

**İÇME SULARINDA POLİAROMATİK
HİDROKARBONLARIN KATI FAZ EKSTRAKSİYON
İLE KROMATOĞRAFİK ANALİZLERİNE ANALİTİK
YAKLAŞIMLAR**

Selman KANDER



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇME SULARINDA POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN KATI FAZ
EKSTRAKSİYON İLE KROMATOĞRAFİK ANALİZLERİNE ANALİTİK
YAKLAŞIMLAR**

Selman KANDER

Doç.Dr. Belgin İZGİ

(DANIŞMAN)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2014

HER HAKKI SAKLIDIR

TEZ ONAYI

Selman KANDER tarafından hazırlanan “İÇME SULARINDA POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN KATI FAZ EKSTRAKSİYON İLE KROMATOGRFİK ANALİZLERİNE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Doç.Dr. Belgin İzgi)

Başkan : Prof.Dr. Cevdet Demir İmza
Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç.Dr. Belgin İzgi İmza
Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç.Dr. Yasemin Şahan İmza
Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım
Prof. Dr. Ali Osman DEMİR
Enstitü Müdürü
.../.../....

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.**

.././.....

İmza

Selman Kander

ÖZET

Yüksek Lisans

İÇME SULARINDA POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN KATI FAZ EKSTRAKSİYON İLE KROMATOĞRAFİK ANALİZLERİNE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR

Selman KANDER

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Belgin İZGİ

Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri çeşitli araştırmalarla belirlenmiştir. PAH'ların özellikle içme suyundaki analiz ve analiz öncesi derişim arttırmaya yönelik uygulanan ön işlem metotları büyük önem arz etmektedir. Özellikle rutin katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve benzeri ön işlemlerde kullanılacak olan kimyasal miktarı, analiz süresi ve maliyet çok önemlidir.

Bu çalışmada içme suyunda PAH'ların analizi için kullanılan EPA 550.1 metodunda harcanan kimyasal ve analiz süresi miktarı üzerinden çalışma yapılarak miktar ve süre azaltılması hedeflenmiştir. Geri kazanım ve tekrarlanabilirlik parametrelerine göre değerlendirmelerle elde edilen sonuçlar EPA 550.1 metodundaki değerlerle karşılaştırılmıştır. Toplam 70 mL kimyasal kullanarak modifiye edilen metodla altı PAH parametresi için yüzdesel geri kazanım değerleri; Floranten %99,5, Benzo(b)floranten %90,5, Benzo(k)floranten, %84,8, Benzo(a)piren %91,1, Benzo(g,h,i)perilen %75,9 ve İndeno(1,2,3-c,d)piren %79,1 olarak hesaplanmıştır. Aynı altı PAH parametresi için SPE metodundan hesaplanan tekrarlanabilirlik için yüzde bağıl standart sapma sonuçları; Floranten %12,8, Benzo(b)floranten %8,4, Benzo(k)floranten, %8,5, Benzo(a)piren %8,0, Benzo(g,h,i)perilen %12,2 ve İndeno(1,2,3-c,d)piren %17,5'dir. Modifiye edilen inovasyon metodunda geri kazanım ve tekrarlanabilirlik sonuçlarının da EPA 550.1 metodunda verilen değerlerle analitik açıdan uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PAH, SPE, UHPLC, İçme suyu
2014, ix + 59 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

ANALYTICAL APPROACHES FOR CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS IN DRINKING WATER BY SOLID PHASE EXTRACTION

Selman KANDER

Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Belgin İZGİ

Polycyclic aromatic hydrocarbons negative effects are identified by various studies. Pre-processing methods to increase analysis and pre-analysis concentration of PAHs have great importance, especially in drinking water. The amount of chemicals, analysis time spent and cost are very important for pre-processing methods especially routine solid phase extraction (SPE).

In this study, in drinking water, EPA 550.1 method used for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water is aimed to reduce the amount and time by performing the amount of chemical and analysis time. According to recovery and repeatability parameters, results are obtained with evaluation compared with values in EPA method 550.1. Using a total of 70 ml chemical modified by method for six PAH parameters, the percentage recovery results are as follows; flour anthems % 99,5, Benzo(b)flouranthene %90,5, Benzo(k)flouranthene %84,8, Benzo(a)pyrene % 91,1, Benzo(g,h,i)perylene % 75,9 and Indeno(1,2,3-c,d)pyrene % 79,1. Another concept that forms the basis of the SPE method, relative standard deviation of the percentage results for the same 6 PAH parameter are as follows; flouranthene % 12,8, Benzo(b)flouranthene % 8,4, Benzo(k)flouranthene %8,5, Benzo(a)pyrene % 8,02, Benzo(g,h,i)perylene % 12,2 and Indeno(1,2,3-c,d)pyrene % 17,5. In the modified innovative methods, recovery and repeatability results are observed that analytically compatible to the values of the method EPA 550.1.

Key words: PAH, SPE, UHPLC, Drinking water
2014, ix + 59 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, bu tezin oluşum ve yönetim aşamalarında yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarında her türlü olanağı sağlayan danışman hocam Doç.Dr.Belgin İZGİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans ders süreci ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen BUSKİ Dobruca İçme Suyu Arıtma Tesisi Laboratuvarındaki yöneticilerime ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında maddi ve manevi katkıda bulunan nişanlım Esmâ Nur ULCA Y'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun süreçte, desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, sevgileri ve güvenleri ile bana güç veren aileme gösterdikleri sabırdan dolayı minnettarım.

Selman Kander
.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Su.....	2
2.2. Su İle İlgili Temel Kavramlar.....	3
2.2.1. İçme ve Kullanma Suyu.....	3
2.2.2. Şebeke Suyu.....	3
2.2.3. Kaynak Suyu.....	3
2.2.4. İçme Suyu.....	4
2.3. Suyun Kalite Kriterlerine Göre Sınıflandırılması.....	4
2.3.1. Yüksek Kaliteli Sular.....	4
2.3.2. Az Kirlenmiş Sular.....	4
2.3.3. Kirlenmiş Sular.....	4
2.3.4. Çok Kirlenmiş Sular.....	4
2.4. Suların Kirlenme Sebepleri.....	4
2.4.1. Sularda Kirlilik Yaratıcı Unsurlar.....	5
2.5. Sulardaki Organik Kirleticiler.....	6
2.5.1. Hidrokarbonlar.....	7
2.5.2. Alifatik Hidrokarbonlar.....	7
2.5.3. Aromatik Hidrokarbonlar.....	7
2.5.4. Aldehitler.....	8
2.5.5. Uçucu Organik Bileşikler.....	8
2.6. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar.....	9
2.6.1. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	11
2.6.2. PAH'ların Oluşum Mekanizması.....	13
2.6.3. PAH'ların Atmosferde Bulunuş Şekilleri ve Reaksiyonları.....	16
2.6.3.1. Partikül Fazlı PAH'lar.....	17
2.6.3.2. Buhar Fazlı PAH'lar.....	17
2.6.3.3. İkincil Ürün Oluşumu.....	18
2.6.4. PAH Kaynakları.....	18
2.6.5. PAH'ların Hava,Su ve Topraktaki Döngüsü.....	21
2.6.6. PAH'ların Atmosferik Çökelmeleri.....	25
2.6.6.1. Yağ Çökelme.....	25
2.6.6.2. Kuru Çökelme.....	26
2.6.6.3. Hava-Su Ara Yüzeyinde Gaz Değişimi.....	27
2.6.7. PAH'ların Sağlık Üzerindeki Etkileri.....	28
2.6.8. PAH'larla İlgili Yasal Mevzuat.....	30
2.6.9. PAH'ların Analiz Yöntemleri.....	30

2.6.9.1. Hacim Azaltma Teknikleri.....	31
2.6.9.2. Analiz Teknikleri.....	31
2.7. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE).....	33
2.7.1. Katı Faz Ekstraksiyonun Özellikleri.....	35
2.7.2. SPE Metodunda Ayırma Prensipleri.....	37
2.7.3. SPE Metodunun Avantajları.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	41
3.1.1.1. Ultra Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi(UHPLC).....	41
3.1.1.2. Katı Faz Ekstraksiyon Cihazı.....	41
3.1.1.3. Evaporatör.....	42
3.1.1.4. Azot Jenaratörü.....	42
3.1.1.5. Ultra Saf Su Cihazı.....	42
3.1.1.6. Otomatik Pipetler.....	42
3.1.1.7. Vortex Karıştırıcı.....	42
3.1.1.8. Ultrasonik Su Banyosu.....	42
3.1.1.9. pH Metre.....	42
3.1.2. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler.....	42
3.1.2.1. Kimyasallar.....	42
3.1.2.2. Stok Çözeltiler.....	43
3.1.2.2.1. 6 N HCl Asit Çözeltisi.....	43
3.1.2.2.2. PAH Standardı Stok Çözeltileri.....	43
3.2. Yöntem.....	43
3.2.1. Analiz İçin Numunelerin Hazırlanması.....	43
3.2.1.1. Kör (Blank) Numunelerinin Hazırlanması.....	43
3.2.1.1. Standart Katmalı (Spike) Numunelerinin Hazırlanması.....	43
3.2.2. Sodyum Sülfat Kartuşunun Hazırlanması.....	43
3.2.3. SPE Cihazı Analiz Basamakları.....	43
3.2.4. Evaporatör Cihazı Analiz Basamakları.....	45
3.2.5. UHPLC Cihazı Analiz Metodu Hazırlanması.....	45
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Kör (Blank) Numuneleri Analiz Sonuçları.....	47
4.2. Tekrarlı PAH Standart Okuması.....	49
4.3. Standart Katmalı (Spike) Numuneleri Analiz Sonuçları.....	49
5. SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR.....	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Simgeler	Açıklama
C18	Oktildesilsilan
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
HNO ₃	Nitrik asit
NO ₂	Azot dioksit
NO ₃	Nitrat
N ₂ O ₅	Diazot pentoksit
µg	Mikrogram
O ₂	Oksijen
O ₃	Ozon
OH	Hidroksit
SO ₂	Kükürt dioksit
SO ₃	Sülfür trioksit

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
Ace	Asenaften
ACN	Asetonitril
Acy	Asenaften
akb	Atomik kütle birimi
Ant	Antrasen
ATSP	TSP'nin spesifik yüzey alanı
BaA	Benz(a)antrasen
BaP	Benzo(a)piren
BbF	Benzo(b)floranten
BghiPe	Benzo(g,h,i)perilen
BkF	Benzo(k)floranten
CE	Kapiler elektroforez
CEC	Kapiler elektrokromatografi
CFC	Kloroflorokarbonlar
Chr	Krisen
DBahA	Dibenzo(a,h)antrasen
DCM	Dikloro metan
DNA	Deoksiribonükleik asit
FLD	Floresan dedektör
Flr	Floren
Flt	Floranten
GC	Gaz kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi-Kütle spektrometre
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-FLD	Yüksek performans sıvı kromatografisi -Fluoresans dedektör
IARC	Uluslar arası kanser araştırmaları ajansı

IP	İndeno(1,2,3-c,d)piren
IPCS	Uluslararası kimyasal güvenlik programı
ISO	Uluslararası standardizasyon örgütü
Koc	Karbon dağılım katsayısı
Kow	Oktan-ol-su dağılım katsayısı
LC	Sıvı kromatografisi
LC-GC	Sıvı kromatografisi - Gaz kromatografisi konfigrasyonu
LC-GC-MS	Sıvı kromatografisi - Gaz kromatografisi - Kütle spektrometre konfigrasyonu
LC-LC	Sıvı kromatografisi- Sıvı kromatografisi konfigrasyonu
mg	Miligram
mL	Mililitre
Nap	Naftalin
ng	Nanogram
PAC	Poliaromatik bileşik
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PAN	Peroksiasetil nitrat
PCB	Poliklorürlübifeniller
Phe	Fenantren
POP	Dayanıklı organik kirletici
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
psi	İnç kare başına uygulanan pounds kuvvet
Pyr	Piren
RSD	Bağıl standart sapma
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UHPLC	Ultra yüksek performans sıvı kromatografisi
US EPA	Birleşik devletler çevre koruma ajansı
VOC	Uçucu organik bileşik
WHO	Dünya sağlık örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH'ın molekül yapısı	11
Şekil 2.2. Etanın pirosentezi ile PAH oluşumu	14
Şekil 2.3. Homojen karışımlarda PAH ve is oluşumu	16
Şekil 2.4. PAH'ların çevresel döngüsü	23
Şekil 2.5. BaP'in vücut içerisindeki reaksiyon basamakları ve oluşum ürünleri	29
Şekil 2.6. SPE kartuşu.....	35
Şekil 2.7. SPE'nin ana basamakları	36
Şekil 2.8. SPE'de kullanılan adsorban çeşitleri.....	36
Şekil 3.1. UHPLC cihazı	41
Şekil 3.2. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) cihazı	41
Şekil 3.3. SPE modifiye metodun analiz basamakları	44
Şekil 3.4. UHPLC PAH analiz metodu.....	45
Şekil 3.5. Kalibrasyon noktaları ve R ² değerleri.....	46
Şekil 3.6. PAH'lara ait kalibrasyon grafikleri	47
Şekil 3.7. Kör (blank) numunesine ait örnek kromatogram.....	48
Şekil 3.8. Standart katmalı (Spike) numunesine ait örnek kromatogram	50
Şekil 3.9. Doğancı baraj havzası suyuna ait analiz kromatogramı	52
Şekil 3.10. Şehir şebeke suyuna ait analiz kromatogramı.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Hava kirleticilerinin kimyasal kompozisyona göre sınıflandırılması.....	6
Çizelge 2.2. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.3. Hidrokarbon emisyonlarının kaynak ve miktarları	19
Çizelge 2.4. İnsan faaliyetleri sonucu oluşan hidrokarbon kaynakları	19
Çizelge 2.5. Kömür ve petrol ürünlerinin üretimi ve kullanımı esnasında atmosfere bırakılan PAH emisyonları.....	20
Çizelge 2.6. Endüstriyel proseslerde tam yanmama sonucu oluşan PAH emisyonları ..	21
Çizelge 2.7. Kanserojenik olan PAH'ların sınıflandırılması.....	29
Çizelge 2.8. İçme ve kullanma suları için kimyasal parametreler	30
Çizelge 2.9. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları.....	40
Çizelge 4.1. Kör (Blank) numunleri analiz sonuçları	48
Çizelge 4.2. Tekrarlı PAH standart okuması sonuçları.....	49
Çizelge 4.3. Yüzde geri kazanım sonuçları.....	49
Çizelge 4.4. Modifiye metoda ait yüzde bağıl standart sapma sonuçları.....	50
Çizelge 4.5. EPA 550.1 metoduna ait PAH yüzde geri kazanım ve bağıl standart sapma sonuçları	51
Çizelge 4.6. Doğancı barajı ve şehir şebekesi sularının PAH analiz sonuçları.....	53

1. GİRİŞ

Günümüzde insan aktiviteleri nedeniyle oldukça fazla miktarda organik kirletici çevreye bırakılmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) bu organik kirletici sınıflarından biridir ve çevrede yaygın olarak bulunurlar. Polisiklik aromatik hidrokarbonlara; hayvan ve bitki dokularında, sedimentlerde, toprakta, havada ve çeşitli su kaynaklarında rastlamak mümkündür. Bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduklarından partiküllere ve sedimentlere oldukça kuvvetli bir şekilde absorbe olmaktadır. Su ortamına çeşitli yollarla karışabilen PAH bileşikleri hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan oluşabilmektedir. PAH bileşikleri fosil yakıtların su ve sucul ortamlara dökülmesi ve/veya sızıntısı, evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışı gibi etkilerle su ortamına girebilmektedirler. Özellikle de evsel ve endüstriyel atık sularda oldukça fazla miktarda bulunabilirler. PAH'ların denizlere ve tatlı su ortamlarına başlıca giriş yolları;

1. Biyosentez,
2. Fosil yakıtların su ortamlarına dökülmesi ve sızıntısı,
3. Evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı
4. Atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışı, olarak sıralanabilmektedir.

Deniz suyu ve tatlı suya dökülmesi ve/veya sızıntısı PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturur.

Her yıl yaklaşık olarak 6 milyon ton petrol (Dünyadaki petrol üretiminin yaklaşık % 0.25'i) doğal ve antropojenik kaynaklardan deniz ve okyanuslara giriş yapmaktadır. Ham rafine petrol toplam PAH'm belirli bir yüzdesini içerdiği için, kaza ile dökülme ve doğal sızma, su ortamlarına PAH'ların madde miktarı olarak önemli bir girişini göstermektedir. Su ortamına tüm PAH kaynaklarından giriş yapan toplam PAH ve benz(a)piren (BaP) miktarı atmosfere giriş yapan miktarlardan oldukça düşüktür. Eğer PAH'lar, Dünya'daki tüm okyanus, deniz ve tatlı sularda yani tüm su ortamlarında eşit dağılsaydı, bunlar ölçülemeyecek kadar düşük miktarlarda olacaklarından, PAH'ların derişiminin belirlenmesi kolay olmazdı. PAH kirliliğinin büyük bir kısmı PAH'ların noktasal buluşma kaynağının etrafında olmaktadır. Derişim değerleri kaynaktan uzaklaştıkça yani kısaca mesafe arttıkça logoritmik olarak azaldığından PAH'lar su ortamında eşit dağılmamaktadır. Bu nedenle su ortamına PAH'ların girişi nehirler, koylar ve kıyusal deniz sularıyla sınırlıdır (Kurnaz ve Büyükgüngör 2007).

PAH'lar belirtilen bu özellikler açısından potansiyel tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmışlardır. Bazı PAH türlerinin karsinogenik ve mutajenik etkileri ispatlanmıştır. Günümüzde insan sağlığına etkileri halen araştırılmaya devam edilen PAH'ların tespiti ve analiz yöntemlerinin geliştirilmesi çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem arz etmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su

Tüm canlılar suya bağımlıdır. İnsanların bulmak için çağlar boyu savaş verdikleri, toplumların gelişmesinde temel etken olan su geçmişte pek çok uygarlığın çöküp yok olmasına da neden olmuştur. Su kaynakları giderek azalmakta, su sorunuyla karşılaşan toplumların oranı giderek artmaktadır. Dünyanın yaklaşık dörtte üçünü kapsayan bir madde için kıt kelimesinin kullanılması yadırgatıcı olabilmektedir. Giderek yeraltı su tablasının seviyesi düşmekte, yüzeysel ve yer altı su kaynaklarının kirlilik oranı artmaktadır. Dünyadaki suyun % 97,6'sı okyanus ve denizlerde tuzlu su olarak bulunmaktadır. Okyanuslar ise $3,6 \times 10^8$ km² alan kaplamakta ve 13×10^8 km³ su içermektedir. Her yıl okyanuslardan $3,8 \times 10^{14}$ ton su buharlaşarak atmosfere karışmaktadır. Ancak yağmur her zaman buharlaşmanın olduğu bölgeye yağmamaktadır. Kutuplarda ve buzullarda bağlanmış olan su ise dünyadaki suyun % 1,9'u kadardır. Buna göre, insanın kullanabileceği su dünyadaki toplam suyun yalnızca % 0,5'ini oluşturmaktadır. Yeraltı suyu, topraktaki nem, akarsular ve göller, hepsi bu oranın içinde yer almaktadır. Her yıl göllerde ve akarsularda yaklaşık $0,63 \times 10^{14}$ ton su buharlaşmaktadır. Yağışlarla yeryüzüne yılda yaklaşık $3,5 \times 10^4$ ton su ulaşır. Kutuplardaki buzullar kapladıkları $1,5 \times 10^7$ km²'lik alanla yeryüzünde en büyük tatlı su deposunu oluştururlar.

Su canlı hayatının sürdürülebilirliğini sağlanmasındaki tüm metabolik çevrimlerde doğrudan ilişkilidir. Gıda maddelerinin ve artıklarının çözelti formuna dönüştürülmesi, bunların vücutta kullanılıp atılması suyun işlevsel özelliğine bağlıdır. Oksijenin dokulara, dokulardan karbondioksitin akciğerlere taşınma süreci kanın olağan akım hızı ile ilgili olup, bu süreçte suyun varlığına bağlıdır. Kanın yaklaşık % 80'i, gelişen bir embriyonun %90'ı sudur. Yaşamın devamı, çeşitli yollarla yitirilen suyun geri alınmasına bağlıdır. Bir insan yılda ağırlığının yaklaşık 5 katı kadar su içermektedir.

Su kalitesi kriterleri ile su kalitesi standartları arasında ayırım yapmak çok önemlidir. Kriterler suyun güvenli olarak kullanımını sağlayan ve suyun kalitesini bozan değişik maddeler üzerinde getirilen nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) sınırlamalardır. Standartlar ise, bu kriterlerle beraber belirli kullanım amaçlarını ve kalitesini koruyabilecek şekilde planlanmış gerekli arıtmalar ile denetim yollarını bu kriterlerle beraber belirlemektedir. Kriterler bilimsel kararlardır, standartlar su kullanımlarında uyulması gereken kuralları kapsayan yerel ve evrensel açıklamalardır. Kriterler ancak yeni bilimsel veriler elde edildikçe değişebilir. Kriterler belirli koşullar altındaki değişimleri ve bazı faktörlerin birbirleri ile olan etkileşimlerini de göz önünde bulundurur. Diğer taraftan, standartlar daha statik olup, çoğunlukla etkenlerin, istatistiksel değişme miktarları için açıklama yapmaksızın normal sonuçlarını veya etkenlerini gösterirler (Güler ve Çobanoğlu 1997).

2.2. Su İle İlgili Temel Kavramlar

2.2.1. İçme ve Kullanma Suyu: Genel olarak evsel amaçlar ile gıda maddeleri ve diğer insani tüketim amaçlı ürünlerin hazırlanması, işlenmesi, saklanması ve pazarlanması amacıyla kullanılan, orjinine bakılmaksızın, orjinal haliyle ya da arıtılmış olarak ister kaynağından isterse dağıtım ağından temin edilen ve gerekli parametre değerlerini sağlayan ve ticari amaçlı satışa arz edilmeyen sulardır (Anonim 2005).

2.2.2. Şebeke Suyu: Genel olarak içme, yemek yapma, temizlik ve diğer evsel amaçlar ile gıda maddelerinin ve diğer insani tüketim amaçlı ürünlerin hazırlanması, işlenmesi, saklanması amacı ile kullanılmaktadır. Gıda işletmelerinde ve gıda üretimine yönelik tarım alanlarının sulanmasında kullanılan suların bu nitelikte sular olması gerekmektedir. Şebeke suyu sağlıklı olmalıdır. Hastalık yapan mikroorganizmaları ve insan sağlığına zararlı olabilecek kimyasalları içermemelidir. Şebeke suyu yemek ve diğer gereksinimler için de tüketildiğinden, bu sularda bulunan ve sağlık sorunlarına neden olan sorunlar risk oluşturabilir (Anonim 2012).

2.2.3. Kaynak Suyu: Jeolojik koşullarda doğal olarak oluşan, bir veya daha fazla çıkış noktasından yeryüzüne kendiliğinden çıkan veya teknik usullerle çıkartılan ve ilgili İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki yönetmeliğin 36. maddesinde izin verilenler dışında her hangi bir işleme tabi tutulmaksızın, gerekli nitelikleri taşıyan, etiketleme gerekliliklerini karşılayan ve satış amacı ile ambalajlanarak piyasaya arz edilen yer altı sularını ifade eder.

2.2.4. İçme Suyu: Jeolojik koşullarda doğal olarak oluşan, bir çıkış noktasından sürekli akan veya teknik usullerle çıkarılan ve Bakanlıkça uygun görülen dezenfeksiyon, filtrasyon, çöktürme, saflaştırma ve benzeri işlemler uygulanabilen ve parametre değerlerinin eksiltilmesi ya da arttırılması suretiyle gerekli parametre değerleri elde edilen, etiketleme gerekliliklerini karşılayan ve satış amacı ile ambalajlanarak piyasaya arz edilen yer altı sularını ifade eder (Anonim 2005).

2.3. Suyun Kalite Kriterlerine Göre Sınıflandırılması

Sular kalitelerine göre yüksek kaliteli, az kirlenmiş, kirli ve çok kirlenmiş su olmak üzere dört sınıfta değerlendirilir;

2.3.1. Yüksek Kaliteli Sular

Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu olarak, rekreasyonel amaçlar için (yüzme gibi vücut teması gerektirenler), alabalık üretimi ve hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacını gidermek amacıyla kullanılmaktadırlar.

2.3.2. Az Kirlenmiş Sular

İleri veya uygun bir arıtma ile içme suyu olarak, rekreasyonel amaçlar için, balık üretimi (Alabalık hariç), sulama suyu olarak ve I. Sınıf sular dışında kalan diğer kullanımlar için izin verilmiş sulardır.

2.3.3. Kirlenmiş Sular

Gıda, tekstil gibi kaliteli su gerektiren sanayiler hariç, uygun bir arıtmadan sonra sanayide kullanılabilir.

2.3.4. Çok Kirlenmiş Sular

Yukarıda açıklanan sular dışında kalan kalite olarak düşük kalitedeki sulardır (Güler ve Çobanoğlu 1997).

2.4. Suların Kirlenme Sebepleri

Su havada buhar halinde iken doğal olarak temizdir. Fakat temiz olan bu su yağmur, kar gibi çeşitli yağış türleri ile yeryüzüne düşerken geçtiği hava tabakalarında bulunan gazları, tozları, radyoaktif serpintileri ve mikroorganizmalarında beraberinde alarak atmosferin kirlilik derecesine göre az veya çok kirlenmektedir. Kimyasal yapısı itibarı ile saf su bu yol ile uzaklaşmaktadır. Toprak yüzeyi ile temasa geçtiği andan itibaren

geçiş yaptığı yerlerin niteliklerine göre organik ve anorganik maddeler bakımından da yükü artmaya başlamaktadır. Yeryüzünden akarken veya derinliklerden geçerken insan, hayvan ve bitki organik artıklarını, tarım, endüstri, kanalizasyon ve nükleer kirlilikleri de bünyesine alabilmektedir. Suyu kirleten bu maddelerin kaynağı insan ve hayvanlar ile onların değişik kullanma sahalarından gelen artıklardır. Bu yüzden suyun kirlenme derecesi; suyun yere ilk düştüğü veya sonradan toplandığı veya aktığı yerlerdeki insan ve hayvan topluluğu ve bu toplulukların aktivitelerine bağlıdır. Su canlıların temel bir gereksinimidir ve suyun yetersizliği ve kirlenmesi çeşitli sorunları da beraberinde getirmektedir. Yapılan istatistiklerde, özellikle gelişmekte olan ülkelerde hastalıkların yaklaşık % 80 'inin su ile ilişkili olduğu ortaya konmuştur. Hatta, su kaynaklarının hijyenik olarak yetersiz olması nedeniyle her yıl yaklaşık beş milyon bebeğin öldüğü bilinmektedir.

2.4.1.Sularda Kirlilik Yaratan Unsurlar

Dünya Sağlık Örgütüncce (WHO) yüzeysel sulardaki kirlilik unsurları aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır.

- a) Bakteri, virüs ve diğer hastalık yapıcı canlılar: Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan organizmalar, genellikle hastalıklı veya portör olan hayvan ve insanların dışkı ve idrarından kaynaklanmaktadır. Bulaşıcı etki ya bu atıklarla doğrudan temasla ya da atıkların karıştığı sulardan dolayı gerçekleşir. Bu tür sular içilmez ve kullanılmazlar.
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme: Ölmüş hayvan, bitki artıkları ile tarımsal artıkların yüzeysel sulara karışmasıyla ortaya çıkar. Suyun oksijen seviyesindeki değişimlerde su kalitesini etkiler. Ayrıca mikroorganizmalara uygun bir üreme ve gelişme ortamını sağlar.
- c) Endüstri artıkları: Çeşitli endüstrilerden çıkan fenol, arsenik, siyanür, krom gibi toksik maddelerden oluşurlar. Bileşimleri gün geçtikçe değişir.
- d) Yağlar ve benzeri maddeler: Tanker ve boru hatlarıyla taşınan petrolün kazalar ve sızmalar sonucu yüzeysel sulara karışmasıyla bu tür kirlilik oluşur. Yüzeysel sulara karışmasının yarattığı olumsuz etkiler açısından önemlidir.
- e) Sentetik deterjanlar: İçerdikleri fosfatlar yüzeysel sularda ötrofikasyona ve ikincil olarak kirlenmeye sebep olurlar
- f) Radyoaktivite: Nükleer enerjinin kullanıldığı tesislerin reaksiyon ürünleri radyoaktiftir. Nükleer atıkların yeraltı ve deniz altında uzun süre saklanması sırasında

kaplardan sızmaları sonucu sulara karışmalarıyla toksit özellikleri ortaya çıkar. Hastane araştırma kuruluşlarından kaynaklanabilir. Atmosferdeki nükleer silah denemeleri sırasında yağmur sularının kirlenmesi sonucu da sulara kirlilik sebebi oluşturabilirler.

g) Pestisitler: Yapay organik maddelerdir. Zararlı böcek, bitki ve mantarlarla mücadelelerde kullanılırlar. Uzun süreli kullanımları sonucu zararlı etkileri ortaya çıkar.

h) Yapay organik kimyasal maddeler: Farmasotik, petrokimya ve kimya endüstrilerince üretilirler. Bu maddeler yerlerini aldıkları doğal organik maddelerden daha güç bozunmaya (degradasyona) uğrarlar.

i) Yapay ve doğal tarımsal gübreler: Bunlar ikincil olarak kirlenmeye neden olurlar

j) Anorganik tuzlar: Çözünmüş tuzlar sulara ve deşarj noktalarında sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, sülfat, nitrat, bikromat ve fosfatları halinde bulunurlar. Bunların çok yüksek dozları kirleticidir. Sular içme, sulama ve birçok endüstriyel kullanım için uygunsuz hale getirir.

k) İnerç çözünmeyen madde: Tebeşir, jips gibi birçok inerç çözünmeyen madde sulara bulanıklığı artırır. Bu yüzden arzu edilmezler, bunların dışında sular fiziksel (renk, sıcaklık, süspansiyon, maddeler), fizyolojik (tat, koku) ve biyolojik kirlenmeye de maruz kalabilirler (Tayar, <http://mtayar.uludag.edu.tr/dersnotu.htm>, 2014).

2.5. Sulardaki Organik Kirleticiler

Organik bileşiklerin herhangi bir ekosistemde, ekolojik dengeyi, yani insan ve diğer canlıların varlıklarını ve gelişmelerini sürdürebilmeleri için gerekli olan koşulları bozacak biçimde artması ve birikmesi bir çevre kirlenmesini meydana getirmektedir (Uslu 1996). Organik bileşikler ekosistemde kirlenmeye sebep olduğunda organik kirleticiler olarak adlandırılabilir. Gaz halindeki hava kirleticileri kimyasal kompozisyonlarına göre organik ve inorganik olarak ikiye ayrılırlar. Organik kirleticilerin başta gelenleri hidrokarbonlar, aldehytler ve ketonlardır. Çizelge 2.1'de hava kirleticilerinin kimyasal kompozisyonuna göre sınıflandırılması yapılmıştır.

Çizelge 2.1. Hava kirleticilerinin kimyasal kompozisyonuna göre sınıflandırılması

Gazlar	Organik	Hidrokarbonlar	Hekzan, Benzen, Etilen, Metan, Bütan, Bütadin, Asetilen, Formaldehit, Asetaldehit Aseton, Metiletilketon, Klorlanmış Hidrokarbonlar, Alkoller, Fenoller
	İnorganik	Karbon oksitler, Kükürt oksitler, Azot oksitler Diğer organikler	Karbonmonoksit, Karbondioksit, Kükürt dioksit, Kükürt trioksit, Azotdioksit, Azotmonoksit, Hidrojen sülfür, Hidrojen florür, Hidrojen Klorür

2.5.1. Hidrokarbonlar

Yalnız karbon ve hidrojen içeren organik bileşikler hidrokarbonlar olarak adlandırılmaktadır. Hidrokarbonların kendileri zararlı değildir. Ancak fotokimyasal reaksiyonlarla kirlenici ve zehirli maddelere dönüşerek sis (smog) denilen olayı meydana getirirler. Hidrokarbonların karbon sayısı 1-4 arasında olanlar normal şartlarda gaz, daha yukarı olanlar ise sıvıdır. Atmosfer ve gaz kirlenmesine, gaz halinde olanlar ile buhar basıncı düşük olup, kolay buharlaşabilen hidrokarbonlar sebep olmaktadır. Benzin ve diğer petrol ürünlerinin en önemli kimyasalları olan hidrokarbonlar, alifatik ve aromatik olmak üzere iki temel sınıfa ayrılırlar.

2.5.2. Alifatik Hidrokarbonlar

Alifatik hidrokarbon grubu, alkanlar, alkenler ve alkinleri içermektedir. Alkanlar doymuş hidrokarbonlar (örneğin; metan) olup, oldukça inert ve genel olarak atmosferik fotokimyasal reaksiyonlarda aktif değildirler. Alkenlere daha çok olefinler denilmektedir, doymamışlardır ve atmosferik fotokimyasal olaylarda oldukça fazla reaktiftirler. Etilen gibi alkenlerin kimyasal reaksiyona girme yeteneği hava kirliliği açısından onları alkanlara göre çok daha önemli kılar. Güneş ışığının az olması halinde azot oksitle yüksek derişimlerde reaksiyona girerek peroksiasetil nitrat (PAN) gibi ikincil derece kirliliği oluşturur. Bu arada ozon da (O₃) oluşur. Alifatiklerin üçüncü serisi alkinler olup, her ne kadar çok reaktif iseler de çok ender bulduklarından hava kirliliği çalışmalarında önemli bir yerleri yoktur. Alkenlerin ilk üyelerinden olan etilen, bitkilerde hasar meydana getiren birkaç hidrokarbondan biridir. İnsan ve hayvanlarda yapılan deneysel testler, alifatik hidrokarbon konsantrasyonunun 500 mg/L'e kadar zararlı bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

2.5.3. Aromatik Hidrokarbonlar

Aromatik hidrokarbonlar biyokimyasal ve biyolojik olarak aktiftirler ve bazıları oldukça kanserojeniktirler. Tüm aromatikler ya benzenden türetilmişler ya da benzenle bağlantıları vardır. Her ne kadar aromatikler, doymamış alifatik hidrokarbonların reaksiyona girme özelliklerine uymasalar da aromatik hidrokarbonların polisiklik grupları, bu bileşiklerin çoğunun kanserojen özellik göstermesinden dolayı her türlü hava kirliliği çalışmalarında en önemli kaygı konusunu oluşturmaktadır (Şen, <http://www.cevremuhendisleri.net/konu/organik-hava-kirleticiler.151>, 2014).

2.5.4. Aldehitler

Birincil alkollerin oksitlenme ürünleri aldehitlerdir. Tüm aldehitler karakteristik olarak karbonil grubuna sahiptirler. Aldehitlerin genel yapı formülü R – CHO'dur. Burada R, alkil grubunu (CH₃-, C₂H₅-, vb.) temsil etmektedir. Aldehitler, doymamış hidrokarbonlardan ozonlama yoluyla da oluşturulabilir. Otomobil egzoz gazlarında bulunan doymamış hidrokarbonlar, ozon ile birleşip doğal reaksiyonları uyarınca aldehitler oluşturarak "fotokimyasal sis" oluşumunda önemli bir rol oynarlar. Oluşan aldehitler bu tür hava kirlenmesinin tipik belirtisi olan "göz yanması" ile hissedilebilir. Fosil yakıtların su buharı jeneratörlerinde ve benzin motorlarında yüksek sıcaklıkta yanması esnasında büyük miktarlarda oluşan azot oksitler ile ultraviyole bölgesinde şiddetli güneş ışığı, ozon oluşumu için katalitik görev yapar. Bu tür hava kirlenmesinin en önemli sakıncası, oluşan yüksek karbonlu aldehitlerin oksitlenerek oluşturdukları kanser yapıcı organik bileşiklerden kaynaklanan çok çeşitli tipte aldehitler bulunmakla beraber, bunların sadece bir kaçı ticari önemi sahiptir (Samsunlu 1999).

2.5.5. Uçucu Organik Bileşikler

Uçucu organik bileşikler (VOC) alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 200°C'ye kadar olan hidrokarbonlardır. Fosil yakıtlarla çalışan motorların egzozları, çözücülerin ve benzinin buharlaşması, kimyasal madde üretimi, petrol rafinasyonu, atık giderme sahaları ve atık su arıtma tesislerinden yapılan emisyonlar ve buharlaşma ile atmosfere yayılır. Azot oksitlerle güneş ışınması altında reaksiyona girerek ozon oluşumuna yol açtığı için ozon habercisi özelliği taşır. Yüksek derişimlerde mukoza tahrişine ve genel narkotik etkiye sahiptir. Benzen ve benzeri VOC'ler kanserojen özelliğe sahiptir. Formaldehit ve benzeri VOC'ler ise ek olarak kısa süreli nefes rahatlatıcı özelliğe sahip olup deri tahrişine de yol açmaktadır. Kloroflorokarbonlar (CFC) gibi bazı VOC'ler de iklim değişikliğine neden olan sera gazları içinde yer almaktadır. VOC'lerin ana kaynağı, otomotiv emisyonu yanında benzin ve benzeri yakıtların taşınması, depolanması ve aktarılması sırasında oluşan buharlaşma kayıpları olarak bilinmektedir. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerika Birleşik Devletlerinde atmosferdeki benzenin %70 dolaylarında araç emisyonlarından kaynaklandığını, bunun %70'inin yanma ürünlerinden kalanını ise buharlaşma kayıplarında oluştuğunu belirtmektedir (Şen, <http://www.cevremuhendisleri.net/konu/organik-hava-kirleticiler.151>, 2014).

2.6. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar, sadece karbon ve hidrojenle oluşan bileşiklerdir ve iki gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi Aromatik Hidrokarbonlar, yani benzen gibi halkalı yapıda olan bileşiklerdir. İkinci grup ise bir halka şeklinde olmayan aromatik olmayan hidrokarbonlardır. Doymuş hidrokarbonlar olan alkanlar, bir veya daha fazla çift bağ taşıyan alkenler ve bir veya daha fazla üçlü bağ taşıyan alkinler bu gruba girmektedirler. Aromatik olmayan hidrokarbonlardan halka yapıda olmayanlar yine kendi aralarında alifatik ve sikloheksan gibi halka yapıda olanlar alisiklik olarak isimlendirilirler (Walker 2001). Çok halkalı aromatik bileşiklerin (PAC) içerisinde önemli bir grup olan PAH'lar, yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir. (Gaga 2004, Crimmins ve Baker 2006).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), şehir atmosferinde yaygın olarak bulunan birincil atmosferik kirleticiler olup, bazı bileşikleri kanserojen özellik gösteren ve genellikle gruplar halinde olan bileşiklerdir. Bu kirleticiler, fosil yakıtlar ve katı atıklar gibi organik maddelerin eksik yanması ya da yüksek sıcaklıkta organik maddelerin kimyasal bozunma prosesleri sonucunda antropojenik kaynaklardan veya orman yangınları, volkanik patlamalar, doğal petrol sızıntıları ve biyojenik emisyonlar gibi doğal yollardan alıcı ortamlara girebilirler (Karakaş ve ark. 2004).

Antropojenik kaynaklar, sabit ve hareketli kaynaklar şeklinde ayrılabilir. Sabit kaynaklar içinde evsel ısıtma sistemleri, endüstriyel aktiviteler amacıyla kullanılan fosil yakıtların yakıldığı buhar kazanları, kalorifer kazanları, kireç ocakları, enerji üretim tesisleri ve atık yakma tesisleri sayılabilir. Bunların dışında endüstriyel PAH emisyon kaynakları; kok üretimi, demir ve çelik üretimi, petrokimya ve ilgili endüstriler, asfalt endüstrileri, otomobil lastiği üretim tesisleridir. Hareketli kaynaklar ise dizel ve benzin gibi fosil yakıt yakan araçlardır.

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar kaynaktan ilk çıktıklarında genellikle gaz fazındadırlar ve uçuculuğu az olan PAH'lar emisyonun soğuyarak yoğunlaşması sırasında önceden mevcut olan partiküller üzerinde adsorblanmaktadır. Partiküller daha sonra rüzgârla kaynaktan taşınmaktadır. Partiküllerin atmosferde kalma süreleri genellikle boyutlarına ve meteorolojik şartlara bağlıdır. İri taneli partiküller yağ veya kuru çökeltme ile atmosferden ayrılma eğilimindedirler. Daha küçük boyutlu partiküller,

çarpışma, pıhtılaşma ve yavaş çökme eğilimindedirler. Çok uçucu PAH'ların önemli fraksiyonları kaynaktan partiküllerle birleşmeden çıkar ve atmosferde gaz fazında kalırlar (Baek ve ark. 1991).

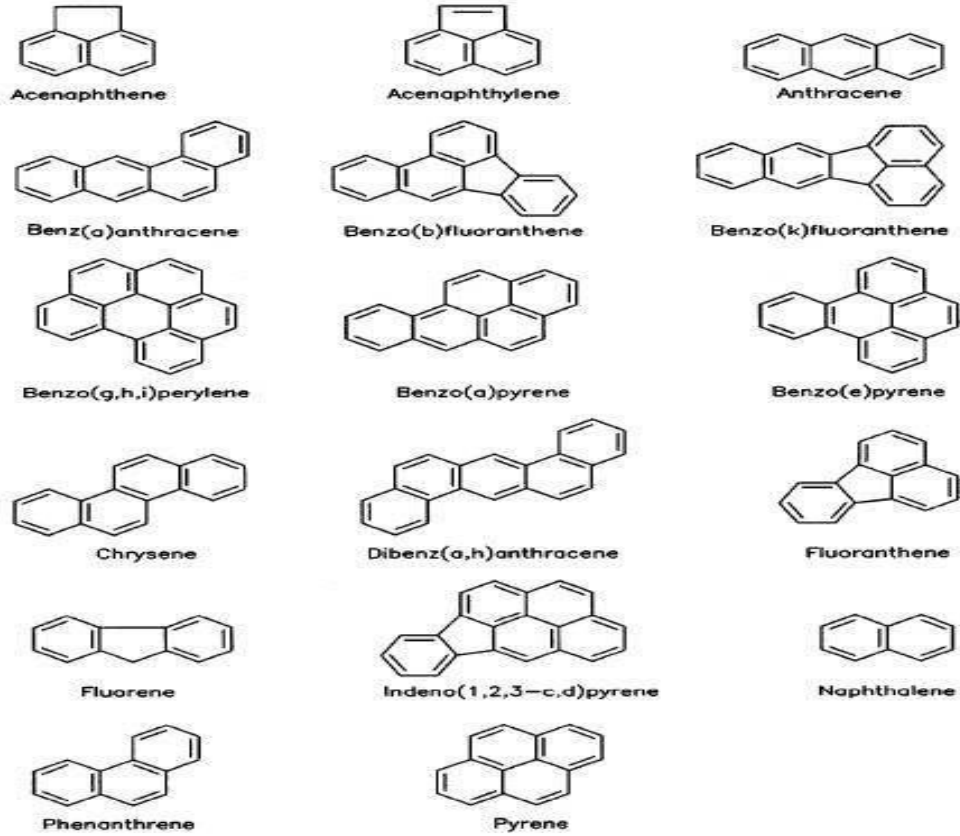
Pratikte çok halkalı ağır PAH'lar hakkında pek çok bilgi sağlanabilmektedir. Fakat hafif, buhar fazındaki PAH bileşikleri ihmal edilmiştir. Bu hafif bileşikler zayıf kanserojenik ve mutajenik özelliklere sahiptirler, ancak şehirlerde daha fazla bulunurlar ve diğer kirleticilerle reaksiyona girerek daha toksik türevlerine dönüşmektedirler (Karakaş ve ark. 2004).

Atmosfere salınan PAH'lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınımıyla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Bu şekilde çeşitli şekillerde besin zincirine girerek insanların bünyelerine geçebilirler (Anonim 1995, Walker 2001).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar 2-7 halkalı hidrokarbon bileşikleri olup her türlü yanma prosesi sonucu atmosfere verilen ve 100 den fazla farklı türü içinde barındıran kimyasal bir gruptur. PAH'lar genelde renksiz, beyaz veya açık sarı-yeşil renktedirler. Katran ve ham petrolde bulunur, bazıları ise ilaç, boya, plastik ve pestisitlerin yapımında kullanılır. PAH'lar çevrede hava, su ve toprak olmak üzere hemen hemen her yerde bulunurlar. Havada oluşup yağışlarla ve toz parçalarıyla su ve toprağa geçerler (Gülçiçek 2011).

PAH'lar ilk defa 1775'te Percival Pott tarafından baca temizlikçilerinde tanımlanmıştır. Bu kişilerde, çok küçük yaşta çalışmaya başladıklarından iste bulunan Benzo(a)piren'in (BaP) neden olduğu cilt kanserine rastlanmıştır. 1875'te Almanya'da katran endüstrisinde çalışan işçilerde deri kanseri gözlenmiştir. Daha sonra 1947 ve 1872'de gaz endüstrisi ve katran işçilerinde kanser araştırması yapılmıştır. 1976 yılında 30'dan fazla PAH bileşiği ve yüzlerce PAH türevinin kanserojenik etkilere sahip olduğu bildirilmiştir. PAH'lar günümüzde kimyasal kanserojenlerin en geniş sınıfı olarak bilinir (Yalaki 2005, Gülçiçek 2011). EPA, 16 PAH'ı temel kirleticiler olarak belirlemiştir. Bunlar; naftalen (Naph), asenaften (Ace), asenaftilen (Acy), floren (Flr), fenantren (Phe), antrasen (Ant), floranten (Flt), piren (Pyr), krisen (Chr), benzo(a)antrasen (BaA), benzo(b)floranten (BbF), benzo(k)floranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-c,d)piren (IP), benzo(g,h,i)perilen (BghiPe) ve dibenzo(a,h)antrasen (DBahA)'dir. Başlıca temel kirletici olan PAH'ların bulunduğu

artıklar canlı ekosistemine zarar vermektedir (Mastral ve ark. 2003). Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 2.1’de görülmektedir (Arı 2008).



Şekil 2.1. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH'ın moleküler yapısı

















Bazı PAH'lar karstonejen olarak bilinmektedir, fakat bunlardan çoğu içme suyunda saptanmamış (örneğin dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,h)piren, krizen) veya içme suyunda rölatif olarak düşük derişimlerde bulunmuştur. Bir karsinojen olan BaP en fazla araştırılan PAH'tır (Anonim 1996).

2.6.1. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar organik moleküllerin genellikle büyük ve çeşitli sınıflarından meydana gelmektedir. Ana PAH kaynakları kömür ve ham petroldür. PAH'lar organik maddenin tam yanmaması sonucunda atmosfere bırakılmaktadır (Sivaslıgil 2007). PAH'lar, yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir (Crimmins ve Baker 2006). PAH'lar hafif ve ağır PAH'lar olmak üzere ikiye ayrılır. Hafif PAH'ları 2–3 halkalı bileşikler (Naph, Acy, Ace, Flr, Phe, Ant), ağır PAH'ları 4 ve daha fazla halkalı

PAH bileşikleri (Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiPe, IP) oluşturur (Hanedar 2009). PAH'ların molekül kütleleri arttıkça suda çözünürlükleri azalmakta, kanserojenlik ve mutajenik etkileri artmaktadır (Gülçiçek 2011). PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri onların aromatik halkalarının sayılarına, molekül kütlelerine ve birleşik elektron sistemlerine bağlı olarak belirlenir (Sivaslıgil 2007). Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözünmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. PAH bileşiklerinin dayanıklılığı halka sayısının artmasıyla doğru orantılıdır. Aerobik sedimentte yarı ömürleri 3 haftadan başlayıp 300 hafta ve üzerine kadar çıkmaktadır. Bu sebeple PAH'lar dayanıklı organik kirleticiler sınıfında değerlendirilmektedirler (Gaga 2004). PAH'lar azot oksit ve nitrik asit ile reaksiyona girerek PAH'ların nitro türevlerini ve kükürt oksitler ve sülfürik asitle reaksiyona girerek sülfonik ve sülfonik asit formlarını oluştururlar. Nitro PAH'ların oluşumu biyolojik etkileri ve mutajenik aktiviteleri yüzünden özellikle önemlidir (Anonim 1998). Şekil 2.2'de PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Martinez ve ark. 2004).

Çizelge 2.2. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

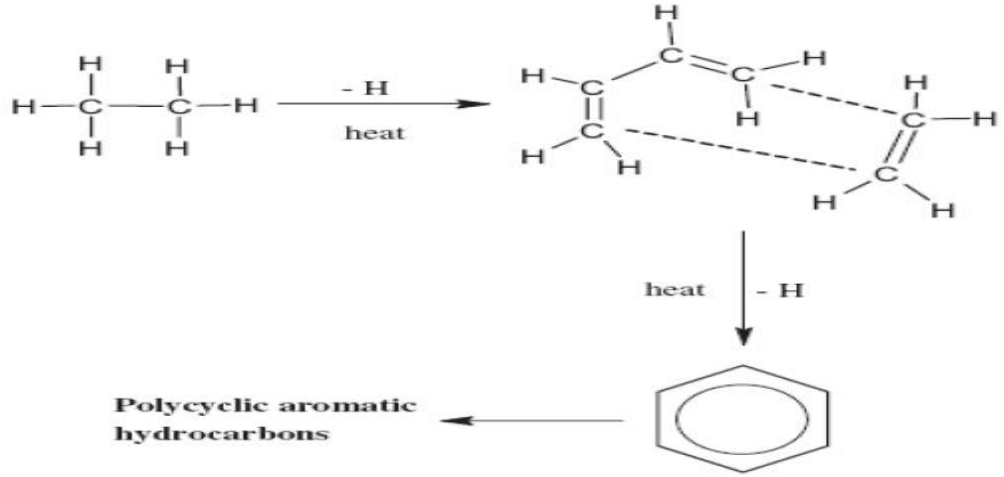
Bileşik ismi	Kısaltma	Formül	Yapı	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Çözünürlük (nmol/l)	LogK _{ow}	Buhar Basıncı 25°C (Pa)	K _{ow} (atm.m ³ /mol)	Cas No
Naftalen	Naph	C ₁₀ H ₈		128	218	2,4 x 10 ⁻¹	3,37	10,9	4,5 x 10 ⁻³	91-20-3
Asenaftilen	Acy	C ₁₂ H ₈		152	265-275		3,98	5,96 x 10 ⁻¹		208-96-8
Asenaften	Ace	C ₁₂ H ₁₀		154	279	2,9 x 10 ⁻²	4,07		2,4 x 10 ⁻⁴	83-32-9
Floren	Flr	C ₁₃ H ₁₀		166	293-295	1,2 x 10 ⁻²	4,18	8,81 x 10 ⁻²	7,4 x 10 ⁻⁵	86-73-7
Fenanthen	Phe	C ₁₄ H ₁₀		178	340	7,2 x 10 ⁻³	4,45	1,8 x 10 ⁻²	2,7 x 10 ⁻⁴	85-01-8
Antrasen	Ant	C ₁₄ H ₁₀		178	340	3,7 x 10 ⁻⁴	4,45	7,5 x 10 ⁻³	1,8 x 10 ⁻⁶	120-12-7
Floranten	Flt	C ₁₆ H ₁₀		202		1,3 x 10 ⁻³	4,9	2,54 x 10 ⁻¹	1,95 x 10 ⁻³	206-44-0
Piren	Pyr	C ₁₆ H ₁₀		202	399	7,2 x 10 ⁻⁴	4,88	8,86 x 10 ⁻⁴	1,3 x 10 ⁻⁵	129-00-0
Benz(a)antrasen	BaA	C ₁₈ H ₁₂		228			5,61	(7,3+1,3) x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻⁶	56-55-3
Krisen	Chr	C ₂₀ H ₁₂		228		5,7 x 10 ⁻⁷	5,16	1,3 x 10 ⁻⁵		218-01-9
Benzo(b)floranten	BbF	C ₂₀ H ₁₂		252			6,04	1,2 x 10 ⁻⁷		205-99-2
Benzo(k)floranten	BkF	C ₂₀ H ₁₂		252	480		6,06	5,5 x 10 ⁻⁸	2,7 x 10 ⁻⁷	207-08-9
Benzo(a)piren	BaP	C ₂₀ H ₁₂		252		8,4 x 10 ⁻⁷	6,06	1,5 x 10 ⁻⁵	7,4 x 10 ⁻⁵	50-32-8
Dibenzo(a,h)antrasen	D(ah)A	C ₂₂ H ₁₄		278	524	(3,7+1,8) x 10 ⁻¹⁰	6,5	0,8 x 10 ⁻⁶	2,0 x 10 ⁻⁹	53-70-3
Benzo(g,h,i)perilen	B(ghi)P	C ₂₂ H ₁₂		276	500	6,0 x 10 ⁻⁸	6,84	2 x 10 ⁻⁵	2,0 x 10 ⁻⁷	193-39-5
Indeno(1,2,3-cd)perilen	Ind	C ₂₂ H ₁₂		276			6,58			191-24-2

2.6.2. PAH'ların Oluşum Mekanizması

Tüm yakıt yanmalarında PAH oluşumu ve yayılma mekanizması piroliz ve pirosetez olarak adlandırılan iki işlemde sınıflandırılmaktadır. Isıtıldığında organik bileşikler dengesiz bir şekilde daha küçük ve kararsız parçalara ayrılır. Oluşan bu radikaller kararsız olduklarından ömürleri çok kısadır ve bir araya gelerek daha kararlı olan PAH'ları oluştururlar. Benzo(a)piren ve diğer PAH'lar metan, asetilen, bütadien ve diğer bileşenlerin piroliz prosesiyle oluşur. Yakıt pirolizi PAH oluşumu alkenlerden Diels-Alder reaksiyonları ile siklik alkenlerin oluşumuna benzer. Bu siklik alkenlerin dehidrojenasyonu tek halkalı aromatik bileşenleri oluştururken, daha ileri reaksiyonlarla PAH'lar oluşur. Fakat karmaşık hidrokarbonlar yeniden oluşum prosesinden önce küçük parçacıklara ayrılmak zorunda değildir. Fosil yakıtlarda aromatik ünitelerin alkillenmesine izin verdikleri için uzun zincirli lipid asitlerin PAH oluşumunda önemli rol oynadıkları iddia edilmektedir. Diğer bir yandan, intermoleküler ve intramoleküler hidrojen transferi polisiklik bileşenlerin yüksek sıcaklık reaksiyonlarından oluşumunda fenil radikalleri kadar önemli rol oynamaktadır.

Yanma işleminde serbest durumdaki maddelerin kondensasyonu sonucu katran da üretilir. Katrandaki PAH oluşumu aromatikleşmeyle polimerizasyon işlemleri sırasındaki dehidrojenasyonla meydana gelir. İntermoleküler yeniden birleşme, başlangıçtaki basit C-C bağlarının bölünmesi ve hidrojen dehidrojenasyonuna bağlı olan parçalanma, alkilasyon reaksiyonları görülmektedir (Mastral ve Callen 2000).

Yakma prosesi ile ilgili araştırmalarda hipotezler genellikle giriş yakıtın "karbon" oluşumuna yani is oluşumuna göre yapılmıştır. Çalışmalara göre is oluşturma eğilimi şu sıraya göre azalır; Naftalin>benzen>diolefin>monoolefin>parafin. İs oluşumu genellikle "Hidrokarbon polimerizasyon" teorisine dayandırılmıştır. Bu teoriye göre; ortamda yakıt fazlası olduğunda serbest radikaller zincir polimerizasyon prosesini başlatırlar. Bu zincir, sıcaklıkla katı karbon ve hidrojene bozulan daha fazla hidrokarbon oluşumuna neden olurlar. Yeterli oksijen (O₂) varlığında radikaller bu reaksiyonla birlikte hareket eder ve daha fazla polimerizasyona neden olmaz. (Richter ve Howard 2000). Şekil 2.2'de etanın pirosetezi ile PAH oluşumu verilmiştir.



Şekil 2.2. Etanın pirosentezi ile PAH oluşumu

Birçok araştırmacının ortak fikri yakıt yanması sırasında PAH ve islerin oluşumu açısından işlemlerin altı basamak üzerinden olduğu belirtilmektedir (Richter ve Howard 2000):

1) İslerin moleküler prekürsörlerinin oluşumu: İs partiküllerinin, moleküler prekürsörlerinin 500-1000 atomik kütle birimi (akb) arasında molekül kütlesine sahip olan ağır PAH'lar olduğu düşünülmektedir. Benzen gibi küçük moleküllerden daha büyük PAH'ların oluşum prosesi iki şekilde olur;

I) C₂, C₃ ve diğer küçük birimlerin (asetilen en önemlilerinden biridir) PAH radikallerine eklenmesi

II) Aromatik türler arasındaki oluşum reaksiyonları (PAH-PAH radikal yeniden birleşme ve eklenme reaksiyonları gibi).

Büyüme reaksiyonlarının farklı tiplerde oluşmasının nedeni yakıtların farklılığıdır. Benzen, gibi aromatik yakıtlar olduğu durumlarda aromatik oluşum için gereken asetilen ve diğer aktif reaktantlar yakıtın kırılması sırasında yüksek konsantrasyonlarda oluşur. Buna karşın; Asetilen, etilen, ya da metan gibi alifatik yakıtlarda, ilk aromatik halka, bir dizi ardışık elementer reaksiyonlar ile yakıt dekompozisyon ürünlerinden oluşur. Bu oluşumda aktif halka oluşum reaktantları aromatik yakıt bulunan durumdakinden daha düşük konsantrasyondadır. Bu yaklaşımla is oluşumunun, parafinden mono ve diolefinlere ve naftaline gittikçe kolaylaştığı görülmektedir.

2) Ağır PAH moleküllerinden partiküllerin çekirdeklenmesi: Bu proste kütle, moleküler sistemden partiküler sisteme dönüşür (örn; ağır PAH molekülleri, molekül

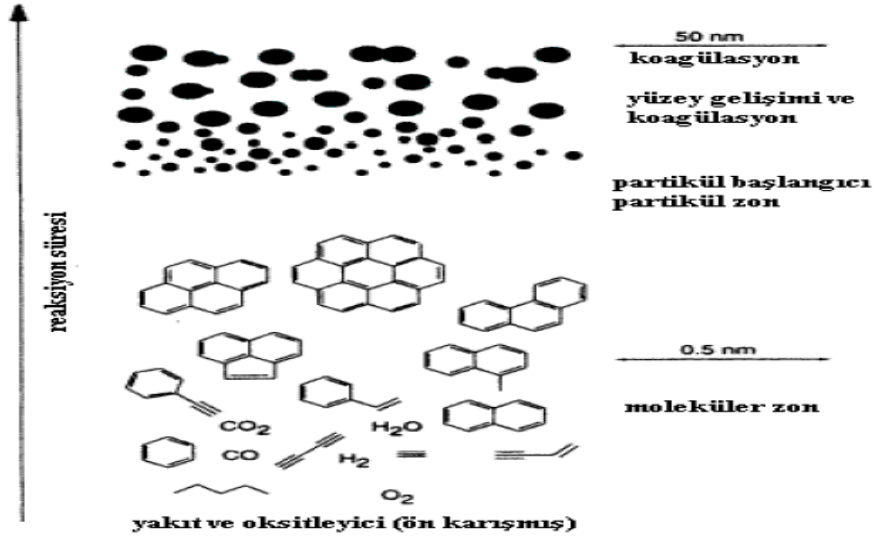
kütlesi yaklaşık 2000 akb ve etkin çapı yaklaşık 1,5 nm olan is partikülleri oluşturur) is partiküllerinin bu aşamada oluşumunun kimyasal ayrıntıları deneysel zorluklardan dolayı tam olarak anlaşılamamıştır.

3) Gaz fazlı molekülerin eklenmesiyle partiküllerin kütle gelişimi: İS partiküllerin oluşumundan sonra bunların kütleleri asetilen ve PAH radikalleri gibi gaz fazlı türlerin birleşimiyle artar. Bu reaksiyonların is partikülleri üzerinde bulunan radikal noktalarda, asetilen ve sabit PAH'lar gibi sabit reaktantların varlığında oluştuğu ve radikal PAH'lara ihtiyaç duymadığı düşünülmektedir. Bu proses is partiküllerin sayısını etkilemez.

4) Reaktif partikül-partikül birleşmesi ve koagülasyon: Kütle büyüme süreci sırasında partiküller arasında yapışma çarpışmaları is partiküllerin toplam kütlelerini değiştirmeden boyutunu artırır ve partikül sayısını azaltır.

5) Partiküler maddelerin karbonizasyonu: Pirolitik koşullar altında ve daha yüksek bekleme sürelerinde yeni oluşan partikülleri içeren poliaromatik materyal, fonksiyonel grup eliminasyonu, halkalaşması, halka kondensasyonu ve halka füzyonuna uğrar. Bu oluşumlar sırasında aynı zamanda poliaromatik tabakanın dehidrojenerasyonu ve büyümesi de gerçekleşir. Bu proses başlangıçtaki amorf yapılı is partikülü partikül kütlelerinde bazı azalmalarla fakat partikül sayısında azalma olmadan gelişmiş daha grafitik karbon materyale dönüştürür.

6) Oksidasyon: PAH ve is partiküllerinin oksidasyonu bu türlerin oluşumu ile rekabet halinde olan bir süreçtir. Bu proses, karbonmonoksit (CO) ve karbondioksidin (CO₂) oluşumu ile birlikte PAH ve is materyalin kütlelerini azaltır. Alev tipine bağlı olarak, oksidasyon eş zamanlı olarak ön karışmış aromatik alevlerde ve iyi karışmış yakıcılarda ya da difüzyon alevlerin ya da kademeli yakıcıyı takiben oluşabilir. Hidroksil (OH) , O ve O₂ temel yükseltgenme reaktifleridir ve genellikle zengin yakıtlı koşullarda OH baskınken, zayıf yakıtlı koşullarda O₂ baskındır. PAH ve is oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Homojen karışımlarda PAH ve is oluşumu

2.6.3. PAH'ların Atmosferde Bulunış Şekilleri ve Reaksiyonları

PAH'ların atmosferde dağılımı buhar/partikül, buhar/su, partikül/su ve yağ/su faz oranları ile kontrol edilir. Buhar ve partikül fazları arasında ayırım ayrıca hava-su gaz değişimi, yerçekimine bağlı birikim (kuru birikim), ve/veya ıslak birikim (yağmur, sis ve kar) gibi birikimin ifadeleri ile de belirlenebilmektedir. Bu bileşikler çevre basıncı ve sıcaklığında 10^{-4} atm (büyük kısmı buhar fazda) ile 10^{-11} atm (büyük kısmı partikül fazda) arasında buhar basıncına sahiptirler (Mackay ve ark. 1992). Bu nedenle belirtilen bu organik bileşikler fiziksel özelliklerine (örn, buhar basıncı), partikül miktarına (yüzey alanı), partikül tipine (örn; organik karbon miktarı) ve meteorolojik koşullara (örn; çevre hava sıcaklığı) bağlı olarak atmosferde hem buhar hem partikül fazında bulunabilmektedirler. Farklı fazlardaki bu bileşikler, ozon, azot ve türevleri, kükürt ve türevleri gibi bileşiklerle reaksiyon vererek farklı bileşikler oluştururlar (Mackay ve ark. 1992, Anonim 2001).

PAH'ların havadan kimyasal olarak giderilmesinin hızı ve mekanizması hem gaz fazında bulunan PAH miktarından hem de çevresel havadaki partiküllerinden etkilenmektedir. Daha yüksek molekül kütleli PAH'lar partiküler fazda bulunmaya eğilimlidirler. Genellikle BaP'ı da içeren 5 ve daha fazla halkalı PAH'lar partikül fazda, 2 ya da 3 halkalılar buhar fazında bulunur. 4 halkalı olanların havada bulunma olasılıkları değişkenlik göstermektedir. Bu bileşiklerin çok azının doygunluk buhar basınçları aşılabilir, bu nedenle PAH'ların büyük çoğunluğu genellikle partiküler fazda

bulunur. Bu durum yalnızca kondensasyonla açıklanamaz, hem PAH'ların partikül yüzeyine adsorpsiyonu hem de bulk aerosollere absorpsiyonunun bir sonucudur. Bu proseslerin etkinliği, sıcaklık, nemlilik ve atmosferik aerosollerin kompozisyon ve varlığına bağlıdır (Anonim 2001). PAH'ların atmosferde farklı bulunuş şekilleri ve verdikleri reaksiyonlar aşağıda açıklanmıştır (Mackay ve ark. 1992, Anonim 2001):

2.6.3.1. Partikül Fazlı PAH'lar

Partiküller, PAH'ların karsinojenik etkisinde çok önemli rol oynamasına rağmen, atmosferik koşullar altında partikül fazlı PAH'ların reaksiyonları iyi anlaşılammıştır. Belirsizliklerin nedenleri; potansiyel olarak PAH içeren partiküllerin kompozisyonundaki büyük değişkenlikler ve substratın doğasının kimyasal reaksiyon hızına olası etkileridir. PAH'ların ozonla termal reaksiyonların (fotolitik olmayan) ömrü yaklaşık bir-iki gündür. Azot dioksitin (NO_2) reaktivitesi çok daha düşüktür ve diazot pentoksitin (N_2O_5) tipik atmosferik koşullar altında reaktivitesi ihmal edilebilir düzeydedir. Yüzeğe adsorbe olmuş ve solüsyon fazındaki PAH'lar UV ve görünür solar radyasyonu absorblar ve partikül bağlı PAH'ların fotolizi oluşur. Bu proses PAH'lar için önemli bir giderim prosesidir. Yapılan deneylerde beyaz uçucu küle adsorbe olan PAH bileşiklerinin ömürleri yaz aylarında altı saat kış aylarında ise on yedi saattir. Uçucu külün rengi koyulaştıkça bileşiklerin ömürleri artar. Bunun nedeni daha koyu substratların ışığı absorplamada daha etkin olduğundan dolayı PAH fotolizini inhibe etmeleridir. Partikül fazlı PAH'lar yalnızca yüzeğe adsorbe olmazlar, aynı zamanda fotoliz ve termal reaksiyonlar gibi inhibisyon olaylarından tamamen ya da kısmen korunacakları bulk aerosollerinin içine de yerleşebilirler.

2.6.3.2. Buhar Fazlı PAH'lar

Buhar fazında PAH'ların öncelikle OH ile ve diğer radikallerle reaksiyonları önemlidir. OH, fotokimyasal reaksiyonlarla (en çok ozonun su buharında fotolizi ile) atmosferde oluşur ve kışın ve gün ışığında daha fazla miktarda bulunurlar. iki ila dört halkalı PAH'ların OH ile reaksiyonla tipik ömürleri yaz için iki-oniki saat ve kış koşulları için on saat ile 2,7 gündür. Nitrat (NO_3) radikali ise gün ışığında büyük miktarı fotolize olur fakat geceleyin önemli derişimlerde bulunabilir. PAH'ların çoğu için NO_3 ile reaksiyonla giderilmeleri genellikle önemsizdir ve ömürleri bir yıldan fazla olarak bulunmuştur. Gaz fazlı PAH'ların O_3 'e dayanımları ise genellikle fazladır ve tipik çevre koşullarında otuz günü bulur.

2.6.3.3. İkincil Ürün Oluşumu

Gaz fazlı PAH'lar degradasyon prosesleri sonucu hava partikülleri ile de birleşerek nitro-, hidroksi-, karbonil- bağlı bileşikler oluşturur. Bu bileşiklerden nitro PAH'lar (nitroarenler) izomerlerinin mutajen ve karsinojen olarak direk etkileri bakımından önemlidir. üç-yedi halkalı bileşiklerin izlenmesi ile elde edilen sonuçlara göre, toplam gaz faz konsantrasyonu partikül faz konsantrasyonundan, tipik olarak bir kat ve yalnızca Benzo(a)pirenden iki kat fazladır. Degradasyon ürünleri düşük olmasına rağmen nitroarenler, atmosferde Benzo(a)piren'le karşılaştırılabilir seviyede fazla olarak rastlanmıştır. Nitroarenlerin ise küçük bir kısmı egzost emisyonlarından (örn. dizel egzozu) atmosfere verilir. Fakat büyük kısmı iki ile dört halkalı PAH'ların atmosferik degradasyonu sonucu oluşur.

2.6.4. PAH Kaynakları

Atmosferde bulunan hidrokarbonların kaynakları hem doğal hem de insan faaliyetleri nedeniyle oluşmaktadır. Atmosferdeki metanın, dünya genelindeki doğal değeri 784 ile 980 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.2 ile 1.5 ppm) arasındadır. Atmosferde bulunan hidrokarbonların büyük miktarı doğal kaynaklıdır. Bu kaynakların en önemlisi mikrobiyal bozunmalarda oluşan biyolojik reaksiyonlardır. Hidrokarbonların az bir kısmı jeotermal alanlardan, kömür yataklarından, petrol tesislerindeki doğal gazlardan ve doğal yangınlardan kaynaklanmaktadır. Atmosferde bulunan doğal hidrokarbonlardan uçucu terpenler ve izopinenler gibi çok daha kompleks olanları bitkiler ve ağaçlar tarafından üretilirler. Terpen molekülleri aerosol özelliğe sahiptir. Ormanlık alan üzerinde havada aerosol oluşturarak "mavi pus" adı verilen kirlenmeye yol açarlar. Doğal hidrokarbonların konsantrasyonu 1.3 ile 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.002 ile 0.01 ppm) arasında değişir. Atmosferde en çok bulunan hidrokarbon metandır. Doğal olarak meydana gelen biyolojik bozunma sonucunda yılda yaklaşık 250 milyon ton metanın atmosfere yayıldığı hesaplanmaktadır. Bu miktar, insanlar tarafından üretilip atmosfere atılan hidrokarbonlardan çok daha büyüktür. Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir araştırmada elde edilen hidrokarbon yapay kaynakları ve bu hidrokarbonların atmosfere yayılan miktarları Çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3. Hidrokarbon emisyonlarının kaynak ve miktarları (milyon ton / yıl)

Kaynak	1968	1970	1975	1977	1980
Ulaştırma	16.6	16.8	10.4	11.5	7.8
Sabit kaynaklardaki sıvı yakıt yanması (enerji ve ısınma)	0.7	0.5	1.3	1.5	0.2
Endüstriyel prosesler	4.6	4.8	2.7	10.1	10.8
Katı atık düzenlemesi ve düğüerleri	10.1	7.9	14.6	5.2	3.0
Toplam	32.0	30.0	27.0	28.3	21.8

Endüstriyel kaynakların (özellikle rafineriler) neden olduğu hidrokarbon emisyonu insan aktiviteleri sonucu meydana getirilen hidrokarbon kaynakları arasında en önemli olanıdır. Ancak, son zamanlarda motorlu araçlardaki tamamlanmamış yanmanın yanı sıra yakıt tanklarındaki buharlaşmanın emisyonu, yağ karteri ve karbüratörleri de içeren transferin sebep olduğu hidrokarbon emisyonu, hidrokarbonların en büyük yüzdesini oluşturmaktadır. Ulaştırma alanında hidrokarbonlardaki azalma otomotiv emisyon kontrol cihazlarının geliştirilmesinin bir sonucudur. Katalizörlü yakıcı ile tekrar yanma sonunda dışarı atılan hidrokarbonlar azalmakta ve ayrıca aynı anda karbonmonoksiti yakarak dışarıya CO₂ olarak vermesi kirliliği azaltmaktadır. Katı atık değerlendirilmesi işlemleri sonucu oluşan hidrokarbon emisyonları, orman yangını, tarımsal yakma ve kömür atığı yakmaları gibi çeşitli aktivitelerde son birkaç yılda gözle görülür azalmalar meydana gelmektedir.

İnsan aktiviteleri sonucu oluşan hidrokarbonlar, atmosfere yayılan toplam hidrokarbonların yaklaşık %10'u kadardır. Bu miktarın kendi arasındaki payı ise Çizelge 2.4'te görülmektedir (Şen, <http://www.cevremuhendisleri.net/konu/organik-hava-kirleticiler.151>, 2014).

Çizelge 2.4. İnsan faaliyetleri sonucu oluşan hidrokarbon kaynakları

Faaliyet Alanı	HC Miktarındaki Payı (%)
Transportasyon	55
Yerleşik Yakma	3
Endüstriyel Faaliyet	15
Katı Atıklardan	27

PAH'lar, genelde oksijenin yetersiz olduğu koşullardaki yanma reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Eksik yanma veya yakıtla havanın yetersiz karışımı yakıtın bir kısmının yanmadan çıkış gazına kaçmasına sebep olur. Bunun tersine eğer hava eksik olursa termal dekompozisyon (piroliz) oluşur. Bu dekompozisyon prosesi yakıtın orijinalinde olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur (Esen 2006).

Başlıca doğal kaynakları volkanik aktiviteler ve orman yangınları olan PAH bileşikleri doğal kaynaklara kıyasla çok daha yüksek miktarlarda insan aktiviteleri sonucu oluşmaktadırlar. Bilinen önemli PAH kaynakları ise fosil yakıt tüketimi, petrol rafineri işlemleri, kok ve katran üretimi, endüstriyel işlemler ve motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonlardır (Masih ve Taneja 2006). PAH'lar çevre havasında, yüzey sularında, sedimentlerde, katılarda, yiyeceklerde çeşitli şekillerde bulunabilir (Maslet ve ark. 1986). PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılması oluşturmaktadır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır (Masih ve Taneja, 2006).

Diğer bir kaynakta PAH kaynakları 5 sınıf altında verilmiştir. Bunlar;

1. Evsel kaynaklar
2. Trafikten kaynaklanan kaynaklar
3. Endüstriyel kaynaklar
4. Tarım faaliyetleri sonucu oluşan kaynaklar
5. Doğal kaynaklar

Isınma ve pişirme amaçlı katı ve fosil yakıt kullanımı evsel kaynakları oluşturur. Düşük molekül ağırlığına sahip olan PAH'lar dizel yakıtlarda tespit edilmiştir (Maslet ve ark. 1986). Başlıca endüstriyel kaynaklar çöp yakma ve petrol rafinerileri, kok üretimi, alüminyum ve demir-çelik üretiminden oluşmaktadır (Poppi ve Silva 2005). Her yıl yaklaşık 43000 ton PAH atmosfere verilmektedir (Eisler 2000). Çizelge 2.5'te kömür ve petrol ürünlerinin üretimi ve kullanımı esnasında atmosfere bırakılan PAH emisyonları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Kömür ve petrol ürünlerinin üretimi ve kullanımı esnasında atmosfere bırakılan PAH emisyonları

Emisyon Kaynağı	Tipik Emisyonlar / Profilleri
Kömür Yakma	B(e)P ve B(a)P: 0.2 mg/kg kömür PAH: 15 mg/kg kömür
Kömür Döndürme	Asgari Krisen: 1mg/kg yanmış kömür En fazla Naftalen: 1500 mg/kg yanmış kömür
Petrol Rafinerileri	Naftalen ve Türevleri: Rafineri içinde PAH'ın %85'i 2 - 3 halkalı bileşikler: PAH'ın %94'ü 5 halkalı bileşikler: PAH'ın ~ %0.1'i

PAH emisyon kaynakları ve PAH emisyon miktarları Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) Uluslararası Kimyasal güvenlik programı (IARC) tarafından çevresel sağlık kriterleri Monogram'ında gözden geçirilmiştir. IARC monogramındaki bazı emisyonlar Çizelge 2.6'da verilmiştir (Gülçiçek 2011).

Çizelge 2.6. Endüstriyel proseslerde tam yanmama sonucu oluşan PAH emisyonları

Emisyon Kaynağı	Tipik Emisyonlar / Profilleri
Fosil yakıt kullanan elektrik santrali	Nap. Phe ve türevleri: PAH'ların %69 – 92 Nap.: PAH'ların %31 – 25 B(a)P: 0,02 mg/kg yanmış kömür B(a)P: 0,1 t/yıl (Almanya) PAH: 0,1 t/yıl (Norveç) PAH: 11t/yıl (Kanada)
Katı Atık Yakma	B(a)P: 0,001 t/yıl (Almanya) PAH: 50 t/yıl (ABD) PAH: 2,4 t/yıl (Kanada)
Demir Çelik Üretimi	PAH: 34 t/yıl (Norveç) PAH: 19 t/yıl (Kanada)
Dökümhane	PAH: 1,3 t/yıl (Hollanda)
Sinterleme	1,3 t/yıl (Hollanda)

PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimine bakıldığında ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı sebebiyle kış aylarında emisyon miktarında artış olduğu gözlemlenmektedir (Grimmer ve ark. 1981). Fenantren üç benzen halkası içeren çoğunlukla kentsel alanlarda trafik kaynaklı olarak gözlenen toksik bir bileşendir (Bayraktar ve ark. 2010). Kömürün yanması sonucunda izlenen profillerinde antrasen, fenantren, florenten ve piren bileşiklerinin ön planda olduğu tespit edilmiştir.

Odunun yanması ve orman yangınlarında ise fenantren, florenten ve piren derişimlerine önemli katkıları olduğu bilinmektedir.

Trafik egzoz emisyonlarında ise benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)florenten, indeno(1,2,3-c,d)piren, asenaftilen, krisen, trifenilen açısından zengin olduğu belirtilmektedir (Doğan ve Karman 2010).

2.6.5. PAH'ların Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü

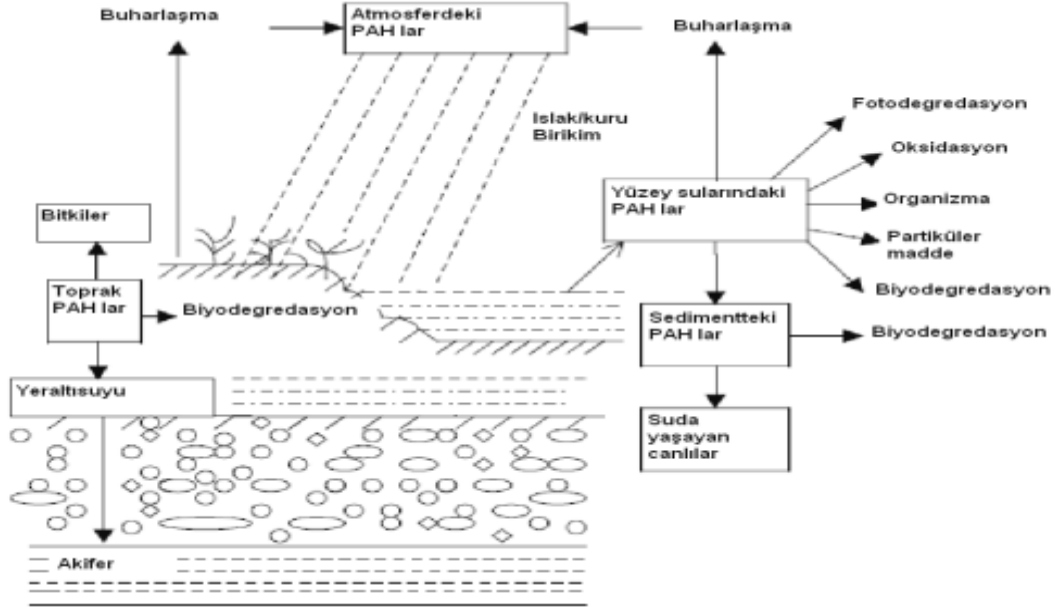
Atmosfere salınan PAH'lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınma yoluyla kaynaklarından çok uzaklara ulaşabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerek birikebilirler. Yüzey sularında PAH'lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, partikül madde üzerine adsorpsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler.

Sedimente karışan PAH'lar yine biyobozunma ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (Anonim 1995, Walker 2001).

PAH'ların çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (Kow) ve organik karbon dağılım katsayısı (Koc) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suda az çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda bir kimyasalın sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir. Koc, kimyasalın toprak veya sedimentte bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. Kow kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Gülçiçek 2011).

Genelde iki ve üç halkaya sahip olan PAH bileşikleri (naftalen, asenaften, asenaftilen, antrasen, floren, fenantren) atmosferde baskın olarak gaz fazında bulunmayı tercih ederler. Dört halkalı PAH bileşikleri (floranten, piren, krisen, benzo(a)antrasen) her iki fazda, beş ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen) baskın olarak partikül fazında bulunmaktadır (Baek ve ark. 1991).

Partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma süreleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökelme olaylarıyla süpürülmeleri ise meteorolojik koşullara bağlıdır. Partikül fazındaki PAH'ların yaklaşık %90-95'i 3,3µm'den küçük parçacıklar üzerindedir. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi yavaş kuru çökelme hızları ve yetersiz yağ çökelme özelliklerinden dolayı birkaç gün veya daha uzundur. Bu sebeple atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (Anonim 1995). PAH'ların atmosfer, su ve topraktaki çevresel döngüsü Şekil 2.4'te verilmiştir (Karaca 2013).



Şekil 2.4. PAH'ların çevresel döngüsü

Gaz fazındaki PAH'ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri NO_x , N_2O_5 , OH , O_3 , SO_2 ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotoliz ile gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidroksinitro-PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. O_3 ve peroksiasetilnitratla PAH'ların reaksiyonları sonucunda dion'lar, azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise dinitro PAH bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle reaksiyonun ürünü ise sülfonik asit'tir. (Anonim 1995, Dachs ve ark. 2002).

Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO_2 , O_3 ve SO_3 ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklere dönüşürler. Bu reaksiyonlarda ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu kuinonlar, ketonlar ve asitler gibi oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH'ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO_2 , N_2O_5 ve nitrik asitle (HNO_3) girdikleri reaksiyonlardır (Anonim 1995).

Su ortamına tüm PAH kaynaklarından giriş yapan toplam PAH ve BaP miktarı atmosfere giriş yapan miktarlardan oldukça düşüktür. Eğer PAH'lar, Dünya'daki tüm okyanus, deniz ve tatlı sularda yani tüm su ortamlarında eşit dağılsaydı, bunlar ölçülemeyecek kadar düşük miktarlarda olacaklarından, PAH'ların derişimi belirlenemezdi. PAH yükünün çoğu PAH'ların noktasal kaynağının etrafındadır ve derişimleri kaynaktan uzaklaştıkça yani mesafe arttıkça logaritmik olarak azaldığından PAH'lar su ortamında eşit dağılmamaktadır. Bu nedenle su ortamına PAH'ların girişi

nehirler, koylar ve kıyusal deniz sularıyla sınırlıdır. PAH'lar sudaki canlıların bünyelerinde kolayca birikerek (akümülyasyon) canlı bünyesinde su ortamından daha yüksek seviyelere ulaşırlar. Su ekosisteminde PAH'lar genellikle sedimanda en yüksek miktardadır, su canlılarında orta ve su kütlesinde en düşük miktardadırlar. Birçok araştırma su organizmalarının dokularında PAH'ların özellikle de benz(a)pirenin mevcut olduğunu göstermiştir. Yapılan bazı araştırmalarda Kanada ve Birleşik Devletler'in Pasifik Sahili boyunca deniz midyelerindeki BaP derişimi ile endüstrileşme, kentleşme ve sahil suyunun rekreasyonel kullanımı arasında oldukça sıkı bir ilişki olduğunu göstermiştir (Kurnaz ve Büyükğüngör 2007).

Endüstriyel olarak yüksek oranda kirletilmiş nehirler hariç, yüzeyde ve kıyı sularındaki PAH derişimleri genellikle 50 ng/L'dir. Bunun üstündeki değerler başlıca endüstriyel kaynaklar ve tersaneler, atmosferik birikim ve kentsel akış aracılı PAH kirlenmelerini (kontaminasyonunu) göstermektedir. Kirlenme olmamış yeraltı suyundaki PAH seviyeleri genellikle 0-5 ng/L aralığındadır. Bileşikler, topraktaki organik maddelerine güçlü bir şekilde adsorbsiyon eğiliminde olduklarından topraktan yeraltı suyuna PAH sızıntısı ihmal edilecek değerdedir. Sadece yüksek derecede kirlilik içeren bölgelerde PAH yeraltı suyuna ulaşabilir ve derişimleri 10 µg/L üzerindedir. Yağmur suyunda ve özellikle kar ve siste artan PAH derişimleri (dominant olarak Flt, BbF, Pyr, IP, Phe) gözlemlenmiştir. Bu muhtemelen bileşiklerin hava partiküllerine adsorbsiyonunun bir sonucudur. İçme suyunda seçilmiş PAH'ların toplamı için tipik derişim aralığı 1 ng/L'den en kötü olgularda 11 µg/L'ye kadar bir aralıktadır. Birçok PAH, saptanma seviyelerinin altındaki içme sularında PAH kirliliğinin ana kaynağı genellikle işlenmemiş su kaynakları değildir. Fakat içme suyu dağıtım boruları kaplamaları da genel bir sorun olarak düşünölmektedir. Geçmişte, su boruları için katran yaygın bir kaplama materyali idi ve aşınmalara karşı etkili bir koruma sağlamaktaydı. İçme sularının bu borulardan ve akabinde onarım işlerinden geçmesinden sonra sularda anlamlı olarak yükselmiş PAH seviyeleri gözlenmiştir; örneğın, litrede 2.7 µg Borneff PAH'larının (Flt, BbF, BkF, BaP, BghiPe, IP) derişimi bu tür su numunesinde tespit edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü bu uygulamanın durdurulması için çağrıda bulunmuş olsa da birçok ölkede hala katran kaplamalı su boruları kullanılmaktadır. İçme suyunda BaP yüksek derişimlerde karşımıza çıkarsa bu durum, partiküler madde varlığı için bir göstergedir (Anonim 2003).

2.6.6. PAH'ların Atmosferik Çökemeleri

Atmosfer, doğal ve antropojenik organik kimyasalların taşınması ve çökmesinde başlıca yoldur ve yağ ve kuru çökme, birçok kirleticinin atmosferden uzaklaşmasında en önemli prosestir. Atmosferik çökme, havada asılı bulunan gaz ve parçacıkların kara ve sucul yüzeylere yağ (yağmur, kar) ve kuru çökme (çoğunlukla yer çekiminin etkisiyle ve yüzeylerce absorblanarak tutulması) mekanizmalarıyla çökmesidir. Atmosferik çökme özellikle şehir ve endüstrileşmiş alanların rüzgar yönündeki uzak okyanuslar, haliçler ve göller gibi yüzey sularının en önemli kirlilik kaynağıdır. PAH'lar kaynaktan ilk çıktıklarında genellikle gaz fazındadırlar ve uçuculuğu az olan PAH'lar, emisyonun soğuyarak yoğunlaşması sırasında önceden mevcut olan partiküller üzerinde adsorblanmaktadır. Partiküller daha sonra rüzgarla kaynaktan taşınmaktadır. Partiküllerin atmosferde kalma süreleri genellikle boyutlarına ve meteorolojik şartlara bağlıdır. İri taneli partiküller (3–5 µm'den daha büyük) yağ veya kuru çökmeyle atmosferden ayrılma eğilimindedirler. Daha küçük boyutlu partiküller çarpışma, pıhtılaşma ve yavaş çökme eğilimindedirler. Partikül fazda olan PAH'ların çökmesi yağ ve kuru çökmeyle ilgili iken gaz fazlı olanların çökmesi sadece yağ olarak gerçekleşmektedir (Karakaş ve ark. 2004).

2.6.6.1. Yağ Çökme

Atmosferik yağ çökme, havada asılı bulunan parçacık ve gaz fazlarındaki kirleticilerin yağışlar aracılığı ile süpürülerek atmosferden uzaklaştırılması işlemidir. Nemli bir atmosferde, partikül ve gaz fazlarında bulunan PAH bileşikleri, bulut damlacıklarına geçerek, damlacık içerisinde çözünürler veya asılı kalırlar. Damlacık yeterli bir kütle ve büyüklüğe ulaştığında içinde asılı bulunan veya çözünmüş, PAH bileşikleri ile birlikte yağış olarak yeryüzüne çöker. Bu işleme rainout (bulut içi süpürme) denir. Bulutların altında kalan atmosferde bulunan PAH bileşikleri de yağış damlacıkları aracılığı ile süpürülerek yeryüzüne ulaştırılırlar. Bu işleme de washout (bulut altı süpürme) denir (Karakaş ve ark. 2004). Yağmur ve kar örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar atmosferdeki PAH bileşikleri kuru ve yağ çökme olaylarıyla yeryüzüne inmektedirler. Yağmur suyu ve benzer şekilde kar taneleri atmosferdeki PAH bileşiklerini süpürerek yeryüzüne taşımakta, burada toprağa ve su kütlelerine karıştırmaktadırlar. Kuru ve yağ çökme olaylarıyla yeryüzüne inen PAH akıllarını belirlemek için yağmur, kar ve çöken atmosferik partiküller kullanılmaktadır (Arı

2008). Gaga ve Tuncel tarafından Ankara'da yapılan başka bir çalışmada kuru ve yağ çökme örneklerinde PAH derişimleri incelenmiştir. 4 000 000'un üzerindeki nüfusuyla Türkiye'nin ikinci büyük metropolü olan Ankara, özellikle kış aylarında artan evsel ısınma faaliyetlerinden ve trafik-endüstri gibi sebeplerden kaynaklanan hava kirliliği sorunlarıyla boğuşmaktadır. Yapılan çalışmada Andersen Yağmur örnekleyicisi kullanılarak yağmur örnekleri toplanmış ve toplanan örnekler 13 PAH bileşiminin derişimlerini belirlemek üzere uygun yöntemlerle analiz edilmiştir. Alınan örneklerde floranten, piren, antrasen baskın PAH bileşikler olarak 202, 271 ve 260 ng/L derişimlerinde bulunmuştur. Yukarıda da belirtilen sebeplerden ötürü kış aylarında PAH bileşiklerinin derişimindeki artışa dikkat çekilmiştir (Gaga ve Tuncel, 2003). Ekim 2002, Haziran 2003 tarihleri arasında Türkiye'nin en önemli sanayi merkezlerinden biri olan İzmit Körfezi'nde on altı PAH bileşiminin kuru - yağ çökme akılarını ve derişimlerini belirlemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Endüstriyel aktiviteler, trafik ve örnekleme noktasına yakın yerlerdeki evsel ısınma faaliyetleri nedeniyle oldukça yüksek derişimler elde edilmiştir. Üç, dört, beş ve altı halkalı on beş PAH bileşiminin toplam kuru çökme akısı 8,30 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ olarak belirlenmiştir. Yine bu üç, dört, beş ve altı halkalı on beş PAH bileşiminin on bir aylık toplam yağ çökme akısı 1716 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ olarak belirlenmiştir. Her iki çökme tipinde de önemli mevsimsel değişimler görülmüştür. Kış aylarında kaydedilen kuru çökme akıları, sıcak periyotta ölçülenlere göre 1,5 kat, yağ çökme akıları ise 2,5 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Pekey ve ark. 2007).

2.6.6.2. Kuru Çökme

Atmosferde, gaz ve parçacık fazlarında bulunan kirleticilerin, kara ve sucul yüzeylere çarparak bu yüzeylerde tutunmaları ve yerçekiminin etkisi ile çökelmeleri işlemine kuru çökme denilmektedir. Parçacık fazındaki kirleticilerin kuru çökmesi parçacıkların büyüklüklerine, yüzey özelliklerine, rüzgara, türbülansa bağımlı bir mekanizmadır. Partikül büyüklükleri 0,2 μm 'den büyük olan parçacıklar genellikle yer çekiminin etkisiyle çökelirken, 0,2 μm 'den küçük partiküller brownian hareketleri sonucu çökelmektedirler. Kuru çökmenin yerel emisyon kaynaklarından meydana geldiği görülmektedir. Gaz ve partikül fazdaki PAH'lar yüzey rüzgarları ile taşınırlar. Bunlar kuru şekilde emisyon kaynaklarından birkaç km'den on beş km'ye kadar bir mesafe içinde çökelirler (Karakaş ve ark. 2004).

2.6.6.3. Hava-Su Ara Yüzeyinde Gaz Değişimi

Kirleticilerin ıslak ve kuru birikimine ek olarak gaz halindeki kirleticiler hava ve su arasında direk olarak yer değiştirebilirler (örn; hava-su ara yüzeyinde her iki yöne doğru transfer). Hava-su ara yüzeyinde organik bileşiklerin gaz fazı değişimi hava ve suda oluşan kirleticilerin dengesinde önemli bir olgudur ve büyük su kütlelerinde bu değişimin olması için çok geniş alanlar bulunmaktadır. Gaz değişim olayının benzerleri bitki yüzeyi-hava ve toprak-hava arasında da yaşanır.

PAH'ların en azından %50'sinin atmosferden yağışla yıkandığı düşünülmesine rağmen yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların çoğu hidrofobik özelliklerinden dolayı yağışla atmosferden ayrılmazlar. Bu yüzden PAH'ların kuru birikimi su yüzeylerini de içeren tüm yüzeyler için belirleyici bir konumdur. Kuru partikül birikim hızı, partikül boyutuna ve meteorolojik koşullara (örn; hava stabilitesi ve rüzgar) bağlıdır. Dolayısıyla, PAH'ların yüzeylere toplam birikimini tahmin için hem ıslak hem kuru birikim ölçülmelidir (Anonim 1997, Golomb ve ark. 1997). Geçtiğimiz yıllar boyunca PAH'ların gaz ya da partikül fazlarındaki dağılımları birçok çalışmaya konu olmuşlardır. Bu çalışmalarda kirleticilerin dağılımı üzerinde partikül boyutlarının, yağmurun, rüzgarın, su kütlelerinin ya da karasal özelliklerin etkili oldukları belirlenmiştir.

PAH'ların toplam birikimini değerlendirmek için hem ıslak hem kuru birikimi ölçülmelidir. Kuru birikim karalar ve su kütleleri gibi doğal alıcı ortamlara gaz ve partiküler formdaki PAH'ların direk etkisini oluşturur. Genel olarak çevre havasında PAH'ların yağışsız kuru havada kalma süreleri kısadır (1-100 saat) ve bu yüzden PAH'lar bu fazda emisyon kaynaklarından fazla uzağa taşınmazlar (1-10 km'ye kadar). Islak birikimin taşınımı ise yağış hidrometeorlarıyla (yağmur ve kar damlaları) olur ve bu fazda PAH'ların ömürleri 10-1000 saat arasında değişebilmektedir. Bulut damlaları, gaz ve PAH'ları biriktirerek uzun mesafelere taşır. PAH'ların ıslak birikimi, bölgesel, evsel/endüstriyel kaynaklı olabilir ve taşınım mesafeleri bin kilometreye kadar çıkabilir. Evsel/endüstriyel kaynakların çevresinde kuru birikim baskın konumdayken daha uzak bölgelerde yağ birikim etkin konumdur (Anonim 1997, Golomb ve ark. 2001).

2.6.7. PAH'ların Sağlık Üzerindeki Etkileri

PAH'lar, yaklaşık yüz tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici ve ark. 2003). Bu nedenle sürekli toksisite, doğum bozuklukları, canlılarda davranış değişiklikleri gibi ciddi çevresel sağlık problemlerine sebep olabilir. Endokrin sisteminde bozulmalara sebep olduğu için PAH'lara son zamanlarda ilgi artmıştır. Ayrıca PAH, PCB ve pestisit gibi kirleticilerin çevrede beraber bulunmalarının tek başına bulunmalarından daha tehlikeli olduğu belirtilmektedir (Park ve ark. 2001).

Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. PAH'lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan araştırmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görülmüştür (Castellano ve ark. 2003). Son zamanlarda PAH'ların DNA yapısını bozarak bazı genetik değişikliklere sebep oldukları, üzerinde çalışılan bir sağlık etkisidir. Sigara içen ve işyerinde veya dışarıda yüksek miktarda PAH derişimine maruz kalan insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bu DNA mutasyonlarına rastlanmıştır (Chen ve Liao 2006).

Bazı PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar. PAH'lar yağ dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle benzo(a)antrasen, krisen, benzo(b)floranten, benzo(b)floranten ve benzo(a)piren insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga 2004). Kanserojenik olan PAH'ların sınıflandırılması Çizelge 2.7'de gösterilmiştir (Sivaslıgil 2007).

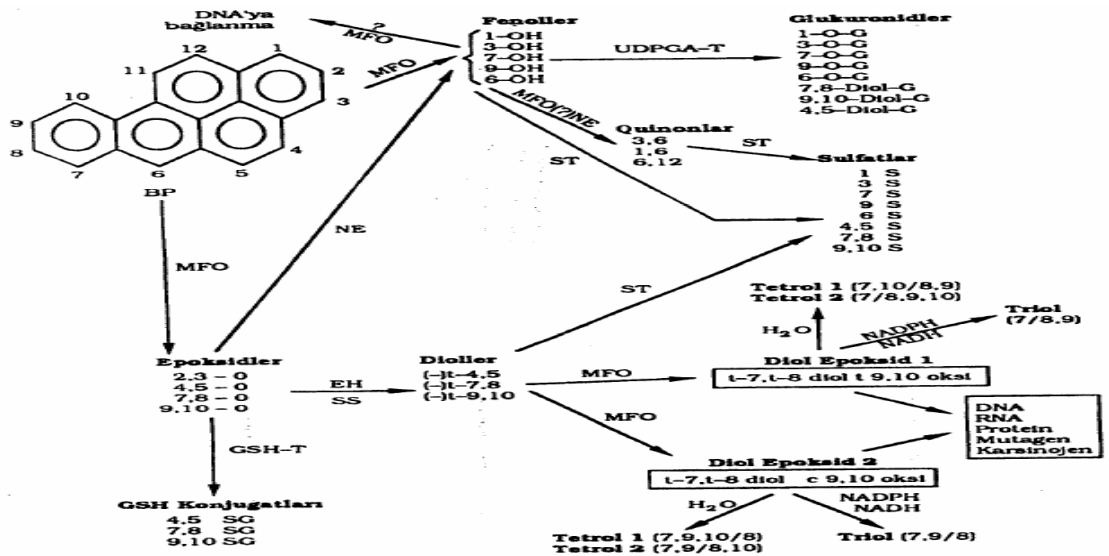
Çizelge 2.7. Kanserojenik olan PAH'ların sınıflandırılması

PAH	IARC	EPA	UNECE POP	Fransa	Almanya	İtalya	İsveç
Asenaftilen	Ölçülmemiş	✓					
Asenaften	Ölçülmemiş	✓					
Floren	3	✓					
Fenantren	3	✓					✓
Antrasen	3	✓					
Floranten	3	✓					✓
Piren	3	✓					✓
Benzo(a)antrasen	2A	✓		✓	✓	✓	
Benzo(c)fenantren	3						
Cyclopenta(cd)piren	3						
Krisen	3	✓					
Trifenilen	3						
Benzo(b)floranten	2B	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Benzo(j)floranten	2B						
Benzo(k)floranten	2B	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Benzo(ghi)floranten	3						
Benzo(e)piren	3						
Benzo(a)piren	2A	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Indeno(1,2,3-cd)piren	2B	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dibenzo(a,h)antrasen	2A	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dibenzo(a,l)piren	2B						
Benzo(ghi)perilen	3	✓		✓			✓
Coronene	3				✓		
Naftalen	Ölçülmemiş	✓	✓				

1, 2 A: Muhtemel kanserojen; 2B: Kanserojen olması olası; 3: Sınıflandırılmamış

2. PAH'lar Avrupa Birleşmiş Milletler Komisyonunun (UNECE)'de emisyon envanterlerinin amaçları için belirleyici olarak kullanılıyor.

Düşük molekül kütleli bileşiklerin kanserojen ve mutajenik özellikleri daha zayıf olmasına rağmen şehir atmosferinde oldukça çoktur ve diğer kirleticilerle reaksiyona girerek daha toksik türlere dönüşebilirler (Park ve ark. 2002). Kanserojen olarak kabul edilen PAH'ların çoğu partiküler madde ile ilişkilidir (Park ve ark. 2001). PAH'lar küçük partiküllerle ilişkilendirildiklerinde akciğerlerde birikmelerinde dolayı insan sağlığı için önemli bir tehdit oluştururlar (Offenberg ve Baker 1999). Diğer çoğu PAH'larla ilgili daha az bilgi bulunurken BaP toksikolojik olarak iyi karakterize edildiğinden solunumla ilgili sağlık riskleri genel olarak BaP temel alınarak hesaplanmaktadır (Lodovici ve ark. 2003). Şekil 2.5'te BaP'in vücut içerisindeki reaksiyonlarının basamakları ve oluşum ürünleri verilmiştir. (Baloğlu 2005)



Şekil 2.5. BaP'in vücut içerisindeki reaksiyon basamakları ve oluşum ürünleri

2.6.8. PAH'lar İle İlgili Yasal Mevzuat

Ülkemizde içme ve kullanma suları ile ilgili yasal mevzuat T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından belirlenmiş ve 17.02.2005 tarihinde 25730 sayılı Resmi gazetede yayımlanmıştır. Buna göre Benzo(b)floranten, Benzo(k)floranten, Benzo (g,h,i) perilen, İndeno (1,2,3- c,d) piren'in toplamı için 0,10 µg/L belirlenmişken, Benzo(a)piren için 0,010 µg/L belirlenmiştir. Çizelge 2.8'de içme ve kullanma sularına ait kimyasal parametreler verilmiştir.

Çizelge 2.8. İçme ve kullanma suları için kimyasal parametreler (Anonim 2005).

b) Kimyasal Parametreler

Parametre	Parametrik değer	Birim	Notlar
Akrilamid	0,1	µg/L	Not 1 ve 2
Antimon	5,0	µg/L	
Arsenik	10	µg/L	
Benzen	1,0	µg/L	
Benzo (a) piren	0,010	µg/L	
Bor	1	mg/L	
Bromat	10	µg/L	
Kadmiyum	5,0	µg/L	
Krom	50	µg/L	
Bakır	2	mg/L	Not 3
Siyanür	50	µg/L	
1,2-dikloreten	3,0	µg/L	
Epikloridin	0,10	µg/L	Not 1 ve 2
Florür	1,5	mg/L	
Kurşun	10	µg/L	Not 3 ve 4
	(içme-kullanma suları için 31 Aralık 2012 tarihine kadar 25 µg/L olarak uygulanır)		
Cıva	1,0	µg/L	Not 2
Nikel	20	µg/L	Not 3
Nitrat	50	mg/L	Not 5
Nitrit	0,50	mg/L	Not 5
Pestisitler	0,10	µg/L	Not 2, 6 ve 7
Toplam pestisitler	0,50	µg/L	Not 2, 6 ve 8
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	0,10	µg/L	Belli bileşiklerin konsantrasyonları toplamı; Not 9
Selenyum	10	µg/L	Not 2
Tetrakloreten ve trikloreten	10	µg/L	Belli parametrelerin konsantrasyonları toplamı
Trihalometanlar-toplam	100	µg/L	Belli bileşiklerin konsantrasyonları toplamı; Not 10
	(içme-kullanma suları için 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak uygulanır)		
Vinil Klorür	0,50	µg/L	Not 1 ve 2

Not 9: Belirtilen bileşikler şunlardır.

Benzo (b) floranten, Benzo (k) floranten, Benzo (ghi) perilen, İndeno (1,2,3- cd) piren

2.6.9. PAH'ların Analiz Yöntemleri

Çevresel örnekler çok küçük miktarlarda PAH içerirler. Bu yüzden PAH'ların çevresel matrislerden belirleme ve tayini için kombine teknikler gerekir. Bu amaçla kullanılan etkili bir ekstraksiyon metodu genellikle bir ya da iki saflaştırma adımını içerir. Literatürde birçok özütleme (ekstraksiyon) ve saflaştırma metotları tanımlanmış, uygulanmış ve tavsiye edilmiştir. PAH belirlemesi, seçilen sistemle örneklemeden sonra niteliksel ve niceliksel olarak tanımlanması; toplanan matrislerden ekstraksiyonu, ekstrakte edilen örneğin temizlenmesi ve analiz gibi çok basamaklı bir prosedür gerektirir. Özetle PAH'ların analizinde üç kritik adım vardır;

1. Ekstraksiyon-hacim azaltma
2. Saflaştırma
3. Enstrümental analiz

PAH'ların ekstraksiyonundan sonra, istenmeyen inorganik kirleticilerin ekstraktan giderilmesi gerekir. Bazı uygulamalarda nispeten temiz matrikslerde bu aşama yapılmayabilir. Ekstrakte edilen örnekler genellikle girişim yapan maddelerden adsorpsiyon kolon kromatografi yöntemi ile ayrılır. En çok kullanılan sorbentler alüminyum ve silika jeldir. Diklorometan (DCM), sikloheksan ya da farklı bir çözücü çeşitli oranlarda elue edici (sıyırma amaçlı) çözücü olarak kullanılabilir (Anonim, 2004). PAH'ların gaz kromatografisi ile analizinde, aromatik olmayan ve apolar bileşiklerden ayrılması için Sephadex LH-20 kolonu uygun bir izolasyon tekniği olarak kullanılabilir (Anonim, 1998). Ticari olarak hazırlanmış kimyasal kartuşlarda, (örn; SPE kartuş) yapılan saflaştırma işlemlerinin kolaylığı, zaman ve solvent tüketme ve yeniden üretilebilirlik açısından avantajlara sahiptir. İnce tabaka kromatografi (TLC) de hava partikülleri ve bitkisel yağlar için uygun bir saflaştırma yöntemidir.

2.6.9.1. Hacim Azaltma Teknikleri

PAH'lar sokslet gibi büyük hacim gerektiren tekniklerle ekstrakte edildiklerinde analiz ya da ön temizleme safhalarına geçebilmek için büyük hacimleri minimize etmek zorunluluğa vardır. Düşük derişime sahip yüksek hacimli örneklerde hacim azaltma basamağı bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu adımda elimizde ekstrakte ve saflaştırma yapılmış numunenin ekstraksiyon çözücüsü uçurularak geride tespit etmek istediğimiz kirletici açısından oldukça konsantre bir solüsyon kalmaktadır. Bu amaçla, derişirme ve buharlaştırma açısından birkaç metodun kullanımı yaygındır. Bunlardan en çok kullanılanlar; a) Kuderna-Danish yöntemi ile hacim azaltma yöntemi uygulaması oldukça zor ve zaman alıcı bir yöntemdir. b) Diğer bir yöntem olan Azot gazı ile buharlaştırma yöntemi de yüksek hacimlerle çalışıldığında oldukça zaman almaktadır. c) Döner Buharlaştırıcı (rotary evaporator) yöntemi nispeten daha az zaman alan ancak kuruluğa kadar buharlaştırıldığında kayıpların yüksek olduğu bir yöntemdir (Hanedar 2009).

2.6.9.2. Analiz Teknikleri

PAH'lar, atmosferde düşük derişimlerde bulduklarından dolayı, belirleme çalışmaları hassas yöntemlerle yapılmalıdır. PAH'ların ekstraksiyon aşamasından sonra belirlenmesi GC, HPLC, Kapiler elektroforez (CE) ve kapiler elektrokromatografi (CEC) gibi spesifik yöntemler kullanılarak yapılır. Son iki tekniğin kullanım alanı çok sınırlı ve henüz PAH'lar açısından geliştirilmemiş tekniklerdir (Anonim 1998).

Saflaştırılmış ekstraktlarda PAH'ların belirlenmesi genellikle kromatografik tekniklerle gerçekleştirilir. PAH miktarının belirlenmesinde temel problem matriksin karmaşıklığıdır. En çok kullanılan teknikler olan GC ve HPLC'nin uygulamada birbirlerine göre avantajı vardır. Ancak her iki tekniğin de pahalı olması ve kalifiye personel gerektirmesi gibi mahzurları bulunmaktadır (Pozzoli ve ark. 2004).

Gaz Kromatografi: GC'de analiz edilecek örnek, buharlaştırılarak kromatografik kolona enjekte edilir. İnert gaz yardımı (hareketli faz) ile kolonda hareket etmesi sağlanır. Hareketli fazın fonksiyonu, yalnızca analiti kolonda hareket ettirmektir. Analitteki moleküllerle reaksiyon vermemelidir (Anonim 2004). Gaz kromatografi HPLC'ye göre yüksek çözünme gücü, düşük derişimlerde çalışılabilmesi ve hızlı analize olanak sağlaması gibi avantajlara sahiptir. Diğer taraftan, bu teknik için bileşimin uçuculuğu en önemli kısıtlayıcı parametredir. GC başarı HPLC'nin PAH belirleme için metot gelişimini önlemiştir. Ancak seçicilik açısından GC-MS, HPLC'ye göre üstün niteliktedir. ISO 12884 standardında PAH'ların ekstraksiyonundan sonra GC-MS ile analizi önerilmiştir (Hanedar 2009). Bunun yanında EPA Metot TO13'te ise GC-MS öncelikli metot olarak tavsiye edilmiş fakat HPLC'de alternatif bir metot olarak önerilmiştir (Anonim 1999).

Sıvı Kromatografi: PAH'ların analizinde tipik olarak 25 cm kolon- 5 cm partikülle doldurulmuş, gradyan elüsyon tekniği kullanılır ve hareketli faz asetonitril/su ya da metanol/su karışımlarından ters faz (reversed phase) HPLC ile analiz gerçekleşir. HPLC kolonları ile ayırma verimi, GC'den daha düşüktür. HPLC genelde kompleks PAH karışımlarını içeren örneklerin ayrılması için uygundur. Gradyan elüsyon, eluent gücünü arttırmak için çözücü kompozisyonunun devamlı değişimi şeklinde uygulanır. HPLC'de gradyan elüsyon gaz kromatografteki sıcaklık programlamasının bir benzeridir. Çözeltiyi daha güçlü elue etmek için hareketli fazın (eluent) gücünü arttırmak amacıyla kullanılır.

HPLC'nin avantajı kullanılan dedektöre bağlıdır. En yaygın kullanılan HPLC dedektörü bir akış hücresi yardımıyla kullanılan UV-VIS'dir. Çünkü birçok çözelti UV ışığını absorplamaktadır ve UV-VIS dedektörleri 0,1-1 ng düzeyinde gözlenebilme limitine sahiptir.

Floresan detektör (FLD), eluatu bir lazer ile uyarır ve floresanı ölçer. Bu detektörler diğer detektör tiplerine göre daha hassastır. Fakat yalnızca FLD ile bazı analitler cevap verebilmektedir. Emisyon için doğru dalga boyu önemlidir (Hanedar 2009). Genelde PAH için FLD ve UV-VIS detektörleri seri bağlı olarak kullanılır (akış-hücre fotometre yada spektrofotometreli). Her ikisi de özellikle FLD oldukça hassas ve spesifik olması yanında gözlenebilme sınırı UV-VIS'den daha düşüktür. Belirli bir dalga boyunda farklı PAH'ların farklı absorptivitesi ya da farklı PAH'ların farklı floresen spektrali karakteristiği bulunmaktadır. Bu yüzden detektörler maksimum cevap alınması açısından optimize edilebilirler. Bu özellik, ayrıca çözülmemiş bileşiklerin tanımı için de avantaj sağlamaktadır. HPLC genellikle deteksiyon limiti yüksek, naftalin, asenaften ve asenaftilen gibi düşük molekül kütleli bileşikler için daha uygundur (Anonim, 1998). HPLC kompleks PAH karışımları içeren örneklerin ayrılmasında GC'ye göre daha az uygundur. Ancak UV-VIS ve FLD kullanılarak yüksek spesifikasyon ve hassaslık sağlanabilmektedir. PAH analizinde HPLC'nin dezavantajları yanında GC'ye göre aşağıda sayılan birtakım avantajlara da sahiptir (Hanedar 2009);

- 1) GC ve GC-MS ile karşılaştırıldığında daha az saflaştırma basamağı gerektirir, fraksiyon gerektirmez.
- 2) PAH'lar düşük uçuculuğa ve yüksek molekül kütlesine sahip bileşiklerdir. HPLC ile bu bileşikler çevresel koşullarda da ayrılabilir ve yüksek sıcaklıklarda örnek bileşiklerinin bozunması riski ortadan kalkar.
- 3) HPLC'nin seçiciliği ve hassasiyeti floresan dedektör ile birlikte artar.
- 4) HPLC sisteminde UV-VIS ve FLD detektörler seri olarak bağlandığında floresan detektörüne cevap vermeyen asenaftilen bileşiğinin tespiti de yapılabilir.
- 5) Birçok bileşik GC'de analiz edilebilecek derecede uçucu değildir.

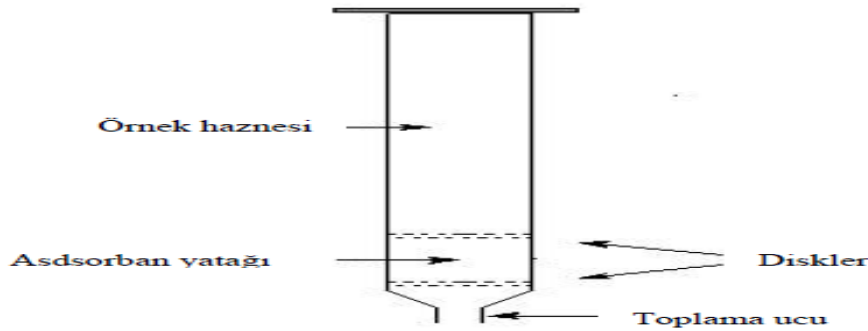
2.7. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE)

Yeni teknolojilerin gelişimine paralel olarak, ekstraksiyon prensiplerinin temellerine ek olarak iyileştirmeler ve ilerlemeler söz konusudur. Bu ilerleme, örnek hazırlama basamağında yeni yönelimlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bunlar; mikroekstraksiyon, minyatürleştirme ve analitik işlemlerde kullanılan örnekleme, ayırma ve nicel analiz basamaklarında uyumlandırılması şeklinde görülmektedir. Örnek hazırlamada, klasik ekstraksiyon tekniklerinin yerini mikrodalga-destekli ekstraksiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, basınçlı sıvı ekstraksiyonu (veya hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu),

sonikasyon-destekli sıvı ekstraksiyonu gibi teknikler almıştır. Bu teknikler arasındaki benzerlik, ekstraksiyon olayının hızını önemli ölçüde artırmak, yüksek sıcaklık ve basınçta çalışma olasılığı olarak belirtilebilir. Bir örneğin analizi; örnekleme, örnek hazırlama, örnek analizi ve veri işleme olmak üzere dört basamaktan oluşur. Numune ön işlemleri, modern analitik metodolojinin örnek hazırlama basamağında önemli bir rol oynar ve örnekleme ile birlikte anahtar basamaklardan birisidir. Aynı zamanda, analiz sonucu üzerinde en yüksek hata katkısının olduğu basamak olarak bilinmektedir. Numune ön işleminin amacı, ilgilenilen analitleri matriksten izole etmek ve analizin seçiciliğini, tayin edilebilirliğini, güvenilirliğini, doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini artırmaktır. Örnek hazırlama, kirli olarak adlandırılan kompleks örnekler için çoğunlukla temizleme işlemlerini içerir. Ek olarak, analitlerin analitik yöntemin gözlenebilme sınırına uygun olacak seviyeye zenginleştirilmesini de gerektirmektedir. Gerekli örnek hazırlama, örneğin doğasına ve kullanılan analitik metoda bağlıdır. Örnek matriksleri, organik veya inorganik olarak sınıflandırılabilir ve katı, sıvı veya gaz şeklinde alt gruplara ayrılabilir. Numunenin homojenizasyonu ve kurutması, genelde örnek işleminin ilk basamaklarıdır. Bir sonraki örnek ön işlem basamağı genellikle ekstraksiyondur (Büyüktuncel 2012). Son yıllarda matriks örneklerin nitel ve nicel analizinde hassas, doğru ve hızlı yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Ancak biyolojik, çevresel, gıda ve eczacılık ürünlerinin analizinde yüksek hassasiyetli analitik cihazlar geliştirilmesine rağmen, analitik cihaz çoğunlukla matriks ortamında tayinde başarısız olmaktadır. Bundan dolayı matriks ortamdan analitleri alma (ayırma), deriştirme (zenginleştirme) için genellikle ön işlem uygulanması gerekmektedir. Ayırma ve zenginleştirme işlemleri genelde damıtma, bir katı yüzeyine adsorpsiyon ve ekstraksiyon gibi işlemler yapılarak gerçekleştirilir. Ekstraksiyon işlemleri çoğunlukla sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon şeklinde uygulanmaktadır. Bu yöntemler, zaman alıcı, karmaşık ekstraksiyon adımları içeren, fazla miktarda örnek ve çözücü gerektiren yöntemlerdir (Alver ve ark. 2012). Örnek hazırlama işleminin basitleştirilmesi, zaman kaybının önlenmesi ve analiz maliyetinin azaltılması amacıyla, 1970'li yılların ortalarında klasik metotlara alternatif olarak yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyon metodu kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde en etkili örnek hazırlama yöntemlerinden olan SPE, özellikle ilaç ve diğer farmasotik maddelerin analizinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir

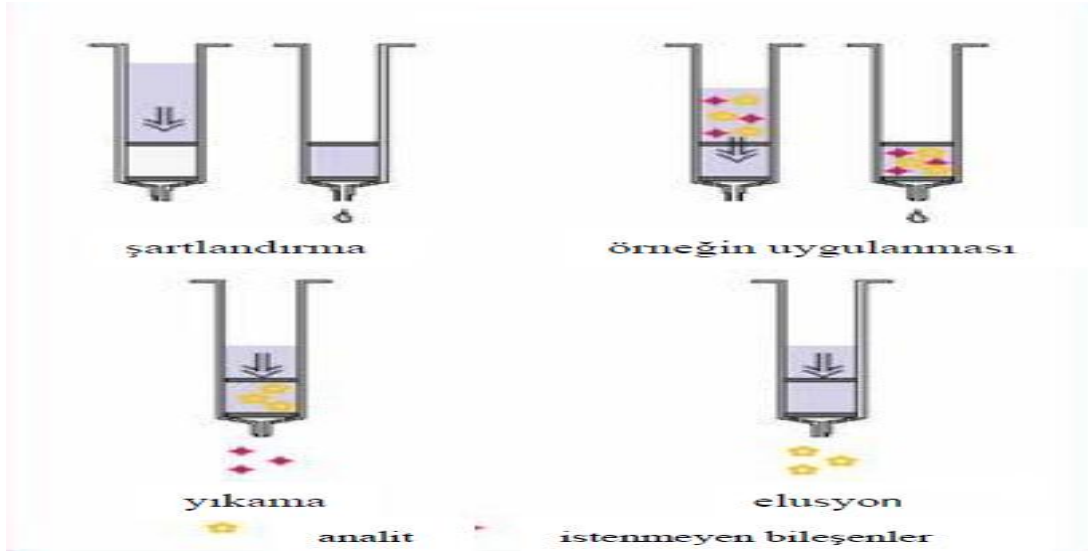
2.7.1. Katı Faz Ekstraksiyonun Özellikleri

SPE yöntemi, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matris yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum yardımıyla da yapılabilmektedir. Son yıllarda aynı prensiple çok daha düşük miktarda numunenin uygulandığı çok sayıda kuyucuk içeren SPE plakaları da kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da klasik bir SPE kolonunun yapısı görülmektedir. SPE metodunda kolondan numunenin geçirilmesi sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir.



Şekil 2.6. SPE kartuşu

Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Katı faz işlem basamakları basitçe Şekil 2.7'de özetlenmiştir.



Şekil 2.7. SPE'nin ana basamakları

Şekil 2.7'de verilen SPE'nin ana basamaklarından olan şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözelti geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofur, isopropanol gibi polar çözücüler ile polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır. SPE metodunda ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. Şekil 2.8'de yaygın olarak kullanılan SPE sorbentleri özetlenmektedir.

<i>Adsorban</i>	<i>Formülü</i>
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil (C ₁₈)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil (C ₈)	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil (C ₂)	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Kuarterner amin	N ⁺
Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	COOH

Şekil 2.8. SPE'de kullanılan adsorban çeşitleri

2.7.2. SPE Metodunda Ayırma Prensipleri

SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanmaktadır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanabilmektedir. Bu etkileşim ile aranan analit, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur.

SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir.

Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Şartlandırma aşaması polar olmayan çözücüler, toplama aşaması ise daha polar çözücüler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ise pestisitler için en uygun tutucu maddedir. Karbonhidratça zengin bazı aşırı polar örnekler için ise silika, alümina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir. Bu maddelerdeki polar gruplar, polar olmayan organik çözücüler (hekzan/dietileter gibi) içerisindeki orta derecede polar olan örnek moleküllerini tutarlar.

Ters faz, tutucu madde polaritesinin örnek çözeltisinden daha düşük olduğu sistemdir. Oktadesil (C18) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C8), sikloheksil, bütil, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ters faz, klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde çok yaygın şekilde kullanılan bir ayırım tekniğidir. İyon değişim, özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir. SO_3^- ve $N^+(CH_3)_3$ gibi etkin gruplar bağlanmış aşırı polar silika benzeri tutucu maddeler iyon değişim için uygundur. SO_3^- grubu, örnek çözeltisinden aranan temel maddelerin ayrılması için kuvvetli katyonik değişimi (SCX, strong cation exchanger), $N^+(CH_3)_3$ grubu ise asitlerin bağlanması için kuvvetli anyonik değişimi (SAX, strong anion exchanger) sağlamaktadır. İyon değişim tekniğinde pH, zıt yüklü olma, iyonik kuvvet, organik çözücünün özelliği ve örneğin

kolondan geçiş hızı gibi faktörler önem taşımaktadır. Başarılı bir iyon değişiminin sağlanabilmesi için, tutucu madde ile analiz edilecek maddenin zıt yüklerde olması ve örnek çözeltilisindeki zıt iyon yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir. Moleküler eleme tekniğinde ise dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler (porlar) sayesinde örnek çözeltisi içerisindeki maddelerin moleköl büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Örnek çözeltisi içerisindeki moleköl kütlesi 10000'den düşük maddeler bu gözeneklere girebilirken, daha büyük maddeler direkt kolondan geçer. Böylece büyük maddeler ayrılırken, küçük moleköl ağırlıklı maddeler kolonda kalmakta ve bu şekilde ayırım gerçekleşmektedir. Bu teknikte, ideal olarak maddelerin tutulması ya da diğer moleküler etkileşimlerin olmaması istenir. Moleküler eleme, genellikle bağlı olmayan radyoizotopların ve protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir tekniktir. Karışık matrislerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir örnek hazırlama basamağının gerçekleştirilmesi için doğru ayırım tekniğinin kullanılması çok önemlidir.

2.7.3. SPE Metodunun Avantajları

SPE metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri řu şekilde özetlenebilir:

- a- SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısalmasını sağlar.
- b- SPE, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.
- c- Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.
- d- Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
- e- Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- f- Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- g- SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.

h- Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür.

i- Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir.

SPE metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metodlarından birisi haline gelmiştir. Farmakoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri; su, toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri SPE'nin en önemli kullanım alanlarıdır. Gıdaların besin madde analizlerinin yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde SPE önemli bir örnek hazırlama metodudur. Özellikle fındık gibi mikotoksin kirliliği açısından önem taşıyan gıdalarda başta aflatoksinler ve diğer mikotoksinlerin, hemen hemen bütün bitkisel ve bal, süt, peynir gibi hayvansal gıdalarda ve bebek mamalarında pestisit ve PCB'lerin, et ve et ürünlerinde steroid hormon ve PAH'ların tespit edilmesi, bu alanda SPE metodunun kullanılmasına verilebilecek en önemli örneklerdir. SPE çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde $\mu\text{g/L}$ (ppb) ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır ve bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tespit limitlerine ulaşılması gerekmektedir. SPE metodu, sudaki kirleticilerin analizinde diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. SPE'nin örnek hazırlama amacıyla kullanıldığı su kirleticileri arasında organik klorlu ve organik fosforlu pestisitler, PCB'ler, anilinler, fenolik bileşikler, organik azot ve nitro-aromatik maddeler sayılabilir. İdrar, kan, serum, safra, mide içeriği, karaciğer, beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespiti günümüzde SPE'nin en önemli kullanım alanlarından birisidir. Bilindiği basamağı; ilaç ve metabolitlerinin vücut sıvılarındaki seviyelerinin tespit edilmesidir. Bunun yanında tedavi etkinliğinin takibi amacıyla da biyolojik örneklerde ilaç miktarının analizi önem taşımaktadır. Özellikle yüksek geri kazanımlara sahip olması, daha saf süzüntüler elde edilebilmesi ve çok sayıda örneğin kısa zamanda işlenmesine olanak verecek şekilde otomasyon sağlayabilmesi nedeniyle

hemen hemen bütün ilaç ve benzeri maddelerin analizinde SPE yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da SPE yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Çizelge 2.8’de SPE uygulamalarına yönelik örnekler sunulmuştur.

Çizelge 2.8. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları

<i>Adsorban</i>	<i>Uygulama</i>
Oktadesil (C ₁₈)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Suistimal edilmiş ilaçlar, asetaminofen, aminler, analjezikler, antiaritmikler, antikonvülzanlar, antiepileptikler, antibiyotikler, aromatikler, barbitüratlar, benzodiazepinler, kafein, karbonhidratlar, karboksilik asit, karotenoidler, kolesterol esterleri, esansiyel yağlar, yağ asitleri, gıda koruyucuları, fungusitler, hidrokarbonlar, hipnotikler, lidokain, yağlar, suda eriyen vitaminler, fenoller, fatelat esterleri, öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH’lar, PCB’ler), sedatifler, steroidler, sülfonamidler, yüzey gerilim düşürücüler, tetrasiklinler, teofilin, trisiklik antidepresanlar, trigliseridler
Oktil (C ₈)	Orta derecede polar bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH’lar, PCB’ler) ve oktildesil (C ₁₈) tarafından güçlü şekilde tutulan bileşikler
Fenil (C ₆ H ₅)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Az tutulan hidrofobik bileşikler
Siyano (CN)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu: Aminler, benzil alkol, suda eriyen vitaminler, PAH’lar, PCB’ler, pestisitler, fenoller, şeker alkolleri
Silika jel	Polar bileşiklerin adsorbsiyonu: Aflatoksinler, alkoller, aldehidler, alkaloidler, aminler, amino asitler, amfetaminler, antibiyotikler, antioksidanlar, aromatikler, barbitüratlar, karbonhidratlar, flavinoidler, herbisitler, heterosiklik bileşikler, hidrokarbonlar, hidrokortizon, indoller, insektisitler ve diğer pestisitler, ketonlar, yağlar, nitro-bileşikler, oligofeniller, organik asitler, peroksitler, fenoller, polipeptidler, porfirinler, steroidler, terpenler, doymamış bileşikler, vitaminler
Diol (COHCOH)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu (silika jel’e benzer şekilde): Proteinler, peptidler, sıvı yüzey gerilim düşürücüler
Amino (NH ₂)	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Karbonhidratlar, gıda koruyucuları, metaller, nükleotidler, peptidler, sakkaridler, steroidler, şekerler, vitaminler
Diamino	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, metaller
Aromatik sülfonik asit (C ₆ H ₅ SO ₃ H)	Güçlü katyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, katekolaminler, hormonlar, nükleik asit bazları, nükleosidler, pürinler, piramidinler, suda eriyen vitaminler
Kuartern amin	Güçlü anyon değişim ekstraksiyonu: Antibiyotikler, siklik nükleotidler, nükleik asitler

Zehirlenmelerde zehirleyici madde ile amaç dışı kullanılan opiat, kokain, amfetamin gibi ilaçlar ve diğer maddelerin belirlenebilmesi için bunların vücut sıvılarında tespit edilmesi gerekmektedir. Bu tip analizler, tam olarak ne arandığının bilinmemesi ve aranan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aşırı değişkenlik göstermesi nedeniyle oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. SPE metodu, diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre sahip olduğu avantajların yanında özellikle polar, polar olmayan yapıda ve asidik, bazik veya nötral özellikte hemen her tür maddeye uygun tutucu maddeler bulunması nedeniyle toksikolojik analizlerde en fazla tercih edilen örnek hazırlama yöntemidir (Yavuz ve Aksoy 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

3.1.1.1. Ultra Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (UHPLC)

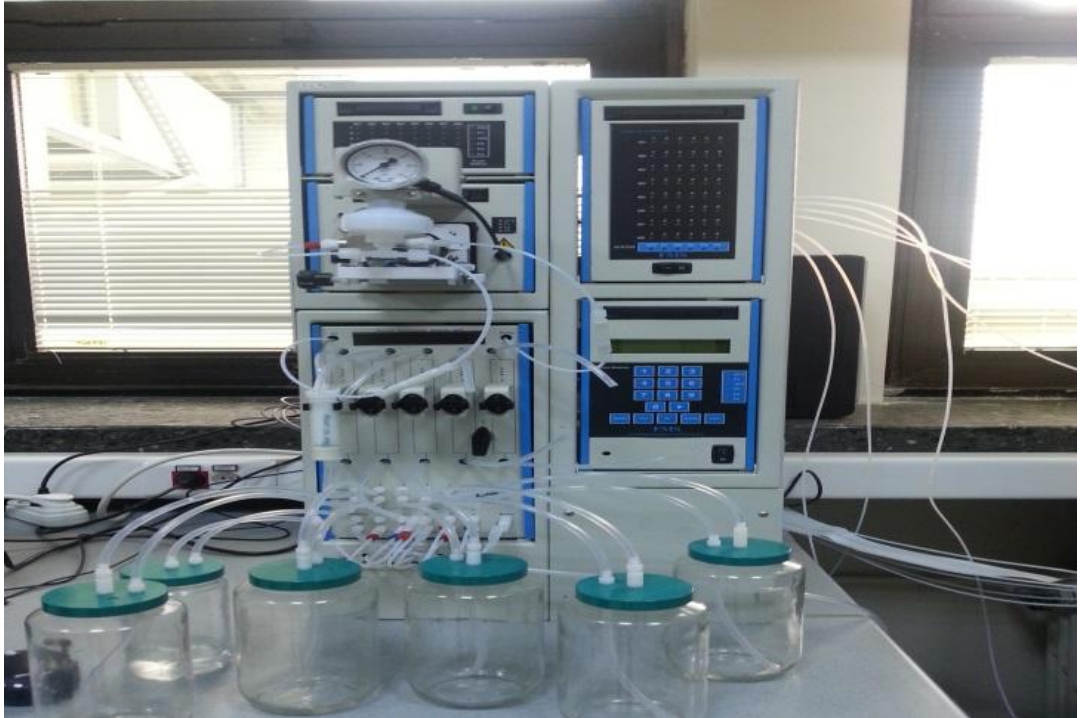
Bu çalışmada Perkin Elmer marka Flexar UHPLC cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. UHPLC cihazı

3.1.1.2. Katı Faz Ekstraksiyon Cihazı (SPE)

FMS marka Genius model katı faz ekstraksiyon cihazı kullanıldı. Çalışmada kullanılan cihaz Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. SPE cihazı

3.1.1.3. Evaporatör

Numune deriştirme işlemleri FMS marka evaporatör kullanıldı.

3.1.1.4. Azot Jeneratörü

SPE kartuşlarını kurutmak ve azot altında uçurma işlemlerini yapmak için Cland Brezza marka Nigen LC MS 40-1 model azot jeneratörü kullanıldı.

3.1.1.5. Ultra Saf Su Cihazı

Spike hazırlamak için kullanılan ultra saf su Sartorius Arium Pro DI ultra saf su cihazından temin edildi.

3.1.1.6. Otomatik pipetler

Çalışmada Eppendorf marka 1000 ve 5000 µl aralığındaki pipetler kullanıldı.

3.1.1.7. Vortex Karıştırıcı

Son basamakta solvent değişimi sırasında eklenen ACN'in evaporatör vialine daha iyi teması için Velp marka ZX3 model vortex karıştırıcı kullanıldı.

3.1.1.8. Ultrasonik Su Banyosu

SPE cihazına ait cam malzemelerin temizliğinde ve fazların degaze edilmesi işleminde Kudos marka SK2510HP model ultrasonik banyo su banyosu kullanıldı.

3.1.1.9. pH Metre

Numunelerin 6N'lik HCl eklenerek pH'nın 2 altına indirilmesi işleminin kontrolü WTW marka 3110 model pH metre ile yapıldı.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler

3.1.2.1. Kimyasallar

Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 20 standart (Lot: 10628AL)

Merck Acetonitrile gradient grade for liquid chromatography (1.00030.2500)

Merck Methanol hypergrade for LC- MS (1.06035.2500)

Merck Water for chromatography (1.15333.2500)

Merck Dichloromethane for liquid chromatography (1.06044.2500)

Merck Hydrochloric acid fuming 37% for analysis (1.00317.2500)

Brownlee Analytical PAH Kolon (uzunluk: 150 x 4,6 mm, iç çap: 3,2 mm, partikül boyutu: 4,0 µm, por büyüklüğü: 110 Å, Ürün kodu: N9303529)

FMS C18 PAH kartuş (SPE-CAR1-C18)

FMS Sodyum sülfat kartuş (SS-005)

Tekkim teknik Metilen klorit (TK.120330.10000)

3.1.2.2. Stok Çözeltiler

3.1.2.2.1. 6 N HCl Asit Çözeltisi

%37'lik HCl asit çözeltisinden (Merck) 6 N'lik 1000 mL stok çözelti hazırlandı.

3.1.2.2.2. PAH Standardı Stok Çözeltileri

10 ppm'lik Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 20 standart çözeltisinden 100 mL 100 ppb ana stok ve bu ana stok çözeltiden 100 mL 10 ppb ara stok çözeltisi hazırlandı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Analiz İçin Numunelerin Hazırlanması

3.2.1.1. Kör (Blank) Numunelerinin Hazırlanması

1 L ultra saf suya 6 N'lik HCl eklenip pH'nın 2 altına çekilmesiyle hazırlandı.

3.2.1.2. Standart Katmalı (Spike) Numunelerinin Hazırlanması

1 L ultra saf suya 6 N'lik HCl eklenip pH'nın 2 altına çekildikten sonra 100 mL 10 ppb'lik PAH standart stok çözeltiden 1 mL eklenerek hazırlandı.

3.2.2. Sodyum Sülfat Kartuşu Hazırlanması

FMS marka sodyum sülfat kartuşları 10 mL DCM ile yıkanarak hazırlandı.

3.2.3. SPE Cihazı Analiz Basamakları

SPE cihazı bilgisayarındaki program üzerinden hazırlanan basamaklar ile çalıştırılmaktadır. Programda kimyasallar ile alakalı basamaklar “display” kutucuğuna işaretlenerek “Flow” (akış hızı) ve “Vol-Time” (toplam hacim) yazılarak belirlenir. Vakumla numune çekimi, vakumdan kaynaklı basıncı düzenlemek ve azot ile kurutma gibi basamaklar için “Time” kutucuğuna tıklanır. Vol-Time kısmına belirlenen zaman değeri girilir. Şekil 3.3'te SPE'de oluşturulan modifiye metodun basamakları verilmiştir.

Step	Flow	Vol-Time	M1 - M8	Sample#	Cleanup Description
1	0.0000	0.0500	<input type="checkbox"/> Disp <input checked="" type="checkbox"/> Time	0	Reset
1	0.00000	0.05000	00000000	0	Reset
2	10.0000	10.0000	01611060	0	Hatti MeOH ile yika
3	4.00000	10.0000	01111060	0	MeOH ile krt. sartla
4	5.00000	15.0000	02111060	0	R.Su ile krt. sartla
5	0.00000	0.05000	10112000	0	Numune yolunu ac
6	0.00000	32.5000	10112100	0	Numuneyi yukle
7	0.00000	0.80000	00622000	0	Vakumu kapat
8	0.00000	0.10000	00601060	0	Basinci duzenle
9	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
10	0.00000	0.35000	00000201	0	Num. Kab. Su ile yika
11	0.00000	0.10000	00000001	0	Stop
12	0.00000	0.05000	10112000	0	Numune yolunu ac
13	0.00000	3.00000	10112100	0	Yikama suyunu yukle
14	0.00000	0.80000	00622000	0	Vakumu kapat
15	0.00000	0.10000	00601060	0	Basinci duzenle
16	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
17	0.00000	6.50000	00121060	0	Azot ile kurutma
18	0.00000	0.05000	00102000	0	Azotu kapat
19	0.00000	0.10000	00601060	0	Basinci duzenle
20	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
21	10.0000	10.0000	04611060	0	Hatti DCM ile yika
22	3.00000	6.00000	04111010	0	DCM ile elute et
23	7.00000	7.00000	04111010	0	DCM ile elute et
24	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
25	0.00000	1.00000	00121010	0	Azot ile hat. temizle
26	0.00000	0.01000	00101010	0	Basinci duzenle
27	0.00000	0.00000	00000000	0	Son

Şekil 3.3. SPE modifiye metodun analiz basamakları

Daha önceki numune çalışmalarından kaynaklı kirlilikleri gidermek için 10 mL metanol ile 1 dakikalık hat yıkaması yapıldı. Temizlenen hattan 2,5 dak boyunca 10 mL metanol geçirilerek kolon şartlandırılmasına başlanılmış oldu. Daha sonra 3 dak boyunca toplam 15 mL Merck Reaktif Su ile şartlandırılmaya devam edildi. Şartlandırmadan sonra vakum pompası 0,4 bar basınca ayarlanarak toplam 32,5 dak'da 1 L numunenin kartuştan geçirilmesi sağlandı. Sistemdeki azot gazı yardımıyla numune kabı iç çeperlerine 15 mL ultra saf su püskürtülerek kap yıkandı. Yıkama suyu vakum yardımıyla kartuştan geçirilerek, numune kabı içerisinde kaldığı düşünülen PAH'lar alınmış oldu. Sıyırma işleminin daha iyi gerçekleşmesi için kartuş 6,5 dak boyunca azot gazı yardımıyla kurutuldu. Daha sonra hat 1 dak boyunca 10 mL DCM ile yıkandı. Hat temizliği bittikten sonra kartuşta önce 2 dak boyunca 6 mL DCM yavaş olarak daha sonra 1 dak boyunca 7 mL DCM hızlı bir şekilde sıyırma işlemi gerçekleştirildi. Fraksiyon hattındaki DCM'in tamamının evaporatör vialine ulaşması için 1 dak boyunca hatta azot gazı verilerek sıvının taşınması sağlandı.

3.2.4. Evaporatör Cihazı Analiz Basamakları

Fraksiyon hattı çıkışı ile evaporatör girişi arasına Sodyum sülfat kartuşu konularak, C18 kartuşunda azot gazı kurutması ile giderilemeyen su tutulmuş oldu. Evaporatöre, SPE’de numunenin kartuştan geçirilmesi işleminden başlayıp son basamağa kadar olan süreç boyunca 36 °C’de ön ısıtma işlemi yapıldı. Elüent evaporatörde 11 psi basınç altında 36 °C’de tamamen uçuruldu. Uçuruma işleminden sonra evaporatöre ait vial 2 mL ACN eklendi ve vortex cihazında 12 birimlik dönüş hızında karıştırılarak vialin çepçepinde kurumuş halde bulunan PAH’ların ACN geçmesi sağlandı. Yaklaşık 2 dakikalık bu çalkalama işleminden sonra 2 mL’lik ACN evaporatöre ait vialden UHPLC vialine otomatik pipet yardımıyla aktarıldı.

3.2.5. UHPLC Cihazı Analiz Metodu Hazırlanması

Geri kazanım çalışmaları yapılacak olan altı PAH (Flt, BbF , BkF, BaP, BghiPe, IP) için karakteristik uyarılma ve emisyon değerleri tespit edildi. SPE’de elütasyon basamağında kullanılan dikolorometandan gelebilecek kirliliği ve pik boylarının out of range olmasını elimine etmek için dedektörün hassasiyeti Super Low ile Super High arasında seçimlerde bulunuldu. Bu hassasiyet değişimleri arasında baseline’nın autozero seçeneği ile otomatik olarak sıfır değerinden devam etmesi sağlandı. Dedektörün saniye başı nokta alma değeri olarak 2,5 birim belirlendi. Analiz süresi 10 dak olup, enjeksiyon hacmi 20 µl’ye ayarlandı. Pik ayrımları %90:%10 ACN:Su oranında tam olarak sağlandığı için isokritik bir çalışma yürütüldü. Şekil 3.4’te UHPLC PAH analiz metodu verilmiştir.

The screenshot displays the configuration for a UHPLC method. It includes settings for the detector (FXFLDet-1), the pump (FX15Pump-3), and the oven (FXPOven-4). The detector is set to 'Standard' slit width, 0 offset, and 2.5 sampling rate. The pump is set to 'Isocratic' transition, 0.5 initial equal time, and 10.0 total time. The oven is set to 0.0 peltier oven temperature and 2.0 tolerance. The method is named 'Column 1'.

Device	In Use	Channel Name	Slit Width	Offset	Sampling Rate (pts/s)	End Time (min)
FXFLDet-1	<input checked="" type="checkbox"/>	FXFLDet-1 1	Standard	0	2.5	10.0

Elapsed Time (min)	Excitation Wavelength (nm)	Emission Wavelength (nm)	Sensitivity	Baseline Mode
0.0	270	450	Super Low	Autozero
1.4	270	450	High	Autozero
1.9	260	420	Super Low	Autozero
3.6	260	420	Medium	Autozero
6.0	290	415	Low	Autozero
7.6	290	415	Medium	Autozero
8.2	260	480	Super Hig	Autozero
10.0	260	480	Super Hig	Autozero

Device	In Use	Injection Volume (µL)	Tray Temperature (°C)	Tolerance (+/- °C)	Advanced...
FX18ASCO-2	<input checked="" type="checkbox"/>	20.0	0/1	2.0	<input type="checkbox"/>

Device	In Use	Transition	Initial Equal Time	Total time (min)	Run Time Reconciliation	Advanced...
FX15Pump-3	<input checked="" type="checkbox"/>	Isocratic	0.5	10.0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Step	Step Type	Step Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B
0	Equal	0.5	1.000	10.0	90.0
1	Run	10.0	1.000	10.0	90.0

Step Type	TE	TE Time (min)
*		

Device	In Use	Peltier Oven Temp (°C)	Tolerance (+/- °C)	Equal Time (min)
FXPOven-4	<input type="checkbox"/>	0.0	2.0	0.0

Device	In Use	Column	Description
6CSV-5	<input checked="" type="checkbox"/>	Column 1	Column 1

Şekil 3.4. UHPLC PAH analiz metodu

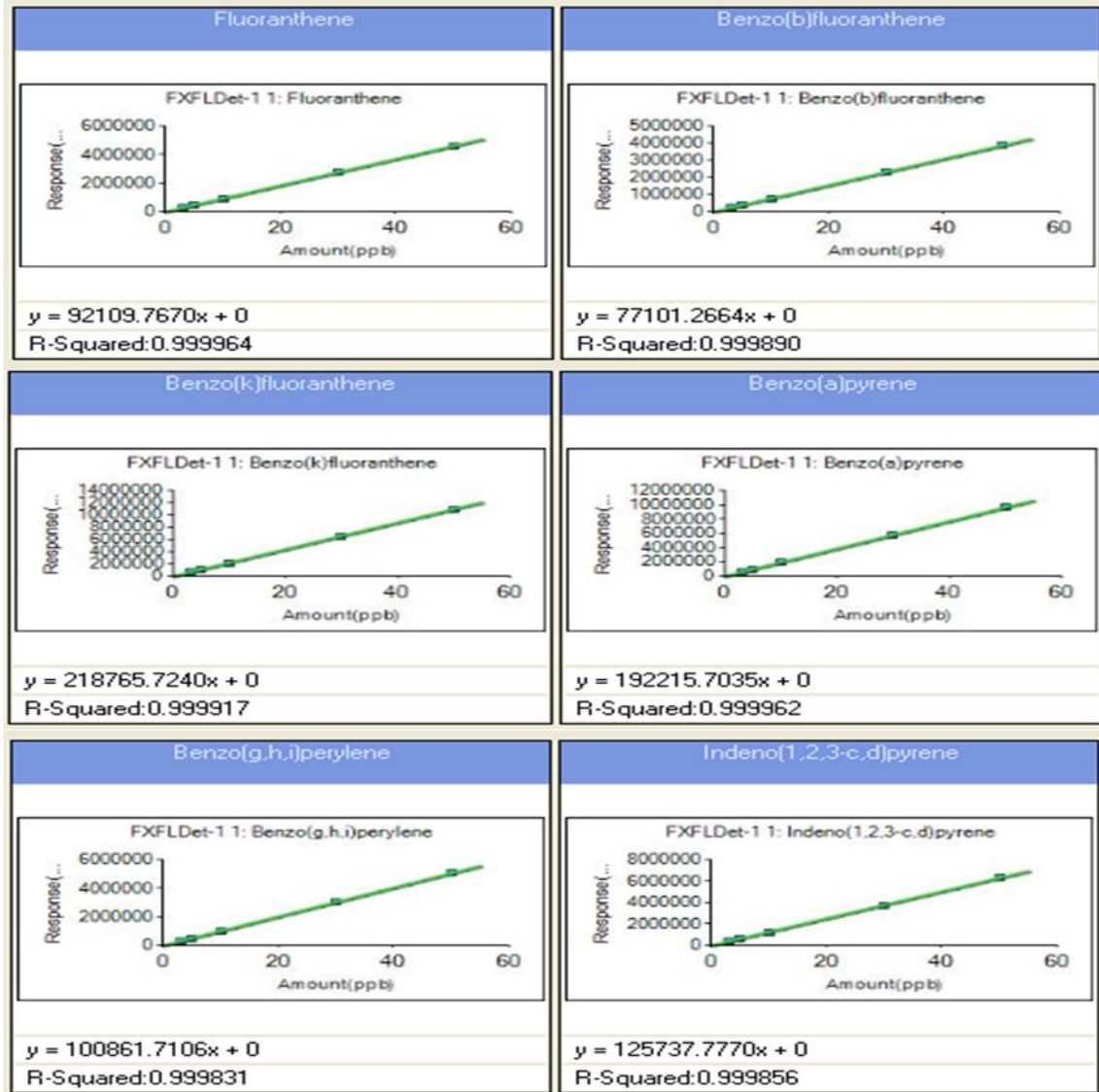
Standart katmalı (Spike) numune hazırlanırken eklenen 10 ppb'lik standart 1 mL olup solvent değişim basamağında 2 mL ACN eklenmesinden ötürü UHPLC analiz ekranında seyreltme faktörü olarak 2 girildi. Analiz sonrası çıkan sonuçlar derişim faktörü olan 500'e bölündü.

PAH MİX 20 standat PAH çözeltilisinden hazırlanan 100 ppb'lik ana stok çözeltiden, 3, 5, 10, 30 ve 50 ppb'lik 100'er mL ara stok çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Şekil 3.5'te Kalibrasyon noktaları ve R^2 değerleri verilmiştir.

Device	Channel Name	To Add a Standard							
FXFLDet-1	FXFLDet-1	To create a new standard column, right-click and select "Add a Standard"							
Component	s1	s2	s3	s4	s5	Unit	Calibration Type	Origin Treatment	
Fluoranthene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Benzo(b)fluoranthene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Benzo(k)fluoranthene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Benzo(a)pyrene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Benzo(g,h,i)perylene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	3.000000	5.000000	10.000000	30.000000	50.000000	ppb	Linear	Force	
Device	Channel Name	Outlier Limit (%)							
FXFLDet-1	FXFLDet-1	15.0							
Component	Calibration Type	Origin Treatment	Quantity Using	Scaling Factor	Weighting Factor	R-Squared			
Fluoranthene	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999964			
Benzo(b)fluoranth	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999890			
Benzo(k)fluoranth	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999917			
Benzo(a)pyrene	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999962			
Benzo(g,h,i)peryl	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999831			
Indeno(1,2,3-c,d)	Linear	Force	Use Area	None	None	0.999856			
*									

Şekil 3.5. Kalibrasyon noktaları ve R^2 değerleri

Kalibrasyon eğrileri doğrusal olup Şekil 3.6'da analizleri yapılan PAH'lara ait kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.6. PAH'lara ait kalibrasyon grafikleri

4. Bulgular ve Tartışma

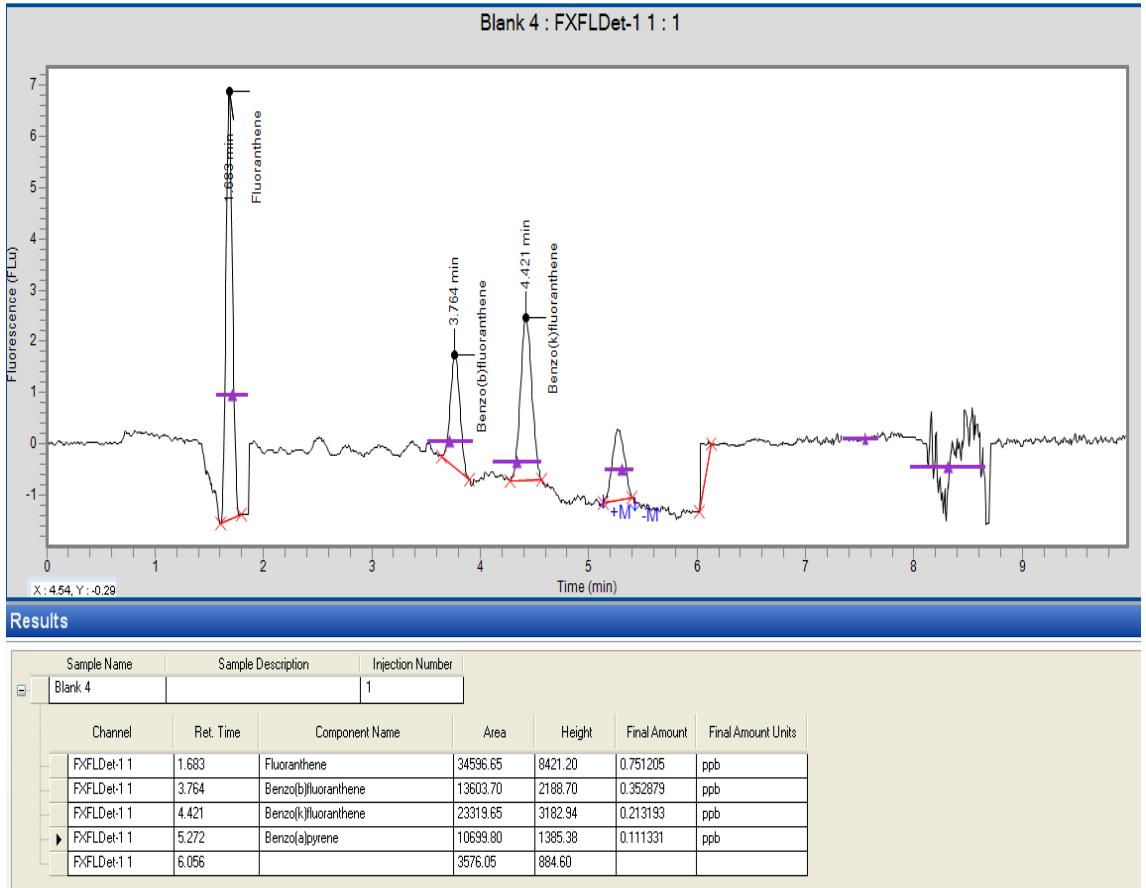
4.1. Kör (Blank) Numuleri Analiz Sonuçları

Öncelikli olarak geri kazanım çalışmalarında kullanılacak olan spike numunlerinde ultra saf sudan kaynaklı PAH kirliliği tespitine yönelik blank numuneleri analizi yapıldı. Beş kör numune ile çalışıldı. Çıkan değerlerin ortalaması alınarak, derişim faktörü olan 500'e bölünmesi ile sonuçlar matematiksel olarak hesaplandı. Son olarak elde edilen sonuçlar standart katmalı (spike) çalışmaların ortalama değerlerinden çıkarılarak gerçek verim sonuçları tespit edildi. Çizelge 4.1'de Blank numunelerinin analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kör (Blank) numuneleri analiz sonuçları

PAH Türü							
Numune	Brm.	Flt	BbF	BkF	BaP	BghiPe	IP
Blank 1	ppb	1,07	0,32	0,24	0,12	-	-
Blank 2	ppb	0,77	0,23	0,18	0,07	-	-
Blank 3	ppb	0,75	0,43	0,35	0,21	-	-
Blank 4	ppb	0,75	0,35	0,21	0,11	-	-
Blank 5	ppb	0,75	0,35	0,21	0,11	-	-
Ortalama	ppb	0,82	0,34	0,24	0,12	-	-
Ort./Derş. Fakt.(500)	ppb	0,0016	0,0007	0,0005	0,0002	-	-

Kör (Blank) analizleri sonucunda standart katmalı örneklerin hazırlandığı ultra saf suda ortalama olarak 0,0016 ppb Floranten, 0,0007 ppb Benzo(b)floranten, 0,0005 ppb Benzo(k)floranten, 0,0002 ppb Benzo(a)piren varlığı tespit edilirken, Benzo(g,h,i)perilen ve İndeno(1,2,3-c,d)piren tespit edilememiştir. Dört numaralı kör (blank) numunesine ait örnek kromatogram Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Kör (blank) numunesine ait örnek kromatogram

4.2. Tekrarlı PAH Standart Okuması

Standart katmalı (Spike) numune hazırlanırken ultra saf su üzerine eklenen 10 ppb'lik PAH standardından dört farklı numune alınarak analizi yapıldı. Elde edilen sonuçların ortalaması alınarak geri kazanımda kullanılacak olan standardın gerçek değeri ile sonuç hesaplanmaktadır. Çizelge 4.2'de 10 ppb'lik PAH standart okuması sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2. PAH standart okuması sonuçları

	STD okuma 1	STD okuma 2	STD okuma 3	STD okuma 4	Ortalama	Birim
Flt	10,124	10,096	10,271	9,795	10,072	ppb
BbF	9,940	9,977	10,177	9,786	9,970	ppb
BkF	10,209	10,079	10,278	9,897	10,116	ppb
BaP	10,066	9,931	10,158	10,109	10,066	ppb
BghiPe	10,175	9,910	10,172	9,896	10,038	ppb
IP	10,065	10,036	10,090	10,297	10,122	ppb

4.3. Standart Katmalı (Spike) Numuneleri Analiz Sonuçları

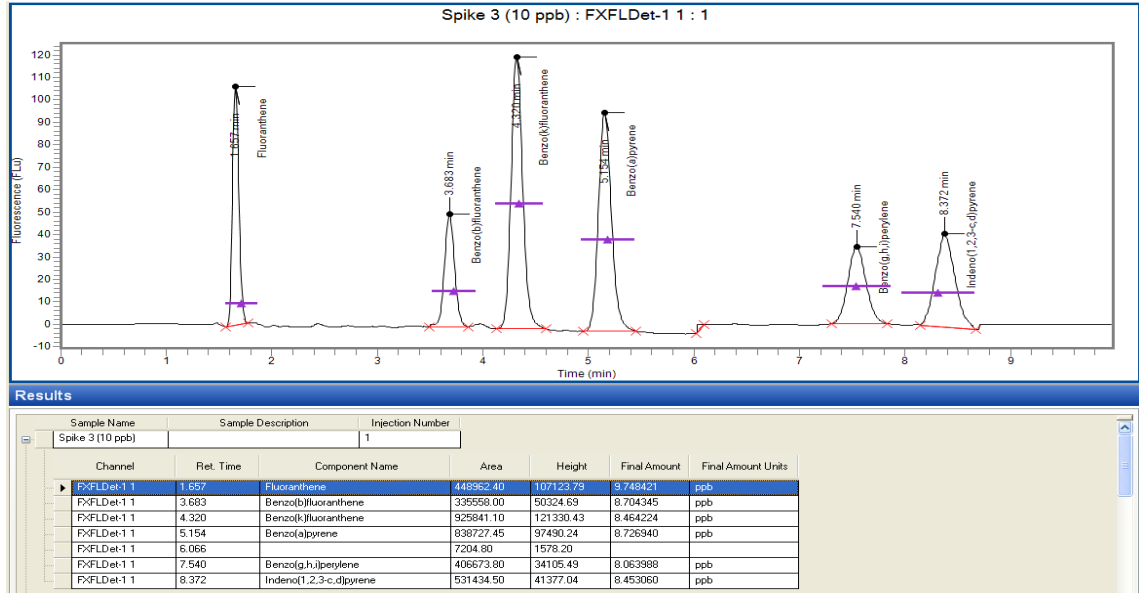
On adet spike numunesi çalışıldı ve numunelerin analiz sonuçlarının aritmetik ortalaması alındı. Bu ortalamadan blank numunelerine ait analiz sonuçlarının ortalamaları çıkarılarak gerçek ölçülen değerler bulundu. Çizelge 4.3'te spike numunelerinin analiz sonuçlarından elde edilen yüzde geri kazanım değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yüzde geri kazanım sonuçları

PAH Türü						
Numune	Flt	BbF	BkF	BaP	BghiPe	IP
Spike 1	10,977	8,681	8,586	9,301	6,608	8,048
Spike 2	9,458	9,130	8,020	10,238	7,090	9,018
Spike 3	9,748	8,704	8,464	8,727	8,064	8,453
Spike 4	9,204	10,650	9,375	9,750	8,779	8,022
Spike 5	9,920	8,726	8,717	9,110	5,488	9,728
Spike 6	10,964	8,491	8,262	8,600	7,408	5,837
Spike 7	7,626	7,866	7,795	8,147	7,165	6,525
Spike 8	11,636	9,879	9,824	10,172	8,339	9,545
Spike 9	11,943	8,713	7,763	8,241	7,021	7,078
Spike 10	8,777	9,383	8,951	9,419	9,348	7,808
Spike Ort.	10,025	9,022	8,576	9,171	7,531	8,006
Blank Değ.	0,0201	0,0180	0,0172	0,0183	-	-
Blank Düş.	10,024	9,022	8,575	9,170	7,623	8,002
STD. Ort.	10,072	9,970	10,116	10,066	10,038	10,122
% G.Kaz	99,5	90,5	84,8	91,1	75,9	79,1

$$\%Verim = \left(\frac{\text{Spike Ort. Değ} - \text{Blank Ort. Değ}}{\text{Standart Ort. Değ}} \right) \times 100$$

Gerçek ölçülen değerler tekrarlı standart okumalarının ortalama değerlerine bölünüp, yüz ile çarpıldığında geri kazanım çalışmalarının yüzde verim sonuçları belirlenmiş oldu. Şekil 3.8’de üç numaralı standart katmalı (spike) numunesine ait örnek kromatogram verilmiştir.



Şekil 3.8. Standart katmalı (Spike) numunesine ait örnek kromatogram

Geri kazanım gibi diğer bir önemli hususta tekrarlanabilirliktir. Tekrarlanabilirlik standart sapma ve bağıl standart sapma ile belirlenir. Çizelge 4.4’te Modifiye metoda ait standart sapma ve %RSD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Modifiye metoda ait yüzde bağıl standart sapma sonuçları

	Flt	BbF	BkF	BaP	BghiPe	IP
Spk₁-Std._{ort.}	0,9053	0,1167	0,0001	0,0171	0,8512	0,0017
Spk₂-Std._{ort.}	0,3215	0,0115	0,3083	1,1389	0,1946	1,0245
Spk₃-Std._{ort.}	0,0766	0,1011	0,0124	0,1968	0,2840	0,1997
Spk₄-Std._{ort.}	0,6740	2,6492	0,6382	0,3359	1,5573	0,0002
Spk₅-Std._{ort.}	0,0111	0,0875	0,0199	0,0037	4,1721	2,9632
Spk₆-Std._{ort.}	0,8810	0,2823	0,0987	0,3250	0,0151	4,7073
Spk₇-Std._{ort.}	5,7584	1,3369	0,6089	1,0473	0,1343	2,1942
Spk₈-Std._{ort.}	2,5936	0,7340	1,5581	1,0029	0,6525	2,3686
Spk₉-Std._{ort.}	3,6830	0,0955	0,6598	0,8633	0,3631	0,8529
Spk₁₀-Std._{ort.}	1,6758	0,3441	1,3560	0,4188	0,4760	5,3552
St. Sapma	1,29	0,76	0,73	0,73	0,93	1,40
Spike Ort.	10,025	9,022	8,576	9,171	7,531	8,006
%RSD	12,8	8,4	8,5	8,0	12,4	17,5

Standart katmalı çalışmaların sonuçlarından, standardın ortalama değerleri çıkarılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçların karelerinin ortalaması alındı ve karekökleri bulunarak standart sapma hesaplanmış oldu. Standart sapmanın standart katmalı numunelerin ortalamasına bölümünün 100 ile çarpılması ile yüzde bağıl standarta sapma değeri hesaplanmış oldu.

$$\%RSD = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100\% \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Modifiye metot ile EPA 550.1 metodu yüzde verimleri açısından karşılaştırıldığında, analizi yapılan altı PAH bileşeni için yalnız BghiPe parametresinde daha düşükken diğer beş PAH parametresi için modifiye metodunda daha yüksek verimler elde edilmiştir. Modifiye metot ile EPA 550.1 metodu yüzde bağıl standart sapma açısından da karşılaştırılmış olup, Flt, Bbk, IP açısından modifiye metodun daha yüksek yüzde bağıl standart sapma değerlerine sahip olduğu gözlemlendi. Diğer 3 PAH parametresi için daha düşük yüzde bağıl standart sapma değerleri elde edildi. Çizelge 4.5'te EPA 550.1 metoduna ait PAH yüzde geri kazanım ve %RSD sonuçları verilmiştir (Hodgeson, <https://www.o2si.com/docs/epa-method-550.1.pdf>, 2014).

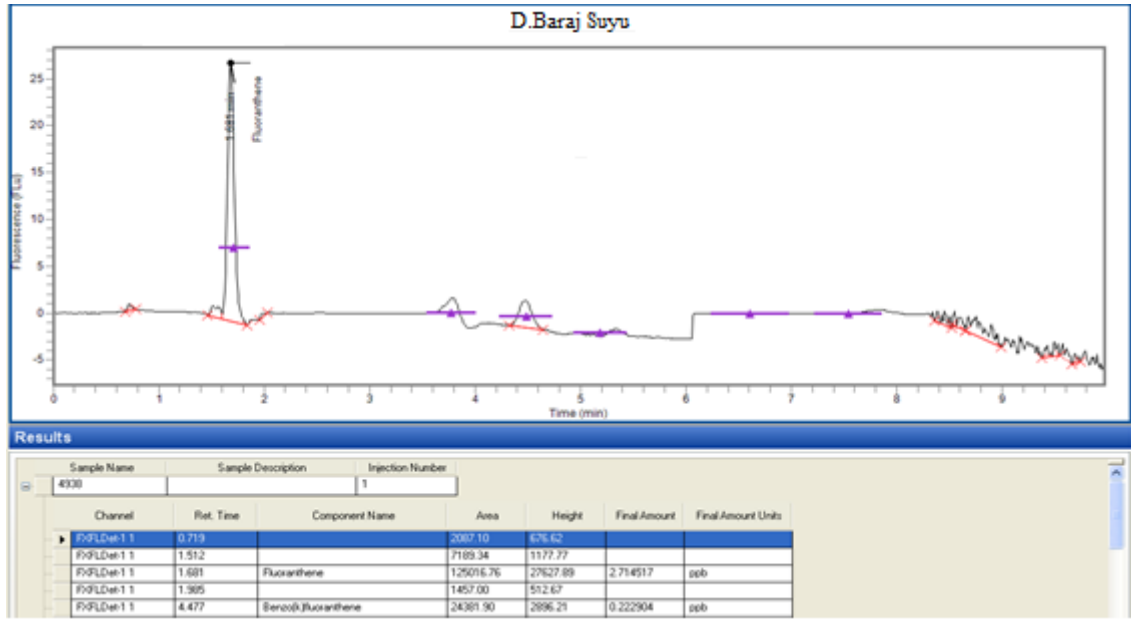
Çizelge 4.5. EPA 550.1 metoduna ait PAH yüzde geri kazanım ve bağıl standart sapma sonuçları

Analyte	Concentration		
	Level (µg/L)	R ^a	S _r ^b
Naphthalene	10.0	70.5	7.0
Acenaphthylene	10.0	78.0	4.5
Acenaphthene	10.0	79.0	6.5
Fluorene	1.0	74.5	4.0
Phenanthrene	0.500	66.9	9.3
Anthracene	0.625	72.8	7.2
Fluoranthene	0.025	90.2	12.0
Pyrene	0.625	88.8	6.4
Benzo(a)anthracene	0.010	76.0	14.0
Chrysene	0.625	93.6	8.0
Benzo(b)fluoranthene	0.010	87.5	18.5
Benzo(k)fluoranthene	0.012	81.2	7.2
Benzo(a)pyrene	0.050	76.5	10.3
Dibenzo(a,h)anthracene	0.125	78.4	8.8
Benzo(g,h,i)perylene	0.050	81.5	13.0
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.125	75.2	9.2

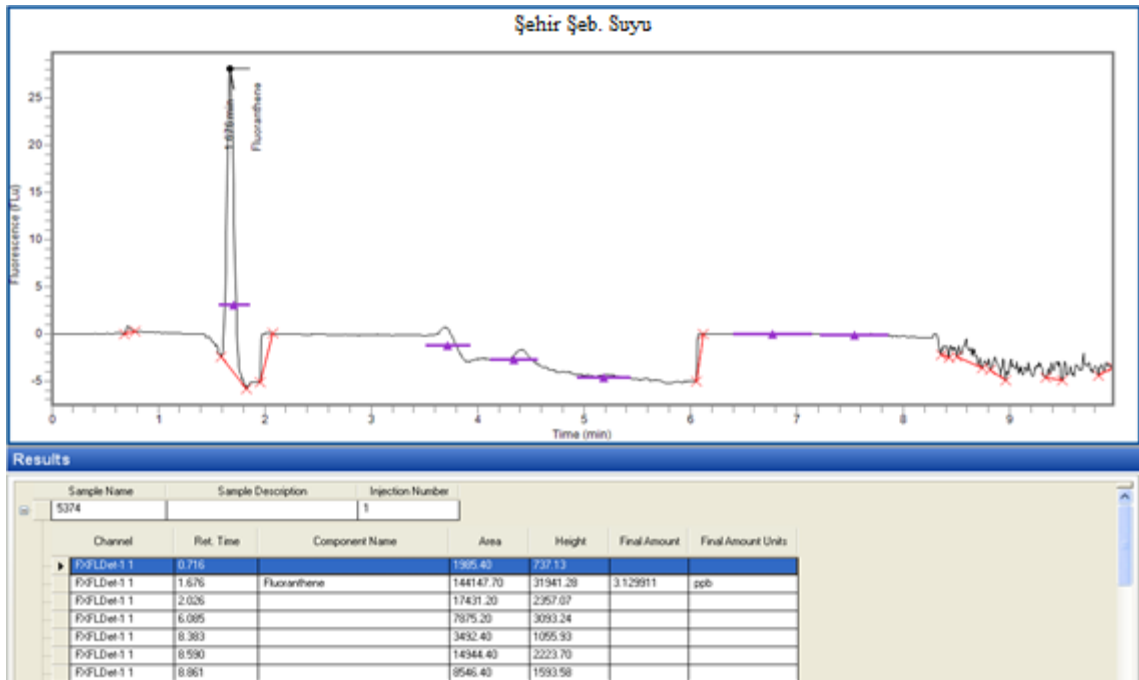
^aR = Mean Recovery %.

^bS_r = Standard Deviation of the %.

Geri kazanım ve tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmış bu modifiye metod ile hali hazırda BUSKİ Doburca içme suyu arıtma tesisleri laboratuvarında şebeke ve kaynak sularının rutin PAH analizleri yapılmaktadır. Bu modifiye metod ile analizi yapılmış Doğancı baraj havzası ve şehir şebekesine ait su numulerinin analiz kromatogramları Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Doğancı baraj havzası suyuna ait analiz kromatogramı



Şekil 3.10. Şehir şebeke suyuna ait analiz kromatogramı

Doğancı baraj havzası ve şehir şebekesine ait su numulerinin cihazdan (uhplc) alınan sonuçlarının geri kazanım yüzdeleri ve deriştirme faktörü kullanılarak hesaplanan PAH analiz sonuçları Şekil 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Doğancı barajı ve şehir şebekesi sularının PAH analiz sonuçları

ANALİZ ADI	BİRİM	LİMİT DEĞERLER	Metot	ANALİZ TARİHİ										
				25.6.2014	1.7.2014									
				NUMUNE KODU										
				D.Baraj Suyu	Şehir Şeb. Suyu									
Floranten	µg/L	0,100	EPA 550.1		0,005	0,006								
Benzo[b]floranten	µg/L	0,100	EPA 550.1		-	-								
Benzo[k]floranten	µg/L	0,100	EPA 550.1		0,001	-								
Benzo[a]piren	µg/L	0,010	EPA 550.1		-	-								
Benzo[g,h,i]perilen	µg/L	0,100	EPA 550.1		-	-								
İndeno[1,2,3-c,d]piren	µg/L	0,100	EPA 550.1		-	-								

5. SONUÇ

İçme suyunda PAH’ların analizi için standart bir analiz metodu olarak kullanılan EPA 550.1 analiz süresinin uzun olması ve kimyasal tüketim miktarının fazla olması nedeniyle rutin ve çoklu numune analizlerinde sorun oluşturmaktadır. Modifiye (inovasyon) metot olarak EPA 550.1 metodunun iyileştirilmesindeki amaç; EPA 550.1 metodunda belirtilen altı PAH parametresi için belirtilen verimlere ve yüzde bağıl standart sapma değerlerine, daha az kimyasal kullanımı ve daha kısa analiz süresinde ulaşmaktır. Modifiye edilen metotla, geri kazanım açısından değerlendirme yapıldığında beş PAH parametresinde başarı sağlanmış olup, yalnız BghiPe daha düşük verim elde edilebileceği gözlenmektedir. BghiPe parametresinde verim daha düşük elde edilmesine rağmen güven aralığında EPA 550.1 standardının kabul ettiği verimlilik değerleri içinde yer almaktadır. BghiPe için daha düşük geri kazanım değerinin elde edilmesi FLD detektörde kullanılan Xenon lambasının uzun süreli kullanımdan sonra 500 saatlik kullanım ömrünü tamamlaması ve bu sebeple BghiPe parametresi için ölçüm alınan dalga boyunda enerji salınımlarının fazlalığı ile açıklanabilir. Xenon lambasının bu etkisi, özellikle en yüksek hassasiyetle analizi yapılan IP’in yüzde bağıl standart sapma değerinde de kendini göstermektedir. Lamba gözlenen bu enerjisel salınımların özellikle düşük alana sahip ve yüksek hassasiyette ölçülen piklerde daha belirgin olacağını göstermektedir. Bu bağlamda da, modifiye edilen metot ile analizlerin daha kısa sürede

analizlenmesine olanak sağlanmasının, cihazda lamba ömrü üzerinde de katkısının olacağı çıkarımı yapılabilir.

Modifiye metodun EPA 550.1 metodu ile karşılaştırılacağı bir başka husus ise harcanan kimyasal miktardır. EPA 550.1 metodunda toplam 135 mL kimyasal harcanırken modifiye metodunda 70 mL'lik bir kimyasal harcanması söz konusudur. Gerek maliyet gerekse de kimyasalların çevresel etkileri düşünüldüğünde, yaklaşık %50'lik kimyasal kullanımındaki azalma ile büyük kazanımlar sağlamaktadır.

Modifiye metod ile EPA 550.1 metodu analiz süreleri bakımından karşılaştırıldığında; modifiye metodun evaporatörde geçen uçurma süresi ile birlikte 1 s 20 dak'lık bir analiz süresine gereksinim duyulurken, EPA 550.1 metodu için bu süre 2 s 55 dak'dır. EPA 550.1 için bu süre metodun otomatik SPE cihazına uyarlanması ile elde edilmiştir.

Modifiye edilen metod ile ilgili çalışmaların firma ve kurumdaki değerlendirilmeleri yapılarak yeni modifiye metod olarak kullanıma geçirilmesi yönünde çalışmalara destek sağlayacağı görülmektedir. Tüm bu bilgilerin ışığında EPA 550.1'den modifiye edilerek geliştirilen, çalışmada belirtilen bu modifiye metodun içme suyunda altı PAH parametresinin rutin analizi için daha kullanışlı olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

Alver, E., Demirci, A., Özcimder, M. 2012. Microextraction Methods. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 30(1): 75-90

Anonim, 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995, Atlanta.

Anonim, 1996. Polynuclear aromatic hydrocarbons. In: Guidelines for drinking-water Quality. World Health Organization, 1996, Geneva.

Anonim, 1997. Deposition of Air Pollutants to the Great Waters, Second Report to Congress. US Environmental Protection Agency, 1997, USA.

Anonim, 1998. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Organization, 1998, Geneva.

Anonim, 1999. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) in *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Compendium Method TO-13A*. US Environmental Protection Agency, 1999, USA

Anonim, 2001. Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Europe Union, 2001, Luxemborg.

Anonim, 2003. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 2003, Geneva.

Anonim, 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Monitoring Protocol. Canadian Association of Petroleum Producers, 2004, Canada.

Anonim, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. T.C Sağlık Bakanlığı. Resmi gazete sayısı: 25730, Ankara

Anonim, 2012. Su ve Yaşam. Ankara Tabip Odası, ASKİ-SUKADER, Çevre Mühendisleri Odası, Gıda Mühendisleri Odası, Halkevleri, İnşaat Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Jeoloji Mühendisleri Odası, Kimya Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Tüketici Dernekleri Federasyonu, Tüketici Hakları Derneği, Ziraat Mühendisleri Odası. Yayın No: 978-605-5867-66-9, Ankara.

Arı, A. 2008. Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, ANAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Baek, S.O., Field, R., Goldstone, A. I., Kirk, M. E., Lester, P.W., Perry, R. 1991. A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, London, 279-300.

Baloğlu, Z. 2005. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon(PAH)'lardan Benzo(a)pirenin Sızma, Riviera ve Prina Zeytinyağlarında Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Bayraktar, H., Paloluođlu, C., Turalođlu, S., Gaga, E. 2010. Kar Yüzeyle Örnekleyci ile Fenantren'in Kuru Çökeltme Akısının Belirlenmesi. 4. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, ODTÜ Kültür ve Kongre Merkezi, Ankara.

Büyüküntel, E. 2012. Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 32(2): 209-242

Castellano, V.A., Cancio, L.J., Aleman, S.P., Rodriguez, S.J. 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Particles in The City of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, 29(4): 475-480.

Chen, S.C., Liao, C.M. 2006. Health Risk Assesment on Human Exposed to Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution Sources. *Science of The Total Environment*, 366(1): 112-123.

Crimmins, B.S., Baker, J. E. 2006. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40(35): 6764-6779.

Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L.A., Nelson, E.D., Franz, T.P., Eisenreich, S.J. 2002. Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA. *Atmospheric Environment*, 36(14): 2281-2295.

Doğan, G., Karman, D. 2010. Pozitif Matris Fakörizasyonu İle Ontario Eyaleti'nin Kırsal Bölgelerinde Ortam Havasında Ölçülen Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların Kaynaklarının Belirlenmesi. 4. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, ODTÜ Kültür ve Kongre Merkezi, Ankara.

Eisler, R. 2000. Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals. CRC Press, USA, 4141 s.

Esen, F. 2006. Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Gaga, E.O., Tuncel, S.G. 2003. Occurence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Ankara precipitation, Water, Air and Soil Pollution. *Focus*, 3(5-6): 131-139.

Gaga, E.O. 2004. Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara. *Doktora Tezi*, ODTÜ The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.

Golomb, D., Ryan, D., Underhill, J., Wades, T., Zemba, S. 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. 21 9 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 31(9): 1361-1368.

Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T. 2001. Atmospheric deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons near New England Coastal Waters. *Atmospheric Environment*, 35(36): 6245-6258.

Grimmer G., Naujack, K.W., Schneider, D. 1981. Comparison of the Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Areas of a City by Glass-Capillary-Gas-Chromatography in the Nanogram-Range. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(3-4): 265-276.

Gülççek, G. 2011. Topraktaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar(PAH) İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1997. Su kalitesi. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 1(43): 9-35

Hanedar, A. 2009. İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Atmosferik Birikiminin ve Konsantrasyon Dağılımının Belirlenmesi. *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Hodgeson, J.W., 1990. Method 550.1 Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Hplc with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection. <https://www.o2si.com/docs/epa-method-550.1.pdf>- (Erişim tarihi: 01/05/2014)

Karaca, G. 2013. Arıtma çamurları ve Nilüfer Çayı sedimentindeki poliaromatik hidrokarbon (PAH) seviyelerinin belirlenmesi ve giderimlerinin araştırılması. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Karakaş, D., Telli, K.F., Tolun, L., Tüfekçi, V., Morkoç, E., Tüfekçi, H., Karakoç, F., Okay, O., Yakan, H. 2004. İzmit Körfezi'ne Giren Kanserojenik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH): Kaynak ve Seviye Tespiti. *TÜBİTAK-MAM*. Kocaeli.

Kurnaz, Ü.S., Büyükgüngör, H. 2007. Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması. *itüdergisi/e*, 17(2): 15-22

Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P. 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Air Levels in Florence, Italy, and Their Correlation with Other Air Pollutants. *Chemosphere*, 50(3): 377-382.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K. C. 1992. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans: Illustrated handbook of physico-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, CRC Press, USA, pp. 597-599.

Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S., Barcelo, D. 2004. Simplified Procedures for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Sediments and Mussels. *Journal of Chromatography*, 1047(2): 181–188.

Masclet, P., Mouvier, G., Nikolau, K. 1986. Relative Decay Index and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 20(3): 439–446.

Masih, A., Taneja, A. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. *Chemosphere*, 65(3): 449-456

Mastral, A.M., Callen, M.S. 2000. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions From Energy Generation. *Environmental Science & Technology*, 34(15): 3051-3056.

Mastral, A.M., Callen, M.S., Lopez, J.M., Garcia, T., Navarro, M.V. 2003. Critical Review on Atmospheric PAH, Assesment of Reported Data in The Mediterranean Basin. *Fuel Processing Technology*, 80(2): 183-193.

Offenberg, J.H., Baker, J.E. 1999. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environmental Science and Technology*, 33(19): 3324 –3331.

Park, J.S., Wade, L.T., Sweet, S. 2001. Atmospheric Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35(19): 3241-3249.

Park, S.S., Kim, J.Y., Kang, C.H. 2002. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36(17): 2917-2924.

Pekey, B., Karakaş, D., Ayberk, S. 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 67(3): 537-547.

Poppi R.N., Silva, S.M. 2005. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Selected Organic Compounds in Ambient Air of Campo Grande City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(16): 2839-2850.

Pozzoli, L., Gilardoni, S., Perrone, M. G., Gennaro, G., Rienzo, M., Vione, D. 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. *Annali Di Chimica*, 94(1-2): 17-33.

Richter, H., Howard, J.B. 2000. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(2000): 565-608.

Samsunlu, A. 1999. Çevre Mühendisliği Kimyası. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, 396 s.

Sivashgil, A. 2007. Gebze-Dilovasında Partikül Madde Kirliliği; Kirletici Kaynakların Dökümü ve Partikül Madde Kanserojenik PAH Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Şen, Ö., 2002. Organik kirleticiler. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalı. <http://www.cevremuhendisleri.net/konu/organik-hava-kirleticiler.151/> (Erişim tarihi: 25.05.2014).

Tayar, M., 2005. Su Hijyeni. Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi. <http://mtayar.uludag.edu.tr/dersnotu.htm> (Erişim tarihi: 01/04/2014).

Uslu, O. 1996. Çevresel Etki Değerlendirmesi. Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara.

Walker, C. H. 2001. Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective. CRC Press, New York, 408 s.

Yalaki, S. 2005. Adana Merkez ve Kırsal Alanlarda Trafiksel Kaynaklı Organik Hava Kirleticileri ve Atmosferik Poliaromatik Hidrokarbonlar. *Yüksek Lisans Tezi*, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana

Yavuz, O., Aksoy, A. 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, 20(3): 259-269