

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

Sanayileşmiş Kıyısal Bölgedeki Ortam
Havasında Uçucu Organik Bileşik Kirliliği:
GYTE Muallimköy Yerleşkesi ve Dilovası
Yerleşim Bölgesinde BTEX Ölçümleri

Selim TAVŞAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

Sanayileşmiş Kıyısal Bölgedeki Ortam
Havasında Uçucu Organik Bileşik Kirliliği:
GYTE Muallimköy Yerleşkesi ve Dilovası
Yerleşim Bölgesinde BTEX Ölçümleri

Selim TAVŞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.01.2010 tarih ve 2010/3 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.02.2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selim TAVŞAN'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Dr. Naciye ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Elif ERHAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI : SANAYİLEŞMİŞ KIYISAL BÖLGEDEKİ ORTAM
HAVASINDA UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK
KİRLİLİĞİ: GYTE MUALLİMKÖY YERLEŞKESİ
VE DİLOVASI YERLEŞİM BÖLGESİNDE BTEX
ÖLÇÜMLERİ**

YAZAR ADI : SELİM TAVŞAN

Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen (BTEX) genel Uçucu Organik Bileşik (UOB) kirliliğinin yaygın anlamda bir göstergesi olarak görülmektedir. Bu çalışmada 2007 yılının yaz mevsimi için Dilovası'nda belirlenen iki noktada BTEX ölçümleri yapılmıştır. İlk ölçüm noktası şehir merkezinde olup diğeri art alan olarak nitelenelebilecek bir konumdaki GYTE kampüsüdür. Dilovası, konumu ve yoğun sanayileşmiş yapısından dolayı çevresel şartları oldukça kötü olarak bilinen Marmara bölgesinde bir sahil yerleşim alanıdır. Dilovası sakinlerinde kanserden ölüm, genel Türkiye ortalamasının yaklaşık üç katı bir oranda seyretmekte ve birincil ölüm nedeni olarak yer almaktadır. Hava örneklerini toplamak için aktif ve pasif örnekleme yöntemleri kullanılmış ve BTEX seviyeleri ısıtma ayrıştırma ile GC-FID analitik sistemi vasıtasıyla belirlenmiştir. Hazırlık aşamasında iki, üç ve dört haftalık örnekleme periyotlarından elde edilen uzun dönem pasif örnekleme sonuçları karşılaştırılmış ve iki haftalık örnekleme en düşük geri difüzyon gözlemlenmesi dolayısıyla tercih edilmiştir. Pasif örnekleme sonuçları kullanılarak BTEX konsantrasyonları, Dilovasında (3.7;7.2;0.9;2.5) ve GYTE kampüsünde (3.9;4.4;0.6;1.8) olarak hesaplanmıştır. Dilovasından alınan aktif örneklemler, civardaki trafikle bağlantılı UOB kirliliğinin etkilerini gösteren BTEX bileşikleri arasında önemli korelasyon olduğunu gösterirken; GYTE kampüsünün UOB kaynaklarının direk etkisinde olmayıp kirlenmiş ikincil hava kütlelerinin etkisinde olduğunu göstermiştir. Aktif tüp örneklemlerindeki BTEX seviyeleri, pasif örneklemlerden elde edilen konsantrasyonların dört katına kadar fazlalık göstermiştir. Yapılan çalışma Dilovası ortam havasında, bölgedeki başlıca UOB kirliliğini gösteren BTEX seviyelerinin kritik derecede yüksek olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.

SUMMARY

**THESIS TITLE : VOLATILE ORGANIC COMPOUND
POLLUTION IN THE AMBIENT AIR OF
INDUSTRIALIZED COASTAL SIDE: BTEX
MEASUREMENTS IN MUALLİMKÖY CAMPUS
OF GYTE AND DİLOVASI URBAN AREA**

AUTHOR : SELİM TAVŞAN

Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) are the group of VOCs widely used as representative of VOC pollution. In this study for the summer of 2007, BTEX measurements were made in Dilovasi at two selected points. One was at the center of the town (Dilovasi) and the other was at GYTE campus which can be considered as a background area. Dilovasi is a coastal town in the Marmara region known for its deteriorated environmental conditions. Cancer is the primary death cause for Dilovasi residents with a ratio three times higher than Turkey's general average. Active and passive tube sampling methods were used to collect the air samples and BTEX levels were determined by thermal desorption GC-FID analytical system. In the preparatory step long term passive sampling results for 2, 3, and 4 weeks sampling times were compared and 2-week sampling was chosen due to observed lowest back diffusion. BTEX concentration ratios were calculated as (3.7;7.2;0.9;2.5) at DLV and (3.9;4.4;0.6;1.8) at GYTE using passive sampling results. Active samples taken in the morning at DLV showed significant correlation among BTEX compounds suggesting the effect of traffic related VOC pollution at the site while GYTE is not under direct effect of VOC sources but having polluted aged air masses. BTEX levels from active tube sampling exhibit up to 4 times of the concentration values obtained from passive sampling. The study revealed that ambient air of Dilovasi does not have critically high BTEX levels which eliminates BTEX as primary VOC pollution concern in the region.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni yönlendiren ve her aşamasında emeği geçen danışmanım Yrd. Doç Dr. Pınar ERGENEKON'a; çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen Doç Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e; gerek laboratuvar gerekse saha çalışmalarında her zaman bana yardımcı olup yüreklendiren Arş. Gör. Aytuğ TEKBAŞ'a; laboratuvar çalışmalarında zaman ayırıp tecrübesini paylaşan Arş. Gör. Derya Yüksel KÖSEOĞLU'na; yine her zaman yanımda olan Arş. Gör. Pınar KARAGÖZ ve Arş. Gör. Ercan GÜRBULAK'a; tez çalışmam esnasında benzer konularda beraber çalışıp tecrübe kazanmamda bana yardımcı olan KOU Öğretim Görevlisi Dr. Fatih TAŞPINAR'a ve Yüksek Lisans öğrencisi Emrecan ÇÖKELEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman maddi ve manevi yanımda olan sevgili aileme, saha çalışmalarında elindeki imkanları hizmetime sunarak başta ulaşım olmak üzere işlerimi kolaylaştıran dayım Salih EROL'a minnetlerini sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER VE DİLOVASI BÖLGESİ	7
2.1 UOB ile İlgili Çalışmalar	7
2.2 Bölgenin Yapısı ve Bölgedeki UOB Kaynakları	10
2.3 UOB'lerin Ozon Oluşumuna Etkisi	12
2.4 BTEX	16
2.3.1 Benzen	16
2.3.2 Toluen	21
2.3.3 Etilbenzen	26
2.3.4 Ksilenler	30
3. METOD	34
3.1 Numune Alma Noktaları	34
3.2 Numune Alma Stratejisi	37
3.3 Numune Alma ve Analiz Yöntemi	40
3.3.1 Tüplerin Şartlandırılması	40
3.3.2 Kalibrasyon	43
3.3.3 Pasif Örneklemelerin Alınması	52
3.3.4 Aktif Örneklemelerin Alınması	55
3.3.5 Saatlik Aktif Örneklemelerin Alınması	57
3.3.6 Tüplerin Analiz Edilmesi	58
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	62
4.1 Ön Değerlendirme Sonuçları	62
4.2 Pasif Örneklememe Sonuçları	64
4.3 Aktif Örneklememe Sonuçları	69
4.4 Saatlik Aktif Örneklememe Sonuçları	75
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	78
6. KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	92
EK-1	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

µg	:	mikrogram
µg/m ³	:	mikrogram/metreküp
µg/mL	:	mikrogram/mililitre
µL	:	mikrolitre
µm	:	mikrometre
°C	:	santigrad derece
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ATSDR	:	Toksik madde ve hastalık kayıt ajansı
BTEX	:	Benzen-Toluen-Etilbenzen-Ksilen
BTX	:	Benzen-Toluen-Ksilen
cm	:	santimetre
cm ²	:	santimetrekaire
cm ² /s	:	santimetrekaire/saniye
D100	:	Şehirler arası karayolu
dk	:	dakika
DLV	:	Dilovası
DMİ	:	Devlet Meteoroloji İşleri
EPA	:	Çevre Koruma Ajansı
g	:	gram
g/mol	:	gram/mol
GC	:	Gaz Kromatografi
GC-FID	:	Gaz Kromatofrafi -Alev İyonlaşma Detektörü
GC-MS	:	Gaz Kromatofrafi - Kütle spektrometresi
GYTE	:	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
km	:	kilometre
K _{ow}	:	Oktanöl-su bölüm katsayısı
LPG	:	Sıvı petrol gazı
m	:	metre
m/s	:	metre/saniye
mg	:	miligram

mg/kg/d	:	miligram/kilogram/gün
mg/m ³	:	miligram/metreküp
mL	:	mililitre
mL/d	:	mililitre/dakika
mm	:	milimetre
mm Hg	:	milimetre civa
ng	:	nanogram
ng/ppm.dak	:	nanogram/milyonda bir x dakika
NO	:	azot monoksit
NO ₂	:	azot dioksit
NO _x	:	azot oksitler
OH	:	hidroksil
PAN	:	peroksiasetilnitrat
ppb	:	milyarda oran
ppm	:	milyonda oran
psi	:	pound/inçkare
RfC	:	Referans konsantrasyon
RfD	:	Referans doz
TEM	:	Kuzey-Güney Avrupa Otoyolu
Tenax TA	:	2,6-diphenylene-oxide polimer temelli gözenekli reçine adsorbent maddesi
TD	:	Termal Desorpsiyon
UOB	:	Uçucu organik bileşik
Up	:	Alınım Hızı (uptake rate)
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: UOB ve NO _x 'in ozon oluşumuna etkisi	15
3.1: Dilovası ve Ölçüm Alanlarının Uydudan Görünümü.	35
3.2: MI060581 nolu tüp için metodun tekrar çalıştırılması sonucu elde edilen kromatogram	41
3.3: MI060583 nolu tüp için metodun tekrar çalıştırılması sonucu elde edilen kromatogram.	42
3.4: Kalibrasyon için kullanılan enjeksiyon düzeneği	45
3.5: 10 ppm konsantrasyondaki standarda ait kromatogram	46
3.6: 10 ppm konsantrasyondaki standarda ait kromatogram	47
3.7: Benzen için kalibrasyon grafiği	49
3.8: Toluen için kalibrasyon grafiği.	49
3.9: Etilbenzen için kalibrasyon grafiği	50
3.10: m-p-Ksilenler için kalibrasyon grafiği	50
3.11: o-Ksilen için kalibrasyon grafiği	51
3.12: Pasif örnekleyici Tenaks tüpleri	53
3.13: Pasif örnekleyicilerin takıldığı koruyucu kısım	53
3.14: Aktif örneklemede kullanılan tüpler	55
3.15: Tüplerin desorpsiyonunda kullanılan TD parametreleri	58
3.16: Kolon değerleri	59
3.17: FID değerleri	60
3.18: GC fırın değerleri	60
3.19: Uygulanan sıcaklıkların grafiği	61
3.20: Taşıyıcı gaz ve inlet değerleri	61
4.1: DLV 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları	63
4.2: GYTE 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları	63
4.3: DLV noktasına ait pasif örnekleme BTEX sonuçları	66
4.4: GYTE noktasına ait pasif örnekleme BTEX sonuçları	67
4.5: GYTE ve DLV noktalarına ait ortalama pasif örnekleme BTEX sonuçları	68
4.6: DLV noktasına ait aktif örnekleme BTEX sonuçları	70
4.7: GYTE noktasına ait aktif örnekleme BTEX sonuçları	71
4.8: GYTE ve DLV noktalarına ait aktif örnekleme BTEX ortalamaları	72
4.9: 29 Haziran saatlik örnekleme BTEX sonuçları	76
4.10: 2 Temmuz saatlik örnekleme BTEX sonuçları	76
5.1: DLV pasif örnekleme kromatogramı ve diğer UOB pikleri	80
5.2: DLV aktif örnekleme kromatogramı ve diğer UOB pikleri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: EPA zehirli kimyasallar çizelgesi	2
3.1: Tüplerin şartlandırılma aşamaları	40
3.2: Kalibrasyon kitlerinin hazırlanmasında kullanılan miktarlar	44
3.4: Hesaplamada kullanılan alınımlar hızları	52
3.5: GC fırın değerleri ve uygulanma süreleri	60
4.1: DLV 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları (ng)	62
4.2: GYTE 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları (ng)	62
4.3: Pasif örnekleme periyotlarındaki meteorolojik şartlar	64
4.4: DLV pasif örnekleme sonuçları, toplam kütleler (ng)	65
4.5: DLV pasif örnekleme konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	65
4.6: GYTE pasif örnekleme sonuçları, toplam kütleler (ng)	66
4.7: GYTE pasif örnekleme konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	67
4.8: Pasif örnekleme ortalamaları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	68
4.9: GYTE Aktif Örnekleme Meteorolojik Şartları	69
4.10: DLV Aktif Örnekleme Meteorolojik Şartları	69
4.11: DLV aktif örnekleme BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70
4.12: GYTE aktif örnekleme BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70
4.13: Aktif örnekleme ortalamaları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	71
4.14: DLV ve GYTE örnekleme noktaları için BTEX ve meteorolojik parametrelere ait korelasyon katsayıları	73
4.15: GYTE 29 Haziran saatlik BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	75
4.16: GYTE 2 Temmuz saatlik BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	75
5.1: Ortalama BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	78
5.2: Bu ve diğer çalışmalardan elde edilen ppb biriminde BTEX konsantrasyonları	81

1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (UOB), çevrede, iç ve dış çalışma alanlarında ve tüketim ürünlerinde dolayısıyla her yerde sıklıkla bulunan (Begerow et al, 1996; Schneider et al, 2001; Zabiegala et al, 2002); hem biyolojik, hem de insan faaliyetleri sonucu meydana gelen maddelerdir. İnsanlar, bu kimyasal maddelere doğrudan deri teması, solunum ve yeme, içme yoluyla maruz kalırlar. (Shojania et al, 1999).

UOBler, bilinen veya muhtemel kanserojenler olup (Saarela et al, 2003; Chan et al, 2002; Na et al, 2001), toksik ve mutajenik etkilere sahiptirler (Duce et al, 1983; Edgerton et al, 1989; Sweet ve Vermette, 1992; Kostianen, 1995; Mukund et al, 1996). 1990 yılındaki EPA verilerine göre belirlenen 189 tehlikeli hava kirleticilerinden büyük çoğunluğu uçucu bileşiklerden oluşmaktadır. Örneğin Benzen gibi bileşikler kentsel alanlarda önemli kanser risk faktörlerinden, doku bozulmaları gibi mutajenik etkilerden birisi olarak mütalaa edilmekte ve lösemi ile yakından ilişkilendirilmektedir (WHO, 2000; Helen et al, 2002). Çok az konsantrasyonlarda bile etkileri, gerek kısa süreli gerekse kronik ciddi sağlık problemlerine yol açacak boyutlara ulaşabilmektedir (Shojania et al, 1999).

UOBlerin insan sağlığına olan olumsuz etkileri üzerinde çalışılması güç bir konu olagelmıştır. Çok çeşitli olmaları ve münferit bileşiğin etkilerinin incelenmesindeki zorluklar nedeniyle standart değerler koymak da aynı şekilde güç olmaktadır. EPA'nın 189 adet tehlikeli hava kirleticisi listesinde bulunan ve ABD'de yıllık bazda endüstrilerden kaynaklanan zehirli salınımları oluşturan kimyasallardan en yüksek 20'sinin listesi Çizelge 1.1'de görülebilir (EPA, 2000, Toxic Release Inventory). Çizelgede görüldüğü gibi Toluen ve Ksilen en fazla salınımı olan ilk 20 zehirli hava kirletici listesinde 37 ve 26 ton/yıl ile ilk 10'un da içine girmektedir.

Toluen ve Ksilen ile birlikte, Benzen ve Etilbenzen (BTEX) ise motorlu taşıt trafiği sonucunda oluşan en önemli bileşikler olmaktadır (Chan et al, 2002). BTEX insanların genel olarak uçucu organik bileşiklerle olan temasının göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin ortam havasındaki

konsantrasyonlarının belirlenmesi insan sağlığı üzerinde oluşturduğu riskin değerlendirilmesinde önem kazanmaktadır (Begerow et al, 1996).

Çizelge 1.1: EPA zehirli kimyasallar çizelgesi

Sıralama	Kimyasallar	Toplam Hava Salınımları (ton/yıl)
1	Hidroklorik Asit	292.803
2	Metanol	83.073
3	Sülfürik Asit	67.481
4	Amonyak	63.060
5	Toluen	36.851
6	Hidrojen florit	32.104
7	Ksilen (karışık izomerler)	26.182
8	Stiren	25.924
9	n-Hekzan (1995 listesi)	24.427
10	Klor	20.679
11	Karbon disülfid	18.405
12	Metil etil keton	15.443
13	Bazı glikol eterler	14.158
14	Diklorometan	13.960
15	Etilen	10.518
16	Karbonil sülfid	9.950
17	n-Butil alkol	8.912
18	Propilen	5.904
19	Metil izobutil keton	5.781
20	Asetaldehit	5.612

Ayrıca, uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki varlığı yere yakın seviyedeki (troposferik) ozonun, fotokimyasal yükseltgenlerin (PAN ve aldehitler gibi), partikül maddelerin, azot oksitlerin ve sanayi kaynaklı duman sisi (smog) dönemlerinin meydana gelmesinde önemli rol oynamaktadırlar (Monod et al., 2001) ve atmosferin alt seviyelerindeki bu fotokimyasal süreçlerle ekosisteme zarar vermektedirler (Derwent, 1995; Kuran and Sojak, 1996; Dewulf and Van Langenhove, 1997; Atkinson, 2000). Ozon ve fotokimyasal yükseltgenler, havadaki uçucu zehirli kimyasal maddeler ve çok küçük boyuttaki partiküllerin oluşumunda önderlik etmektedirler (Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 1997; Reis et al, 2003). OH radikali ile reaksiyona girerek atmosferde gerekli miktarlarda NO_x bulunması durumunda fotokimyasal döngüler ile ozon oluşumuna neden olmakta ve atmosferin oksidasyon kapasitesinde değişikliğe neden olmaktadır (Atkinson, 2000).

BTEX içinde ksilenler; etilbenzene kıyasla ve benzenin atmosferde daha az reaktif olması ve nispeten daha uzun kalış süresine sahip olması dolayısıyla daha kararlı olduğundan, daha reaktif türler olarak düşünülmektedir (Calvert et al, 2000; Hseih and Tsai, 2003). Ksilenler ((m-p)-ksilen ve o-ksilen) BTEX arasında ozon oluşumuna en baskın katkıyı sağlamaktadır (Na et al, 2005). (m-p)-ksilen/etilbenzen konsantrasyonlarının oranı, atmosferdeki fotokimyasal aktivitenin uzunluğunu ve hava kütesinin fotokimyasal yaşının saptanmasında kullanılmaktadır (Nelson and Quigley, 1984; Monod et al, 2001; Hseih and Tsai, 2003). Yapılan çalışmalarda söz konusu uçucu organik bileşik çeşitlerinin konsantrasyonları ve aralarındaki karşılaştırmalar dikkate alınarak çeşitli sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Bazı UOBler insan sağlığını doğrudan olumsuz etkilemenin yanı sıra bitkileri de olumsuz etkilemektedir (Fernandez-Martinez et al, 2001). Mevcut ortam şartlarında uçucu organik bileşiklerin bitkiler üzerine olan direk etki potansiyeli; temel olarak yüksek konsantrasyonlardaki uçuculara bitkilerin maruz kaldığı kısa süreli kontrollü çalışmalarda temel olarak belirlendiği gibi, önemsiz boyutlarda olmaktadır (Cape, 2003). Bununla beraber, ozonun yüksek derecede bitki zehirleyici (fitotoksik) olduğu ve bitkilerin ana gövdesi ve yapraklarına zarar verdiği iyi bilinen bir konudur (Krupa and Manning, 1998; Nali et al, 2002; Gimeno et al, 2004). Bu nedenle bitkiler ve ekosistem açısından UOBlerin rolü ozon oluşumundaki rollerine paralel olarak önem kazanmaktadır.

Bu nedenlerden dolayı UOBlerin ve NO_x salınışlarının kontrolü ikincil kirletici konsantrasyonlarının azaltılması girişimlerinde tamamlayıcı bir rol almaktadır (Parra et al, 2006). Dolayısıyla atmosferdeki ikincil kirleticilerin durumuna göre UOBlerin atmosfer kimyasındaki rolleri daha net bir şekilde belirlenebilmekte, alınabilecek önlemler sayesinde sadece direk etkilerinden değil, dolaylı etkilerinden de korunmak mümkündür.

Uçucu organik bileşikler insan kaynaklı faaliyetler sonucu oluştuğu gibi doğal kaynaklardan da meydana gelmektedir (Khoder, 2006). Ortam konsantrasyonu biyolojik salınımlar ve fotokimyasal indirgemeler yoluyla meydana gelen doğal kaynaklarla artış gösterebilmektedir (Yassaa et al, 2001).

Genelde UOB kaynakları sabit ve hareketli kaynaklar olarak ele alınmaktadır. (Tolnai et al., 2000). Sabit kaynaklardan açığa çıkan bileşikler genelde yakma, kimyasal maddelerin solvent madde olarak kullanılmasıyla ilgili süreçler, yakıt kullanımı ve tank sızmaları gibi işlemler sonucunda ortaya çıkmaktadır (Monod et al., 2001). Hareketli kaynaklar ise insan ve eşya taşımacılığında kullanılan araçlardan meydana gelmektedir ve yer seviyesindeki toplam UOBlerin %35 gibi bir kısmını oluşturmaktadır (Perry and Gee, 1995). Hareketli kaynaklardan meydana gelen kirletici düzeyi, kullanılan yakıtın cinsine, taşıt cinsi ve yaşına, şehirdeki yol ve çevre şartlarına, trafiğin akış oranı ve hızına bağlıdır (Paul, 1997). Taşıtlarda kullanılan yakıttaki aromatiklerdeki, olefinlerdeki ve diğer organik bileşiklerdeki artış; özellikle katalitik dönüştürücülerden yoksun araçların bulunduğu durumlarda, aromatik UOB salınımlarında bariz bir artış olmasında başlıca etken olmaktadır (Singh et al, 1985; Perry and Gee, 1994). Uçucu organik hidrokarbonlar, benzin içerisinde ve otomobillerde kullanılan diğer yakıtlarda önemli bir oranda bulunmaktadır (Yamamoto et al, 2000). Benzen, Toluen ve Ksilen türevleri aromatik uçucu hidrokarbonlar arasında en yaygın olanıdır (Singh et al, 1985; Brocco et al, 1997).

İnsan faaliyetleri neticesinde meydana gelen UOBlerin kentsel alanlardaki belli başlı kaynakları da taşıt egzozları, benzin buharlaşması (sızıntısı), çözücü madde kullanımından meydana gelen salınımlar ve doğal gaz veya sıvı petrol gazından (LPG) oluşan gaz sızıntılar olarak verilmektedir. (Fujita et al, 1995; Jose et al, 1998; Kourtidis et al, 1999; Derwent et al, 2000; Srivastava et al, 2005).

Havadaki uçucu organiklerin belirlenmesinde çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Atmosferde bulunan uçucu organik bileşiklerin ölçümü için yaygın olarak kullanılan yöntem bu bileşiklerin aktif karbon yada Tenax gibi katı adsorbentler üzerine adsorblanarak tutulması ve tutulan bileşiklerin ısı yada çözücü desorpsiyonundan sonra alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografisi ile analiz edilmesidir. Birleştirilmiş termal desorpsiyon gaz kromatografi ve kütle spektrometrisi (TD-GC-MS) sistemi ile analiz, duyarlılığı çok yüksek, başlangıç maliyeti sağlandıktan sonra son derece ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemle istenilen herhangi bir yerden kolaylıkla alınabilecek örnekler bir merkezde hızlı bir şekilde analizlenebilir.

Uçucuların aktif ve pasif örnekleme yöntemleri ile katı adsorbentler üzerine toplanmasını termal desorpsiyon uygulamasının takip ettiği metot günümüzde en yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu et al, 2004; Heavner et al, 1992). Bu yöntem çeşitli avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Öncelikle uçucuları katı bir malzeme ile tutmak, toplanan bileşiğin seçimine bağlı olarak yüksek hassasiyet ve numune alma düzeneğinin küçük boyutu gibi açılardan çeşitli avantajlar sağlamaktadır.

Kanisterlerde toplanan hava numuneleri çeşitli sorunlara neden olurken tutucu tüplere alınan numuneler ayrıca reaktif maddelerin geri dönüşümünü sağlamaktadır (Batterman et al, 1998). Termal desorpsiyon işlemi sayesinde çözücü madde kullanılmamakta, bu sayede atıkların oluşması engellenmekte, laboratuvar ortamında risk azalmakta ve çalışma süresi kısalmaktadır. Bu yöntemde alınan numunenin tek sefer analiz edilmesi ve kaybedilme riski vardır. Bu durumda çoklu numune alınarak risk bertaraf edilmektedir.

Tutulması hedeflenen uçucunun çeşidine göre tekli veya çoklu adsorbent içeren tüpler seçilmektedir. Çoklu adsorbent madde içeren tüplerde tutucu maddelerin tutucu özelliklerine bağlı olarak zayıftan kuvvetli tutucuya doğru sıralanmaktadırlar. Böylece daha zor tutulan uçucuların büyük moleküllü uçuculardan ayrılarak tüpün son kısmında daha kolay bir şekilde tutulmaktadır. İlk kullanım öncesi adsorbent maddenin özellikleri ve toleransı göz önüne alınarak belirlenen sıcaklık ve sürelerde, Thermal Desorber (TD) kullanılarak ilk şartlandırma yapılmaktadır. Numune alınan tüplerin analizinde eş zamanlı olarak tutucu maddenin arındırılarak tekrar kullanıma hazırlanması da sağlanmış olmaktadır.

Adsorbent maddeleri içeren tüpler cam veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Bu tüpleri içerisine moleküler karbon filtresi, grafitleştirilmiş karbon veya gözenekli polimerler gibi çeşitli sınıflardaki adsorbenler konulmaktadır. Bu adsorbenler ise genel olarak Carboxen S-III, Carboxen-563, Carboxen-564, Carboxen-569, Carboxen-1000, Carboxen-1001, Carboxen-1002, Carboxen-1003, Carboxen-1016, Carboxen-1018, Carbopack F, Carbopack C, Carbopack Y, Carbopack X, Tenax TA, Tenax GR, Propack N, Chromosorb 106, Hayesep D, Cam

boncukları (Glass Beads), Silica gel Grade 15, Hindistancevizi kömürü ve Petrol kömüründen oluşmaktadır (Sigma-Aldrich, 2007).

Bu çalışmada Tenax-TA adsorbent içeren tüplerde Dilovası ve GYTE Muallimköy yerleşkesinde aktif ve pasif olarak numunelerde BTEX içeriği TD ve GC/FID düzeneği ile ölçülmüştür. Gerek aktif gerekse pasif olarak numunelerin alınmasında, öncesinde ve sonrasında EPA'nın (Environmental Protection Agency) Ocak 1997 tarihinde yayınladığı "Compendium Method TO-17" de açıklanan esaslar göz önüne alınmıştır.

Farklı iki noktadaki toplam ve münferit BTEX bileşen konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Ayrıca analizlerden elde edilen sonuçlar numunelerin alındığı zaman diliminde hakim olan meteorolojik şartlar (sıcaklık, rüzgar yön ve hızı, nem ve yağış durumu) ile ilgileşimi (korelasyon) göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER VE DİLOVASI BÖLGESİ

2.1 UOB ile İlgili Çalışmalar

UOBlerin atmosferdeki konsantrasyonları konuma ve zamana göre farklılık göstereceğinden, bu değişimin belirlenmesi için gerek iç ortam, gerekse dış ortam kavasında farklı zamanlarda ve şekillerde ölçümlerin yapılması gerekmektedir.

Kentsel alanlarda uçucu organik ölçümleri birçok çalışmada yapılmıştır. (Helen et al, 2002, Fernandez et al, 2004, Kerbach et al., 2006, Lee et al., 2002). Ancak yere ve zamana göre bu ölçüm sonuçları büyük farklılıklar göstermektedir.

Uçucu organiklerin bir pompa yardımıyla tutucu sorbent üzerine alınarak ölçülmesi (aktif sistem) dışında pasif örnekleyicilerle (bir tarafı kapalı tüplerin ortamda 3-6 hafta arasında bırakıldıktan sonra analiz edilmesi) de ölçümleri yapılmaktadır. Pompa ve operasyon masraflarının ortadan kalktığı bu düzeneklerde alım hızı (uptake rate) iyi bilindiği takdirde özellikle geniş bir alanı veya uzun süreli bir izlemeyi gerektiren durumlarda bir alternatif olarak kullanılabilirler.

Farklı çevre şartlarındaki UOBlerin doğru ve titizlikle belirlenmesi için Ankara’da yapılan bir çalışmada çok aşamalı bir yaklaşım geliştirilmiştir. C5 ile C12 aralığındaki 102 çeşit UOB’lerin toplanması için zayıf adsorbent olarak Tenax TA ve kuvvetli adsorbent olarak Carbopack B kullanılmış, böylece ağır hidrokarbonların en başta toplanması sağlanmıştır. Metodun uygulaması bir benzin istasyonunda, bir çalışma ofisinde ve bir oturmaya uygun ev ortamında, sıcaklık ve nispi nem gibi meteorolojik şartların ve uçucu konsantrasyonlarındaki büyük bir aralıktaki değişimin etkisini incelemek için gerçek çevresel şartlarda gerçekleştirilmiştir. Pompa kullanılarak Ankara’da toplam 411 örnek alınmıştır (Kuntasal et al, 2005).

Seul’de düzenli depolama sahası yakınlarında yapılan bir çalışmada Benzen için 1.65 ppb, Toluen için 9.62 ppb, m, P-ksilen için 1.84 ppb, O-ksilen için 0.83 ppb, Etilbenzen için 1.17 ppb değerleri bulunmuştur. Diğer çevresel özelliklerle karşılaştırıldığında çalışma alanındaki başlıca aromatik çeşitlerin konsantrasyon seviyeleri, çeşitli insan faaliyetleri sonucu oluşan kaynaklardan etkilenen kentsel alanlarda tipik olarak bulunanlardan bir miktar fazla veya kıyaslanabilir niteliktedir. Benzenin davranışındaki hafif olma özelliğinden yola çıkılarak, depolama alanındaki BTEX seviyesinden etkilenen proseslerin diğer kentsel alanlardaki önemli olabilecek proseslerden ayırt edilebileceğini belirtmektedir (Kim Hyun et al, 2002).

Çin’de yapılan bir başka çalışmada, Benzen, Toluen ve Ksilen gibi uçucu organiklerin ölçümü için laboratuvar ortamında geliştirilmiş bir pasif örnekleme düzeneği geliştirilmiştir. 75 mg aktive edilmiş Tenax TA konulmuş sıradan cam şişeler (vidalı kapaklı, 10 mL’lik, 67.6x10.6 mm ebatlarında) pasif örnekleme olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen numune alma işleminden sonra adsorplayıcı, laboratuvar ortamında geliştirilmiş bir termal desorber kullanılarak desorbe edilmiştir. Analiz edilmek üzere örnekler bir örnekleme noktasına toplanmış ve ardından bir GC-FID sisteminin valfına enjekte edilmiştir. Desorpsiyon süresi, tasfiye akış oranı, GC şartları gibi tüm parametreler yüksek hassaslık, çözünürlük ve kısa süreli analiz şartlarının sağlanması için optimize edilmiştir. BTX standart gaz ve 0.99’den daha büyük lineer regresyon katsayısı ile kalibre edilen sistem, sırasıyla Benzen, Toluen ve Ksilen için 0.3, 0.2 ve 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ belirleme limitlerini sağlamıştır. Düşünülen metot Hat Yai, Tayland’daki 10 benzin istasyonunda BTX ölçümü için kullanılmıştır. Konsantrasyonlar, Benzen, Toluen ve Ksilen için sırasıyla N.D. – 19.12 – 200 ve 23 – 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ civarında bulunmuştur (Thammakhet et al, 2006).

Mısır’da yapılan bir çalışmada, ortamdaki UOB konsantrasyonlarını gösteren numuneler, ikisi Kahire’de (Ramsis ve Haram), birisi Menofiya ilinin kırsal art alanında (Kafr El-Akram) olmak üzere üç noktada Haziran-Ağustos 2004 periyodunda alınmıştır. En düşük uçucu konsantrasyonları Kafr El-Akram’da belirlenirken, en yüksek uçucu konsantrasyonları Ramsis’te bulunmuş, ortalama konsantrasyonlardaki farklılık istatistiksel olarak önemli farklılık ($p<0.001$)

göstermiştir. Ölçülen UOB çeşitleri içerisinde her bir uçucunun toplan uçucu konsantrasyonuna oranı Ramsis ve Haram'da oldukça benzer bulunurken, toluen en yaygın görülen bileşik olarak dikkat çekmekte ve bunu ksilenler takip etmiştir. Bu benzerlik her iki kentsel alandaki UOB kaynaklarının salınış kaynaklarındaki benzerliği işaret etmekte, taşıt egzozları en önemli kaynağı oluşturmaktadır. Kahire'nin, dünyadaki diğer birçok kirliliğin yaşandığı şehirle kıyaslandığında yüksek bir uçucu aromatik hidrokarbon seviyesine sahip olduğu tespit edilmiştir. BTEX konsantrasyon oranları (her bir BTEX bileşiğinin etilbenzene olan oranı) Ramsis'te (2.01:4.94:1:4.95), Haram'da (2.03:4.91:1:4.87), Kafr El-Akram'da (2.31:2.98:1:4.87) şeklindedir. Ortalama toluen/benzen (T/B), (m-p)ksilen/benzen ((m-p)-X/B) ve o-ksilen/benzen (o-X/B) konsantrasyon oranları sırasıyla Ramsis'te 2.45, 1.61 ve 0.85; Haram'da 2.42, 1.61, 0.78 şeklinde belirlenmiştir. Her iki kentsel konumdaki oranların otomobil egzozlarından olan ile aynı önem ve yakınlıkta elde edilmesi ortamdaki BTEX'in başlıca motorlu araçlardan kaynaklandığını işaret etmektedir. Bununla beraber Kafr El-Akram'daki (T/B), ((m-p)-X/B) ve (o-X/B) konsantrasyon oranları sırasıyla 1.29, 0.71 ve 0.41 şeklindedir. Bu oranlar araç egzozundaki ile Ramsis ve Haram'da bulunan oranlardan daha düşük olması, Kafr El-Akram'daki BTEX'in yerel bir kaynaktan gelmeyip sadece çevredeki şehirlerde mevcut olan trafik yoğunluğundan kaynaklanan UOBlerin yayılması ve difüzyonu sonucu olduğunu ortaya koymaktadır. Ramsis'teki uçucuların günlük değişimleri, iki tepe noktasının günlük trafik yoğunluğuyla bağlantılı olduğunu göstermiştir (Khoder, 2006).

2.2 Bölgenin Yapısı ve Bölgedeki UOB Kaynakları

Dilovası ilçesi, Kocaeli İline bağlı olup Kocaeli Yarımadası'nın güney kıyı şeridinde kurulmuştur. Yaklaşık 2000 hektarlık bir alan üzerine yerleşmiştir. Batısında ilçeye bağlı Muallimköy, doğusunda Tavşancıl Beldesi, kuzeyinde Tavşanlı ve Çerkeşli köyleri ve güneyinde de İzmit Körfezi bulunmaktadır. Dilovası Gebze'ye 8 km, İstanbul il sınırına 10 km, İzmit'e 25 km uzaklıktadır. Tavşanlı Deresi diye bilinen 12 km uzunluğundaki Dilderesi, Dilovası sınırları içinden geçerek İzmit Körfezi'ne dökülür. Üç tepe arasında bir ovada yer alan Dilovası, adını doğrudan doğruya bu ovadan almaktadır. Dilovası, Balkanlar ve Avrupa'ya bağlantı konumunda bulunan limanlar, devlet demiryollarının ve ülkemizin en önemli iki büyük karayolu olan D-100 ve TEM' in yakın komsulugunda kurulmuş bir beldedir. TEM ve D-100 karayolunun güneyinden Marmara Denizi ve İzmit Körfezi'ne kadar uzanmaktadır.

Sanayi tesisleri ve ulaşım ağlarıyla iç içe bulunan Dilovası, bölgenin topoğrafik şartları dolayısıyla etrafındaki alanlardan daha düşük kottadır ve çanak şeklindedir. Bu durum gerek ulaşım ağını kullanan taşıtlardan, gerekse sanayi tesislerinden salınan UOBlerin atmosferde seyrelmesinde olumsuz rol oynamaktadır. Ayrıca araçlardan meydana gelen kirleticiler engebeli arazilerde düz arazi şartlarına oranla; özellikle dizel yakıt kullanan araçların kalış süresi artacağı ve hareket hızları düşeceğinden yakıt tüketimlerindeki artışa paralel olarak daha fazla olmaktadır.

Dilovası ilçesi topografik ve morfolojik açıdan eğimin fazla olduğu bir alandır. Dilderesi boyunca sanayinin yoğun bir şekilde bulunduğu kısımda eğim %0-10 aralığındadır. Yeni Yıldız Mahallesiinde eğim %20 ye kadar ulaşmakta olup bu kısımda da sanayi yerleşimi bulunmaktadır. Dilovası'nın doğu ve batı kesimlerinde ise eğim %30 lara varmaktadır. Diliskelesi mahallesiinde ise eğim %20-30 arasında değişiklik göstermektedir.

Bölgede Marmara Bölgesi'nin tipik iklimi olan Akdeniz iklimi hakimdir. Yaz ayları sıcak ve nemlidir. Hakim yağış türü yağmur olup kış aylarında kısmen kar

yağışı da gözlenmektedir. Yıllık ortalama toplam yağış miktarı 751.4 mm'dir. Dilovası ilçesinin yaklaşık 500 hektarlık kısmını orman alanları teskil etmektedir.

Genel olarak sabit ve hareketli kaynaklardan büyük miktarlarda uçucu organik bileşik (UOB) emisyonu meydana geldiği bilinmektedir. (Tolnai et al., 2000). Sabit kaynaklardan açığa çıkan bileşikler genelde yakma, kimyasal maddelerin çözücü madde olarak kullanılmasıyla ilgili süreçler, yakıt kullanımı ve tank sızmaları gibi işlemler sonucunda ortaya çıkmaktadır (Monod et al., 2001).

Sabit kaynaklar açısından incelendiğinde en önemli kısmı sanayi tesisleri ve bunu takiben yerleşim alanlarının ısınma ihtiyaçları nedeniyle fosil yakıtların kullanımı takip etmektedir. Dilovası'ndaki sayıları 230'u aşan sanayi tesislerinden 125 tanesinin hava emisyonu olduğu bilinmektedir. Bunlar boya sanayi, kimya ve kimya ürünleri sanayi, petro-kimya endüstrisi, madencilik ve maden ürünleri tesisleri, metal ve döküm sanayi, orman ürünleri ve ahşap sanayi, gemicilik tesisleri, yapı ve inşaat malzemesi tesisleri, makine ve donanımlarını üreten tesisler, gıda tesisleri, tavukçuluk tesisleri, eczacılık ve ilaç tesisleri, ambalaj tesisleri, porselen üretim tesisleri, nakliye ve taşımacılık sanayi, akaryakıt tesisleri gibi çok çeşitli dallarda faaliyet gösteren şirketler şeklindedir. Bu sanayi kuruluşlarının listesi EK-1'de verilmiştir.

Hareketli kaynaklar ise insan ve eşya taşımacılığında kullanılan araçlardan meydana gelmektedir. Bu motorlu taşıtlar kentsel alanlarda yer seviyesindeki toplam UOBlerin %35 gibi bir oranının meydana gelmesinden sorumludur (Perry and Gee, 1995). Kalan kısım ise endüstriyel, evsel ve doğal kaynaklar tarafından oluşturulmaktadır. Bu açıdan genelde UOBler (özellikle BTEX) en fazla bir kaç yüz kilometre taşınabilmekte ve bu nedenle bölgesel kirliliğin bir göstergesi olmaktadır. Kırsal alanlarda bile kaynak oluşturan bitki örtüsü bulunduğu durumlarda UOB kirliliğinin oluşabilmektedir. Sonuç olarak bir bölgedeki spesifik kaynaklar orasının OUB kirliliğindeki kaynakların dağılımını önemli miktarda değiştirmektedir.

2.3 UOB'lerin Ozon Oluşumuna Etkisi

Ozon, trafiğin yoğun olduğu şehir içi bölgelerde yer seviyesinde azot oksitlerin ve uçucu hidro karbonların güneş ışığı etkisiyle fotokimyasal reaksiyon sonucu oluşur. 15 Mayıs – 15 Eylül ayları arasında, İstanbul gibi trafiği ve akaryakıt istasyonu yoğun bölgelerde hava şartlarına bağlı olarak ozon konsantrasyonu özellikle öğleden itibaren yüksek seviyeye ulaşır ve akşama kadar aynı seviyede kalır.

Şehir içi bölgelerde taşıtların egzozundan veya yakma tesisi bacalarından atmosfere atılan NO₂ gazı özellikle yaz aylarında ve güneşli, sakin havalarda, 280 ila 430 nm dalga boyundaki güneş ışığı (uv) yardımı ile fotolize olur.



Meydana gelen reaksiyon sonucu aktif oksijen radikalinin atmosferdeki önemli kaynağını oluşturur. Oksijen radikali havadaki oksijen molekülü ile reaksiyona girerek ozon oluşur.



Burada M, O₃ kararlı ise reaksiyonda ortaya çıkan enerjinin taşınmasını sağlayan herhangi başka molekülü (N₂ veya O₂) temsil eder. Ozon konsantrasyonunun atmosferde maksimum seviyeye ulaşması yaz aylarında gerçekleşir. Özellikle sıcaklık 25 °C'nin üzerinde, sakin veya hafif rüzgarlı ve açık havalarda O₃ konsantrasyonu maksimum seviyeye ulaşır.

Bu iki reaksiyonun hız sabiti $(\text{O}_3) = k_1(\text{NO}_2) / k_3(\text{NO})$

Burada k₃: (1.2) reaksiyonundaki hız sabiti k₁: (1.1) reaksiyonundaki hız sabitidir. Meydana gelen O₃ daha sonra NO ile reaksiyona girerek O₂ ve NO₂

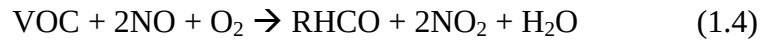
molekölü oluşturur. NO₂'nin NO'ye dönüşümü oldukça ani olup 100 sn civarında bir zaman dilimi içinde NO₂'nin NO'e dönüşümü gerçekleşmektedir.

NO ile O₃ arasındaki reaksiyon oldukça yavaş olduğundan bu da atmosferde O₃ birikimine neden olur.

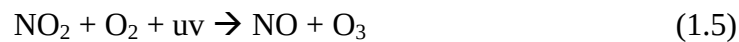


Güneş battıktan sonra yeterli güneş ışığı olmadığından NO₂'nin NO'e dönüşümü durur. Dolayısıyla atmosferdeki O₃ konsantrasyonu düşmeye başlar.

Çeşitli kaynaklardan atmosfere atılan yüksek moleköl ağırlıklı hidrokarbonlar (RH) metan gazına göre daha reaktiftirler. RH (reaktif hidrokarbonlar) atmosferde OH ve Oksijen (O₂) ile RO₂ oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Müteakiben meydana gelen RO₂'de NO ile RO ve NO₂ oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bunu aşağıdaki kısa denklemlerle açıklamak mümkündür.



Çeşitli kaynaklardan atmosfere atılan bazı HC lar metan gazına göre daha fazla ozon oluşturma potansiyeline sahiptir. Atmosferde yeterli miktarda ozon oluşturma potansiyeli yüksek hidrokarbonlar varsa organik maddeler NO'le reaksiyona girerek NO₂ oluşturma meyli yüksektir. Böylece atmosfere atılan uçucu organik maddeler NO'le reaksiyona girerek Denklem (1.3) deki reaksiyonun gerçekleşmesini önlerler ve atmosferde O₃ kirleticisinin tahrip edilmeden birikmesine neden olurlar. Meydana gelen NO₂ gazı güneş ışığı yardımı ile tekrar fotolize olarak (Denklem 1.1 ve 1.2) atmosferde sürekli ozon kirliliğinin artmasına neden olurlar. Atmosferde ozon oluşumunu Denklem 1.5'le özetleyebiliriz (Öztürk, 2008).



Her bir hidrokarbonun ozon oluşturma kapasitesi mevcut UOB karışımına ve NO_x seviyesine bağlıdır. Bir UOB/ NO_x sisteminde, ozon üretimi genellikle $\cdot\text{OH}$ radikallerinin peroksi alkil radikali oluşturmak üzere bir hidro karbon molekülüne saldırısıyla başlar. UOB'lerle NO_x arasında $\cdot\text{OH}$ ile reaksiyona girmek için yarışırlar. UOB/ NO_x oranının yüksek olduğu durumlarda $\cdot\text{OH}$ çoğunlukla UOB'lerle reaksiyona girecektir. Bu oran düşük olduğunda ise NO_x - $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu baskın olacaktır. UOB ile $\cdot\text{OH}$ arasında reaksiyon hız sabiti UOB türlerine göre değişir.

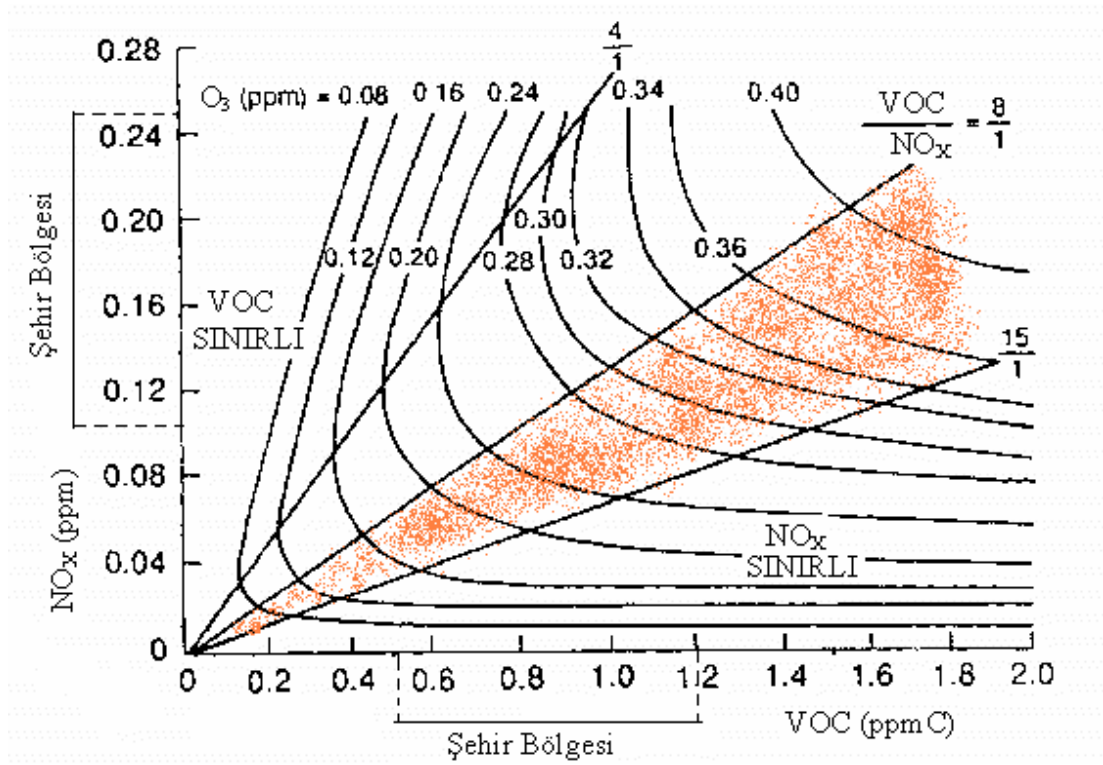
Atmosferik şartlarda, $\cdot\text{OH}-\text{NO}_2$ ve $\cdot\text{OH}-\text{VOC}$ reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında; UOB/ NO_2 oranı 5.5/1 ise, $\cdot\text{OH}$ ile UOB ve NO_2 reaksiyon hızları eşittir. Eger UOB/ NO_2 oranı 5.5/1 den küçük ise, $\cdot\text{OH}-\text{NO}_2$ reaksiyonu $\cdot\text{OH}-\text{UOB}$ reaksiyonu üzerine baskındır. $\text{OH}-\text{NO}_2$ reaksiyonunun aktif olduğu hallerde UOB oksidasyon zincirindeki $\cdot\text{OH}$ radikallerini bertaraf ederek O_3 üretimini engellerler. UOB/ NO_2 oranı 5.5/1den büyük olduğunda $\cdot\text{OH}$ 'ler tercihli olarak UOB'lerle reaksiyona girecektir.

Bir UOB- NO_2 karışımında $\cdot\text{OH}$ radikalleri, NO_2 ile UOB'lere göre 5.5 kat daha hızlı reaksiyona gireceğinden, atmosferdeki NO 'ler daha hızla bertaraf edilecektir. Yeni NO_x emisyonlarının olmadığı sistemde reaksiyonlar devam ederken NO_x 'ler UOB'lerden daha hızlı tüketilir ve zamanla anlık olarak UOB/ NO_x oranı artar. Sonunda $\cdot\text{OH}-\text{NO}_2$ reaksiyonu ile NO_x sürekli giderimlerinin bir sonucu olarak yeteri kadar azaldığında $\cdot\text{OH}$, UOB'lerle reaksiyona girecek ve O_3 oluşum dőngüsünü devam ettirecektir. Çok düşük NO_x konsantrasyonlarında peroksi radikal reaksiyonları önemli olmaya başlar.

Genel olarak UOB konsantrasyonlarının artması daha fazla O_3 üretimi anlamına gelirken, NO_x 'lerdeki azalma UOB/ NO_2 oranına bağlı olarak hem ozon artışına ve hem de azalmasına sebep olur. Böylece ozon üretiminin hızı mevcut NO_x miktarıyla basit bir şekilde orantılı değildir. Belli bir UOB seviyesinde, NO_x konsantrasyonu mevcut olduğunda, ancak optimum bir UOB/ NO_x oranının altında, NO_x artışı ozon azalmasına sebep olur. Ozon oluşumunu geciktirecek kadar düşük UOB/ NO_x oranları kent merkezlerinde ve NO kaynağının rüzgar bölgelerinde olabilir. Kırsal bölgelerde UOB/ NO_x oranları yüksekse bunun nedeni güçlü yerel

NO_x kaynaklarının bulunmasıdır. Şehir trafiğinin yoğun olduğu şehir içi bölgelerde UOB/NO_x oranı 8/1 ila 15/1 arasında değişmektedir.

Ozon oluşumunda UOB ve NO_x'lerin farklı oranlarda olan etkisi Şekil 2.1'de görülmektedir (Öztürk, 2008).



Şekil 2.1: UOB ve NO_x'in ozon oluşumuna etkisi

2.4 BTEX

Ortamdaki uçucu organik seviyeleri ortamda bulunan kaynaktan büyük ölçüde etkilendiği gibi mevsimsel olarak genelde yaz aylarında daha yüksek bir derişim göstermektedir.

Aktif ve pasif örnekleyiciler kullanılırken adsorbent çeşitleri hedef kirleticilere göre değişim göstermektedir. Pasif örnekleyiciler için ancak tek tip bir adsorbent kullanılabildiğinden ve ölçüm sisteminin göreceli basitliğı nedeniyle çalışmamızda Tenaks adsorbent tercih edilmiştir.

Tenaks adsorbent ile tutulan UOBlerin TD-GC/FID düzeneğı ile analiz edileceğı de göz önüne alınarak, karşılaştırmaların yapılabilmesi ve mevcut numune alma düzeneğıyle güvenilir sonuçlar almak için BTEX uçucu organikleri temsilen ölçülmüştür. Bununla beraber BTEX için mevcut olan standartlar ile kalibrasyon yapılması sağlıklı sonuçlar vermektedir. Ölçüm alanlarının yakınında 3 adet ulaşım ağı bulunduğundan genel olarak hareketli kaynaklardan meydana gelen BTEX emisyonları önemli bir gösterge niteliğindedir.

EPA verilerine göre ölçülen uçucular ve özellikleri şu şekildedir (EPA, 2007).

2.3.1 Benzen

Genel özellikleri:

Benzen, kömür ve petrolün yakılmasından, akaryakıt istasyonlarından ve taşıt araçlarından havaya salınmaktadır. İnsanların benzeni akut (kısa süreli) olarak soluması, uykusuzluk, baş dönmesi, baş ağrısına neden olabileceğı gibi göz, deri ve solunum yolunun tahriş olmasına; yüksek konsantrasyonlarda ise bayılmaya neden olabilmektedir. Kronik (uzun süreli) solunması durumu, kandaki çeşitli hastalıklara mesleki konuma göre kırmızı kan hücresinin (alyuvar) azalması ve aplastik anemi de dahil olmak üzere çeşitli sağlık sorunlarına sebep olmuştur. Yüksek konsantrasyonlarda soluyan kadınlar için üreme sistemine etkileri belirlenmiş ve hayvanlarda yapılan testlerde büyüme aşamasındaki cenine olumsuz etkileri

gözlemlenmiştir. Benzene mesleği itibariyle sıklıkla maruz kalan insanlarda lösemi hastalığında (beyaz kan hücrelerinin olduğu doku kanseri) artış gözlenmiştir. EPA benzeni, A Grubu kanserojen olarak sınıflandırmıştır.

Kullanım alanları:

Benzen, motor yakıtlarında bir bileşen olarak; yağ, balmumu, reçine, petrol ürünleri, mürekkep, boya, plastik ve kauçuk için çözücü olarak; fındık ve tohumlardan yağ ekstraksiyonunda; fotografi baskı işleminde kullanılmaktadır. Kimyasal aramaddede olarak kullanılmaktadır. Ayrıca benzen, deterjan, patlayıcı, eczacılık ürünleri ve kumaş ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Sittig, 1985), (Budavari, 1989).

Kaynaklar ve muhtemel durumlar:

- Benzen üreten veya kullanan endüstrilerde istihdam edilen kişiler yüksek seviyelerdeki benzenle karşı karşıya olabilirler (ATSDR, 1997).
- Kömür ve petrol yakılması, taşıt araçlarının egzozları ve akaryakıt istasyonları ile endüstriyel çözücülerin buharlaşması durumlarında benzen rastlanmaktadır. Bu kaynaklar, daha sonra halk tarafından solunma ihtimali olan ortam havasındaki ortalama benzen seviyesine de katkıda bulunmaktadır (ATSDR, 1997).
- Sigara (tütün) dumanı benzen içerir ve genellikle ülkelerdeki toplam maruz kalan benzenin yaklaşık yarısına denk gelebilmektedir (ATSDR, 1997).
- Kişiler ayrıca benzen karışan suyu kullanmakta olabilirler (ATSDR, 1997).

Kişilerin maruz kaldığı miktarın belirlenmesi:

Bir bireyin kanındaki, nefesindeki veya ürededeki fenol miktarının belirlenmesi yoluyla yapılan ölçümlerle kişisel maruz kalan miktar belirlenebilmektedir. Bununla beraber testler kısa süre içinde yapılmalı ve düşük seviyelerdeki benzenin ölçülmesinde bu yöntem işe yaramamaktadır (ATSDR, 1997).

Sağlık etkileri:

Akut etkileri:

- Benzenin etanol (alkollü içkiler gibi) ile beraber alınması, benzenin insandaki zehirli etkisini arttırmaktadır (ATSDR, 1997).
- Benzenin solunarak alınması, insanlarda uykusuzluk, baş dönmesi, baş ağrısı ve bilinç kaybı (baygınlık) şeklinde sinirsel belirtilere neden olmaktadır. Fazla miktardaki benzenin alınması insanlarda kusma, baş dönmesi ve şiddetli halsizlikle sonuçlanabilmektedir (ATSDR, 1997).
- Sıvı veya buhar haldeki temas, deri, göz ve üst solunum yollarını tahriş edebilmektedir. Benzene deri teması kızarıklık ve su toplamaya neden olabilmektedir (ATSDR, 1997), (Sittig, 1985).
- Hayvanlarda yapılan çalışmalar, benzenin ağız ve solunum yoluyla alınma durumundaki sinir sistemi, bağışıklık sistemi ve dolaşım sistemi üzerine etkilerini göstermiştir (ATSDR, 1997).
- Fareler, tavşanlar ve domuzlarda yapılan, akut olan durumu da içeren testler, benzenin solunumda düşük akut zehirli, yeme yoluyla orta akut zehirli, deri temasında ise düşük veya orta akut zehirli olduğunu ortaya koymuştur (RTECS, 1993).

Kronik etkileri (kanserojen olmayan):

- Belirli miktardaki benzenin kronik olarak solunması insan kanında hastalıklara neden olmaktadır. Benzen spesifik olarak kemik iliğini (kan hücrelerini üreten dokular) etkiler. Aplastik (Yeni dokular meydana getirebilme yeteneğinden yoksun olan) anemi, aşırı kanama ve bağışıklık sisteminde hasarlar (kandaki antikor düzeyini değiştirerek ve akyuvar hücrelerini azaltarak) ortaya çıkabilmektedir (ATSDR, 1997).
- Benzen ürünlerinin solunum veya ağız yoluyla kronik olarak alınması hayvanlarda da insanlarda görülenlerle aynı etkilere neden olmaktadır (ATSDR, 1997).
- Benzen insanlarda kromozonların hem yapısal hem de sayısal olarak bozulmasına neden olmaktadır (ATSDR, 1997).

- EPA benzen için bir referans konsantrasyon veya referans doz yayınlamamıştır (EPA, 2002).
- Kaliforniya EPA (CalEPA), insanların dolaşım sistemini üzerine etkilerini temel alarak benzen için 0.06 mg/m^3 olarak bir referans değeri belirlemiştir. CalEPA referans seviyesi, olumsuz sağlık etkisinin olduğu veya olmasından hemen önceki alt seviyedir. Bu, direk bir risk belirleyici değil, daha ziyade potansiyel etkilerin ölçülmesi için bir referans noktasıdır. Tüm yaşam boyu maruz kalınan miktar, gittikçe insan sağlığını olumsuz etkileyen potansiyel referans seviyesinden daha fazla olmaktadır (CalEPA, 1999).
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), farelerin bağışıklık sistemine etkilerini temel alarak 0.2 mg/m^3 konsantrasyonun, farelerin sinir sistemine etkilerini temel alarak 0.01 mg/m^3 konsantrasyonunu akut solunumun bir en düşük risk seviyesi olarak duyurmuştur. Bu seviye tehlikeli maddeye insanların günlük maruz kaldığı, belirli bir süredeki kayda değer kanserojen olmayan olumsuz sağlık etkisinin olduğu miktarın tahminidir (ATSDR, 1997).

Üremeye/Gelişime etkileri:

- Bazı kişisel çalışmalar göstermiştir ki benzen, yüksek seviyelerde maruz kalan kadınlarda doğurganlığı zayıflatabilmektedir. Yine de, bu çalışmalar, alınma geçmişinin bilinmemesi, eş zamanlı diğer zararlıların durumunun bilinmemesi ve takipteki yetersizlik nedeniyle sınırlı kalmaktadır (ATSDR, 1997).
- Benzenin gelişimdeki etkisi üzerine olan bilgiler diğer zararlılarla birlikte alımının, örneklerin yetersizliği ve nicel alım miktarlarının azlığı nedeniyle eksiktir (ATSDR, 1997).
- Gebe hayvanlarda solunumla benzen aldığı anda, düşük doğum ağırlığı, geç kemik oluşumu ve kemik iliği hasarlarını içeren cenindeki olumsuz etkiler gözlenmiştir (ATSDR, 1997).

Kanser riski:

- Mesleği gereği benzene maruz kalan insanlarda lösemi (akyuvarın olduğu dokuların kanseri) oranında artış gözlenmiştir (ATSDR, 1997), (EPA, 2002).

- EPA benzeni insan içim A grubu bilinen kanserojen olarak sınıflandırmıştır (EPA, 2002).
- EPA, insanlar ve hayvanlar üzerine yapılan çalışmaları temel alarak belirli bir konsantrasyondaki kimyasalı içeren havanın solunmasından bir kişide kanser gelişimi ihtimalini hesaplamak için matematiksel modeller kullanmaktadır. EPA, 2.2×10^{-6} ila 7.8×10^{-6} aralığını tüm yaşamı boyunca sürekli olarak $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ benzen alan bir bireyin yaşam süresindeki risk artışı olarak hesaplamıştır. Ayrıca EPA, eğer bir birey sürekli olarak tüm yaşamı boyunca 0.13 ila $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında benzen içeren bir hava solursa, bu kişinin teorik olarak, bu kimyasalı içeren havayı sürekli olarak solumasının direk bir sonucu olarak milyonda birden fazla olmayan kanser artış şansında bir artış olacağını hesaplamıştır (EPA, 2002).
- EPA 1.5×10^{-2} ila $5.5 \times 10^{-2} (\text{mg}/\text{kg}/\text{d})^{-1}$ aralığında oral (ağız yoluyla) alımı kanser eğilim faktörü olarak hesaplamıştır, bu aralık solunumdan olan bilginin bir tahmini hesaplamasıdır (EPA, 2002).

Fiziksel özellikleri:

- Benzenin kimyasal formülü C_6H_6 ve molekül ağırlığı $78.11 \text{ g}/\text{mol}$ 'dür (EPA, 2002).
- Benzen uçucu, renksiz, suda kolayca çözünebilen yüksek derecede yanıcı bir sıvıdır (ATSDR, 1997).
- Benzenin tatlı bir kokusu olup, 1.5 ppm değerinde bir koku eşiği ASTDR tarafından belirtilmiştir.
- Benzenin buhar basıncı 25°C 'de 95.2 mm Hg 'dır ve $2.13 \log K_{ow}$ değerine sahiptir (ATSDR, 1997), (ACGIH, 1999).

2.3.2 Toluen

Toluen benzine karıştırılmakta, benzen üretiminde ve kimyasal işlemlerde çözücü madde olarak kullanılmaktadır. Toluene iç veya dış ortam havasını soluyarak maruz kalınmaktadır. Hem insanlar hem de hayvanlar için akut (kısa süreli) ve kronik (uzun süreli) olarak maruz kalma durumlarında ortaya çıkan toluen zehirlenmesinde başlıca hedef organ merkezi sinir sistemidir. İnsanların kısa süreli toluen solumasında sıklıkla merkezi sinir sisteminde işlev bozuklukları ve uyuşma gözlenmiş; aşırı yorgunluk, uyuklama, baş ağrısı ve mide bulantısı belirtileri ortaya çıkmıştır. İnsanların uzun süre toluen soluması da üst solunum yolları ve gözlerin tahriş olmasına, hassas bir boğaz yapısına, baş dönmesi ve baş ağrısına neden olmaktadır. İnsanlarda yapılan deneyler, toluen veya toluen içeren çözücü karışımları soluyan hamile kadınların çocuklarında merkezi sinir sisteminde fonksiyon ve davranış bozukluğu ile kafatası ve iskelet sisteminde küçük anormallikler şeklinde gelişime etkiler belirlenmiştir.

Ayrıca toluen solunumu ile doğal yollardan düşük yapma oranındaki artışla bir ilişki üremeye olan etkilerinde dikkate değer bulunmaktadır. Yine de; bu çalışmalar bir çok içiçe girmiş değişkene bağlı olduğundan kesin sonuçlar içermemektedir. EPA tolueni insanlar için kanserojen etki bakımından sınıflandırılmamış olarak Gurup D kategorisine almıştır.

Kullanım alanları:

- Toluenin en yaygın kullanımı oktan değerlerini arttırmak için benzine karıştırılmasıdır. Ayrıca boyama, kaplama, sentetik kokular, yapıştırıcılar, mürekkep ve temizleme ürünlerinde çözücü madde olarak kullanılan benzenin üretiminde toluen kullanılmaktadır (ATSDR, 1994).
- Bunun yanında naylon, plastik soda şişeleri ile poliüretan yapmak için polimer üretiminde ve ecza ürünleri, boyalar, kozmetik tırnak ürünleri ile organik kimyasalların sentezi için toluen kullanılmaktadır (ATSDR, 1994).

Kaynaklar ve muhtemel durumlar:

- Genel olarak evlerde kullanılan ürünlerden (boyalar, tinerler, yapıştırıcılar, sentetik kokular ve tırnak parlaticılar) ve sigara dumanından iç ortam havasında yüksek konsantrasyonlarda toluen ortaya çıkmaktadır. Fazla miktarda boya veya zambak solunması yüksek miktarda toluene ve aynı ölçüde çözücüye katılan diğer kimyasallara da maruz kalmayla sonuçlanabilmektedir (ATSDR, 1994).
- Özellikle çözücü madde olarak toluenin sıklıkla kullanıldığı baskı ve boyama gibi işlerde, çalışılan ortamda toluen ortaya çıkmaktadır (ATSDR, 1994).
- Dış ortam havasındaki toluenin başlıca kaynağı otomobil emisyonlarıdır. Bununla beraber toluen içeren endüstriyel ve ticari ürünlerin üretimi, kullanımı ve atılması esnasında da ortam havasına toluen salınmaktadır (ATSDR, 1994).
- Toluen değerleri, kırsal alanda $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kentsel alanda $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve iç ortam havasında $31.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir (ATSDR, 1994).

Kişilerin maruz kaldığı miktarın belirlenmesi:

Toluen ve alt ürünlerinin alınıp alınmadığı kan ve idrar testlerinde belirlenebilmektedir. İdrardaki metabolizma ürünleri toluene has değildirler ve testlerin toluen alımından itibaren 12 saat içerisinde yapılması gerekmektedir (ATSDR, 1994).

Sağlık etkileri:

Akut etkileri:

- Akut ve kronik alımlarda hem insanlar hem de hayvanlarda toluenin zehirli etkisi açısından başlıca hedef organ merkezi sinir sistemidir. Akut olarak düşük veya orta derecede toluen soluyan kişilerde merkezi sinir sistemi fonksiyon bozuklukları (genelde geri dönüşü mümkün) ve uyuşmalar gözlenmiştir; aşırı yorgunluk, uyuklama, baş ağrısı ve mide bulantısı şeklinde belirtiler gözlenmiştir (ATSDR, 1994).
- Akut toluen solunumlarında kardiyak aritmi belirlenmiştir (ATSDR, 1994).

- Bir kişi tolueinin alımından sonra merkezi sinir sistemindeki bir şiddetli depresyondan ölmüştür. Miyokardiyal yapıda daralma, karaciğerde şişme; akciğerlerde tıkanıklık ve kanama ile böbrekte tübüler nekroz da bildirilmiştir (ATSDR, 1994).
- Hayvanların akut olarak maruz kalmasında merkezi sinir sistemine etkilerinin yanında solunum enfeksiyonlarına dirençte azalma bildirilmiştir (ATSDR, 1994).
- Fare ve sıçanlarda yapılan testler ağız veya solunum yoluyla olan toluen alımlarında düşük zehirlenme ortaya koymuştur (ATSDR, 1994).

Kronik etkiler (kanserojen olmayan):

- Yüksek dozda toluene maruz kalanlarda merkezi sinir sistemi depresyonlarının ortaya çıktığı bildirilmiştir. Belirtiler uyuklama, ataksi (kasların koordinasyon bozukluğu), titreme, serebral atrofi, nistagmus (istemsiz göz hareketleri), uyuşukluk ile konuşma, işitme ve görmede bozukluktur. Mesleki açıdan etkilenen işçilerde nörolojik davranışta etkiler gözlenmiştir (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- Solunum yoluyla kronik olarak etkilenen hayvanlarda yapılan çalışmalarda da merkezi sinir sistemine etkiler gözlenmiştir (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- İnsanların kronik olarak toluen soluması, üst solunum yolları ve gözde tahriş, boğazda ağrı, baş dönmesi, baş ağrısı ile uyumada güçlüğü neden olmaktadır (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- Kronik olarak yüksek dozda toluen soluyan fare ve sıçanlarda burun ve solunum epitelleriyle akciğer lezyonlarında iltihap ve dejenerasyon gözlenmiştir (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- Kronik olarak solvent toluen buharına maruz kalan kişilerde az miktarda böbrek ve karaciğer etkileri bildirilmiştir. Ancak bu çalışmalarda muhtemel diğer solvenlerin de etkileri bulunmaktadır (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- Kemirgenlerdeki bazı solunum deneylerinde karaciğer, böbrekler ve akciğerlerde az miktarda etkilenme ve yüksek sıklıkta işitme kaybı belirlenmiştir (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- Toluen için referans konsantrasyon (RfC), insanlarda nörolojik etki ve kemirgenlerde burun epitellerinde dejenerasyon baz alındığında 0.4 mg/m^3 tür. Referans değer, yaşamları boyunca önemli miktarda kanserojen olmayan etkilere

maruz kalmayan insan topluluklarına (hassas alt guruplar dahil) sürekli bir solunum ile maruz kalınan tahmini bir değerdir. Direk risk miktarı değildir fakat potansiyel etkilerin ölçülmesi için bir referans noktasıdır. Referans değerden daha fazla miktarda maruz kalındığında önemli sağlık etkileri artmaktadır. Bu değer üzerindeki ömür boyu oluşan koşullar önemli sağlık etkilerinin mutlaka meydana geleceği anlamına gelmemektedir (EPA, 1999).

- EPA, referans konsatrasyonun temel alındığı çalışmalara orta düzeyde güvenmektedir, çünkü toluen için referans doz (RfD), kemirgenlerdeki karaciğer ve böbreklerdeki ağırlık değişim temel alınarak her kilogram vücut ağırlığı için günlük 0.2 mg'dır (mg/kg/gün) (EPA, 1999).
- EPA, referans dozun (RfD) temel alındığı çalışmalara yüksek düzeyde güvenmektedir, çünkü her bir 6 doz ve farklı parametreler kullanılarak yeterli miktarda hayvan/cinsiyet test edilmiştir. Bununla beraber, veri setine orta düzeyde güvenmektedir, çünkü altı aylık bir ağızdan yapılan çalışma ile desteklenmektedir fakat bu yöntemle bir verimlilik çalışması bulunmamaktadır, sonuç olarak referans doza orta derecede güvenmektedir (EPA, 1999).
- EPA, referans konsantrasyonun temel alındığı çalışmalara orta düzeyde güvenmektedir; çünkü nörolojik çalışmalar, zararlı olabilecek konsantrasyonda ortaya çıkan etkilerle, solunum yolu tahrişinin belirlendiği çalışmalarla düzgün bir şekilde bağlantılı olduğu küçük bir işçi gurubunda ileri derecede toluenin nörolojik etkilerinin olduğunu, hayvanlarda kayda değer bir sayıdaki çalışıldığını ve tüm önemli organlarda histopatoloji oluşturduğunu göstermektedir. Bununla beraber veri setine orta düzeyde güven duymaktadır; çünkü hayvanlar üzerinde bir çok kronik bakımdan laboratuvar çalışmasının bulunmasına rağmen insanlar açısından hem nörolojik ve hem de tahribatın olduğu son nokta için uzun süreli veriler bulunmamaktadır; sonuç olarak referans konsantrasyon orta düzeyde güvenlidir (EPA, 1999).

Üremeye/Gelişmeye etkileri

- Toluen veya karışık çözücü kullanıldığında maruz kalan hamile bayanların çocuklarında merkezi sinir sistemi bozuklukları, davranış kusurları, küçük kraniyofasiyal ve ekstremitte anomalileri ile geç gelişme gözlenmiştir. Başka bir çalışmada bebeklerde gelişme geriliği ve dysmorphism belirlenmiştir. Bununla

beraber bu çalışmalarda başka kimyasallara da maruz kalınmıştır (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).

- Toluen bağımlılarının çocuklarında geçici renal tübüler asidoz ortaya çıkmıştır (ATSDR, 1994).
- Ebeveynlerin alımı (annenin mesleki olarak toluene maruz kalmayıp babanın maruz kaldığı durumlarda) doğal düşük yapma oranını artırmaktadır, yine de bu gözlemler, çok sayıdaki iç içe girmiş değişkenin olduğu az sayıdaki durumlar nedeniyle toluene atfedilememektedir. Mesleki açıdan maruz kalan kadınlar arasında doğal düşüklüklerde bir artış oranı belirlenmiştir (ATSDR, 1994).
- Kemirgenlerde yapılan çeşitli çalışmalar göstermiştir ki, toluen gelişme açısından toksik olup üreme açısından değildir (ATSDR, 1994).

Kanser riski

- İki epidemiyolojik çalışma, solunum yoluyla toluen alımına bağlı olarak kanser riskinde istatistiki olarak önemli bir artış olmadığını belirlemiştir. Bununla beraber bu çalışmalar çalışılan polülasyonun boyutu ve geçmiş gözlem bilgilerinin olmamasına bağlı olarak sınırlı özelliktedir (ATSDR, 1994).
- Kemirgenlerin kronik olarak soluması, tedavi ile ilgili neoplastik lezyonlarda artan bir oran ortaya koymamıştır (ATSDR, 1994), (EPA, 1999).
- EPA tolueni D gurubu, insan için kanserojen olarak sınıflandırılmayan sınıfında belirlemiştir (EPA, 1999).

Fiziksel özellikleri:

- Toluenin kimyasal formülü $C_6H_5CH_3$ ve molekül ağırlığı 92.15 g/mol'dür (ATSDR, 1994), (EPA, 1986).
- Toluen renksiz, yanıcı ve suda bir miktar çözünen bir sıvı olarak nitelendirilir (ATSDR, 1994), (Budavari, 1989).
- Toluenin tatlı ve keskin bir kokusu olup koku eşik değeri 2.9 ppm'dir (ATSDR, 1994), (Amoore and Hautala, 1983).
- Toluenin buhar basıncı 25 °C'de 28.4 mm Hg'dır ve 2.69 log K_{ow} değerine sahiptir (ATSDR, 1994).

2.3.3 Etilbenzen

Etilbenzen genel olarak stiren üretiminde kullanılmaktadır. İnsanların etilbenzenden kısa süreli etkilenmeleri boğaz tahrişi, göğüs ağrıları, gözlerde tahriş ve uyuşukluk gibi nörolojik etkilere neden olmaktadır. İnsanların etilbenzene uzun süreli maruz kalması kandaki etkileri dolayısıyla karışık sonuçlar ortaya koymuştur. Hayvanlarda yapılan çalışmalarda etilbenzenin kronik olarak solunmasıyla kanda, karaciğerde ve böbreklerde etkilerler raporlanmıştır. İnsanlarda etilbenzenin kanserojen etkisi üzerine çok sınırlı bilgiler bulunmaktadır. Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) tarafından yapılan bir çalışmada etilbenzenin solunumla alınması durumunda, sıçanlarda böbrek ve testis tümörlerinde, farelerde akciğer ve karaciğer tümörlerinde artan bir oran bulunmuştur. EPA etilbenzeni D gurubu, yani insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmamış kategorisine dahil etmiştir.

Kullanım alanları:

- Etilbenzen başlıca stiren üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca çözücü madde olarak kullanılmakta, asfalt, naftalin ve akaryakıtların bir bileşeni olarak kullanılmaktadır (ATSDR, 1999).

Kaynaklar ve muhtemel durumlar:

- Yapılan bir çalışmada kentsel ortam havasında 0.62 ppb ortalama konsantrasyonda etilbenzen belirlenmiştir. Yarı kentsel havadaki ortalama 0.62 ppb dolayında olurken, kırsal bölgelerin havasındaki ortalama değer 0.13 ppb olarak ölçülmüştür (ATSDR, 1999).
- İç ortam havasında ortalama olarak yaklaşık 1 ppb konsantrasyonunda etilbenzen belirlenmiştir. Temizlik veya boya ürünleri gibi ev tüketim malzemelerinin kullanımına bağlı olarak iç ortam havası seviyeleri çevre havadakilerden daha fazla olarak seyretmektedir (ATSDR, 1999).

- Diğer kimyasalları üreten, benzin veya yağ kullanan işçiler ile sprey boya ve yapıştırma işlemi yapanlar da dahil olmak üzere ilgili konulardaki fabrikalarda çalışanlar mesleki olarak etilbenzene maruz kalınmaktadır (ATSDR, 1999).
- Tüketim ürünleri, benzin, pestisitler, çözücüler dçşeme yapıştırıcıları, vernik, boya tütün ürünleri kullanımında etilbenzene maruz kalınan durumlar ortaya çıkmaktadır (ATSDR, 1999).

Kişilerin maruz kaldığı miktarın belirlenmesi:

Laboratuar testleri üredeki kalıntı maddelerin ölçümüyle maruz kalınan etilbenzen miktarını belirleyebilmektedir (ATSDR, 1999).

Sağlık etkileri:

Akut etkileri:

- Etilbenzenin solunum yoluyla akut olarak alınması durumunda boğazda tahriş ve göğüste sıkışma gibi solunum yolu etkileri, gözlerde tahriş ile baş dönmesi gibi nörolojik etkiler belirlenmiştir (ATSDR, 1999).
- Hayvanlarda yapılan çalışmalar etilbenzenin akut olarak solunum ile alınması durumunda merkezi sinir sisteminde zehirlenme, akciğerde etkilenme ile karaciğer böbrek ve gözlerde etkilenme olduğunu göstermiştir (ATSDR, 1999).
- Kemirgenlerin akut olarak maruz kalmasını içeren testler solunum veya ağız yoluyla alımdan etilbenzenin orta derecede zehirli olduğunu göstermiştir (ATSDR, 1999).

Kronik etkiler (kanserojen olmayan):

- İnsanların solunum yoluyla etilbenzene kronik olarak maruz kalmaları kan üzerindeki etkisi ile bağlantılı olarak karışık sonuçlar göstermiştir. Meslekleri itibariyle etilbenzene maruz kalan işçilerle yapılan bir çalışmada kan üzerine etkiler belirlenirken, bir başka çalışmada kan üzerine önemli hiçbir etki belirlenmemiştir (ATSDR, 1999).

- Etilbenzene mesleki olarak maruz kalan insanlardaki 20 yıl süreli bir çalışma karaciğerde zehirlenme olmadığını belirlemiştir (ATSDR, 1999).
- Hayvanlarda yapılan çalışmalar kronik olarak etilbenzene maruz kalınması durumunda kanda, karaciğerde ve böbrekelerde etkisi olduğunu göstermiştir (ATSDR, 1999), (HSDB, 1993).
- Kemirgen ve tavşanlardaki oluşan zehirlenmeye bağlı olarak etilbenzen için RfC 1 mg/m³'tür. Fakat RfC üzerindeki seviyelerde ömür boyu maruz kalınması önemli bir sağlık etkisine seber olacağı anlamına gelmemektedir (EPA, 1999).
- EPA RfC'nin baz alındığı çalışmalara ve veritabanına düşük seviyede güven duymakta ve dolayısıyla RfC değerine de düşük seviyede güven duymaktadır (EPA, 1999).
- Kemirgenlerde yapıla çalışmalar baz alınarak etilbenzen için RfD 0.1 mg/kg/gün vücut ağırlığıdır (EPA, 1999).
- EPA RfD'nin baz alındığı çalışmalara ve veritabanına düşük seviyede güven duymakta ve dolayısıyla RfD değerine de düşük seviyede güven duymaktadır (EPA, 1999).

Üremeye/Gelişmeye etkileri

- Etilbenzenin insanlarda üremeye ve gelişmeye etkisi üzerine bir bilgi yoktur (ATSDR, 1999).
- Hayvanlarda yapılan yapılan çalışmalar solunum yoluyla etilbenzene maruz kalan hayvanlarda fetüs oluşumunda olumsuz etkiler, iskelet gelişiminde gecikme ve ekstra kaburga oluşmasında artış gibi gelişme etkilerin olduğunu göstermiştir (ATSDR, 1999), (HSDB, 1993), (EPA, 1999).

Kanser riski

- 10 yıllık bir süre için etilbenzene maruz kalan insanlardaki kanser durumunu gösteren tek çalışmada hiçbir tümör belirlenmemiştir. Yine de bu çalışmadan kesin sonuçlar elde edilememektedir çünkü maruz kalınan süre açıklanmamış ve insanlar için uzun süreli tümörlerin belirlenmesinde 10 yıl yetersiz kalmaktadır (ATSDR, 1999).

- NTP tarafından yapılan bir çalışmada solunum yoluyla etilbenzene maruz kalmak erkek kemirgenlerde böbrek ve testis kanserinde artış ile dişi kemirgenlerde böbrek tümörlerinde, erkek farelerde akciğer tümörlerinde, dişi farelerde karaciğer tümörlerinde belirgin bir artış ile sonuçlandığı gözlenmiştir (NTP, 1999).
- EPA etilbenzeni D gurubu, insan için kanserojen olarak sınıflandırılmayan sınıfında belirlemiştir (EPA, 1999).

Fiziksel özellikleri:

- Etilbenzen benzin gibi kokusu olan renksiz bir sıvı olarak nitelendirilir (ATSDR, 1999).
- Etilbenzen için koku eşik değeri 2,3 ppm'dir (Amoore and Hautala, 1983).
- Etilbenzen in kimyasal formülü C_8H_{10} ve molekül ağırlığı 106.16 g/mol'dür (ATSDR, 1999).
- Etilbenzen in buhar basıncı 25 °C'de 9.53 mm Hg'dır ve 3.13 log K_{ow} değerine sahiptir (ATSDR, 1999).

2.3.4 Ksilenler

Ticari veya karışık ksilenler genelde yaklaşık olarak % 40-65 m-ksilen ile %20 ye kadar o-ksilen ile p-ksilen ve etilbenzen içerir. Ksilenler endüstriyel kaynaklardan çıkan salınımlardan, oto egzozundan ve çözücü maddeler olarak direk kullanılmasından oluşan buharlaşma ile atmosfere salınmaktadırlar. İnsanların karışık ksilenlere kısa süreli maruz kalması göz, burun ve boğazda tahriş, midede gastrolojik etkiler, gözde yanma ve nörolojik etkiler olarak görülmektedir. İnsanların karışık ksilenlere uzun süreli maruz kalması başlıca baş ağrısı, baş dönmesi, bitkinlik, titreme ile iletişim, solunum, kardiyovasküler bozukluk gibi merkezi sinir sistemi etkilerine neden olmakta, ayrıca böbrekler üzerinde etkisi olduğu bildirilmektedir. EPA ksilenleri D grubu, yani insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmamış kategorisine dahil etmiştir.

Kullanım alanları:

- Karışık ksilenler etilbenzen üretiminde, boya ve kaplama gibi ürünlerde çözücü madde olarak kullanılmakta ve benzine karıştırılmaktadır (ATSDR, 1995).

Kaynaklar ve muhtemel durumlar:

- Karışık ksilenler çevreye baştanbasa dağılmaktadır; havada, yağmur suyunda, toprakta, akarsularda, çökeltilerde, içme suyunda ve su organizmalarında belirlenmişlerdir (ATSDR, 1995).
- Ksilenler endüstriyel kaynaklardan, otomobil egzozlarından ve çözücü madde olarak kullanımından meydana gelen buharlaşmalardan atmosfere karışmaktadır (ATSDR, 1995).
- ABD'deki ortam havasındaki karışık ksilen konsantrasyonları kentsel alanlarda 0.002-0.38 mg/m³'tür (ATSDR, 1995).
- Ayrıca karışık ksilenler iç ortam havasında da belirlenmektedir. Ksilenler senterik maddeler ve boyalar gibi ev ürünlerinde yaygın olarak

kullanılmaktadır. 0.010-0.047 mg/m³ aralığındaki bir m- ve p-ksilen konsantrasyonu belirlenmiştir (ATSDR, 1995).

- İçme suyundaki karışık ksilen seviyesi 2 µg/L ortalama olmak üzere 0.2-9.9 µg/L aralığında belirlenmiştir (ATSDR, 1995).
- Karışık ksilenlerin endüstriyel çözücü olarak üretildiği ve kullanıldığı yerlerde mesleki olarak ksilenlere maruz kalındığı durumlar ortaya çıkmaktadır (ATSDR, 1995).
- Ksilen alımları üç izomerin her biri olabildiği gibi karışımı şeklinde de olabilmektedir (ATSDR, 1995).

Kişilerin maruz kaldığı miktarın belirlenmesi:

Maruz kalan karışık ksilenler, üredeki karışık ksilen ürünü kalıntılarının ölçülmesi ya da kandaki veya solunan havadaki ksilen seviyesinin ölçülmesiyle belirlenmektedir (ATSDR, 1995).

Sağlık etkileri:

Akut etkileri:

- İnsanlarda ve hayvanlardan elde edilen veriler tüm ksilen izomerlerinin veya ksilen karışımlarının benzer etkilere gösterdiğini göstermiştir, bununla beraber spesifik izomerler bu etkilerin oluşmasında eşit miktarda etken olmamaktadır (ATSDR, 1995).
- İnsanlarda karışık ksilenlerin akut olarak alınması nefes darlığı ile boğaz ve burun tahrişi; mide bulantısı, kusma ve mide rahatsızlıkları gibi gastrointestinal etkilerle; kısa süreli göz tahrişi; kısa süreli hafıza kaybı, orantısız tepki verme süresi, sayısal kabiliyette performans düşüklüğü vücut dengesinde bozukluk gibi nörolojik etkilerle ilişkilendirilmektedir (ATSDR, 1995), (HSDB, 1993).
- İnsanlarda akut olarak deriden karışık ksilen alınması geçici olarak deride tahriş, kuruluk ve incelmeyle sonuçlanmıştır (ATSDR, 1995), (HSDB, 1993).
- Karışık ksilenlerin ve toluenin akut olarak solunum yoluyla alınması insanlarda ve hayvanlarda nörolojik ve solunum yolunda etkilerle sonuçlanmıştır (ATSDR, 1995).

- Karışık ksilenlere akut olarak maruz kalan hayvanlarda yapılan çalışmalardan solunum, kardiyovasküler, merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrek etkileri belirlenmiştir (ATSDR, 1995).
- Kemirgen ve farelerdeki akut hayvan testleri solunumla karışık ksilen alımında düşük ila orta zehirlilik ve ağız yoluyla alımda ise orta zehirlilik göstermiştir (Amoore and Hautala, 1983), (RTECS, 1993).

Kronik etkiler (kanserojen olmayan):

- İnsanların karışık ksilenlere kronik olarak maruz kalması mesleki durumlarda da görüleceği gibi, başağrısı, baş dönmesi, bitkinlik, titreme, iletişim bozukluğu, isteksizlik, kısa süreli hafıza bozuklukları ve konsantrasyon yetersizliği gibi belli başlı nörolojik etkilere sebep olmaktadır. Solunum yetmezliği, zayıf akciğer fonksiyonu, artab kalp çarpıntısı, kuvvetli göğüs ağrısı, anormal EKG ve böbrekler üzerine muhtemel etkiler belirlenmiştir (ATSDR, 1995), (Calabrese and Kenyon, 1991).
- Hayvan çalışmalarında karışık ksilenlerin ağız yoluyla alımı böbrek üzerinde etkili, solunum ve ağız yoluyla alınması ise karaciğer ve merkezi sinir sistemi üzerinde etkili olduğu görülmesine rağmen, kronik etkileri tam olarak test edilmemiştir (ATSDR, 1995)
- Karışık ksilenler için RfD her kg vücut ağırlığı için 2 mg/kg/gün'dür (EPA, 1999), (EPA, 1997).
- EPA RfD hakkındaki çalışmalara ve veritabanına orta düzeyde güven duymakta, dolayısıyla RfD değerine orta düzeyde güven duymaktadır (EPA, 1999).
- EPA karışık ksilenler ve izomerleri için RfC yayınlamamıştır (EPA, 1999).
- ATSDR karışık ksilenler için solunum ile minimum risk seviyesi olarak 0.4 mg/m³ hesaplamıştır (ATSDR, 1995).

Üremeye/Gelişmeye etkileri

- Karışık ksilenleri de içeren organik çözücülere maruz kalan ve gelişmeye etkilerini içeren insanlarla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yine de bu çalışmalarla ilgili kesin sonuçlar yoktur, çünkü bunlar birçok kimyasala maruz kalmayı içeren çalışmalardır (ATSDR, 1995).

- Karışık ksilenlerin fetüsteki iskelet gelişiminde azalma, gelişmede gecikme gibi etkileri olduğu görülmüştür. Bazı çalışmalarda anneye yönelik zehirli etkiler de gözlenmiştir (ATSDR, 1995), (HSDB, 1993)

Kanser riski

- Karışık ksilenlerin insanlar üzerinde kanserojenik etkisi hakkında bir bilgi bulunmamaktadır (ATSDR, 1995).
- Midelerine karışık ksilen konularak maruz bırakılan kemirgen veya farelerde artan bir tümör oranı belirlenmiştir (ATSDR, 1995), (HSDB, 1993), (EPA, 1999).
- EPA ksileni D gurubu, insan için kanserojen olarak sınıflandırılmayan sınıfında belirlemiştir (EPA, 1999).

Fiziksel özellikleri:

- m-, o- ve p-ksilenler ksilenin üç izomeri olup; ticari veya karışık ksilenler genelde yaklaşık olarak % 40-65 m-ksilen ile %20 ye kadar o-ksilen ile p-ksilen ve etilbenzen içerir (ATSDR, 1995).
- Karışık ksilenler suda kısmen çözünebilen renksiz sıvılardır ve tatlı bir kokuları vardır (ATSDR, 1995).
- m-ksilen için koku eşik değeri 1.1 ppm'dir (Amoore and Hautala, 1983).
- Ksileninin kimyasal formülü C_8H_{10} ve molekül ağırlığı 106.16 g/mol'dür (ATSDR, 1995).
- Ksilenin buhar basıncı 21 °C'de 6.72 mm Hg'dır ve 3.123.20 log K_{ow} değerine sahiptir (ATSDR, 1995).

3. METOD

3.1 Numune Alma Noktaları

GYTE Muallimköy Yerleşkesi, Dilovası (Kocaeli) ilçesi'nin güneybatısında, Muallim Köy'ün güneydoğusunda yer almaktadır. Bulunduğu bölge itibarıyla bu yerleşim alanları birçok sanayi kuruluşu ile komşu ve İstanbul'u Anadolu'ya bağlayan ulaşım ağını (Demiryolu, D100, TEM) barındırmaktadır. Bölgenin yerleşim alanlarında yaşayan insanlar sanayi kuruluşları ve ulaşım ağlarındaki faaliyetler sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz emisyonlarından yakın derecede etkilenmektedirler.

Yerleşkenin güneydoğusunda bulunan Diliskelesi'nde yaklaşık 80 adetten fazla sanayi kuruluşu bulunmakta, kuzeyindeki TEM otoyolunu E-5 karayolundan ayıran alanda ise yaklaşık 40 adet sanayi kuruluşu faaliyet göstermekte olup bölgedeki toplam sanayi kuruluşunun sayısı 230'un üzerinde bulunmaktadır. Bunlarla hemen hemen iç içe durumdaki yerleşim alanları ise yaklaşık 35000 kişi tarafından ikamet alanı olarak kullanılmakta, gündüz saatlerinde ise bu rakamın 50000 kişinin üzerine çıktığı bilinmektedir.

Bu çalışmada GYTE Muallimköy yerleşkesinde ve Dilovası yerleşim alanındaki mevcut hava kalitesinin durumunu ortaya koymak üzere yaz aylarındaki BTEX miktarları araştırılmaktadır. Yapılan bu çalışmanın UOB bakımından hava kalitesine yönelik önemli bulgular elde edilmesine ve gelecekte atılabilecek adımların belirlenmesine yardımcı olması beklenmektedir.

Ölçüm alanlarının Dilovası bölgesindeki yerleri ve birbirlerine olan konumları Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1: Dilovası ve Ölçüm Alanlarının Uydudan Görünümü.

Numunelerin alındığı noktalardan ilki olan GYTE Muallimköy yerleşkesinin ($40^{\circ} 47' 23''$ Kuzey, $29^{\circ} 30' 28''$ Doğu) denizden yüksekliği 115 m, denizden uzaklığı doğrusal olarak yaklaşık 1295 m'dir. Kuzeyinden doğu istikametine doğru TEM otoyolu geçmekte, batısında Muallimköy, doğusunda kırsal alan ve bunu

takiben Dilovası ilçe merkezi, güneyinde ise denize kadar uzanan kırsal alanda 2 adet küçük yerleşim alanı ve kıyıya paralel demiryolu bulunmaktadır.

Diğer numune alma noktası olan Dilovası Belediye binasının ($40^{\circ} 47'07''$ Kuzey, $29^{\circ} 32' 27''$ Doğu) ise denizden yüksekliği 52 m, denizden uzaklığı doğrusal olarak yaklaşık 1685 m'dir. Etrafı tamamen kentsel yapılarla çevrilidir. Kuzey ve doğusu yerleşim alanları ağırlıklı olup takiben kırsal alanlar bulunmaktadır. Güney ve batısında ise yerleşim alanlarını takiben D-100 karayolu, sanayi tesisleri, TEM otoyolu, demiryolu ve Diliskelesi bulunmaktadır.

3.2 Numune Alma Stratejisi

Ortamdaki uçucu organiklerin ölçümünde hem numunenin toplanmasında hem de analizinde farklı yöntemler seçilebilir. Bunlardan son yıllarda en yaygın olarak kullanılan yöntem ısı desorpsiyon ile adsorbent üzerinde toplanan uçucu organiklerin GC sisteminde uygun bir detektör ile ölçülmesi şeklindedir. Uzun ve kimyasal madde kullanımı fazla olan ekstraksiyon yöntemine göre bu yöntem çok daha kısa sürede ve daha düşük bir maliyetle gerçekleştirilmektedir. Yöntemin en büyük dezavantajı ise ölçüm sırasında meydana gelebilecek herhangi bir hata sonucu numunenin kaybedilmesidir. Ancak sağladığı kolaylık, maddi ve zaman tasarrufu düşünülerek ısı desorpsiyon yöntemi seçilmiş ve numuneyi kaybetme riski çoklu numune olarak minimize edilmiştir.

Numunelerin alınması ve analizinden EPA'nın TO-17 nolu "Ortam Havasındaki Uçucu Organiklerin, Tutucu Tüpler ve Aktif Örneklem Yöntemiyle Belirlenmesi" standart metodu temel alınmıştır.

Numuneler hem aktif hem de pasif yöntemlerle alınmaktadır. Kullanılan yöntemlerin kendi içinde avantaj ve dezavantajları vardır.

Aktif örneklemenin;

- Herhangi bir zamandaki konsantrasyonun belirlenebilmesi,
- Çoklu adsorbent kullanılabilmesi,
- Konuma bağlı değişim rahatlıkla belirlenebilmesi,
- Farklı zamanlarda alınan numunelerle zaman içerisindeki değişikliklerin net bir şekilde elde edilmesi gibi avantajları vardır.

Bunun yanında aktif örneklemenin;

- Daha fazla iş gücü ve maliyet gerektirmesi,
- Kısa periyotlardaki ani değişimlerden etkilenmesi,
- Numune alınacak zamanın belirlenmesinde ve bu zamanın temsil niteliğinin belirlenmesinde zorluk çekilmesi gibi dezavantajları vardır.

Pasif örneklemenin;

- Daha az iş gücü ve maliyet gerektirmesi,
- Belirli periyottaki toplam miktarın belirlenebilmesi,
- Zaman içerisindeki değişimden etkilenmemesi gibi avantajları vardır.

Pasif örneklemenin;

- Zamansal çözünürlüğün belirlenememesi,
- Çoklu adsorbent kullanılamaması,
- Uçucuyu tutma kapasitesi zamanla dolması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Yapılan denemelerde pasif numunelerin 2 haftalık sürelerde alınması uygun görülmüştür. Numunelerin alınma zamanları şu şekildedir:

- 04-18 Mayıs 2007
- 01-15 Haziran 2007
- 15-29 Haziran 2007
- 29 Haziran-13 Temmuz 2007
- 13-27 Temmuz 2007

Ölçüm alanlarından pasif örneklemelemler bağılı olarak aşağıdaki tarih ve hacimlerde aktif örneklemelemler alınmıştır:

- 18.05.2007 (1 ve 4 litre)
- 25.05.2007 (1 ve 4 litre)
- 01.06.2007 (1 ve 4 litre)
- 15.06.2007 (1 ve 2 litre)
- 29.06.2007 (1 ve 2 litre)
- 13.07.2007 (2 adet 1 litre)
- 27.07.2007 (2 adet 1 litre)

Bu tarihlerdeki aktif örneklemler GYTE noktasından saat 10:00 ile 11:00 arasında, DLV noktasından ise saat yaklaşık 11:30-12:30 arasında alınmıştır.

Saatlik aktif örneklemler ise aşağıdaki tarih ve saat aralıklarında alınmıştır:

29.06.2007

- 08:40-09:40
- 09:55-10:55
- 14:00-15:00
- 16:00-17:00
- 18:00-19:00

02.07.2007

- 09:00-10:00
- 11:00-12:00
- 13:00-14:00
- 15:00-16:00
- 17:00-18:00
- 19:00-20:00

3.3 Numune Alma ve Analiz Yöntemi

3.3.1 Tüplerin Şartlandırılması

Adsorpsiyon tüpleri, ilk kullanımdan önce veya daha önce kullanılıp kullanılmadığı konusunda bir bilgi olmaması durumunda Thermal Desorber (TD) ile yüksek sıcaklıklarda şartlandırılarak içerdiği tutucu maddenin herhangi bir uçucuyu içermediğine emin olunmaktadır. Kullanılan adsorbentin tutma kuvveti ve sıcaklığa toleransına bağlı olarak farklı şartlandırma sıcaklıkları uygulanmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan Tenaks tüpleri büyük çoğunlukla ilk kez kullanıldıklarından 2 saat 320 °C, 30 dakika 335 °C sıcaklıkta toplam “iki buçuk saat” şartlandırmaya tabi tutulmuştur. Şartlandırmadaki bu değerler metottan ve tüplerin üreticisi firmanın (Markes) kılavuzlarından alınan değerlerden optimize edilen sonuçtur.

Çizelge 3.1: Tüplerin şartlandırılma aşamaları

Aşamalar	Taşıyıcı gaz	Akış hızı	Uygulanan sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)
1. Aşama	Helyum	50 ml/dak	320	120
2. Aşama	Helyum	50 ml/dak	335	30
				Toplam: 150

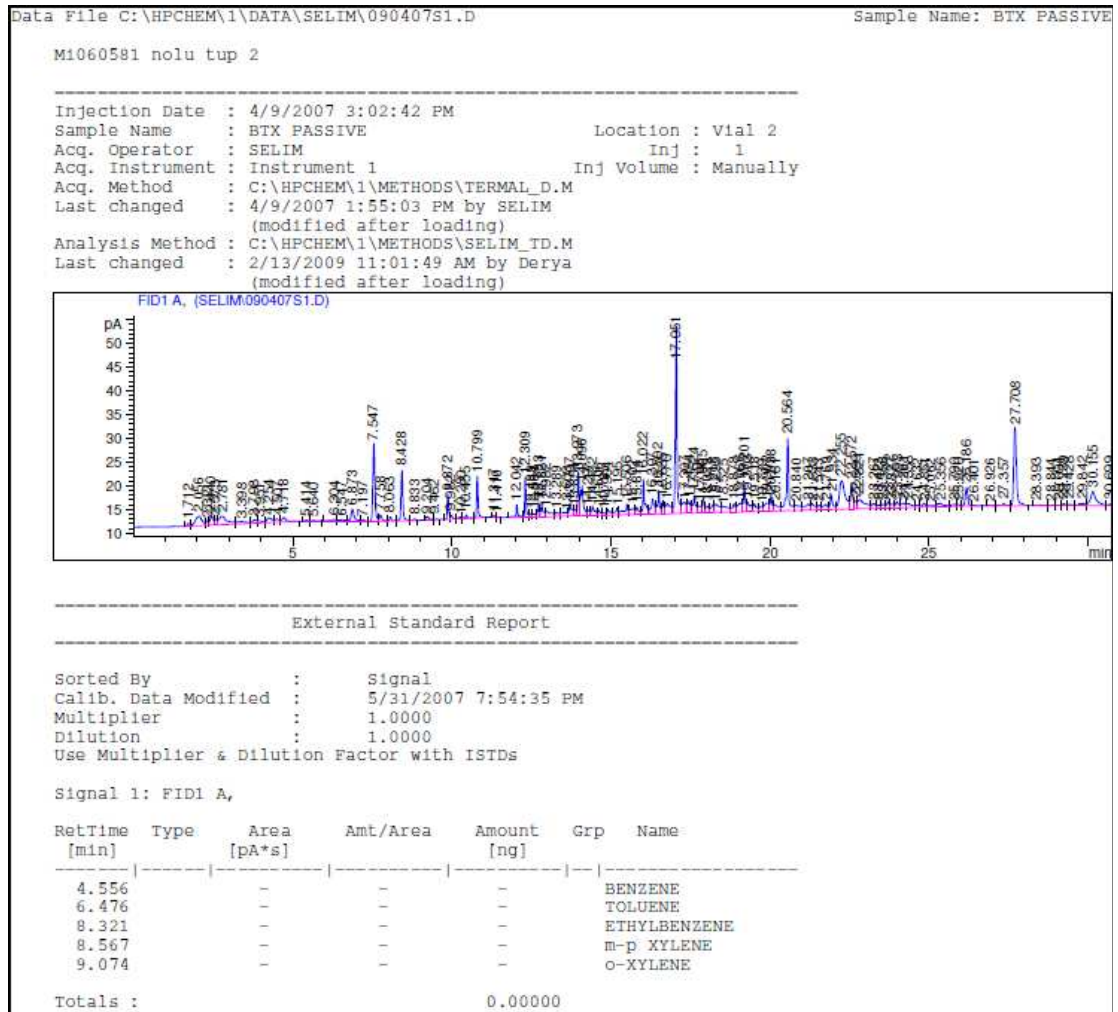
Şartlandırılan tüpler hiç bekletilmeden contalı kapakları ile kapatılmış, alüminyum folyo ile sarılıp ağızları kapatılabilen ve hava geçişine büyük oranda izin vermeyen plastik ambalajlara konup buzdolabı şartlarında saklanmıştır.

Yeniden kullanım:

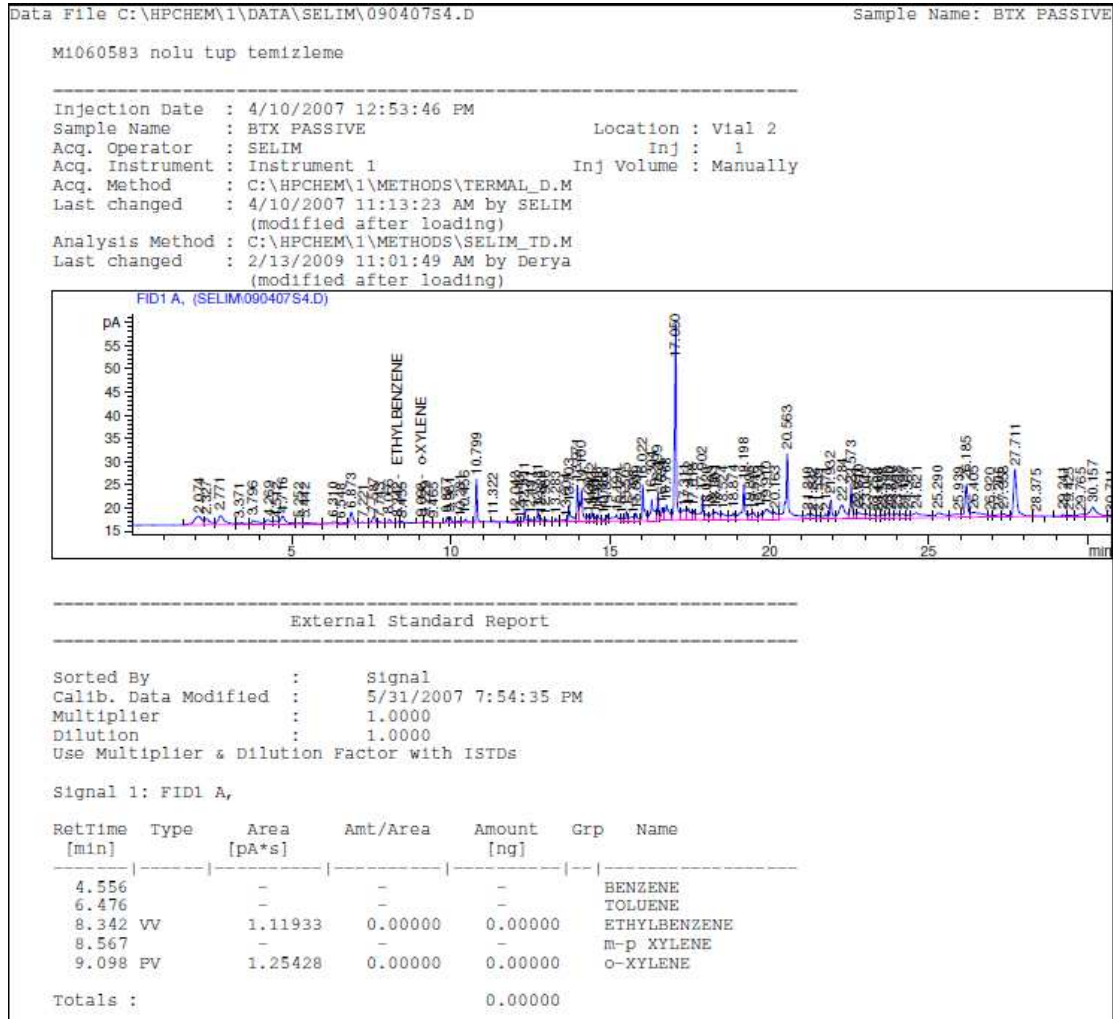
Numune alınan tüpler analiz edildikten sonra teorik olarak tekrar kullanılmaya hazır olmaktadır. Buna rağmen bazı tüpler için analiz metodu tekrar çalıştırılarak bu

varsayım kontrol edilmiş ve doğrulanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, Tenaks tüpleri için 10 dakika 300 °C sıcaklıkta yapılan desorpsiyon işleminin tüpün uçucular bakımından temizlenerek tekrar kullanılmaya hazır olduğu belirlenmiştir.

Aşağıdaki Şekil 3.2’de MI060581 nolu tüp ile Şekil 3.3’de MI060583 nolu tüp analiz edildikten sonra metodun tekrar çalıştırılmasından elde edilen sonuç raporları görülmektedir.



Şekil 3.2: MI060581 nolu tüp için metodun tekrar çalıştırılması sonucu elde edilen kromatogram



Şekil 3.3: MI060583 nolu tüp için metodun tekrar çalıştırılması sonucu elde edilen kromotogram.

3.3.2 Kalibrasyon

Numune alınan adsorpsiyon tüplerinde tutulan UOBler TD cihazında termal desorpsiyon ile GC-FID detektörünün valfına enjekte edilmeden önce bilinen miktarlardaki BTEX kalibrasyon düzeneği kullanılarak tüplere enjekte edilmiş ve sistem kalibre edilmiştir.

Bilinen miktarlardaki konsantrasyonları elde etmek için 2000 µg/mL konsantrasyonundaki BTEX standart çözeltisi kullanılmıştır. Söz konusu standart kalibrasyon kiti bir metanol çözeltisidir. Bu çözeltiden alınan belirli hacimdeki çözelti metanol ile istenilen konsantrasyonu elde etmek için gerekli hacimlere tamamlanmıştır. Bu yöntemle 0.05; 0.1; 0.5; 1; 10 ve 50 mg/L konsantrasyonlarındaki standartlar hazırlanmış ve bunların her birinden ikişer defa 2 µL enjekte edilmiştir. Sonuç olarak 0.1; 0.2; 1; 2; 20; 100 ng kütle miktarlarındaki BTEX ile cihaz kalibre edilmiştir.

$$2000 \mu\text{g/mL} = 2000 \text{ mg/L} = 2000 \text{ ppm olduğundan;}$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \text{ eşitliğinden yola çıkarak:}$$

200 ppm konsantrasyonda BTEX hazırlamak için, 50 µL standart kitten alınıp metanol ile 500 µL'ye tamamlanmıştır.

$$2000 \text{ ppm} \times V_1 = 200 \text{ ppm} \times 500 \mu\text{l} \Rightarrow V_1 = (200 \times 500) / 2000 \Rightarrow V_1 = 50 \mu\text{l} \text{ bulunmuştur.}$$

500 µl toplam hacim; elimizdeki klipslenebilen sızdırmaz tüplerin hacimlerine göre rahatça çalışılabilecek bir hacim olması nedeniyle seçilmiş ve 1 ppm konsantrasyona kadar kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra uçucularla çalıştığımız gerçeğinden yola çıkarak standart kitten alınacak hacimler çok azalacağından kayıplara neden olmamak ve toplam hacmin çok fazla olmasını önlemek için 200

ppm konsantrasyondaki standart seyreltilerek ve gerektiğinde toplam hacim bu aşamada arttırılarak standart hazırlanmaya devam edilmiştir.

Yapılan bu işlemlerde alınan, tamamlanan ve toplam hacimler ile konsantrasyonlardaki değişim aşağıdaki Çizelge 3.2’de görülmektedir.

Çizelge 3.2: Kalibrasyon kitlerinin hazırlanmasında kullanılan miktarlar

İlk konsantrasyon	Alınan hacim	Eklenen çözücü hacmi	Toplam hacim	Son konsantrasyon
2000 µg/mL	50 µL	450 µL	500 µL	200 µg/mL
2000 µg/mL	25 µL	975 µL	1000 µL	50 µg/mL
2000 µg/mL	10 µL	990 µL	1000 µL	20 µg/mL
2000 µg/mL	5 µL	995 µL	1000 µL	10 µg/mL
2000 µg/mL	2,5 µL	997,5 µL	1000 µL	5 µg/mL
200 µg/mL	5 µL	995 µL	1000 µL	1 µg/mL
200 µg/mL	2,5 µL	997,5 µL	1000 µL	0,5 µg/mL
200 µg/mL	2 µL	3998 µL	4000 µL	0,1 µg/mL
200 µg/mL	2 µL	9998 µL	10000 µL	0,05 µg/mL

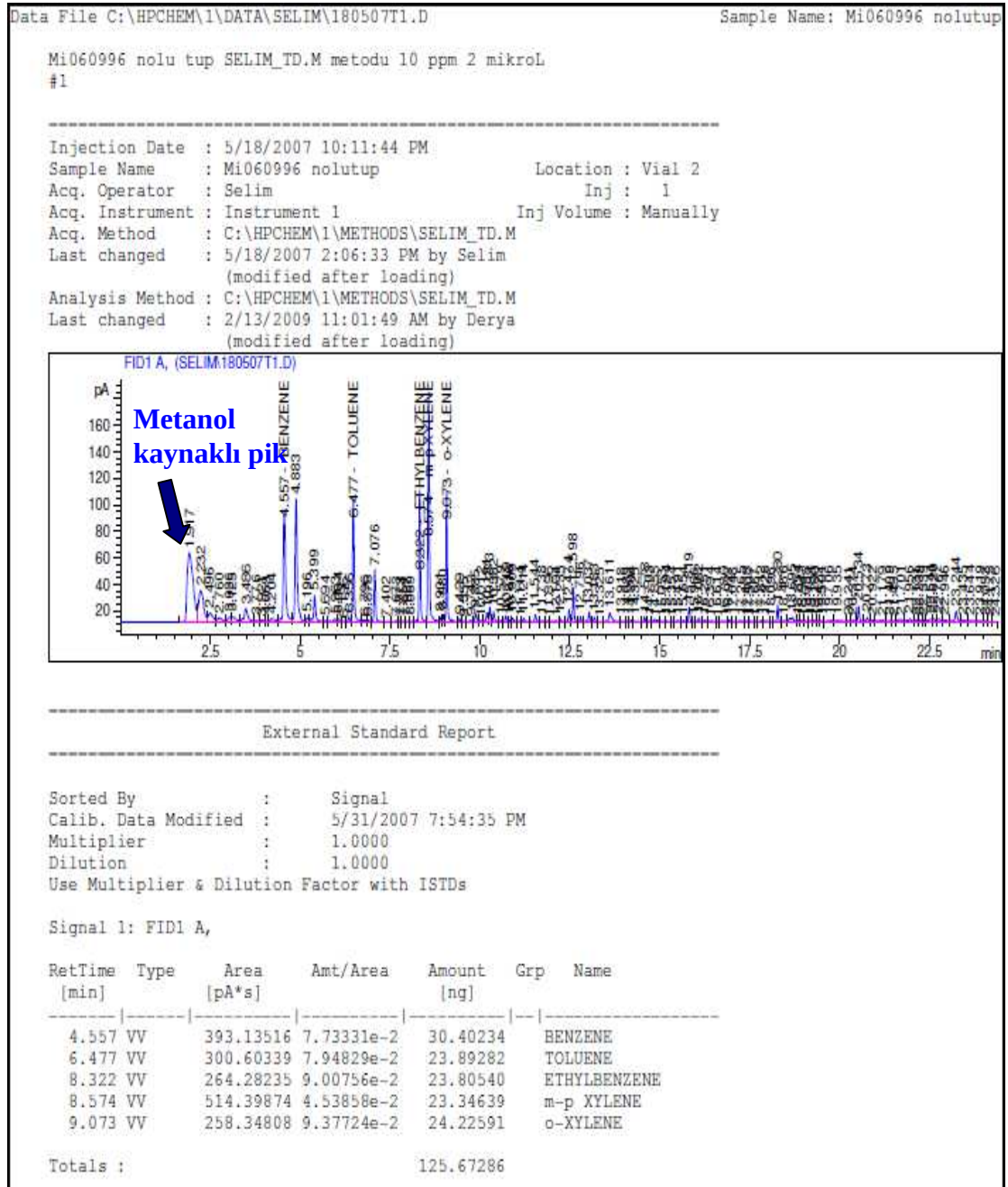
Hazırlanan bu standartların her birinden 2 µL’lik hacimler Tenaks TA tüpüne Şekil 3.4’deki düzenek kullanılarak enjekte edilmiş ve sistem çalıştırılmıştır.

Enjeksiyonu takiben çözücü olarak kullanılan metanolün bertaraf edilmesi için adsorbent tüplerden bir dakikalık süre için ~100 mL/dak akış hızında saf helyum gazı geçirilmiştir. Şekil 3.5’de görüleceği gibi metanol için oluşan pikler düşük konsantrasyonlarda görülebilmemesine rağmen çalışılan UOB piklerinden oldukça önce ortaya çıkmış fakat Şekil 3.6’da da görülebileceği gibi daha yüksek konsantrasyonlarda önemsiz bir konuma gelmiştir.

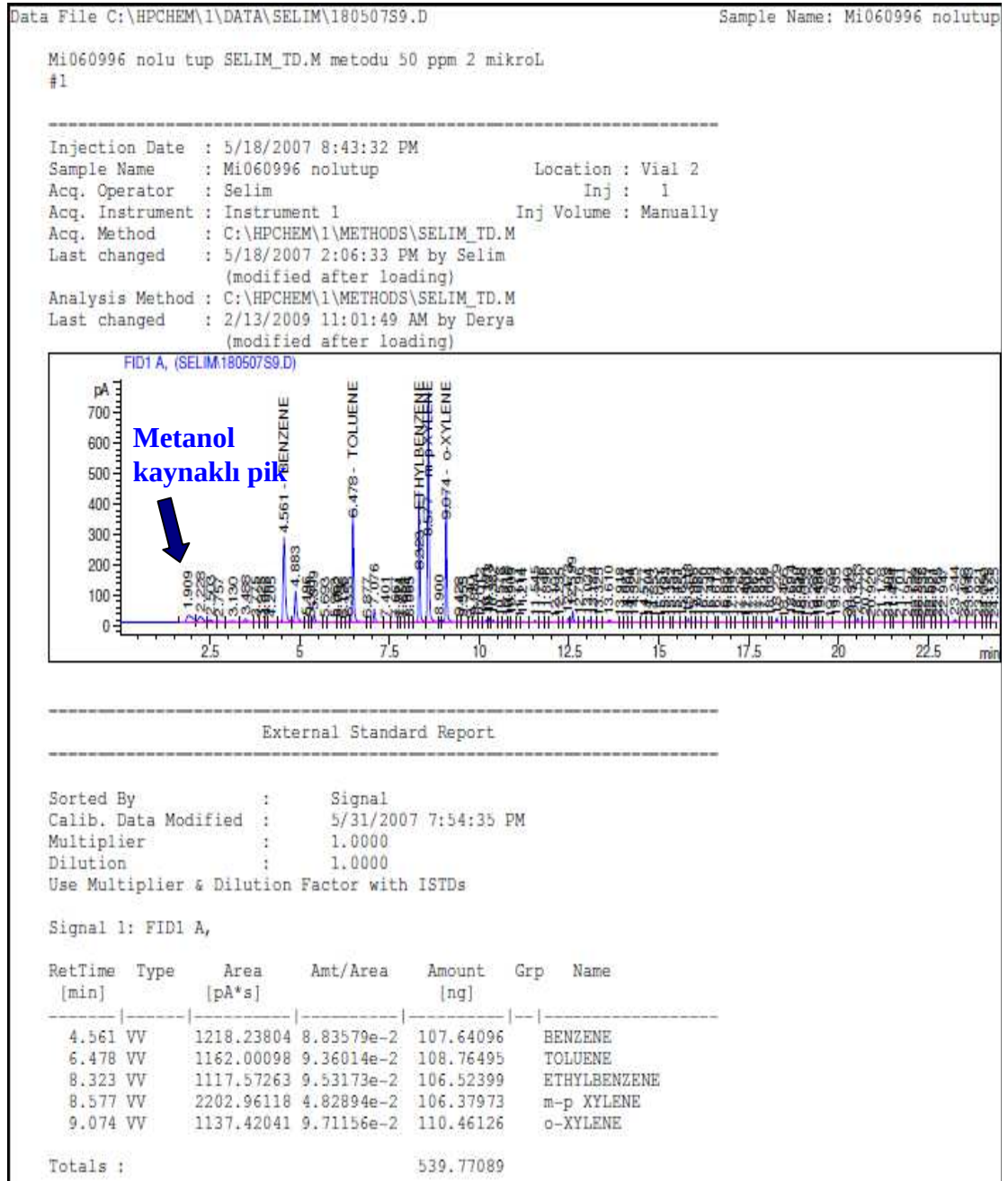


Şekil 3.4: Kalibrasyon için kullanılan enjeksiyon düzeneği

Her bir konsantrasyon için metot 2 defa çalıştırılmıştır. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da örnekleri görüldüğü gibi elde edilen grafiklerdeki pikler BTEX'i oluşturan her bir UOB için detektör tarafından tutulma zamanına (retention time) göre tanıtılmış ve aşağıdaki şekilde sisteme verilen numunelerin kütlece miktarları girilerek kalibrasyon tablosu elde edilmiştir.



Şekil 3.5: 10 ppm konsantrasyondaki standarda ait kromotogram



Şekil 3.6: 10 ppm konsantrasyondaki standarda ait kromotogram

Kalibrasyon işleminde kütleler baz alınmıştır. Böylece alınacak numunelerden belirlenecek kütleler istenilen konsantrasyona çevrilebilmektedir.

0.05 ppm konsantrasyondaki standardımızdan enjekte ettiğimiz 2 µL hacimdeki çözeltide her bir UOB'den kütlece ne kadar olduğu şu şekilde hesaplanmıştır:

0.05 ppm = 1 litrede 0.05 mg ==> 2 µL'de $2 \times 0.05 \times 10^{-7}$ mg = 0.1 ng bulunmaktadır.

Dolayısıyla;

0.1 ppm = 0.2 ng

0.5 ppm = 1 ng

1 ppm = 2 ng

10 ppm = 20 ng

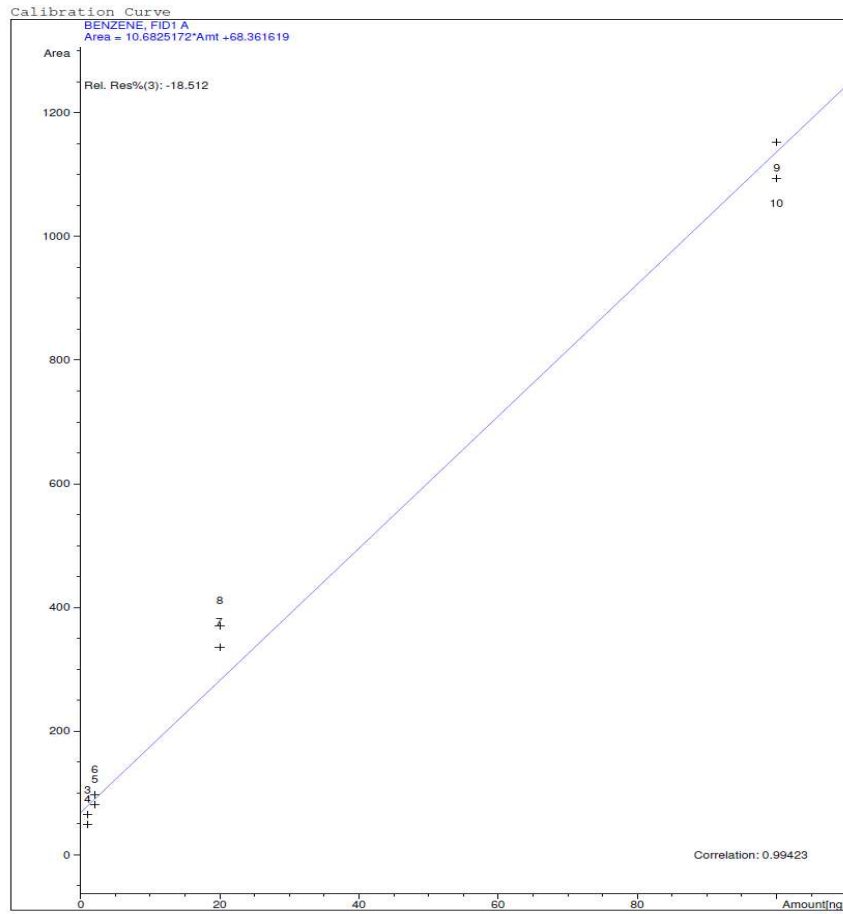
20 ppm = 40 ng

50 ppm = 100 ng

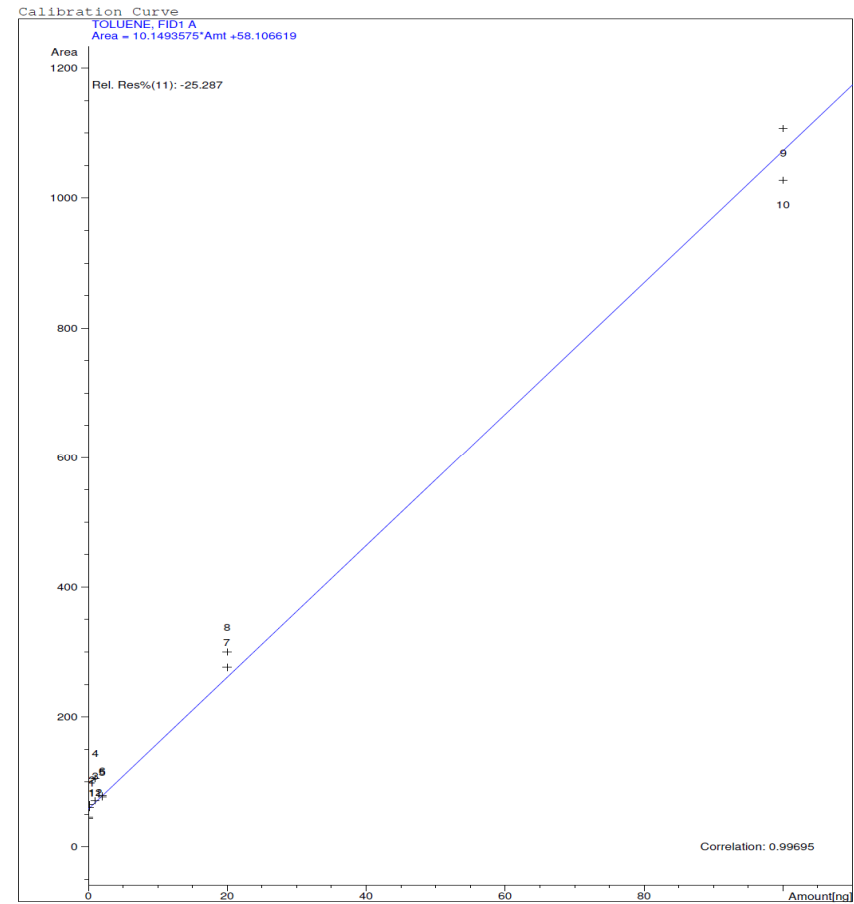
Çok düşük konsantrasyonlardaki (< 1 ppm) benzen miktarları korelasyon göstermediğinden kalibrasyondan çıkartılmıştır. Diğer uçucularda tüm standartlar kalibrasyona dahil edilerek korelasyon korunmuş ve aşağıdaki grafiklerde görüldüğü gibi 0.99'dan daha büyük olacak şekilde Çizelge 3.3'teki korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

Çizelge 3.3: UOB'ler için korelasyon katsayıları

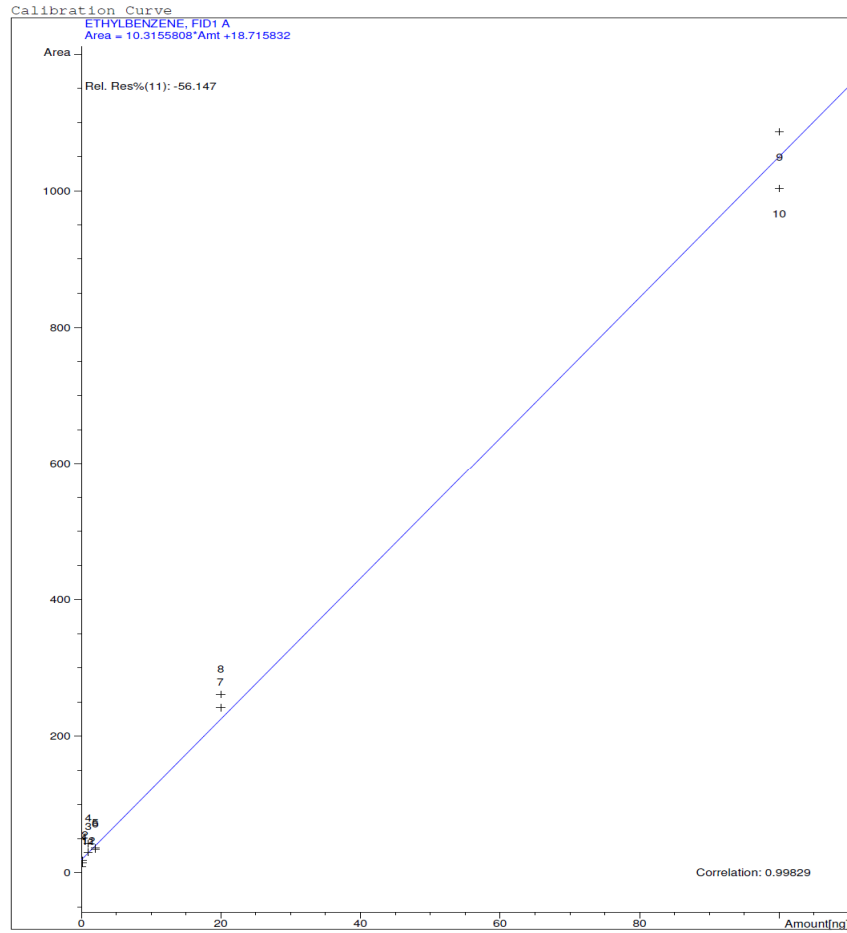
UOB	Korelasyon katsayısı
Benzen	0.994
Toluen	0.997
Etilbenzen	0.998
m-p-Ksilenler	0.998
o-Ksilen	0.998



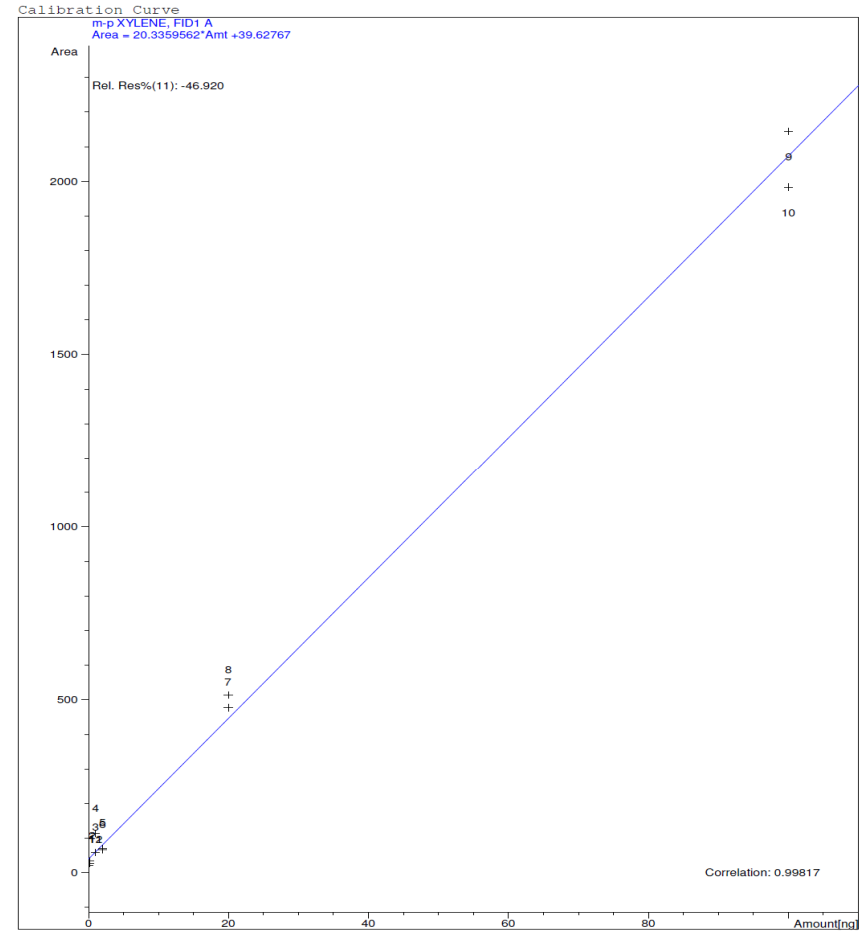
Şekil 3.7: Benzen için kalibrasyon grafiği



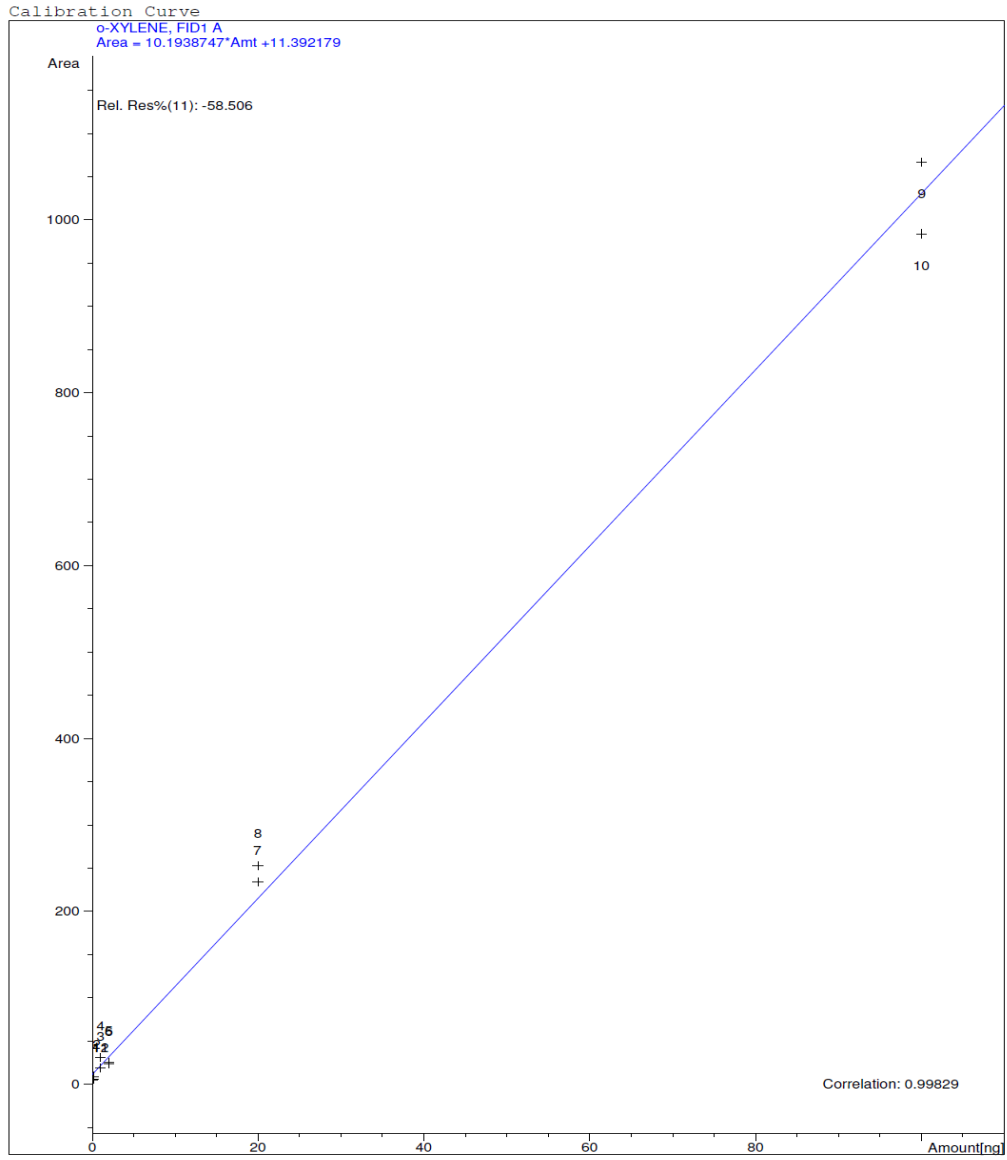
Şekil 3.8: Toluen için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.9: Etilbenzen için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.10: m-p-Ksilenler için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.11: o-Ksilen için kalibrasyon grafiği.

3.3.3 Pasif Örneklemelerin Alınması

Adsorpsiyon tüpleri belirli sürelerde herhangi bir akışa maruz bırakılmadan difüzyon ile UOB leri tutmakta ve bileşiğin cinsi ile tutucu maddenin özelliğine göre bileşiğin konsantrasyonu hesaplanmaktadır. Analizde bulunan kütleler kullanılarak aşağıdaki formüller ile atmosferdeki konsantrasyonlar bulunmaktadır:

$$U_m = \frac{60 \times D_1 A}{Z}$$

- U_m : ideal alınıml hızı (uptake rate) (mL/d)
D₁ : uygulama yapılan buhar havası boyunca difüzyon katsayısı (cm²/s)
A : numune tüpünün giriş kısmının yüzey alanı (cm²)
Z : aradaki hava boşluğunun yol uzunluğu (cm)

Atmosferdeki konsantrasyon ise aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\text{ppm} = \frac{\text{tüpteki numunenin ağırlığı (ng)}}{U_p \times \text{numune alma süresi (dakika)}}$$

$$U_p = \text{ng/ppm/min cinsinden ideal alınıml hızı}$$

Ortalama BTEX konsantrasyonlarının elde edilmesi amacıyla toplam miktardan ortalama atmosferik konsantrasyona dönüşüm yapılmaktadır. Dönüşümde kullanılan alınıml hızları TENAX TA tüplerinin üreticisi tarafından sağlanmış ve Çizelge 3.4'teki değerlerde kullanılmıştır (TDTs, Markes International 2006).

Çizelge 3.4. Hesaplama da kullanılan alınıml hızları

U _p (ng/ppm.dak.)	2 hafta
Benzen	1.03
Toluen	2.23±0.52
Etilbenzen	2.31±0.07
m-p-Ksilen	1.49
o-Ksilen	1.49

Adsorpsiyon tüpleri bir ucu kapalı diğer ucu açık şekilde kendilerini yağmur, kuvvetli rüzgar gibi dış etkilerden koruyan korunaklara monte edilmektedir. Bu şekilde belirlenen süre için belirlenen yerlerde numune alınmaktadır. Tüplerin servise konulmadan hemen önceki durumu Şekil 3.12’de ve örnek koruyucu kısım Şekil 3.13’te gösterilmektedir.



Şekil 3.12: Pasif örnekleyici Tenaks tüpleri



Şekil 3.13: Pasif örnekleyicilerin takıldığı koruyucu kısım

Pasif örnekleme amacıyla 4 Mayıs 2007 tarihinde Dilovası ve Muallimköydeki ölçüm yerlerine dörder adet Tenaks tüpü konulmuştur. Bu yöntem ile ortam havasında beklenildiği gibi BTEX konsantrasyonunun olup olmadığı, olan miktarın ne kadar sürede ölçülebildiği belirlenmesi amaçlanmıştır.

Alınan numuneler daha önceden kalibrasyonu yapılan TD-GC/FID sistemi ile analiz edilip yeniden kullanılmaya hazır olduğundan bekletilmeden kapatılarak bir sonraki servise konulma zamanına kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.3.4 Aktif Örneklemelerin Alınması

Hava pompası kullanılarak belirli sürede ve hacimde alınan havada bulunan UOB konsantrasyonu belirlenmektedir. Alınan numunelerin alınma amacına göre akış hızı belirlenmektedir. Dış ortam havasındaki ölçümlerde daha yüksek akış hızları tercih edilirken, iç ortam havasının ölçülmesi veya insanların çeşitli ortamlarda (ulaşım vasıtaları gibi) UOBlere maruz kalma derecesi araştırılırken, nefes alma anındaki havanın solunma hızından yola çıkılarak daha düşük akış hızları tercih edilmektedir.

Bu yöntemde tutulacak maddenin yapısına göre sistem tasarlanmakta, gerekirse numune alınan konumun özelliğine göre düzeneğe partikül tutucu, ozon tutucu veya nem tutucu kısımlar eklenmektedir.

Numuneler alınırken her iki ucu açık olan tüplerin akış yönleri analiz edilecek sistemde uygulanacak akış yönleri dikkate alınarak ayarlanmaktadır. Şekil 3.14'te aktif örneklemede kullanılan tüplerin açıkken ve numune alınma öncesi veya sonrasında kapalı tutulan durumları görülmektedir.



Şekil 3.14: Aktif örneklemede kullanılan tüpler

İki ölçüm alanından (GYTE Muallimköy Kampüsü ve Dilovası Belediye binası mevki) eş zamanlı çalışan 2 adet pompa ile toplam 1'er saatlik sürede 16,67 mL/dakika (1 L) ve 66,67 mL/dakika (4 L) akış hızlarıyla numuneler alınmaya başlanmıştır. Toplamda 2,5 saat sürede numune alımı tamamlanmıştır. Numune alım zamanı olarak 10:00-12:30 arası, genelde ısınmanın en çok olduğu ve UOB'lerin atmosfere karışıp henüz NO_x ve ozon ileri tepkimeye girmediği saatler göz önüne alınmıştır. Alınan numunelerde 1 L ile 4 L alınanlar arasında tam bir ilişki bulunamamış, daha sonra bunun yerine 1 L ve 2 L alınmış; en son olarak sadece 1 L numuneler alınmıştır.

İki farklı konumdan ve farklı akış hızlarında alınan numuneler TD-GC/FID sistemiyle analiz edilerek ortamdaki uçucu konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon tüplerinin tutma kapasitesi denenmiş ve iki konum arasındaki değişim sorgulanmıştır.

Alınan sonuçlara göre zayıf adsorbent niteliğindeki Tenaks toplam 1 L/saat alınan numunelerde sağlıklı sonuç verirken, toplam 2 ve 4 L/saat alınan numunelerde beklenen konsantrasyonlar görülememektedir. Her ikisinde de BTEX bulunmasına rağmen alınan hacme paralel bir artış olmamıştır.

Yapılan analizler sonucunda molekül ağırlığı BTEX'ten daha ağır olan ve kalibrasyonu yapılmamış uçucuların adsorpsiyon yüzeyini kapladığı ve adsorbentin zamanla bunları BTEX'e tercih ettiği gözlemlenmiştir.

Numuneler alınırken partikül tutucu olarak cam yünü kullanılmıştır. Ozon tutucu kullanılmamıştır.

3.3.5 Saatlik Aktif Örneklemelerin Alınması

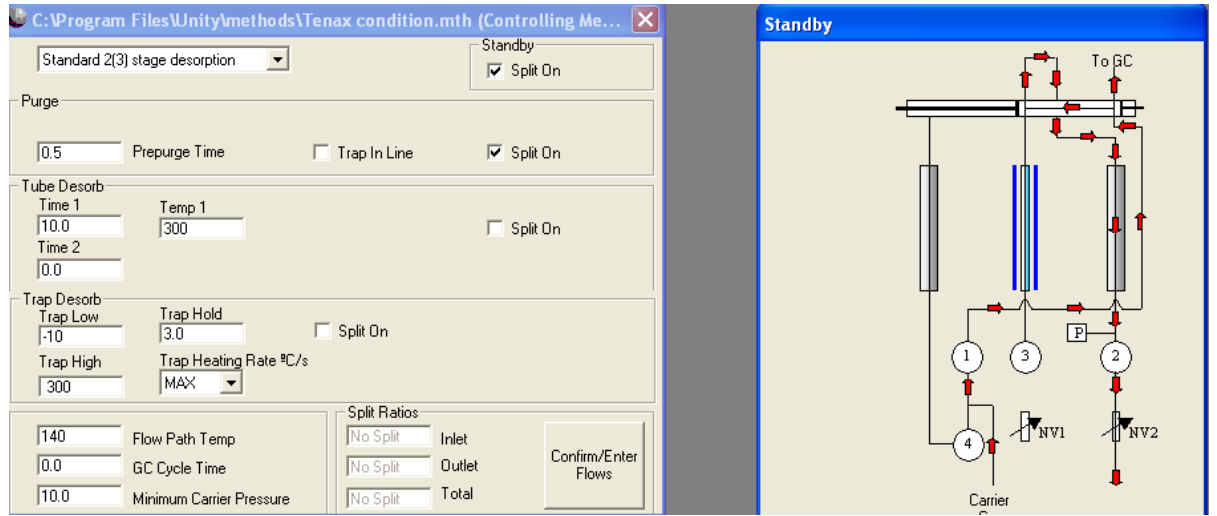
Ölçüm alanlarında gün içerisinde UOB konsantrasyonlarındaki değişimin belirlenmesi her ne kadar fazla işgücü ve teknik imkan gerektirse de genel olarak numune alınan zamanın (öğlen 10-12 yerel saatleri) temsil niteliğini sınamak açısından uygun miktarda tüpün olduğu 2 günde saatlik numuneler alınmıştır. Birbirini takip eden numune alımlarında kullanılacak tüplerin temini için hava pompalarıyla analiz cihazlarının (TD-GC) eş zamanlı çalışması sağlanmıştır. Böylece daha az tüp kullanarak işlem gerçekleştirilmiştir.

29 Haziranda rutin numune alma günü olduğu için en önemli periyotlardan birisinde Muallimköy kampüsünden numune alınamamış, genel olarak aktif örneklemelerin yapıldığı saatlerin dışındaki zaman dilimleri hakkında bilgi elde edilmiştir. 2 Temmuzda ise 2 saatlik aralıkta numuneler alınmıştır.

3.3.6 Tüplerin Analiz Edilmesi

Analiz esnasında, kalibrasyonda kullanılan değerler uygulanarak tutulan uçucuların kütsel olarak miktarları belirlenmiştir. Analiz sırasında TD için parametre ayarları Unity yazılım programının standart desorpsiyon metodu kullanılarak (Şekil 3.15) gerçekleştirilmiş olup parametre değerleri aşağıdaki gibidir:

Ön temizleme (prepurge) süresi	: 0,5 dakika
Tüp desorpsiyon süresi	: 10 dakika,
Tüp desorpsiyon sıcaklığı	: 300 °C
Soğuk tutucu (cold trap) asgari sıcaklığı	: -10 °C
Soğuk tutucu süresi	: 3 dakika
Soğuk tutucu azami sıcaklığı	: 300 °C
Akış yolu sıcaklığı	: 140 °C
Taşıyıcı gaz (He) asgari basıncı	: 10 psi



Şekil 3.15: Tüplerin desorpsiyonunda kullanılan TD parametreleri

GC/FID'de Agilent 122-1534 DBVRX kolon kullanılmıştır. UOB'lerin ölçülmesi ve çeşitli ortamlardaki konsantrasyonlarının belirlenmesinde farklı özelliklere sahip GC kolonlarının kullanılması mümkündür. Hedeflenen UOB'leri belirleyebilen kolonun seçilmesi sağlıklı sonuçlar elde etmek açısından önemlidir. Kullanılan kolon ile hedef uçucuların (BTEX) belirlenebildiği, farklı konsantrasyonlardaki her bir uçucunun sisteme enjekte edilmesi ve nihayetinde

kalibrasyon kititinden oluşturulan örnekler kullanıldığı kalibrasyon aşamasında kontrol edilmiştir. Kolon özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

Özellikleri:

Kolon uzunluğu : 30 m
 Kolon çapı : 250 μ m
 Film kalınlığı : 1,40 μ m
 Azami sıcaklık : 260 °C

Analiz için oluşturulan GC metodunda kolon özellikleri ve maksimum dayanabileceği sıcaklık kolonlar menüsünde girilmiştir (Şekil 3.16). Sabit basınç modunda kolon akışı 2 ml/dakika akışla çalıştırılmıştır.

Pressure	psi/min	Next psi	Hold min	Run Time
Initial		20.32	0.00	24.50
Ramp 1	0.00	0.00	0.00	
Ramp 2	0.00	0.00	0.00	
Ramp 3	0.00	0.00	0.00	
Post Run			0.00	24.50

Şekil 3.16: Kolon değerleri

Detektörün parametrelerin Detectors menüsünden seçilerek ayarlanmıştır. FID (Flame Ionization Detector) için parametreler Şekil 3.17’de gözüken menü sayfasından ayarlanmış olup aşağıda özetlenmiştir.:

Sıcaklık : 250 °C
 Yakıcı gaz (H₂) akış hızı : 30 mL/dak
 Oksitleyici (kuru hava) akış hızı : 350 mL/dak
 Düzenleyici-dengeleyici gaz (N₂) akış hızı : 7,0 mL/dak

Front: FID Detector

On	Actual	Setpoint
☒ Heater, °C	250	250
☒ H2 Flow, mL/min	30.0	30.0
☒ Air Flow, mL/min	350	350
☒ Makeup Flow: N2	7.0	7.0
☐ Const Col + Makeup, mL/min:	7.0	7.0
☒ Flame	On	
☒ Electrometer	Reignite	

Lit Offset: 2.0

Buttons: Apply, OK, Cancel, Help

Şekil 3.17: FID değerleri

BTEX'in uygun bir şekilde ayrımını gerçekleştirip FID'de miktar belirlenmesini sağlamak üzere Çizelge 3.5'de özetlenen fırın programı uygulanmıştır. GC/FID sisteminde seçilen metodun fırın konfigürasyonu Şekil 3.18'de görülebilir.

Çizelge 3.5: GC fırın değerleri ve uygulanma süreleri

Aşamalar	Artış miktarı (°C/dak)	Bekleme süresi (dak)	Son Sıcaklık(°C)
Başlangıç	0	0	45
1. Seviye	10	0	240
2. Seviye	0	5	240

Oven

☒ On

Setpoint °C: 45

Actual °C: 161

Oven Ramp	°C/min	Next °C	Hold min	Run Time
Initial		45	0.00	0.00
Ramp 1	10.00	240	5.00	24.50
Ramp 2	0.00	200	10.00	
Ramp 3	0.00	0	0.00	
Ramp 4	0.00	0	0.00	
Ramp 5	0.00	0	0.00	
Ramp 6	0.00	0	0.00	
Post Run		50	0.00	24.50

Oven Configuration

Maximum °C: 250

Equilibration min: 0.00

Cryo Configuration

☐ Cryo On

☐ Quick Cooling On

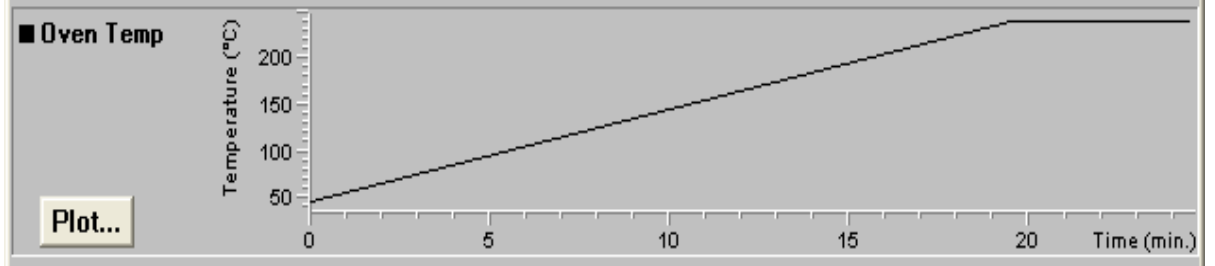
☐ Timeout Detection On

☐ Fault Detection On

Buttons: Apply, OK, Cancel, Help

Şekil 3.18: GC fırın değerleri

Fırın sıcaklığının değişimi seçilen ısınma hızına bağlı olarak ile aşağıdaki grafikte gösterilmiştir (Şekil 3.19)



Şekil 3.19: Uygulanan sıcaklıkların grafiği

Oluşturulan metodun GC giriş (inlet) değerleri aşağıda özetlenmiştir:

Taşıyıcı gaz (He) sıcaklığı : ~140 °C
 Taşıyıcı gazın basıncı : 20.32 psi
 Toplam gaz akış hızı : 50 mL/dak

“Splitless” olarak gerçekleştirilen enjeksiyon işleminde GC yazılım programının ilgili menü sayfası Şekil 3.20’de görülebilir.

Back: EPC Split-Splitless Inlet

Mode: **Splitless** Gas: **He**

On	Actual	Setpoint
☒ Heater, °C	137	137
☒ Pressure, psi	20.30	20.32
☒ Total Flow, mL/min	50.3	6.0

Purge Flow to Split Vent: **1.0** mL/min @ **999.99** min

☐ GasSaver: **20.0** mL/min **2.00** min

Buttons: Back, Apply, OK, Cancel, Help

Şekil 3.20: Taşıyıcı gaz ve inlet değerleri

4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

4.1 Ön Değerlendirme Sonuçları

Uzun süreli pasif örneklemelerdeki en önemli sorunlardan birisi tersine difüzyondur. Bu nedenle esas çalışma süresinden önce her iki ölçüm noktasına konan tüpler optimum örnekleme süresinin tespit edilmesi için 2, 3, ve 4 haftalık sürelerde serviste kalmıştır. Alınan örnekler analiz edildikten sonra elde edilen sonuçlar DLV için Çizelge 4.1 ve GYTE için Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.1: DLV 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları (ng)

	DLV		
	2 Hafta	3 Hafta	4 Hafta
Benzen	21.766	28.276	34.989
Toluen	124.459	154.796	178.063
Etilbenzen	16.733	18.900	22.925
m-p-Ksilen	18.997	23.560	27.797
o-Ksilen	10.049	11.085	13.829

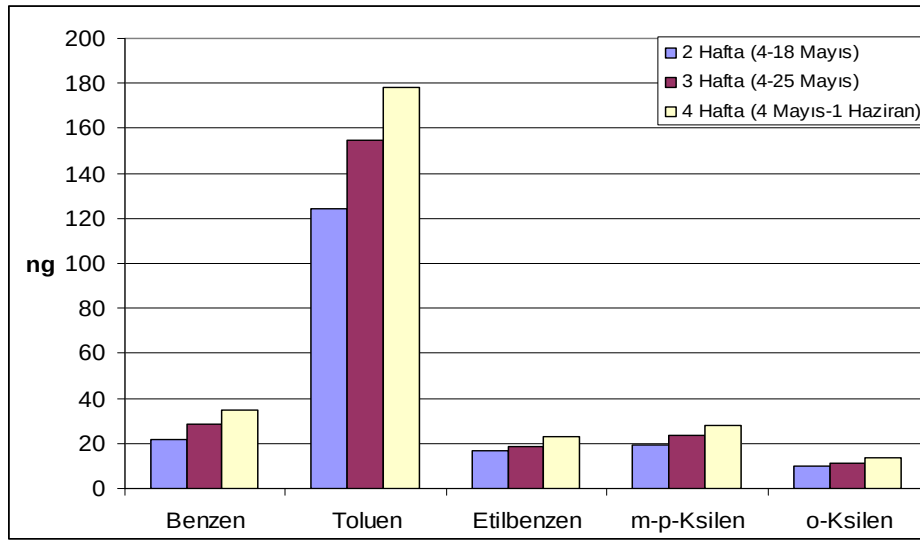
Çizelge 4.2: GYTE 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları (ng)

	GYTE		
	2 Hafta	3 Hafta	4 Hafta
Benzen	33.814	18.379	26.536
Toluen	73.451	91.266	100.193
Etilbenzen	7.595	13.130	14.110
m-p-Ksilen	10.251	13.313	16.543
o-Ksilen	4.536	6.261	7.775

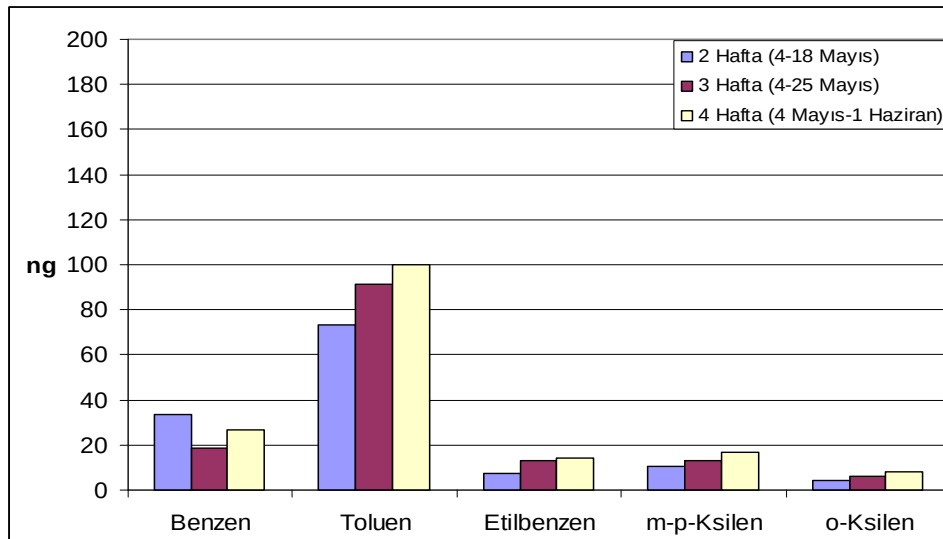
Optimum sürenin tespit edilmesinin yanında ölçüm noktaları arasında bulunan BTEX seviyelerinin farklılıkları da gözlenmiştir. En dikkat çekici husus DLV’deki BTEX seviyelerinin benzen hariç olmak üzere GYTE’dekinden yaklaşık 2 kat fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar her iki ölçüm alanında Türkiye’nin en önemli

ağır sanayileşmiş alanlarından birinde olmasına rağmen GYTE'nin DLV'ye göre nispeten daha az kirlenmiş olduğu kabulünü desteklemektedir.

Ayrıca sonuçlar göstermiştir ki; 2 haftalık numuneler ile BTEX konsantrasyonu rahatlıkla ölçülebilmektedir. 3 ve 4 haftalık numunelerde ise uçucu konsantrasyonunda artış olup sonuçlar alınabilmesine rağmen ilave süreler için beklenen miktarda artış olmamıştır. Bu durum tersine difüzyonla beraber, adsorpsiyon tüplerinin tutma kapasitesinin zamanla azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.1: DLV 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları



Şekil 4.2: GYTE 2, 3 ve 4 hafta BTEX sonuçları

4.2 Pasif Örneklem Sonuçları

Pasif örneklemelerin alındığı zaman dilimlerine ait meteorolojik şartlarını temsilen ortam sıcaklığı, rüzgar ile ilgili değerler, nemlilik ve yağış durumu şeklinde Çizelge 4.3'te görülmektedir (DMİ, 2007).

Çizelge 4.3: Pasif örneklem periyotlarındaki meteorolojik şartlar

Parametreler	4-18 Mayıs	1-15 Haziran	15-29 Haziran	29 Haziran-13 Temmuz	13-27 Temmuz
Ortalama Hava Sıcaklığı	19.2 °C	21.1 °C	26.4 °C	24.3 °C	25.3 °C
Hakim Rüzgar Yönü	Kuzeydoğu-Batı	Kuzeydoğu	Kuzeydoğu ve Güneybatı	Kuzeydoğu	Kuzey-Kuzeydoğu
Ortalama Rüzgar Hızı	2.8 m/sn	3.3 m/sn	2.6 m/sn	3.9 m/sn	3.5 m/sn
Ortalama Azami Rüzgar	9.3 m/sn	9.8 m/sn	8.7 m/sn	11.9 m/sn	12.1 m/sn
Nispi Nem	% 59.5	% 66.1	% 52.5	% 56.6	% 62.8
Toplam Yağış	1.6 kg/m ²	0.2 kg/m ²	--	--	5.2 kg/m ²
Yağışlı Gün Sayısı	1	1	0	0	2

Pasif örneklem periyotları incelendiğinde Mayıs ayının ilk yarısını temsil eden 1. numunenin alındığı esnada genel olarak yağışsız, kuzeydoğulu ve batılı rüzgarların estiği bir zaman dilimi görülmektedir.

Haziran ayının ilk yarısını temsil eden 2. numunenin alındığı esnada genel olarak yağışsız, kuzeydoğulu rüzgarların estiği bir zaman dilimi görülmektedir.

Haziran ayının ikinci yarısını temsil eden 3. numunenin alındığı periyotta da yağışsız fakat ilk dilime göre rüzgar hızının nispeten azaldığı, rüzgar yönünün daha fazla salının gösterip güneybatı yönlerden de estiği, ortalama nispi nemin azaldığı görülmektedir.

Temmuz ayının ilk yarısını temsil eden 4. numunenin alındığı periyotta yine yağışsız fakat ortalama rüzgar hızının arttığı, hakim olarak kuzeydoğu yönlerden

estiği, nispi nemin de Haziran ayının ikinci yarısına göre arttığı bir zaman dilimi görülmektedir.

Temmuz ayının ikinci yarısını temsil eden 5. numunenin alındığı periyotta 2 gün yağışlı geçmiştir. Ortalama rüzgarların kuzeydoğu yönlerden estiği, hızının ilk yarıya göre biraz azaldığı ama kuvvetli estiği zamanlarda tüm zaman dilimleri içerisinde en yüksek hıza çıktığı görülmektedir. Nem oranı da biraz daha artış göstermiştir.

2 haftalık zaman dilimlerinde adsorbentte tutulan toplam miktarlar ng cinsinden elde edilmiştir. 4-18 Mayıs ile 1 Haziran- 27 Temmuz arasında 2 şer haftalık zaman dilimlerinde ortalama BTEX konsantrasyonlarının elde edilmesi amaçlandığından bu veriler toplam miktardan Çizelge 3.4'te verilen alınımlar hızları kullanılarak ortalama atmosferik konsantrasyona dönüştürülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar DLV ölçüm noktası için ng cinsinden Çizelge 4.4'te, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ise Çizelge 4.5'te görülmektedir.

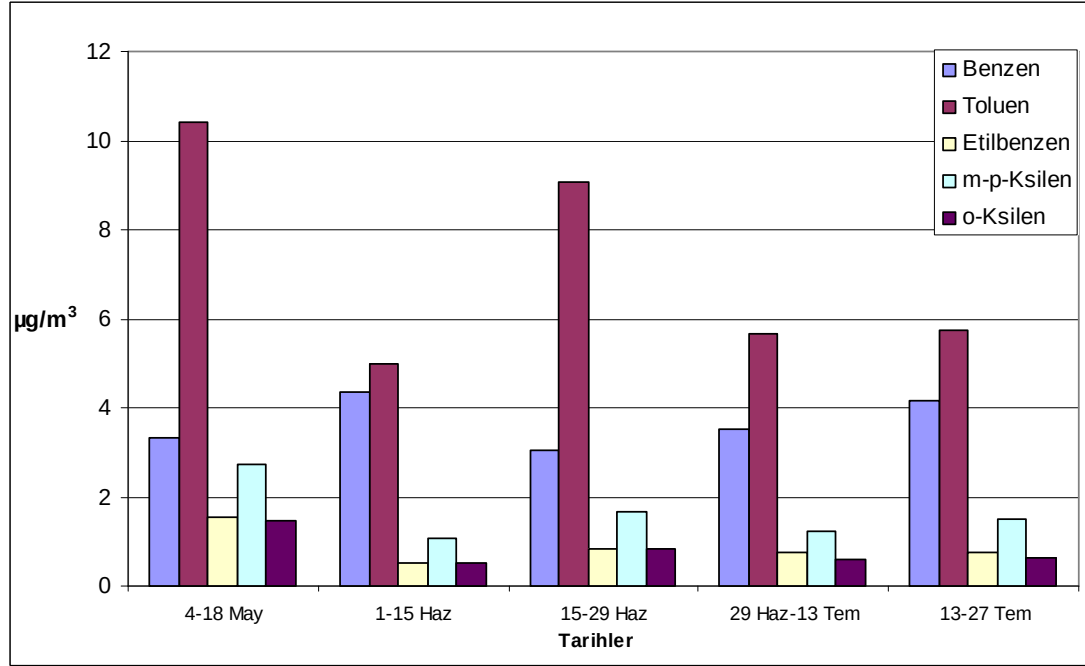
Çizelge 4.4: DLV pasif örnekleme sonuçları, toplam kütleler (ng)

	4-18 Mayıs	1-15 Haziran	15-29 Haziran	29 Haziran- 13 Temmuz	13-27 Temmuz
Benzen	21.766	28.376	19.755	22.933	27.005
Toluen	124.459	59.641	108.362	67.343	68.454
Etilbenzen	16.733	5.420	9.133	8.268	7.898
m-p-Ksilen	18.997	7.501	11.522	8.532	10.543
o-Ksilen	10.049	3.626	5.782	4.084	4.492

Çizelge 4.5: DLV pasif örnekleme konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	4-18 Mayıs	1-15 Haziran	15-29 Haziran	29 Haziran- 13 Temmuz	13-27 Temmuz
Benzen	3.344	4.359	3.035	3.523	4.149
Toluen	10.433	4.999	9.083	5.645	5.738
Etilbenzen	1.558	0.505	0.850	0.770	0.735
m-p-Ksilen	2.746	1.084	1.666	1.233	1.524
o-Ksilen	1.453	0.524	0.836	0.590	0.649

Ölçülen UOB'lerin DLV ölçüm noktasında örneklenen zaman dilimlerinde gösterdikleri değişim Şekil 4.3'te görülebilir. Toluen en fazla miktarda bulunan uçucu bileşik olarak görülmektedir. Daha sonra sırasıyla benzene, m-p Ksilen, etilbenzen ve o-ksilen gelmektedir.



Şekil 4.3: DLV noktasına ait pasif örnekleme BTEX sonuçları

GYTE noktasından alınan pasif örnekleme sonuçları ng cinsinden Çizelge 4.6'da, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ise Çizelge 4.7'de görülmektedir.

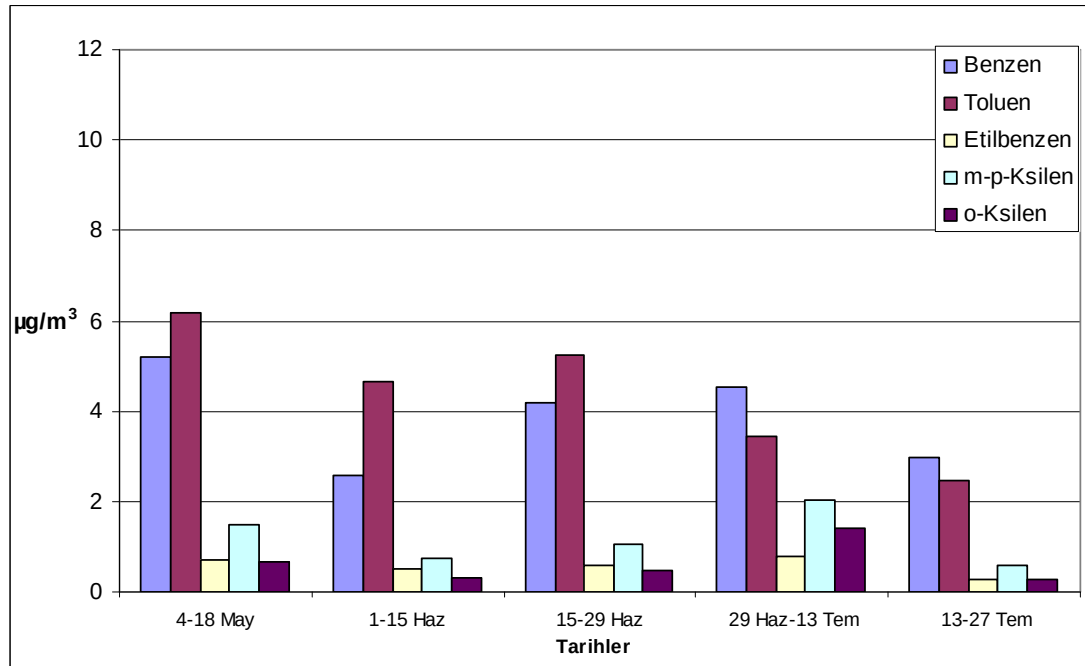
Çizelge 4.6: GYTE pasif örnekleme sonuçları, toplam kütleler (ng)

	4-18 Mayıs	1-15 Haziran	15-29 Haziran	29 Haziran-13 Temmuz	13-27 Temmuz
Benzen	33.814	16.831	27.300	29.517	19.271
Toluen	73.451	55.613	62.582	41.096	29.567
Etilbenzen	7.595	5.379	6.146	8.369	2.976
m-p-Ksilen	10.251	5.208	7.199	14.174	3.991
o-Ksilen	4.536	2.227	3.368	9.664	1.768

Çizelge 4.7: GYTE pasif örnekleme konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	4-18 Mayıs	1-15 Haziran	15-29 Haziran	29 Haziran-13 Temmuz	13-27 Temmuz
Benzen	5.195	2.586	4.194	4.535	2.961
Toluen	6.157	4.662	5.246	3.445	2.478
Etilbenzen	0.707	0.501	0.572	0.779	0.277
m-p-Ksilen	1.482	0.753	1.041	2.049	0.577
o-Ksilen	0.656	0.322	0.487	1.397	0.256

Ölçülen UOB'lerin GYTE ölçüm noktasında örneklenен zaman dilimlerinde toplu olarak değişimi Şekil 4.4'te görülmektedir.



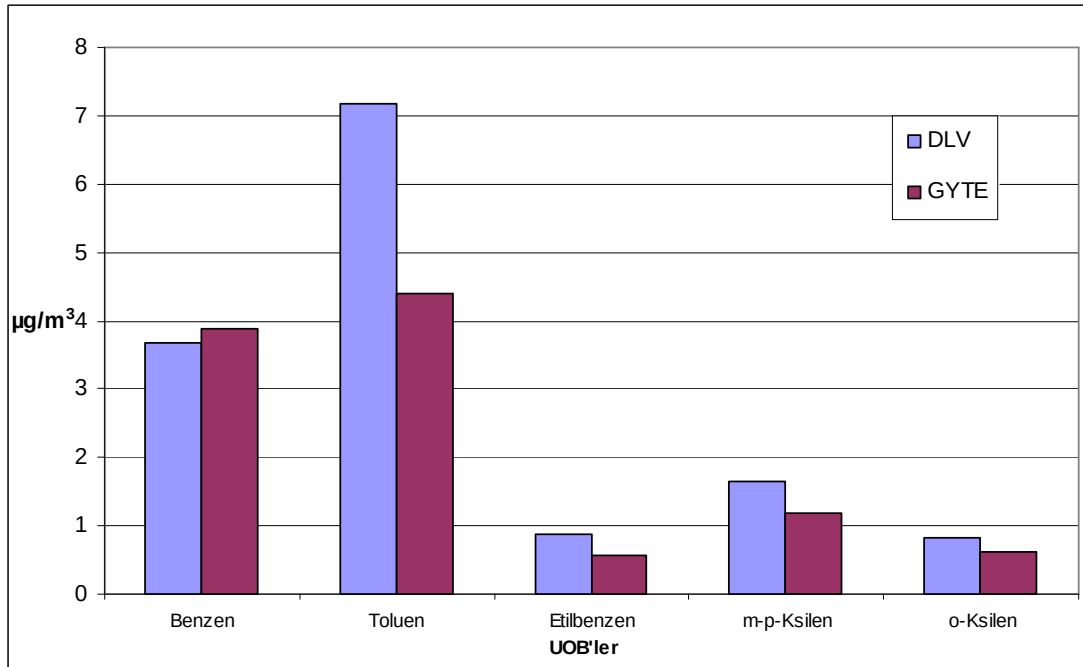
Şekil 4.4: GYTE noktasına ait pasif örnekleme BTEX sonuçları

Analiz sonuçlarının ortalamaları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.5'de görüleceği üzere; benzen dışındaki ölçümü yapılan UOB'ler DLV'de GYTE'ye nispeten daha fazla bulunmaktadır.

Çizelge 4.8: Pasif örnekleme ortalamaları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Ortalama ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	DLV	GYTE
Benzen	3.682	3.894
Toluen	7.180	4.398
Etilbenzen	0.883	0.567
m-p-Ksilen	1.651	1.180
o-Ksilen	0.810	0.623

Benzen konsantrasyonlarının daha düşük olması ve aynı anda alınan örneklemlerde bile önemli farklılıklar göstermesi benzenin daha hafif ve uçucu bir madde olup zayıf adsorbent niteliğindeki TENAX TA tüplerinde tam anlamıyla tutulmadığını göstermektedir. Ayrıca DLV ölçüm alanındaki toplam UOB ve atmosferik kirleticilerin artalan niteliğindeki GYTE'ye kıyasla daha yüksek miktarlarda bulunması adsorbent yüzeyinde daha az tutulmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.5: GYTE ve DLV noktalarına ait ortalama pasif örnekleme BTEX sonuçları

4.3 Aktif Örneklemeye Sonuçları

Aktif örneklemelerin alındığı anlarda mevcut meteorolojik şartlar GYTE noktası için Çizelge 4.9’da ve DLV noktası için de Çizelge 4.10’da görülmektedir (DMİ, 2007).

Çizelge 4.9: GYTE Aktif Örneklemeye Meteorolojik Şartları

GYTE	18 Mayıs	25 Mayıs	1 Haziran	15 Haziran	29 Haziran	13 Temmuz	27 Temmuz
Hava Sıcaklığı	27 °C	25 °C	24 °C	29 °C	25 °C	23 °C	28 °C
Ortalama Rüzgar Yönü	150 °	260 °	260 °	040 °	030 °	030 °	050 °
Ortalama Rüzgar Hızı	3.3 m/sn	3.1 m/sn	2.7 m/sn	3.9 m/sn	4.6 m/sn	4.3 m/sn	6.5 m/sn
Nispi Nem	% 43	% 57	% 63	% 42	% 65	% 68	% 56
Hava Durumu	Çok Bulutlu	Parçalı Bulutlu	Parçalı Bulutlu	Az Bulutlu ve Açık	Parçalı Bulutlu	Çok Bulutlu ve Yağmurlu	Az Bulutlu

Çizelge 4.10: DLV Aktif Örneklemeye Meteorolojik Şartları

DLV	18 Mayıs	25 Mayıs	1 Haziran	15 Haziran	29 Haziran	13 Temmuz	27 Temmuz
Hava Sıcaklığı	26 °C	26 °C	25 °C	29 °C	28 °C	19 °C	30 °C
Ortalama Rüzgar Yönü	170 °	320 °	320 °	020 °	030 °	130 °	030 °
Ortalama Rüzgar Hızı	2.6 m/sn	2.8 m/sn	2.6 m/sn	5.2 m/sn	6.6 m/sn	4.8 m/sn	6.7 m/sn
Nispi Nem	% 40	% 56	% 56	% 47	% 53	% 90	% 52
Hava Durumu	Çok Bulutlu	Parçalı Bulutlu	Parçalı Bulutlu	Az Bulutlu ve Açık	Parçalı Bulutlu	Çok Bulutlu ve Yağmurlu	Az Bulutlu

Aktif olarak alınan numunelerin analizi sonucunda belirlenen BTEX konsantrasyonları DLV için Çizelge 4.11’deki; GYTE için de Çizelge 4.12’deki gibi hesaplanmıştır.

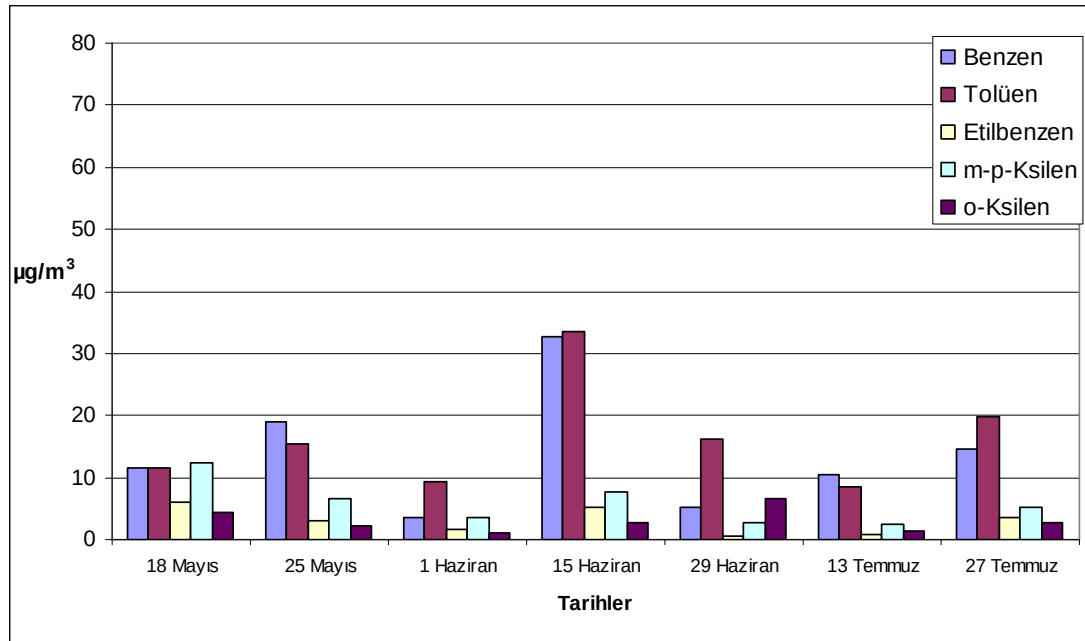
Çizelge 4.11: DLV aktif örnekleme BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	18 Mayıs	25 Mayıs	1 Haziran	15 Haziran	29 Haziran	13 Temmuz	27 Temmuz	Ortalama
Benzen	11.570	18.869	3.632	32.717	5.093	10.354	14.595	13.833
Toluen	11.473	15.301	9.258	33.599	16.115	8.395	19.667	16.258
Etilbenzen	6.050	3.010	1.768	5.328	0.515	0.789	3.503	2.995
m-p-Ksilen	12.453	6.689	3.554	7.785	2.877	2.360	5.144	5.837
o-Ksilen	4.413	2.310	1.201	2.826	6.508	1.269	2.726	3.036

Çizelge 4.12. GYTE aktif örnekleme BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

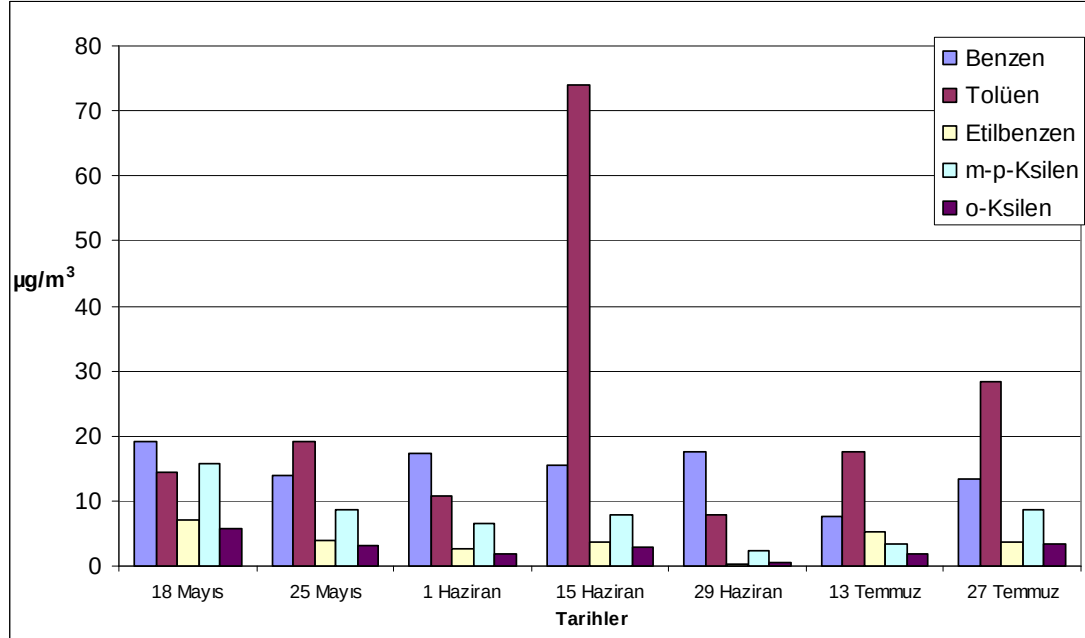
	18 Mayıs	25 Mayıs	1 Haziran	15 Haziran	29 Haziran	13 Temmuz	27 Temmuz	Ortalama
Benzen	19.242	13.788	17.309	15.569	17.613	7.695	13.436	14.950
Toluen	14.489	19.056	10.803	73.964	7.808	17.607	28.345	24.582
Etilbenzen	7.098	3.889	2.493	3.551	0.261	5.271	3.659	3.746
m-p-Ksilen	15.824	8.675	6.552	7.922	2.359	3.503	8.74	7.654
o-Ksilen	5.742	3.099	1.821	2.871	0.414	1.771	3.437	2.736

Ölçülen UOB'lerin DLV ölçüm noktasında örnekleme zamanlarında toplu olarak değişimi Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. DLV noktasına ait aktif örnekleme BTEX sonuçları

Ölçülen UOB'lerin GYTE ölçüm noktasında örnekleme zamanlarında toplu olarak değişimi Şekil 4.7'de görülmektedir.

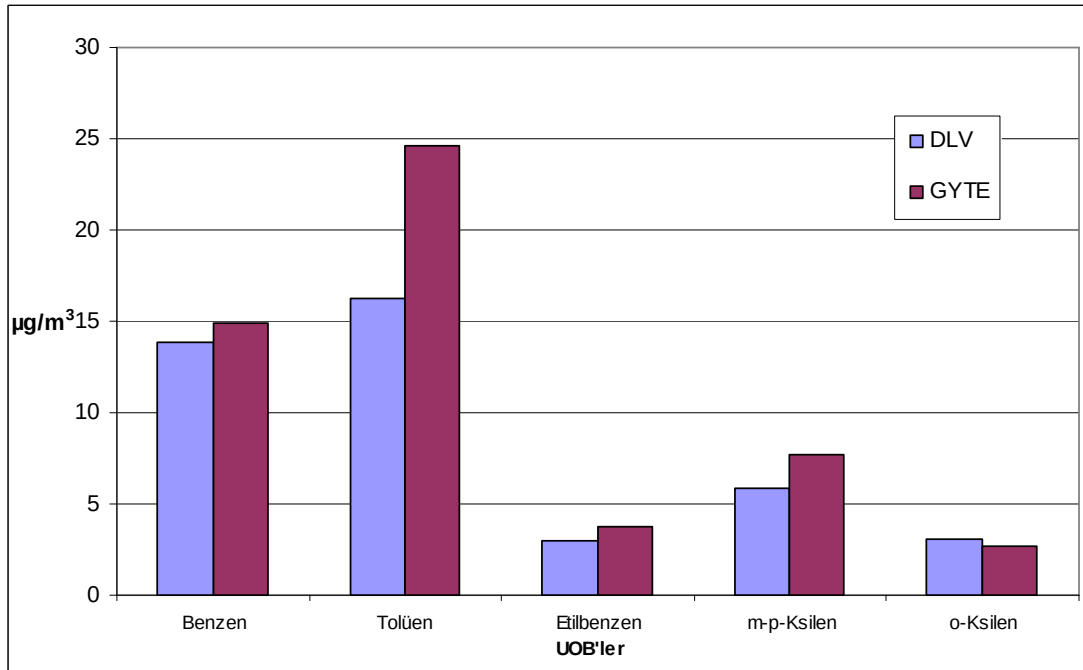


Şekil 4.7. GYTE noktasına ait aktif örnekleme BTEX sonuçları

Aktif örnekleme ortalamalarında her iki ölçüm alanından yakın değerlerde sonuçlar elde edilse de GYTE ortamında biraz daha yüksek değerler elde edilmiştir. Analiz sonuçlarının ortalamaları Çizelge 4.13'te ve Şekil 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.13: Aktif örnekleme ortalamaları (µg/m³)

	Ortalama (µg/m³)	
	DLV	GYTE
Benzen	13.833	14.950
Toluen	16.258	24.582
Etilbenzen	2.995	3.746
m-p-Ksilen	5.837	7.654
o-Ksilen	3.036	2.736



Şekil 4.8. GYTE ve DLV noktalarına ait aktif örnekleme BTEX ortalamaları

Örnekleme GYTE’den 10:00-11:00, DLV’den 11.30-12:30 saatleri arasında alındığı göz önüne alındığında GYTE noktasından elde edilen sonuçların daha yüksek seviyelerde olması normal gözükmemektedir. Sonuç olarak UOB’lerin atmosferde buharlaşma ve ısınmanın en fazla olduğu fakat ozon ve NO_x ile tepkimeye daha az girdiği saatlerde ölçümlerin yapılması isabetli olmuştur.

Aktif örnekleme saatlik ortalamalar, pasif örnekleme 2 haftalık ortalama değerlerden yaklaşık olarak benzen için 4 katı, tolüen için 3-5 katı, etilbenzen için 4-6 katı, ksilenler için ise 4-6 katı fazla olarak bulunmuştur. Böylece genel olarak gün içerisinde her iki ölçüm alanındaki ortam havasında ulaşılan önemli seviyeler yakalanabilmiştir.

Her iki noktaya ait tüm aktif ölçümler ve karşılık gelen meteorolojik şartlar dikkate alındığında BTEX bileşikler ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyon Çizelge 4.14’te görülebilir. Her iki örnekleme noktası için de BTEX konsantrasyonları ile sıcaklık (T) ve bağıl nem (RH) arasında anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır. DLV noktasında tolüen ile o-ksilen haricinde diğer tüm bileşikler

arasında 0.05 seviyesinde anlamlı korelasyon gözlemlenirken GYTE noktasında BTEX bileşikleri arasında herhangi bir anlamlı korelasyon olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre DLV’da görülen korelasyon bu saatte alınan örneklerin trafik gibi tek bir kaynaktan geldiği söylenebilir. GYTE noktası içinse bileşiklerin doğrudan tek kaynakla ilintili olmayıp taşınım sonucu gelen kirlilik olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.14: DLV ve GYTE örnekleme noktaları için BTEX ve meteorolojik parametrelere ait korelasyon katsayıları

	B	T	E	(m,p)-X	o-X	T	RH
GYTE (n = 5)							
B	1						
T	0.19	1					
E	-0.87*	0.53	1				
(m,p)-X	0.08	0.69	0.68	1			
o-X	-0.21	0.71	0.80	0.96*	1		
T	0.82*	0.54	0.10	0.63	0.38	1	
RH	-0.88*	-0.34	0.14	-0.53	-0.27	-0.98*	1
DLV (n = 5)							
B	1.0						
T	0.91*	1					
E	0.89*	0.87*	1				
(m,p)-X	0.91*	0.94*	0.98*	1			
o-X	0.83*	0.75	0.94*	0.87*	1		
T	0.34	0.67	0.59	0.64	0.50	1	
RH	-0.21	-0.55	-0.49	-0.56	-0.28	-0.91	1

*0.05 seviyesinde anlamlı korelasyon

BTEX bileşiklerinin oranlarının bu uçucuların kaynaklarına ve taşınım süreçlerine ait ipuçları taşıdığı bilinmektedir. DLV ve GYTE noktasında BTEX konsantrasyon oranları sırasıyla (5.4;9.1;1.0:3.1) ve (6.1;7.5;1.0;2.2) olarak hesaplanmıştır. Bu oranların tipik trafik kaynaklı BTEX oranları olarak verilen

Taipei'deki (3:4:1:4) (Chiang 1996) ve Kahire'deki (2.01:4.94:1:4.95) (Khoder 2007) oranlarından farklı olduğu görülmektedir. m-p Ksilen/EtilBenzen oranları aynı zamanda ksilenin daha reaktif tür olmasının getirdiği konsantrasyondaki göreceli azalmayı dikkate alarak hava kütlesinin yaşının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Derwent et. Al 2000). Bu çalışmada m-pX/E oranları DLV'de 2.1 ve GYTE'de 1.5 olarak hesaplanmıştır. GYTE'deki bu daha düşük oran UOB kaynaklarının Dilovasında olup hava kütlelerinin GYTE'ye taşınımı sırasında azaldığını göstermektedir. Yaz aylarında hakim rüzgar yönünün kuzey ve kuzeydoğu olması bu taşınmayı doğrular niteliktedir.

4.4 Saatlik Aktif Örneklemeye Sonuçları

Aktif örneklemelerde seçilen saatlerde UOB seviyelerinin gün içerisinde önemli seviyelerde olduğunu ve gündüz saatlerinde ortaya çıkan değişimi belirlemek için alınan saatlik aktif örneklemeye sonuçları 29 Haziran için Çizelge 4.15, 2 Temmuz için de Çizelge 4.16’da görülmektedir.

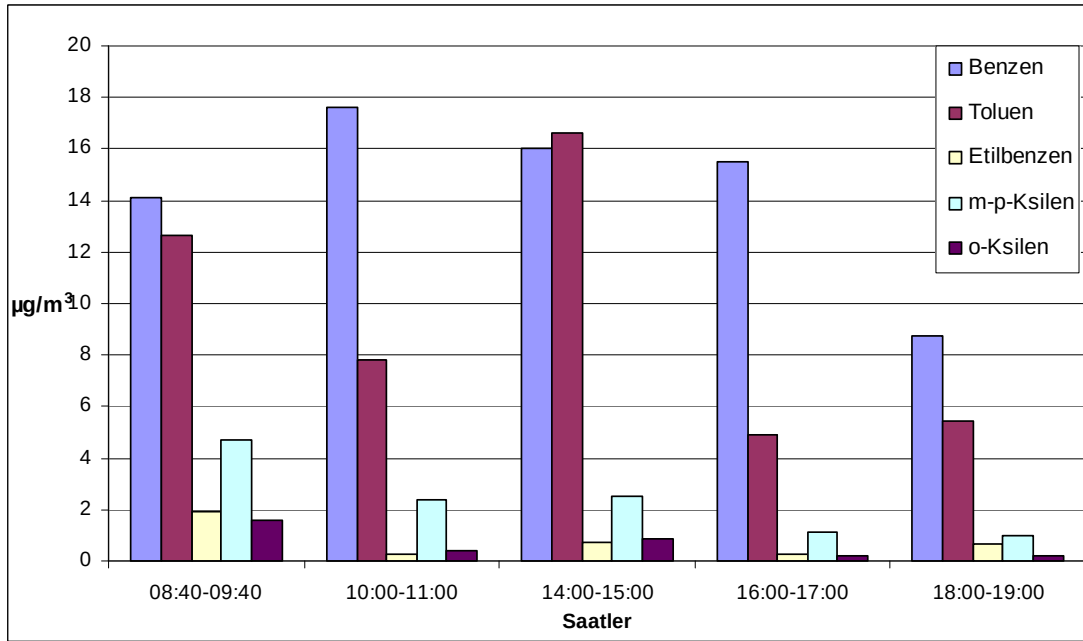
Çizelge 4.15: GYTE 29 Haziran saatlik BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	08:40-09:40	10:00-11:00	11:30-12:30 (DLV)	14:00-15:00	16:00-17:00	18:00-19:00	Ortalama
Benzen	14.120	17.613	5.093	15.998	15.504	8.751	15.416
Toluen	12.638	7.808	16.115	16.625	4.878	5.448	12.702
Etilbenzen	1.938	0.262	0.515	0.753	0.239	0.639	0.869
m-p-Ksilen	4.694	2.359	2.877	2.536	1.158	0.975	2.920
o-Ksilen	1.620	0.414	6.508	0.832	0.199	0.228	1.960

Çizelge 4.16: GYTE 2 Temmuz saatlik BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

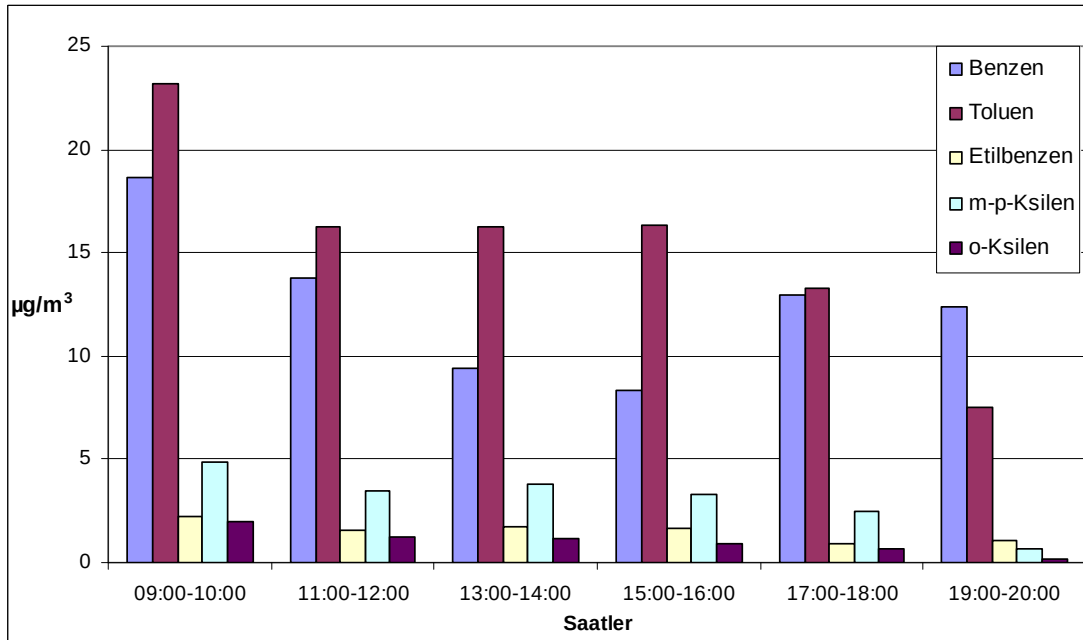
	09:00-10:00	11:00-12:00	13:00-14:00	15:00-16:00	17:00-18:00	19:00-20:00	Ortalama
Benzen	18.665	13.800	9.380	8.295	12.935	12.355	12.572
Toluen	23.185	16.255	16.250	16.310	13.300	7.470	15.462
Etilbenzen	2.245	1.565	1.735	1.635	0.910	1.035	1.521
m-p-Ksilen	4.900	3.475	3.775	3.290	2.505	0.685	3.105
o-Ksilen	1.945	1.205	1.180	0.880	0.650	0.205	1.011

Ölçülen UOB’lerin GYTE ölçüm noktasında 29 Haziran tarihine ait saatlik örneklemeye yapılan saatlerdeki toplu olarak değişimi Şekil 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.9: 29 Haziran saatlik örnekleme BTEX sonuçları

Ölçülen UOB'lerin GYTE ölçüm noktasında 2 Temmuz tarihine ait saatlik örnekleme yapılan saatlerdeki toplu olarak değişimi Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10: 2 Temmuz saatlik örnekleme BTEX sonuçları

Daha once belirtildiği gibi m,p-X/E oranı fotokimyasal süreç hakkında bir fikir verebilir. Ksilenin etilbenzenden daha reaktif olmasının sonucu bu oranın artışı fotokimyasal prosese işaret eder (Fernandez-Villarengaga et al 2004). Günlük ölçümlerde bu oran gün içerisinde fazla bir değişim göstermemiş yaklaşık 2.5 seviyesinde kalmıştır. Bu türler için elde edilen sonuçlar GYTE’de fotokimyasal bir sürecin olmadığını göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 2007 yılının bahar ve yaz aylarında ülkemizin hava kalitesi açısından kritik bir bölgesi olan Dilovası merkezi ve GYTE Muallimköy yerleşkesi olmak üzere iki ayrı noktada aktif ve pasif numune alma yöntemleriyle BTEX bileşiklerinin konsantrasyonları ölçülerek BTEX kirliliği açısından bölgenin durumu belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma döneminde yapılan pasif ölçümlere bakıldığında DLV noktasının BTEX bakımından GYTE noktasına göre daha kirli olduğu görülmektedir. DLV noktasının araç trafiğinden daha fazla etkilenmesi ve daha yoğun bir sanayi içerisinde konumlanması aradaki farkın nedeni olabilir. Tam olarak farklı kaynakların belirlenmesi ve nicelendirilmesi kaynakların her iki noktada veya daha fazla noktada daha uzun süreli ölçüm yapılması ile sağlanabilir. Çizelge 5.1’de aktif ve pasif ölçümlerle GYTE noktasındaki saatlik ölçümlere ait BTEX ortalamaları verilmiştir.

Çizelge 5.1: Ortalama BTEX konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	DLV		GYTE		
	Pasif	Aktif	Pasif	Aktif	Saatlik
Benzen	3.682	13.833	3.894	14.950	9.422
Toluen	7.180	16.258	4.398	24.582	14.490
Etilbenzen	0.883	2.995	0.567	3.746	2.157
m-p-Ksilen	1.651	5.837	1.180	7.654	4.417
o-Ksilen	0.810	3.036	0.623	2.736	1.680

Bu tablo değerlendirildiğinde aktif örnekleme sonuçlarının pasif örnekleme sonuçlarından 3 ile 6 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aktif örnekleme sonuçları gündüz saatlerini temsil eden saatlik örnekleme sonuçlarının da yaklaşık 1.5-2 katı dolayındadır. Pasif örnekleme sonuçlarının düşük olmasının nedeni uzun dönem(2 hafta) örnekleme süresi sırasında adsorplanan bileşiklerin geri difüzyon ile kaybolmasıdır.. Bileşiklerin geri difüzyon ile kaybolan miktarları geridifüzyon çalışmaları ile belirlenebilir. Aktif ölçümler için GYTE’nin o-ksilen dışında tüm bileşikler için daha yüksek olduğu (<%30) görülmektedir. Örneklerin eş zamanlı

olarak değil yaklaşık bir-bir buçuk saat arayla alınmasının söz konusu farka neden olduğu düşünülmektedir. Başka bir deyişle aktif örneklemelerin alınmasına saat yaklaşık 10:00'da GYTE'den başlanması elde edilen sonuçlara, zaman farkından dolayı GYTE'de daha yüksek konsantrasyonlar olarak yansımıştır. BTEX'in günlük değişimine yapılan saatlik ölçümlerle bakıldığında GYTE noktasında yapılan gündüz saatlerindeki saatlik ölçümler de, bu nokta için sabah yaklaşık 10'da yapılan ölçümlerin en yüksek konsantrasyon değerine sahip olduğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak GYTE noktası için maksimum BTEX konsantrasyonları sabah saatlerinde meydana gelmektedir. Saatlik aktif örneklemelerle de desteklenen bu durum farklı ölçüm noktalarında aynı anda örneklemelerin alınması gerektiği gerçeğini ortaya koymuştur.

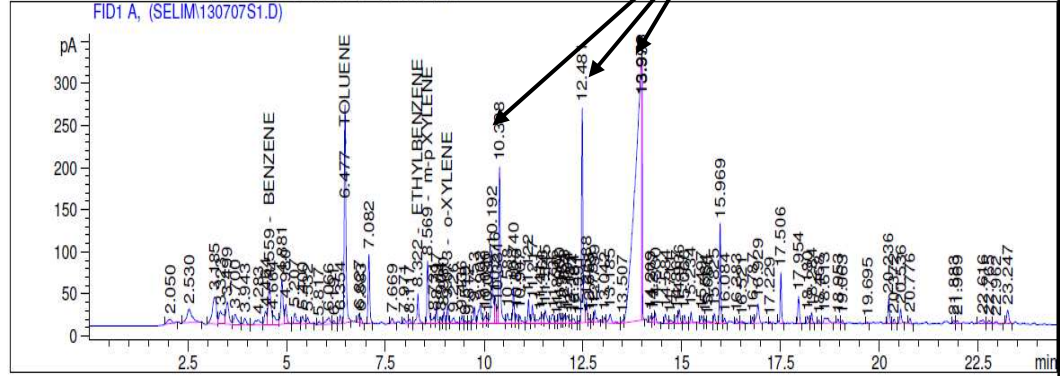
Hemen hemen tüm sonuçlarda BTEX içerisinde en yüksek konsantrasyon gösteren UOB toluen ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olmuştur. Bunu sırasıyla benzen ($3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), toplam ksilenler ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ve etilbenzen ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) takip etmiştir. Benzen miktarı ise, ister iki haftalık, ister saatlik ortalama olsun GYTE'de DLV'den daha yüksek seyretmiştir. Ölçümü yapılan diğer UOB'ler ise DLV'de daha yüksek konsantrasyonda belirlenmiştir.

Alınan örneklemelerinin analizinde hem GYTE hem de DLV için elde edilen kromatogramlarda önemli konsantrasyonlarda kalibrasyonu yapılmamış kirleticilerin olduğu dikkat çekmiştir. Şekil 5.1'de DLV için Şekil 5. 2'de GYTE için görüldüğü gibi belirlenme zamanları ölçümü yapılan OUB'lere göre daha sonra olan bu maddelerin belirlenmesi bölgedeki UOB kirliliğinin türlendirilmesi ve değerlendirilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Mi060992 nolu tup BTEX_M metoduyla analiz edildi.

=====

Injection Date : 7/13/2007 1:04:33 PM
 Sample Name : Mi060992 nolutup Location : Vial 2
 Acq. Operator : Selim Inj : 1
 Acq. Instrument : Instrument 1 Inj Volume : Manual
 Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\SELIM_TD.M
 Last changed : 7/13/2007 9:56:29 AM by DERYA
 (modified after loading)



BTEX içeriğinin her birinin konsantrasyon seviyeleri ölçümü yapılan dünyanın diğer yerleriyle oldukça benzerlik göstermiştir. Bununla beraber sabah saatlerinde aktif örneklemeyle elde edilen BTEX değerleri, kirlilik düzeyi oldukça fazla olan Ramsis gibi şehirlere nazaran oldukça düşük seviyede kalırken, atmosferi nispeten temiz olan New Jersey yerleşim alanına göre de oldukça yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Çizelge 5.2 farklı yerleşim yerlerindeki BTEX konsantrasyonlarını özetlemektedir.

Çizelge 5.2: Bu ve diğer çalışmalardan elde edilen ppb biriminde BTEX konsantrasyonları

	Nanhai ^a (Çin)	Ramsis ^b (Mısır)	New Jersey ^c (ABD)	Ping- nan ^d (Tayvan)	Izmir ^e (Türkiye)	Bursa ^f (Türkiye)	DLV	GYTE
Benzen	20.0	27.33	0.47	2.05	11.6	0.8-9.4	4.33	4.69
Toluen	39.1	56.73	1.81	4.48	26.7	1.1-7.6	4.31	6.52
Etilbenzen	3.0	9.99	0.31	1.44	4.9		0.69	0.86
m,p-Ksilen	14.2	32.42	0.75	2.80	21.1	0.3-3.4	1.34	1.76
o-Ksilen		16.99	0.39	1.05	21.9		0.70	0.63

^a Wang et al, 2002

^b Khoder, 2007

^c Zhu et al, 2008

^d Hsieh et al, 2006

^e Müezzinoğlu et al, 2000

^f Kılıç et al, 2004

Özetle çalışmamız bölgede UOB izlenmesine yönelik metodolojinin ana parametrelerini belirleme açısından oldukça önemli olmuştur. BTEX konsantrasyonlarının gün içerisindeki değişimi, BTEX türlerinin konsantrasyon aralığı, kullanılan tüplerin geri difüzyon etkisinin belirlenmesi ve iki nokta arasındaki farkı ortaya çıkararak sonraki çalışmalar için yönlendirici olmuştur. Ülkemizin sanayileşmiş bölgelerinde şimdiye kadar yapılan çalışmalar genel durumun ortaya konması bakımından yetersiz kalmaktadır. Bu çalışmada yapılan örnekleme ve analizlerle sahanın bazı önemli gerçekleri ortaya çıkarılmıştır.

Bu gerçeklere dayanarak bölgede konu ile ilgili yapılacak incelemeler için yol gösterici olması bakımından bazı öneriler aşağıda özetlenmiştir.

Bu çalışmada BTEX, uçucu organikleri temsil niteliğinden ve GC/FID sisteminin fazla sayıda uçucu organik bileşiğin analizde kullanılmasındaki zorluklardan dolayı seçilmiştir. Benzer çalışmalarda tüm UOBlerin türlendirilmesinin yapılması açısından TD-GC/MS sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmada diğer türlerin ne olduğunu tanımlamak açısından TD/GC/MS sistemi kullanılması daha etkin sonuçlar verecektir. Bizim çalışma yaptığımız alanda UOBlerin farklı uçuculukları dikkate alındığında çeşitli adsorbentlerin tekli veya çoklu (zayıf ve kuvvetli aynı tüp içinde) içeren tüpler kullanılması önerilebilir. Sonuçlarda da görülebildiği gibi BTEX dışında kromotogramda çok büyük pikler şeklinde açığa çıkan yüksek konsantrasyondaki UOB'ler bulunmaktadır. Dolayısıyla uygun analitik sistemler ve örneklemme yöntemleri ile böylesi kritik bir bölgede eş zamanlı ve daha uzun süreler için hem aktif hem de pasif örneklemeler yapılarak UOBlerin envanterinin çıkartılması bölgenin hava kalitesinin belirlenmesinde atılacak önemli adımlardan birisi olacaktır. Ölçüm sayısının şartlar çerçevesinde az sayıda olması kaynakların tespitine yönelik istatistiksel yöntemlerin uygulanmasını olanaksız kılmaktadır. Pasif örneklemme yöntemi optimize edilerek, zaman ağırlıklı ortalama atmosfer konsantrasyonlarını belirlemek için güç kaynağına gerek olmadan, pasif örneklemme ile çok sayıda noktadan örnek alınabilir. Sonraki çalışmalarda numune sayısı artırılarak faktör analizleri gibi istatistiksel yöntemlerle verinin daha kapsamlı yorumlanması yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Benzene* (Draft). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Ethylbenzene* (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1999.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Toluene* (Update). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1994.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Xylenes* (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1995.

Amendments to 1990 Clean Air Act-List of 189 Hazardous Air Pollutants, US Environmental Protection Agency, 1994.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). *1999 TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents. Biological Exposure Indices*. Cincinnati, OH. 1999.

Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos Environ* 2000;34:2063–101.

Batterman, S.A., Zhang, G.-Z. , Baumann, M., *Atmos. Environ.* 32 (1998) 1647.

Begerow, J., Jermann, E., Keles, T., Koch, T., Dunemann, L., 1996. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A* 749, 181–191.

- Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N., Rodrigues Presa, M.J., Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* 111, 149–158, 2001.
- Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I., 1997. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Chemosphere* 31, 557–566.
- Brown RH, Charlton J, Saunders KJ, The development of an improved diffusive sample, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42(12) 1981 865-869
- California Environmental Protection Agency (CalEPA). *Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines: Part III. Technical Support Document for the Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels. SRP Draft.* Office of Environmental Health Hazard Assessment, Berkeley, CA. 1999.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2000. *The Mechanism of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons.* Oxford University Press, New York.
- Cape JN. Effects of airborne volatile organic compounds on plants. *Environ Pollut* 2003;112:145–57.
- Chan, C.Y., Chan, L.Y., Wang, X.M., Liu, Y.M., Lee, S.C., Zou, S.C., Sheng, G.Y., Fu, J.M., *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2039.
- Chow, J.C., Watson, J.G., 1992. Fugitive emissions add to air pollution. *Environmental Protection* 3, 26–31.
- Derwent, R.G., 1995. Volatile organic compounds in atmosphere. *Issues in Environmental Sciences and Technology* 4, 1-15.
- Dewulf, J., Van Langenhove, H., 1997. Analytical techniques for determination of measurement data of 7 chlorinated C1 and C2 hydrocarbons and 6 monocyclic aromatic hydrocarbons in remote air masses. *Atmospheric Environment* 31, 3291-3307.
- Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü Gebze Otomatik Meteoroloji İstasyonu verileri, 2007.
- Duce, R.A., Mohnen, V.A., Zimmermen P.R., Grosjean, D., Cautreels, W.J., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J.A., Pellizzari, E.D., Wallace, G.T., 1983.

- Organic material in global troposphere. *Reviews of Geophysical Space Physics* 21, 921-952.
- Edgerton, S.A., Holdren, M.W., Smith, D.L., 1989. Inter-urban comparison of ambient volatile organic compound concentrations in US cities. *Journal of Air Pollution and Control Association* 39, 729–732.
- E.J. Calabrese and E.M. Kenyon. *Air Toxics and Risk Assessment*. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 1991.
- EPA Toksik Hava Kirleticileri İnternet Sitesi, 2007.
www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html,
www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html,
www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html,
www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html
- Fernández-Villarrenaga V., López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D, Fernández-Fernández E., Tomas X., *Science of the Total Environment* 334-335 (2004);167–176.
- Fernández-Martínez G, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D, Fernández-Fernández E. Measurement of volatile organic compounds in urban air of La Coruña, Spain. *Water Air Soil Pollut* 2001;129:267–88.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1997. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276, 1045–1052.
- Gimeno BS, Bermejo V, Sanz J, De la Torre D, Elvira S. Growth response to ozone of annual species from Mediterranean pastures. *Environ Pollut* 2004;132:297–306.
- Heavner, D.L., Ogden, M.W., Nelson, R., *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1737.
- Hellén H, Hakola H, Laurila T, Hiltunen V, Koskentalo T. Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers. *Sci Total Environ* 2002;298:5-64.
- Hsieh, C.C., Tsai, J.H., 2003. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere* 50, 545–556.

- J.E. Amoore and E. Hautala. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology*, 3(6):272-290. 1983.
- Kerbachi R., Boughedaoui M., Bounoua L., Keddou M., *Atmos. Environ.* 2006;40:3995–4003.
- Khoder, M.I. (2007) Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo *Atmospheric Environment* 41, 554–566.
- Ki-Hyun Kim, Min-Young Kim, The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 2433–2446.
- Kilic, N., Tan, E., Gucer, S., (2004). Preliminary Investigations on the Levels of Volatile Organic Compounds in Air Samples by Thermal Desorption-Gas Chromatography in Bursa, Turkey. *Fresenius Journal of Environmental Bulletin*, 13(5),394-397.
- Kocaeli Sanayi Odası, 1998
- Kostiainen, R., 1995. Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses. *Atmospheric Environment* 29 (6), 693–702.
- Krupa SV, Manning WJ. Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation. *Environ Pollut* 1988;50:101–37.
- Kuntasal, O., Karman, D. Wang, D., Tuncel, S., Tuncel, G. “Tuncel Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis” *Journal of Chromatography A*, (2005) (Article in Press)
- Kuran, P., Sojak, L., 1996. Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 733, 119–141.
- K. Na, Y.P. Kim, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 2603.
- Lee, C.Y. Chan, K.F. Ho, X.M. Wang, L.Y. Chan, Z.X. Zhang, Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China S.C. Zou, S.C. *Chemosphere* 51 (2003) 1015–1022.

- Lee, S.C., Chiu, M.Y., Ho, K.F., Zou, S.C., Xinming, W., 2002. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere* 48, 375–382.
- Monod A, Sive BC, Avino P, Chen T, Blake DR, Rowland FS. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between xylenes and ethylbenzenes. *Atmos Environ* 2001;35:135– 49.
- Muezzinoglu, A., Odabasi, M., and Onat, L., (2000). Volatile organic compounds in air of İzmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 35, 753 – 760.
- Mukund, R., Kelly, T.J., Spicer, C.W., 1996. Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio. *Atmospheric Environment* 30 (20), 3457–3470.
- M.A. Parra , L. González, D. Elustondo, J. Garrigó, R. Bermejo, J.M. Santamaría, Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain, *Science of the Total Environment* 370 (2006) 157–167
- M. Sittig. *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. 2nd ed. Noyes Publications, Park Ridge, NJ. 1985.
- Na, K., Moon, K.C., Kim, Y.P., 2005. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. *Atmospheric Environment* 39, 5517–5524.
- Nali C, Pucciariello C, Lorenzini G. Ozone distribution in central Italy and its effect on crop productivity. *Agric Ecosyst Environ* 2002;90:277–89.
- Nelson, P.F., Quigley, S.M., 1984. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles. *Atmospheric Environment* 18, 79–87.
- National Toxicology Program. *Toxicology and Carcinogenesis Studies of Ethylbenzene (CAS No. 100-41-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies)*. TR No. 466. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Bethesda, MD. 1999.
- Öztürk M., Yaz aylarında oluşan ozon kirliliği, 2008, s.8-15.
www.mozturk.net/Upload//ozon.pdf

- Paoletti E., in press. Impact of ozone on Mediterranean forests: a review. *Environ Pollut*, Corrected Proof, available online 23 March 2006.
- Perry R, Gee I. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Sci Total Environ* 1995;169:149–56.
- Rabah Kerbachi, Menouer Boughedaoui, Lahouari Bounoua, Malika Keddami, Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 3995–4003
- Ragosta, M., Caggiano, R., Demilio, M., Macchiato, M., Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of Southern Italy. *Atmospheric Environment* 36, 3071–3087, 2002.
- Reis, S., Simpson, D., Friedrich, R., Jonson, J.E., Unger, S., Obermeier, A., 2000. Road traffic emissions-predictions of future contributions to regional ozone levels in Europe. *Atmospheric Environment* 34, 4701–4710.
- Reisell A, MacDonald C, Roberts P, Arey J. Characterization of biogenic volatile organic compounds and meteorology at Azusa during the SCOS97-NARSTO. *Atmos Environ* 2003;37(2):S181–96.
- Saarela, K., Tirkkonen, T., Laine-Ylijoki, J., Jurvelin, J., Nieuwenhuijsen, M.J., Jantunen, M., *Atmos. Environ.* 37 (2003) 5563.
- Schneider, P., Gebefuogi, I., Richter, K., Wölke, G., Schnelle, J., Wichmann, H.-E., Heinrich, J., INGA Study Group, 2001. Indoor and outdoor BTX levels in German cities. *The Science of the Total Environment* 267, 41–51.
- Sigma-Aldrich, Adsorpsiyon maddeleri ve tüplerinin seçim rehberi. <http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Bulletin/11342.pdf>
- Singh, H.B., Salas, L.J., Cantrell, B.K., Redmond, R.M., 1985. Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmospheric Environment* 19, 1911–1919.
- Shojania, S., Oleschuk, R.D., McComb, M.E., Gesser, H.D., Chow, A., 1999. The active and passive sampling of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta* 50, 193–205.

- Sweet, C.W., Vermette, S.J., Landsberg, S., Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. *Environmental Science and Technology* 27, 2502–2510, 1993.
- S.C. Lee, M.Y. Chiu, K.F. Ho, S.C. Zou, Xinming Wang, Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere* 48 (2002) 375–382.
- TDTS, Thermal Desorption Technical Support, Note 1.: Uptake rates for Tube Type , Axial Diffusive Samplers, Markes International, May 2006.
- Thammakhet, C., Muneesawang, V., Thavatunghul P., Kanatharana, P., *Atmospheric Environment* (2006) Article in press.
- The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.* 11th ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. 1989.
- Tolnai B, Hlavay J, Mo"ller D, Pru"mke H.-J., Becker H, Dostler M. Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons. *Microchem J* 2000;67:163–9.
- U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.
- U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Health Effects Assessment for Toluene.* EPA/540/1-86/033. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1986.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Health Effects Assessment Summary Tables. FY 1997 Update.* Office of Research and Development, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. EPA/540/R-97-036. 1997.

- U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 2002.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Ethylbenzene*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Toluene*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Xylenes*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- V. Fernandez-Villarrenaga, P. Lopez-Mahiaa, S. Muniategui-Lorenzoa, D. Prada-Rodriguez, E. Fernandez-Fernandez, X. Tomas C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air, *Science of the Total Environment* 334–335 (2004) 167–176.
- Wang, X., Sheng, G., Fu, J., Chan, C., Lee, S., Chan, L.Y., and Wang, Z. (2002). Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China, *Atmospheric Environment*, 36(33), 5141-5148
- WHO. Air quality guidelines for Europe. 2nd edition. Copenhagen: WHO Regional Publications; 2000. European Series, No. 91.
- Wu, C.-H., Feng, C.-T., Lo, Y.-S., Lin, T.-Y., Lo, J.-G., *Chemosphere* 56 (2004) 71.
- Yassaa N, Meklati BY, Brancaleoni E, Frattoni M, Ciccioli P. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and Saharan sites of Algeria. *Atmos Environ* 2001;35:787–801.
- Yamamoto, N., Okayasu, H., Murayama, S., Mori, S., Hunahashi, K., Suzuki, K., 2000. Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere

of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system. *Atmospheric Environment* 34, 4441–4446.

Zabiegała, B., Gońrecki, T., Pyzyk, E., Namieśnik, J., 2002. Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment* 36, 2907–2916.

Zhu X., Fan, Z. Wu, X., Meng, O., Wang, S., Tang, X., Strickland, P.O., Georgopoulos, P., Zhang, J., Bonanno, L., Held, J., Liou, P. (2008). Spatial variation of volatile organic compounds in a “Hot Spot” for air pollution *Atmospheric Environment* 42 , 7329–7338

ÖZGEÇMİŞ

6 Nisan 1980 İzmit doğumludur. İlköğrenimimi aynı ilde, orta öğrenimimi ise Ankara Anadolu Meteoroloji Meslek Lisesinde 1998 yılında tamamladı. Liseyi takiben Erzurum Meydan Meteoroloji Müdürlüğünde İstidlalci olarak göreve başladı. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümüne başlayarak 2002 yılında mezun oldu. Daha sonra sırasıyla Gölcük/Dumlupınar Deniz Meteoroloji Müdürlüğü, İstanbul Meteoroloji Bölge Müdürlüğü ve halen görev yaptığı Kocaeli/Cengiz Topel Meydan Meteoroloji Müdürlüğüne tayin olmuş ve görevine devam etmektedir.

EK-1

Dilovası'nda Bulunan Sanayi Tesisleri	Emisyonu olmayan sanayi tesisleri
A.S.D. Madencilik Pet. Ürn. San. Ve Tic. A.S.	Abbas İsapur Depo
bbas İsapur Depo	AEC Kimya Sanayii
Ahıskalı Dıs Tic. Ve İns. Ltd. Sti	Ahıskalı Dıs Tic.ve İnşaat
Akpolmer Akrilik Levha San.Tic.Ltd.Sti.	Alisan Uluslararası Tasımacılık
Alisan Denhartogh Kimyasal Temizleme San. Ve Tic. A.S.	Altek Alüminyum Pirinç Sanayii
Alisan Uluslararası Tasm. Ve Tic. A.S.	Altıntel Melamin
Altek Alüminyum San. Ve Tic. Ltd.Sti.	Aluset Metal
Altıntel Melamin A.S.	Anadolu Maden ve Metal San.
Anadolu Maden Ve Metal Ürn.San.Tic.Ltd.Sti.	Arkem Kimya ve Tic.
Arkem Kimya San. Ve Tic. A.S.	Armaplast Polyester Sanayii
Armaplast Polyester	Astim Endüstri Tesisleri İm.Mo.
Arsan Yeni Cizgi Banyo Ve Yapı Ger. Oto. San. Ltd. Sti	Atabay Kimya Sanayi ve Ticaret A.S.
Askarbon Mad. İns.Nkl. San.Ve Tic.Ltd.Sti	Atılım Makine
Assan A.S.	Aydın Petrol
Astim Endüstri Tesisleri İmalat Montaj Taah. A.S.	Aypet Ayhanlar Petrol Ürünleri
Atabay İlaç San. A.S.	Aytaslar İth.İhr.
Atabay Kim.Mak.San.Tic.Ltd.Sti	Batusan Makine San
Atabay Kimya San. As.	Baykur Gıda San.
Atabay Tarım Ve Tarım İlaç San.	Bekap Metal İns.ve San.
Atılım Makina A.S	Beyzade Metal Kimya San.
Atlas Boya Vernik Fabrikaları San. Ve Tic. Ltd. Sti.	Boral Alüminyum San.
Aydın Petrol	Boral Boru Profil San.
Aypet Ayhanlar Petrol Ürünleri Mad. San. Ve Tic. A.S.	Cavo Metro Tel San.
Aytaslar İth. İhr. Ltd. Sti.	Cengiz Makine San.
Basf Türk Kimya San.Ve Tic. Ltd.Sti.	Ceynak-Ceyhan Nak.Pet.
Batusan Makina San. Ve Tic. As.	Collins&Aikman Otomotiv Ye.
Baykur Gıda San Ve Tic. A.S.	Çalışal Çelik Kons.
Bekap Metal İns.Ve San.Tic.A.S.	Çavusoglu Makine ve Otomotiv
Beyzade Metal Kimya San. Ve Tic. Ltd. Sti.	Çayırova Boru
Boral Alüminyum San Ve Tic. As.	Çelebi Kimya
Boral Boru Profil San.Ve Tic.Ltd.Sti.	Çimta Ltd.
Boyatas Boya Dağıtım Ve San. A.S.	Çoban Tur Nakliyat Turizm
Cavo Metro Tel San.Paz.Ltd.Sti	Çoruhlar Metal Mamulleri

Cengiz Makina San.Tic.Ltd.Sti.	Debant Plastik Sanayii
Ceynak-Ceyhan Nakliyat Pet. Tur. İns. Tic.Ve San. Ltd. Sti.	Demirsan Haddecilik San.
Mesa Orman Ürn.Gıd. İns. Mlz. Nakl. San.Ve Tic.Ltd.Sti.	Deskim Destilasyon Kimya Sanayii
Mobel Kimya San. Tic. Ltd. Sti	Dilkon Dilovası Konteyner Tas.
Mor Raf Magaza Donatı Sistemleri Metal San Ve Tic. A.S	Dogan İnsaat ve Petrol San.
Mutas Mühendislik Ltd.Sti.	Dogan Metal Mak.Tic.
Namer Madencilik Amb. San. Ve Nakl. Tic. Ltd. Sti	Dogus Alüminyum San.
Olmuksa International Paper Sabancı Ambalaj Sanayi	Dökpar Döküm Sanayii
Omsan Asansör San. Ve Tic. Ltd.Sti.	Eda Metal İç ve Dış Tic.
Özmetal Demir Çelik San.Tic.A.S.	Eminis Ambalaj Sanayii
Özvar A.S.	Enderoglu Tavukçuluk
Pak Tavuk Gıda San.Tic.A.S.	Enelsan Elektronik
Palkesan Ahsap İns. Ve İns. Malzemeleri Ltd. Sti	Ener Demir Çelik Sanayii
Park Panel İth. İhr. İns. Taah. Tic. A.S	Ertug Reklam
Pirimer Dış Tic. Ve Makina A.S	Esa Kimya Metal Sanayii
Poler Polyester San.Tic. Ltd.Sti.	Esas Akaryakıt Dag.Gıda
Polikrom Yapı Malz. Boya İns. San. Ve Tic. A.S	Ezici Yag
Poliport Kimya Sanayi Tic. As.	Forsat Denizcilik ve Tic.
Polisan Kimya Sanayi A.S.	Galmak Alüminyum San.
Politeks Amb.Ve İns.San.Tic.A.S.	Genoto İmalat San.
Porland Porselen Tic. A.S.	Göktas Yassı Hadde Mamulleri
Ramsa Turizm İns. San. Ve Dış Tic. Ltyd. Sti	Görhan İns.ve Malz.San.
Safmak Saf Makina San.Tic.As	Göze Tarım Ürünleri ve Paz.
Safran Boya Ve Kimya Sanayi A.S.	Grup Metal Saç San.
Saglam Tic. Hurda Alım Satım	Grup Orman Ür.İth.İhr.
Sanicor Yapı Gereçleri Üretim Ve Paz. A.S. Aluset Metal San.Ve Tic.A.S.	Gülsan İns.San.Tur.
Sentapol Sentetik Ve Tabii Polimer San. Ve Tic. A.S.	Güneri Makine San.
Siyar İnsaat Ve San. İç Ve Dış Tic. Ltd. Sti	Günsan Çelik Mamulleri Paz.
Solventas Teknik Depolama A.S.	Gürdesan Gemi Mak.San.
Sözer Çelik Yapı Malz. San. Tic. Ltd. Sti.	Güvenç Nakliyat Su Sat.Paz
Süperyak Kömür Sanayii	Hilal Petrol ve Yalçinkaya Nak.
Tanrıverdi Orman Ürünleri	Inco End.İns.Müh.Müt.
Tantaoglu Nakliyat	İsmailogulları Petrol
Tarmak Makina San. A.S.	Jokey plastik İstanbul San.
Tayga Orman Ürünleri San. Ve Tic. Ltd.Sti.	Kabaca Petrol Ürünleri Gıda İn.

Tel Metal Soguk Haddecilik San. Tic.Ltd.Sti	Kapsa Orman Ürünleri San.
Timka San. Ve Müh.Hiz.Ltd.Sti.	Karsan Karadeniz Kimya ve Gıda Sanayii
Total Oil Türkiye A.S	Kartal Bombe Üniteleri San.
Tuzla Gemi Endüstrisi A.S	Kenan Kenfikal Tavukçuluk
Tüğmad Türkkan Gıda Mad. San. Ve Tic. A.S	Klora Gres ve Yag Sanayii
Tüm Metal Turizm Ve Yatçılık A.S	Koras Mak.Malz.San
Ugur Hidrolik Mak. San. Tic. A.S.	KTM Kimyevi Madd.İth.İhr.
Ugur Teneke Ambalaj San.A.S.	Marmara Metalurji Döküm
Unilever Sanayi Ve Tic. Türk A.S	Medeks Lojistik
Üçorman İç Ve Dış Tic. Ltd. Sti.	Mestas Metal Mam.ve Mak.
Grup Orman Ürünleri İth.İhr.San.Tic.Ltd.Sti.	Me-Sa Orman Ürünleri
Gülsan İns. San.Turizm Nak. Ve Tic. As.	MPS Metal Plas.San.
Güneri Makina San. Tic. Ltd.Sti.	Omsan Asansör San.
Günsan Çelik Mamülleri Pazarlama Ve Tic. As.	Öz Metal Demir Çelik Sanayii
Gürdesan Gemi Mak. San.Ve Tic.Ltd.Sti.	Özvar Metalurji San.
Güvenç Nakliyat Su Sat.Paz.Ltd.Sti.	Pak Tavuk Gıda San.
Hepsen Kimya San. Tic. Ltd.Sti.	Palkesan Ahsap İns.ve Malz.
Hilal Petrol Ve Yalçinkaya Nakliyat Paz.Tic.Ltd.Sti.	Park panel
İnco End. İns. Müh.Ve Müth.Ltd.Sti.	Pirimer Dış Ticaret
İpekçi Kimya San. Ve Tic.Ltd.Sti.	Plaskap Ambalaj Sanayii
İstanbul Demir Çelik Fab. A.S.	Poler Polyester Sanayii
İzocam Tic. Ve San. A.S.	Polikrom Yapı Malz.Boya Sanayii
Jokey Plastik İst. San. Tic.A.S.	Politeks Ambalaj ve İnşaat
Kabaca Petrol Ürnl.Gıda İnşaat Nakl.San. Tic. Ltd. Sti.	Porland Porselen Sanayii
Karsan Kardeniz Kimya Ve Gıda San.Tic.Ltd.Sti.	Ramsa Turizm İns.
Kartal Bombe Üniteleri Ltd.Sti.	Safmak- Mak San.
Kartal Teneke Kutu San A.S.	Saglamlar Orman Ürünleri
Kask İns. Mak.Tic.San.Ltd.Sti.	Sanicor Yapı Gereçleri Üret.
Kav Madencilik İç Ve Dış Tic.Ltd.Sti.	Sedef Gemi End.
Kenan Kenfikal Tavukçuluk	Tanrıverdi Orman Ürünleri
Klora Gres Ve Yag Sanayi A.S	Tantaoglu Uluslararası Tas.
Konnak Nakliyat San.Tic.Ltd.Sti.	Tayga Orman Ürünleri San.
Koras Mak.Mont.Tic.Ltd.Sti.	Tar-Kar Madencilik
Körfez Döküm San. Ve Tic. A.S.	Tel Metal Haddecilik San.
Ktm Kimyevi Mad. İth. İhr. San. Tic. A.S.	Timka San.Müh.
Kuroglu İns.Orm. Ürünleri Tic.Ve San.A.S.	Ugur Hidrolik Mak.San.
Kutsan Teneke Ambalaj San.Ltd.Sti.	Uzunyol Ambalaj ve Kimya San.
Lever Elida Temz.Ve Kis.Bak.Ür.San.Tic.	Üçorman İç ve Dış Ticaret

A.S.	
M.P.S. Metal Pls. San. Çember Ve Pak. Sis. İml. Ve Tic. As.	Ünlüer Makine Sanayii
Mardav Yalıtım Ve İns. Mal. San. Tic. A.S	Vitsan Gözetim Mümessillik
Marmara Metalurji Döküm Ve Mak.San.A.S.	Vizyon Antrepoculuk Otopark
Marshall Boya Ve Vernik San. A.S.	Yapı Merkezi Prefabrikasyon
Mat Madencilik İnşaat Tekstil Ve Turizm San. Tic. Ltd. Sti	Yeni Madeni Yag ve Kim. Ür.
Medeks Lojistik Tas. Ve Tic. Ltd. Sti.	Yetkin Pala Orman Ürünleri
Mes Makina Elektrik Kimya San. A.S.	Yıldırım Metal Sanayi
Mestas Metal Mam. Ve Makina San. Tic. A.S.	
Ünlüer Makina San.	
Vitsan Gözetim Mümessillik Ve Tic. A.S.	
Vizyon Antrepoculuk Oto. İsl.Nak.Tur. İns. San.Ve Tic. Ltd.Sti	
Yapı Merkezi Prefabrikasyon A.S	
Yeni Akın Nak. Met. Ve Otomotiv. San. Tic. Ltd. Sti.	
Yeni Madeni Yaglar Ve Kimyevi Ürünler İthalat Ve İhracat	
Ve Tic. Ltd. Sti	
Yetkin Pala Orman Ürünleri Dıs Tic. San Ve Tic Ltd. Sti	
Yıldırım Metal San. Ve Tic. Ltd. Sti.	
Yılkarbon Yakıt Pazarlama San.Tic.A.S	
Yılport Konteyner Terminali Ve Liman İsl. A.S	