



Optimization of a chromatographic method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples

Selman Kander^{1*} , Belgin İzgi¹ 

¹Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye

*Corresponding author : skander@buski.gov.tr
Orcid No: <https://orcid.org/0000-0003-2098-9445>

Received : 02/09/2019
Accepted : 12/04/2020

Abstract: Negative effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are identified by various studies. Pre-processing methods to improve analysis and pre-analysis concentration of PAHs have great importance, especially for drinking water. In this study, in drinking water, EPA 550.1 method used for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water is aimed studied to reduce the amount and time by performing the amount of chemical and analysis time. According to recovery and repeatability parameters, results are obtained after the modification is compared with values in original EPA method 550.1. Using a total of 70 ml chemical with modified 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. Furthermore another basis of the Solid phase extraction (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 to be analytically compatible to the values of the method EPA 550.1

Keywords: PAH,SPE,UHPLC, Drinking Water

İçme suyu örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar miktarının belirlenmesi için bir kromatografik yöntemin optimizasyonu

Özet: 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. 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 metotla 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

© EJBCS. All rights reserved.

1. Giriş

İnsan aktiviteleri sonucu yüksek miktarda organik kirletici çevreye bırakılmaktadır. polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) bu organik kirletici sınıflarından biridir ve çevrede yaygın olarak bulunurlar. PAH'lar canlı dokularında, sedimentlerde, toprakta, havada ve çeşitli su

kaynaklarında rastlamak mümkündür. PAH'ların kirlilik kaynağı sabit ve hareketli olmak üzere iki şekildedir. Sabit kaynaklar; evsel ısınma, üretim prosesleri, güç ve ısı üretimi, orman ve tarımsal yangınlar oluştur. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Bu kirlilik kaynağı ortaya çıkan PAH,

partikülleri atmosferik çökeltme ve yüzey akışı gibi etkilerle su ortamına girebilmektedirler (Kurnaz ve Büyükgüngör, 2007). Atmosfere salınan PAH'lar uzun veya kısa mesafe taşınımıyla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler yine kuru ve yağ çökeltme olaylarıyla tüm çevre bileşenlerine buradan da besin zincirine girerek insanların bünyelerine geçebilirler (ATSDR, 1995, Walker, 2001). 1976 yılında 30'dan fazla PAH ve türevlerinin kanserojenik etkilere sahip olduğu bildirilmiştir. Günümüzde PAH'lar kanserojen etkiye sahip organik kirleticiler içerisinde en geniş sınıfı olarak bilinmektedir (Yalaki 2005; Gülçiçek 2011). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) 16 PAH türünü temel kirletici olarak belirlemiştir. Bunlar; naftalen (Naph), asenaften (Ace), asenaften (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 (DBaH) 'dir (Mastral ve ark. 2003). Yukarıda bahsi geçen bu PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar (Gaga, 2004).

Çevresel numuneler eser düzeyde PAH içerirler. Bu yüzden PAH'ların çevresel matrislerde analizleri için genellikle bir ya da iki saflaştırma adımını içeren ekstraksiyon gibi numune ön işlemleri ile birleşik analiz teknikleri uygulanmaktadır (GC, 2004). Örnek saflaştırma ve deriştirme işlemleri modern analitik analiz yöntemleri içerisinde numune hazırlama basamağında önemli bir rol oynar. Numuneye uygulanan bu ön hazırlık işleminin amacı, analizi yapılmak istenilen analitleri matrislerden ayırarak özütlemektir. Bu sayede analizin seçiciliğini, tayin edilebilirliğini, güvenilirliğini, doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini arttırmış olacaktır. (Büyüktuncel, 2012). Saflaştırılmış ya da zenginleştirilmiş PAH ekstraktlarının analizleri kromatografik tekniklerle gerçekleştirilir. En çok kullanılan teknikler gaz ve sıvı kromatografisidir. Her iki tekniğin de pahalı olması ve yetişmiş personel gerektirmesi gibi zorlukları bulunmaktadır (Pozzoli ve ark., 2004). Sıvı kromatografisinin gaz kromatografisine göre avantajı analizde kullanılan floresan dedektördür. Belirli bir dalga boyunda farklı PAH'ların farklı absorptivitesi ya da farklı PAH'ların farklı floresan spektrumlu karakteristiği bulunmaktadır. Bu sayede dedektörler maksimum cevap alınması açısından optimize edilebilir ve daha düşük limitlerde PAH analizi gerçekleştirilebilir (Hanedar, 2009).

Uluslararası standartlara bakıldığında yukarıda bahsedilen birleşik tekniklerin kullanıldığı iki analiz metodu göze çarpmaktadır. Bunlar ISO 17993 ve EPA 550.1 standartlarıdır. ISO standartında sıvı-sıvı ekstraksiyon yönetimi ile sıvı kromatografisini birlikte kullanırken EPA standartında katı faz ekstraksiyon yönetimi ile yine sıvı kromatografisi beraber kullanılmıştır (ISO, 2002, EPA, 1990). PAH analizleri için kullanılan standart analiz metodlarının yüksek kimyasal kullanımı ve uzun analiz sürelerine sahip olduğu gözlenmektedir. Bu çalışmada

Uluslararası bir standart olan EPA 550.1 analiz metodunun ilgililenen PAH'lar için daha yüksek verim ve daha düşük kimyasal kullanımı süresiyle tespit edilmesi için iyileştirilerek geliştirilmesi ve modifiye edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Uygun SPE kolonu ve HPLC analiz adımları kullanılarak Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında belirlenmiş olan floranten (Flt), 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) PAH türleri için standart ilaveli (spike) örnekler ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. PAH'ların katı faz ekstraksiyonu (SPE) C18 kolon (6.0 mL, 1000 mg) ile gerçekleştirilmiştir. C18 kolonlar 10'ar ml metanol ve ultra saf ile şartlandırılmıştır. Şekil 1'de analiz basamaklarının detaylı şekli 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 yıka
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 yükle
7	0.00000	0.80000	00622000	0	Vakumu kapat
8	0.00000	0.10000	00601060	0	Basinci düzenle
9	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
10	0.00000	0.35000	00000201	0	Num. Kab. Su ile yıka
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	Yıkama suyunu yükle
14	0.00000	0.80000	00622000	0	Vakumu kapat
15	0.00000	0.10000	00601060	0	Basinci düzenle
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 düzenle
20	0.00000	0.05000	00000000	0	Stop
21	10.0000	10.0000	04611060	0	Hatti DCM ile yıka
22	3.00000	6.00000	04111010	0	DCM ile elüte et
23	7.00000	7.00000	04111010	0	DCM ile elüte 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 düzenle
27	0.00000	0.00000	00000000	0	Son

Şekil 1. Ekstraksiyon analiz basamakları

Spike örnekler 1 mL/dak akış hızında 13 mL diklorometan ile elüt edilmiştir. 13 ml konsantre edilmiş numune 35°C'de inert gaz akışında tam kurutmaya tabi tutulmuş ve 2.0 mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Şekilde 2'de detaylı HPLC koşulları verilmiştir.

SPE analizör: FMS PLE online SPE

HPLC Kolon: Brownlee Analitik PAH kolon (150 x 4,6 mm x 3,2 mm)

Mobil Fazlar: A. Su (% 10) B. Asetonitril (% 90)

Çalışma türü: İzokratik

Akış Hızı: 1 mL / dak

Enjeksiyon hacmi: 20 µL

Elapsed Time (min)	Excitation Wavelength (nm)	Emission Wavelength (nm)	Sensitivity	Baseline Mode
10.0	270	450	Super Low	Autzero
1.4	270	450	High	Autzero
1.8	260	420	Super Low	Autzero
3.8	260	420	Medium	Autzero
6.0	230	415	Low	Autzero
7.8	230	415	Medium	Autzero
8.2	260	480	Super Hig	Autzero
10.0	260	480	Super Hig	Autzero

Şekil 2. HPLC analiz koşulları

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kör (Blank) Numune Analiz Sonuçları

Öncelikli olarak geri kazanım çalışmalarında kullanılacak olan spike örneklerinde ultra saf sudan kaynaklı PAH kirliliği tespitine yönelik kör numune analizi yapılmıştır. Beş adet kör numune ile çalışılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması alınarak, derişim faktörü olan 500'e bölünmesi ile sonuçlar matematiksel olarak hesaplanmıştır. Son olarak elde edilen sonuçlar spike örneklerin ortalama değerlerinden çıkarılarak gerçek verim sonuçları tespit edilmiştir. Tablo 1'de kör numunelerinin analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 1. Kör numune analiz sonuçları

Numune	PAH Türü						
	Bm.	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 numune 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.

3.2. PAH Standartlarının Analiz Sonuçları

Spike örnekler hazırlanırken ultra saf su üzerine eklenen 10 ppb'lik PAH standardından dört farklı numune hazırlanıp analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınarak geri kazanımda kullanılacak olan standardın gerçek değeri ile sonuç hesaplanmıştır. Tablo 2'de 10 ppb'lik PAH standartanaliz sonuçları verilmiştir.

Tablo 2. Tekrarlı PAH Standartlarının Analiz 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

3.3. Spike Örneklerin Analiz Sonuçları

Aynı içerikli on (10) adet spike örneği hazırlanmış ve örneklerin analiz sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır. Bu ortalamadan kör numunelerine ait analiz sonuçlarının ortalamaları çıkarılarak gerçek ölçülen değerler hesaplanmıştır. Tablo 3'te spike örneklerin analiz sonuçlarından elde edilen yüzde geri kazanım değerleri

Numune	PAH Türü					
	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

verilmiştir.

Tablo 3. % Geri kazanım sonuçları

Gerçek ölçülen değerler tekrarlı standart okumalarının ortalama değerlerine bölünüp, yüz ile çarpıldığında geri kazanım çalışmalarının yüzde(%) verim sonuçları belirlenmiştir. Geri kazanım gibi diğer bir önemlihususta tekrarlanabilirliktir. Tekrarlanabilirlik standart sapma ve bağıl standart sapma ile belirlenebilmektedir. Tablo 4'te Modifiye metoda ait standart sapma ve % Bağıl standart sapma (RSD) sonuçları verilmiştir.

Tablo 4. Modifiye metoda ait yüzde bağıl standart sapma sonuçları

	Flt	BbF	BkF	BaP	BghiPe	IP
Spk ₁ -Std. _{ort.}	0,9053	0,1167	0,0001	0,0171	0,8512	0,0017
Spk ₂ -Std. _{ort.}	0,3215	0,0115	0,3083	1,1389	0,1946	1,0245
Spk ₃ -Std. _{ort.}	0,0766	0,1011	0,0124	0,1968	0,2840	0,1997
Spk ₄ -Std. _{ort.}	0,6740	2,6492	0,6382	0,3359	1,5573	0,0002
Spk ₅ -Std. _{ort.}	0,0111	0,0875	0,0199	0,0037	4,1721	2,9632
Spk ₆ -Std. _{ort.}	0,8810	0,2823	0,0987	0,3250	0,0151	4,7073
Spk ₇ -Std. _{ort.}	5,7584	1,3369	0,6089	1,0473	0,1343	2,1942
Spk ₈ -Std. _{ort.}	2,5936	0,7340	1,5581	1,0029	0,6525	2,3686
Spk ₉ -Std. _{ort.}	3,6830	0,0955	0,6598	0,8633	0,3631	0,8529
Spk ₁₀ -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
Spk _{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

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, BkF, IP açısından modifiye metodun daha yüksek yüzde bağıl standart sapma değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer 3 PAH parametresi için daha düşük yüzde bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir. Tablo 5'te EPA 550.1 metoduna ait PAH yüzde geri kazanım ve % yüzde bağıl standart sapma (RSD) sonuçları verilmiştir (EPA 1990).

Tablo 5. EPA 550.1 metoduna ait PAH yüzde geri kazanım ve %RSD sonuçları

Tekli laboratuvar geri kazanım ve standart sapma sonuçları				
Analit	Konsantrasyon (µg/L)	R ^a	S _r ^b	
Floranten	0.025	90.2	12.0	
Benzo(b)floranten	0.010	87.5	18.5	
Benzo(k)floranten	0.012	81.2	7.2	
Benzo(a)piren	0.050	76.5	10.3	
Benzo(g,h,i)perilen	0.050	81.5	13.0	
İndeno(1,2,3-c,d)piren	0.125	75.2	9.2	
R ^a = % geri kazanım				
S _r ^b = % standart sapma				

4. 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.

Modifiye metodun EPA 550.1 metodu ile karşılaştırılacağı bir başka husus ise harcanan kimyasal miktarıdır. 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 sağlanmaktadır. SPE işlemindeki kondisyon ve elüsyon basamaklarında daha düşük kimyasal kullanımı analiz süresini de olumlu olarak etkilemektedir. Bu basamaklardaki kimyasal geçişinin azalması analiz süresini kısaltmaktadır.

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 ve tasarruflu olduğu görülmektedir. EPA 550.1 yerine tercih edilebilecek bu modifiye metoda ait detaylı bilgiye "İçme sularında poliaromatik hidrokarbonların katı faz ekstraksiyon ile kromatografik analizlerine analitik yaklaşımlar" adlı yüksek lisans tez çalışmamdan ulaşılabilmektedir.

Kaynaklar

- Alver E, Demirci A, Özcimder M 2012. Microextraction Methods. Sigma J Eng & Nat Sci 30: 75-90
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)(1995) U.S. Department of Health and Human Services. "Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf> f (erişim tarihi:30 Temmuz 2019)
- Büyüktuncel E 2012. Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I. HUIPHARM 32: 209-242
- Yalaki S. 2005. Adana Merkez ve Kırsal Alanlarda Trafiksel Kaynaklı Organik Hava Kirleticileri ve Atmosferik Poliaromatik Hidrokarbonlar. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. <http://libratez.cu.edu.tr/tezler/5560.pdf> (erişim tarihi:30 Temmuz 2019)
- EPA (US Environmental Protection Agency) 1990. Environmental Monitoring Systems Lab. "Method 550.1 Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Hplc with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection" Hodgeson JW. <https://www.o2si.com/docs/epa-method-550.1.pdf> (erişim tarihi: 30 Temmuz 2019)
- GC (Government of Canada) 2004. Canadian Environmental Protection Act. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl1-lsp1/hydrocarb_ aromat_polycycl/hydrocarbons-hydrocarbures-eng.pdf (erişim tarihi: 30 Temmuz 2019)
- ISO (International Organization for Standardization) 2002. Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction. ISO copyright office

- Gülçiçek G. 2011. Topraktaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar(PAH) İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. <https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/8875/1/11285.pdf> (erişim tarihi: 30 Temmuz 2019)
- Hanedar A 2009. İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Atmosferik Birikiminin ve Konsantrasyon Dağılımının Belirlenmesi. İtü Der/d9: 15-27
- Kumaz ÜS, Büyükgüngör H 2007. Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması. İtü Der/e17: 15-22
- Mastral AM, Callen MS, Lopez JM, Garcia T, Navarro MV 2003. Critical Review on Atmospheric PAH, Assesment of Reported Data in The Mediterranean Basin. FPT 80: 183-193.
- Gaga EO. 2004. *Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara* Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.63.3.5672&rep=rep1&type=pdf> (erişim tarihi:30 Temmuz 2019)
- Pozzoli L, Gilardoni S, Perrone MG, Gennaro G, Rienzo M, VioneD 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. Ann Chim 94: 17-33.
- Walker CH. 2001. Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective. CRC Press