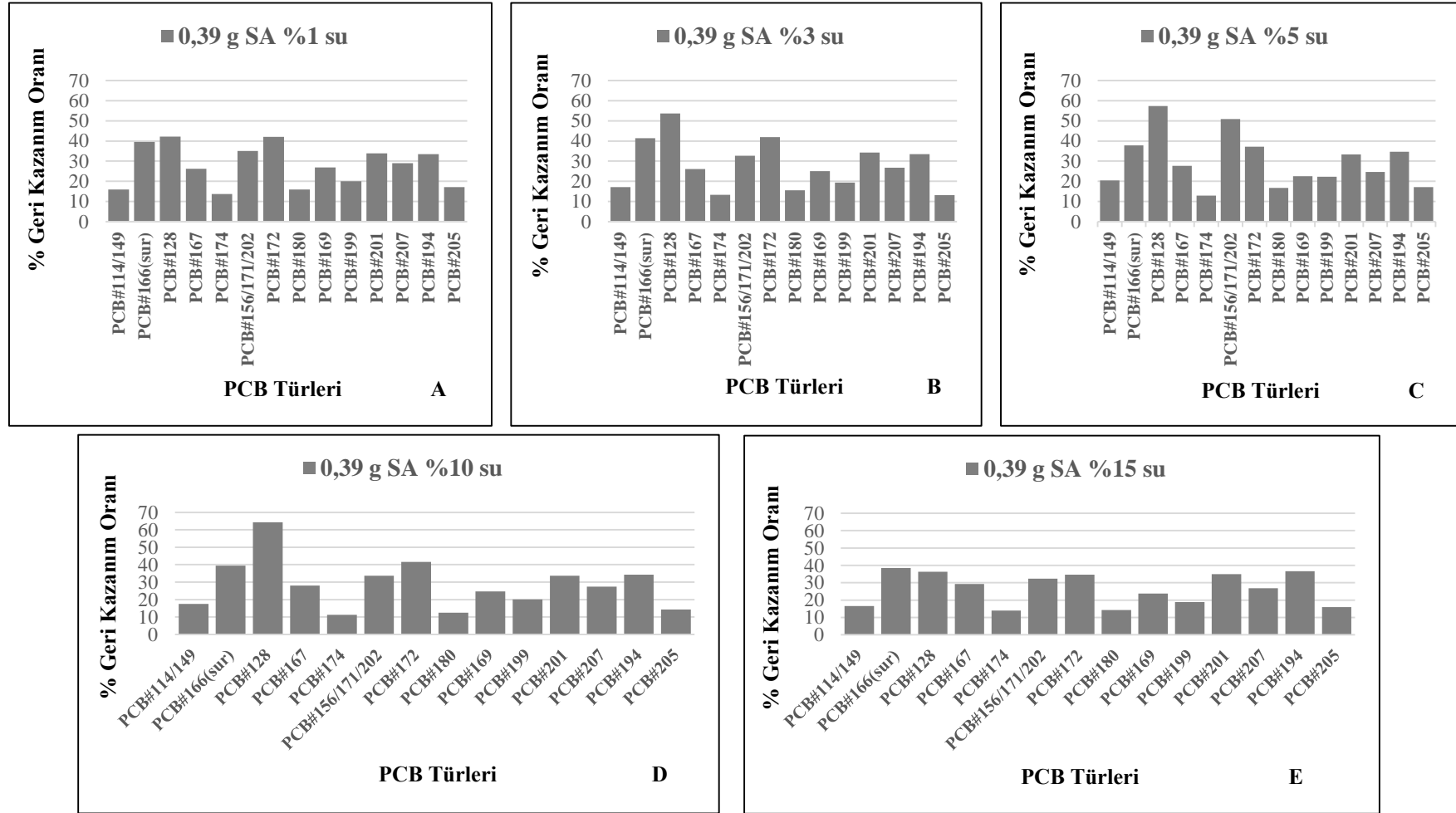


Şekil 4. 6. Farklı su oranlarının ve 0,26 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10 E) %15

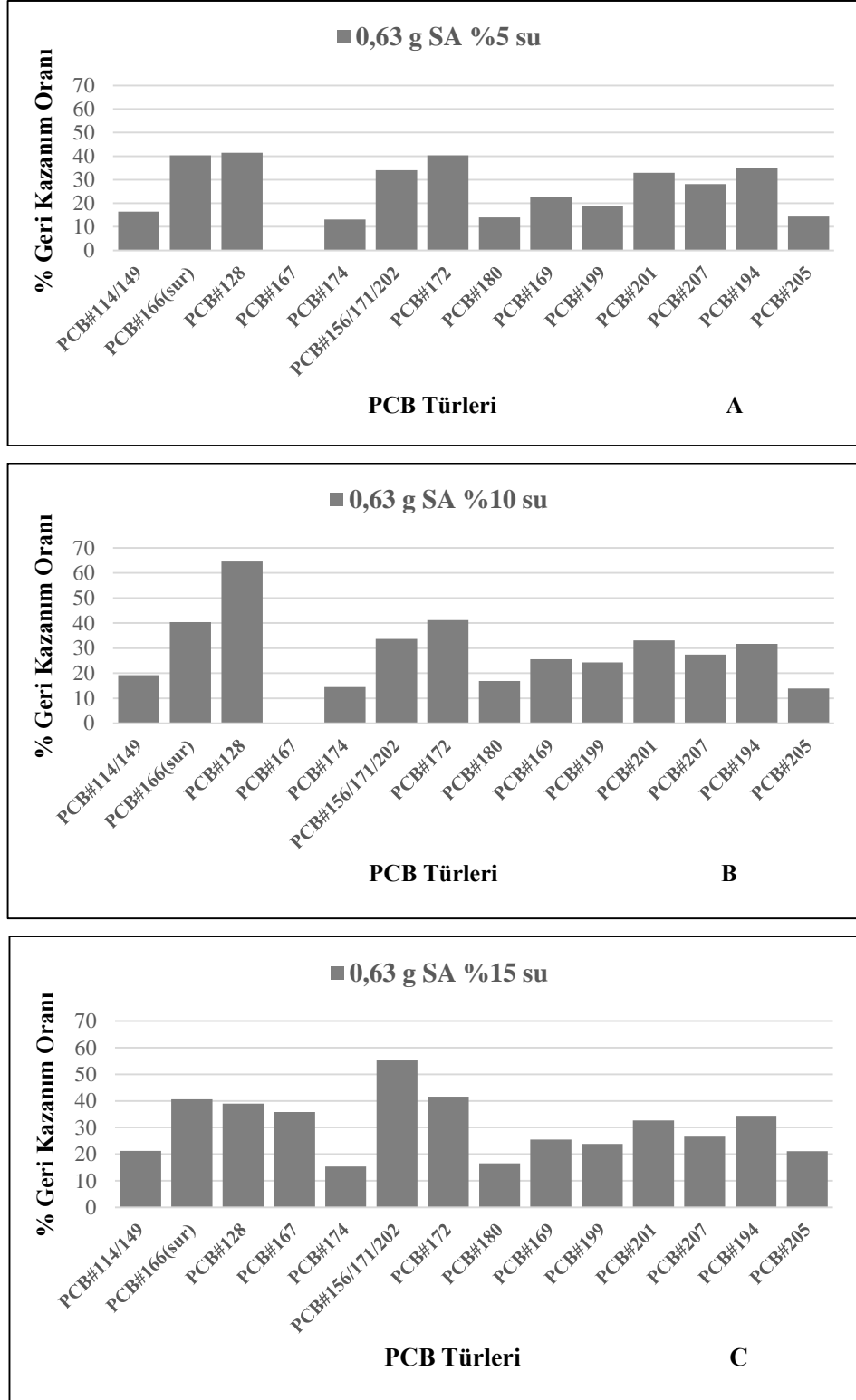


Şekil 4. 7. Farklı su oranlarının ve 0,3 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10



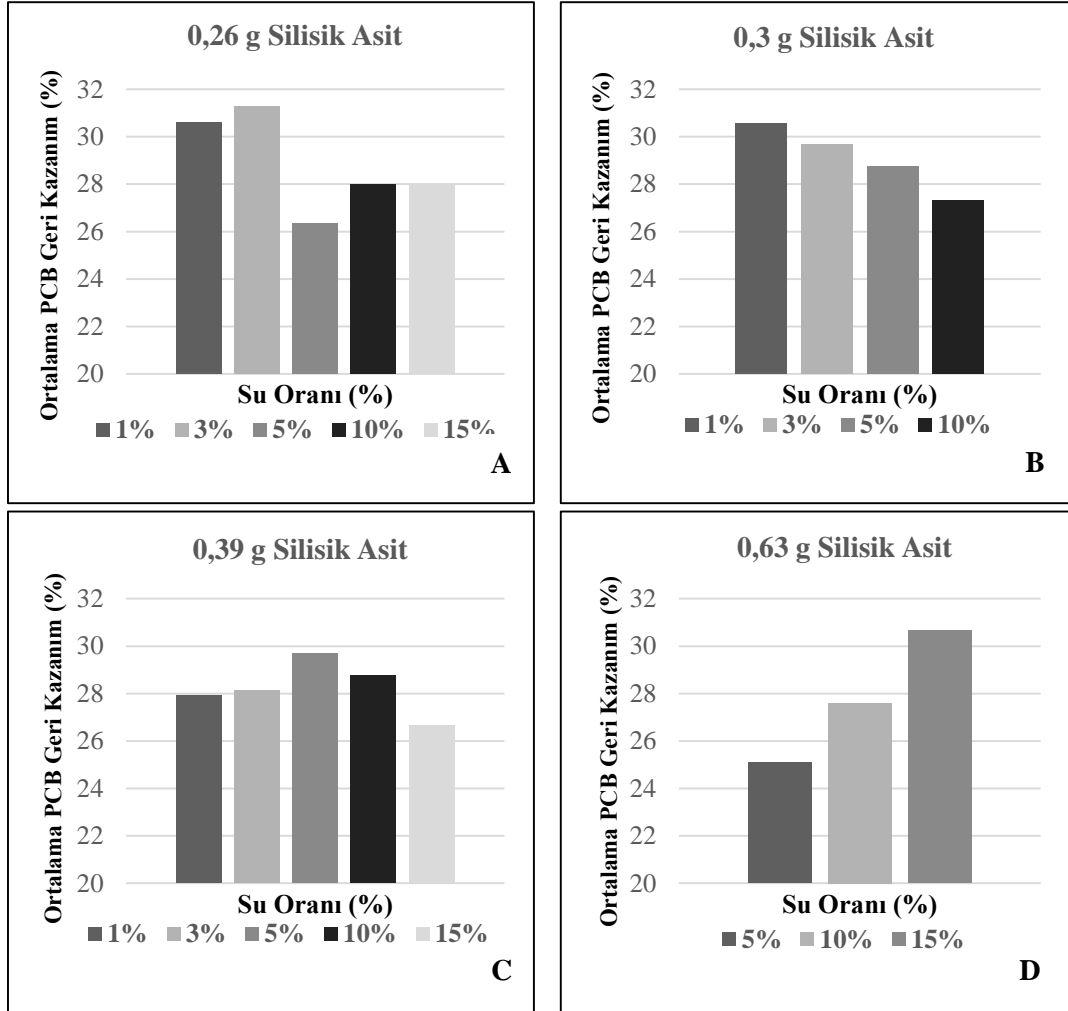


Şekil 4. 8. Farklı su oranlarının ve 0,39 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi A) %1 B) %3 C) %5 D) %10 E) %15



**Şekil 4. 9.** Farklı su oranlarının ve 0,63 g silisik asitin PCB geri kazanım verimine etkisi  
A) %5 B) %10 C) %15

PCB'lerin analizinde farklı silisik asit miktarları (0,26 g – 0,63 g) ve su oranları (%1- %15) uygulanarak tür bazında geri kazanım verimleri elde edilmiş ve devamında bu türlerin ortalama geri kazanımlarını gösteren Şekil 4.10'daki grafikler oluşturulmuştur.



**Şekil 4. 10.** Farklı silisik asit miktarlarının ve su oranlarının ortalama PCB geri kazanım verimine etkisi **A)** 0,26 g **B)** 0,3 g **C)** 0,39 g **D)** 0,63 g

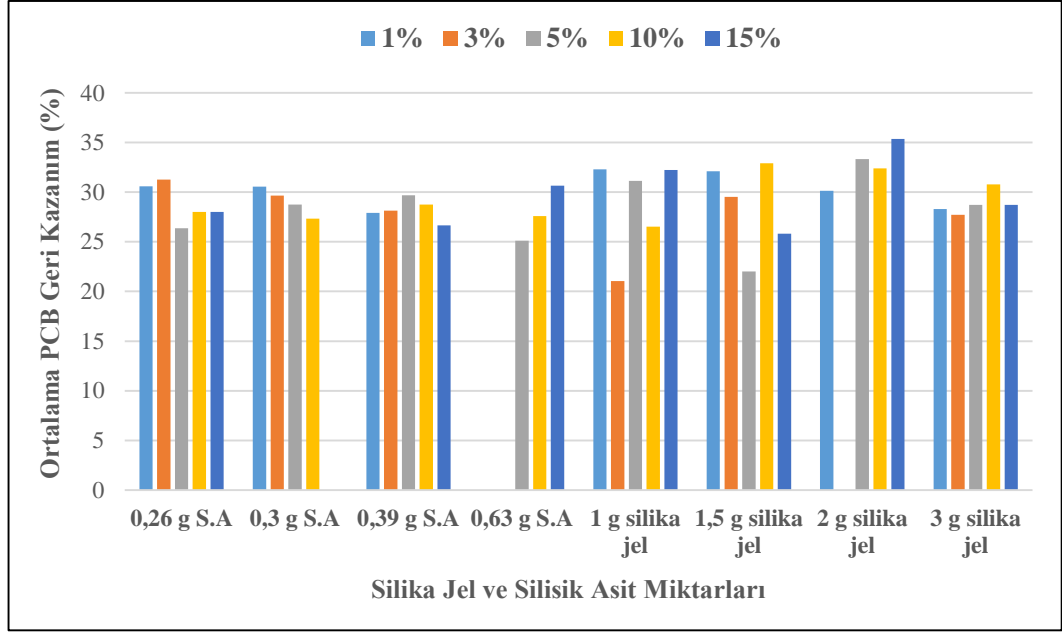
Silisik asit miktarlarının ve su oranlarının ortalama PCB geri kazanım verimini gösteren Şekil 4.10'a göre 0,3 g silisik asit kullanılmasıyla oluşturulan grafikte artan su oranları ile ters orantılı bir ortalama PCB geri kazanımı görülmektedir. Deneyde 0,63 g silisik asitin kullanıldığını gösteren grafikte ise su oranlarının artması ile ortalama PCB geri kazanım değerleri de artış göstermiştir. Ancak benzer değişimler diğer iki grafikte (0,26 g-0,39 g) gözlenmemiştir.

Deneyleerde kullanılan ağırlıkça %1, %3, %5, %10 ve %15 su oranlarının etkilerine bakıldığında 0,26 g/ 0,3 g/ 0,39 g ve 0,63 g silisik asit kullanılan deneyleerde sırasıyla %26-%31, %27-%31, %26-%30 ve %25-%31 aralıklarında değişen ortalama PCB geri kazanım değerleri tespit edilmiştir.

Yapılan deneyleer sonucunda elde edilen ortalama geri kazanım değerlerinin %25-%31 aralığında olduğu görülmüştür. Geri kazanım değerlerinin kabul edilebilir olması için en az %30 olması gerekmektedir (USEPA,1984). Günümüze kadar silisik asitle farklı matrikslerde yapılan bazı deneyleer incelendiğinde genel olarak 3 g silisik asit ve deaktivasyonunda da ağırlığının %3'ü kadar saf su kullanıldığı görülmektedir (Ayyıldız, 2019; Cindoruk, 2007; Karacık ve diğerleri,2013; Taşdemir, 2012) . Aynı miktar ve su oranında yapılan bu çalışmalarda geri kazanım değerinin %19-%120 aralığında elde edildiği tespit edilmiş olup, silisik asit ile yapılan çalışmadaki (PCB#131 ve PCB#167 hariç) geri kazanım değerleriyle (%11-%81,05) benzerlik göstermektedir.

#### **4.3. Silika Jel ve Silisik Asitin PCB Geri Kazanımındaki Etkilerinin Karşılaştırılması**

Silika jel ve silisik asit uygulamalarında %1, %3, %5, %10 ve %15 su oranlarının ortalama PCB türlerinin geri kazanımlarına etkisinin karşılaştırılması incelenmiş ve karşılaştırmaları oluşturulan grafikler yardımıyla yapılmıştır (Şekil 4.11).



**Şekil 4. 11.** Silisik asit ve silika jel uygulamalarının ortalama PCB geri kazanım verimlerine etkileri

Silika jelin 1 g/1,5 g/2 g ve 3 g'ı ile yapılan deneylerde ağırlıklarının %1-%15'i kadar saf su ile deaktivasyon yapıldığında ortalama PCB geri kazanımları sırasıyla %21-%32, %22-%33, %30-%35 ve %28 - %31 arasında değişim göstermiştir. Silisik asit deneylerinde (0,26 g/ 0,3 g/ 0,39 g ve 0,63 g) ise ağırlığının %1-%15'i bandında su oranlarının etkilerine bakıldığında %26-%31, %27-%31, %26-%30 ve %25-%31 aralıklarında ortalama PCB geri kazanım değerleri elde edildiği görülmüştür.

Silika türlerinin tür bazlı PCB geri kazanımındaki karşılaştırmaları incelendiğinde silika jelin 1 g'ı (%15 su) ve silisik asitin 0,26 g'ı (%3 su) ile yapılan deneylerde geri kazanım oranları dikkat çekmiştir. Farklı silika miktar ve su oranı kombinasyonları sonucunda, 1 g silika jel için PCB#131 türünde %70, 0,26 g silisik asit için ise PCB#128 türünde %81,05 ile en yüksek geri kazanım elde edilmiştir.

## 5. SONUÇ

Yapılan çalışmada YUOB'lerin ön analiz işlemlerinden fraksiyonlarına ayırma aşaması detaylı olarak incelenmiş ve kullanılan silika tür ve miktarı ile su oranlarının ön analiz aşamasının geri kazanım verimliliğine etkileri belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen başlıca sonuçlar şu şekildedir:

- 1) Silika jel ve silisik asit ile yapılan deneylerde geri kazanım değerleri sırasıyla PCB#166 (sur) standardı için ortalama  $46 \pm 2,2$  ve  $50,44 \pm 1,76$ 'dir.
- 2) Silika jel kullanılan deneylerde tür bazında en yüksek geri kazanım değeri PCB#131 türü için (1 g- %15 saf su) hesaplanmış olup %70 seviyesindedir. Silisik asit kullanıldığı deneylerde ise tür bazında en yüksek geri kazanım değeri 0,26 g silisik asitin (ağırlıkça %3'ü kadar saf su ile deaktive edilmiş) PCB#128 türü için %81,05 olarak elde edilmiştir.
- 3) Silika jel ve silisik asit kullanılan deney setlerinde bazı türler için %0'a yakın geri kazanım değeri tespit edilmiştir. Bu durumda analizi yapılan PCB türünde ölçüm hatasından kaynaklı bu elde edilmiş" olabileceği düşünülmüştür.
- 4) PCB'lerin geri kazanım değerleri tür bazında incelendiğinde en yüksek geri kazanım değerlerinin genel olarak PCB#131 türü için elde edildiği görülmüştür. Sadece 1,5 g silika jelle elde edilen en yüksek geri kazanım değeri farklı bir tür olan PCB#156/171/202 türü için elde edilmiş olup bulunan değer %51,51'dir.
- 5) Farklı silika miktarları için su oranlarındaki artışla paralel olarak ortalama PCB geri kazanım verimlerinde de herhangi bir yükselme görülmemiştir.
- 6) Silisik asit ile yapılan deneyler incelendiğinde PCB#131 türünün tür bazındaki geri kazanım verimi istenilen aralığın (%30-%120) çok üzerinde, bazı deneylerde ise geri kazanım oranı PCB#167 türü için çok düşük (sıfıra yakın) çıkmıştır. Bu durumlara sebep olarak işlem sırasındaki kayıplar, küçük kontaminasyonlar veya kalibrasyon eğrisini hazırlayan kişi ile sonuçları alan kişinin farklı olmasından dolayı oluşan integrasyon farklılıkları düşünülebilmektedir.
- 7) Ortalama PCB geri kazanım verimini gösteren grafiklere göre 0,3 g silisik asitin kullanılması sonucu artan su oranları ile ters orantılı bir ortalama PCB geri kazanımı gözlenmiştir.

- 8) 0,63 g silisik asitin kullanıldığı deney sonucu oluşan grafikte ise su oranlarının artması ile birlikte ortalama PCB geri kazanım değerlerinde de artış gözlemlenmiştir.
- 9) Silika jelin 1 g/1,5 g/2 g ve 3 g'ı ile yapılan deneylerde ortalama PCB geri kazanımları sırasıyla %21-%32, %22-%33, %30-%35 ve %28 - %31 aralıklarında değişim göstermiştir. Silisik asit deneylerinde (0,26 g/ 0,3 g/ 0,39 g ve 0,63 g) ise %26-%31, %27-%31, %26-%30 ve %25-%31 aralıklarında ortalama PCB geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Silika jel ve silisik asitin farklı miktarlarına su oranlarının etkileri incelendiğinde en yüksek ortalama PCB geri kazanım değeri silika jel için %35 oranında, silisik asit için ise %44 oranında bulunmuştur. Silika türlerinin farklı miktar ve su oranlarının kombinasyonu ile yapılan deneylerde elde edilen PCB geri kazanım sonuçlarının karşılaştırılmaları incelendiğinde ise silika jelin %70, silisik asitin %81,05 ile en yüksek geri kazanım elde ettiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, silika türlerini kıyasladığımızda silika jel ile elde edilen geri kazanım silisik asite nazaran daha düşük oranda tespit edilmiştir. Kimyasalların ve suyun mevcut dozlarda/oranlarda kullanımıyla yeterince etkin bir şekilde fraksiyonlarına ayırma işleminin gerçekleştirilemediği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Anonim, (1996). Method 3630C silica gel cleanup. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3630c.pdf>
- Anonim, (2001). Standard guidelines for the environmental monitoring of chemicals. <https://www.env.go.jp/en/chemi/pops/Appendix/04-GuideLine/guidelines.pdf>
- Ayyıldız, E. G. (2019). *Bursa'da polihalkalı aromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonlarının dış ortam havası ile arı, bal ve polen örneklerinde belirlenmesi* [Yüksek Lisans tezi, Uludağ Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Backe, C., Cousins, I. T. & Larsson, P. (2004). PCB in soils and estimated soil- air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 59-72. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.038>
- Barakat, A. O., Khairy, M. & Aukaily, I. (2013). Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. *Chemosphere*, 90(9), 2467-2476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.012>
- Biernat, J. F., Konieczka, P., Tarbet, B. J., Bradshaw, J. S. & Izatt, R. M. (1994). Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species. *Separation and Purification Methods*, 23(2), 348-355.
- Biterna, M. & Voutsas, D. (2005). Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions. *Environment International*, 31(5), 671-677. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.11.004>
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. & Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1093-1102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.064>
- Bushnell, P. J. & Rice, D. C. (1999). Behavioral assessments of learning and attention in rats exposed perinatally to 3,3', 4,4', 5- pentachlorobiphenyl (PCB 126). *Neurotoxicol Teratol*, 21(4), 381-392. [https://doi.org/10.1016/s0892-0362\(99\)00006-9](https://doi.org/10.1016/s0892-0362(99)00006-9)
- Buszewski, B., Gorna, A. B., Ligor, M. & Ligor, T. (1998). The development and evaluation of chemically modified sorbents for monitoring VOCs in air and water. *Environmental Technology*, 19, 949-954.
- Carpenter, D. O. (1998). Polychlorinated biphenyls and human health. *Int J Occup Med Environ Health*, 11(4), 291-303.



- Carpenter, D. O., Stoner, C. T. & Lawrence D. A. (1996). Multiple mechanisms of PCB neurotoxicity. *Proc Pacific Basin Conference on Hazardous Waste*, 404-418.
- Chen, J., Zhao, H., Gao, L., Henkelmann, B. & Schramm, K. W. (2006). Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*Cedrus deodara*) needles at Dalian, China. *Environmental Pollution*, 144(2), 510-515. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.039>
- Chua, H. T., Ng, K. C., Chakraborty, A., Oo, N. M. & Othman, M. A. (2002). Adsorption characteristics of silica gel + water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(5), 1177-1181. <https://doi.org/10.1021/je0255067>
- Cindoruk, S. S. (2007). *Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) konsantrasyonlarının, kuru çökelme ve hava-su arakesit akılarının belirlenmesi*. [Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Cindoruk, S. S., Sakin, A. E. & Taşdemir, Y. (2020). Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environmental Pollution*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418>
- Cloete, T. E. & Celliers, L. (1999). Removal of Aroclor 1254 by the white rot fungus *coriolus versicolor* in the presence of different concentrations of Mn(IV) oxide. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 44(4), 243-253. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(99\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(99)00085-2)
- Cotham, W. E. & Bidleman, T. F. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29(11), 2782-2789. <https://doi.org/10.1021/es00011a013>
- Çelik, M. (2011). *Silika jelin schiff bazları ile kimyasal modifikasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Çelikten, H. (2013). *İstanbul atmosferinde poliklorlu bifenil (pcb) konsantrasyonlarının belirlenmesi* [Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Çetin, B., Yatkin, S., Bayram, A. & Odabasi, M. (2007). Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69, 1267-1277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.064>
- Çevre ve Orman Bakanlığı (ÇOB) (2009). *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, PCB ve PCT içeren atıkların el kılavuzu*. <http://docplayer.biz.tr/5151562-T-c-cevre-ve-orman-bakanligi-cevre-yonetimi-genel-mudurlugu-pcb-ve-pct-iceren-atiklarin-yonetimi-el-kilavuzu.html>

- Davraz, M. ve Gündüz, L. (2003). Isparta yöresi amorf silika kayacının katkı maddesi olarak beton dayanımına etkisi. 3. *Ulusal Kırmataş Sempozyumu Kitabı*, 35-42.
- Demir, S. (2017). *2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol katkılanmış silika partiküllerinin hazırlanması ve Zn (II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini için kullanımı* [Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- Demirtepe, H., Melymuk, L., Diamond, M. L., Bajard, L., Vojta, S., Prokes, R., Sanka, O., Klanova, J., Murinova, L. P., Richterova, D., Rasplova, V. & Trnovec, T. (2019). Linking past uses of legacy SVOCs with today's indoor levels and human exposure. *Environment International*, 127, 653-663. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.001>
- Dickhut, R. M., Canuel, E. A., Gustafson, K. E., Liu, K., Arzayus, K. M., Walker, S. E., Edgecombe, G., Gaylor, M. O. & McDonald, E. H. (2000). Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology*, 34(21), 4635-4640. doi: 10.1021/es000971e
- Dömötörova, M., Sejakova, Z. S., Kocan, A., Conka, K., Chovancova, J. & Fabisikova, A. (2012). PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and indicator PCBs in soil from five selected areas in Slovakia. *Chemosphere*, 89(4), 480-485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.106>
- Dönmez, B. G. (2012). *Toprak örneklerinde poliklorlubifenil (PCB) kirliliğinin araştırılması ve yasal sınır değerlerin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi* [Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Dumanoglu, Y., Odabaşı, M. ve Gaga, E. O. (2015). Kütahya atmosferinde polisiklik aromatik hidrokarbon ve poliklorlu bifenillerin zamansal-yersel değişimleri ve toprak-hava arasındaki taşınimleri. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*.
- Eker, G. ve Taşdemir, Y. (2016). Alıcı su ortamlarındaki çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH'lar) konsantrasyonlarının bölgesel değişimi: Nilüfer çayı örneği. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 21(1), 189-202. <https://doi.org/10.17482/uujfe.01851>
- Erdoğan, O., Covaci, A. & Schepens, P. (2005). Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmaraş, Turkey. *Environment International*, 31(5), 703-711. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.01.002>

- Erickson, M. D. (1997). Analytical chemistry of PCBs. *Lewis Publishers, CRC press*, 667.
- Eriksson, P. & Fredriksson, A. (1998). Neurotoxic effects in adult mice neonatally exposed to 3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl or 2,3,3',4'-pentachlorobiphenyl. Changes in brain nicotinic receptors and behaviour. *Environ Toxicol Pharmacol*, 5(1), 17-27. [https://doi.org/10.1016/s1382-6689\(97\)10002-3](https://doi.org/10.1016/s1382-6689(97)10002-3)
- Erkul, Ş. N. & Şanlı, G. (2021). Regional-temporal Trends and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Olive Lands in Bursa, Turkey. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21. <https://doi.org/10.1080/15320383.2021.2001641>
- Exley, C., Guerriero, G. & Lopez, X. (2019). Silicic acid: the omniscient molecule. *Science of The Total Environment*, 665, 432-437. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.197>
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V. M., Lohmann, U., Russell, L. M. & Pöschl, U. (2006). Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2017-2038. <https://hdl.handle.net/2115/26146>
- Gök, O. ve Mesutoğlu, Ö. Ç. (2018). Adsorpsiyon kolon sisteminde pirina kullanılarak ağır metal giderimi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(60), 1000-1009. doi: 10.21205/deufmd.2018206079
- Güvenlik Bilgi Formu (GBF) (2019). Sodyum sülfatın özellikleri. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/tr/sds/sigald/746363>
- Güvenlik Bilgi Formu (GBF) (2021a). Silika jelin özellikleri. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/tr/sds/sial/343323>
- Güvenlik Bilgi Formu (GBF) (2021b). Silisik asitin özellikleri. [https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/msds/MDA\\_CHEM-100657?Origin=SERP](https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/msds/MDA_CHEM-100657?Origin=SERP)
- Iler, R. K. (1979). *The chemistry of silica*. John Wiley and Sons.
- İmamoğlu, M. (2003). *Altın, paladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının aranması [Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi]*. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Jang, J. K. & Li, A. (2001). Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography. *Chemosphere*, 44, 1439-1445. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00463-X) Get rights and content

- Jones, K.C., Sanders, G., Wild, S. R., Burnett, V. & Johnston, A. E. (1992). Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature*, 356(6365), 137-140. <https://doi.org/10.1038/356137a0>
- Kander, S. (2014). *İçme sularında poliaromatik hidrokarbonların katı faz ekstraksiyon ile kromatografik analizlerine analitik yaklaşımlar* [Yüksek Lisans tezi, Uludağ Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Karacık, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Pfister, G. & Schramm, K. W. (2013). Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1-2), 258-265. <https://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>
- Kaymaz, Ş. (2014). *Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ve metal iyonları ile adsorpsiyon çalışmaları* [Yüksek Lisans tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Kıymet, N. (2009). *Determination of synthetic musk compound levels in indoor air* [Yüksek Lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü]. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Klanova, J., Cupr, P., Barakova, D., Seda, Z., Andel, P. & Holoubek, I. (2009). Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites?. *Environmental Pollution*, 157(12), 3248-3254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.030>
- Lilienthal, H., Fastabend, A., Hany, J., Kaya, H., Harer, A., Dunemann, L. & Winneke, G. (2000). Reduced levels of 1,25 dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> in rat dams and offspring after exposure to a reconstituted PCB mixture. *Toxicological Sciences*, 57(2), 292-301. <https://doi.org/10.1093/toxsci/57.2.292>
- Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W. R. L. & Cescon, P. (2006). Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area, *Chemosphere*, 62(3), 449-458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.061>
- 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(3), 391-399. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00030-X)
- Mirmiroğlu, T. (2019). *Endüstriyel kaynaklı uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferik ve biyokütle örnekleme ile LC-MS analizleri* [Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Mottola, H. A. (1993). Kinetic determinations of reactants utilizing uncatalyzed reactions. *Analytica Chimica Acta*, 280(2), 279-287. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85132-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85132-4)

- Ng, K. C., Chua, H. T., Chung, C. Y., Loke, C. H., Kashiwagi, T., Akisawa, A. & Saha, B. B. (2001). Experimental investigation of the silica gel- water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*, 21(16), 1631-1642. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00039-4)
- Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y. & Holsen, T. M. (1999). Measurement of PAH dry deposition and air- water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler. *Environmental Science and Technology*, 33(3), 426-434. <https://doi.org/10.1021/es9801846>
- Oruç, F. (2018). *İçme suyunda trihalometanlar (THM) ve diğer uçucu organik bileşiklerin (UOB) birlikte analizi* [Yüksek Lisans tezi, Uludağ Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Örs, D. (2019). *Silika jelin bazı silanlı imin bileşikleri ile modifikasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Özçelik, G. (2010). *Bazı ağır metal iyonlarının schiff bazı bağlı silika jel ile zenginleştirilmesi ve çeşitli numunelerde tayini* [Yüksek Lisans tezi, Sakarya Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Roberts, J. W., Wallace, L. A., Camann, D. E., Dickey, P., Gilbert, S. G., Lewis, R. G. & Takaro, T. K. (2009). Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 201, 1-39. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6_1)
- Roque-Malherbe, R. M. A., (2007). Adsorption and diffusion in nanoporous materials. *CRC Press Taylor and Francis Group*, 182-186. <https://doi.org/10.1201/9781420046762>
- Rüzgar, D. ve Altun, Ş. (2016). Tekstil malzemeleri ile kapalı alan hava kalitesinin iyileştirilmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 23(104), (s.290). doi:10.7216/1300759920162310406
- Scott, R. P. W. (1993). *Silica gel and bonded phases*. John Wiley and Sons.
- Scott, R. P. W., Odlyha, M. & Simpson, C. F. (1993). The hydroxyl content of silica gel. *Journal of Thermal Analysis*, 40, 1197-1212. <https://doi.org/10.1007/BF02546883>
- Seyran, A. ve Erişir, M. (2008). Poliklorlu bifeniller ve sağlık üzerine etkileri. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi*, 22(1), 33-40.
- Simic, I., Mendas, G. & Pehcec, G. (2020). An optimized sample preparation and analysis method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in the atmospheric bulk deposition samples. *Journal of Chromatography A*, 1633. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461599>

- Sulastrı, S. & Kristianingrum, S. (2010). Berbagai macam senyawa silika: sintesis, karakterisasi dan pemanfaatan. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta*, 211-216.
- Tandoğan, B. A. (2019). *Bursa topraklarında PCB kirliliğinin bölgesel ve mevsimsel değişiminin belirlenmesi ve giderim olanaklarının araştırılması* [Yüksek Lisans tez, Uludağ Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Taşçıoğlu, S. (1992). Bor ve silisyum kimyası. *Marmara Üniversitesi Yayın*, no:515, *Fen Edebiyat Fakültesi Yayın*, no:27.
- Taşdemir, Y. (1997). *Modification and evaluation of water surface sampler to investigate the dry deposition and air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs)* [Doctoral dissertation, Illinois Institute of Technology].
- Taşdemir, Y. (2012). *Bursa Topraklarındaki PCB Dağılımları ve Hava/Toprak Arakesitindeki Değişim Miktarlarının Bölgesel ve Mevsimsel Olarak Belirlenmesi* [TÜBİTAK Projesi, Uludağ Üniversitesi]. No: 108Y084.
- Taşdemir, Y. ve Esen, F. (2007). Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.04.003>
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Wichmann, H. & Bahadir, M. (2004). Separation of some priority organic pollutants in wastewater samples by column chromatography. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(7), 679-684. <https://www.researchgate.net/publication/288619600>
- Uluçay, İ. E. (2013). *Doğal bileşikler usnik asit ve naringenin silika-jele bağlanması ve metal komplekslerinin sentezlenmesi: Katı faz ekstraksiyon özellikleri ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi]. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), (1984). EPA Method 608, Standard Method for the Analysis of PCB in Wastewater, USA.
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, Inc., 471.
- Yüksel, E. F. (2005). *Mikrogözenekli katuların incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi] Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J. & Yu, G. (2003). Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. *Chemosphere*, 52(9), 1423-1430. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00478-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00478-8)

- Zhao, H. X., Adamcakova-Dodd, A., Hu, D., Hornbuckle, K. C., Just, C. L., Robertson, L. W., Thorne, P.S. & Lehmler, H. J. (2010). Development of a synthetic PCB mixture resembling the average polychlorinated biphenyl profile in Chicago air. *Environment International*, 36, 819-827. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.03.003>
- Wyrzykowska, B., Hanari, N., Orlikowska, A., Bochentin, I., Rostkowski, P., Falandysz, J., Taniyasu, S., Horii, Y., Jiang, Q. & Yamashita, N. (2007). Polychlorinated biphenyls and -naphthalenes in pine needles and soil from Poland- Concentrations and patterns in view of long- term environmental monitoring. *Chemosphere*, 67(9), 1877-1886. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.078>
- Xu, Y. & Zhang, J. (2011). Understanding SVOCs. *ASHRAE Journal*, 53(12), 121-125.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülcihan UZUN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 01.01.1994  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Emirsultan Lisesi (2008-2012)  
Lisans : Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği (2013-2018)  
Yüksek Lisans : Bursa Teknik Üniversitesi İş sağlığı ve Güvenliği Programı (2021-2022)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : glchnkeman8@gmail.com

Yayınları :