

Uçucu Organik Bileşikler için Pasif Örnekleme Tüplerinin Tutma Sabitlerinin Belirlenmesi



Nihai Rapor

Proje No: 108Y223

Yürütücü: Prof. Dr. Gürdal Tuncel

**Ankara
Aralık 2009**

Önsöz

Bu proje trafik kökenli kirleticilerin pasif örnekleme yöntemi ile doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için gerekli olan tutma sabitlerinin belirlenmesi bu sabitleri etkileyen faktörlerin değerlendirilmesine yönelik bir çalışma içermektedir. Çalışma sırasında çok önemli teknik aksaklıklar olmamıştır. Proje bizim açımızdan teknik olarak başarıyla tamamlanmıştır. Proje ile ilgili sonuçlardan bu güne kadar 2 bilimsel toplantıda tebliğ sunulmuştur. Önümüzdeki bir yıl içerisinde de bir tanesi tutma sabitleriyle ilgili olarak diğeri de aktif örnekleme sonuçlarının değerlendirilmesi ile ilgili olmak üzere iki bilimsel makalenin yayınlanması planlanmıştır.

Çalışma TÜBİTAK tarafından Hızlı Destek Programı çerçevesinde desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Önsöz	2
İçindekiler	3
Tablolar	5
Şekiller	6
Özet	8
Abstract	10
Bölüm 1 Giriş ve literatür taraması	11
Bölüm 2. Deneysel Çalışmalar	24
2.1 Uygulanan Strateji	24
2.2 Çalışma Alanı	25
2.3 Pasif Örneklemeye	28
2.4 Aktif Örneklemeye	33
2.5 Uygulanan örneklemeye programı	37
2.6 Kullanılan analitik teknikler	46
2.7 Verilerin kalite kontrolü	54
2.7.1. Temiz oda	54
2.7.2. Kör örnek (blank) değerleri ve kontaminasyonu minimize etmek için kullanılan yöntemler	55
2.7.3. Deneylerin tekrarlanabilirliği	62
2.7.4. Kullanılan yöntemle ölçülen UOB lerin tayin sınırları	64
2.7.5. UOB'lerin zaman serileri ve korelasyon matrislerinin incelenmesi	67
2.8 Tutma sabitlerinin hesaplanması	68
Bölüm 3 Sonuçlar ve Tartışma	71
3.1 Tutma sabitlerinin hesaplanmasına yönelik çalışmalar	71
3.1.1. Hesaplanan tutma sabitleri	71
3.1.2. Tutma sabitleri ile örneklemeye süresi arasındaki ilişki	77
3.1.3. Tutma sabitleri ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki	79
3.1.4. Tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerin bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı regresyon eşitliği ile belirlenmesi	96
3.1.5. Farklı iki adsorbent (tenax ve kromosorb) kullanılması ile elde edilen sonuçlar arasındaki farklar	102
3.1.6. UOB düzeylerinin hesaplanan tutma sabitlerine etkisi	105
3.2 Çalışma çerçevesinde yürütülen aktif ölçüm çalışmalarının değerlendirilmesi	106
3.2.1 Veri setinin genel değerlendirilmesi	106
3.2.2. UOB lerin zaman içerisindeki değişimleri	114

3.2.3.	UOB oranları	131
3.2.4.	Ankara'da uçucu organik bileşiklere katkıda bulunan kaynakların "reseptör modellemesi tekniği kullanılarak belirlenmesi	136
3.2.4.1.	Reseptör modellemesi	136
3.2.4.2.	Positif matris faktörizasyonu (PMF)	137
3.2.4.3.	PMF yönteminin bu çalışmada elde edilen verilere uygulanması	140
Bölüm 4.	Sonuçlar	148
Bölüm 5.	Referanslar	153

TABLolar

Tablo 1	Uygulanan pasif örnekleme programı ve her pasif peryotta yapılan aktif örnekleme	40
Tablo 2	Uygulanan aktif örnekleme programı	41
Tablo 3	GC ve termal desorbsiyon isteminde kullanılan operasyon parametrelerinin değerleri	52
Tablo 4	OUB'lerin aktif, pasif ve kör örneklerinde ölçülen ortalama konsantrasyonlar ve örnek/kör-örnek oranları	59
Tablo 5	Ölçülen UOB lerin tutma sabitlerinin yüzde standart sapma değerleri	63
Tablo 6	Kullanılan GC nin VOC ler için bulunan tayin sınırları	66
Tablo 7	Çalışma sonucunda hesaplanan ortalama "tutma Sabitleri"	72
Tablo 8	Çalışma sonucu BTX ler için bulunan tutma sabitlerinin literatür ile karşılaştırılması	74
Tablo 9	Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile sıcaklık arasındaki ilişki. İstatistik olarak anlamlı ilişkiler koyu font ile işaretlenmiştir	83
Tablo 10	Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile bağıl nem (RH) arasındaki ilişki. İstatistik olarak anlamlı ilişkiler koyu font ile işaretlenmiştir	88
Tablo 11	Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile rüzgar hızı (WS) arasındaki ilişki	92
Tablo 12	Çoklu Doğrusal Regresyon sonucu Tutma Sabitlerinin Bağil Nem(BN), Sıcaklık(S) ve Rüzgar Hızı(RH)'na bağlı olarak bulunan denklemler ve denklemlerin korelasyon sabitleri	98
Tablo 13	Aynı bir örnekleme tüpünde değişik şekilde bulunan tutma sabitlerinin kullanılması ile hesaplanan UOB konsantrasyonları	101
Tablo 14	Tenax ve Kromosorb-106 adsorbentlerinin karşılaştırılması	104
Tablo 15	Bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonlarının ortalama ve medyan değerleri	110
Tablo 16	Bu çalışmada ölçülen bazı UOB lerin literatürde rapor edilen değerlerle karşılaştırılması	112
Tablo 17	Ankara atmosferine belirlenen UOB profilleri	116
Tablo 18	Kaynaklarda ölçülmüş olan T/B ve mpX/E oranları	132
Tablo 19	Toluen/benzen ve m,p-ksilen/etilbenzen oranlarının değişik zaman paeryotlarındaki ortalama ve medyan değerleri	133

Şekiller

Şekil 1.	Çevre Mühendisliği ve Eskişehir yolundaki örnekleme noktaları	26
Şekil 2.	Örnekleme sırasında pasif ve aktif örnekleme tüplerinin yerleştirildiği kabin	27
Şekil 3.	ODTÜ A1 kapısında kurulan istasyon	29
Şekil 4.	Pasif örnekleme tüpleri ve doldurulması	30
Şekil 5.	Kullanılan şartlandırma fırınının şematik görüntüsü ve fotoğrafı	32
Şekil 6.	Pasif örnekleme tüplerini meteorolojik faktörlerden koruyan sistem	34
Şekil 7.	Aktif örnekleme sistemi	36
Şekil 8.	Ard arda konmuş adsorpsiyon tüplerinden oluşan örnekleme trenindeki her tüpte toplanan benzen ve toluen fraksiyonları	38
Şekil 9.	Çalışmada kullanılan GC ve termal desorpsiyon ünitesi	47
Şekil 10.	Pasif örnekleme sonucunda elde edilen tipik bir kromatograf	49
Şekil 11.	Aktif örnekleme sonucunda elde edilen tipik bir kromatograf	50
Şekil 12.	Benzen, Toluene, etilbenzen ve m+p-xylene için hazırlanmış kalibrasyon eğrileri	56
Şekil 13.	Çalışmada kullanılan temiz odanın şematik görüntüsü	57
Şekil 14.	Temiz odanın fotoğrafı	58
Şekil 15.	Ölçülen UOB'lerin pasif örneklerde hesaplanan örnek/kör örnek oranları	60
Şekil 16.	Ölçülen UOB'lerin aktif örneklerde hesaplanan örnek/kör örnek oranları	61
Şekil 17.	Tutma sabitlerinin belirlenmesine yönelik yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği	65
Şekil 18.	Örnek iki zaman serisi	69
Şekil 19.	Kalite kontrol çalışmalarında kullanılan korelasyon matrisi	70
Şekil 20.	Bu BTX bileşikleri için bu çalışmada elde edilen ortalama tutma sabitlerinin, daha önceden Bursa ve Aliğa'da yapılan çalışmalarda hesaplanan tutma sabitleri ile karşılaştırılması	76
Şekil 21.	Seçilmiş UOB ler için hesaplanan tutma sabitlerinin örnekleme süresi ile değişimi	78
Şekil 22.	Çalışmada incelenen meteorolojik parametrelerin pasif örnekleme sürelerine ayarlanmış ortalama değerleri ile aynı sürede ölçülen ve ortalama değerlerin hesaplandığı saatlik sıcaklık verileri	82
Şekil 23.	Seçilmiş UOB ler için tutma sabitinin sıcaklıkla ilişkisi	86
Şekil 24.	Seçilmiş bazı UOB ler için hesaplanan tutma sabitleri ile bağıl nem arasındaki ilişki	87
Şekil 25.	Seçilen bazı UOB ler için hesaplanmış tutma sabitleri ile rüzgar hızı arasındaki ilişki	91

Şekil 26.	Değişik yöntemlerle hesaplanan BTX konsantrasyonları	100
Şekil 27.	Paralel örnekleme sonucunda tenax ve karbopack 106 adsorbentleri üzerinde toplanan UOB lerin oranları	103
Şekil 28.	UOB lerin tutma sabitleri ile konsantrasyon arasındaki ilişki	108
Şekil 29.	Ankara atmosferindeki UOB profili	116
Şekil 30.	Seçilmiş bazı UOB ler için hazırlanan zaman serisi eğrileri	117
Şekil 31.	Seçilmiş bazı UOB konsantrasyonlarında çalışma süresince gözlenen aylık değişimler	119
Şekil 32.	UOB lerin kış/yaz konsantrasyon oranları	121
Şekil 33.	Yaz ve Kış mevsimleri için hesaplanan UOB profilleri	123
Şekil 34.	Uçucu organik bileşiklerin çalışma süresince hesaplanan hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları	124
Şekil 35.	Hafta içi ve hafta sonu için hesaplanan UOB profilleri	126
Şekil 36.	Ölçülen UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranları	128
Şekil 37.	Ankara'da gece ve gündüz örneklerinden hesaplanan UOB profilleri	129
Şekil 38.	toluen/benzen ve mp-Ksilen/etilbenzen oranlarının örnekleme süresince değişimi	134
Şekil 39.	Ankara da UOB konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynak profilleri	142
Şekil 40.	PMF'den elde edilen G-skor değerlerinin zaman içerisindeki değişimi	144
Şekil 41.	Ankara da UOB konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynakların katkı payları	147

Özet

Proje uçucu organik bileşiklerin (UOB) pasif örnekleme ile güvenilir bir şekilde ölçülebilmesi için gerekli olan tutma sabitlerinin belirlenmesine yönelik bir çalışmayı içermektedir. Çalışma Ağustos 2008 tarihinde başlamış ve 15 Ağustos 2009 ayında da tamamlanmıştır. Çalışma sonunda 34 adet uçucu organik bileşiğin tutma sabitleri belirlenmiş ve tutma sabitlerini etkileyen Faktörler incelenmiştir. Tutma sabitlerinin sıcaklık arttıkça düştüğü, buna karşılık nem ve rüzgar hızı arttıkça arttığı görülmüştür. Varılan sonuç, pasif örneklemede uçucu organik bileşik konsantrasyonlarının Fick kanunu kullanılarak veya ortalama bir tutma sabiti kullanılarak hesaplanması halinde aktif ölçümlerden iki veya üç kere daha düşük veya yüksek olabileceği görülmüştür. UOB tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerin bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı bir regresyon denklemi ile belirlenmesi ve bu denklemlerin UOB konsantrasyonlarının hesabında kullanılması en doğru yöntem olarak öne çıkmıştır. Bu çalışmada ortaya çıkan diğer bir nokta da pasif örnekleme süresinin hesaplanan konsantrasyonların doğruluğunda çok önemli bir rolü olduğudur. Vardığımız sonuçlar pasif örnekleme süresinin bir haftayı geçmemesi gerektiğini göstermektedir. Aksi takdirde olması gerekenden çok daha düşük konsantrasyonların bulunması kaçınılmaz olmaktadır. Buna karşılık atmosferdeki UOB konsantrasyonlarının tutma sabitini etkilemediği görülmüştür. Aynı şekilde adsorbent olarak Kromosorb 106 veya tenax kullanılması da sonuçlarda önemli bir fark yaratmamaktadır.

Tutma sabitlerinin hesaplanabilmesi için pasif ve aktif örnekleme yöntemleri yan yana çalıştırılmıştır. Aktif örnekleme sonuçları Ankara'da mevcut durumun değerlendirilmesi için de kullanılmıştır. Sonuçlar, Ankara'da UOB konsantrasyonlarının çok yüksek olmadığını göstermektedir. UOB'lerin zaman içerisindeki değişimleri incelenmiş ve yaz – kış, hafta içi – hafta sonu ve gece – gündüz farklarından hareketle ölçülen UOB konsantrasyonlarının trafik ve buharlaşma olmak üzere iki önemli kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır. Daha

sonra yapılan bir reseptör modellemesi uygulaması (positif Matrix factorization – PMF) bu iki kaynağı teyit etmiş ve ayrıca araç kaynaklı emisyonların dizel ve benzin motorlu araç emisyonlarından oluştuğunu göstermiştir. Ankara'da ölçülen toplam UOB konsantrasyonlarına en büyük katkıyı yapan kaynağın dizel motorlu araç emisyonları (%40) olduğu görülmüştür.

Abstract

Measuring spatial distribution of VOC concentrations in an urban or industrial area became possible in last 10 years with the development passive sampling technology. The masses of VOCs measured in the passive samplers are converted to atmospheric concentrations generally with the help of Ficks law. Diffusion coefficients, which are essential in Ficks law are available for only few VOCs. In this study uptake rates were determined for 34 VOCs by running active and passive samplers side by side for a six month period. In addition to determining uptake rates the effect of meteorology, sampling duration, atmospheric VOC concentrations and adsorbent type on uptake rate were investigated.

Results have demonstrated that the uptake rates show an increase with increasing temperatures and decrease with increasing relative humidity and wind speed. The uptake rates did not demonstrate a significant relation with atmospheric VOC concentrations and adsorbent type.

Results of the active measurements were also evaluated to determine current levels and temporal variations of VOCs in Ankara atmosphere. The results showed that the VOC levels in Ankara are not higher compared to other cities with comparable population. Temporal variations in VOC concentrations suggested that measured concentrations are affected from two sources including traffic and evaporative emissions. The positive matrix factorization confirmed those two sources and divided traffic source into two one being emissions from gasoline powered light duty vehicles and the other one is the diesel emissions. Among these sources diesel emissions have the highest share (44%).

BÖLÜM I. GİRİŞ VE LİTERATÜR TARAMASI

Atmosferdeki organik kirleticiler ile ilgili çalışmalar, inorganik bazlı kirleticilere nazaran daha geç başlamıştır. Bunun nedeni, atmosferde pek çok sayıda uçucu organik bileşik (UOB) olması ve çok düşük düzeyde olan bu bileşikleri ölçebilecek, kütle detektörüne bağlanmış gaz kromatografi (GK-MS) gibi tekniklerin, gelişmelerini son yıllarda tamamlamış olmasıdır. Oysa ölçülemeseler de uçucu organik bileşikler atmosferdeki kirleticilerin önemli bir bölümünü oluşturdukları için çok öncelerden beri varlıkları tahmin edilmekteydi. Ayrıca, UOB sınıfına giren gaz fazı kirleticilerin insan sağlığı üzerinde zararlı etkilerinin olduğu da epey bir süredir bilinmekteydi. Bütün bunlara rağmen, daha önce ifade edildiği gibi, UOB'lerle ilgili çalışmalara ancak 1990'lı yıllarda, GK-MS teknolojisinin gelişmesi ile, kapsamlı olarak başlanabilmektedir.

Atmosferde tanımlanmış 300 dolayında UOB mevcuttur (*Knobloch ve Ark., 1997*). Atmosferdeki UOB ler ile ilgili çalışmalar geç de başlasa, bu bileşiklerin çevre kirlenmesi konusundaki önemlerinden dolayı çok hızlı gelişmiştir. Henüz ülkemizde olmasa da, bu gün pek çok ülkede UOB'ler SO₂, NO_x, O₃ gibi rutin olarak ölçülen parametreler arasına girmiştir. Ölçümleri, konvansiyonel kirleticilere göre hala daha zor ve pahalı olduğundan, ayrıca kullanılan analitik teknikler ciddi boyutta deneyim gerektirdiğinden, ülkemizde rutin UOB ölçümleri henüz yapılmamaktadır.

Uçucu organik bileşiklerle ilgili çalışmalar farklı nedenlerle yapılmaktadır. Bu nedenler arasında en önemlisi UOB'lerin bir bölümünün kanserojen olduğu kanıtlanmış, bir bölümünün ise kanserojen olmasından şüphelenilmekte olmasıdır (*Sanches ve Ark., 2008; Valesko ve Ark., 2007; Sanivastava ve Ark., 2006; Conley ve Ark., 2005*). Dolayısı ile, UOB çalışmalarının bir bölümü UOB lerin sağlık etkilerinin belirlenmesine ve atmosferdeki düzeylerinin sağlık etkisine neden olup olmayacağına yöneliktir.

UOB ler ile yapılan çalışmaların önemli bir bölümü de ozon oluşmasında oynadıkları rolden kaynaklanmaktadır. Troposferik ozon oluşumu atmosferdeki NO_x ve UOB ler arasındaki, güneş ışınlarının katalizörlüğünde yürüyen bir dizi karmaşık fotokimyasal reaksiyon ile olmaktadır. Reaksiyonların karmaşıklığı nedeniyle, ozon oluşumunda NO_x ve UOB'lerin göreceli rolleri her bölge için farklı olabilmektedir. Dolayısı ile herhangi bir yerde ozon düzeylerinin düşürülmesine yönelik alınacak önlemlerin daha çok UOB emisyonlarının sınırlandırılmasını mı, yoksa NO_x emisyonlarının sınırlandırılmasıyla mı saptanabileceğinin bilinebilmesi için o bölgedeki UOB ve NO_x düzey ve değişimlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde UOB'lerle ilgili yapılan çalışmaların önemli bir bölümü bu konudadır (*Cheng and Chang, 2009; Shao ve Ark. 2009; Vivanco ve Andrade, 2008; Murphy ve Ark., 2007*).

Yukarıda belirtilen konuların yanında, sayıca çok fazla olmalarından dolayı UOB'ler değişik kirletici kaynaklarının kirliliğe olan katkılarının bulunabilmesi için önemli birer izleyicidir. Bu nedenle de kaynak belirleme çalışmalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (*Olson ve Ark., 2009; Majumdar ve Ark., 2009; Gokhale ve Ark., 2008; Song ve Ark., 2008; Buzcu ve Ark., 2008; Wu ve Ark., 2007*). Zaten bizim de bu çalışmayı yapmamız, Aliağa bölgesinde yaptığımız bir kaynak belirleme çalışmasında VOC leri izleyici (tracer) olarak kullanmaya çalışmamız sonucunda olmuştur (*Doğan ve Ark., 2008; Civan ve Ark., 2008*). O çalışmada aktif örnekleme ile yapılan ölçümlerde hiç bir sorun olmamasına karşın, pasif örnekleme ile yapılan ölçümlerde kafamızda bazı soru işaretlerinin oluşması, pasif örneklemede kullanılan tutma sabitlerini incelenmesi gerektiği sonucuna varmamıza ve projeyi sunmamıza neden olmuştur.

UOB ölçümleri değişik şekillerde yapılabilir. En çok kullanılan üç yöntem vardır. Bunlardan birincisi UOB'lerin bir tüp içersine yerleştirilmiş adsorbent üzerine tutulmasıdır. Örneklemeden sonra adsorbent üzerindeki UOB ler termal desorpsiyon ile GK-FID veya GK-MS' cihazına aktarılarak ölçülmektedir. Aynı örnekleme yöntemini takiben, tüpte bulunan adsorbente bağlanmış olan

UOB'ler adsorbentın ekstraksiyonu ile sıvı faza alındıktan sonra yine GK-FID veya GK-MS teknikleri ile de analiz edilebilmektedir. Yalnız, bu gün yaygın olarak kullanılan adsorbentlerin çoğu sıvı ekstraksiyonuna çok uygun olmadığından sıvı faza ekstraksiyon daha çok adsorbentın aktif karbon olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Yine daha önce yapılmış çalışmalar ekstraksiyon ön işlemleri sırasında analit kayıplarının daha yüksek olabileceğini göstermiştir (Ras ve Ark., 2009). Adsorbsiyon ile örnek toplama ve bunu takiben GK-MS veya GK-FID yöntemleri ile yapılan analizlerin bir dezavantajı, bu gün yaygın olarak kullanılan adsorbentlerin (tenax, kromosorb, aktif karbon gibi) karbon sayısı beşten az olan UOB'leri etkin bir şekilde tutmamasıdır. Toksikiteye yönelik çalışmalarda, kanser yapması riski yüksek olan benzen, toluen gibi bileşiklerin karbon sayılarının >5 olması nedeniyle bu handikap önemli olmamaktadır. Ancak UOB'lerin kaynak belirlemede izleyiciler olarak kullanıldığı çalışmalarda asetilen, propan gibi egzoz emisyonlarının ve doğal gaz emisyonlarının izleyicileri olan bileşiklerin karbon sayısının <5 olması sıkıntı yaratmaktadır.

Örneklemenin, adsorbent kullanılarak yapılması tekniğinin, bizim de sıklıkla yaşadığımız diğer bir dezavantajı da uzun süreler örneklemenin pek mümkün olmamasıdır. Bu tür çalışmalarda hepimizin istediği, örneklerin toplanmasından sonra örnekleme tüpünü GK'ye bağlı termal desorpsiyon ünitesine bağlayarak analizi tamamlamaktır. Ancak bir kaç istisna model dışında bütün termal desorpsiyon üniteleri 0.6 cm (1/4 inç) iç çapında, 7-8 cm uzunluğunda tüpleri alacak şekilde tasarlanmıştır. Dolayısı ile örnekleme tüplerinin boyutlarının da bu şekilde olması gerekmektedir. 0.6 cm çapında, 6-8 cm uzunluğunda bir silindire konabilecek adsorbent miktarı sınırlı olduğundan, böyle bir tüple, özellikle şehirlerdeki kirli atmosferlerde, uzun sürelerle örnek toplamak mümkün değildir. Tüpün tam boyutlarına, kullanılan adsorbente ve havadaki kirlilik düzeyine bağlı olarak 2 – 6 saat arasında örnekleme yapmak mümkün olmakta, daha uzun örnekleme yapıldığında ise tüpler UOB leri kaçırmaya başlamaktadır. Örnekleme süresinin sınırlı olması ilgili sorun bu çalışmada da yaşanmıştır. Pasif örnekleme alanlarında yaklaşık bir hafta tutulmaktadır. Aktif örneklemede de benzer tüplerin kullanılmaya çalışılması nedeniyle bu

çalışmada aktif örnekleme de adsorbent üzerine yapılmıştır. Yalnız pasif örnekleycilerin alanda bulunduğu yedi gün boyunca aktif tüplere örnekleme yapmak mümkün olmadığından, bir pasif örnek setine karşı çok sayıda aktif örnekleme yapılmıştır. Yapılan kapsamlı kaçak testleri sonucunda (Deneysel Çalışmalarla ilgili bölümde anlatılmıştır), iki adsorbent tüpünün ard, arda konulması ve tüplerden geçen hava akım hızının en aza indirilmesi halinde örnekleme süresini 12 saate kadar uzatmak mümkün olmuş, ve çalışma boyunca bu yaklaşım kullanılmıştır. Tabi ki bu süre evrensel bir süre değildir. Başka yerlerde farklı UOB konsantrasyonlarında ve farklı hava akış hızlarında saatler değişebilir.

UOB'leri örneklemede diğer bir yaklaşım kanister kullanmaktır. Kanister 6 – 12 L hacimlerinde olabilen, summa işleminden geçirilmiş (bir nevi yüzeyi pürüzlerinden arındırma işlemi) paslanmaz çelikten yapılan ve görüntü olarak tamamen mutfaklarda kullanılan "Aygaz" tüpünün küçültülmüş haline benzeyen bir nevi kutu veya tüptür. Kanister örneklemede, önce laboratuarda kanister bir vakum hattına bağlanarak vakum uygulanır. Daha sonra girişine vakumun kontrollü bir şekilde bırakılmasını sağlayacak bir kütleli akım düzenleyici (mass flow controller) bağlanarak alana bırakılır. Akım düzenleyicinin ne şekilde programlandığına bağlı olarak, dışardan 1 – 24 saat sürelerle kanistere hava çekilir. Daha sonra, kanister laboratuarda GK nin girişine bağlanarak kanisterdeki havanın (örneğin) belirli bir bölümü GK'ye aktarılır. Kanisterde, daha önce anlatılan tüplerde olduğu gibi, hafif UOB lerin verimsiz tutulması sorunu olmadığı gibi, örnekleme sürelerini kısa tutulması gibi bir sınırlama da söz konusu değildir. Buna karşılık, kanisteri GK ye bağlayacak pahalı bir ara biriminin ve kanisteri boşaltıp temizlemek için yine pahalı bir vakum hattının oluşturulması ve alınması gerektiğinden, kanister sistemlerinin kuruluş masrafları adsorbent bazlı sistemlerden daha yüksektir. Literatürde kanisterlerin ağır UOB lerin örneklemede çok verimli olmadığı, çünkü karbon sayısı arttıkça UOB lerin kanister yüzeyine daha sıkı tutunduğunu ve temizlenmesinin mümkün olmadığını anlatan yayınlar bulunmakla birlikte, özellikle son yıllarda kanisterlerin hem hafif hem de ağır UOB ler in

örneklemede kullanıldığı görülmektedir (Na ve Ark., 2004; Guo ve Ark., 2007; Na ve Ark., 2005). Bu sene grubumuzda yürütölmekte olan başka bir çalışma çerçevesinde kanisterlerin ağır UOB'leri ne kadar doğru örneklemediğinin anlaşılmasına yönelik bir inceleme yapılacaktır.

Son yıllarda UOB'lerin kamu kuruluşları tarafından da rutin olarak izlenmeye başlamasıyla, daha otomatik ölçüm teknikleri de geliştirilmiştir. Örneğın MS veya FID detektörlü GK sistemleri otomatik olarak örnekleme yapacak ve topladığı örnekleri analiz edecek şekilde modifiye edilmiştir (Ras ve Ark., 2009; Zhou ve Ark., 2007; Stemmler ve Ark., 2005; Latella ve Ark., 2005). "Online GK" sistemleri olarak tanımlanan bu örnekleme ve analiz teknikleri ile 50 ile 150 arasında UOB'i aynen SO₂ ölçer gibi bir saat hatta yarım saat aralıklarla ölçmek mümkün hale gelmiştir. Hatta geliştirilen kütle spektrometresi bazlı bir analitik yöntem kullanarak aynı sayıda UOB bir dakika aralıklarla bile analiz edilebilmektedir (Kim ve Platt, 2008).

UOB'lerin online GK veya kütle spektrometresi ile çok kısa aralıklarla ölçülmesi ilk bakışta çekici gelse bile, grubumuzda yürüttüğümüz çalışmalarda elde ettiğimiz deneyim, sınırları iyi belirlenmeden kullanılması halinde online sistemlerin ciddi problemlere yol açabileceğini göstermiştir. Her şeyden önce yarım saate bir defa veya saatte bir defa yapılan analizlerden elde edilen kromatogramların analiz edilmesi gerekmektedir. Saatte bir defa ölçüm yapıldığı var sayılırsa her örnekleme noktasında günde 48 kromatogram oluşturulacaktır (on line GK sistemleri her örneklemede hafif hidrokarbonları bir kolonda ağırları farklı bir kolonda toplamakta ve ayrı ayrı analiz etmektedir). Tek bir istasyon bile olsa günde 48, ayda 1200 kromatogramın analizi gerekecektir. Her kromatogramda 30 – 100 arasında pikin entegre edildiği göz önüne alınırsa kabul edilemez boyutta bir analiz yükünün oluşacağı kolayca anlaşılabilir.

Eğer kromatogramlardaki küçük pikler tamamen göz ardı edilirse, kromatogram analizlerini otomatik hale getirmek mümkün olabilir. Ancak küçük piklerin temsil ettiği UOB ler önemli izleyiciler olabildiğinden bunlardan

vazgeçmek kolay olmamaktadır. Küçük piklerin otomatik olarak analizi mümkün değildir. O nedenle bu durumda analizlerin manuel olarak yapılması gerekir ki, bunun ne denli büyük bir iş yükü olduğunu anlamak çok zor değildir. Bazı ülkelerdeki izleme programlarında (ABD ve UK gibi) çok düşük düzeylerdeki UOB ler göz ardı edilmekte ve kromatogram analizleri GK tarafından otomatik olarak yapılmaktadır. Diğer ülkelerde ise (Kanada gibi) düşük düzeylerdeki OUB'ler de analiz edilmektedir. Ancak Environment Canada'da tek işi kromatogram analiz etmek olan kişiler vardır.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, online GK sistemlerinin kullanılması ilk bakışta çekici gelse bile, kendine özgü zorluklar içermektedir. Tabii ki bir kez veri seti oluşturulduktan ve kalite kontrolü yapıldıktan sonra, on line GK sistemlerinde çok sayıda veri üretilmesi veri değerlendirilmesindeki istatistik güvenirliliği çok arttırmaktadır.

Yukarıda anlatılan aktif sistemleri belirli noktalarda yapılacak kısa veya uzun süreli ölçümler için geliştirilmiştir. Ancak elde edilen sonuçlardan UOB'lerin mekansal dağılımları ile ilgili bilgi edinmek mümkün olmamaktadır. Mekansal dağılım bilgisi edinebilmek için çok sayıda istasyonda paralel ölçümlerin yapılması gerekmektedir. Örneğin grubumuz tarafından Aliağa ve Bursa'da yürütülen pasif örnekleme çalışmalarının her birinde 50 – 60 arasında örnekleyici kullanılmıştır. 50 – 60 noktaya pompa koyarak aktif örnekleme yapmak hem pahalı olduğundan ve hem de 60 noktada günde en az 2 – 3 kez yapılacak örnek değiştirme ve analiz işlemlerinin pratik olmaması nedeniyle aktif örnekleme yönteminin mekansal dağılımın önemli olduğu çalışmalarda kullanılması pratik ve mümkün değildir. Pasif örnekleme tekniği de zaten bu amaçla geliştirilmiş bir tekniktir.

Pasif örnekleme tekniğinin temelini havadaki VOC lerin tüpler içerisindeki adsorbente, pompa yoluyla zorlayarak ulaştırılması yerine, difüzyon ile kendiliğinden ulaşmasını beklemek oluşturmaktadır (Bagerow ve Ark., 1995; Chen ve Janusz, 2003). Doğal olarak kirleticilerin difüzyon ile adsorbente ulaşması aktif örnekleme ile karşılaştırıldığında daha yavaş bir işlemdir. Bu

nedenle de pasif örnekleyiciler hem alanda bir hafta gibi uzun sürelerle tutulabilmekte, hem de adsorbentin doymasıyla UOB'leri kaçırmaması da mümkün olmamaktadır. Bu avantajların yanında elektrik gerektirmemesi, pompalı sistemlere nazaran daha ucuz olması ve başında birisinin beklemesinin gerekmemesi gibi nedenlerle, dünyanın her yanında son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. UOB'lerden ziyade SO₂, NO_x, O₃ gibi konvansiyonel kirleticiler için düşünülmüş olsa da pasif örnekleme tekniği ile ölçüm yapılması bu gün Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliğine de girmiştir.

Diğer örnekleme ve ölçüm tekniklerinde olduğu gibi, pasif örnekleme tekniğinin de kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. En önemli avantajı, daha önce de belirtildiği gibi, pek çok yerde aynı anda uygulanmasının ekonomik ve lojistik açıdan mümkün olması ve bunun sonucunda da parametrelerin konsantrasyonlarının mekansal değişimleri hakkında bilgi edinmeyi mümkün kılmasıdır. En büyük dezavantajı ise kısa süreli ölçüm yapmanın mümkün olmamasıdır. Örnekleme sisteminin duyarlılığı, otomatik cihazlarda olduğu gibi saatlik aralıklarla ölçüm yapmaya müsait değildir. Son yıllarda, hava ile temas eden yüzeyi büyütürük örnekleme duyarlılığının arttırıldığı ve kısa süreli (günlük hatta saatlik) ölçümlerin yapılabildiği pasif örnekleyiciler geliştirildiyse de bunlar, pasif örneklemenin felsefesine ters olduğundan, yaygın olarak kullanılmamaktadır (*Namiesnik ve Ark., 2005; Zabiega ve Ark., 2002*).

Pasif örneklemenin diğer bir dezavantajı da belirsizlik sınırının yüksek olmasıdır. Kirletici konsantrasyonlarının ölçümlerle belirlenmesindeki belirsizlik kullanılan teçhizattaki bekrisizliklerle sınırlıdır. Bu gün gelişmiş ölçüm ve örnekleme cihazlarında, teçhizattan kaynaklanan belirsizlikler an aza indirilmiş olduğundan ölçüm sonuçlarındaki belirsizlik oldukça düşük olmaktadır. Örneğin VOC lerin herhangi bir noktada aktif olarak örneklenip analiz edilmesi sürecindeki hata kaynakları pompanın akısındaki olabilecek değişiklikler ve GK-FID analizden kaynaklanan belirsizliklerdir. Örnekleme ve analizlerin bilinçli

bir şekilde yapıldığı düşünülürse bu süreçte hatanın %5'in altında olacağını söylemek çok yanlış olmayacaktır.

Bu açıdan bakıldığında pasif örnekleme tekniği modeller ile ölçümler arasında bir yerde olduğu söylenebilir. Pasif örneklemede ise, analizlerdeki belirsizlik kullanılan teçhizatın belirsizliği ile sınırlı olmakla birlikte, örnekleme aşaması önemli bir varsayım içermektedir. Bu belirsizlik, pasif örnekleme sonunda adsorbent üzerinde toplanmış olan kirletici kütlesinin ne kadar hava içerisinde toplanmış olduğunu bulmak için Fick kanununu kullanmak zorunluluğundan ortaya çıkmaktadır. Pompaların kullanıldığı aktif sistemlerde adsorbentten geçen hava ölçülmekte ve bilinmektedir. Dolayısı ile adsorbent üzerinde toplanan UOB kütlesini (μg cinsinden) geçen hava miktarına bölerek havadaki UOB konsantrasyonunu çok küçük bir belirsizlikle bulmak mümkündür. Pasif örneklemede ise adsorbent üzerine örnekleme süresince ne kadar havanın temas ettiği bilinmediğinden adsorbent üzerinde ölçülen UOB kütlesini konsantrasyona dönüştürmek için Fick kanununu kullanmak gerekmektedir ki bu kanunu kullanabilmek için de her UOB için bir difüzyon katsayısının bilinmesi gerekmektedir. Difüzyon katsayısı hem bütün UOB'ler için hesaplanmamıştır, hem de bilinse bile belirsizliği çok yüksektir. Dolayısı ile pasif örneklemedeki belirsizliğin ölçümlerden yüksek olduğunu söylemek çok yanlış olmayacaktır.

Pasif örnekleme yöntemi ile atmosferdeki UOB konsantrasyonları aşağıda belirtilen Fick'in birinci yasası formülü ile hesaplanmaktadır.

$$C = \frac{m}{(TS \times t)} \quad (1)$$

Bu eşitlikte:

- C: havadaki UOB konsantrasyonu (ppb veya $\mu\text{g m}^{-3}$ cinsinden)
- M: UOB in pasif tüp üzerinde toplanan ve GK cihazı ile analiz edilen kütle miktarı (ng)
- T: Maruz Kalma süresi (dakika)
- TS: Tutma sabiti (ng ppb-1 dak-1)

Olarak ifade edilmektedir.

Yukarıdaki eşitliğe bakıldığında UOB lerin havadaki konsantrasyonunu hesaplanması sırasında belirsizliğe sebep olan tek parametrenin tutma sabiti olduğu kolayca görülebilir. Tutma sabiti her bileşik için ayrı ayrı hesaplanan difüzyon katsayısı ile örnekleme tüpünün geometrisine bağlı bir parametredir ve aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir.

$$TS = A/(D \times L)$$

Bu eşitlikte D her UOB için farklı olan difüzyon sabitini, A pasif örnekleme tüpünün yüzey alanını ve L ise tüpün uzunluğunu göstermektedir. Bu ifade Fick kanununda yerine konursa pasif örnekleme tüpleri ile yapılan çalışmalarda konsantrasyon hesaplanmak için kullanılan aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$C = m/((DA/L) \times t)$$

Bu gün gerek inorganik ve gerekse organik kirleticilerin pasif örneklemeyle ölçülmesinde kullanılan tek ilişki budur. Eşitlikten de görülebileceği gibi, yukarıdaki ifade de değeri kesin olarak bilinemeyecek ve bir bileşikten diğerine değişebilecek tek parametre difüzyon sabiti olmaktadır. Pasif örneklemedeki belirsizlikler de bu sabitten kaynaklanmaktadır. Pasif ölçümlerde kullanılan en temel varsayım, difüzyon sabitinin meteorolojik parametreler veya herhangi bir parametreye bağlı olarak değişmediğidir. Bu pek doğru bir varsayım değildir. Gazların difüzyon sabitlerinin hesaplanmasına yönelik bir ilişki Tucker ve Nelsen, 1982 tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$D_{air} = 0.001 T^{1.75} M_r^{1/2} / (P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2)$$

Bu ifadede

- D difüzyon sabiti (cm²/sn)
- T sıcaklık (K cinsinden)
- M_r aşağıda verilen molekül ağırlığı ifadesi

$$M_r = (MA + MB) / (MA MB)$$

bu ifadede MA havanın molekül ağırlığı (yaklaşık olarak 28.97 g/mol)

MB ise difüzyon sabiti bulunmaya çalışılan bileşiğin kendi molekül ağırlığı

VA havanın mol hacmi (yaklaşık olarak 20.1 cm³/mol)

VB difüzyon sabiti bulunmaya çalışılan bileşiğin molar hacmi

P basınç (atm.)

$$D_{\text{water}} = 13.26 \times 10^{-5} / h^{1.14} (VB')^{0.589}$$

h suyun viskozitesi

VB' ise suyun molar hacmini

göstermektedir.

Yukarıdaki ifadeden de görülebileceği gibi, gazların difüzyon sabitleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişmektedir. Literatüre bakıldığında gazların difüzyon sabitlerinin (D) sadece sıcaklık ve basınçla değil bunlara ilaveten nem ve rüzgar hızı ile de değiştiği gösterilmiştir (*Walling, 1984; Brown, 1993; Batterman et al., 2002; Jia et al., 2007*). Yine de pasif örnekleme çalışmalarında laboratuvarda 25°C de bulunmuş difüzyon sabitleri kullanılmaktadır. Bunun nedeni difüzyon sabitlerinin meteorolojik parametrelerle değişiminin çok büyük olmamasıdır. Ancak, gaz fazı kirleticiler için difüzyon sabitinin meteorolojik parametrelerle ne şekilde değiştiğini göstermeye yönelik herhangi bir çalışmanın da olmadığını ifade etmek gerekir. Daha doğrusu atmosferdeki koşullarla nasıl değiştiğinin incelendiği bir çalışmanın olmadığını söylemek daha gerçekçi olacaktır, çünkü özel olarak hazırlanmış kontrollü odalarda, genellikle atmosferde gözlenenenden daha yüksek konsantrasyonlarda bazı çalışmalar yapılmıştır, ancak bu çalışmaların atmosferdeki gerçek koşulları ne kadar temsil ettiğine yönelik soruları da yanıtlamak çok kolay olmamaktadır.

Difüzyon sabitinin değişik koşullarda ne şekilde değişmesinin yanında UOB ler arasında BTX olarak tanımlanan beş bileşik (benzen, toluen, etilbenzen, o-k silen ve m,p-k silen) dışındaki organik bileşiklerin çok azı için belirlenmiş bir difüzyon sabiti bulunmaktadır. Bu nedenle literatüre bakıldığında pasif örnekleme

çalışmaların çok büyük bir bölümünün BTX ile sınırlı kaldığı görülmektedir. Esasında UOB ler toksisiteleri veya ozon oluşumunda oynadıkları rol açısından değerlendirildiğinde ölçüm ve değerlendirmeleri BTX ler ile sınırlamak çok da yanlış değildir. Herhangi bir yerde sadece BTX ölçülmesi , o bölgenin organik kirleticiler açısından ne denli kirli olduğunu göstermeye, veya bu konuda kapsamlı bir fikir vermeye yetmektedir. Ancak, bizim grubumuzda yaptığımız gibi bir bölgede UOB kaynaklarının saptanmasında veya UOB lerin sağlık etkileri ile ilgili kapsamlı çalışmalarda eser UOB'lerin ölçülmesi gerekmektedir. Bu proje, daha önce yaptığımız bir pasif örnekleme çalışmasında reseptör modellemesi yapmak istediğimizde, GK ile ölçebildiğimiz pek çok UOB'nin konsantrasyonlarını, difüzyon sabitleri olmadığından pasif örnekleme ile belirleyemeyince, bunları oluşturma fikrinin aklımıza gelmesiyle oluşmuştur.

Pasif örnekleme çalışmalarında uygulanan diğer bir yöntem tüplerin tutma sabitlerinin deneysel yollarla bulunmasıdır. Bunun için alana veya şartlandırma odasına yerleştirilmiş olan pasif örnekleme tüplerinin yanına aktif bir örnekleme sistemi yerleştirilmekte ve bu şekilde paralel olarak aktif ve pasif örnekleme yapılmaktadır (Mowrer ve Ark., 1996, Ballach ve Ark., 1999, Hellen ve Ark., 2002). Bu şekilde elde edilen tutma sabitlerinin aynı anda yapılmış pasif örnekleme çalışmasında UOB konsantrasyonlarının belirlenmesinde Fick kanununun kullanılmasından daha doğru sonuçlar vereceği açıktır (Brown ve diğerleri, 1981 ve Tolnai ve diğerleri, 2001). Ancak farklı sıcaklıklarda, farklı nem düzeylerinde veya farklı rüzgar hızlarında yapılan pasif örnekleme çalışmalarında aynı tutma sabitlerinin ne denli başarılı olacağı konusunda şüpheler mevcuttur. Bazı çalışmalarda meteorolojik parametrelerin tutma sabiti üzerinde önemli farklılıklar yaratabileceği sonucuna ulaşılrken (Cao ve Hewitt, 1993; Gelencser ve diğerleri, 1994; Tolnai ve diğerleri, 1999 ve 2001; Brown, 1999 ve Patil ve Lonkar, 1994), bazılarında da çok fazla etkilemediği rapor edilmiştir (Ballach ve diğerleri, 1999 ve Martin ve diğerleri, 2003; Roche ve diğerleri, 1999, Plaisance ve diğerleri, 2008)

Difüzyon sabitlerinin belirlenmesinde olduğu gibi, tüplerin tutma sabitleri de daha çok BTX bileşikleri için hesaplanmaktadır. Diğer UOB'lere yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu proje çerçevesinde yapılan çalışma daha önce başka bir TÜBİTAK projesi çerçevesinde Aliağa'da ve bir doktora tezi deneyleri olarak Bursa'da yapılan iki pasif örnekleme çalışmasında karşılaşılan zorluklardan yola çıkılarak oluşturulmuştur. Gerek Bursa ve gerekse Aliağa çalışmalarında pasif örneklemenin yapıldığı süre içerisinde istasyonlardan birisinde de aktif örnekleme de yapılmış ve bu şekilde her aktif örnekleme periyodu için ayrı tutma sabitleri elde edilmiştir. Hesaplanan tutma sabitleri karşılaştırıldığında, her seferinde, aynı noktada ölçülen yedi pasif örnekten hesaplanan tutma sabitleri birbirine çok yakın olmasına rağmen, farklı dönemlerde hesaplanan tutma sabitleri arasında önemli farkların olabileceği gözlemlenmiş ve bu sonuçlardan tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerle değişebileceği sonucuna varılmıştır. Her pasif örnekleme sırasında paralel olarak aktif örnekleme yapmak pratik olmayacağından, tutma sabitlerinin hangi etmenlerle, özellikle meteorolojik parametreler ile ne şekilde değiştiğinin incelenmesine karar verilmiş ve bu proje oluşturulmuştur.

Çalışmada Ankara'da bir noktada altı ay boyunca paralel olarak aktif ve pasif örnekleme çalışması yürütülerek UOB lerin tutma sabitleri ve bunların meteorolojik parametreler ile değişimi incelenmiştir. Gerekli veriyi üretebilmek için ODTÜ, Çevre mühendisliği Bölümünde bir istasyon oluşturulmuş ve Ocak – Haziran 2009 tarihleri arasında yaklaşık birer haftalık sürelerle 26 kez pasif örnekleme çalışması yapılmıştır. Her seferinde pasif örnekleme yapan yanında aktif örnekleme de yapılmıştır. Daha sonra toplanan örnekler GK-FID tekniği ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerle değişimi çerçevesinde incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı tutma sabitlerinin değerlendirilmesi olmasına rağmen, bunun yanında pasif örnekleme çalışmalarında her zaman sorun olan bazı konularda da bilgi birikimimizi arttırmaya yönelik kısa çalışmalar yapılmıştır. Örneğin aktif

örnekleme sırasında adsorbentlerin bir müddet UOB leri tuttuktan sonra desorpsiyon sonucu kaybetmeye başladığı bilinmektedir. Yapılan bir dizi ölçüm ile bu süre optimize edilmeye çalışılmış ve tutma sabitinin süre ile ne şekilde değiştiği incelenmiştir. Tabii ki “doyma süresi” olarak tanımladığımız bu süre kullanılan pasif tüplerin geometrilerinden dolayı sadece bizim kullandığımız pasif örnekleme tüpleri için geçerlidir. Ayrıca tutma sabitlerinin konsantrasyon ile ne şekilde değiştiği hakkında bir fikir elde edebilmek için bir süre Ankara – Eskişehir yolu üzerinde ikinci bir istasyon daha kurulmuş ve UOB lerin tutma sabitleri yüksek konsantrasyonlarda da hesaplanmıştır. Yine aynı şekilde kısa süreli bir çalışma ile alanda en yaygın olarak kullandığımız adsorbentler olan Kromosorb-106 ve tenax ın değişik karbon sayısındaki UOB'leri tutma konusundaki kabiliyetleri değerlendirilmiştir. Bütün çalışmalar, pasif örnekleme çalışmalarında gözlediğimiz 34 UOB için yapılmıştır. Yukarıda kısaca değinilen çalışmalar raporun bundan sonraki bölümlerinde detaylı olarak tartışılmıştır.

BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Uygulanan strateji

Daha önce de ifade edildiği gibi, çalışmanın temelini aktif ve pasif örneklemenin değişik meteorolojik koşullarda yan yana yapılarak tutma sabitlerinin hesaplanması oluşturmaktadır. Bu nedenle, kurulan istasyonda pasif ve aktif tüpler ile paralel örnekleme yapılmıştır.

Pasif örnekleme için uygulanacak yöntem tektir. Sadece örneklerin toplandığı tüplerin geometrileri değişebilir. Buna karşılık aktif örneklemede seçenek daha fazladır. Aktif örnekler on-line GK sistemleri ile ölçülebileceği gibi, kanisterlerle ve adsorbent tüpleri ile de örneklenebilmektedir. Adsorbent tüplerinde farklı adsorbentlerin kullanılması da seçenekleri arttıran etmenlerden birisidir. Dolayısı ile ilk aşamada hangi aktif örnekleme sisteminin kullanılacağı yönünde bir karar verilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada aktif örneklemede de UOB'lerin adsorbentler (Kromosorb-106) üzerinde örneklenmesi benimsenmiştir. Bunun nedeni, adsorbent üzerine aktif örnekleme yapılması halinde bu tekniğin kullanılan pasif örnekleycilerle tamamen aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olacak olması ve aşağı yukarı aynı uçucu organik bileşiklerin görülecek olmasıdır. On-line aktif ölçümler çok fazla kromatogram analizi gerektireceğinden, kanister örnekleme ise, kanisterlerin ağır VOC leri toplamadaki yetersizlikleri konusundaki iddiaların henüz çözülmemiş olmasından dolayı benimsenmemiştir. Gerek online GK'larla ve gerekse kanisterlerle yapılacak örnekleme C₂ – C₁₀ arasında 70 – 100 kadar UOB ölçülebilecekti. Ancak pasif örnekleycilerde C₅ – C₁₀ arasında yaklaşık 34 UOB tayin sınırlarının üzerinde gözlenebilmektedir. Çalışmanın amacı Aktif ve pasif örnekleme sonuçlarını karşılaştırmak olduğundan, Aktif ölçüm veya örnekleme ile pasif örnekleycilerde tayin edilebilen 30 dolayında UOB den çok daha fazlasını görmeye çalışmak çok anlamlı bulunmamıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi pasif örnekleme tüpleri alanda yaklaşık olarak yedi gün süre ile tutulmaktadır. Aktif örnekleme tüpünün kesintisiz olarak aynı

süre ile alanda tutulması mümkün değildir, dolayısı ile gerek bu çalışmanın başlangıcında yapılan kısa bir çalışmada ve gerekse daha önceki çalışmalarda edindiğimiz deneyimle, iki adsorbent tüpünün arda arda eklenmesiyle, ve hava akış hızının mümkün olan en düşük düzeylerde tutarak 12 saat süre ile herhangi bir kaçak olmadan örnekleme yapmanın mümkün olduğu sonucuna verilmiş ve bunun sonucu olarak da her gün iki aktif örnekleme yapılmıştır. Buradan da anlaşılabilceği gibi, 7 gün süre ile alanda tutulan her pasif örnek setine karşılık olarak 14 aktif tüpü analiz edilmiştir. Ondört tüpten elde edilen sonuçların ortalaması, bir hafta süre ile alanda tutulmuş olan pasif örnekleme tüpünde ölçülen UOB konsantrasyonuna eşit olmaktadır.

2.2. Çalışma Alanı

Çalışmada yapılan örnekleme ve analizler Ankara'da Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği bölümünde yürütülmüştür. Bu amaçla Çevre Mühendisliği Bölümünün arkasına istasyon görevi görececek bir kabin kurulmuş ve gerek aktif ve gerekse pasif örnekleme tüpleri bu kabine yerleştirilmiştir. Örnekleme bölgesi Şekil 1'de gösterilmiştir. Bölge genel anlamıyla "banliyo (suburb)" olarak tanımlanabilir. ODTÜ içerisinde çok yoğun bir yerleşim olmadığından istasyonun yakınlarında önemli bir emisyon kaynağı da bulunmamaktadır. İstasyonun Çevre Mühendisliği Bölümü'nün önündeki yola mesafesi yaklaşık 50 m, Eskişehir yoluna mesafesi ise yaklaşık 2700 m kadardır. Bu koşullar altında istasyonda Ankara'daki taban (background) düzeylerin ölçülmesi beklenmelidir. Daha önce yaptığımız çalışmalarda da ODTÜ'de ölçülen UOB konsantrasyonlarının Ankara'nın merkez bölgelerinde ölçülen konsantrasyonlardan daha düşük olduğu görülmüştür (Kuntasal, 2005).

Çevre Mühendisliği Bölümünde kurulan istasyonun fotoğrafı Şekil 2'de gösterilmiştir. İstasyon aktif örnekleme teçhizatını meteorolojik koşullardan korumak için yapılmış olan bir kabinden oluşmaktadır. Pasif örnekleme tüpleri doğrudan havaya açık olması gerektiğinden, pasif örnekleme tüpleri yanına monte edilen bir koruyucuya yerleştirilmiştir.



Şekil 1. Çevre Mühendisliği ve Eskişehir yolundaki örnekleme noktaları



Şekil 2. Örnekleme sırasında pasif ve aktif örnekleme tüplerinin yerleştirildiği kabin

Tutma sabitlerinin UOB konsantrasyonu ile ne şekilde deęiőeceği de inceleneneğinden, en azından bir müddet için UOB konsantrasyonlarının yüksek olduğu bir noktadan da örnek almak gerekmiştir. UOB konsantrasyonlarının yüksek olması beklenen bir yer olarak ODTÜ'nün Eskişehir yolu üzerindeki A1 kapısı seçilmiştir ve Çevre mühendisliği bölümündeki istasyonun bir benzeri de oraya yerleştirilmiştir. Bu istasyon 22 Mayıs –12 Haziran 2009 tarihleri arasında Çevre Mühendisliği bölümündeki istasyonla birlikte çalıştırılmış ve aynı meteorolojik koşullar altında hem düşük hem de yüksek konsantrasyonlu UOB örnekleri toplanmıştır. Bu iki ortamda hesaplanan tutma sabitleri ileriki bölümlerde karşılaştırılmıştır. A1 kapısındaki istasyonun Fotoğrafı Şekil 3'de gösterilmiştir.

2.3. Pasif örnekleme

Pasif tüplerin örneklemeye hazırlanması ve örnekleme süresince de TR-EN13528 standart yöntemi takip edilmiştir. Ancak çalışmanın niteliği gereği bu prosedürde bazı modifikasyonlar da yapılmıştır.

Çalışmaların başlangıcında pasif örneklemede kendi imalatımız olan çelik tüplerin kullanılması planlanmıştı. Ancak Aliağa ve Bursa pasif örnekleme çalışmalarında OSTİM de yaptırdığımız tüplerin hem içlerinin istediğimiz kadar düz olmamasından hem de ısasal desorpsiyon ünitelerine yerleştirildiklerinde kaçaklara neden olmalarından dolayı kendi imalatımız olan tüplerin kullanılması fikrinden vazgeçilerek çalışmalar İngiltere kökenli GRADKO şirketinden temin edilen 100 kadar tüp ile sürdürülmüştür. Kullanılan tüpler Şekil 4'de gösterilmiştir. Ancak çalışmalar sırasında GRADKO tüplerinde adsorbentini dökülmesini önlemek için, adsorbentini alt ve üstüne konulan, çelik kafes perdelerin bu iş için çok uygun olmadığı, her alan çalışmasında 5 – 10 arası tüpte adsorbentlerin taşınma ve yerleştirme işlemleri sırasında döküldüğü, bunların tekrar doldurulup alan götürülmelerinin boşuna zaman kaybına neden olduğu fark edilmiştir. Bunun üzerine örnekleme modifiye edilerek bu problem aşılmıştır. Modifikasyon olarak çelik kafes perdelerin altına ve üzerine, özel olarak OSTİM'de yaptırılan kamalar yerleştirilmiş ve bu şekilde perdelerin



Şekil 3. ODTÜ A1 kapısında kurulan istasyon

Şekil 3. ODTÜ A1 kapısında kurulan istasyon



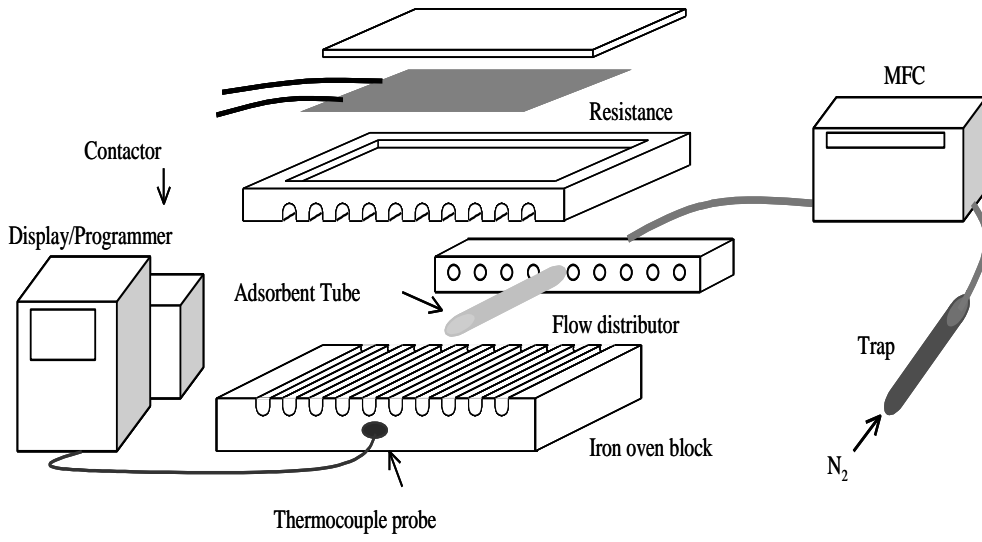
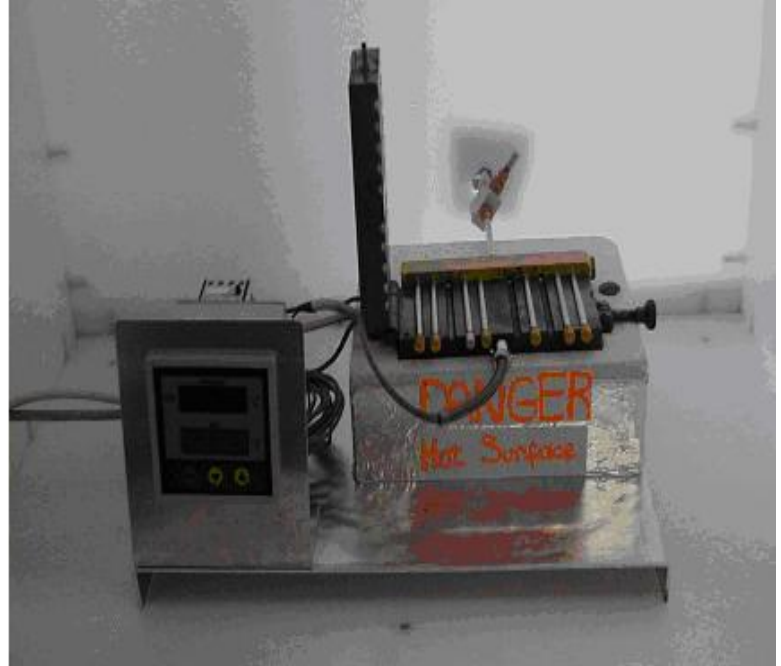
Şekil 4. Pasif örnekleme tüpleri ve doldurulması

yerinden çıkmasının önüne geçilmiştir. Bu modifikasyondan sonra tüplerde herhangi bir dökülme problemi yaşanmamıştır.

Pasif örneklemede kullanılan GRADKO örnekleyciler 0.48 cm iç çapında, 8.0 cm uzunluğunda çelik tüplerden oluşmaktadır. Tüpün boyutlarını, PERKIN ELMER termal desorpsiyon ünitesinin boyutları belirlemektedir. Her ne kadar laboratuvarımızda kullanılan termal desorpsiyon ünitesi PERKIN ELMER marka değil ise de boyutları PE termal desorpsiyon ünitesinin boyutları ile aynıdır. PERKIN ELMER termal desorpsiyon sistemi dünya üzerinde bir standart olarak kabul edildiğinden, bir kaç istisna dışında aşağı yukarı bütün GK sistemlerinde aynı tüp boyutları kullanılmaktadır.

Alana götürülmeden önce tüpler önce ultrasonik banyoda (Cole-Parmer Marka, 8892 model) 2 saat süre ile metanol içerisinde fiziksel olarak temizlenmektedir. Temizlen tüpler, fırında 200°C'de kurutulduktan sonra, tüplerin bir tarafına çelik kafes perdeler yerleştirilmekte ve bu perdeler kamalarla sabitlenmektedir. Daha sonra tüpe diğer ucundan yaklaşık olarak 350 mg kadar Kromosorb 106 (SUPELCO Company) veya TENAX adsorbent konmaktadır. Tartımlar, Laboratuvarında 4 basamaklı terazide (Sartorius MODEL A210P), gerçekleştirilmiştir. En sonunda da örnekleycinin diğer ucuna da çelik kafes perde yerleştirilerek adsorbent sabitlenmektedir.

Kullanılan adsorbentler kirlenmiş olabileceğinden, tüp ve içerisindeki adsorbentlerin alana yerleştirilmeden önce temizlenmeleri (şartlandırılmaları) gerekmektedir. Şartlandırma işlemi kendi yapımız olan bir şartlandırma fırınında yapılmıştır. Şartlandırma işleminde tüpler şartlandırma fırınına yerleştirilmekte (Fırına bir seferde 10 tüp koymak mümkün olabilmektedir) ve fırın 250°C ye getirilmektedir. Bu süre zarfında tüplerden 100 mL dak⁻¹ hava akış hızında yüksek saflıkta azot geçirilmektedir. Şartlandırma işlemi 2 saat sürmektedir. Şartlandırma işlemi tamamlandıktan sonra adsorbent tüpleri korunaklı kaplara alınmakta ve alana konulana kadar buzdolabında saklanmaktadır. Kullanılan ev yapımı şartlandırma fırını Şekil 5'de gösterilmektedir. Şartlandırılmış pasif (ve aktif) örnekleme tüplerine, araziye



Şekil 5. Kullanılan şartlandırma fırınının şematik görüntüsü ve fotoğrafı

çıkmadan önce, kararlı ve doğada bulunmayan bir bileşik olan 4-bromoflourobenzen 'surrogate standart' olarak yüklenmiştir. Örnekleme öncesi ve sonrasındaki analiz sonuçları karşılaştırılarak, "surrogate standard" değerleri arasındaki farklar hesaplanmıştır. Bu karşılaştırmadan örnekleme süresince tüplerde toplanan UOBlerde herhangi bir kayıp olup olmadığına bakılmıştır. Hesaplanan fark her zaman %5 in altında olmuştur.

Pasif örnekleme tüpleri yağıştan etkilenmemesi için alüminyum bir muhafazanın içersine yerleştirilmiştir. Bu muhafaza aktif örnekleme kabininin üzerine monte edilerek aktif ve pasif örnekleme tüplerinin mümkün olduğunca yakın noktalarda (aktif örnekleme tüplerinin girişi ile pasif örnekleme tüpleri arasında 20 cm mesafe vardır) yapılması sağlanmıştır. Her bir alüminyum koruyucu içersine 4 kadar pasif örnekleme tüpü konabilmektedir. Bu çalışmada her bir örnekleme seti için 2 alüminyum koruyucu ile bir seferde sekiz dolayında pasif örnekleme tüpü kullanılmıştır. Alüminyum koruyucu ve tüpler Şekil 6'da gösterilmiştir.

2.4. Aktif örnekleme

Aktif örnekleme, daha önce de belirtildiği gibi, adsorbent tüplerin üzerine yapılmıştır. Aktif tüplerde, pasiflerde olduğu gibi, adsorbent olarak Kromosorb-106 kullanılmıştır. Uygulanan prosedür EPA, TO-14 prosedürü olmuştur. Ancak prosedürde uygulama koşullarına bağlı olarak bazı modifikasyonlar yapılmıştır. En önemli modifikasyon iki tüpün arka arkaya takılması ve böylece olası kaçakların kontrol altına alınması olmuştur.

Aktif örnekleme için alüminyumdan yapılmış özel bir kabin kullanılmıştır. Kabinin içersine hava akışını sağlayan bir pompa ve havanın akış kontrolünü gerçekleştiren bir akış ölçer yerleştirilmiş ve bu sistem doğrudan aktif örnekleme tüpüne bağlanmıştır. Aktif örnekleme tüpleri kabinden dışarı sarkıtılmış ve EPA TO-14 yöntemi takip edilmiştir. Aktif tüpler sabah ve akşam değiştirilmiştir. Teorik olarak aktif örnekleme tüplerinin sabah ve akşam belirli saatlerde değiştirilmesi hedeflense de, buna tam olarak uymak mümkün olmamıştır. Her pasif örnekleme seti için pek çok sayıdaki aktif tüpün



Şekil 6. Pasif örnekleme tüplerini meteorolojik faktörlerden koruyan sistem

ortalaması alındığından, aktif örneklerin belirli saatler arasında toplanmış olmasının tutma sabiti hesaplarında önemi yoktur. Bu şekildeki saat hedefi, aktif verilerin değerlendirilmesi aşamasında önemli olabilir.

Aktif örnekleme çalışmaları grubumuzda çok farklı şekillerde yapılmaktadır. Bazı çalışmalarda UOBler sumolandırılmış alüminyum kanisterlerde toplanmaktadır, bazı çalışmalarımızda ise pasif örneklemede olduğu gibi adsorbent tüpleri kullanılmıştır. Tabii, pasif örneklemenin aksine bu tüplerden hava pompa yardımıyla geçirilmiştir. Bazı çalışmalarda ise alan çalışmaları için özel olarak tasarlanmış Gaz Kromatografi cihazları istasyonlara konmuş ve her 45 dakikada bir defa UOB ölçümü yapılmıştır. Bu çalışmadaki aktif örnekleme ise adsorbent tüpleri vasıtasıyla yapılmıştır. Bunun tek nedeni, adsorbent tüplerinin, karşılaştırmanın yapılacağı pasif örnekleme tüpleri ile benzer olmasındandır. Aktif örnekleme tüplerinde, pasiflerdeki ile aynı adsorbent kullanıldığından, bunların değişik UOB lere olan duyarlılıkları aynı olmuştur. Aktif örnekleme tüpleri de pasif tüplerde kullanılan yöntemlerle doldurulmuş ve şartlandırılmıştır. Alanda aktif tüplere SKC marka Universal model düşük ve yüksek debi kapasitelerine sahip bir vakum pompası bağlanarak içlerinden 16 ml min⁻¹ hava geçmesi sağlanmıştır. Hava akışı AALBORG firmasından temin edilen GFC171 model bir kütleli akış kontrol ünitesi (mass flow controller MFC) kullanılarak hassas olarak sabitlenmiştir. Aktif örnekleme sisteminin fotoğrafı Şekil 7 de gösterilmiştir.

Örneklemelede adsorbent üzerindeki aktif noktaların dolmasını müteakip UOBlerin tutulmadan geçmesine mani olmak için iki tüp arka arkaya takılmıştır. Kullanılan tüp sayısı yapılan kaçak testleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla çalışma başlamadan önce istasyonların kurulacağı noktalarda değişik sayıda tüp ard arda takılarak örnekleme yapılmış ve kaç tüpün UOBleri tutmak için yeterli olacağı belirlenmiştir. Çok sayıda tüp kullanmak garantili olsa bile analiz sayısını arttıracığından, minimum sayıda tüp ile, herhangi bir kaçak riski olmadan örnekleme yapmak tercih edilen yoldur. Kaç tüpün bütün, herhangi bir kaçırma riski olmadan bütün UOB'leri kantitatif olarak toplayabileceğini



Şekil 7. Aktif örnekleme sistemi

anlamak için 22 defa arka arkaya dört tüp konularak örnekleme yapılmış ve her tüpte ne kadar UOB olduğu belirlenmiştir. Bir fikir vermesi açısından ard arda konulan 4 tüpte ölçülen UOB yüzdeleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu şeklin oluşturulmasında 4 tüpte toplanan toplam UOB kütlelerine 100 denilmiş ve her tüpte toplanan UOB kütlelerinin bu yüzdenin ne kadarı olduğu hesaplanmıştır. Daha sonra birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü tüplerde ölçülen UOB yüzdeleri kendi içlerinde gruplanarak şekil oluşturmuştur.

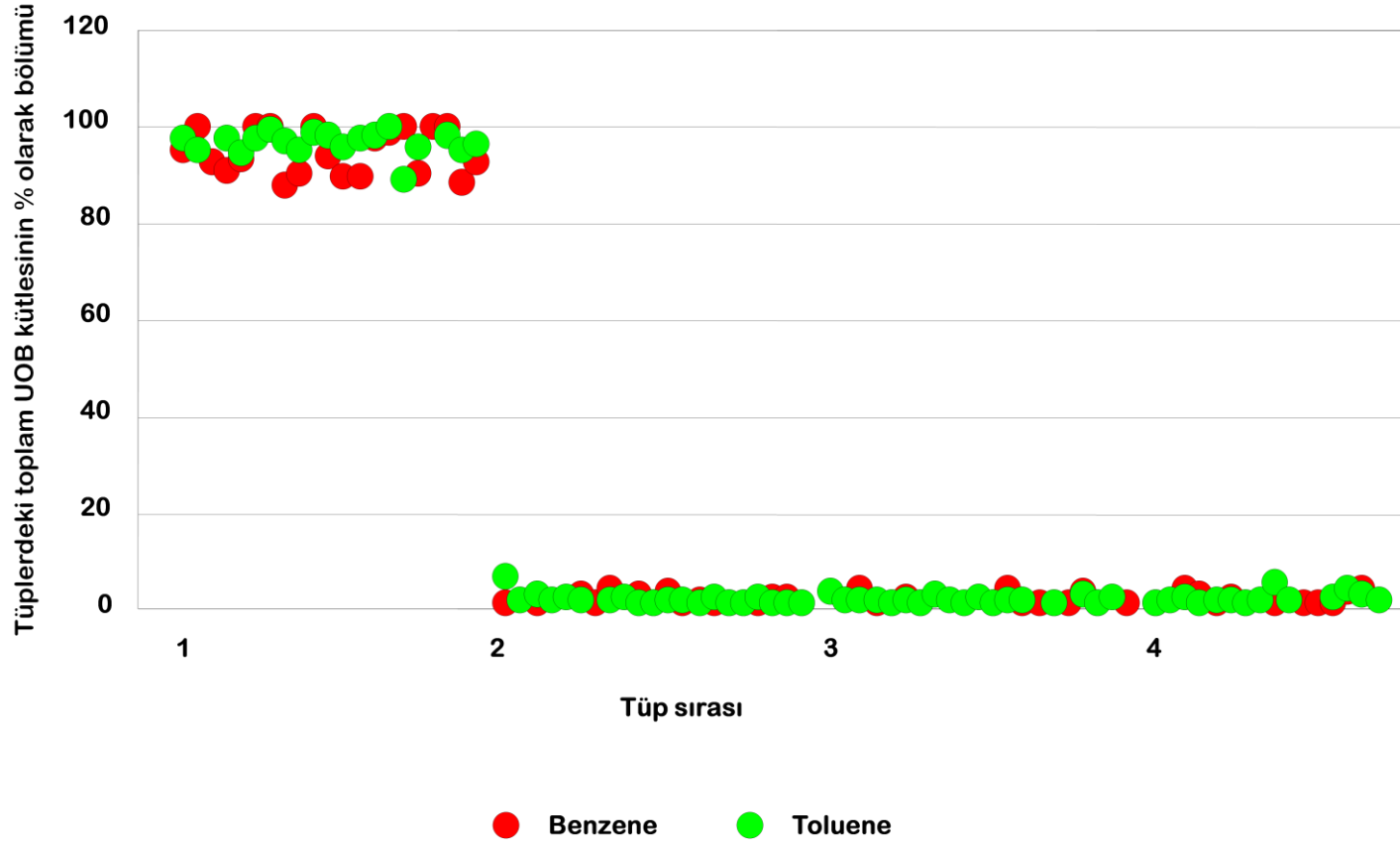
Şekilden de görülebileceği gibi, benzen toluenin aşağı yukarı tamamı birinci tüpte tutulmaktadır. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü tüpte tutulan Benzen kütlelerinin yüzde olarak ortalamaları sırasıyla 96 ± 4 , 2 ± 2 , 2 ± 2 ve 2 ± 2 dir. Toluende de benzer bir dağılım görülmektedir. Toluene kütlelerinin %97'si birinci tüpte toplanmıştır. Diğer tüplerin her birinde toplam kütlelerin %1'i ölçülmüştür. Diğer bütün UOB'lerde de durum aynıdır.

Her ne kadar yukarıdaki rakamlardan UOB'lerin %2-3 kadarının ilk tüpten geçtiği gibi bir izlenim doğuyorsa da, bu gerçek değildir. Esasında 2, 3 ve 4. Tüplerde ölçülen UOB kütleleri, birinci tüpten kaçan UOB molekülleri değil, daha örnekleyiciler alana konmada, laboratuarda adsorbent üzerine tutunmuş UOB molekülleri'dir. Bu kör değerler çıkarıldığında 22 denemenin hiçbirisinde 2, 3 ve 4. tüplerde UOB görülmemiştir.

Sonuç olarak, yaptığımız kaçak testinin belirlenmesine yönelik çalışma tek bir tüpün de bu çalışmada yeterli olacağını göstermiştir. Ancak bu çalışmada, herhangi bir risk almamak için, bütün örneklemeler ard arda konmuş iki tüple yapılmıştır ve her örneklemede tüplerin ikisi de analiz edilmiştir.

2.5. Uygulanan örnekleme programı

Çalışmanın hedefi tutma sabitlerinin belirlenmesi olduğundan, aktif ve pasif örnekleme programları paralel bir şekilde yürütülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi, pasif örnekleme süresinin 7 gün dolayında olması, aktif örneklerin ise günde iki defa alınması gerektiğinden, her pasif sete karşılık çok



Şekil 8. Ard arda konmuş adsorpsiyon tüplerinden oluşan örnekleme trenindeki her tüpte toplanan benzen ve toluen fraksiyonları

sayıda aktif örnekleme yapılmış ve bu tüplerden elde edilen sonuçların ortalaması pasif örnekleme tüplerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Aktif örneklemeden elde edilen sonuçlar, bu çalışmada tutma sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmış olmalarının yanında, kendi başlarına Ankara'daki VOC düzeylerinin, zaman içersideki kısa ve uzun dönemli değişimlerinin ve bu değişimleri etkileyen faktörlerin belirlenmesinde ve ölçülen VOC konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynakların tespitinde de kullanılmıştır.

Çalışma süresince uygulanan pasif örnekleme programı Tablo 1'de, aktif örnekleme programı da Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi pasif örnekleme çalışması 1 Ocak – 16 Haziran 2009 arasındaki 26 pasif örnekleme periyodundan oluşmaktadır. Çalışmada hedef tutma sabitlerinin atmosferik koşullarda hesaplanması olduğundan, değişik meteorolojik koşulları içerecek, yaz ve kış mevsiminin en az birer bölümünü kapsayan bir periyot örnekleme dönemi olarak seçilmiştir. Ancak, proje süresi bir yıl olduğundan ve bunun en az altı aylık bir bölümü analizler, değerlendirme raporlandırma gibi aktivitelere ayrılması gerektiğinden, örnekleme sürecinin altı aydan uzun olması mümkün olmamıştır. Deneysel çalışmalara 2008 yılı ikinci yarısında başlanmıştır. Önce metoda yönelik (kaçak testi, örneklem süresi gibi) çalışmalar yapılmış ve metot oturtulduktan sonra tutma sabitinin belirlenmesine yönelik sistematik çalışmalar başlanmıştır. Ancak Şubat ayı sonunda, Ocak ayından önceki ölçümlerin yapıldığı kolonun bozulmuş olduğu ve bazı piklerde bölünmeye neden olduğunun farkına varılmıştır. Bunun üzerine Mart ayında bitirilmesi planlanan örnekleme işlemi, ocak ayında kullanılmaya başlanmış olan yeni kolon ile 15 Haziran tarihine kadar sürdürülmüş ve verilerin değerlendirilmesinde yeni kolonun kullanıldığı Ocak – Haziran 2009 tarihleri arasında yapılan örnekleme ve ölçümler kullanılmıştır. Projede 6 aylık bir örnekleme programı yapılacağı taahhüt edilmiş olduğundan, bu gecikme deneysel çalışmalarda bir aksamaya neden olmasa da, raporun hazırlanmasında, kısa da olsa bir gecikmeye yol açmıştır

Tablo 1. Uygulanan pasif örnekleme programı ve her pasif peryodda yapılan aktif örnekleme sayısı

Örnekleme periyodu	Örnekleme süresi (gün)	Kullanılan aktif örnekleme tüplerinin sayısı	Kullanılan pasif örnekleme tüplerinin sayısı
8-14.01.2009	6	24	7
15-21.01.2009	6	24	7
21-24.01.2009	3	12	7
26-30.01.2009	4	14	3
26.01-01.02.2009	6	22	3
26.01-04.02.2009	9	32	3
18-25.02.2009	7	18	7
25-29.02.2009	4	16	6
10-17.03.2009	7	28	7
17-24.03.2009	7	28	7
24-31.03.2009	7	24	7
31.03-07.04.2009	7	28	7
7-14.04.2009	7	28	7
14-18.04.2009	4	14	3
14-21.04.2009	7	24	4
21-25.04.2009	4	16	7
28.04-05.05.2009	7	22	7
5-15.05.2009	10	38	3
5-19.05.2009	14	54	3
5-26.05.2009	21	82	3
12-19.05.2009	7	28	3
12-26.05.2009	14	56	4
19-26.05.2009	7	28	7
2-9.06.2009	7	28	3
2-16.06.2009	14	40	3
TOPLAM		728	128

Tablo 2. Uygulanan aktif örnekleme programı

Başlangıç					Son				
dy	mo	yr	hr	min	dy	mo	yr	hr	min
8	1	2009	14	45	8	1	2009	16	50
9	1	2009	8	52	9	1	2009	17	0
9	1	2009	17	3	10	1	2009	8	30
10	1	2009	8	35	10	1	2009	16	31
10	1	2009	16	44	11	1	2009	8	50
11	1	2009	8	56	11	1	2009	16	48
11	1	2009	16	54	12	1	2009	9	2
12	1	2009	9	8	12	1	2009	16	5
12	1	2009	16	15	13	1	2009	9	19
13	1	2009	9	24	13	1	2009	16	10
13	1	2009	16	20	14	1	2009	8	45
14	1	2009	8	50	14	1	2009	13	35
15	1	2009	13	52	15	1	2009	16	16
15	1	2009	16	17	16	1	2009	8	54
16	1	2009	8	58	16	1	2009	16	45
16	1	2009	16	3	17	1	2009	9	8
17	1	2009	9	18	17	1	2009	16	47
17	1	2009	16	59	18	1	2009	8	57
18	1	2009	9	12	18	1	2009	16	35
18	1	2009	16	44	19	1	2009	8	55
19	1	2009	9	2	19	1	2009	18	10
19	1	2009	18	13	20	1	2009	8	50
20	1	2009	8	53	20	1	2009	18	34
20	1	2009	18	37	21	1	2009	10	13
21	1	2009	12	20	21	1	2009	19	2
21	1	2009	19	5	22	1	2009	8	54
22	1	2009	8	56	22	1	2009	16	52
23	1	2009	9	35	23	1	2009	16	50
23	1	2009	16	55	24	1	2009	9	35
24	1	2009	9	39	24	1	2009	14	55
26	1	2009	9	15	26	1	2009	18	53
26	1	2009	18	54	27	1	2009	9	8
27	1	2009	9	10	28	1	2009	8	55
28	1	2009	8	56	28	1	2009	16	43
28	1	2009	16	45	29	1	2009	8	45
29	1	2009	8	50	29	1	2009	16	50
29	1	2009	16	53	30	1	2009	8	40
30	1	2009	16	52	31	1	2009	9	40
31	1	2009	9	42	31	1	2009	16	45
31	1	2009	16	47	1	2	2009	9	45
1	2	2009	9	48	1	2	2009	16	45
1	2	2009	16	50	2	2	2009	9	30
2	2	2009	9	33	3	2	2009	8	35
3	2	2009	8	37	3	2	2009	19	30
3	2	2009	19	35	4	2	2009	9	28

Tablo 2. Uygulanan aktif örnekleme programı

Başlangıç					Son				
dy	mo	yr	hr	min	dy	mo	yr	hr	min
18	2	2009	15	40	19	2	2009	8	40
19	2	2009	8	45	19	2	2009	17	5
19	2	2009	17	7	20	2	2009	8	55
20	2	2009	9	0	20	2	2009	16	50
20	2	2009	16	51	21	2	2009	8	35
21	2	2009	17	10	22	2	2009	8	40
22	2	2009	8	45	23	2	2009	8	0
24	2	2009	9	1	25	2	2009	8	42
25	2	2009	8	45	25	2	2009	13	25
25	2	2009	13	30	26	2	2009	8	19
26	2	2009	8	23	26	2	2009	16	20
26	2	2009	16	25	27	2	2009	8	22
27	2	2009	8	24	27	2	2009	16	40
27	2	2009	16	45	28	2	2009	9	30
28	2	2009	9	33	28	2	2009	16	38
28	2	2009	16	42	29	2	2009	9	21
10	3	2009	8	51	10	3	2009	17	5
11	3	2009	8	43	11	3	2009	16	47
11	3	2009	16	51	12	3	2009	8	58
12	3	2009	9	1	12	3	2009	16	51
12	3	2009	16	55	13	3	2009	10	30
13	3	2009	10	35	13	3	2009	16	51
13	3	2009	16	58	14	3	2009	9	32
14	3	2009	9	35	14	3	2009	16	26
14	3	2009	16	31	15	3	2009	9	55
15	3	2009	9	58	15	3	2009	16	59
15	3	2009	17	3	16	3	2009	9	20
16	3	2009	9	25	16	3	2009	17	25
16	3	2009	17	28	17	3	2009	10	50
17	3	2009	11	5	17	3	2009	16	45
17	3	2009	16	49	18	3	2009	8	33
18	3	2009	8	38	18	3	2009	16	50
18	3	2009	16	53	19	3	2009	8	15
19	3	2009	8	20	19	3	2009	16	45
19	3	2009	16	48	20	3	2009	8	35
20	3	2009	8	45	20	3	2009	16	45
20	3	2009	16	49	21	3	2009	8	20
21	3	2009	8	24	21	3	2009	16	41
22	3	2009	10	15	22	3	2009	17	15
22	3	2009	17	10	23	3	2009	8	30
23	3	2009	8	33	23	3	2009	16	0
23	3	2009	16	5	24	3	2009	13	1
24	3	2009	13	23	24	3	2009	17	15
24	3	2009	17	16	25	3	2009	9	50
25	3	2009	9	52	25	3	2009	17	3

Tablo 2. Uygulanan aktif örnekleme programı

Baslangıç					Son				
dy	mo	yr	hr	min	dy	mo	yr	hr	min
25	3	2009	17	6	26	3	2009	8	14
26	3	2009	8	18	26	3	2009	16	55
27	3	2009	8	29	27	3	2009	16	35
27	3	2009	16	59	28	3	2009	8	29
28	3	2009	8	32	28	3	2009	17	10
28	3	2009	17	14	29	3	2009	9	20
29	3	2009	9	52	29	3	2009	17	30
29	3	2009	17	40	29	3	2009	17	50
30	3	2009	16	20	31	3	2009	11	30
31	3	2009	11	43	31	3	2009	16	35
31	3	2009	16	38	1	4	2009	8	30
1	4	2009	8	32	1	4	2009	16	50
1	4	2009	16	54	2	4	2009	8	58
2	4	2009	8	56	2	4	2009	16	52
2	4	2009	16	54	3	4	2009	8	54
3	4	2009	8	18	3	4	2009	16	50
3	4	2009	16	52	4	4	2009	8	23
4	4	2009	8	28	4	4	2009	16	50
4	4	2009	16	43	5	4	2009	8	35
5	4	2009	8	38	5	4	2009	17	45
5	4	2009	17	47	6	4	2009	9	6
6	4	2009	9	9	7	4	2009	10	50
7	4	2009	11	3	7	4	2009	16	35
7	4	2009	16	41	8	4	2009	9	24
8	4	2009	9	27	8	4	2009	16	45
8	4	2009	16	48	9	4	2009	8	36
9	4	2009	8	40	9	4	2009	16	45
9	4	2009	17	10	10	4	2009	8	51
10	4	2009	8	55	10	4	2009	17	15
10	4	2009	17	20	11	4	2009	9	0
11	4	2009	9	40	11	4	2009	16	45
11	4	2009	16	48	12	4	2009	9	50
12	4	2009	10	10	12	4	2009	17	48
12	4	2009	17	57	13	4	2009	10	39
13	4	2009	10	42	13	4	2009	17	20
13	4	2009	17	25	14	4	2009	8	35
14	4	2009	9	15	14	4	2009	16	45
14	4	2009	16	48	15	4	2009	8	35
15	4	2009	8	35	15	4	2009	16	32
17	4	2009	9	50	17	4	2009	16	40
17	4	2009	16	49	18	4	2009	9	20
18	4	2009	9	30	18	4	2009	16	45
19	4	2009	10	10	19	4	2009	19	10
19	4	2009	19	14	20	4	2009	10	10
20	4	2009	10	14	20	4	2009	16	45

Tablo 2. Uygulanan aktif örnekleme programı

Baslangıç					Son				
dy	mo	yr	hr	min	dy	mo	yr	hr	min
20	4	2009	16	20	21	4	2009	9	25
21	4	2009	9	43	21	4	2009	16	48
21	4	2009	16	53	22	4	2009	9	14
22	4	2009	9	20	22	4	2009	16	50
22	4	2009	16	55	23	4	2009	12	12
23	4	2009	12	15	24	4	2009	8	30
24	4	2009	8	35	24	4	2009	16	25
25	4	2009	8	21	25	4	2009	16	0
28	4	2009	9	5	28	4	2009	16	37
29	4	2009	8	40	29	4	2009	16	37
29	4	2009	16	50	30	4	2009	8	30
30	4	2009	16	45	1	5	2009	8	15
1	5	2009	16	20	2	5	2009	8	38
2	5	2009	8	43	2	5	2009	16	45
3	5	2009	14	24	4	5	2009	13	15
5	5	2009	9	15	5	5	2009	16	45
5	5	2009	16	50	6	5	2009	8	54
6	5	2009	9	0	6	5	2009	16	47
6	5	2009	16	51	7	5	2009	9	15
7	5	2009	20	35	8	5	2009	8	37
9	5	2009	10	23	9	5	2009	16	45
10	5	2009	9	25	11	5	2009	10	50
11	5	2009	11	5	12	5	2009	8	15
12	5	2009	9	5	12	5	2009	16	45
12	5	2009	16	48	13	5	2009	8	34
13	5	2009	8	40	13	5	2009	16	45
13	5	2009	16	53	14	5	2009	8	45
14	5	2009	8	48	14	5	2009	16	45
14	5	2009	16	47	15	5	2009	8	40
15	5	2009	8	47	15	5	2009	16	50
15	5	2009	16	52	16	5	2009	8	25
16	5	2009	8	28	16	5	2009	16	43
16	5	2009	16	46	17	5	2009	9	28
17	5	2009	9	31	18	5	2009	11	9
18	5	2009	11	11	19	5	2009	10	0
19	5	2009	11	22	20	5	2009	9	5
20	5	2009	9	10	20	5	2009	17	8
20	5	2009	17	13	21	5	2009	8	36
21	5	2009	8	41	21	5	2009	16	25
21	5	2009	16	30	22	5	2009	8	31
22	5	2009	8	36	22	5	2009	16	25
22	5	2009	16	30	23	5	2009	8	31
23	5	2009	8	26	23	5	2009	16	52
23	5	2009	16	56	24	5	2009	10	0
24	5	2009	10	2	24	5	2009	15	30

Tablo 2. Uygulanan aktif örnekleme programı

Baslangıç					Son				
dy	mo	yr	hr	min	dy	mo	yr	hr	min
24	5	2009	15	31	25	5	2009	10	50
25	5	2009	10	53	26	5	2009	8	46
26	5	2009	8	50	26	5	2009	16	37
26	5	2009	16	40	27	5	2009	8	29
27	5	2009	8	31	27	5	2009	16	47
27	5	2009	16	50	28	5	2009	8	38
28	5	2009	16	50	29	5	2009	8	38
29	5	2009	6	40	30	5	2009	9	36
30	5	2009	17	7	31	5	2009	9	25
31	5	2009	9	28	1	6	2009	9	44
2	6	2009	12	2	2	6	2009	17	10
2	6	2009	17	12	3	6	2009	8	50
3	6	2009	8	32	3	6	2009	16	17
3	6	2009	16	18	4	6	2009	8	34
4	6	2009	8	36	4	6	2009	16	48
4	6	2009	16	49	5	6	2009	8	46
5	6	2009	8	47	5	6	2009	16	55
5	6	2009	17	58	6	6	2009	8	36
6	6	2009	8	38	6	6	2009	17	2
6	6	2009	17	3	7	6	2009	16	23
7	6	2009	16	23	8	6	2009	15	30
8	6	2009	15	31	9	6	2009	14	34
9	6	2009	14	36	10	6	2009	9	0
10	6	2009	9	2	10	6	2009	16	27
10	6	2009	16	28	11	6	2009	9	24
11	6	2009	9	25	11	6	2009	16	45
11	6	2009	16	47	12	6	2009	9	40
12	6	2009	9	41	12	6	2009	16	44
12	6	2009	16	46	13	6	2009	9	23

Pasif örneklerin toplandığı altı ay süresince sıcaklığın (S) -3 derece ile 22 derece arasında, bağıl nemin (BN) %43 ile %86 arasında, rüzgar hızının (RH) ise 0.65 m sn⁻¹ ile 5.0 m sn⁻¹ arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler Ankara'daki tipik sıcaklık, nem ve rüzgar değerleridir. Ancak, Ankara'da ara sıra gözlenen daha ekstrem hava koşulları (örneğin sıcaklığın -20° lere inmesi, nemin %20 ler dolayına düşmesi veya %100 dolaylarında seyretmesi, rüzgarın 10 m sn⁻¹ değerlerine ulaşması gibi) örnekleme süresince oluşmamıştır. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta da, yukarda verilen oluşmuş sıcaklık, nem ve rüzgar hızı değerlerinin birer haftalık ortalama değerler olmasıdır (pasif örnekleme genellikle bir hafta sürdüğünden, pasif örnekleme ile ölçülen UOB konsantrasyonları ile karşılaştırılacak S, BN ve RH değerlerini bulmak için aynı süre zarfında ölçülen saatlik değerlerin ortalaması alınmaktadır). Çok düşük veya çok yüksek S, BN ve RH Ankara'da ara sıra görülmektedir. Bu çalışma süresince de bazı dönemlerde S, BN ve RH çok yüksek ve çok düşük değerlerde seyretmiştir. Ancak bu dönemler hiç bir zaman bir hafta gibi bir süre olmadığından, bunlar haftalık ortalamalarda görmek mümkün olmamıştır. Örneklem süresince meteorolojik koşulların ne şekilde değiştiği ilerki bölümlerde daha geniş şekilde tartışılmıştır.

Her pasif örnekleme süresince 7 tane örnekleme için ve 1 tane de lab kör örneği olarak toplam 8 tane pasif örnekleme tüpü alana yerleştirilmiştir.

2.6 Kullanılan analitik Teknikler

Çalışmada toplanan aktif ve pasif örnekler Gaz Kromatografi (Agilent Marka 6890 Model) ve Unity termal Desorpsiyon cihazında analiz edilmiştir. Kullanılan GK'nın fotoğrafı Şekil 9'da gösterilmiştir). Agilent marka GK'da UOB'ler geçirgen bir membran kurutucudan (Nafion membrane dryer) geçirilerek elektrikle soğutulan karışık sorbent ile doldurulmuş (12 cm x 2 mm



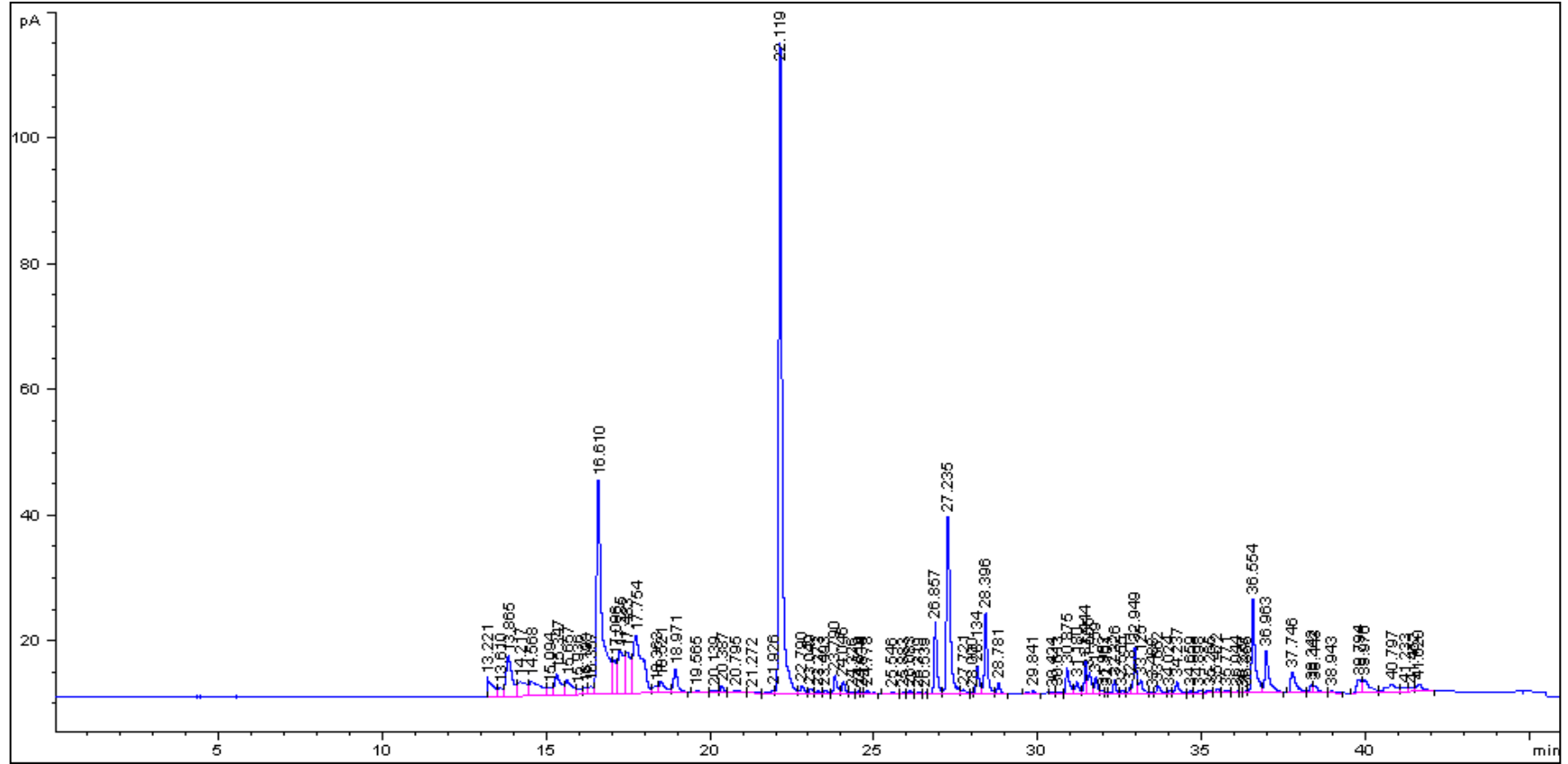
Şekil 9. Çalışmada kullanılan GC ve termal desorpsiyon ünitesi

i.ç.) “Ozone Precursor/ Freons” (Markes Marka) krayojenik tutucuya (Cold Trap) gönderilir. Membran kurutucu, su ve düşük moleküler kütleli bileşikleri seçici olarak uzaklaştırır. Böylece bu bileşiklerin FID detektör üzerindeki olası istenmeyen etkileri azaltılmaktadır. Örnek emiş hızı elektronik kütleli akış regülatörü (MFC) ve tutucunun alt kısmına yerleştirilmiş pompa ile kontrol edilmektedir. Örnekleme parametreleri kullanıcı tarafından seçilmekte ve cihazda bulunan yazılım ile de kontrol edilmektedir. Bu çalışmada TD kolonunda toplanan UOB’ler TD’da yapılan iki aşamalı bir desorpsiyon ile GK cihazına gönderilmiştir. İlk aşamada adsorbent üzerinde toplanan kirleticiler 3 dakika boyunca 200 °C de çözülerek -15 °C de soğuk kapanda toplanmaktadır. Daha sonra soğuk kapanın ısısının kısa bir sürede 300 °C ye çıkarılmasıyla kirleticilerin Gaz Kromatografi cihazına gitmesi sağlanmaktadır.

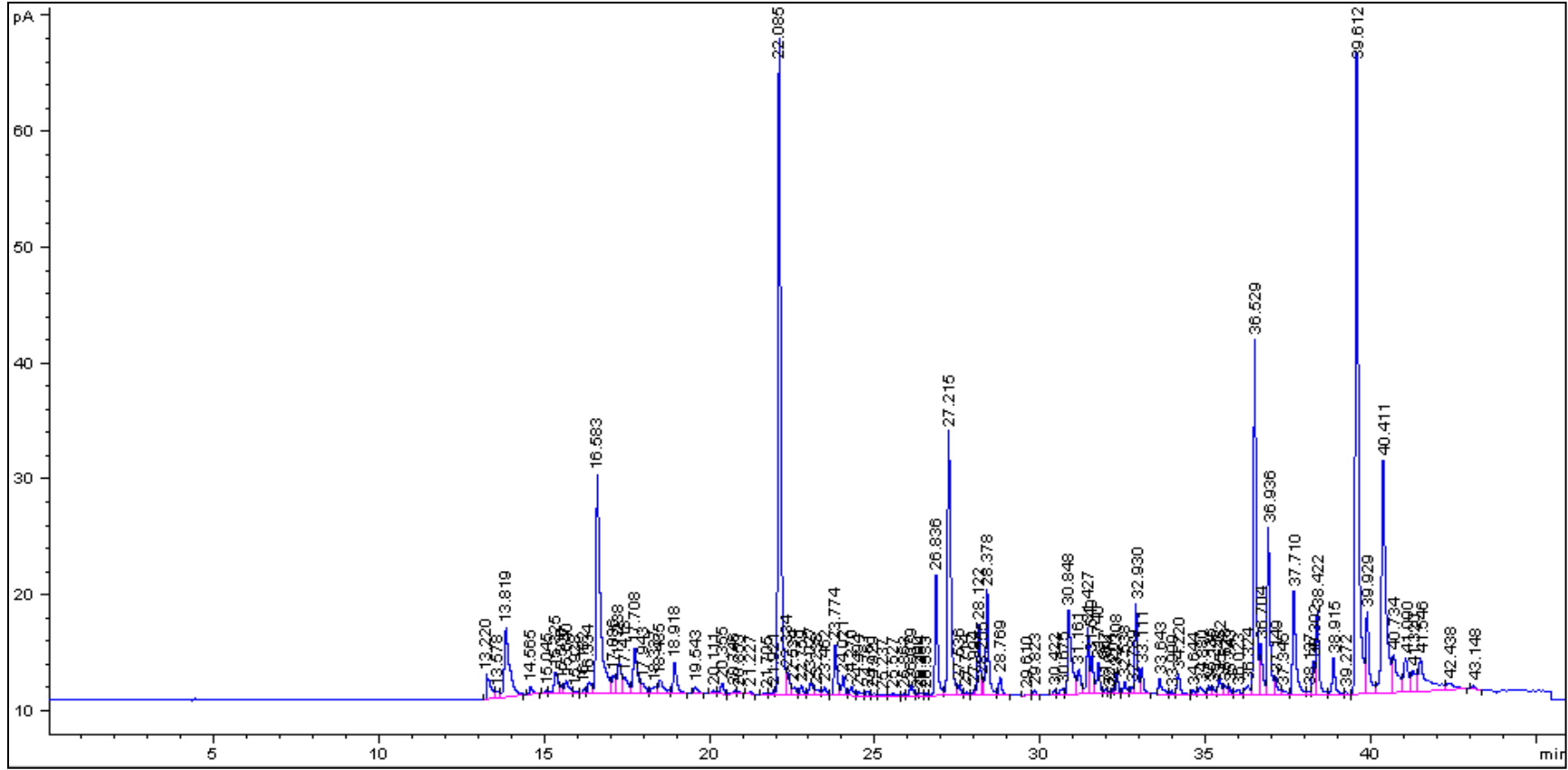
Örnek GK’a gönderildikten sonra sonra kapan soğutulur ve bir sonraki örneğin gelmesi için yeniden dengeye gelir. Bu sırada kapandan uzaklaştırılan örneğin analizi ise GK’da devam etmektedir.

Çalışmada kullanılan GK/FID sisteminin 2 kolonu ve 2 detektörü bulunmaktadır. Hidrokarbonların belirlenmesi için uygun olan kapiler kolon DB-1 (% 100 Dimetilpolisiloxane, Çalışma aralığı; 60 - 325 °C, Boyutları; 60m x 0.25 mm x 1µm film kalınlığı) ve hafif hidrokarbonların belirlenmesi için uygun olan “alumina plot” kolon HP-Al/S (HP-PLOT/Al₂O₃, Sodyum sülfat-deaktive edilmiş, Çalışma aralığı; -60 - 200 °C, Boyutları; 50m x 0.32 mm x 8µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Bu sayede aynı örnek içerisindeki hafif ve ağır olan hidrokarbonlar tek bir sistemle belirlenebilmektedir. Çalışmada elde edilen pasif ve aktif örneklemelelere ait olan tipik kromatogramlar Şekil 10 ve 11’de sırasıyla verilmektedir.

Termal desorpsiyon sisteminin optimizasyonunda üretici firmanın tavsiyeleri baz olarak alınmıştır. Soğuk kapanın maksimum işletim sıcaklığı 400°C olarak verilmekle birlikte, tipik desorpsiyon sıcaklığı 300-320°C olarak tavsiye edilmektedir. Çalışmadan önce kapan sıcaklığının kapanda tutulan bileşiklerin geri kazanımı üzerindeki etkisi incelenmiş ve desorpsiyon sıcaklığı 300°C olarak



Şekil 10. Pasif örnekleme sonucunda elde edilen tipik bir kromatograf



Şekil 11. Aktif örnekleme sonucunda elde edilen tipik bir kromatograf

belirlenmiştir. Çalışmada Soğuk kapanın sıcaklığının hedef bileşikler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Literatürde oldukça uçucu olan bileşikler için (örneğin etan ve asetilen) çoğunlukla (-15)- (-10) °C sıcaklık aralığı kullanılmaktadır. Sonuç olarak en düşük sıcaklık en iyi bileşik kazanımını sağlayacaktır. Çalışmada soğuk kapanın sıcaklığı mümkün olan en düşük çalışma sıcaklığı olan -15°C olarak seçilmiş ve diğer kapan sıcaklıklarıyla karşılaştırıldığında -15°C en iyi UOB geri kazanımını sağlayan en düşük sıcaklık olarak bulunmuştur. Soğuk kapandaki desorpsiyon sürelerinin UOB'lerin geri kazanımı üzerindeki etkisi incelendiğinde ise 3 dakika optimum desorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Çalışmada toplanan Tüplerin optimum desorpsiyon sıcaklığı Kromosorb-106 adsorbentinin tavsiye edilen desorpsiyon sıcaklığı olan 200°C'dir. Ayrıca çalışma öncesinde arazide toplanan tüplerin desorpsiyonu için gereken süre de optimize edilmiş ve optimum desorpsiyon süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir.

GK programının(örneğin başlama sıcaklığı, ramp değerleri, bekleme sıcaklıkları vb.), kolon debilerinin ve enjeksiyon sıcaklıklarının UOB'lerin tayin edilmesinde etkileri bulunmaktadır. Bu yüzden belirtilen parametreler seçilmiş olan kalibrasyon standartlarının en yüksek responsları baz alınarak optimize edilmiştir. Çalışmada kullanılan GK programı ve Unity/GK-FID sisteminin optimize edilmiş olan operasyonel özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Gaz Kromatografi cihazı, içinde karbon sayısı iki ile on iki arasında değişen alkan, alken, aromatik ve halojenli hidrokarbon gruplarından oluşan Environment Canada'dan temin edilen ve 148 adet UOB içeren gaz karışımı ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon gazı içindeki bileşiklerin konsantrasyonları 2-20 µg m⁻³ arasında değişmektedir. Bu karışım Scott Speicaltiy Gaz Firmasından temin edilen sertifikalı 7 farklı karışım kanister içinde basınçlandırılarak sonucu hazırlanmıştır.

Unity termal desorpsiyon sistemi GK-FID sistemine doğrudan bağlantılı olduğundan, gaz standartları doğrudan analiz edilmiştir. GK cihazının işletilmesi

Tablo 3. GC ve termal desorpsiyon isteminde kullanılan operasyon parametrelerinin değerleri

Thermal	Dry Purge flow rate	120 ml/min
Desorption	Dry Purge Time-Prepurge Time	1 min- 1 min
	Tube Desorption Temp	200 °C
	Tube Desorption Time	5 min
	Tube Desorption flow rate	50 ml/min
	Cold Trap min temp	-15 °C
	Cold trap max temp	300 °C
	Cold trap desorption time	3 min
	Cold Trap Heat Time	MAX >40 °C/sec
	Cold trap hold	3min
	GC-FID	Transfer Line Temp
Column1		DB-1, 60m x 0.25 mm x 1µm film thickness
Column2		HP Al/S, 50m x 0.32 mm x 8µm film thickness
Flow Rate for Column1		2.8 ml/min
Flow Rate for Column2		5.2 ml/min
Temperature Program		-40 °C hold for 5min 5°C/min to 195 °C, hold 10 min
Valve Position		Off at 13.2 min

On at 45.5 min

FID Parameters for Column1

Temperature	300 °C
Hydrogen Flow	30 °C
Air Flow	300 °C
Make-up (N ₂) flow	2 ml/min

FID Parameters for Column2

Temperature	300 °C
Hydrogen Flow	30 °C
Air Flow	300 °C
Make-up (N ₂) flow	2 ml/min

ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için ChemStation yazılımı kullanılmış ve bu yazılım kullanılarak her bir UOB için 5 noktalı kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Çalışmada her bir hedef UOB için oldukça yüksek (99.999) korelasyon sabitleri elde edilmiştir. BTX bileşikleri için elde edilmiş olan kalibrasyon eğrileri örnek olarak Şekil 12'de verilmiştir.

Çalışmada standart gaz 5 kere GK-FID sistemine verilerek her bir UOB'in alanının ve bekleme süresinin doğruluğu test edilmiştir. Buna göre her bir UOB için pik alanlarının ve bekleme sürelerinin Relatif Standart Sapmaları %5'ten düşük bulunmuştur.

2.7. Verilerin kalite kontrolü

2.6.1 Temiz bölge

Örnekleme çalışmasında kullanılan adsorbentlerin kontaminasyonunu önlemek için çalışmada kullanılan Kromosorb-106 ve Tenax adsorbentleri gerek tartılmaları, gerekse örnekleme tüplerine doldurulmaları işlemleri ODTÜ Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan aktif karbon ve HEPA filtreden geçirilen havanın kullanıldığı temiz bölgede gerçekleştirilmiştir. Bu sayede adsorbentlerin dış ortamdan kaynaklı olası kirlilik etmenleri ortadan kaldırılmış ve adsorbent doldurulan tüpler şartlandırmaya hazır hale getirilmişlerdir.

Temiz bölge şematik olarak Şekil 13 gösterilmiş, fotoğrafı ise Şekil 14'te verilmektedir. Burası iç içe geçmiş iki odadan oluşmaktadır. En içteki bölümede, hava dışarıdan alınmakta ve bir HEPA filtreden geçirildikten sonra odaya verilmektedir. Odadaki bir kere filtre edilmiş hava burada bulunan 4 adet HEPA filtre ünitesi tarafından bir kere daha HEPA filtresinden geçirildikten sonra masaların üzerine verilmektedir. Temiz ortam gerektiren bütün işlemler masaların (daha doğrusu bençlerin) üzerinde iki kere HEPA filtreden geçirilmiş hava altında yapılmaktadır. Odanın penceresi olmadığından dışarıdan filtre edilerek içeri alınan hava kapı altından dış bölgeye geçmekte, bu da iç tarafta pozitif bir basınç oluşmasını sağlamaktadır. Bu şekilde dışarıdan filtre edilmemiş havanın odaya girmesi engellenmiştir.

İç temiz bölgedeki dört adet filtrasyon ünitesinin üçünde bir ön-filtre ve bir de HEPA filtresi bulunmaktadır. Bir tanesinde ise bunlara ilaveten bir de aktif karbon filtre vardır. UOB'lere ilgili (tüplerin doldurulması vs) gibi işlemler bu aktif karbon filtre içeren ünite altında yapılmaktadır.

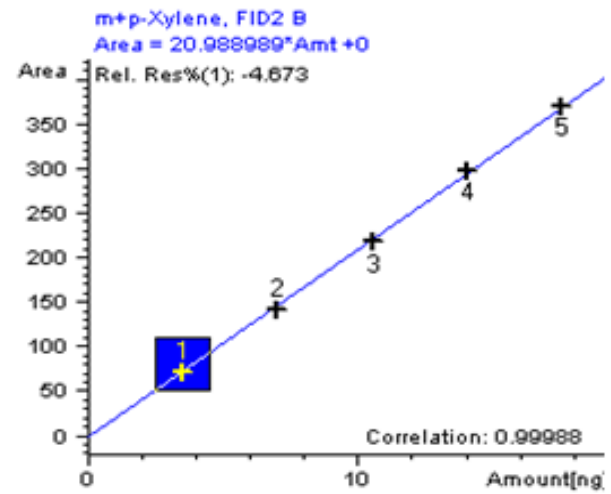
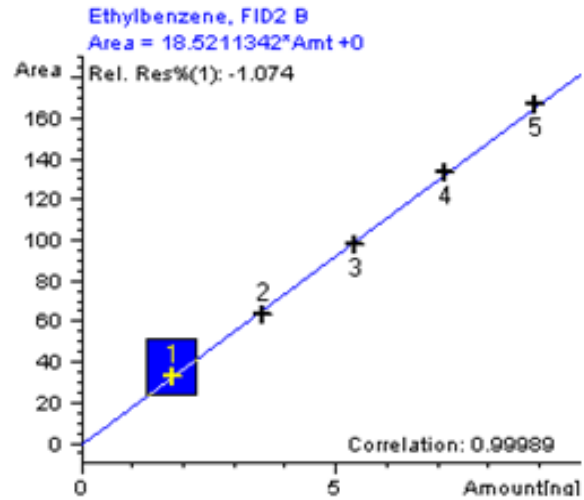
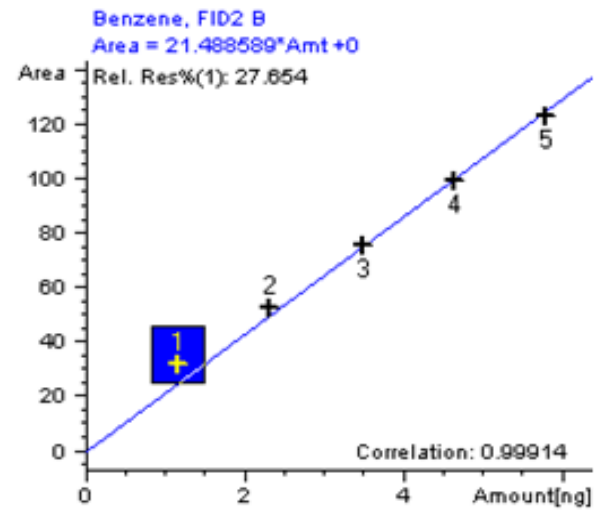
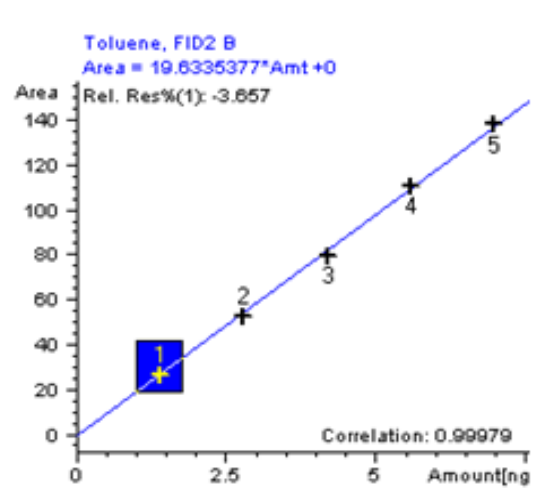
2.7.2 Kör örnek (blank) değerleri ve kontaminasyonu minimize etmek için kullanılan yöntemler

Alan kör örneklerinde ölçülen UOB konsantrasyonları Tablo 4'te verilmektedir. Laboratuvar ve alan kör örneklerindeki UOB konsantrasyonları genellikle düşük olduğundan dolayı yapılan çalışmada ölçülen kirleticiler her kör örnekte görülememiştir. Bu nedenle Tablo 4'te her alan kör örnek değerinin yanında kaç kör örnekte gözlenebildiği verilmiştir.

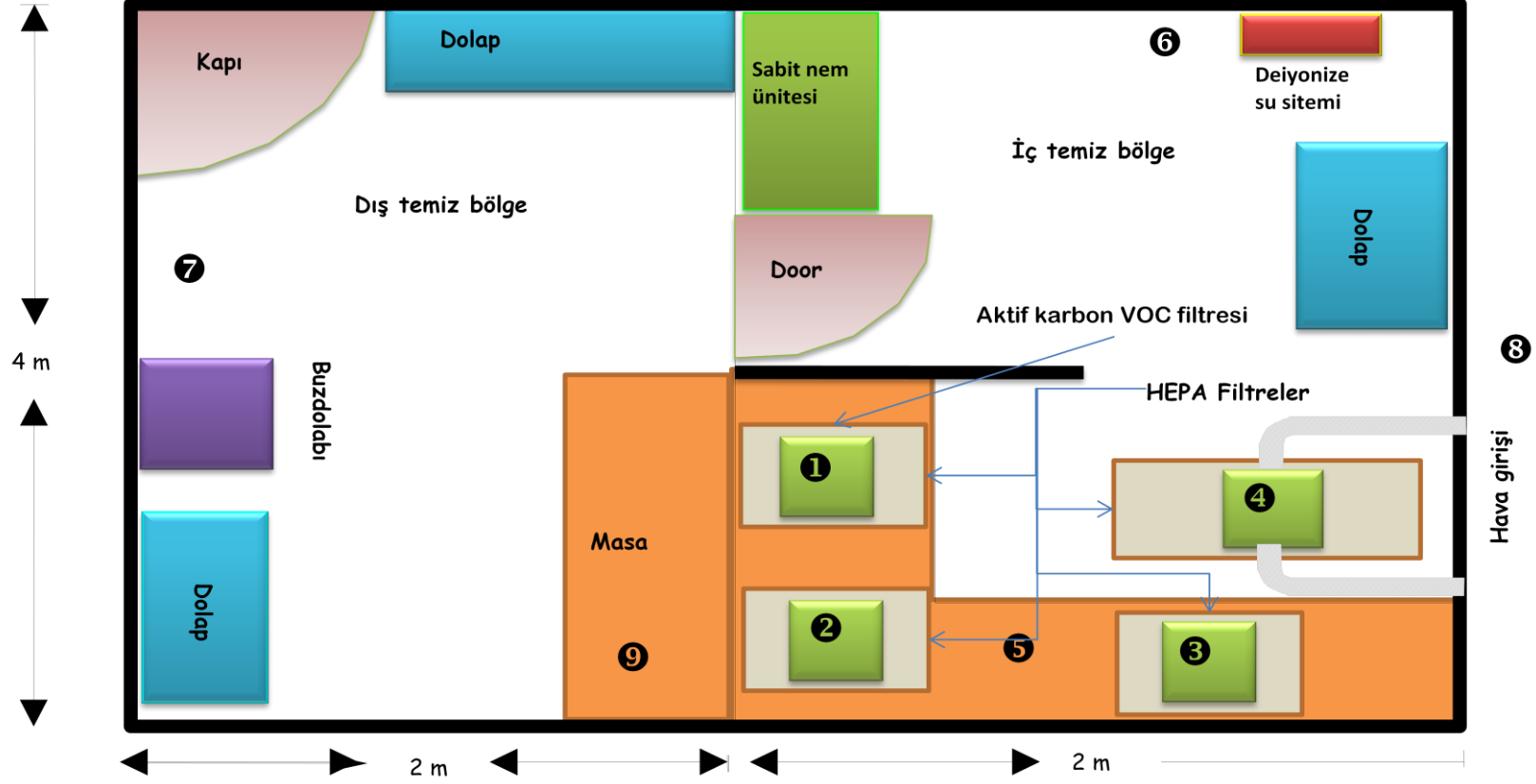
Tablo 4 incelendiğinde 20 tane UOB'in hiç bir kör örnekte gözlenmediği, 6 tanesinin ≤ 5 kör örnekte gözlendiği ve 7 tane UOB'nin ise 5'ten fazla alan kör örneğinde gözlendiği görülmektedir.

Çalışmada toplanan lab kör örneklerindeyse benzen, toluen ve m,p-xylene dışında herhangi bir kirletici gözlenmezken, lab kör örneklerinde görülen kirleticilerin konsantrasyonları örneklerde ölçülen değerlere kıyaslan çok düşük olarak bulunmuştur. Örneğin aktif örneklemeyle ölçülen benzen, toluen ve m-p-xylene örnek/kör örnek oranları 184 - 890 kez daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Bu da kontaminasyon riskinin laboratuvardaki aktivitelerden ziyade örneklerin alana götürülüp getirilken oluştuğunu göstermektedir.

Pasif örnekleme tüpleri için hesaplanan UOB'lerin örnek/kör örnek oranları Şekil 15'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, tüm UOB'lerin örneklerde ölçülen konsantrasyonları kör örneklerde ölçülen



Şekil 12. Benzen, Toluen, etilbenzen ve m+p-xylene için hazırlanmış kalibrasyon eğrileri



Rakamlar odanın değişik bölgelerinde 1 ft³ deki çapı 0.3 µm den büyük parçacık sayısını göstermektedir.

Şekil 13. Çalışmada kullanılan temiz odanın şematik görüntüsü

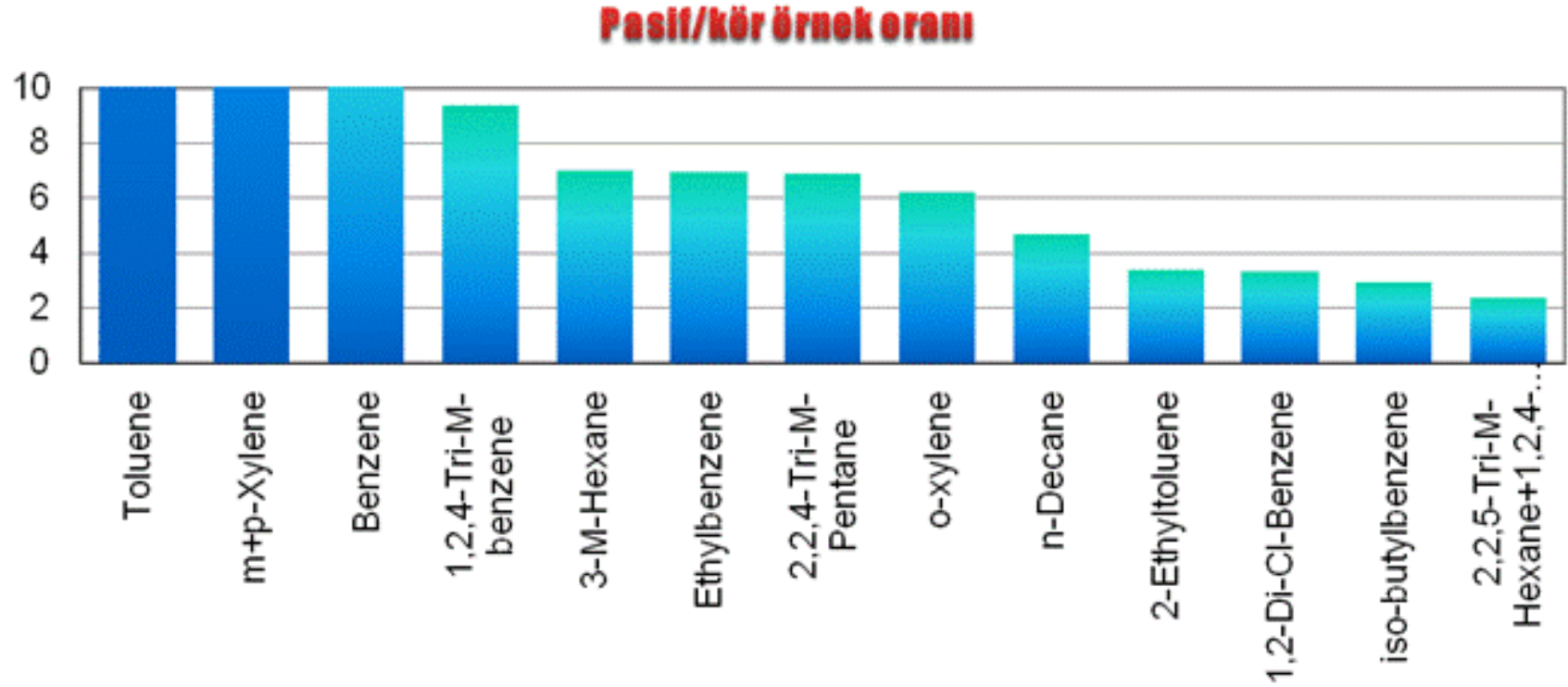


Şekil 14: Temiz odanın fotoğrafı

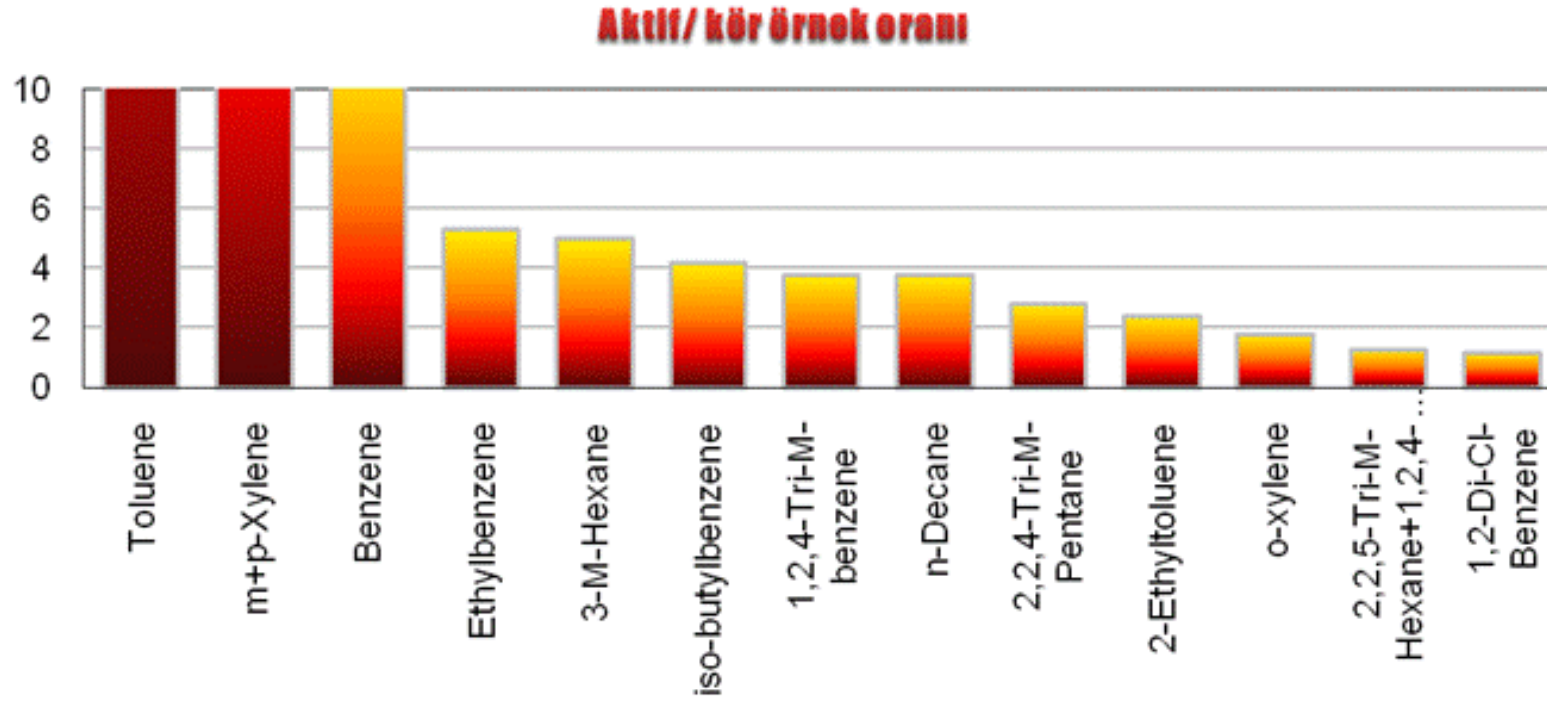
Tablo 4. OUB'lerin aktif, pasif ve kör örneklerinde ölçülen ortalama konsantrasyonlar ve örnek/kör-örnek oranları

	Aktif ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Pasif ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Kör ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Pasif/kör oranı	Aktif/kör oranı
Methylcyclopentane+2,4-Dimethylpentane	0,24	0,38			
Benzene	2,18	2,90	0,19 (12)*	15,11	11,3
Cyclohexane+Cyclohexene	0,23	0,69			
2-METHYLHEXANE	0,24	0,37			
2,2,3-Trimethylbutane+2,3-Dimethylpentane	0,11	0,24			
3-M-HEXANE	0,42	0,59	0,08 (6)	6,99	5,0
1-HEPTENE	0,06	0,15			
2,2,4-Tri-M-Pentane	0,09	0,22	0,03 (5)	6,88	2,8
n-Heptane+cis-3-Heptene	0,31	0,42			
Methylcyclohexane	0,09	0,10			
Toluene	7,89	9,80	0,12 (13)	83,04	66,9
2-M-HEPTANE	0,23	0,35			
m+p-Chlorotoluene	0,22	0,35			
o-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	0,28	0,33			
4+3-M-HEPTANE	0,12	0,25			
t+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	0,14	0,20			
Octane	0,15	0,21			
2,2,5-Tri-M-Hexane+1,2,4-Tri-M-Cyclohexane	0,06	0,11	0,05 (5)	2,38	1,3
Ethylbenzene	0,85	1,10	0,16 (12)	6,92	5,3
m+p-Xylene	2,21	2,62	0,06 (4)	44,44	37,4
1-NONENE	0,41	0,22			
o-xylene	0,16	0,57	0,09 (6)	6,22	1,8
n-Nonane	0,41	0,23			
Isopropylbenzene	0,17	0,07			
n-Probylbenzene	0,06	0,05			
3-ETHYLTOLUENE	0,04	0,29			
4-ETHYLTOLUENE	0,22	0,42			
1,3,5-Tri-M-Benzene	0,31	0,23			
2-ETHYLTOLUENE	0,17	0,24	0,07 (4)	3,40	2,4
1,2,4-Tri-M-benzene	0,13	0,33	0,04 (7)	9,37	3,8
n-Decane	0,27	0,33	0,07 (5)	4,68	3,8
iso-butylbenzene	0,22	0,16	0,05 (5)	2,94	4,2
1,2-DI-CL-BENZENE	0,10	0,27	0,08 (6)	3,35	1,2

*Parantez içerisindeki değerler o kirleticinin kaç kör örnekte görüldüğünü göstermektedir.



Şekil 15. Ölçülen UOB'lerin pasif örneklerde hesaplanan örnek/kör örnek oranları



Şekil 16. Ölçülen UOB'lerin aktif örneklerde hesaplanan örnek/kör örnek oranları

konsantrasyonlarından en az iki kat yüksektir. Bilinen ve istatistik değerlendirmelerde izleyici (tracer) olarak kullanılan Benzen, Toluen, Xylene gibi önemli UOB'lerin pasif örneklerde ölçülen konsantrasyonları ise kör örneklerindeki konsantrasyonlarından 15 – 83 kez daha yüksektir. Hesaplanan örnek/kör örnek oranları ölçümlerde kör örnek değerlerinin çıkartılmasının verilerin güvenilirliği açısından pek bir sıkıntı yaratmayacağını ifade etmektedir.

Aktif örneklerin kullanılmasıyla hesaplanan örnek/kör örnek konsantrasyon oranları Şekil 16'da verilmiştir. Şekilden, 2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane,o-xylene ve 1,2-di-cl-benzene dışında kalan bütün UOB'ler için, pasif örneklerde olduğu gibi, örneklerde ölçülen konsantrasyonların kör örneklerde ölçülen konsantrasyonlarından en az iki kat yüksek olduğu görülmektedir.

Benzen, Toluen, Xylene gibi önemli UOB'lerin aktif örneklerde ölçülen konsantrasyonları kör örneklerindeki konsantrasyonlarından ise 11 – 67 kez daha yüksek bulunmuştur.

2.7.3. Deneyleerin tekrarlanabilirliği

Ölçülen pasif örnekleme setlerindeki UOB'lerin yüzde standart sapma değerleri Tablo 5'te verilmektedir. Tablo 5'ten de görüldüğü üzere ölçümü gerçekteştirilen 34 tane UOB'in yaklaşık olarak %77'sinin (26 tanesi) relatif standart sapma değerleri %20'nin altında bulunmuştur. Yani her set için araziye bırakılan örnekleme tüplerinden elde edilen konsantrasyonlar kendi içinde tutarlılık göstermektedir. Buna karşın 8 tanesinin relatif standart sapması %27'nin üzerinde bulunmuştur.

Tablodan da anlaşılacağı üzere ölçümü gerçekteştirilen tüm UOBler arasında BTEX grubu en düşük relatif standart sapma değere sahip kirleticileri oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra BTEX grubu her pasif veri setinde en yüksek konsantrasyona sahip kirletici grubunu da oluşturmaktadır. Pasif veri setlerinde en yüksek relatif standart sapmaya sahip olan kirletici grubunu ise oldukça düşük konsantrasyona sahip 1-Nonane, 1,2-Dichlorobenzen gibi

Tablo 5. Ölçülen UOB lerin tutma sabitlerinin yüzde standart sapma değerleri

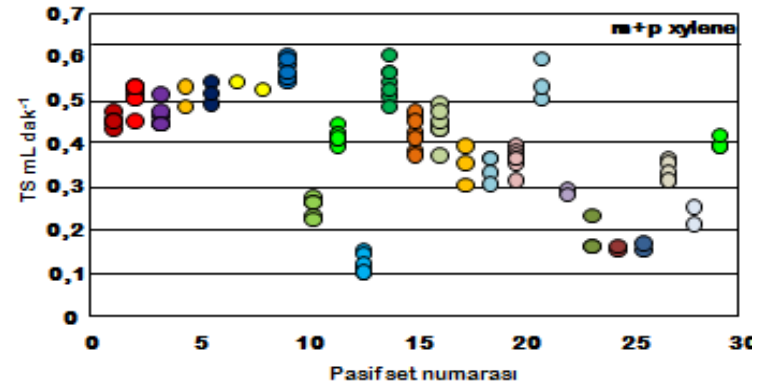
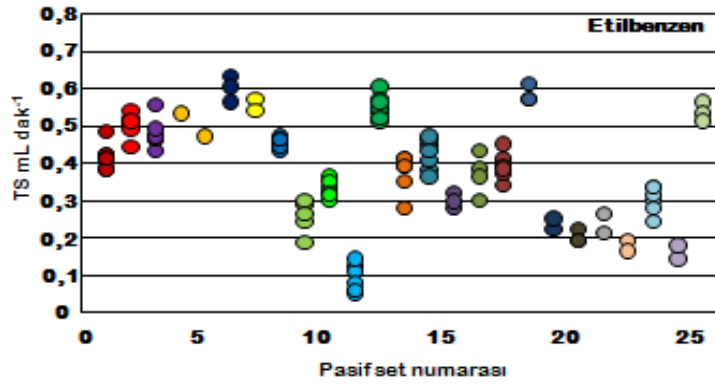
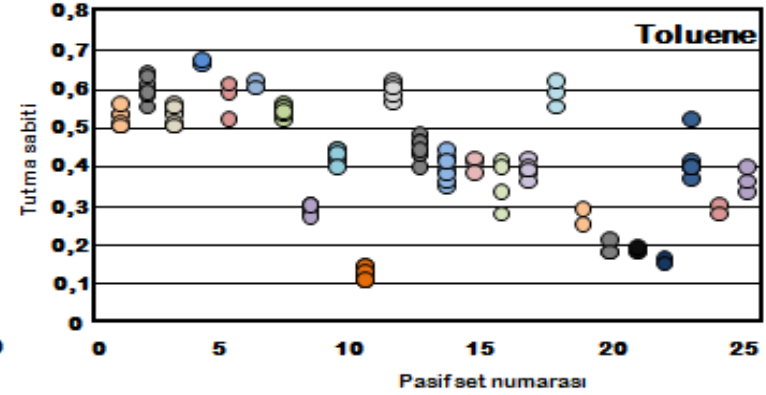
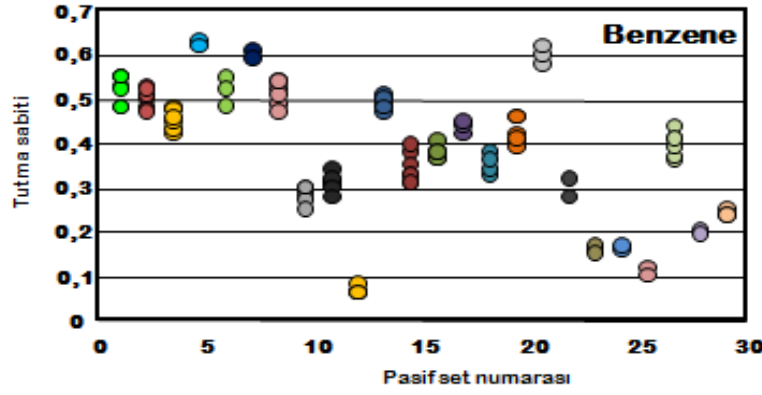
	Ortalama	Max	Min	N
Toluene	7,9	29,9	0,8	113
o-xylene	8,0	21,3	0,5	113
m+p-Xylene	8,2	24,9	1,1	114
Benzene	8,3	21,3	1,5	112
Methylcyclopentane+2,4-Dimethylpentane	10,0	32,8	1,4	112
n-Heptane+cis-3-Heptene	10,7	40,5	0,4	113
1,2,4-Tri-M-benzene	12,6	35,8	0,3	112
2-ETHYLTOLUENE	12,9	39,4	4,3	114
Octane	12,9	33,4	0,4	112
2-M-HEPTANE	13,0	33,0	0,1	114
Ethylbenzene	13,4	33,3	0,0	114
n-Probylbenzene	13,4	34,4	0,6	111
2-METHYLHEXANE	14,2	36,9	0,4	103
4-ETHYLTOLUENE	14,7	58,3	2,3	114
3-M-HEXANE	15,1	26,0	0,9	107
3-ETHYLTOLUENE	15,2	30,3	1,4	114
n-Nonane	15,4	39,6	4,2	112
4+3-M-HEPTANE	16,0	32,6	1,6	114
2,2,3-Trimethylbutane+2,3-Dimethylpentane	16,1	33,8	2,8	101
m+p-Chlorotoluene	16,5	45,5	4,9	113
1,3,5-Tri-M-Benzene	17,3	68,5	1,0	112
2,2,5-Tri-M-Hexane+1,2,4-Tri-M-Cyclohexane	17,6	57,7	0,2	98
n-Decane	19,5	55,6	2,1	111
o-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	22,0	54,7	1,5	73
Methylcyclohexane	22,1	46,6	2,0	100
Cyclohexane+Cyclohexene	22,1	52,7	1,2	101
Isopropylbenzene	26,4	48,7	3,9	53
2,2,4-Tri-M-Pentane	27,6	107,2	1,7	96
1-HEPTENE	32,3	79,4	0,3	90
iso-butylbenzene	32,7	109,7	1,8	102
Styrene	38,2	97,4	3,6	105
t+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	40,3	141,4	13,1	77
1,2-DI-CL-BENZENE	40,6	128,4	11,6	80
1-NONENE	43,6	114,8	2,5	105

UOB'ler oluşturmaktadır. Yani düşük konsantrasyona sahip kirleticilerde daha yüksek, yüksek konsantrasyona sahip kirleticilerde ise daha düşük relatif standart sapma değerleri gözlenmektedir. Bunun nedeni ise daha yüksek konsantrasyonlar için analitik belirsizliğin azalması ve adsorbentten gelen kirlilik seviyesinin önemini yitirmesidir. Burada özellikle kör örnek değerlerinin çıkartılması konsantrasyonu düşük UOB'lerin ortalama değerlerinde önemli bir değişiklik yapmasa da, değişkenliklerini ve bunun sonucu olarak da standart sapmalarını ciddi olarak etkilemektedir.

Tutma sabitlerinin tekrarlanabilirliği Şekil 17'de verilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere her set için hesaplanan tutma sabitlerinin kendi içerisinde çok tutarlı olduğu görülmektedir. Ancak setler arasındaki değişimler incelendiğinde her set arasında önemli değişimlerin olduğu da göze çarpmaktadır. Bunun nedeni de tutma sabitinin meteorolojik koşullara bağlı bir parametre olmasıdır. Böylece çalışma süresince Ocak ayından başlamak üzere Haziranın 16'sına kadar farklı meteorolojik parametrelerin gözlenmesi, çalışma boyunca setler halinde hesaplanan tutma sabitlerinin de farklılaşmasına neden olmuştur (bu projenin en önemli hedefinin bu gözlemi yapabilmek olduğuna dikkatleri çekmek yerinde olacaktır).

2.7.4. Kullanılan yöntemle ölçülen UOB lerin tayin sınırları

Çalışmada Gaz Kromatografi cihazı ile ölçülen UOBlerin tayin sınırları Tablo 6'da verilmektedir. Tayin sınırlarının hesabı için her bir UOB'in kalibrasyon eğrisinde kullanılan en düşük konsantrasyon 7 kez ölçülmüş ve ölçümlerin sonucunda elde edilen değerlerin standart sapması 3 ile çarpılarak kirleticilerin tayin sınırları hesaplanmıştır. GC-FID sisteminde ölçebildiğimiz UOB'lerin tayin sınırları ölçülen tipik miktarlardan en az 100 kez daha düşüktür. Sağlıklı analiz yapabilmek için, çalışma aralığının tayin sınırlarının en az 100 kez yüksek olması sadece GC-FID analizlerinde değil, mevcut bütün analitik teknikler için geçerli bir kuraldır.



Şekil 17. Tutma sabitlerinin belirlenmesine yönelik yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği

Tablo 6. Kullanılan GC nin VOC ler için bulunan tayin sınırları

Bileşik	MDL mg m-3	Bileşik	MDL mg m-3
n-Hexane	0,0534	TetraChloroEthylene	0,0598
t2-Hexene	0,0659	Chlorobenzene	0,0692
c-2-Hexene+2E-1-Butene	0,1295	Ethylbenzene	0,0600
t-3-M-2-Pentene	0,0599	Bromoform	0,4239
c3-M-2-Pentene	0,0514	m+p-Xylene	0,0529
2,3-Di-M-Pentane+1,2-Di-Cl-Ethane	0,0579	Styrene	0,0379
Methylcyclopentane+2,4-Dimethylpentane	0,0534	1-Nonene	0,0587
1,1,1-Tri-Cl-Ethane	0,0629	o-xylene	0,0293
1 methyl cyclo pentene+ carbontetrachloride	0,2003	1,4-Di-Cl-Butane+1,1,2,2-Tetra-Cl-Ethane	0,8282
Benzene	0,0517	n-Nonane	0,0581
Cyclohexane+Cyclohexene	0,1814	Isopropylbenzene	0,0565
2-Methylhexane	0,0574	3,6-Dimethyloctane	0,0974
2,2,3-Trimethylbutane+2,3-Dimethylpentane	0,0606	n-Probylbenzene	0,0210
3-M-Hexane	0,0617	tert-Butylbenzene	0,0688
Br-Di-Cl-Methane+Tri-Cl-Ethylene	0,2913	3-Ethyltoluene	0,0526
Di-Br-Methane+1,2-Di-Cl-Propane	0,2399	4-Ethyltoluene	0,0567
1-Heptene	0,0529	1,3,5-Tri-M-Benzene	0,0563
2,2,4-Tri-M-Pentane	0,0422	2-Ethyltoluene	0,0551
t-3-Heptene	0,0530	1-Decene	0,0996
n-Heptane+cis-3-Heptene	0,0599	1,2,4-Tri-M-benzene	0,0277
t-2-Heptene	0,0378	n-Decane	0,0575
cis-2-Heptene	0,0608	1,3-Di-Cl-Benzene+Benzylchloride	0,3213
c+t-1,3-Dichloropropene	0,1021	1,4-Di-Cl-Benzene	0,0945
Methylcyclohexane	0,0593	iso-butylbenzene	0,0319
2,2-Di-M-Hexane+2,5-Di-M-Hexane	0,1224	sec-Butylbenzene	0,0538
2,4-Di-M-Hexane+1,1,2-Tri-Cl-Ethane	0,1202	1,2,3-Tri-M-benzene+p-Cymene	0,0623
1-M-Cyclohexene	0,1402	1,2-Di-Cl-Benzene	0,1055
Br-Tri-Cl-Methane	0,4850	Indan	0,0587
2,3,4-Tri-M-Pentane	0,0588	1,3-Di-E-Benzene	0,0574
Toluene	0,0566	1,4-Di-E-Benzene	0,0685
2-M-Heptane	0,0618	n-Butylbenzene	0,0631
m+p-Chlorotoluene	0,0132	1,2-Di-E-Benzene	0,0666
o-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	0,0259	1-Undecene	0,1323
4+3-M-Heptane	0,0115	Undecene	0,0699

t+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	0,0996	1,2,3,5-Tetra-M-Benzene	0,0975
t+c-1,4-Di-M-Cyclohexane	0,0646	1,2,4,5-Tetra-M-Benzene	0,0642
1-Octene	0,0402	1,2,4-Tri-Cl-Benzene	0,2082
Octane	0,0592	Naphthalene	0,0725
t-1,2-Di-M-Cyclohexane	0,0880	Dodecene	0,01849
t-2-Octene	0,0583	Hexylbenzene	0,01849
c-1,2-Di-M-Cyclohexane	0,02470		
2,2,5-Tri-M-Hexane+1,2,4-Tri-M-Cyclohexane	0,0773		

2.7.5. UOB'lerin zaman serileri ve korelasyon matrislerinin incelenmesi

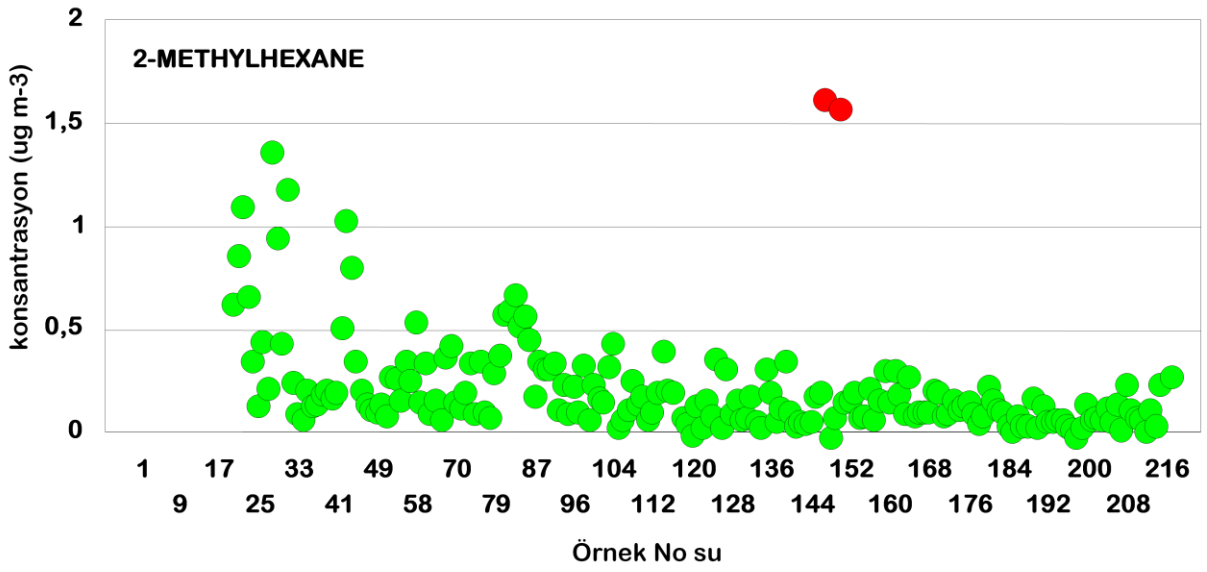
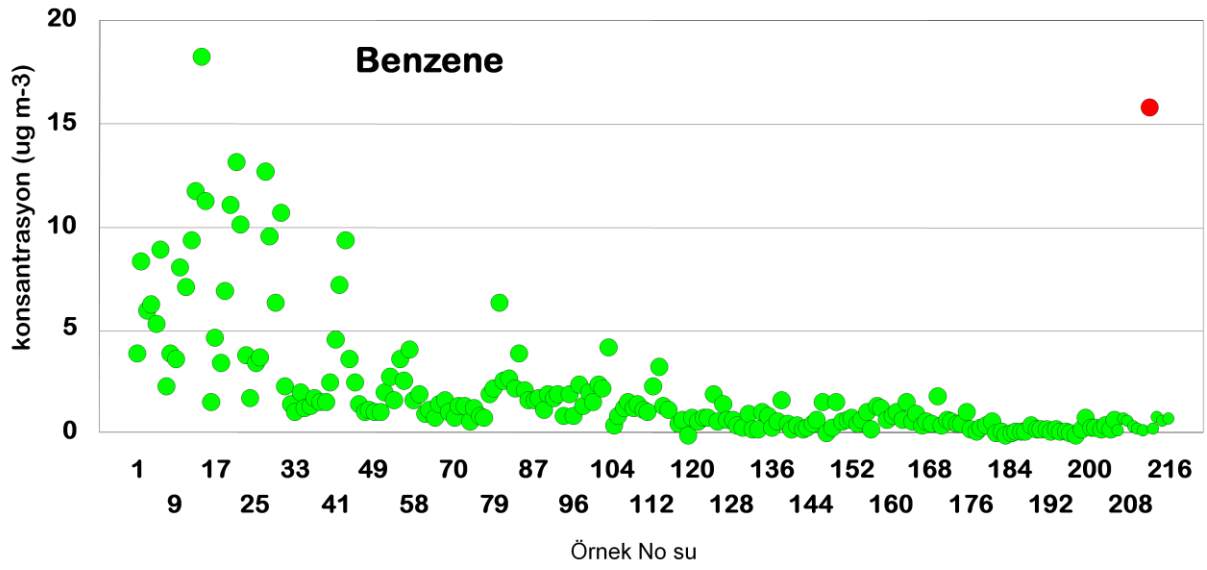
UOB'lerin beklenen periyodik davranışları olduğundan ve genellikle genellikle trafik kökenli olduklarından birbirleri ile çok güçlü korelasyonlar gösterdiklerinden. Zaman serilerinin ve korelasyon matrislerinin incelenmesi, bazı beklenmeyen davranış sergileyen veri noktalarının belirlenip bunların gerçek mi, yoksa bir analitik hatadan mı oluştuğunun incelenmesini sağlamaktadır. Şekil 18'de çalışmaya ait iki örnek zaman serisi verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere toplanan örneklerin zaman serileri incelendiğinde kirleticilerin izlediği zamansal trende uymayan oldukça yüksek değerler göze çarpmaktadır. Bu duruma yol açan iki olasılık bulunmaktadır. İlki çalışma sırasında gerçekleşen muhtemel bir episod, diğeri ise elde edilen verilerin işlenmesi sırasında yapılmış olan bir hatalardır. Eğer örnekleme sırasında bir episod oluşması söz konusuysa ölçülen yüksek değerlerin aynı kirletici kaynaklardan yayılan benzer UOBler içinde oluşması beklenmelidir. Örneğin, eğer toluene ait olan zaman serisinde, izlenen trendden farklı oldukça yüksek bir değer gözlenmişse, BTEX grubundan olan etilbenzen içinde aynı örnekte yüksek bir değer oluşması gerekir. Gerçekleştirilen bu çalışmada da mevcut her bir kirletici için zaman serileri hazırlanmış ve gözlenen olağan dışı değerler diğer zaman serileriyle karşılaştırılmış ve olağan dışı değerlerin bulunduğu örneklere ait kromatogramlar tekrardan proses edilerek olası hatalar elimine edilmiştir.

Yine QA/QC amacıyla UOB'lerin birbiriyle olan korelasyon matrisleri hazırlanmış, korelasyon matrisinde genel eğilimden sapan örnekler belirlenmiş

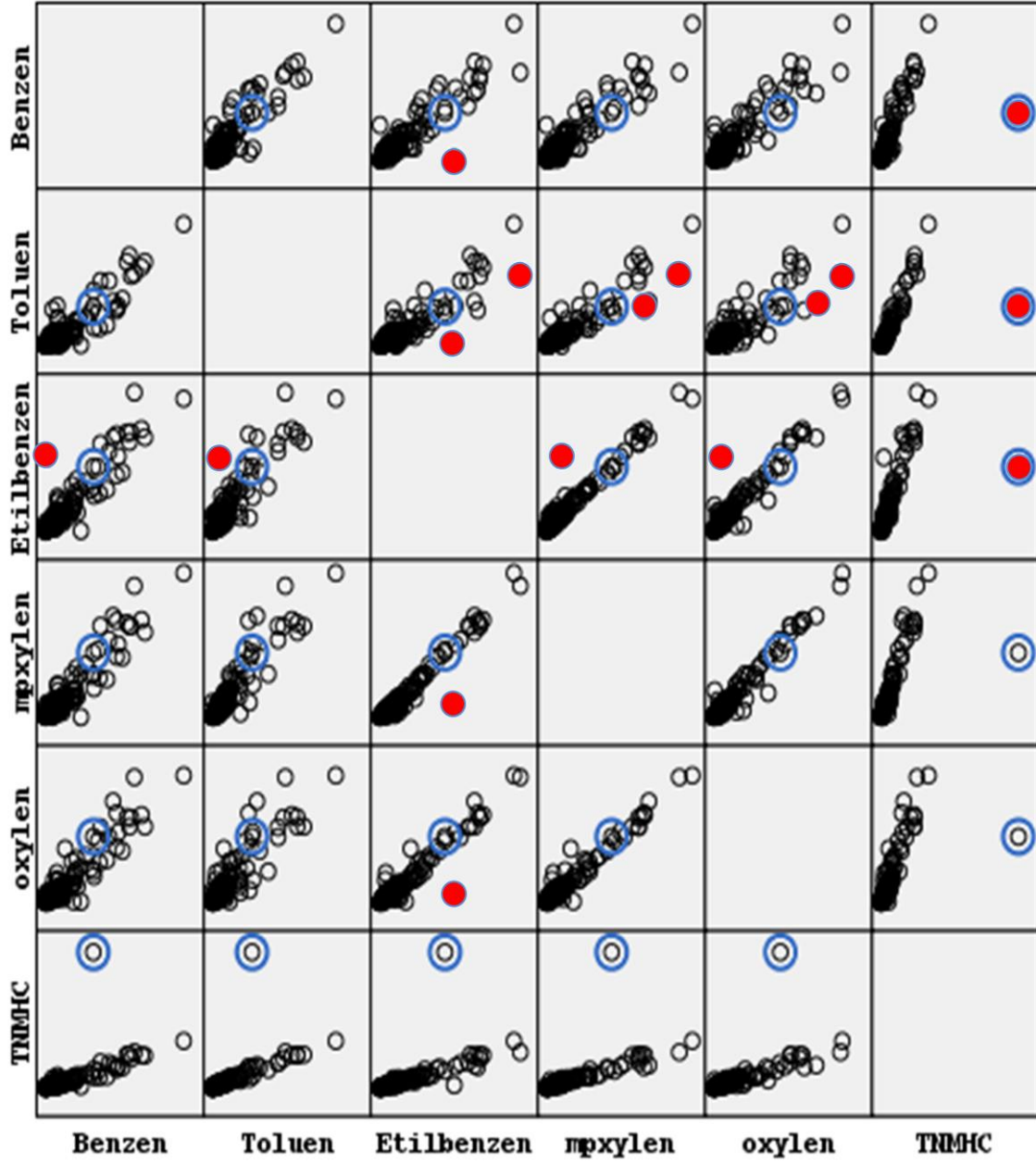
ve bu örneklere ait olan kromatogramlar tekrardan proses edilmiştir. Pasif örnekleme sisteminden elde edilen örnek korelasyon matrisi Şekil 19'da verilmektedir.

2.8. Tutma sabitlerinin hesaplanması

Tutma sabitlerinin hesaplanması için çalışma süresince eş zamanlı olarak aktif ve pasif örnekleme yapılmıştır. Burada en önemli nokta, pasif tüplerinin arazide UOBlere maruz kaldığı süre boyunca aktif örnekleme gerçekleştirilmiş olmasıdır. Böylece aktif ve pasif örnekleme süresince elde edilen verilerin birbiriyle birebir örtüşmesi sağlanmıştır. Aktif örnekleme gece ve gündüz olarak gerçekleştirilmiştir. Aktif örnekleme sonucunda elde edilen konsantrasyonlar, pasif örnekleme yapıldığı döneme denk gelen süre için ortalama olarak alınmış, böylece pasif örnekleme gerçekleştirildiği süre boyunca elimizde havanın ortalama konsantrasyonunu gösteren aktif örnekleme verileri elde edilmiştir. Pasif örnekleme analizi sonucu GK'den elde edilen kütle (mass) değeri ve aktif örnekleme sonucu elde edilen ortalama konsantrasyon değerleri Fick'in birinci kanununa göre daha önce verilmiş olan Eq. 1'deki eşitlikte yerine konulmuş böylece eşitlikte bilinmeyen tek parametre olan tutma sabiti " mL dak^{-1} " cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 18. Örnek iki zaman serisi



Şekil 19. Kalite kontrol çalışmalarında kullanılan korelasyon matrisi
(kontrol edilmesi gereken veriler kırmızı ile gösterilmiştir)

BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Tutma sabitlerinin hesaplanmasına yönelik çalışmalar

3.1.1 Hesaplanan tutma sabitleri

Bu çalışmada gözlenebilen UOB ler için hesaplanan tutma sabitlerinin ortalama değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, UOB lerin tutma sabitleri 0.33 ± 0.16 (metilsiklopentan + 2,4-dimetil pentan) ile 0.70 ± 0.76 (t+c-1,3-dimetilsikloheksan) arasında değişmektedir. Her UOB için belirlenen tutma sabitinin büyük veya küçük olması, o organik bileşiğin adsorbente gösterdiği afiniteye bağlı olarak değişmektedir.

Tabloda dikkati çeken diğer bir nokta da, ortalama tutma sabiti değerlerine ait standart sapma değerlerinin %100 lere kadar çıkabilmesidir. Bu derece yüksek değişkenliğin nedeni, tutma sabitlerinin çok sayıda parametreye bağlı olmasıdır. İleriki bölümlerde tartışılacağı gibi, tutma sabitleri meteorolojik parametreler, örnekleme süresi gibi bir dizi parametreye bağlı olarak değişebilmektedir. Bu çalışmada ölçümlerin yürütüldüğü altı ay boyunca yukarıda kısaca belirtilen parametreler çok farklı değerler aldığından, bunlara bağlı olarak değişim gösteren tutma sabitlerinin değerleri de farklılıklar göstermiş, bu da tabloya yüksek standart sapma değerleri olarak yansımıştır.

Yine ileriki bölümlerde etraflıca tartışılacağı gibi aynı anda paralel olarak yürütülen pasif örneklemelemlerden elde edilen sonuçların kullanılmasıyla yapılan tutma sabiti hesaplarında her bir UOB için elde edilmiş olan tutma sabitleri bir birine çok yakındır. Ancak farklı zamanlarda ve farklı meteorolojik ve fiziksel koşullarda yapılan ölçümlerden elde edilen tutma sabitleri arasındaki fark ise nispeten yüksek olmaktadır.

Yapılan çalışmanın temel hedefi, bu tutma sabitlerinin meteorolojik ve fiziksel koşullarla ne şekilde değiştiği olduğundan, tutma sabitlerini tek bir ortalama değer ile ifade etmek çok doğru olmayabilir. İleriki bölümlerde bunun değişik örnekleri verilmiş ve tutma sabitlerinin tek bir ortalama değer ile ifade

Tablo 7. Çalışma sonucunda hesaplanan ortalama "tutma Sabitleri"

	UOB	Ortalama T.S. (ml/dak)
1	Metilsiklopentan+2,4-Dimetilpentan	0,33 ± 0,16
2	Benzen	0,41 ± 0,12
3	Sikloheksan+Sikloheksen	0,41 ± 0,18
4	2-Metilheksan	0,45 ± 0,15
5	2,2,3-Trimetilbutan+2,3-Dimetilpentan	0,51 ± 0,22
6	3-M-Heksan	0,41 ± 0,23
7	1-Hepten	0,44 ± 0,25
8	2,2,4-Tri-M-Pentan	0,41 ± 0,25
9	n-Heptan+cis-3-Hepten	0,45 ± 0,20
10	Metilsikloheksan	0,44 ± 0,20
11	Toluen	0,37 ± 0,09
12	2-M-Heptan	0,46 ± 0,20
13	m+p-Klorotoluen	0,49 ± 0,19
14	4+3-M-Heptan	0,37 ± 0,16
15	t+c-1,3-Di-M-Sikloheksan	0,70 ± 0,76
16	Oktan	0,45 ± 0,28
17	2,2,5-Tri-M-Heksan+1,2,4-Tri-M-Sikloheksan	0,53 ± 0,32
18	Etilbenzen	0,40 ± 0,18
19	m+p-Xylen	0,36 ± 0,08
20	Stiren	0,37 ± 0,31
21	1-Nonen	0,37 ± 0,24
22	o-xylen	0,38 ± 0,15
23	n-Nonan	0,39 ± 0,19
24	Isopropilbenzen	0,61 ± 0,04
25	n-Propilbenzen	0,40 ± 0,19
26	3-Etiltoluen	0,36 ± 0,13
27	4-Etiltoluen	0,38 ± 0,16
28	1,3,5-Tri-M-Benzen	0,36 ± 0,09
29	2-Etiltoluen	0,35 ± 0,13
30	1,2,4-Tri-M-benzen	0,41 ± 0,14
31	n-Dekan	0,34 ± 0,17

edilmesinin çok da doğru bir yaklaşım olmadığı gösterilmiştir. Ancak, literatürde BTX bileşiklerinin dışında kalan UOB lere ait tutma sabitleriyle ilgili olarak çok sınırlı sonuç olduğu göz önüne alınırsa, otuz dört adet bileşik için ortalama da olsa tutma sabiti değerlerinin verilmiş olması bu tabloyu önemli hale getirmektedir.

BTX bileşikleri için değişik çalışmalarda hesaplanan tutma sabitleri Tablo 8'de verilmiştir. Tablonun BTX bileşikleri ile sınırlı kalmasının nedeni, daha önce çeşitli defalar ifade edildiği gibi, literatürde BTX bileşikleri dışında kalan UOB ler için hesaplanmış tutma sabitlerinin olmamasıdır.

Tablo incelendiğinde, benzen için literatürde verilen değerlerin 0.27 mL min^{-1} ile 0.68 mL min^{-1} arasında değiştiği, bu çalışmada ölçülen tutma sabitini ise 0.41 mL min^{-1} olduğu görülmektedir. Literatür değerleri genellikle 0.4 mL min^{-1} ile 0.5 mL min^{-1} arasında değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen 0.41 mL min^{-1} değeri de aynı aralıkta bulunmaktadır.

Toluen için literatürde verilen tutma sabitleri 0.32 mL min^{-1} ile 0.68 mL min^{-1} arasında değişmekte ve verilerin büyük bir bölümünün 0.4 mL min^{-1} ile 0.5 mL min^{-1} arasında toplandığı görülmektedir. Bu çalışmada toluen için hesaplanan tutma sabiti 0.37 mL min^{-1} dir. Bu değer literatürde verilen değerlerle uyum göstermektedir.

Etilbenzen için literatürde verilen değerler 0.44 mL min^{-1} ile 0.55 mL min^{-1} arasında değişmektedir. Bu çalışmada etilbenzen için elde edilen tutma sabiti ise 0.40 mL min^{-1} olmuştur. Bizim bulduğumuz değer literatürde toluen için verilen tutma sabitlerinden çok uzak değilse de alt sınırdadır. Bunun nedeni literatürde etilbenzen için verilen tutma sabiti verisinin sayıca diğer BTX bileşiklerinden daha az olması olabilir.

m+p-ksilen ve o-ksilen için bu çalışmada hesaplanan ortalama tutma sabiti değerleri ile literatürde verilen değerler arasındaki benzerlik yukarıda benzen, toluen ve etilbenzen için belirtilen benzerliklerle aşağı, yukarı aynıdır.

Tablo 8. Çalışma sonucu BTX ler için bulunan tutma sabitlerinin literatür ile karşılaştırılması

	Bu çalışma	Mowrer	Nicholas	Roche	Hellen	ISO/DIS	HSF	Sokhi	Qury(a)	Qury(b)	Tolnai
Benzen	0,41	0,41	0,46	0,57	0,68	0,63	0,48-0,54	0,45-0,46	0,27	0,41	0,57-0,61
Toluen	0,37	0,45	0,52	0,51	0,62	0,56	0,52	0,43-0,55	0,32	0,44	0,42-0,49
Etilbenzen	0,40	0,55	-	0,45	0,55	0,5	0,44	-	-	-	0,51-0,54
m+p-Xylen	0,36	0,55	-	0,43	0,53	0,47	0,48	0,47-0,50	0,44	0,42	0,41-0,58
o-Xylen	0,38	-	0,48	0,43	0,54	0,47	-	-	-	-	0,41-0,48

Mowrer vd., 1996, Nicholas vd., 130, Roche vd., 1999, Hellen vd., 2002, ISO/DIS, HSF, 1995, Sokhi 1996, Qury 2006(a), Qury 2006(b), Tolnai vd., 2001

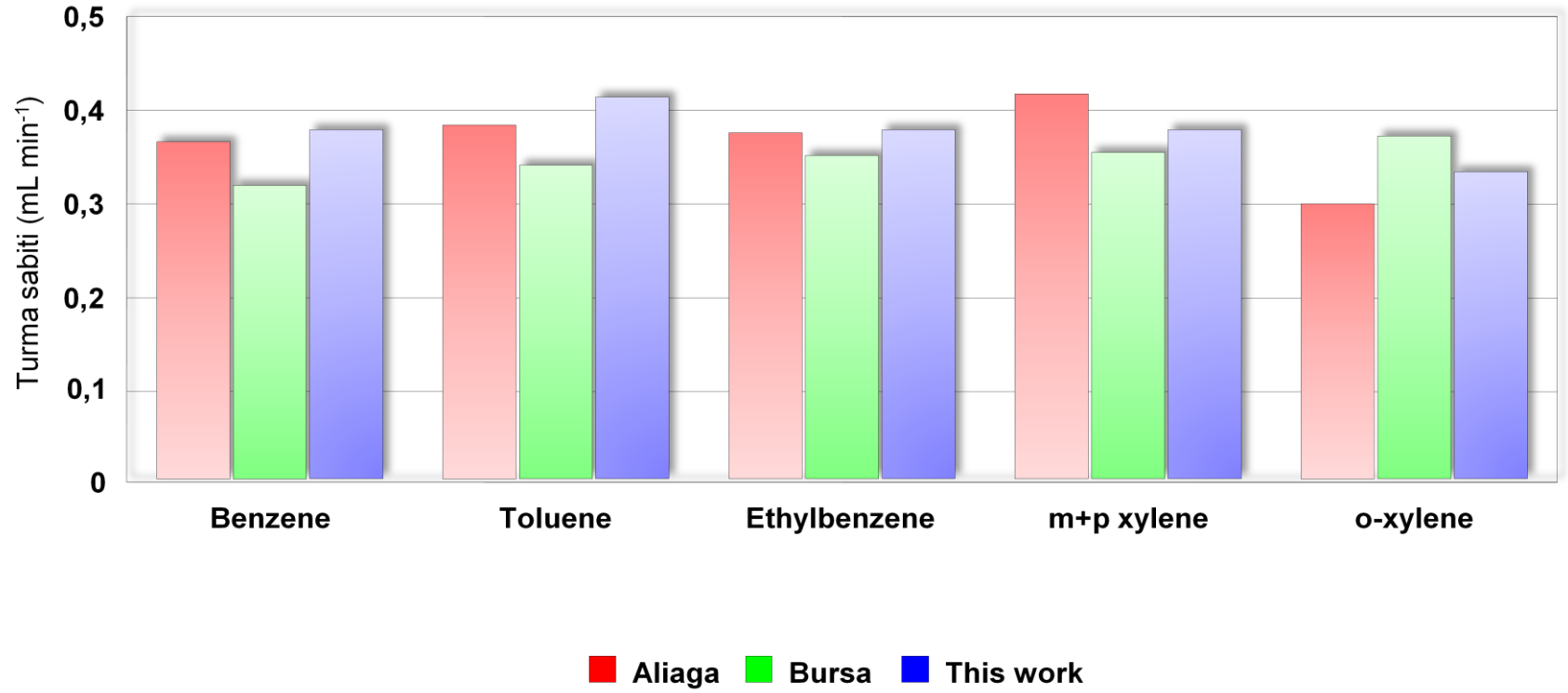
Bu çalışmadan önce grubumuzda iki pasif örnekleme çalışması daha yapılmıştır. Bunlardan birincisi Bursa'da yapılan bir ölçüm programıdır. Söz konusu çalışmada; Bursa ilinde 50 dolayında noktaya, yılın değişik dönemlerinde iki kere olma üzere, UOB ve inorganik kirleticiler (NO_2 , SO_2 ve O_3) için pasif örnekleme yerleştirilerek söz konusu parametrelerin, değişik mevsimlerdeki mekansal değişimleri belirlenmiştir.

İkinci pasif örnekleme çalışması, İzmir'in Aliağa endüstri bölgesinde yine kirleticilerin mekansal dağılımlarının belirlenmesine yönelik olarak yürütülen bir çalışmadır. Bu çalışma Aliağa'da ODTÜ, Dokuz Eylül Üniversitesi, İYTE, ANAEM, İzmir Büyükşehir Belediyesi ve Aliağa belediyesi işbirliğinde yürütülmüş olan oldukça kapsamlı bir projenin bir bölümüdür. Söz konusu proje TÜBİTAK 1001 projeleri kapsamında yapılmıştır.

Zaten UOB lere ait tutma sabitlerinin pasif örnekleme çalışmalarının en zayıf halkası olduğu ve bu konuda mutlaka kapsamlı bir çalışma yapılması gerektiği fikri yukarıda belirtilen çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Her iki çalışmada da, pasif örnekleme alanlarında kaldığı süre zarfında aktif örnekleme yapılarak tutma sabitleri belirlenmiştir. Aliağa ve Bursa çalışmalarında elde edilen tutma sabitleri UOB sayısı olarak bu çalışmada elde edilen UOB sayısı ile aşağı yukarı aynıdır; ancak daha önce yapılan iki çalışmada tutma sabitleri sadece pasif örnekleme alanlarında bulunduğu iki hafta boyunca hesaplandığından kapsam olarak bu çalışmadan çok daha sınırlı bir bilgi içermiştir.

BTX bileşikleri için bu çalışmada elde edilen tutma sabitleri, Aliağa ve Bursa'da hesaplanan tutma sabitleri ile Şekil 20'de karşılaştırılmıştır. Şekilde görsellik açısından sadece BTX bileşikleri kullanılmıştır. Diğer UOB ler için de bu çalışmada elde edilen tutma sabitleri ile daha önceki çalışmalarda elde edilen tutma sabitleri arasındaki farklar Şekil 20 de görülenlerden farklı değildir.

Şekil 20 incelendiğinde, o-ksilen dışında kalan bütün BTX bileşiklerinin için bu çalışmada elde edilen tutma sabitlerinin Bursa çalışmasında elde edilen tutma sabitlerinin bir birine çok yakın olduğu, Aliağa çalışmasında elde edilen tutma



Şekil 20. Bu BTX bileşikleri için bu çalışmada elde edilen ortalama tutma sabitlerinin, daha önceden Bursa ve Aliğa'da yapılan çalışmalrda hesaplanan tutma sabitleri ile karşılaştırılması

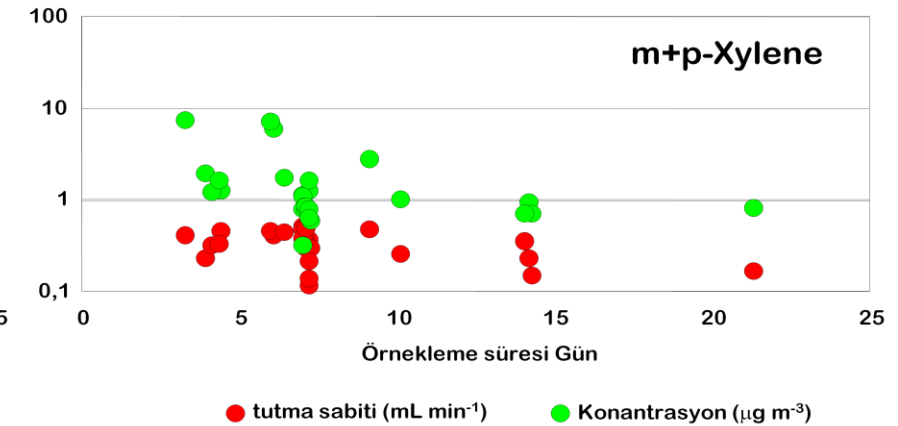
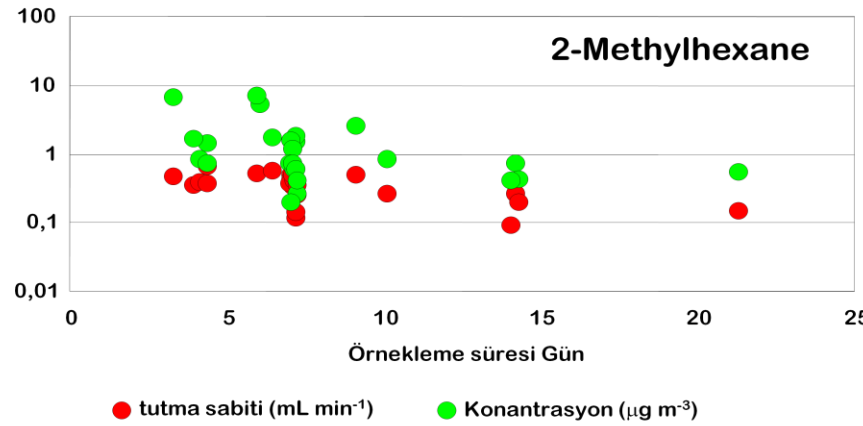
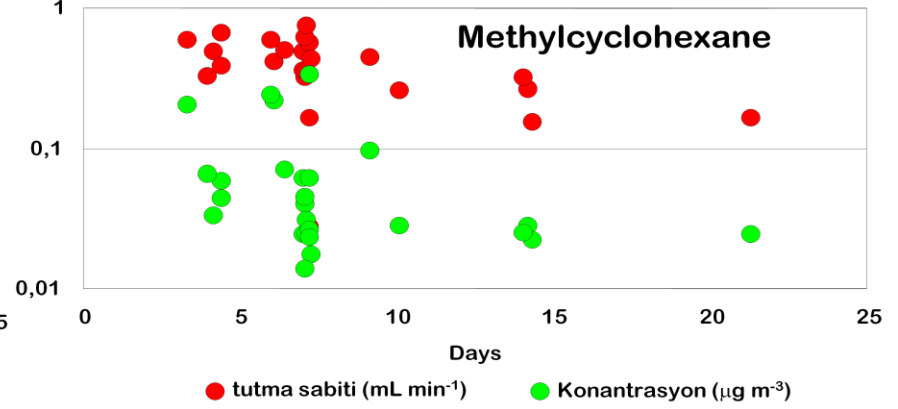
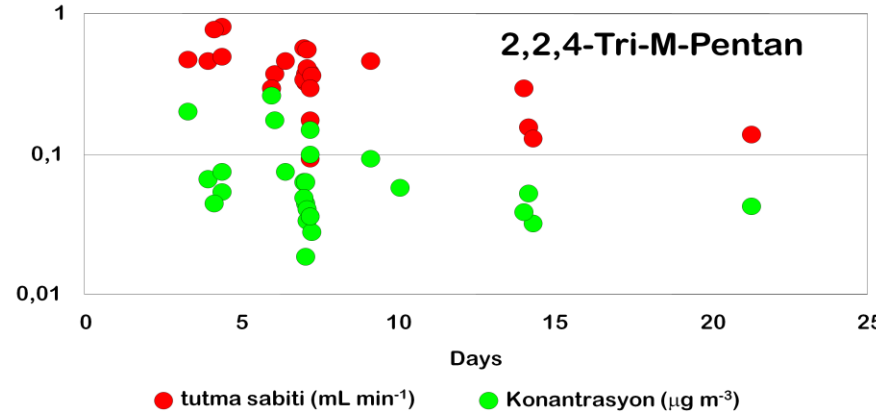
sabitlerini ise bu değerlerden biraz daha düşüktür. Bunun tek istisnası oksilende görülmüştür. Bu bileşik için Aliğa çalışmasında elde edilen tutma sabiti, gerek Bursa'da yapılan çalışmadaki tutma sabitlerinden ve gerekse bu çalışmada elde edilen tutma sabitlerinden daha yüksektir.

Genellikle Aliğa'da elde edilen tutma sabitlerinin daha düşük olmasının nedeninin bu bölgedeki yüksek sıcaklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. İleriki bölümlerde daha geniş olarak tartışılacağı gibi, sıcaklıkla tutma sabiti arasında ters bir ilişki mevcuttur. Aliğa'da sıcaklığın gerek Bursa ve gerekse Ankara'dan yüksek olması tutma sabitlerinin düşük olması sonucunu doğurmuştur. Dolayısı ile, bu gözlem, bir bölgede veya bir tür meteorolojik koşul altında belirlenen tutma sabitlerinin başka meteorolojik koşullarda uygulanması halinde olabilecek farklılıkları göstermesi açısından önemlidir.

3.1.2 Tutma sabitleri ile örnekleme süresi arasındaki ilişki

Literatürde yapılan çalışmalarda pasif örnekleme ile belirlenen konsantrasyonların örnekleme süresine bağlı olduğu, her ne kadar bu konuda bir fikir birliği olmasa da, ifade edilmektedir (*Langlois, 2008; Tolnai ve Ark., 1999; Tolnai ve Ark., 2001; Cardinal ve Ark., 2005; Bruno ve Ark., 2005*). Konsantrasyonların örnekleme süresine bağlı olması, önce adsorbent üzerinde tutulan UOB moleküllerinin zamanla desorbe olmasıyla açıklanmaktadır (*Ballach ve Ark., 1999; Cardinal ve Ark., 2005*). Nedeni ne olursa olsun, konsantrasyonların zamanla değişimi, tutma sabitlerinin de zaman içerisinde değişmesi gerektiğini ifade etmektedir.

Bu çalışmada hesaplanan tutma sabitlerinin ve tutma sabitlerinin kullanılmasıyla belirlenen konsantrasyon değerlerinin örnekleme süresi ile e şekilde değiştiği seçilen bazı UOB ler için Şekil 21'de gösterilmiştir. Benzer şekillerin 34 UOB için gösterilmesi pratik olmadığından, burada sadece rasgele seçilmiş dört UOB gösterilmiştir. Ancak diğer UOB lerin örnekleme süresi ile değişimi de bu şekilde gösterilenlerden çok farklı değildir.



Şekil 21. Seçilmiş UOB ler için hesaplanan tutma sabitlerinin örnekleme süresi ile değişimi

Şekilden de görülebileceği gibi, bütün UOB ler için gerek tutma sabitleri ve gerekse konsantrasyon değerleri zaman içerisinde azalmaktadır. Veri sayısı istatistik değerlendirme yapmak için az olsa da, zaman içerisindeki azalma çok belirgindir. İlk bir haftalık değerlere bakıldığında bütün parametreler için önemli bir düşüş görülmemektedir. Ancak bir 7 – 10 gün sonunda tutma sabitlerinin ve konsantrasyon değerleri azalmaya başlamakta ve zaman içerisinde azalmaya devam etmektedir. Bu çalışma 21 gün sürmüştür. Bu süre içerisinde gerek tutma sabitlerinin ve gerekse ölçülen konsantrasyonları belli bir düzeye kadar düşüp orada sabit kalması gibi bir durum oluşmamıştır.

UOB lerin tutma sabitlerini ve konsantrasyonlarının zaman içerisinde azalması, pasif örnekleme çalışmalarında örnekleme bir haftadan daha uzun olmaması gerektiğini göstermektedir. Ancak alanda pasif örnekleme çalışması yapan kişilerin bu durumun farkında olduğunu söylemek pek mümkün değildir. Bir aya kadar örnekleme süreleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Şekil 21'de 20 günlük örnekleme sonucunda elde edilen konsantrasyon değerlerinin, pek çoğu UOB için olması gerekenden 3-4 kat düşük olabileceğini göstermektedir. Dolayısı ile bir ay gibi uzun sürelerle örnekleme yapılması halinde pasif örnekleme çalışmasından güvenilir sonuçlar beklenmemelidir. Pek çok çalışmada 15 günlük örnekleme süreleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara göre bu bile doğru sonuç elde etmek için uzun bir örnekleme süresidir. Eğer pasif örnekleme yapılacaksa, örnekleme süresinin bir haftayı geçmemesine özen gösterilmelidir.

3.1.3. Tutma sabitleri ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki

Daha önce defalarca ifade edildiği gibi, bu çalışmanın amacı, tutma sabitlerini meteorolojik parametrelerle değişip değişmediği, eğer değişiyor ise bu değişimin ne şekilde olduğu ve meteorolojik parametrelerin tutma sabitini etkilemediği varsayımı ile yapılan ölçümlerde hatanın ne kadar olabileceğini ortaya koymaktır. Bu gün pasif örnekleme çalışmalarında meteoroloji hiç bir

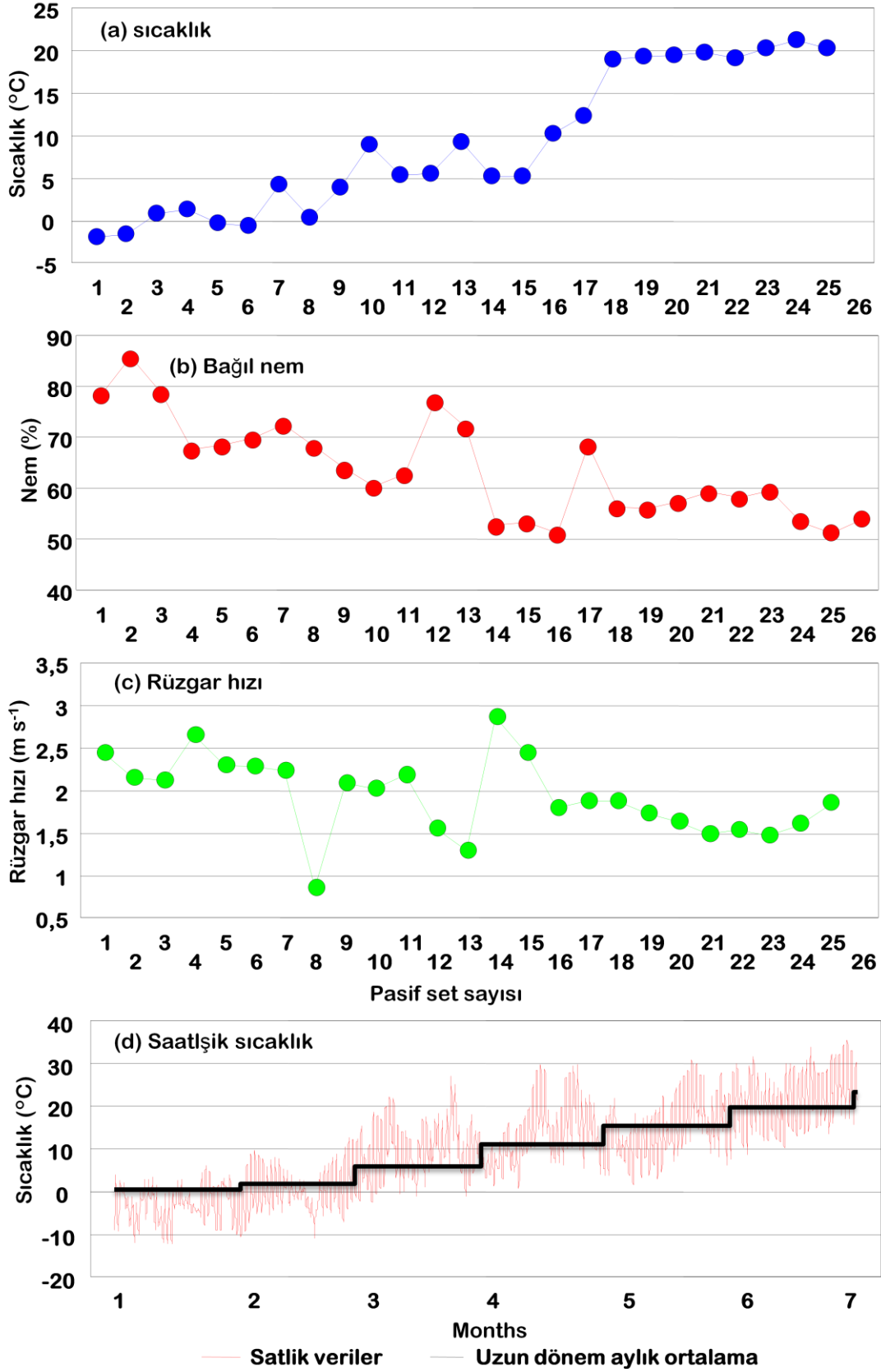
şekilde göz önüne alınmamaktadır ve bunun sonuçlarda neden olduğu hata düzeyi konusunda da hiç kimsenin ikna edici bir fikri bulunmamaktadır.

Bu çalışmada altı ay süresince pasif ve aktif örnekleyiciler yan yana çalıştırılmış ve her hafta tutma sabiti hesaplanmıştır. Bu şekilde, her birinde yaklaşık olarak yedi tane paralel ölçümün yapıldığı 26 sete karşı gelen tutma sabitleri hesaplanmıştır. Altı ay süre hem yaz hem kış döneminin belirli bölümlerini içerdiğinden, 26 set içerisinde çok farklı meteorolojik koşullara karşı gelen tutma sabitleri oluşmuştur. Tutma sabitleri ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki bir regresyon çalışması ile ortaya çıkartılmaya çalışılmıştır. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, bu tür çalışmalar genellikle oluşturulan şartlandırma odacıklarında yürütülmektedir. Bizim yaptığımız türde, açık ortamda, yapılan çalışmaların şartlandırma odacıklarında yapılan çalışmalara göre en büyük avantajı, tutma sabitlerin doğal koşullarda, bazen hiç akla gelmeyecek kombinasyonlardaki meteorolojik koşullarda yürütülebilmesidir. Biz doğal koşulların, şartlandırma odalarında oluşturulabilecek meteorolojik koşullardan daha gerçekçi olduğunu düşünüyoruz. Bu yöntemin diğer önemli bir avantajı da çok ucuz olmasıdır. Bir kaç ay önce bir şartlandırma odası kurmaya soyunan Anadolu üniversitesindeki arkadaşlarımıza 150000 TL dolayında fiyat verildiği göz önüne alınırsa bu söylediğimizdeki gerçek payı anlaşılabilir. Tabi ki kullandığımız yöntemin, şartlandırma odalarına göre bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi, parametrelerden biri hariç diğerlerini sabit tutarak tutma sabitlerinin tek bir parametreye bağlı olarak ne şekilde değiştiğinin izlenmesinin mümkün olmamasıdır. Diğer bir dezavantaj da, gerek konsantrasyonlardaki ve gerekse meteorolojik koşullardaki kullanılan aralıkların doğanın elverdiği sınırlar içerisinde olması ve bu konuda ekstrem değerlerin her zaman oluşmamasıdır. Bütün bunlara karşılık gerçekçilik açısından kullandığımız yöntemin, şartlandırma odasından çok üstün olduğu da açıktır. Gerçek pasif örnekler lamine edilmiş hava akışında toplanmadığı gibi, tutma sabitleri de sadece tek bir meteorolojik parametrenin değişmesiyle oluşmamaktadır.

Çalışmada meteorolojik parametreler olarak sıcaklık, rüzgar hızı ve bağıl nem incelenmiştir. Bunlar literatürde de en çok üzerinde durulan meteorolojik parametrelerdir (Namiesnik ve Ark., 2005; Kumar ve Viden, 2007; Ballach ve Ark., 1999; Mowrer ve Ark., 1996). Bu üç parametrenin çalışma süresince değişimi Şekil 22'de gösterilmiştir. Şekil 22a'dan da görülebileceği gibi, çalışma süresince sıcaklık ocak ayında -3°C ile Haziran ayında $+22^{\circ}\text{C}$ arasında değişmiştir. Yalnız dikkat edilmesi gereken bir nokta bu şekilde gösterilen değerlerin yaklaşık bir haftalık ortalamalar olmasıdır. DMIGM'den temin edilen meteorolojik veriler saatlik olsa da bu değerler, her pasif örnek setine karşı gelen zaman dilimi için ortalamaları alınmıştır. Değişik amaçlar toplanan pasif örnek setlerinin süreleri değişken olmakla birlikte büyük bir çoğunluğu yaklaşık bir hafta alanda bırakılmıştır. Dolayısı ile Şekil 22 de görülen meteorolojik değerler bu bir haftalık ortalama değerlerdir. Bu süre zarfında saatlik ölçümler ortalama değerlerin çok altında ve üzerinde olmuştur. Bunu gösterebilmek için Şekil 22d'de 1 Ocak – 30 Haziran 2009 tarihleri arasında ölçülen saatlik sıcaklık verileri gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi, saatlik sıcaklık değerleri Ocak ayı içerisinde -10°C nin bile altına inmiş, Haziran ayı başında ise 30°C nin bile üzerine çıktığı olmuştur. Örnekleme süresinde karşılaşılan meteorolojik parametrelerin Ankara için ne derecede tipik olduğunu anlamak için 2009 yılında ölçülen sıcaklık, nem ve rüzgar hızı değerleri, aynı istasyonda ölçülen uzun yıllar (1975 – 2007) aylık ortalama değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sıcaklık için Şekil 22d de gösterilmiştir.

Şekilden de görülebileceği gibi, çalışma süresince ölçülen sıcaklıklar uzun yıllar aylık ortalama değerlerinden büyük sapmalar göstermemiştir. Benzer durum Nem ve rüzgar hızı için de geçerlidir. Dolayısı ile, ölçümlerin yapıldığı dönemde gözlenen meteorolojik koşulların, bölgede beklenen tipik meteorolojik koşullar olduğu söylenebilir.

Altı ay süresince, ölçülen UOB'ler için hesaplanmış olan tutma sabitleri ile sıcaklık arasındaki ilişki Tablo 9'da verilmiştir. Tabloda birinci kolon UOB'leri,



Şekil 22. Çalışmada incelenen meteorolojik parametrelerin pasif örnekleme sürelerine ayarlanmış ortalama değerleri ile aynı sürede ölçülen ve ortalama değerlerin hesaplandığı saatlik sıcaklık verileri

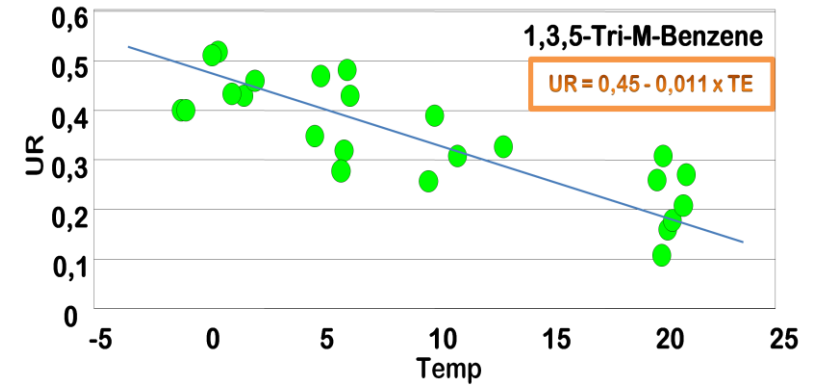
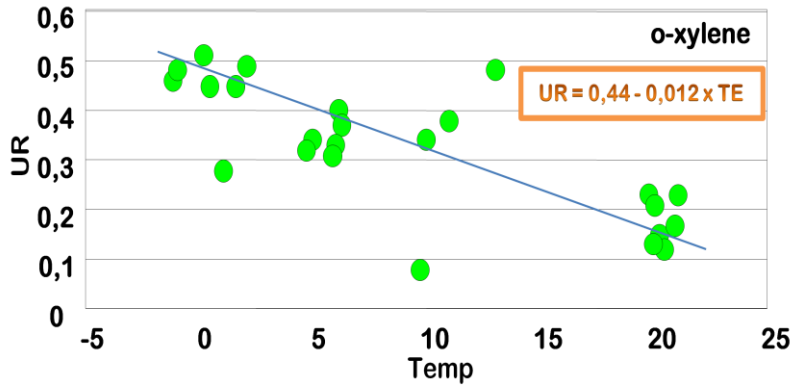
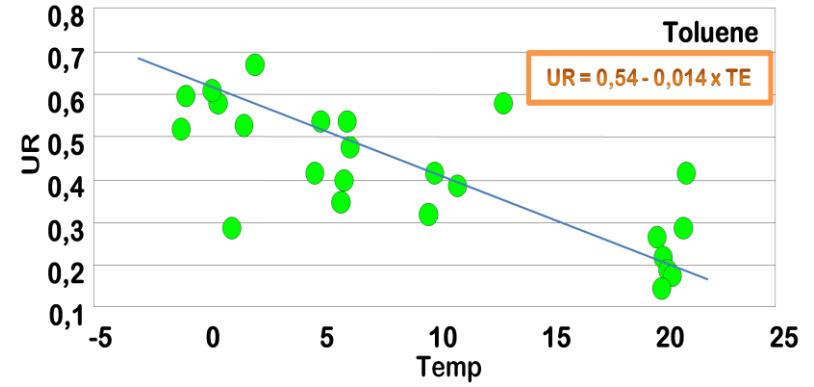
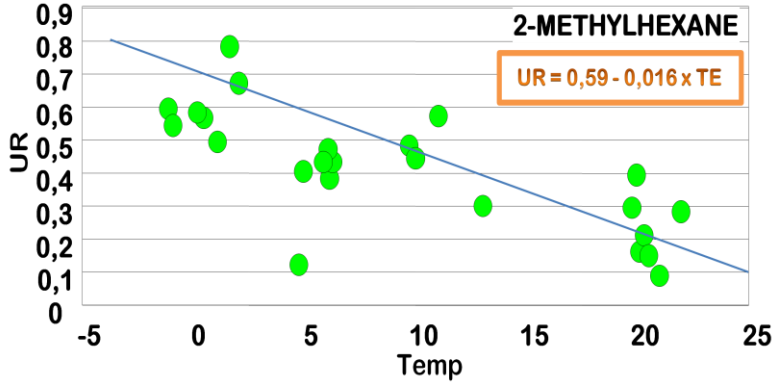
Tablo 9. Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile sıcaklık arasındaki ilişki. İstatistik olarak anlamlı ilişkiler koyu font ile işaretlenmiştir.

	Regrasyon denklemleri	P	r	TS varyansının Sıcaklık ile açıklanan Bölümü (%)
Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	UR = 0,35 - 0,002 x TE	0.17	0.42	3
Benzene	UR = 0,50 - 0,012 x TE	0.004	-0.66	44
Cyclohexane+cyclohexene	UR = 0,51 - 0,01 x TE	0.037	-0.42	18
2-methylhexane	UR = 0,59 - 0,016 x TE	0.001	-0.74	54.8
2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane	UR = 0,58 - 0,010 x TE	0.076	-0.38	14
3-m-hexane	UR = 0,48 - 0,006 x TE	0.18	-0.28	8
1-heptene	UR = 0,48 - 0,003 x TE	0.62	-0.11	1.3
2,2,4-tri-m-pentane	UR = 0,54 - 0,014 x TE	0.0087	-0.53	28
N-Heptane+cis-3-Heptene	UR = 0,53 - 0,008 x TE	0.093	-0.34	12
Methylcyclohexane	UR = 0,56 - 0,013 x TE	0.007	-0.53	29
Toluene	UR = 0,54 - 0,014 x TE	0.0001	-0.70	49
2-m-heptane	UR = 0,51 - 0,007 x TE	0.092	-0.34	12
M+p-Chlorotoluene	UR = 0,58 - 0,011 x TE	0.014	-0.49	24
O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	UR = 0,78 - 0,005 x TE	0.73	-0.08	0.7
4+3-m-heptane	UR = 0,40 - 0,001 x TE	0.72	-0.07	0.52

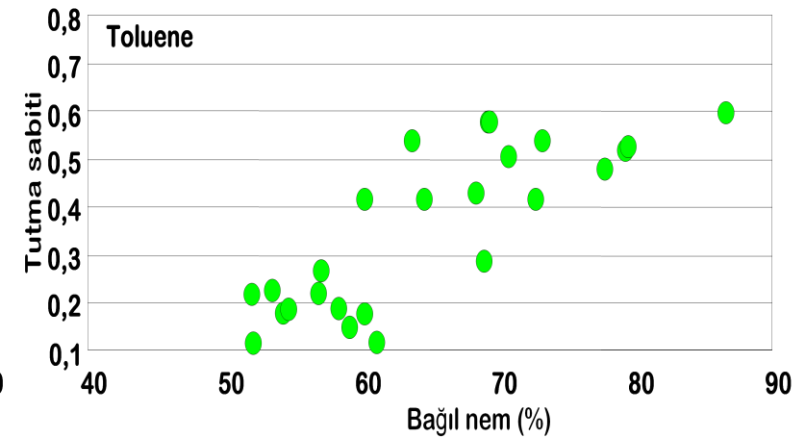
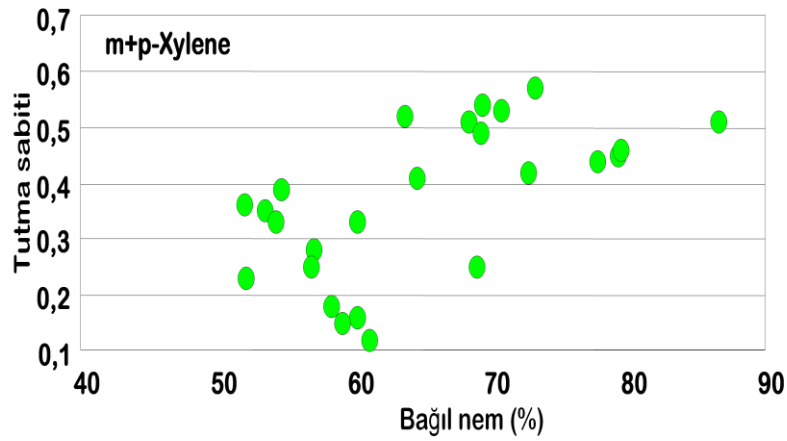
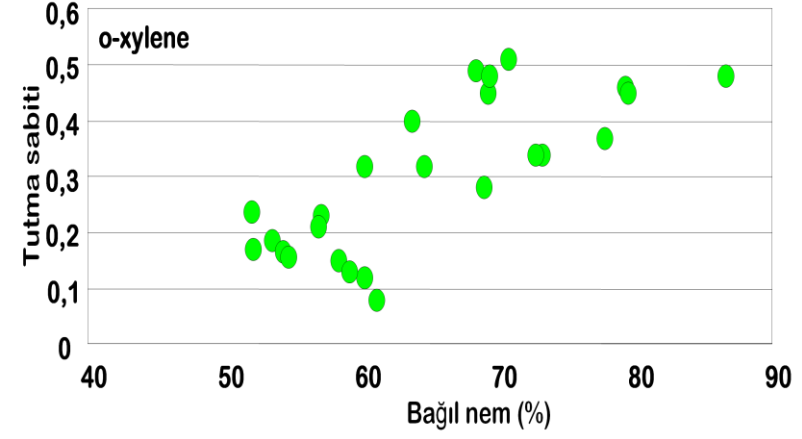
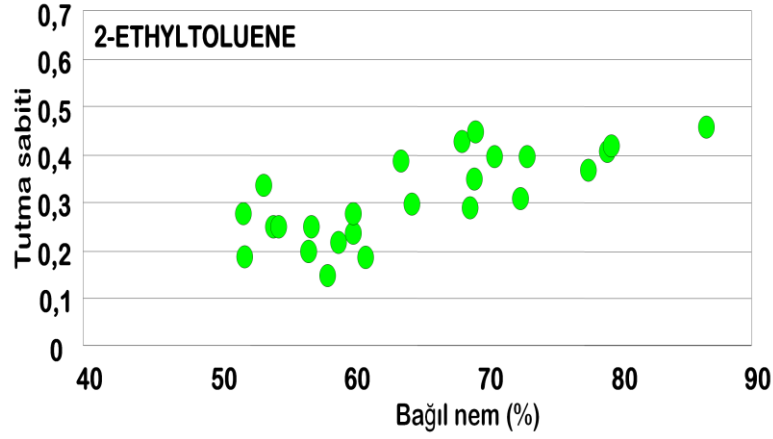
T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	$UR = 0,79 - 0,01 \times TE$	0.45	-0.20	4.1
Octane	$UR = 0,48 - 0,006 \times TE$	0.24	-0.24	6
2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane	$UR = 0,64 - 0,009 \times TE$	0.23	-0.26	7
Ethylbenzene	$UR = 0,48 - 0,012 \times TE$	0.0003	-0.67	46
M+p-Xylene	$UR = 0,48 - 0,012 \times TE$	0.0003	-0.68	46
Styrene	$UR = 0,50 - 0,019 \times TE$	0.0015	-0.65	42
1-nonene	$UR = 0,45 - 0,008 \times TE$	0.16	-0.3	9
O-xylene	$UR = 0,44 - 0,012 \times TE$	0.00001	-0.73	54
N-Nonane	$UR = 0,45 - 0,009 \times TE$	0.02	-0.45	21
Isopropylbenzene	$UR = 0,46 + 0,036 \times TE$	0.071	-0.53	29
N-Probylbenzene	$UR = 0,46 - 0,009 \times TE$	0.045	-0.42	18
3-ethyltoluene	$UR = 0,43 - 0,009 \times TE$	0.0013	-0.62	38
4-ethyltoluene	$UR = 0,47 - 0,012 \times TE$	0.0003	-0.67	45
1,3,5-Tri-m-benzene	$UR = 0,45 - 0,011 \times TE$	0.0003	-0.67	45
2-ethyltoluene	$UR = 0,45 - 0,012 \times TE$	0.0003	-0.67	44
1,2,4-Tri-M-benzene	$UR = 0,48 - 0,012 \times TE$	0.001	-0.63	39
N-Decane	$UR = 0,40 - 0,008 \times TE$	0.015	-0.49	24
iso-butylbenzene	$UR = 0,44 + 0,004 \times TE$	0.55	0.13	2
1,2-di-cl-benzene	$UR = 0,33 + 0,004 \times TE$	0.56	-0.16	3

ikinci kolon tutma sabiti ile sıcaklık arasındaki regresyon denklemini, üçüncü kolon, aradaki ilişkinin tesadüfi olması olasılığını, dördüncü kolon tutma sabiti ile sıcaklık arasındaki korelasyon sabitini ve beşinci kolon da her UOB için tutma sabitinin varyansının sıcaklık tarafından açıklanan bölümünü göstermektedir. Hem pasif hem de aktif tayin sınırlarının üzerinde görülebilen 34 UOB den 32 tanesinin sıcaklık ile ters bir ilişki gösterdiği görülmektedir. Yalnız bunlar arasında dört UOB'ye ait tutma sabitlerinin (2,2,3-trimetilbütan+2,3-dimetilpentan, n-heptan+cis-3-hepten, 2-m-heptan ve isopropilbenzen) sıcaklıkla gösterdiği ilişkinin 0.90 güvenirlilik sınırında, beş tanesinin (sikloheksan+sikloheksen, m+p-klorotoluen, n-nonan, n-propilbenzen ve n-dekan) 0.95 güvenirlilik sınırında geri kalan 14 tanesinin de 0.99 güvenirlilik sınırında istatistik olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Burada çıkan sonuç ölçülen 34 UOB'den 23 tanesinin sıcaklıkla istatistik olarak anlamlı negatif bir ilişki gösterdiği'dir. Bu ilişki bazı UOB'ler için Şekil 23'de de gösterilmiştir. Tabloda olduğu gibi Şekilden de UOB'lere ait tutma sabiti değerinin sıcaklık arttıkça azaldığı açıkça görülmektedir. BTX ve kromatogramlarda entegre edilen alanları büyük olan diğer UOB'ler için tutma sabiti ile sıcaklık arasındaki korelasyonun çok yüksek olması ve bunun yanında TS ile sıcaklık arasındaki korelasyonun istatistik olarak anlamlı olmayan UOB lerin daha ziyade kromatogramlarda entegre edilen alanları küçük olan bu nedenle de daha yüksek belirsizlikle ölçülen UOB ler olması bize, bu UOB'ler için TS ile S arasında bir istatistik olarak anlamlı bir korelasyonun olmamasının nedeninin bu UOB'lerin ölçümlerinde olabilecek yüksek belirsizlikler olduğunu, daha çok sayıda örnekle yapılabilecek bir çalışmada bu UOB'lere ait tutma sabitlerinin de sıcaklık ile istatistik olarak anlamlı korelasyonlar göstereceği izlenimini vermiştir.

UOB'lerin hesaplanan tutma sabitleri ile bağıl nem arasındaki ilişki Tablo 10'da gösterilmiştir. Tutma sabitlerinin neme bağımlılığı görsel olarak da dört UOB için Şekil 24'de gösterilmiştir. Gerek tablodan ve gerekse şekilden görüldüğü gibi Bağıl nem ile UOB'lerin tutma sabitleri arasındaki ilişki. Sıcaklıkta olduğu gibi çok kuvvetli bir ilişki değildir. Ama yine de ölçülen 34 UOB'nin 19 tanesi



Şekil 23. Seçilmiş UOB ler için tutma sabitinin sıcaklıkla ilişkisi



Şekil 24. Seçilmiş bazı UOB ler için hesaplanan tutma sabitleri ile bağıl nem arasındaki ilişki

Tablo 10. Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile bağıl nem (RH) arasındaki ilişki. İstatistik olarak anlamlı ilişkiler koyu font ile işaretlenmiştir.

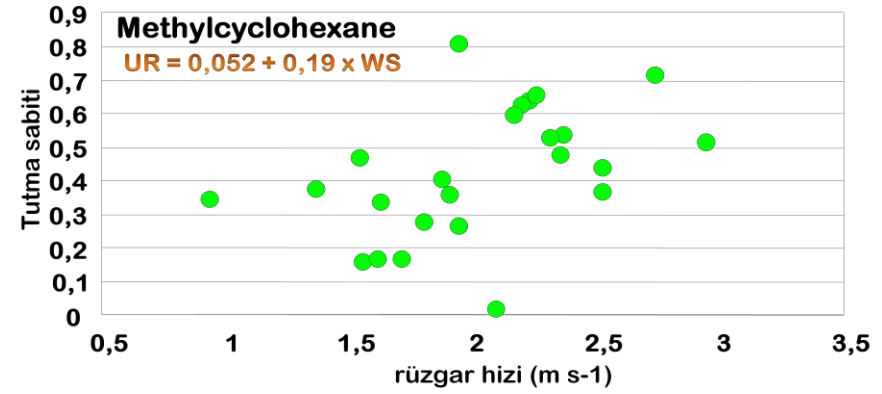
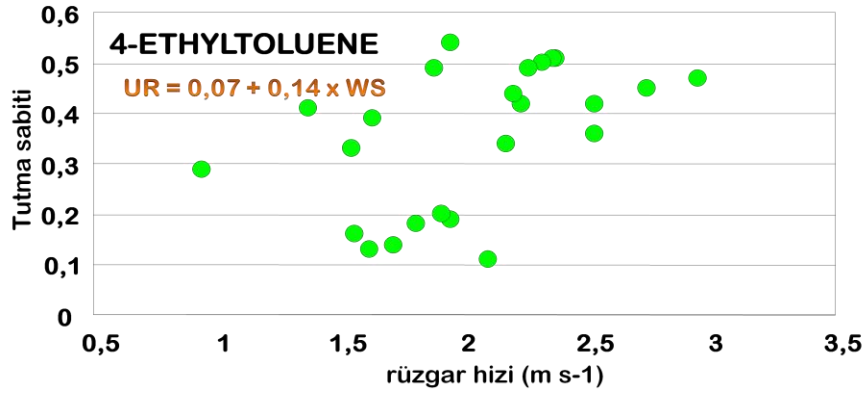
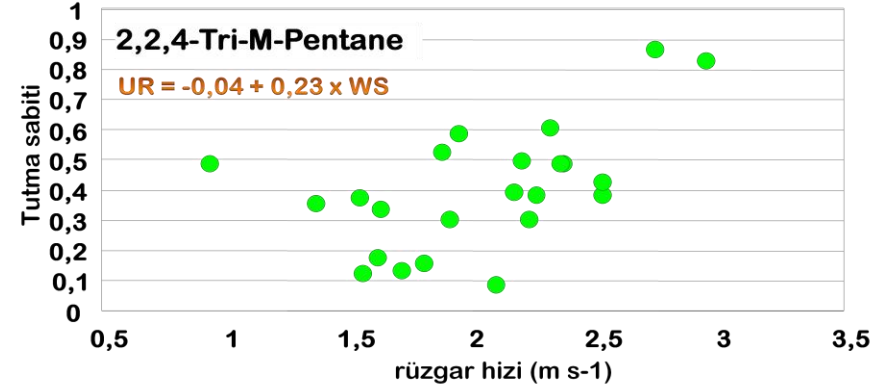
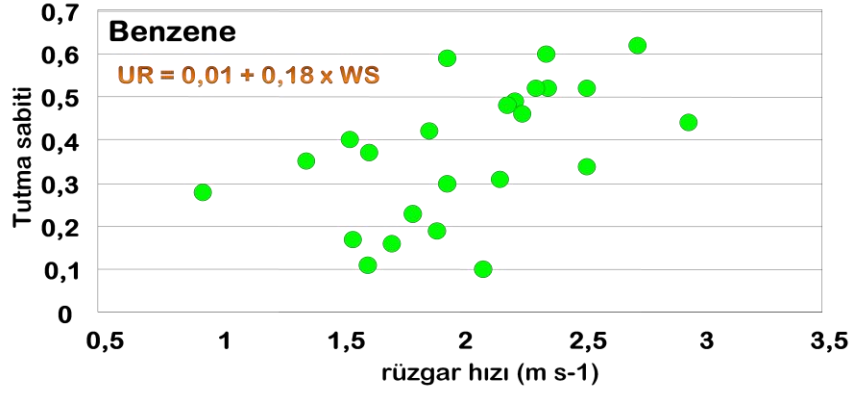
	Regrasyon denklemleri	P	r	UR varyansının nem ile açıklanan Bölümü (%)
Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	UR = 0,095 + 0,0036xRH	0.17	0.27	7.6
Benzene	UR = -0,19 + 0,009xRH	0.005	0.54	29.6
Cyclohexane+cyclohexene	UR = -0,22 + 0,0098xRH	0.02	0.46	21.3
2-methylhexane	UR = -0,26 + 0,01xRH	0.0047	0.55	30.98
2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane	UR = 0,029 + 0,007xRH	0.11	0.33	11
3-m-hexane	UR = 0,20 + 0,003xRH	0.41	0.17	2.9
1-heptene	UR = 0,48 - 0,0002xRH	0.95	-0.01	0.019
2,2,4-tri-m-pentane	UR = 0,22 + 0,003xRH	0.50	0.14	2.05
N-Heptane+cis-3-Heptene	UR = 0,23 + 0,003xRH	0.39	0.17	3
Methylcyclohexane	UR = -0,14 + 0,008xRH	0.02	0.44	20
Toluene	UR = -0,25 + 0,01xRH	0.008	0.62	39
2-m-heptane	UR = 0,04 + 0,006xRH	0.082	0.35	12
M+p-Chlorotoluene	UR = 0,20 + 0,004 x RH	0.28	0.22	5
O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	UR = 1,35 - 0,009 x RH	0.43	-0.19	3.6
4+3-m-heptane	UR = 0,35 + 0,0005 x RH	0.88	0.03	0.09

T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	$UR = 0,19 + 0,008 \times R$	0.48	0.18	3.5
Octane	$UR = 0,24 + 0,003 \times RH$	0.51	0.13	1.9
2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane	$UR = 0,59 - 0,0003 \times RH$	0.96	-0.01	0.01
Ethylbenzene	$UR = -0,11 + 0,008 \times RH$	0.0078	0.52	26.9
M+p-Xylene	$UR = -0,18 + 0,008 \times RH$	0.0013	0.61	36.9
Styrene	$UR = -0,087 + 0,007 \times RH$	0.16	0.31	9.6
1-nonene	$UR = 0,07 + 0,005 \times RH$	0.31	0.21	4.5
O-xylene	$UR = -0,19 + 0,008 \times RH$	0.0011	0.61	37.4
N-Nonane	$UR = 0,07 + 0,005 \times RH$	0.19	0.27	7.3
Isopropylbenzene	$UR = 1,85 - 0,017 \times RH$	0.21	-0.38	15
N-Probylbenzene	$UR = -0,04 + 0,007 \times RH$	0.06	0.38	15
3-ethyltoluene	$UR = -0,056 + 0,007 \times RH$	0.013	0.49	24
4-ethyltoluene	$UR = -0,018 + 0,006 \times RH$	0.0435	0.41	17
Tri-m-benzene	$UR = -0,18 + 0,008 \times RH$	0.0013	0.61	37
2-ethyltoluene	$UR = -0,28 + 0,009 \times RH$	0.0008	0.62	39
1,2,4-Tri-M-benzene	$UR = -0,18 + 0,009 \times RH$	0.0036	0.56	32
N-Decane	$UR = -0,05 + 0,006 \times RH$	0.022	0.45	21
İso-butylbenzene	$UR = 0,48 - 0,0003 \times RH$	0.95	-0.013	0.017
1,2-di-cl-benzene	$UR = 0,41 - 0,00088 \times RH$	0.86	-0.04	0.20

için hesaplanan tutma sabitleri bağıl nem ile istatistik olarak anlamlı bir korelasyon göstermiştir. Sıcaklıkta gözlenenin aksine, bütün UOB'ler için tutma sabitleri nem arttıkça artmaktadır. Bu tamamen UOB molekülleri ile adsorbent arasındaki mekanizmanın nem ile değişmesinden kaynaklanmaktadır. 34 UOB'in 10 tanesi için tutma sabitleri ile nem arasındaki ilişki 0.99 istatistik güvenilirlik sınırı içersinde anlamlıdır. Beş UOB 0.95 güvenilirlik sınırında, iki UOB de 0.90 güvenilirlik sınırında, bağıl nem ile anlamlı bir korelasyon göstermiştir. UOB tutma sabitleri ile nem arasındaki ilişkinin sıcaklıkla olduğu kadar güçlü olmadığı Şekil 24'de gösterilen X-Y dağılım grafiklerinden de görülmektedir.

Ölçülen UOB'lere ait tutma sabitlerinin rüzgar hızı ile değişimleri Tablo 11 ve Şekil 25'de gösterilmiştir. Rüzgar hızı ile tutma sabitleri arasındaki ilişki, bağıl nemde olduğu gibi, çok güçlü değildir. Şekildeki noktaların dağınıklığı bunu göstermektedir. Ancak tablo bazında bir değerlendirme yapıldığında 15 UOB'ye ait tutma sabitlerinin rüzgar hızı ile istatistik olarak anlamlı bir korelasyon gösterdiği görülmektedir. Bağıl nemin tutma sabitlerine etkisinde olduğu gibi, rüzgar hızında da, tutma sabitleri, rüzgar hızı arttıkça artmaktadır.

Rüzgar hızı konusunda bir noktaya dikkat çekmek yararlı olacaktır. O da Ankara'nın genellikle rüzgarsız bir şehir olmasıdır. Şekil 22'de de görülebileceği gibi, çalışma süresince ortalama rüzgar hızı genellikle 1.5 ile 2.5 m s^{-1} arasında değişmiştir. Saatlik rüzgar verilerine bakıldığında verilerin %57'sinin 1.0 m s^{-1} den düşük olduğu görülmektedir. Meteorolojik anlamda $<1.0 \text{ m s}^{-1}$ rüzgar hızları "durağan" anlamına gelmektedir. Dolayısı ile Ankara'da zamanın büyük bir bölümünde havanın durağan olduğunu söylemek çok yanlış olmayacaktır. Bu esasında sadece bizim örnekleme süremize özgü bir durum değildir. Ankara'da durağan veriler dahil edilmeden yapılan uzun yıllar ortalama rüzgar hızı yaklaşık olarak 2 m s^{-1} dolayındadır. Bu çalışmada aynı şekilde yapılan hesaplarda, çalışma süresi boyunca ortalama rüzgar hızı 2.13 m s^{-1} olarak bulunmuştur (durağan durumları da göz önüne aldığımızda ortalama rüzgar hızı 1.3 m s^{-1} dolayına inmektedir



Şekil 25. Seçilen bazı UOB ler için hesaplanmış tutma sabitleri ile rüzgar hızı arasındaki ilişki

Tablo 11. Ölçülen UOB ler için tutma sabitleri ile rüzgar hızı (WS) arasındaki ilişki. İstatistik olarak anlamlı ilişkiler koyu font ile işaretlenmiştir.

	Regrasyon denklemleri	P	r	UR varyansının Rüzgar hızı ile açıklanan Bölümü (%)
Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	UR = 0,25 + 0,036 x WS	0.54	0.12	2
Benzene	UR = 0,01 + 0,18 x WS	0.006	0.54	29
Cyclohexane+cyclohexene	UR = 0,18 + 0,12 x WS	0.21	0.26	7
2-methylhexane	UR = 0,052 + 0,20 x WS	0.0096	0.52	28
2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane	UR = 0,27 + 0,11 x WS	0.27	0.24	6
3-m-hexane	UR = 0,19 + 0,11 x WS	0.20	0.26	8
1-heptene	UR = 0,21 + 0,12 x WS	0.15	0.33	11
2,2,4-tri-m-pentane	UR = -0,04 + 0,23 x WS	0.009	0.54	29
N-Heptane+cis-3-Heptene	UR = 0,12 + 0,17 x WS	0.04	0.41	17
Methylcyclohexane	UR = 0,052 + 0,19 x WS	0.02	0.46	21
Toluene	UR = 0,06 + 0,18 x WS	0.01	0.50	25
2-m-heptane	UR = 0,32 + 0,06 x WS	0.43	0.16	3
M+p-Chlorotoluene	UR = 0,38 + 0,05 x WS	0.54	0.13	2
O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	UR = -0,12 + 0,43 x WS	0.056	0.45	20
4+3-m-heptane	UR = 0,30 + 0,04 x WS	0.60	0.10	1

T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	$UR = 0,64 + 0,036 \times WS$	0.85	0.05	0.2
Octane	$UR = 0,19 + 0,12 \times WS$	0.2	0.27	7
2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane	$UR = 0,32 + 0,12 \times WS$	0.34	0.21	4
Ethylbenzene	$UR = 0,14 + 0,12 \times WS$	0.059	0.39	15
M+p-Xylene	$UR = 0,09 + 0,14 \times WS$	0.02	0.46	22
Styrene	$UR = 0,19 + 0,08 \times WS$	0.44	0.17	3
1-nonene	$UR = 0,14 + 0,12 \times WS$	0.24	0.25	7
O-xylene	$UR = 0,08 + 0,13 \times WS$	0.026	0.45	20
N-Nonane	$UR = 0,15 + 0,11 \times WS$	0.14	0.30	9
Isopropylbenzene	$UR = 0,28 + 0,16 \times WS$	0.44	0.25	6
N-Probylbenzene	$UR = 0,12 + 0,14 \times WS$	0.07	0.38	15
3-ethyltoluene	$UR = 0,13 + 0,10 \times WS$	0.06	0.39	15
4-ethyltoluene	$UR = 0,07 + 0,14 \times WS$	0.02	0.47	22
Tri-m-benzene	$UR = 0,12 + 0,11 \times WS$	0.06	0.32	15
2-ethyltoluene	$UR = 0,04 + 0,15 \times WS$	0.02	0.47	22
1,2,4-Tri-M-benzene	$UR = 0,23 + 0,07 \times WS$	0.29	0.22	5
N-Decane	$UR = 0,22 + 0,06 \times WS$	0.34	0.20	4
İso-butylbenzene	$UR = 0,61 - 0,07 \times WS$	0.46	-0.17	3
1,2-di-cl-benzene	$UR = 0,70 - 0,17 \times WS$	0.14	-0.38	15

Dolayısı ile bu çalışmada rüzgar hızının etkisini istediğimiz düzeyde değerlendirmek mümkün olmamıştır. Ancak rüzgar hızı çalışma süresince çok büyük değişiklikler göstermese de, UOB'lerin tutma sabitleri ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir korelasyonun olduğu gözlenebilmiştir.

Yapılan çalışmanın önemli hedeflerinden birisi olduğundan, UOB'ler için hesaplanan tutma sabitleri ile rüzgar hızı, nem ve sıcaklık arasında bulunan korelasyon ilişkisini kısaca özetlemek, doğru bir perspektife oturtmak açısından yararlı olabilir. Çalışmanın bu bölümünde UOB'lerin tutma sabitleri ile sıcaklık, nem ve rüzgar hızı arasında istatistik olarak anlamlı bir ilişki olduğu gösterilmiştir. Tutma sabitleri sıcaklıkla azalmakta ve nem ve rüzgar hızı ile artmaktadır. Bu gözlem literatür ile de uyumludur (*Strandberg ve Ark., 2005, Ballach ve Ark. 1999; Cardinal ve Ark., 2005*).

Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta UOB'lerin hepsinin meteorolojik parametrelerle aynı kuvvette korelasyon göstermemesidir. Esasında bu çok da şaşırtıcı bir şey değildir. UOB'ler farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri olan moleküllerdir. Dolayısı ile, meteorolojik parametrelerle değişimlerinin de farklı olması beklenmelidir.

Ölçülen 34 UOB sıcaklık, nem ve rüzgar hızı ile gösterdikleri istatistik olarak anlamlı korelasyonları açısından üç gruba ayrılabilir. Bunlardan birincisi, tutma sabitleri hiçbir meteorolojik parametre ile korelasyon göstermeyen UOB'lerdir. Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane, 3-m-hexane, 1-heptene, O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane, 4+3-m-heptane, T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane, Octane, 2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane, İso-butylbenzene, 1,2-di-cl-benzen bu gruba giren uçucu organik bileşiklerdir.

İkinci grup tutma sabitleri her üç parametre ile de istatistik olarak anlamlı korelasyon gösteren 18 uçucu organik bileşikten oluşmaktadır. Bu 18 uçucu organik bileşik Benzene, 2-methylhexane, Cyclohexane+cyclohexene, methylcyclohexane, toluene, 2-m-heptane, ethylbenzene, 2,2,4-tri-m-pentane, N-Heptane+cis-3-Heptene, m+p-xylene, o-xylene, n-propylbenzene, 3-

ethyltoluene, 4-ethyltoluene, 1,3,5-tri-m-benzene, 2-ethyltoluene, 1,2,4-tri-m-benzene, n-decane dir. Esasında bunlar arasında dört tanesine ait tutma sabitleri (n-decane, 1,2,4-tri-m-benzene ve 2-m-heptane, Cyclohexane+cyclohexene), sıcaklık ve nem ile %95 güvenilirlik sınırı içerisinde anlamlı korelasyon göstermiş, rüzgar hızı ile korelasyonları, tarafımızdan operasyonel istatistik anlamlılık kriteri olarak kabul edilen, 0.90 fraksiyonel güvenilirlik sınırının biraz altında kalmıştır. Ancak rüzgar hızının çalışma sırasında yeterince değişkenlik göstermemiş olması nedeniyle bu üç uçucu organik bileşiğin de tutma sabitleri meteorolojik parametrelerle kuvvetli korelasyon gösteren uçucu organik bileşikler sınıfından oldukları kabul edilmiştir. 2,2,4-tri-m-pentane , N-Heptane+cis-3-Heptene için hesaplanan tutma sabitleri ise sıcaklık ve rüzgar yönü ile istatistik olarak anlamlı bir korelasyon göstermiş, buna karşılık, tutma sabitlerinin nem ile korelasyonları 0.90 sınırının altında kalmıştır. Ancak bun iki uçucu organik bileşik de, aynı şekilde ikinci grup uçucu organik bileşikler arasında değerlendirilmiştir.

Üçüncü grup uçucu organik bileşikler M+p-Chlorotoluene, Styrene, N-Nonane, Isopropylbenzene, Cyclohexane+cyclohexene, 2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane den oluşmaktadır. Bu uçucu organik bileşiklere ait tutma sabitleri sadece sıcaklık ile istatistik olarak anlamlı bir korelasyon göstermiş, rüzgar hızı ve nem ile gösterdikleri korelasyonlar istatistik açıdan anlamlı olmamıştır.

İncelenen üç meteorolojik parametre birinci grupta yer alan uçucu organik bileşiklere ait tutma sabitlerinin varyanslarının %2 ile %24 arasında değişen ufak birer bölümünü açıklamaktadır. Aynı şey üçüncü grupta yer alan uçucu organik bileşikler için de geçerlidir. Ancak bu gruptaki UOB lerden styrene ve isopropylbenzene in tutma sabitlerini varyanslarının %50 kadarı sıcaklık tarafından açıklanmıştır. Bu da, diğer uçucu organik bileşikler için de bir ölçüde geçerli olsa da, özellikle bu iki UOB nin atmosferdeki davranışlarının sıcaklığa çok bağlı olduğunu göstermektedir.

İkinci grupta yer alan 18 uçucu organik bileşiğin tutma sabitlerinin varyanslarının sıcaklık, rüzgar hızı ve nem ile açıklanabilen bölümleri bir UOB'den diğerine farklılıklar göstermektedir. n-heptane+cis-3-heptene, 2-m-heptane ait tutma sabitlerinin varyanslarının sadece, sırasıyla %27 ve % 32 kadar bir bölümü üç meteorolojik parametre tarafından açıklanırken, geri kalan 15 uçucu organik bileşiğe ait tutma sabitlerinin varyanslarının %48 ile %100 arasındaki bölümler sıcaklık, rüzgar hızı ve nemdeki değişimlerle açıklanabilmektedir.

Bütün bu tartışmalar ölçülen uçucu organik bileşiklerin büyük bir bölümünün tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelere çok bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bazı istisnalar olsa da, bu ifade uçucu organik bileşiklerin büyük bir bölümü için geçerlidir.

3.1.4. Tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerin bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı regresyon eşitliği ile belirlenmesi

Önceki bölümde tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelerin bazıları ile ilişkisi ortaya konmuştur. Bunun, alanda yapılan pasif örnekleme uygulamalarında çok ciddi sonuçları olacağı görülmektedir. Bu durumda pasif örneklemede hangi tutma sabitinin kullanılması gerektiği, veya diğer bir deyişle tutma sabitinin ne şekilde kullanılacağı sorusu gündeme gelmektedir. UOB tutma sabitleri tek bir meteorolojik parametreye bağlı değildir, dolayısı ile sıcaklık, nem veya rüzgar hızı için basit bir lineer regresyon ile elde edilecek tutma sabitlerinin hesabında diğer meteorolojik parametrelerin etkisi gösterilmemiş olacaktır. Bu sorunun önüne geçebilmek için her UOB için tutma sabiti sıcaklık, nem ve rüzgar hızının bağımsız değişkenler, tutma sabitinin ise bağımlı değişken olarak kullanıldığı bir çok değişkenli regresyon çalışması ile belirlenmiştir. Bu şekilde her UOB'ye ait tutma sabiti bir regresyon denklemi ile tanımlanmıştır. Alan uygulamalarında örnekleme yapıldığı sıradaki sıcaklık, nem ve rüzgar hızı değerleri, her UOB için farklı olan regresyon eşitliğinde yerine konularak o örnekleme süresi için geçerli olan tutma sabiti değeri bulunmakta ve bu değer kullanılarak da UOB'lerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

Yapılan çok değişkenli regresyon çalışması sonucu elde edilen UOB lere ait regresyon denklemleri Tablo 12'de verilmiştir. Yapılan regresyon çalışmasında bazı UOB'ler için meteorolojik parametrelerin birbirleri ile otokorele olduğu görülmüştür. Bu durumda otokorelasyonun önüne geçebilmek için bu parametreler Berry ve Feldman (1985) ve Menard (1995) tarafından geliştirilen ve uygulanan bir yöntemle standardize edilmiştir. Bunun için öncelikle birbiriyle otokorele olan bağıl nem ve sıcaklık verilerinin ortalamaları alınmış, daha sonra her bir veri hesaplanmış olan ortalama değerden çıkarılarak ölçülmüş olan atmosferik verilerin standardizasyonu sağlanmıştır. Tablo 12'de dikkat edilmesi gereken bir nokta da regresyon denklemlerinin 25 UOB için verilmiş olduğudur. Pasif rnekleme çalışmalarında kullandığımız metot ile 34 UOB görülebilmektedir. Ancak yapılan regresyon çalışmasında bazı UOB lar için elde edilen r^2 değerleri istatistik olarak anlamlı değildir. Bu UOB'ler Tablo 12'ye dahil edilmemiştir. Bu nedenle tabloda regresyon denklemlerine ait r^2 değerleri %95 güvenirlik sınırı içine kalan 25 UOB yer almıştır.

Yapılan alışmalar tutma sabitlerinin meteorolojik parametrelere bağlı olduğunu, pasif örnekleme çalışmalarında konsantrasyonları hesaplamanın en doğru yolunun hesaplanan regresyon denklemlerini kullanmak olduğunu ve ortalama tutma sabitleri ile Fick kanununun kullanılması halinde hatalı sonuçlar elde edilebileceğini göstermiştir. Ancak regresyon denklemlerinin kullanılmasının, ortalama tutma sabitlerinin veya Fick kanununun kullanılması kadar basit bir iş olmadığının da teslim edilmesi gerekir. Bu nedenle eğer değişik şekilde hesaplanan tutma sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan konsantrasyonlar birbirine yakınsa belki de ufak hataları kabul ederek daha basit olan Fick kanunu veya ortalama tutma sabitlerini kullanmak da çok yanlış bir yaklaşım olmayabilir.

Değişik şekilde hesaplanan tutma sabitlerinin ve Fick kanununun kullanılmasıyla elde edilen konsantrasyonların birbirinden ne kadar farklı olduğunu anlayabilmek için daha önce Aliağa (İzmir) endüstri bölgesinde

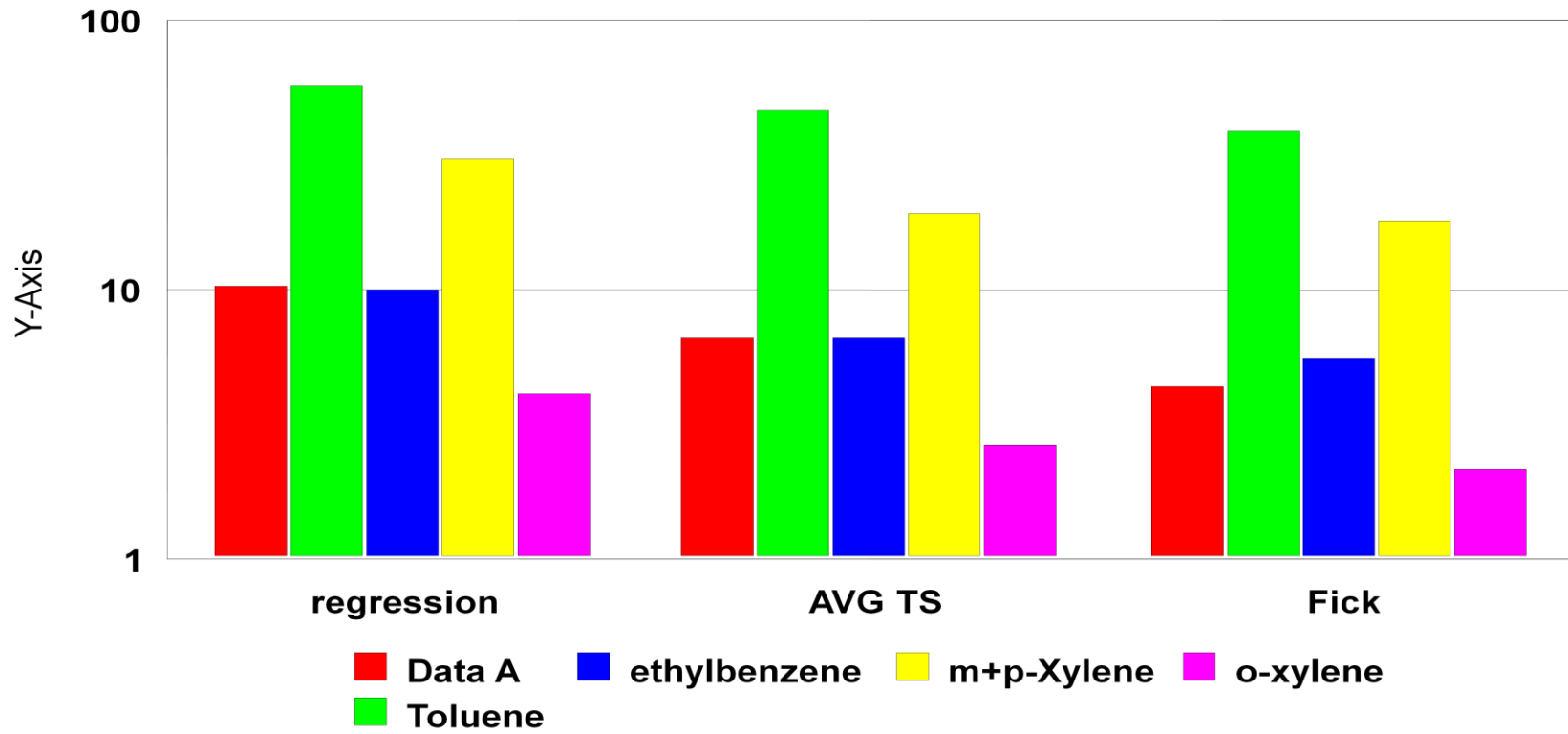
Tablo 12. Çoklu Doğrusal Regresyon sonucu Tutma Sabitlerinin Bağıl Nem(BN), Sıcaklık(S) ve Rüzgar Hızı(RH)'na bağlı olarak bulunan denklemler ve denklemlerin korelasyon sabitleri

UOB	Meteorolojiye bağlı denklemler	R ²
Metilsiklopentan+2,4-Dimetilpentan	-0.048+0.006BN	0,265
Benzene	-0.519+0.008BN+0.173 RH	0,544
Sikloheksan+Siklohekzen	-0.74+0.013BN+0.154RH	0,417
2-Metilhekzan	-0.661+0.011BN+0.191RH	0,534
2,2,3-Trimetilbutan+2,3-Dimetilpentan	-0.602+0.011BN+0.173RH	0,454
3-M-Hekzan	-0.362+0.007BN+0.161RH	0,436
2,2,4-Tri-M-Pentan	-0.04+0.226RH	0,271
n-Heptan+cis-3-Hepten	0.257-0.01S+0.131RH	0,565
Metilsiklohexan	-0.482+0.009BN+0.183RH	0,380
Toluen	-0.572+0.01BN+0.165RH	0,616
2-metil-Heptan	-0.01+0.008BN	0,238
m,p-klorotoluen	0.599-0.014S	0,388
2,2,5-trimetilhekzan	0.667-0.015S	0,220
Etilbenzen	-0.332+0.007BN+0.117RH	0,408
m,p-Xylen	-0.432+0.008BN+0.135RH	0,561
Stiren	0,506-0.019S	0,486
n-nonen	0.479-0.011S	0,189
O-Xylen	-0.417+0.008BN+0.12 RH	0,566
n-propilbenzen	-0.299+0.006BN+0.133RH	0,301
3-etil-toluen	-0.249+0.006BN+0.101RH	0,377
4-etil-toluen	0.468-0.011S	0,433
1,3,5 –trimetil-benzen	-0.376+0.008BN+0.103RH	0,495
2-etil-toluen	-0.547+0.009BN+0.14RH	0,571
1,2,4 –trimetil-benzen	0.486-0.011S	0,363
n-dekan	0.398-0.007S	0,234

yapmış olduğumuz bir pasif örnekleme çalışmasının temmuz ayı ayağında bir tüpte ölçülen UOB kütleleri üç değişik yöntemle (regresyon denklemlerini kullanarak, bu çalışmada elde edilen ortalama tutma sabiti değerlerini kullanarak ve Fick kanununu kullanarak konsantrasyonlara dönüştürülmüştür. Bu şekilde elde edilen UOB konsantrasyonları Tablo 13'de verilmiştir. Tabloda birkaç noktaya dikkat çekmek yerinde olacaktır. Her şeyden önce bu gün en yaygın olarak kullanılan Fick kanununun limitasyonu çarpıcı olarak görülmektedir. Fick kanunu ile sadece sekiz UOB'nin konsantrasyonları hesaplanabilmiştir. Bu eksersizde kullanılan pasif örnekleme tüplerinde, kullandığımız GK-FID metodu ile, 34 kadar UOB kütlelerinin belirlenmiş olduğu göz önüne alınırsa, gözlenen UOB'lerin ancak ufak bir bölümünün konsantrasyonlarının Fick kanunu kullanılarak bulunabileceği görülmektedir. Bunun nedeni literatürde güvenilir difüzyon sabiti değerlerinin her UOB için mevcut olmamasıdır. Regresyon denklemleri kullanılarak yapılan hesaplarda da on UOB için konsantrasyon bulunamamıştır. Bunun nedeni de, daha önce belirtildiği gibi, regresyon denklemlerinin bu on UOB için istatistik olarak anlamlı olmamasıdır.

Bu üç yöntemle hesaplanan konsantrasyonların birbiriyle karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için BTX için hesaplanan değerleri Şekil 26'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan konsantrasyonlar ortalama tutma sabitleri kullanılarak hesaplanan konsantrasyonlara nazaran %50 kadar daha yüksektir. Aynı şekilde, regresyon denklemi ile hesaplanan konsantrasyonlar Fick kanunu kullanılarak bulunan konsantrasyonlardan da %70 kadar yüksektir. Buna karşılık Fick kanununun ile hesaplanan konsantrasyonlar ile ortalama tutma sabiti kullanılarak hesaplanan konsantrasyonlar arasındaki fark sadece %10 kadardır.

Bu eksersiz, meteorolojik faktörlerin göz önüne alınması halinde pasif örnekleme ile elde edilen konsantrasyonların, meteorolojik faktörleri göz önüne almadan hesaplanan konsantrasyonlardan iki kere daha yüksek olabileceğidir. Esasında yüksek ifadesi yerine farklı terimini kullanmak daha doğru olacaktır, çünkü bu eksersizde meteorolojik koşulların çok ekstrem



Şekil 26. Değişik yöntemlerle hesaplanan BTX konsantrasyonları

Tablo 13. Aynı bir örnekleme tûpünde değişik şekilde bulunan tutma sabitlerinin kullanılması ile hesaplanan UOB konsantrasyonları

	regression ile bulunan TS kullanılarak hesaplanan Konsantrasyon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ortalama TS kullanılarak hesaplanan Konsantrasyon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ficks kanunu kullanılarak hesaplanan Konsantrasyon ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Methylcyclopentane+2,4-Dimethylpentane	0,696	0,525	
Benzene	10,319	6,745	4,477
Cyclohexane+Cyclohexene	2,313	1,379	
2methylhexane	3,494	2,323	
2,2,3-Trimethylbutane+2,3-Dimethylpentane	0,675	0,434	
3-methylhexane	3,522	2,741	
1-Heptene		0,268	
2,2,4-Tri-M-Pentane	0,57	0,589	
n-Heptane+cis-3-Heptene	1,617	1,376	
Toluene	57,638	47,633	38,977
2-M-Heptane	1,697	1,079	
m+p-Chlorotoluene	2,28	1,444	1,663
o-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	0,995	0,495	
4+3-M-Heptane		0,928	
t+c-1,3-Di-M-Cyclohexane		1,666	
t+c-1,4-Di-M-Cyclohexane		0,261	
Octane		1,401	1,645
2,2,5-Tri-M-Hexane+1,2,4-Tri-M-Cyclohexane	0,289	0,153	
ethylbenzene	10,097	6,644	5,698
m+p-Xylene	30,713	19,203	18,489
styrene	0,212	0,013	
1-Nonene		0,208	
o-xylene	4,145	2,705	2,17
n-Nonane		0,371	
isopropylbenzene		0,183	0,284
n-propylbenzene	0,533	0,363	
3-Ethyltoluene	3,701	2,592	
4-Ethyltoluene	1,912	1,475	
1,3,5-trimethylbenzene	1,36	0,833	
2-Ethyltoluene	1,43	0,801	
1,2,4-trimethylbenzene	3,481	2,049	
n-decane	2,771	1,727	
iso-butylbenzene		0,563	
1,2-Di-Cl-Benzene		0,41	

olduğu (sıcaklı 35°C, nem 85%, RH 4 m saniye⁻¹) bir dönem bilinçli olarak seçilmiştir. Aynı hesaplar daha önce Ankara'da dış ortam sıcaklığının -20°C lere düştüğü bir dönemde yaptığımız bir çalışmadaki UOB kütlelerine uygulandığında regresyon denklemleri kullanılarak hesaplanan konsantrasyonların, ortalama tutma sabitlerinin ve Fick kanununun kullanılmasıyla elde edilen konsantrasyonlardan aynı oranda daha düşük olduğunu göstermiştir.

Bu bölümdeki tartışmalar pasif örneklemeden elde edilen UOB kütlelerinin konsantrasyon değerlerine dönüştürülmesinde meteorolojik parametrelerin de göz önüne alınmasının en uygun yaklaşım olduğunu göstermektedir. Meteorolojik faktörleri göz önüne alan ve almayan yaklaşımlardan elde edilen sonuçlar arasındaki %50 kadar fark bazı çalışmalar için tolere edilebilir bazıları için ise tolere edilemeyecek bir farktır. Dolayısı ile mevcut yöntemleri bu farkı göz önüne alarak kullanmak gerekir.

3.1.5. Farklı iki adsorbent (Tenax ve Kromosorb-106) kullanılması ile elde edilen sonuçlar arasındaki farklar

Tenax ve Kromosorb-106 gerek aktif ve gerekse pasif örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Bu iki adsorbent grubumuzda yapılan çalışmalarda da çok kullanılmış ve kullanılacaktır. Bu nedenle Bu nedenle Tenax ve Kromosorb-106'yı paralel çalıştırarak performanslarını irdelemenin faydalı olacağı düşünülerek, böyle bir karşılaştırma bu projeye dahil edilmiştir.

Bu amaçla iki defa, birer haftalık sürelerle tenax ile doldurulmuş yedi ve Kromosorb ile doldurulmuş yedi tüp paralel olarak alanda bırakılmış ve daha sonra analiz edilmiştir. Bu iki hafta boyunca gerek Tenax ve gerekse Kromosorb-106 üzerinde toplanan UOB lerin ng cinsinden kütleleri Tablo 14'de UOB lerin Tenax/Kromosorb-106 kütle oranları da Şekil 27'de gösterilmiştir. Tablo 14 ve Şekil 27'nin hazırlanmasında örnekleme süresi sonunda Tenax ve Kromosorb-106 üzerinde toplanan UOB kütleleri (ng cinsinden) kullanılmıştır.

TENAX/CARBOPACK ratio

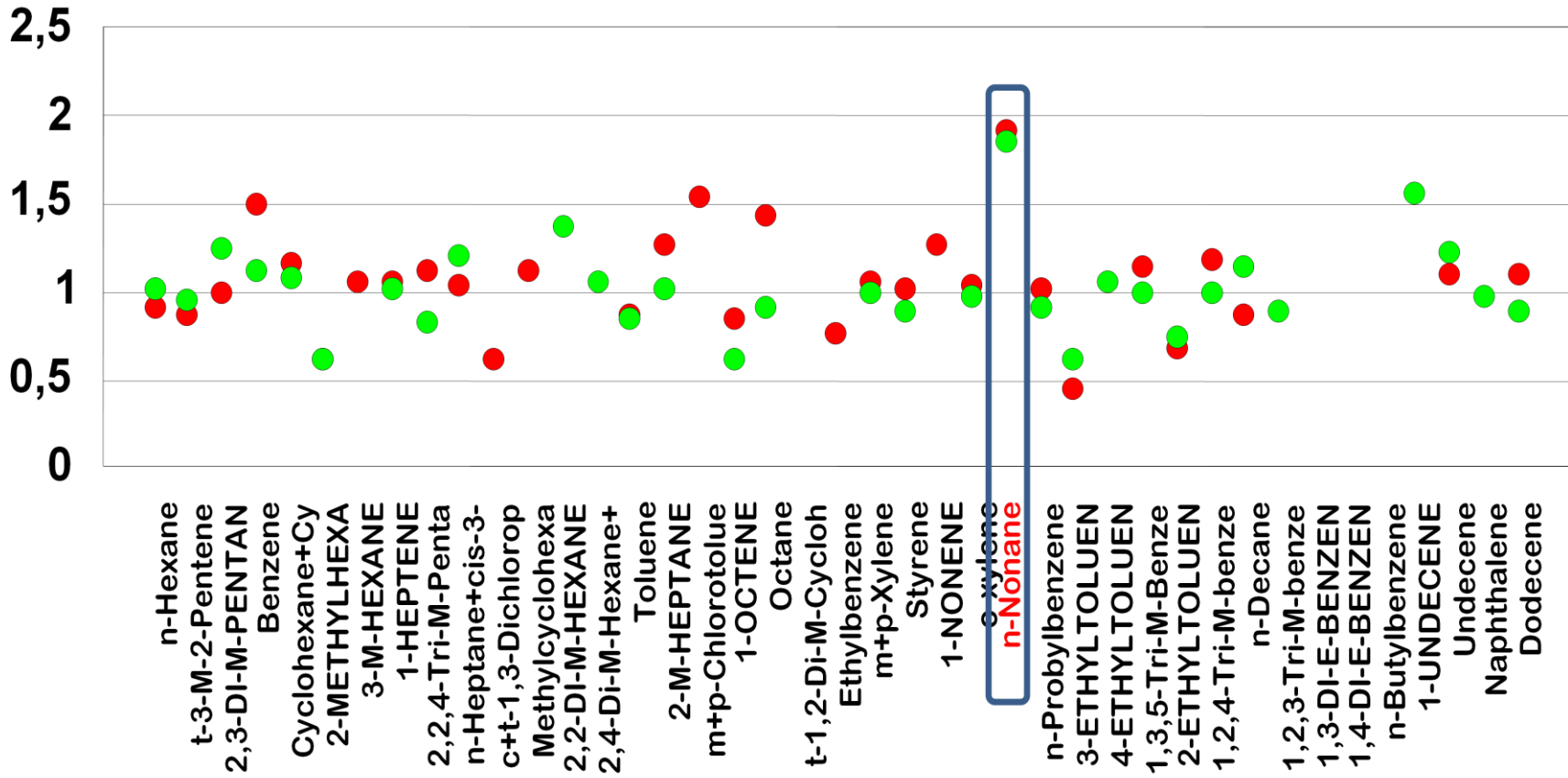


Figure 27. Paralel örnekleme sonucunda tenax ve karbopack 106 adsorbentleri üzerinde toplanan UOB lerin oranları

Tablo 14. Tenax ve Kromosorb-106 adsorbentlerinin karşılaştırılması

	WEEK 1		WEEK 2	
	Tenax üzerindeki UOB kütlesi	C-106 üzerindeki UOB kütlesi	Tenax üzerindeki UOB kütlesi	C-106 üzerindeki UOB kütlesi
	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)
n-hexane	2,32	2,51	2,42	2,39
t-3-m-2-pentene	0,3	0,34	0,26	0,28
2,3-di-m-pentane+1,2-di-cl-ethane	0,25	0,25	0,35	0,28
benzene	4,75	3,14	3,89	3,45
cyclohexane+cyclohexene	1,21	1,04	1,31	1,2
2-methylhexane	0,56	0,89	0,57	0,93
3-m-hexane	2,7	2,55		2,67
1-heptene	0,22	0,21	0,25	0,24
2,2,4-tri-m-pentane	0,34	0,3	0,23	0,29
n-heptane+cis-3-heptene	0,97	0,93	1	0,83
c+t-1,3-dichloropropene	0,29	0,46	0,37	
methylcyclohexane	0,21	0,18	0,22	
2,2-di-m-hexane+2,5-di-m-hexane	0,34		0,28	0,21
2,4-di-m-hexane+1,1,2-tri-cl-ethane	0,29		0,33	0,31
toluene	15,56	17,87	24,35	28,43
2-m-heptane	1,04	0,81	1,01	0,99
m+p-chlorotoluene	1,45	0,94		1,42
1-octene	0,66	0,76	0,53	0,84
octane	1,18	0,82	0,3	0,32
t-1,2-di-m-cyclohexane		0,17		0,36
ethylbenzene	1,42	1,83	1,67	
m+p-xylene	3,87	3,65	5,49	5,51
styrene	1,56	1,55	1,71	1,91
1-nonene	1,02	0,8		
o-xylene	0,8	0,76	1,44	1,48
n-nonane	1,26	0,65	1,49	0,81
n-probylbenzene	0,23	0,22	0,22	0,24
3-ethyltoluene	0,39	0,87	0,56	0,88
4-ethyltoluene		0,61	0,72	0,68
1,3,5-tri-m-benzene	0,41	0,36	0,36	0,37
2-ethyltoluene	0,2	0,29	0,31	0,42
1,2,4-tri-m-benzene	0,6	0,5	0,66	0,66
n-decane	0,99	1,14	1,13	0,99
1,2,3-tri-m-benzene+p-cymene			0,95	1,05
1,3-di-e-benzene		0,77		0,93
1,4-di-e-benzene		0,88		1,01
n-butylbenzene		1,4		1,37
1-undecene	15,83		9,12	5,82

undecene	0,94	0,85	1,03	0,84
naphthalene	0,52		0,69	0,7
dodecene	4,27	3,88	4,14	4,59

Yan yana ve aynı sürelerle çalıştırılan tüpler karşılaştırıldığından bu yeterlidir. Tartışmalar konsantrasyonlar veya tutma sabitleri üzerinden de yapılsa varılacak sonuçlar farklı olmayacaktır.

Gerek tablodan ve gerekse şekilden Tenax ve Kromosorb-106'nın UOB'leri benzer verimliliklerle topladıklarıdır. Tenax/Kromosorb-106 oranlarının bütün UOB'ler için oranları birinci hafta da 1.02 ve ikinci haftada da 1.06 olmuştur.

Tenax ile Kromosorb-106'nın farkları daha çok hafif UOB'lerde olmaktadır. Literatür'de Kromosorb'un dört karbonlu hidrokarbonları Tenaxa nazaran daha iyi tuttuğu belirtilmektedir. Bu çalışmada pasif örnekleme ile dört karbonlu hidrokarbonları tayin etmek mümkün olmamıştır. Bu GK-FID sisteminin tayin sınırının bunları görmeye yeterli olmamasından olabileceği gibi, her iki adsorbentin de hafif hidrokarbonları etkin bir şekilde toplamamasından da kaynaklanmış olabilir. Pentan, heksan gibi ölçebildiğimiz en hafif hidrokarbonlarda ise iki adsorbent de aynı miktarda toplamıştır.

Bu eksersiz sonunda Tenax ve Kromosorb-106'dan birinin diğerinden daha iyi olmadığı her iki adsorbentin de pasif örnekleme çalışmalarında güvenilir bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

3.1.6. UOB düzeylerinin hesaplanan tutma sabitlerine etkisi

Literatürde atmosferdeki UOB düzeylerinin tutma sabitlerini etkilediğine dair herhangi bir veri bulunmamaktadır. Ancak konsantrasyonların farklı olması durumunda UOB molekülleri ile adsorbent arasındaki ilişkide bazı değişiklikler olabileceği ve bunun da tutma sabitlerini etkileyebileceği düşünülerek, bu çalışmada UOB'lerin tutma sabitleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkide incelenmiştir.

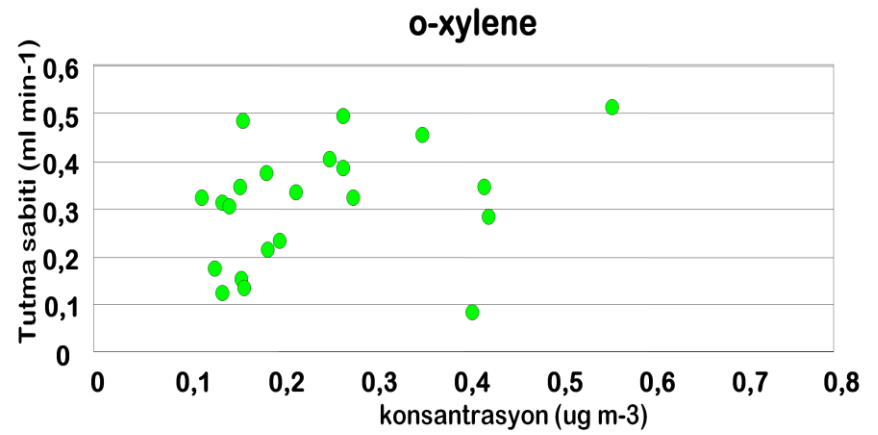
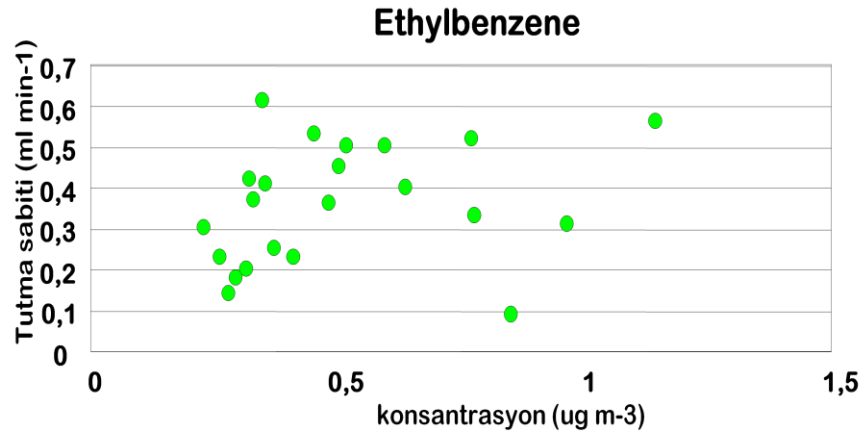
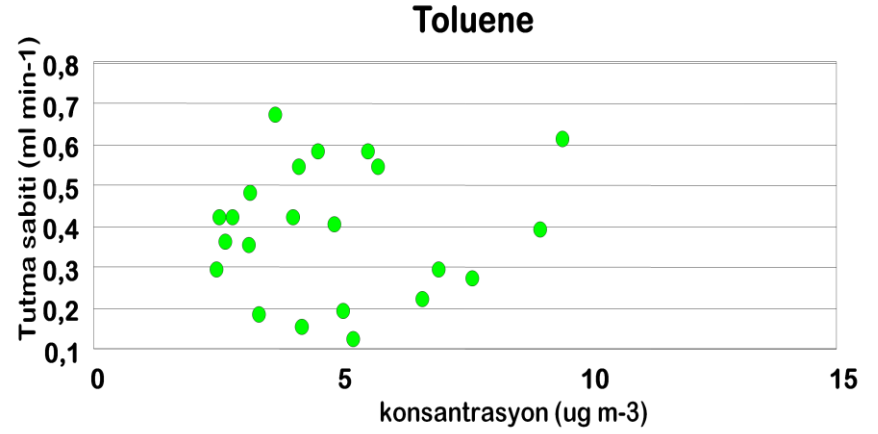
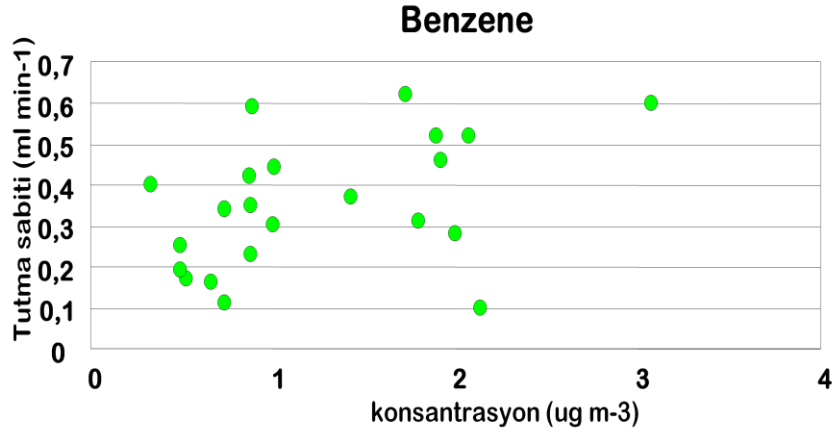
Bu amaçla yürütülmüş olan ölçüm çalışmalarının dışında deneysel bir çalışması yapılmamıştır. Yapılan çalışmada, daha önce de belirtildiği gibi, her pasif tüp grubunun (yedi tane) alana konduğu andan başlayarak aktif ölçüm de yapılmış ve her tüp seti için bir tutma sabiti hesaplanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde de hesaplanan tutma sabitleri ile aktif örnekleme ile belirlenen UOB konsantrasyonları arasındaki korelasyon incelenmiştir. Tutma sabiti ile konsantrasyon arasındaki ilişki Benzen, toluen, etilbenzen ve orto-ksilen için Şekil 28'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, gösterilen BTX bileşiklerinin konsantrasyonları ile tutma sabitleri arasında istatistik olarak anlamlı bir ilişki görülmemiştir. Bu ifade çalışmada ölçülebilen 34 UOB için de geçerlidir. Esasında konsantrasyon ile tutma sabiti arasında bir ilişkinin olmaması pasif örnekleme açısından önemli bir noktadır. Eğer tutma sabitleri, konsantrasyona bağlı olarak değişen bir parametre olursa, pasif örnekleme süresince konsantrasyon değişeceğinden tek bir tutma sabitinin kullanılmasını rasyonalize etmek zor olacaktır.

3.2 Çalışma çerçevesinde yürütülen aktif ölçüm çalışmalarının değerlendirilmesi

3.2.1. Veri setinin genel değerlendirilmesi

Bu projenin temel amacı, metin içersinde de birkaç defa değinildiği gibi, UOB'lerin literatürde mevcut olmayan tutma sabitlerinin belirlenmesidir. Ancak altı ay boyunca tutma sabitlerini hesaplarken bunlara paralel olarak aktif ölçümlerinde yapılması gerekmiştir. Ayrıca, aktif ölçümlerde adsorbent tüplerinden uzun sürelerle hava geçirilmesi mümkün olmadığından (kaçak ihtimali deneysel bölümde tartışılmıştır), aktif örnekleme, pasiften çok daha sıklıkla (günde iki defa) yapılmıştır. Çalışma sonunda da elimizde, raporun birinci bölümünde tartıştığımız tutma sabiti verilerinin yanında, altı ay süre ile günde iki defa yapılmış aktif ölçümlerinde sonuçları oluşmuştur. Bu veri seti pek çok yerde durum belirlemesi için yapılan aktif örnekleme çalışmaları kadar iyi ve yüksek çözünürlükte bir veri setidir. Dolayısı bu verilerden de, tutma sabitlerinden bağımsız olarak Ankara'daki mevcut durum hakkında bilgi

edinmek mümkündür. Aktif ölçüm sonuçları da, tutma sabiti hesaplayabilmek için, bu proje çerçevesinde üretildiğinden, Ankara'daki UOB konsantrasyonları, bunların zaman içerisindeki değişimleri ve potansiyel kaynaklarının neler olduğuna dair bir tartışmanın da bu raporda yapılmasının



Şekil 28. UOB lerin tutma sabitleri ile konsantrasyon arasındaki ilişki

gerektiği düşünölmüştür. Dolayısı ile bu bölümde, yukarıda da belirtildiği gibi, aktif ölçüm sonuçları tartışılmıştır.

Ankara'da bu çalışma çerçevesinde ölçölen UOB konsantrasyonların ortalama ve medyan değerleri Tablo 15'de verilmiştir. Tabloda 34 UOB bulunmaktadır. Bu sayı daha önce pasif örnekleme bölümünde ölçölen UOB sayısı ile aynıdır. Bunun nedeni aktif örneklemede de, pasif örneklemede olduğu gibi, adsorbent olarak Kromosorb-106 kullanılmış olmasıdır. Grubumuzda on-line GK ve kanister kullanılarak yapılan çalışmalarda 70 – 100 arasında UOB ölçölebilmektedir. Ölçölen UOB sayısının 30 dolayında olması adsorbent üzerine yapılan örneklemenin dezavantajlarından birisidir.

Yine tabloda UOB'lerin ortalama değerlerinin yanında medyan değerleri de verilmiştir. Her bir UOB'đin frekans dağılımlarının ne tür olduğu "Chi-square" testi kullanılarak incelenmiştir. Bunun sonunda UOB'lerin büyük bir çoğunluğunun "lognormal" dağılım gösterdiği görölmüştür. UOB'lerin bir bölümü de yatık (skewed) bir frekans dağılımı göstermesine rağmen, Chi-square testi bunların %95 güvenirlilik sınırı içersinde "lognormal" dağılıma uymadığını göstermiştir. Ancak UOB'lerden hiç birisi "normal" (Guussian) dağılım göstermemiştir. Bu nedenle tabloda lognormal olarak dağılmış veri setlerinde veri popülasyonunu daha doğru temsil eden "medyan" değeri kullanılmıştır. Tabloda aritmetik ortalama ve standart sapma değerlerinin verilmesinin nedeni ise, bu değerlerin literatürde yaygın olarak kullanılmasıdır. Aritmetik ortalama değerler çevresel verilerde popülasyonu çok doğru göstermese de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçların başka çalışmalarda karşılaştırma amacıyla kullanılabilmesi için aritmetik ortalamaların rapor edilmesi yararlı olmaktadır.

Bu çalışma çerçevesinde Ankara'da ölçölen UOB konsantrasyonları $0.06 \mu\text{g m}^{-3}$ (isopropilbenzen) ile $7.9 \mu\text{g m}^{-3}$ (toluen) arasında değişmektedir. Bu ekstrem değerlerin dışında konsantrasyon değerleri genellikle $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ile $1.0 \mu\text{g m}^{-3}$ arasındadır.

Tablo 15. Bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonlarının ortalama ve medyan değerleri

	$X \pm \sigma$ $\mu\text{g m}^{-3}$	Medyan $\mu\text{g m}^{-3}$	N
Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	0,24 ± 0,23	0,16	207
Benzene	2,18 ± 2,25	1,20	208
Cyclohexane+cyclohexene	0,23 ± 2,30	0,15	184
2-methylhexane	0,24 ± 0,22	0,17	189
2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane	0,11 ± 0,18	0,08	187
3-m-hexane	0,42 ± 0,31	0,29	189
!1-heptene	0,06 ± 0,32	0,03	190
2,2,4-tri-m-pentane	0,09 ± 0,11	0,05	204
N-Heptane+cis-3-Heptene	0,31 ± 0,29	0,19	207
Methylcyclohexane	0,09 ± 0,31	0,05	182
Toluene	7,89 ± 9,64	3,60	209
2-m-heptane	0,23 ± 9,40	0,14	204
M+p-Chlorotoluene	0,22 ± 0,25	0,13	200
O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane	0,28 ± 0,24	0,19	82
4+3-m-heptane	0,12 ± 0,21	0,07	192
T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane	0,14 ± 0,15	0,10	113
Octane	0,15 ± 0,17	0,09	206
2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane	0,06 ± 0,15	0,03	194
Ethylbenzene	0,85 ± 0,91	0,45	209
M+p-Xylene	2,21 ± 2,50	1,13	209
Styrene	0,41 ± 2,48	0,14	208
1-nonene	0,16 ± 0,48	0,08	201
O-xylene	0,41 ± 0,47	0,21	209
N-Nonane	0,17 ± 0,46	0,09	208
Isopropylbenzene	0,06 ± 0,19	0,02	141
N-Probylbenzene	0,04 ± 0,07	0,02	194
3-ethyltoluene	0,22 ± 0,27	0,12	205
4-ethyltoluene	0,31 ± 0,44	0,13	206
1,3,5-tri-m-benzene	0,17 ± 0,40	0,08	205
2-ethyltoluene	0,13 ± 0,22	0,06	201
1,2,4-Tri-M-benzene	0,27 ± 0,35	0,11	206
N-Decane	0,22 ± 0,38	0,11	204
İso-butylbenzene	0,10 ± 0,27	0,04	168
1,2-di-cl-benzene	0,26 ± 0,35	0,09	159

Tablodaki konsantrasyon değerlerinin önemli bir kirlilik gösterip göstermediğini anlamak için tablodaki konsantrasyonlar mevcut standartlar ve literatürde başka yerler için verilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliğinde standart değeri olan tek UOB benzendir. Bunun bir yıllık ortalama değerinin $5 \mu\text{g m}^{-3}$ dan yüksek olmaması gerekmektedir. Bu çalışmada ölçülen ortalama ve medyan benzen konsantrasyonları sırasıyla 2.2 ve $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ olmuştur. Avrupa Birliği Direktiflerinde benzen için verilen sınır değerinde, bizim yönetmeliğimizde olduğu gibi, $5 \mu\text{g m}^{-3}$ dir. Her iki değer de mevcut standardın altındadır. Ne bizim yönetmeliğimizde ne de Avrupa Birliği Direktiflerinde benzen dışındaki UOB'ler için herhangi bir standart mevcut değildir. Dolayısı ile Ankara'nın UOB'ler açısından ne kadar kirliliği bir kent olduğu hakkında bir fikir edinebilmek için bu çalışmada ölçülen UOB'leri literatürde başka şehirler için rapor edilmiş değerlerle karşılaştırmak daha doğru bir yaklaşım olabilir. Bu çalışmada ölçülen bazı UOB'lerin literatürde başka kentler için rapor edilmiş konsantrasyonlarla karşılaştırılması Tablo 16 da gösterilmiştir. Literatürde BTX bileşikler dışında kalan UOB'ler çok fazla ölçülmediğinden karşılaştırma literatürde yeterince verinin bulunabildiği UOB'lerle sınırlandırılmıştır. UOB'lerin en önemli kaynağı trafik olduğundan, herhangi bir yerde ölçülen UOB düzeyleri, ölçüm yapılan istasyonun yola ne kadar yakın olduğuna, şehirdeki genel trafik yükünün ne olduğuna çok yakından bağlı olduğundan ve pek çok makalede de istasyonların çevresindeki trafik yükünü çok detaylı olarak belirlemek mümkün olmadığından, bu tür karşılaştırmalarda dikkatli olmak ve sonuçlara kuşku ile yaklaşmak yerinde olur. Böyle bir karşılaştırma yine de Ankara'daki UOB kirliliği hakkında kabaca da olsa bir fikir verebilir.

Tablo 16'da ilk bakışta görünen Ankara'da ölçülen UOB konsantrasyonlarının başka yerlerde ölçülenlerden daha düşük olduğudur. Örneğin bu çalışmada ölçülen benzen düzeyi $2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ kadarken başka şehirlerde ölçülen benzen düzeyleri $2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ (Ottawa) ile $56 \mu\text{g m}^{-3}$ (İzmir) arasında değişmektedir. Bu çalışmada ölçülen ortalama toluen konsantrasyonu $7.8 \mu\text{g m}^{-3}$ iken diğer

Tablo 16. Bu çalışmada ölçülen bazı UOB lerin literatürde rapor edilen değerlerle karşılaştırılması ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Compound name	This work	Ankara Roadside		Ottawa Nose-level		Toronto, Canada ¹	Houston, USA ²	Hong Kong, China ³	London, UK ⁴	Lillie, France ⁵	Athens, Greece ⁶	İzmir, Turkey ⁷
		Winter	Summer	Winter	Summer							
Methylcyclopentane	0.24	1.45	0.78	1.29	1.26	3.30						
3-Methylhexane	0.42	1.74	1.29	1.33	1.30	16.10						
Benzene	2.18	7.24	4.59	2.61	2.18	12.80	6.62	26.70	5.97	2.49	37.38	55.91
Toluene	7.89	14.73	10.46	7.22	7.23	69.50	15.94	77.20	13.65	8.75	79.91	104.79
Ethylbenzene	0.85	2.94	3.23	1.33	1.48	6.10		3.10	3.17	1.13	17.37	37.35
m/p-Xylene	2.21	13.06	8.60	3.16	3.24	25.10	10.00	12.10	9.29	3.08	49.08	82.95
o-Xylene	0.41	5.01	3.01	1.42	1.19	7.40		4.60	3.47	1.09	23.89	84.69
1,2,4-Trimethylbenzene	0.27	6.58	3.55	1.85	2.03	10.60						34.90
Toluene/Benzene	3.61	2.03	2.28	2.77	3.31	5.43	2.40	2.90	2.28	3.51	2.14	1.87

yerlerde ölçülen toluen konsantrasyonları $7.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ile $104 \mu\text{g m}^{-3}$ arasındadır. Tabloda gösterilen diğer UOB'ler için de durum çok farklı değildir.

Bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonlarının literatürdeki diğer değerlerden düşük olmasının en önemli nedeni istasyonun yoğun trafiğin bulunduğu ana arterlere uzak olmasıdır. Örneğin bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonları 2002 yılında Ankara'nın içersinde Cinnah Caddesi üzerinde ölçülen UOB konsantrasyonlarından da 3 kere azdır. Aynı gerekçe bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonlarının başka şehirlerde ölçülen değerlerden düşük olmasının nedenlerinden birisidir. Ankara'da yapılan ölçüm sonuçlarının düşük olmasının diğer bir nedeni de, trafik yoğunluğunun düşük olmasıdır. Ankara'da ilk ölçümlere başlarken, araç bakım ve kontrollerinin etkin bir şekilde yapılmamasından dolayı Ankara'daki UOB konsantrasyonlarının gelişmiş ülkelerdeki şehirlerde ölçülen konsantrasyonlardan yüksek olması gerektiğini öngörmüştük. Ancak elde ettiğimiz sonuçları Ottawa'da yapılan çok benzer (istasyon yerleri, ölçülen parametreler e ölçüm teknikleri açısından) bir çalışmadan elde edilen sonuçlarla karşılaştırdığımızda, öngörümüzün doğru olmadığı ortaya çıktı, çünkü burada ölçülen UOB konsantrasyonları ile Kanada'da ölçülen konsantrasyonların birbirine çok yakındı. Kanada gibi emisyonların çok dikkatlice kontrol edildiği bir ülke ile, Türkiye gibi araç emisyonları herhangi bir şekilde kontrol altında olmayan bir ülkede benzer konsantrasyonlarının aynı olması ilginç gelmişti. Daha sonra araç sayımlarına bakınca, Ottawa'da trafikteki araç sayısının Ankara'daki araç sayısının dört katı olduğunu fark ettik. Ankara ve diğer şehirler arasındaki farkın bir bölümü bu şekilde şehrin UOB yükünün genel olarak fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir. Örneğin tabloda yer alan Hong Kong gibi şehirler nüfusu, araç sayısı ve bunlara bağlı olarak emisyonları çok yüksek şehirlerdir. Buralarda UOB konsantrasyonlarının Ankara'dan yüksek olması şaşırtıcı değildir. Ancak, nedeni ne olursa olsun, Tablo 16 görülen değerler Ankara'da ölçülen UOB konsantrasyonlarının dünyadaki diğer büyük şehirlerde ölçülen konsantrasyonlara yakın veya onların altında olduğunu ve Ankara'da organik kirleticilerden kaynaklanan

önemli bir hava kirliliğinin olmadığını işaret etmektedir. İzmir için yayınlanmış UOB konsantrasyonları sadece bizim değerlerimizden değil, tablodaki diğer bütün değerlerden çok yüksektir. Bu fark büyük bir olasılıkla ölçümlerin kaynaklara çok yakın noktalarda yapılmasından kaynaklanmıştır.

Ankara için hesaplanan UOB profilleri (parmak izi) Tablo 17 ve Şekil 29'da gösterilmiştir. Ankara için UOB profili hesaplanırken bu çalışmada ölçülen 34 UOB nin konsantrasyonu toplanmış ve bu toplama her bir UOB'nin katkısı hesaplanmıştır. Bu işlem her bir örnek için ayrı ayrı yapıldıktan sonra, her UOB için ortalama ve medyan değerler hesaplanarak Tablo 17 ve Şekil 29 oluşturulmuştur.

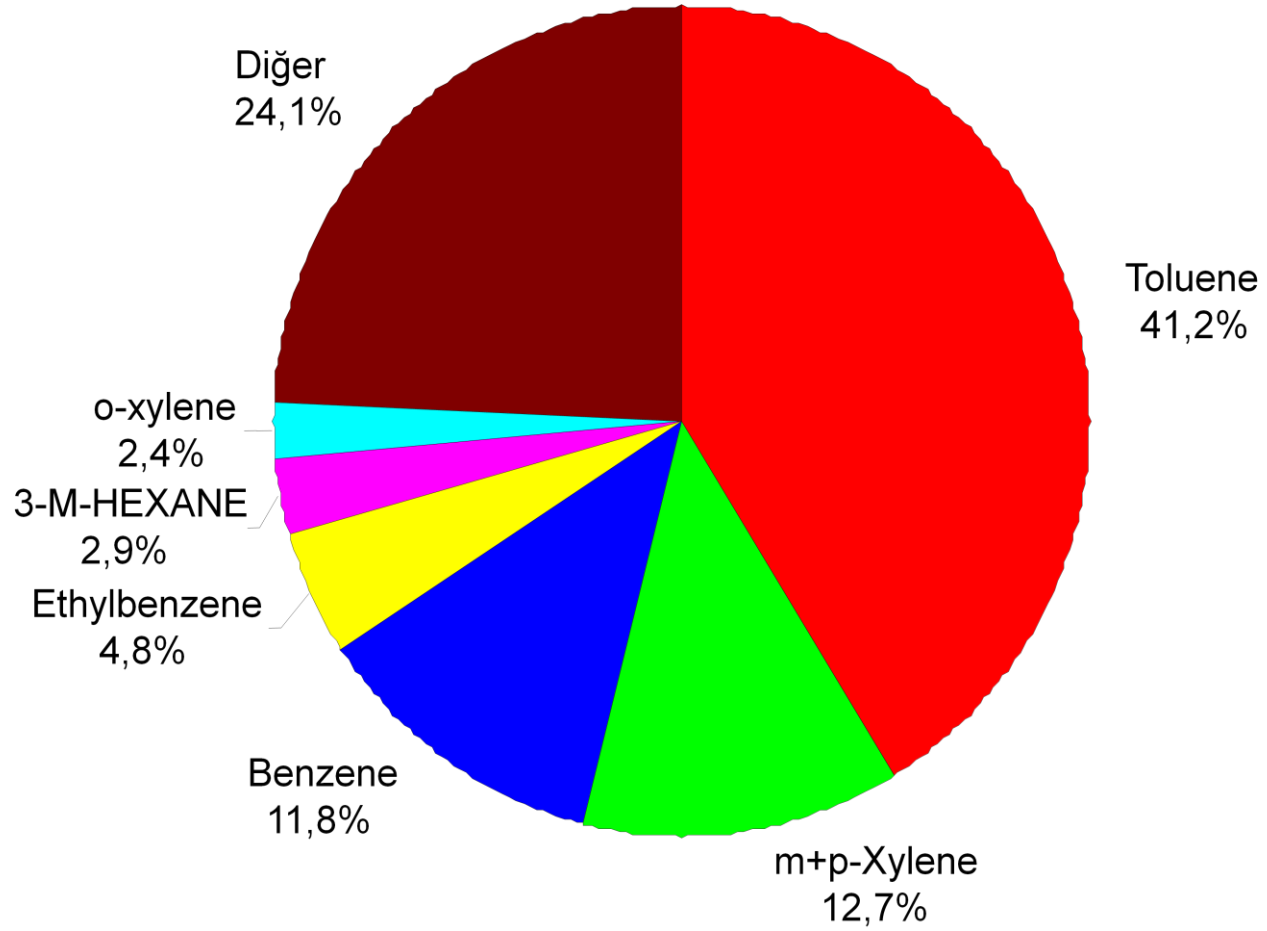
Toluen Ankara atmosferinde ölçülen UOB'lerin en büyük bileşenidir. Toluenin toplam OUB yüküne katkısı %41 dolayındadır. Tolueni %13 ve %12 lik katkılarla m+p-xylene ve benzen takip etmektedir. Ethylbenzene, 3-m-hexane ve o-xylene katkıları %5'in altındadır. Diğer bütün UOB'lerin toplam katkısı %24 kadardır.

3.2.2. UOB lerin zaman içersindeki değişimleri

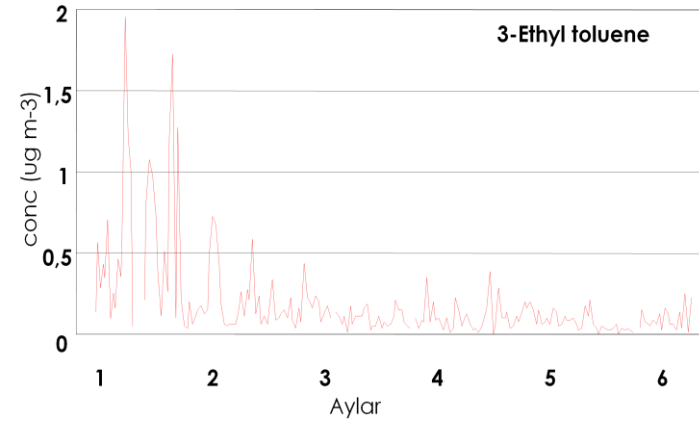
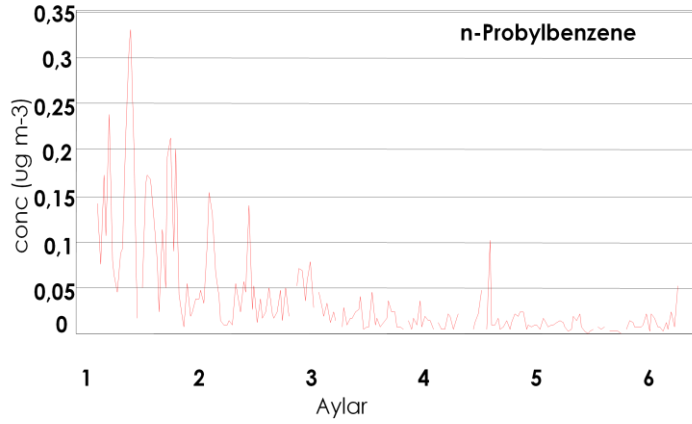
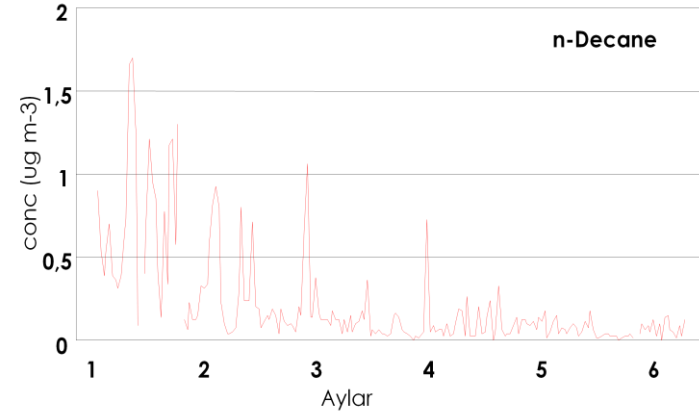
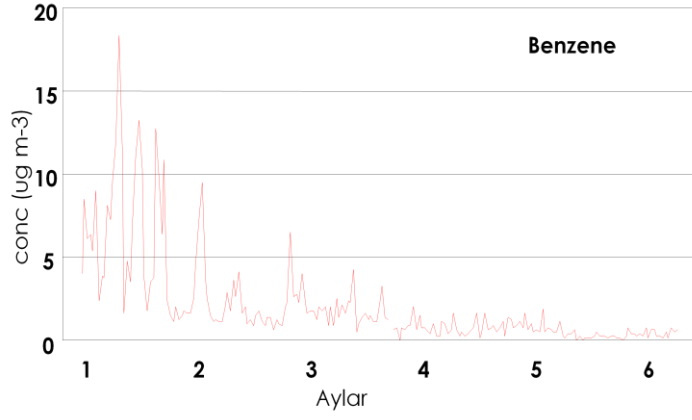
UOB'lerin zaman içersindeki değişimleri bu bileşiklerin atmosferdeki devinimleri konusunda yararlı bilgiler vereceğinden önemlidir. Kirleticilerin zaman içersindeki değişimleri birkaç farklı aşamada incelenebilir. Episodik değişimler zaman içersinde olabilecek en kısa süreli değişimdir. UOB'lerden bazılarının Ankara'daki zaman serisi eğrileri Şekil 30'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, UOB'lerin hepsi oldukça kuvvetli episodik değişimler göstermektedir. Bu davranış şekli, aşağı yukarı bütün kirleticiler için geçerli olup UOB'lere özgü değildir. Kent atmosferlerinde emisyonlar ya dikey ventilasyon veya yatay ventilasyon mekanizmalarıyla şehrin üzerinden uzaklaşır. Dikey ventilasyon atmosferin kararlılığına, yatay ventilasyon ise rüzgarın hızına bağlıdır. Bu iki mekanizmadan birisinin veya ikisinin birden etkin olmaması (enverziyon ve durağan rüzgar durumları) halinde kirleticiler hızla birikmeye başlamakta ve kirletici konsantrasyonları da paralel olarak artmaya

Tablo 17. Ankara atmosferine belirlenen UOB profilleri

	Mean	Median
methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	1,87 ± 2,00	1,43
benzene	11,82 ± 6,25	10,90
cyclohexane+cyclohexene	1,63 ± 0,96	1,40
2-methylhexane	1,72 ± 0,82	1,64
2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane	0,79 ± 0,41	0,72
3-m-hexane	3,23 ± 2,06	2,66
1-heptene	0,39 ± 0,23	0,34
2,2,4-tri-m-pentane	0,61 ± 0,50	0,51
n-heptane+cis-3-heptene	2,03 ± 1,54	1,76
methylcyclohexane	0,49 ± 0,54	0,41
toluene	38,28 ± 15,31	37,97
2-m-heptane	1,40 ± 0,56	1,42
m+p-chlorotoluene	1,44 ± 0,75	1,31
4+3-m-heptane	0,74 ± 0,39	0,69
octane	0,96 ± 0,55	0,87
2,2,5-tri-m-hexane+1,2,4-tri-m-cyclohexane	0,44 ± 0,39	0,32
ethylbenzene	5,01 ± 3,64	4,46
m+p-xylene	12,46 ± 7,62	11,67
styrene	2,54 ± 3,70	1,47
1-nonene	1,36 ± 2,01	0,75
o-xylene	2,35 ± 1,39	2,17
n-nonane	0,99 ± 0,60	0,85
n-propylbenzene	0,22 ± 0,16	0,19
3-ethyltoluene	1,30 ± 0,81	1,08
4-ethyltoluene	1,61 ± 1,06	1,35
1,3,5-tri-m-benzene	0,92 ± 0,69	0,80
2-ethyltoluene	0,71 ± 0,54	0,60
1,2,4-tri-m-benzene	1,42 ± 1,11	1,29
n-decane	1,30 ± 1,14	1,04



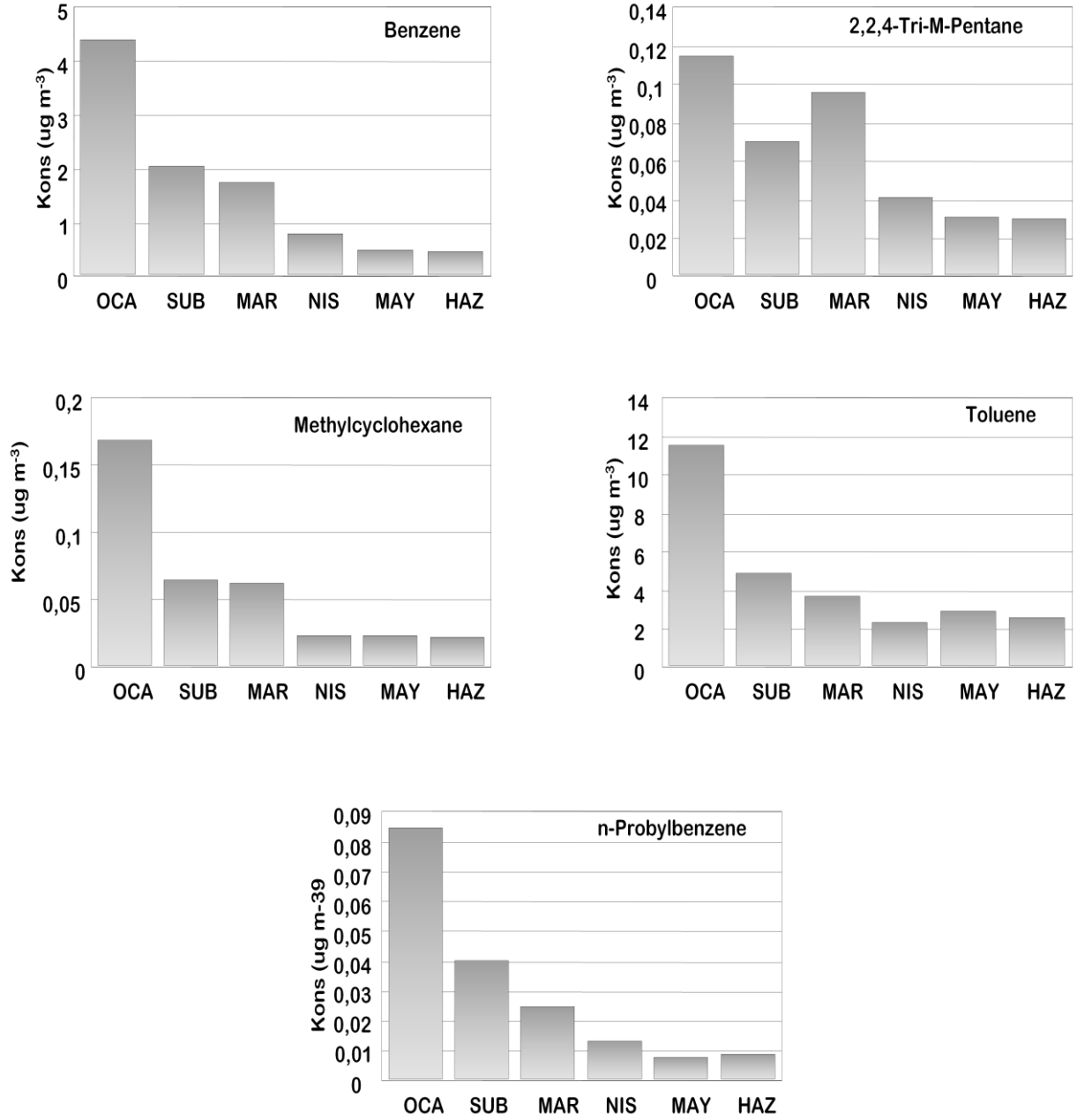
Şekil 29. Ankara atmosferindeki UOB profili



Şekil 30. Seçilmiş bazı UOB ler için hazırlanan zaman serisi eğrileri

başlamaktadır. Daha sonra ventilasyon mekanizmalarının yine devreye girmesiyle konsantrasyonlar tekrar düşmektedir. Sonunda kirletici konsantrasyonlarındaki bu artış ve azalışlar zaman serisi eğrilerinde episodlar olarak görülmektedir. Şekil 30 da gösterilmiş olan UOB zaman serisi eğrilerinde gözlenen kısa-sürelili değişimlerin de bu nedenle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Genel olarak endüstri emisyonları önemli olan şehirlerde bu tesislerin devreye girip çıkması da benzer kısa dönemli değişimler oluşturmaktadır ancak Ankara önemli bir endüstri şehri olmadığından, noktasal kaynakların kısa süreli değişimler oluşturacak şekilde devreye girip çıkması pek mümkün görülmemektedir.

Kirleticilerin aylık ortalama değişimler Şekil 31'de gösterilmiştir. Şekilden görülen bütün UOB'lerin konsantrasyonlarının kış aylarında yüksek olup yaz aylarına doğru azalmaktadır. Karışım yüksekliği ve ventilasyon sabiti yaz aylarında yüksek, kış aylarında ise düşüktür. Daha önce yapılan çalışmalarda karışım yüksekliğinin kış aylarında 500 m ye kadar düştüğü, yaz aylarında ise 1500 – 2000 m lere kadar çıktığı gösterilmiştir (Genç ve diğerleri, 2009). Karışım yüksekliğindeki bu değişim UOB'lerin de dahil olduğu kirleticilerin kış mevsiminde daha küçük bir hacimde toplandığını göstermektedir. Dolayısı ile, herhangi bir kirleticinin kış mevsimi emisyonları fazlaysa veya kış ve yaz mevsimi emisyonları birbirine yakınsa bu kirleticilerin kış mevsimi konsantrasyonları yaz mevsimi konsantrasyonlarına nazaran daha yüksek olacaktır. Diğer bir yaklaşım ile, eğer bir UOB'nin yaz mevsimi konsantrasyonu kış mevsimi konsantrasyonundan yüksekse, bu kirleticinin yazın daha çok miktarda atmosfere atıldığı söylenebilir. Şekilde gösterilen bütün UOB'lerin kış mevsimi konsantrasyonlarının yaz konsantrasyonlarından yüksek olmasının nedenlerinden birisi bu meteorolojik etmendir. Eğer UOB'lerin mevsimsel değişimlerinin tek nedeni karışım yüksekliği ve ventilasyon sabitindeki değişimler ise, bütün UOB lerin yaz ve kış mevsimi konsantrasyonları arasında aynı farkın olması gerekir.

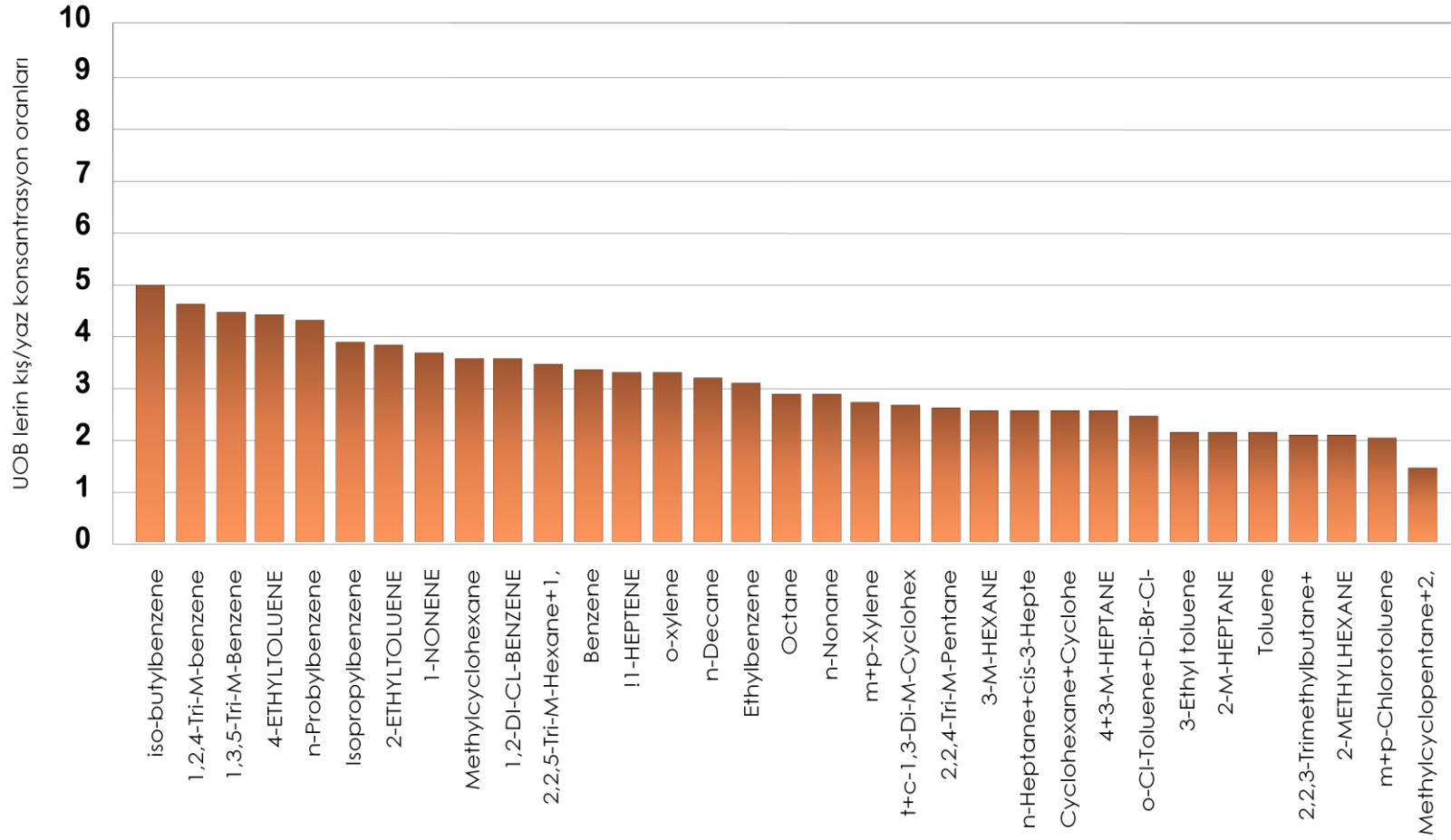


Şekil 31. Seçilmiş bazı UOB konsantrasyonlarında çalışma süresince gözlenen aylık değişimler

Bu çalışmada ölçülen UOB konsantrasyonlarının kış/yaz oranları Şekil 32'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, UOB konsantrasyon oranlarının hepsi >1.0 olmasına rağmen birbirinin aynı değildir. Bu da meteorolojik etmenlerin UOB konsantrasyonlarını belirleyen tek etmen olmadığını, bu bileşiklerin kaynaklarındaki mevsimsel değişimlerin de ölçülen konsantrasyonları etkilediğini göstermektedir.

UOB'ler mevsimsel davranışları açısından iki gruba ayrılmaktadır. iso-butylbenzene, 1,2,4-tri-m-benzene, 2,2,5-tri-m-hexane+1, ethylbenzene, 2,2,4-tri-m-pentane, 3-m-hexane, 4+3-m-heptane, o-cl-toluene, 1,3,5-tri-m-benzene, 1,2-di-cl-benzene, methylcyclohexane, t+c-1,3-di-m-cyclohex, n-heptane+cis-3-hepte, cyclohexane+cyclohe, 1,2-di-cl-benzene, isopropylbenzene, n-nonane, octane, o-xylene, benzen, n-decane, 1-heptene'den oluşan birinci grup UOB'lerin kış/yaz konsantrasyon oranları 2 ile 5 arasında değişmektedir. Toluen dışındaki BTX bileşiklerinin bu grupta olması trafik emisyonları ile havaya salınan hidrokarbonların yaz/kış konsantrasyon oranlarının bu mertebede olması gerektiğini göstermektedir.

Buna karşılık, 3-ethyl toluene, 2-m-heptane, toluene, 2,2,3-trimethylbutane, 2-methylhexane, m+p-chlorotoluene, methylcyclopentane'den oluşan ikinci grup UOB'lerin kış/yaz konsantrasyon oranları <2 'dir. Daha önce değinildiği gibi bu oranın küçük olması söz konusu UOB ler için yazın ilave bir kaynağın da olduğunu göstermektedir. Yine daha önce belirtildiği gibi BTX'ler arasında en çok trafik dışı kaynaktan atmosfer atılabilen hidrokarbon olan toluenin de bu grupta olması yazın ilave kaynak olabileceği öngörüsünü desteklemektedir. Toluen hem endüstriyel hem de evaporatif kaynaklardan atmosfere atılmaktadır. Endüstriyel kaynakların emisyonları yaz ve kış mevsimler arasında önemli derecede değişmediğinden, tamamen endüstriyel kaynaklı UOB'lerin kış/yaz konsantrasyon oranları birinci gruptaki UOB'lerden çok farklı olmayacaktır. Buna karşılık evaporatif emisyonlar, yazın sıcaklığın artması ile önemli derecede arttığından UOB'lerin kış yaz oranları düşük olacaktır. Bu mantık ile evaporatif emisyonların ikinci grupta yer alan UOB'lerin kış/yaz konsantrasyon oranları üzerinde önemli bir rol almış olabileceği söylenebilir.



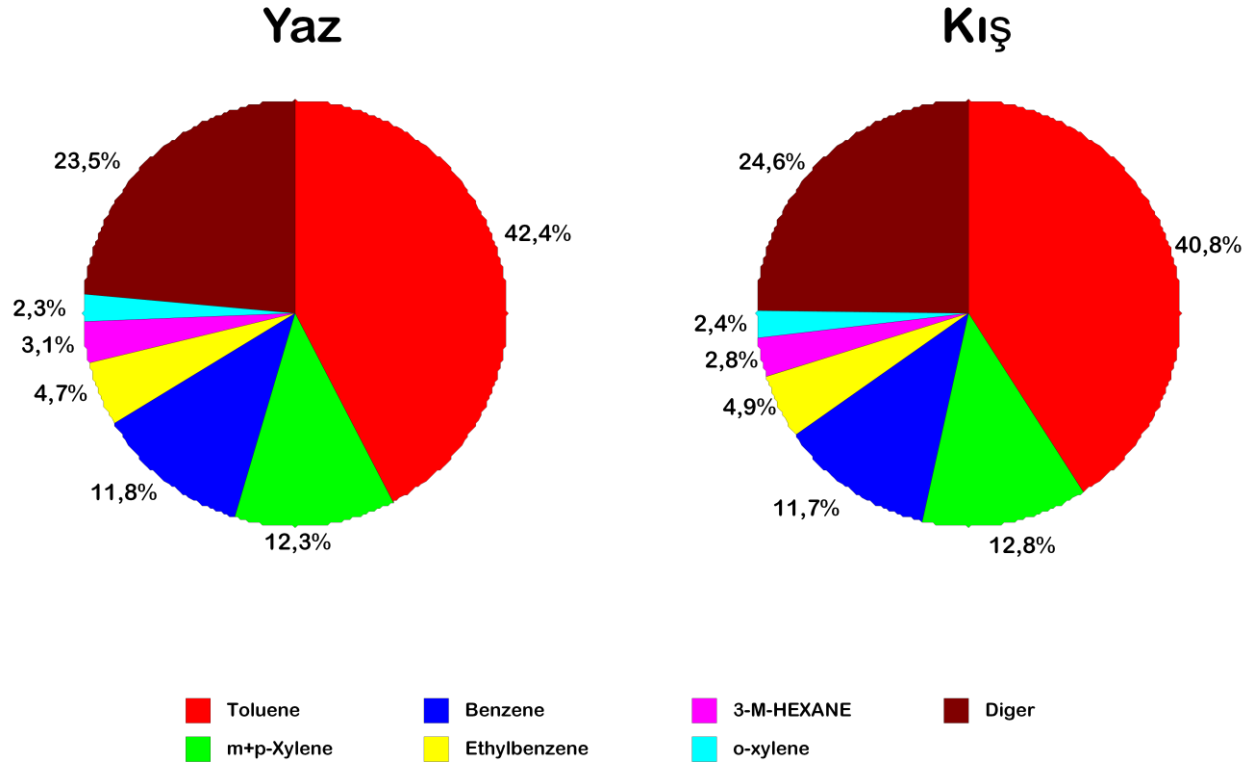
Şekil 32. UOB lerin kış/yaz konsantrasyon oranları

Yaz ve kış mevsimi için hesaplanan UOB profilleri Şekil 33'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, UOB'lerin konsantrasyonları yaz ve kış mevsimlerine önemli farklılıklar göstermesine rağmen, yaz ve kış profilleri arasında herhangi bir fark görülmemektedir.

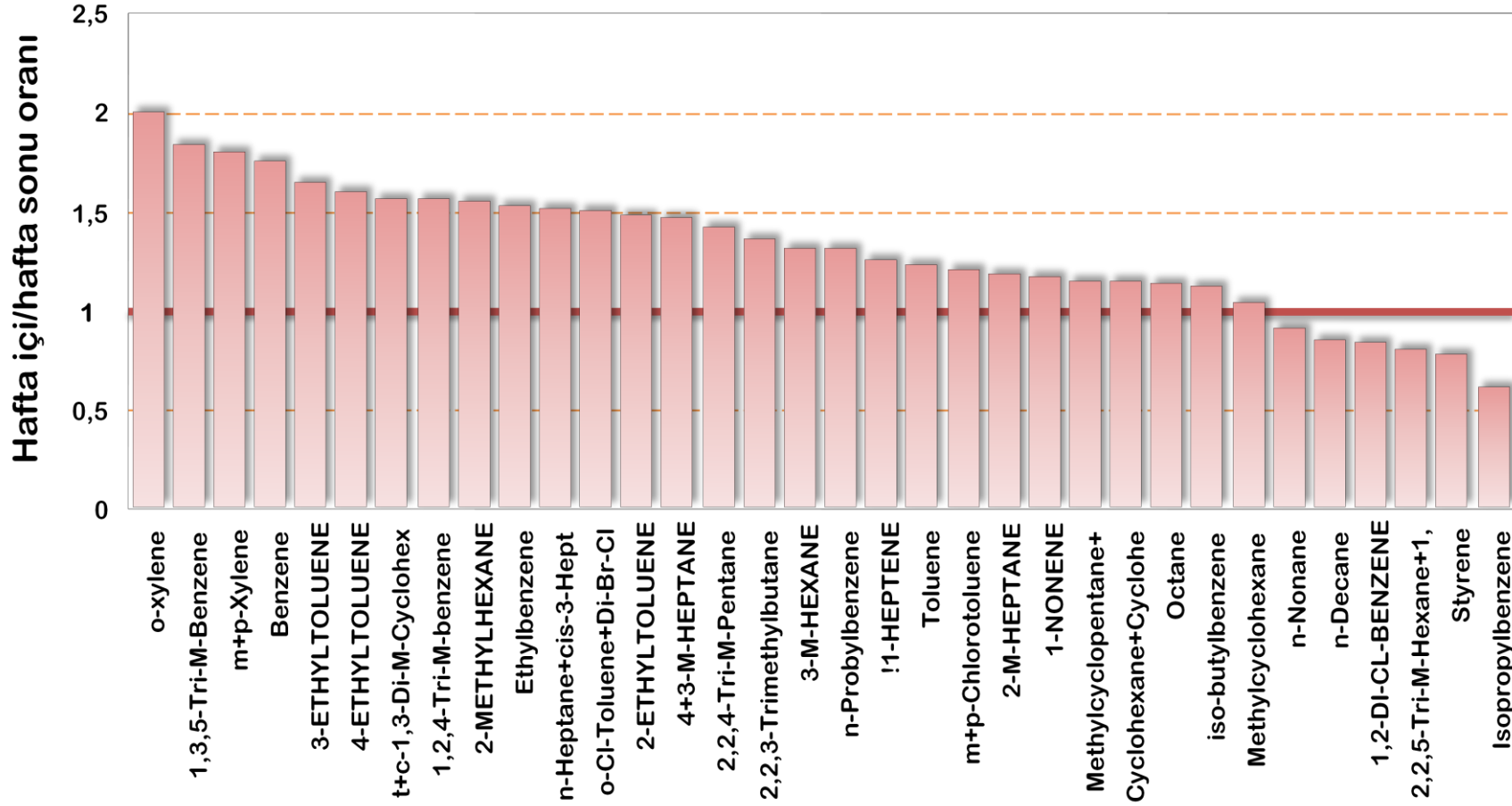
UOB'lerin hafta içi/Hafta sonu konsantrasyon oranları Şekil 34'de gösterilmiştir. UOB'lerin en önemli kaynaklarından bir tanesi trafik olduğundan ve trafik genellikle, işe gidip gelmeler nedeniyle hafta içerisinde daha yoğun, hafta sonunda ise daha az olduğundan, en azından trafikten kaynaklanan UOB'ler için hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları >1.0 olmaktadır (Qin ve Ark., 2004; Diem, 2000). Bu özellik UOB konsantrasyonlarının etkileyen trafik dışındaki kaynakların varlığını belirlemekte işe yaramaktadır; çünkü bu tür kaynakların emisyonları hafta içi ile hafta sonu arasında bir fark göstermeyeceğinden, söz konusu kaynaklardan atmosfere salınan UOB'ler için hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları 1.0 dolayında olmalıdır.

Şekil 34'e bakıldığında UOB'lerin büyük bir bölümü için hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranının >1.0 olduğu görülmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, Ankara'da da UOB'leirin büyük bir bölümü trafik kökenli olduğundan, bu zaten beklenen bir sonuçtur. Şekilde ilginç olan Cyclohexane, Octane, isobutylbenzene, Methylcyclohexane, n-Nonane, n-Decane, 1, 2-DI-CL-BENZENE, 2,2,5-Tri-M-Hexane+1, Styrene, Isopropylbenzene'den oluşan 10 kadar UOB'nin hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranlarının 1.0 a yakın ve hatta birin altında olmasıdır. Bu 10 elementin trafik dışındaki kaynaklardan atmosfere atıldığı veya en azından trafik bunların kaynağı olsa da, Ankara'da ölçülen konsantrasyonlarının trafik dışındaki kaynaklardan etkilendiği söylenebilir.

Hafta içi/hafta sonu oranları >1.0 olan UOB'ler de farklı gruplar halinde düşünülebilir. Benzene, 2-methylhexane, N-Heptane+cis-3-Heptene, T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane, Ethylbenzene, m,p-Xylene, O-xylene, 3-ethyltoluene, 4-ethyltoluene, 1,3,5-tri-m-benzene, 1,2,4-Tri-M-benzene'in hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları 2 ile 1.5 arasında değişmektedir. Bu grubu oluşturan UOB'ler konsantrasyonları trafik emisyonlarından en çok etkilenen UOB'lerdir.



Şekil 33. Yaz ve Kış mevsimleri için hesaplanan UOB profilleri



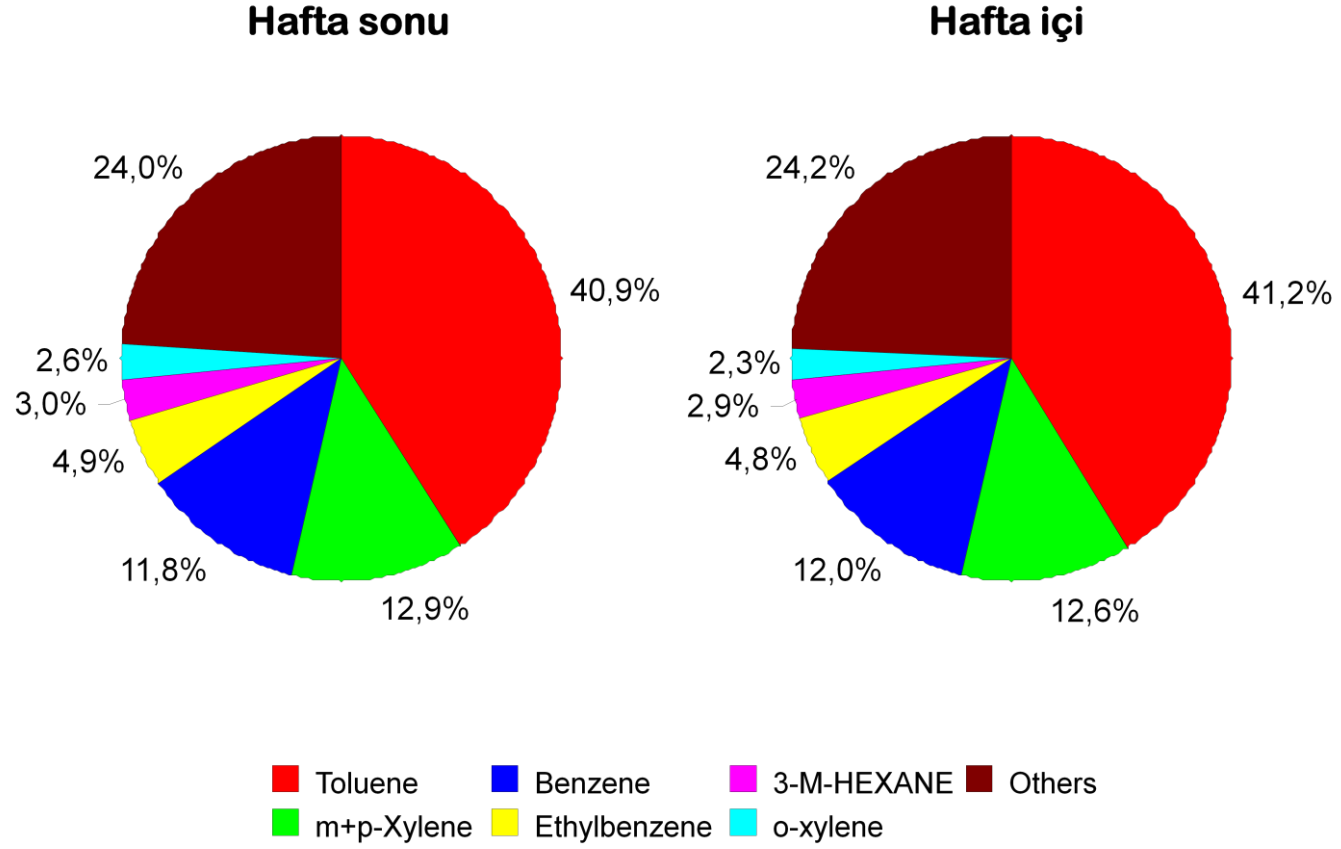
Şekil 34. Uçucu organik bileşiklerin çalışma süresince hesaplanan hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları

Çok iyi araç izleyicileri olan BTX bileşiklerinin toluen dışında kalanlarının bu grupta yer alması bu tespitimizi güçlendirmektedir.

İkinci grupta yer alan Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane, Cyclohexane+cyclohexene, 2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane, 3-m-hexane, 1-heptene, 2,2,4-tri-m-pentane, Toluene, 2-m-heptane, M+p-Chlorotoluene, O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane, 4+3-m-heptane, Octane, 1-nonene, N-Probylbenzene, 2-ethyltoluene, iso-butylbenzene'in hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları 1.5 ile 1.0 arasında değişmektedir. Bu grupta yer alan UOB'lerin konsantrasyonlarının trafikten etkilenmekle birlikte, oranı düşüren ve hafta içi ile sonu arasında da etkin olan kaynakların da ölçülen konsantrasyonlar üzerinde etkin olduğu düşünülebilir. Ankara endüstriyel emisyonların yoğun olduğu bir kent olmadığından, hem hafta içersinde hem de hafta sonunda aynı etkinlikte emisyonu neden olan kaynağın evaporatif emisyonlar olduğu düşünülmektedir. Ankara'da daha önce Kuntasal (2005) tarafından yürütülen bir çalışmada da buharlaşmadan kaynaklanan emisyonların Ankara için ihmal edilemez bir kaynak olduğu gösterilmiştir.

Hafta içi ve hafta sonu için hesaplanan UOB profilleri Şekil 35'de gösterilmiştir. Yaz ve kış profillerinde olduğu gibi, hafta içi ve hafta sonu profilleri arasında önemli bir fark görülmemektedir.

Yukarıda tartışılan nedenlerle UOB'lerin gündüz ve gece konsantrasyonları da farkı olabilmektedir. Normal olarak trafik kökenli UOB'lerin emisyonları gündüz daha yüksek olacaktır. Evaporatif emisyonlar da, gece sıcaklıkları daha düşük olduğundan, biraz daha az olabilir ancak bu şekilde buharlaşma sonucu atmosfere salınan kirleticilerin gece ve gündüz konsantrasyonları arasındaki fark, benzinli araçlardan salınan kirleticilerde beklenen fark kadar yüksek değildir. Her ne kadar benzinli araç sayılarının gece çok daha düşük olması beklenirse de, şehre girip çıkan dizel yakıtlı ağır vasıtalarda gece ve gündüz farkı o kadar yüksek olmamalıdır.



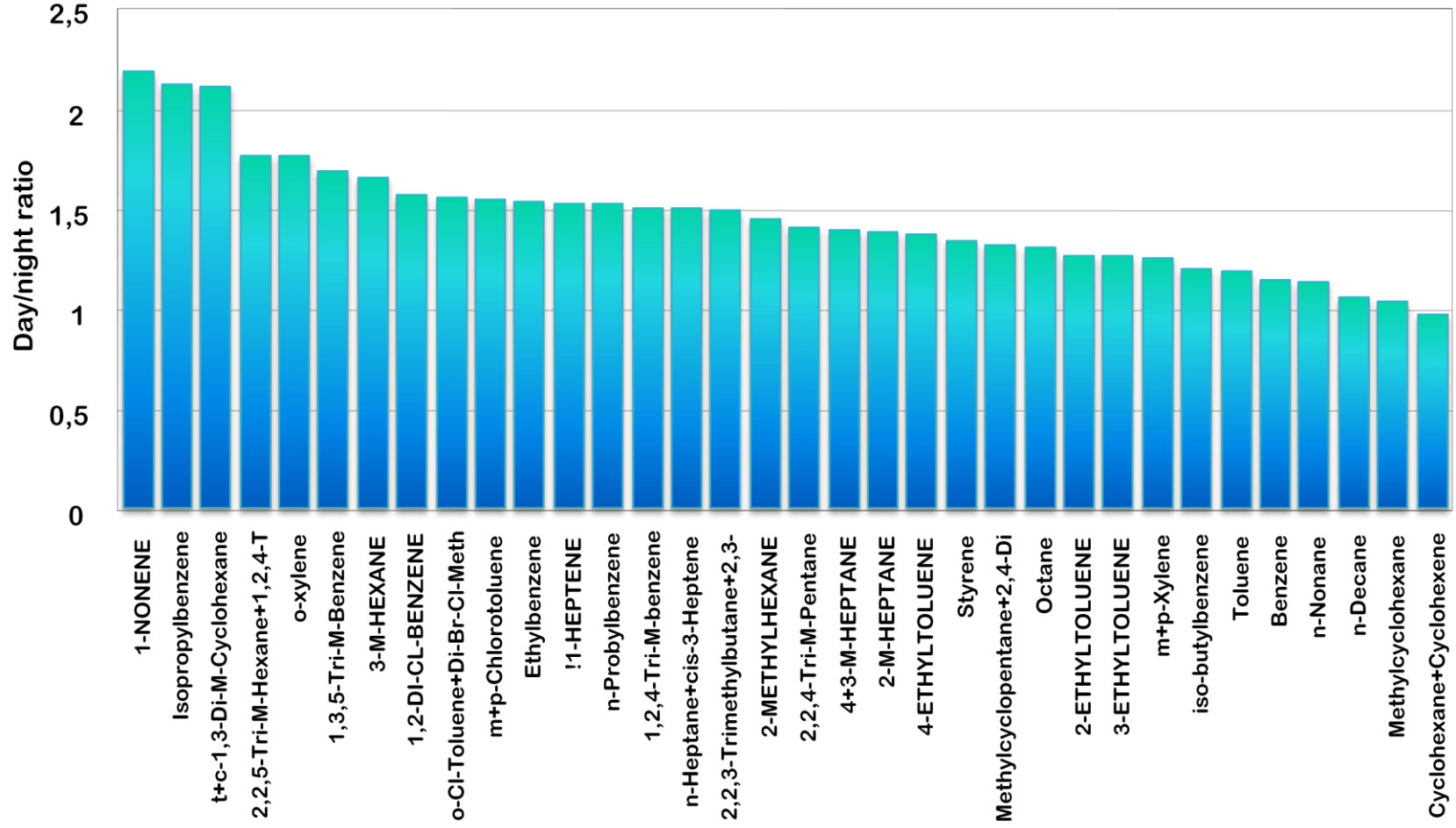
Şekil 35 Hafta içi ve hafta sonu için hesaplanan UOB profilleri

Bu çalışmada gözlenen UOB'lerin gece ve gündüz konsantrasyonları arasındaki farklar yukarıdaki öngörülerin ışığında değerlendirilmelidir. Ölçülen UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranları Şekil 36'da görülmektedir. UOB'lerin gerek kış/yaz oranlarında ve gerekse hafta içi/hafta sonu oranlarında olduğu gibi, burada da UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranları da >2.0 ile 1.0 arasında değişmektedir. Hiçbir UOB için gündüz/gece oranı birin altında değildir. Bu çalışmada ölçülen bütün UOB'lerin gündüz saatlerinde konsantrasyonlarının, geceye nazaran, daha yüksek olduğunu göstermektedir. Böyle bir gözlem, hem trafik hem de buharlaşma sonucu atmosfere salınan UOB'lerin salımlarının geceleri az olmasından kaynaklanmaktadır.

Yine de farklı UOB'ler için gündüz gece oranlarının farklı olması kaynakların farklı olması ile açıklanabilir. Şekil 36 dikkatlice incelendiğinde 3-m-hexane 1-heptene, M+p-Chlorotoluene, O-Cl-Toluene+Di-Br-Cl-Methane, T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane, 2,2,5-tri-m-hexane + 1,2,4-tri-m-cyclohexane, Ethylbenzene, 1-nonene, O-xylene, Isopropylbenzene, N-Probylbenzene, 1,3,5-tri-m-benzene, 1,2-di-cl-benzene'den oluşan birinci grup UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranları >2.0 ile 1.5 arasında değiştiği, buna karşılık, Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane, Benzene, Cyclohexane + cyclohexene, 2-methylhexane, 2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane, 2,2,4-tri-m-pentane, N-Heptane+cis-3-Heptene, Methylcyclohexane, Toluene, 2-m-heptane, 4+3-m-heptane, Octane, M+p-Xylene, Styrene, N-Nonane, 3-ethyltoluene, 4-ethyltoluene, 2-ethyltoluene, 1,2,4-Tri-M-benzene, N-Decane, iso-butylbenzene'den oluşan ikinci grup UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranlarının ise 1.5 ile 1.0 arasında değiştiği görülebilir.

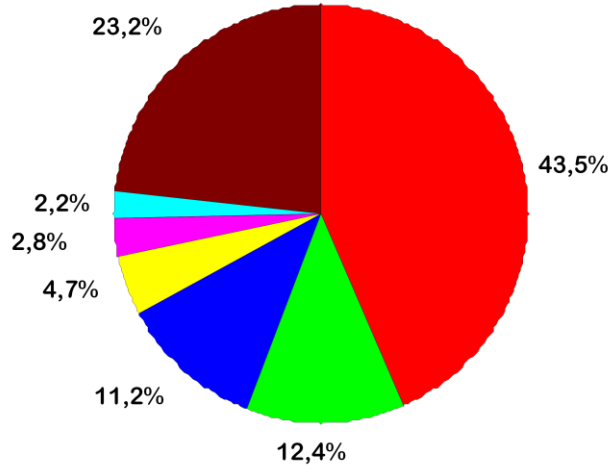
Gerek UOB'lerin yaz-kış konsantrasyonlarının ve gerekse hafta içi-hafta sonu konsantrasyonlarının tartışıldığı bölümlerde değinildiği gibi, Şekil 37'de gösterilen gündüz ve gece UOB profilleri arasında bir fark bulunmamaktadır.

Bu bölümde UOB'lerin zaman içerisindeki değişimleri üç aşamada tartışılmış ve UOB'lerin yaz-kış, hafta içi – hafta sonu ve gündüz-gece döngüleri

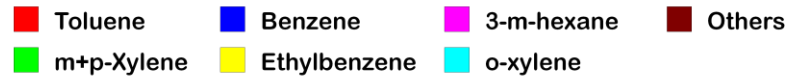
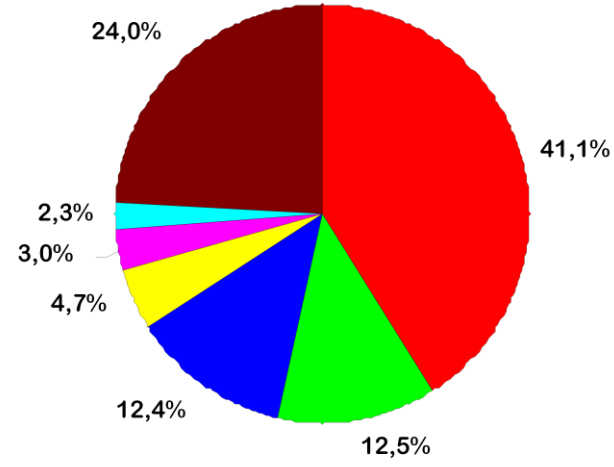


Şekil 36. Ölçülen UOB'lerin gündüz/gece konsantrasyon oranları

Gündüz



Gece



Şekil 37. Ankara'da gece ve gündüz örneklerinden hesaplanan UOB profilleri

değerlendirilmiştir. Bu tartışmada bazı UOB'lerin her üç döngüde ortak tavırlar sergilediği gözlenmiştir. UOB'lerin, kış-yaz, hafta içi – hafta sonu ve gündüz – gece konsantrasyon oranları göz önüne alındığında, iki farklı davranış sergilediği gözlenmiştir. Birinci grup Benzene, T+c-1,3-Di-M-Cyclohexane, N-Heptane+cis-3-Heptene, thylbenzene, O-xylene, 1,3,5-tri-m-benzene, 1,2,4-Tri-M-benzene, 2,2,5-tri-m-hexane + 1,2,4-tri-m-cyclohexane, 3-m-hexane, 1,2-di-cl-benzene, Isopropylbenzene, 1-heptene den oluşmaktadır. Bu gruo UOB'nin kış/yaz, hafta içi/hafta sonu ve gündüz/gece oranları yüksektir (>1.5). Daha önce de tartışıldığı gibi bu grupta yer alan UOB'lerin en önemli kaynağının trafik emisyonları olduğu düşünülmektedir.

İkinci grup UOB'ler Methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane, Cyclohexane+cyclohexene, 2,2,3-trimethylbutane+2,3-dimethylpentane, 2,2,4-tri-m-pentane, Toluene, 2-m-heptane, M+p-Chlorotoluene, 4+3-m-heptane, Octane, 2-ethyltoluene, iso-butylbenzene, Methylcyclohexane, Styrene, N-Nonane'den oluşmaktadır, bu UOB'lerin ortak yanı, kış/yaz, hafta içi/hafta sonu ve gündüz/gece konsantrasyon oranlarının 1.5'ğün altında olmasıdır. Bu grupta yer alan UOB'lerin trafikten başka, yukarda belirtilen oranların düşmesine neden olacak, kaynaklarının bulunduğu düşünülmektedir.

UOB konsantrasyonlarının zaman içerisindeki değişimleri incelenirken dikkati çeken diğer bir nokta da profillerin değişik zaman dilimlerinde çok belirgin farklılıklar göstermemesidir. Daha önceki bölümlerde gösterildiği gibi, UOB profilleri bir kentten diğerine, UOB kompozisyonuna katkıda bulunan kanyak türlerine bağlı olarak önemli değişimler göstermektedir. Ancak, Ankara içerisinde UOB oranları değişik zaman dilimleri için (gündüz – gece-hafta içi – hafta sonu – kış ve yaz) hesaplanan UOB profillerinin birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Bu da değişik kentleri UOB profillerini kullanarak,atmosferdeki organik kirleticilerin kompozisyonu açısından birbirinden ayırmanın mümkün olabileceğini göstermektedir. Elimizdeki veriler şu anda bu konuda kesin bir yargıya vermek için yeterli değildir. Ancak bundan sonraki çalışmalarda elde edilecek sonuçların bu önerimiz

desteklemesi halinde UOB profillerinin kentler bazında izleyici parametreler olarak kullanılması mümkün olabilecektir.

3.2.3. UOB oranları

Bazı UOB konsantrasyonlarının birbirlerine oranı, UOB'lerin kaynakları ve organik bileşiklerin atmosferde kaldıkları süreler hakkında bilgi verebilmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan UOB oranları Toluen/benzen konsantrasyon oranı (T/B oranı) ve m,p-ksilen/etilbenzen konsantrasyon oranı (mpX/EB oranı) dır.

Daha önceki bölümlerde ifade edildiği gibi, her ikisi de BTX grubunda olan benzen ve toluen farklı kaynaklardan atmosfere salınabilmektedir. Benzenin atmosferdeki en önemli kaynağı benzinli araç emisyonlarıdır. Benzen araçlar dışındaki kaynaklardan önemli boyutlarda atmosfer atılmaz. Bu nedenle de diğer bazı BTX bileşikleri ile birlikte araç emisyonlarının iyi bir izleyicisidir. Toluen için aynı şey söylenemez. Her ne kadar yolda sereden araçlar toluen için de önemli bir kaynak olsa da, toluenin araçlar dışında kaynakları da bulunmaktadır. Toluen, endüstrilerden atmosfere önemli miktarlarda salınmaktadır. Ancak Ankara'da endüstri etkisinden pek bahsedilemez. Toluenin bütün kentlerde etkisini gösterebilen önemli bir kaynağı da evaporatif emisyonlardır. Boyalardan, matbaalardaki mürekkep uygulamalarından atmosfere toluen salınmaktadır. Boyalı yüzeylerden buharlaşma sıcaklık ile değişeceğinden, toluen konsantrasyonu buna bağlı mevsimsel değişimler de göstermektedir.

Ankara'da araç emisyonlarını yansıtan değişik kaynaklardaki benzen ve toluen konsantrasyonları Kuntasal (2005) tarafından ölçülmüş ve bu kaynaklardaki T/B oranları hesaplanmıştır. Kuntasal (2005) çalışmasından elde edilen sonuçlar Tablo 18'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, benzin istasyonu, benzinin kendisi, Akay tüneli ve bir yer altı garajında yapılan ölçümlerden elde edilen T/B oranı 2.0 dolayındadır (rakamlar 1.9 ile 2.2 gibi dar bir aralıkta yer almıştır). Kuntasal tarafından Ankara'da ölçülen T/B oranları, dünyanın başka yerlerinde ölçülen T/B oranlarıyla tam bir uyum

Tablo 18. Kaynaklarda ölçülmüş olan T/B ve mpX/E oranları (veriler Kuntasal, 2005'den alınmıştır)

	Benzin istasyonu ug/m3	Benzin wt%	Tünel wt%	Yeraltı Garajı ug/m3
Benzene	27,52	3,16	6,06	4,73
Toluene	52,28	6,63	14,04	10,59
Ethylbenzene	11,47	2,47	3,71	2,09
m,p-Ksilen	43,11	8,18	13,92	9,29
Toluen/Benzen oranı	1,9	2,1	2,3	2,2
m,p-ksilen/etilbenzen oranı	3,8	3,3	3,8	4,4

göstermektedir. Başka çalışmalarda da T/B oranının trafiğin dominant etkisi altındaki yerlerde (yol kenarları, tüneller vb.) 2.0 dolayında olduğu, ancak trafik dışı katkıların da belirgin olmasıyla bu oranın arttığı gösterilmiştir (Sweet ve Vermette, 1992; Scheff ve Wadden, 1993).

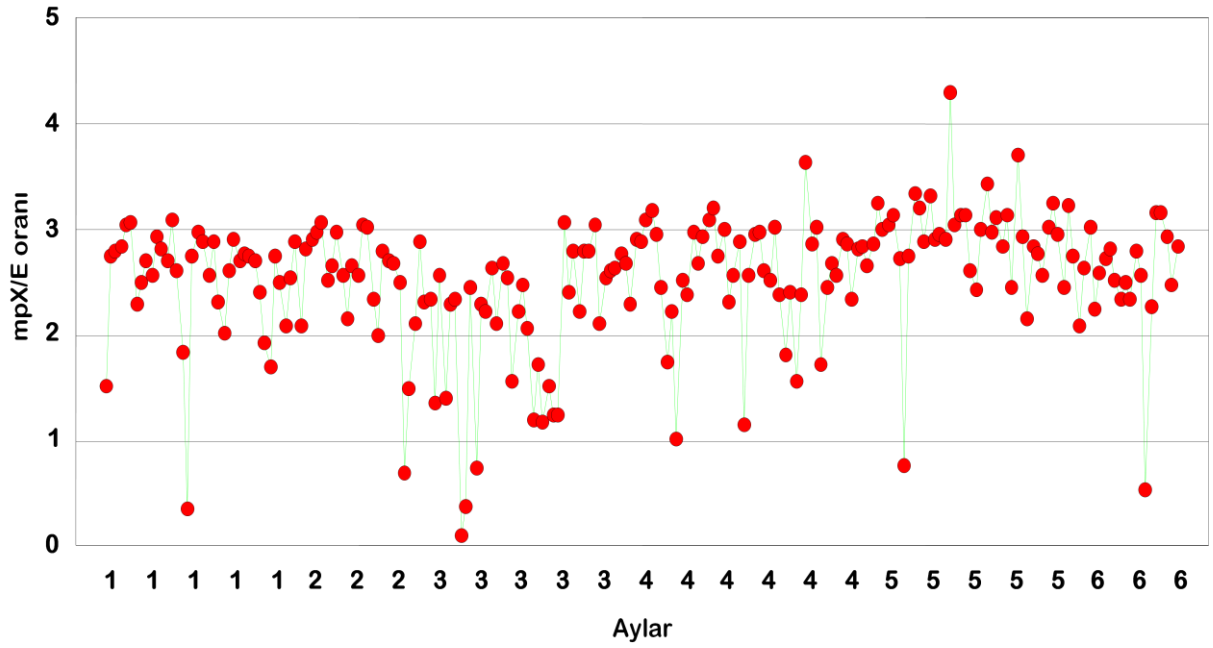
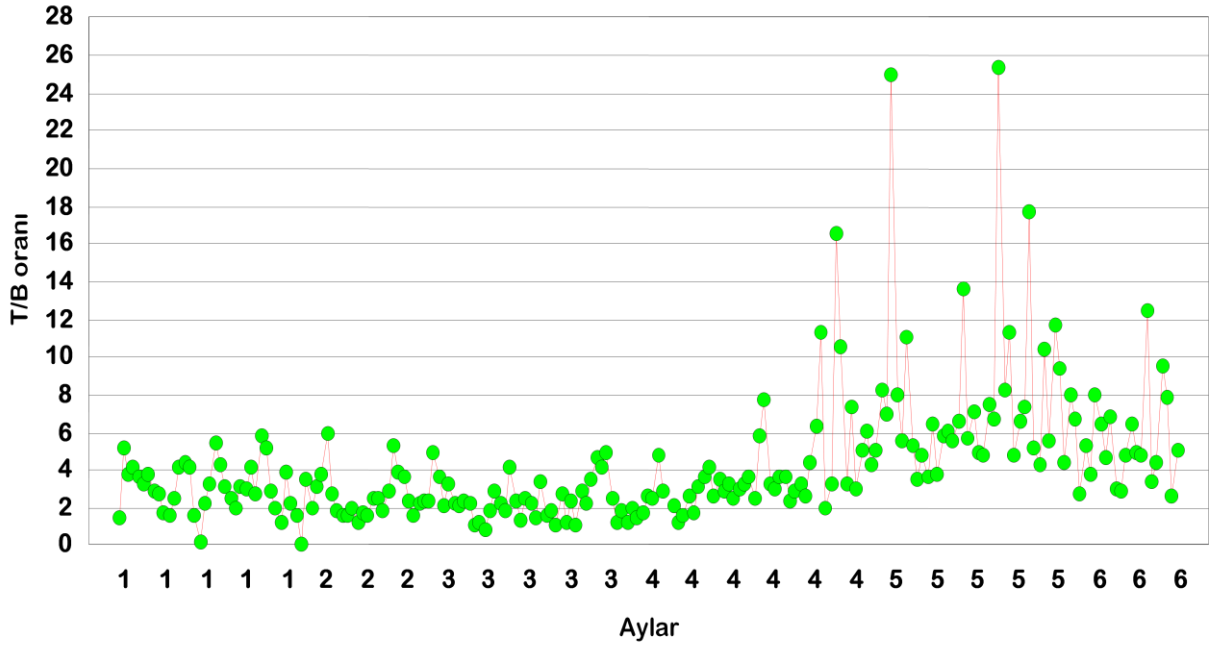
Bu çalışmada ölçülen benzen ve toluen verilerinin kullanılmasıyla elde edilen T/B oranının çalışma boyunca ne şekilde değiştiği Şekil 38'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi kış boyunca 2.0 dolayında olan T/B oranı havaların ısınmasıyla ilkbaharda artmaya başlamaktadır.

Bütün yıl, yaz ve kış mevsimleri ortalama değerleri Tablo 19'da gösterilmiştir. Ankara'da örnekleme süresince elde edilen ortalama T/B oranı 4.3 ± 3.4 olmuştur. Bu değer ODTÜ'de ölçülen UOB konsantrasyonlarını belirleyen tek emisyon kaynağının araçlar olmadığını, başka kaynakların da konsantrasyonları etkilediğini göstermektedir. Kış ve yaz mevsimleri için ayrı, ayrı hesaplanan T/B oranları bu farklı kaynağın ne olduğu konusunda ip uçları vermiştir. Tablo 19'da T/B oranının yaz mevsiminde 5.8 ± 4.1 , kış mevsiminde ise 2.7 ± 1.2 olduğu görülmektedir. Bu rakamlar kış mevsiminde UOB'lerin Ankara'daki UOB konsantrasyonlarının büyük ölçüde araç emisyonları tarafından belirlendiğini, bun karşılık yaz mevsiminde havaların ısınmasıyla buharlaşma sonucu atmosfere salınan UOB'lerin de önemli hale geldiğini göstermektedir.

Yaygınlıkla kullanılan diğer bir BTX oranı m,p-ksilen/etilbenzen (mpX/EB) oranıdır. Gerek etilbenzen ve gerekse m,p-ksilen bileşiklerinin atmosferdeki en önemli kaynakları araç emisyonları olduğundan, bu oranı T/B oranında olduğu gibi, bir yerdeki UOB konsantrasyonlarına trafik dışında kaynaklarının olup olmadığını anlamak amacıyla kullanmak pek mümkün değildir. Ama mpX/EB oranı bir yeri etkileyen hava kütlelerinin yaşını belirlemekte yararlı olmaktadır. M,p-ksilen'in atmosferde kaldığı süre 3 saattir (Atkinson, 1990; Nelson and Quigley, 1983). Buna karşılık etilbenzen'in havada kalabildiği süre ise 8 saattir. Dolayısı ile, taze araç emisyonlarındaki mpX/EB oranı bilinirse, herhangi bir yeri

Tablo 19. Toluen/benzen ve m,p-ksilen/etilbenzen oranlarının değişik zaman paeryotlarındaki ortalama ve medyan değerleri

	T/B ratio		mpX/E ratio	
	Mean \pm σ	Median	Mean \pm σ	Median
All	4,3 \pm 3,4	4,3	2,5 \pm 0,6	2,7
Summer	5,8 \pm 4,1	4,8	2,7 \pm 0,5	2,8
Winter	2,7 \pm 1,2	2,4	2,4 \pm 0,6	2,6



Şekil 38. toluen/benzen ve mp-Ksilen/etilbenzen oranlarının örnekleme süresince değişimi

etkileyen UOB kaynaklarının ne kadar uzakta olduğu hakkında bir fikir edinmek m¼mk¼n olabilir.

Taze araç emisyonlarındaki mpX/EB oranları Kuntasal (2005) tarafından Ankara'daki değişik kaynaklarda ölç¼lm¼ş ve sonuçlar T/B oranı ile birlikte Tablo 18'de verilmiştir. Tablodan da gör¼lebileceđi gibi, Ankara'da taze araç emisyonlarındaki mpX/EB oranları 3.3 ile 4.4 gibi oldukça dar bir aralıkta değişmektedir. Bu değerler, literat¼rde taze araç emisyonları için verilen mpX/EB oranları ile uyumludur (Tseng ve diğerleri, 2009). Dolayısı ile hesaplanan <4.0 mpX/EB oranları ölç¼mlerin kaynaktan uzakta yapıldığını göstermektedir. Bu oran kaynaktan uzaklaştıkça d¼şecektir.

Bu çalışmada ölç¼len mpX/EB oranları da Şekil 38'de gör¼lmektedir. Şekilden de gör¼lebileceđi gibi, mpX/EB oranı, 3.0 dolayında olup, T/B oranının aksine çalışma boyunca önemli bir değişim göstermemiştir. Mevsimsel ortalama değerler, yine T/B oranı ile birlikte Tablo 19'da verilmiş. Çalışma dönemi boyunca toplanan b¼t¼n verilerden elde edilen ortalama mpX/EB oranı 2.5 ± 0.6 , yaz ve kış mevsimlerinde ölç¼len mpX/EB oranları ise, sırasıyla 2.7 ± 0.5 ve 2.4 ± 0.6 olarak gerçekleşmiştir. Bu oranlar taze araç emisyonlarında Kuntasal (2005) tarafından ölç¼len mpX/EB oranından küükt¼r ve ODT¼'ndeki örnekleme noktasında ölç¼len UOB'lerin en azından bir bölümünün üniversitedeki yollardan başka uzaktaki UOB kaynaklarından taşındığını göstermektedir. Kuntasal (2005) de Şehirde ve üniversitede yaptığı ölç¼mleri karşılaştırarak benzer bir Şekilde, üniversitede ölç¼len UOB'lerin bir bölümünün üniversite dışından buraya taşındığı sonucuna varmıştır. Üniversitenin çok yoğun bir trafiğe maruz olmamasının, nüfusun da, özellikle yaz aylarında (öğrencilerin tatile gitmesiyle), çok azalıyor olmasının bu sonucun oluşmasında önemli bir yeri bulunmaktadır.

3.2.4. Ankara'da uçucu organik bileşiklere katkıda bulunan kaynakların “reseptör modellemesi tekniği kullanılarak belirlenmesi

3.2.4.1 Reseptör modellemesi

Kaynak emisyonları ve çevre izleme verilerini kullanarak kaynak katkılarını değerlendirmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kaynak bazlı yaklaşımlar diğeri ise reseptör (alıcı ortam) bazlı yaklaşımlardır. Kaynağı baz alan yaklaşımlar, nümerik modelleme olarak tanımladığımız (veya sadece modelleme olarak bilinen) teknikleri içermektedir. Bu yaklaşımda yakılan yakıt miktarı, baca yükseklikleri gibi kaynaklarla ilgili verilerden hareketle kirleticilerin atmosferdeki dağılımı hesaplanarak belirli noktalarda oluşacak kirletici konsantrasyonları bulunmaktadır. Bu tür kaynağa dayalı teknikler nispeten kolay ve hızlı olmaları, istenen sıklıkla tekrar edilebilmeleri, çok fazla kalifiye eleman gerektirmemeleri ve ucuz olmaları gibi nedenlerle çok sık kullanılmaktadır. Kaynak bazlı yaklaşımlardaki tek dezavantaj, elde edilen sonuçlardaki belirsizliklerin fazla olmasıdır. Atmosfer çok karmaşık bir ortam olduğundan, böyle bir ortamdaki taşınım olayını nümerik hale getirmek pek kolay bir işlem değildir.

Reseptör bazlı model yaklaşımlarda ise, ki bunlar genel olarak “reseptör modellemesi” (receptor modeling) olarak bilinmektedir, bir veya daha fazla reseptörde yapılan ölçümlere amaca uyan istatistik tekniklerin uygulanması ile kaynakların ve kaynak katkı paylarının bulunması hedeflenmektedir. Reseptör modellemesinin de kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Reseptör modellemesi uygulamalarında, her şeyden önce uzun süreli bir ölçüm programı gerekmektedir ki bu pahalı, yetişmiş insan gücü gerektiren bir iştir. Bu tür reseptör bazlı yaklaşımların en önemli avantajı ise doğru bir şekilde yapıldığında sonuçlardaki belirsizliklerin %5'lere kadar düşebilmesidir (Gordon 1980; Ölmez vd., 1994; Watson vd., 2002).

Kimyasal kütle dengesi (CMB), faktör analizi (FA), temel bileşen analizi (PCA) ve çoklu lineer regresyon analizi (MLR), potansiyel kaynak katkı fonksiyonu

(PSCF) ve pozitif matris faktörlemesi (PMF) çevre kirliliği çalışmalarında, kirlenici kaynağını bulmaya yönelik olarak geliştirilen reseptör bazlı matematik modellerden en çok kullanılanlarıdır (Gordon, 1980; Miller vd., 2002).

3.2.2.2. Positif matris faktörizasyonu (PMF)

Pozitif Matris faktörlemesi (PMF); çok değişkenli varyans analizine dayalı reseptör modellemesi tekniklerine alternatif olarak son 10 yıl içerisinde geliştirilmiş bir istatistik yöntemidir. PMF faktör analiz problemlerinin en küçük kareler yöntemiyle çözümü için yeni bir tür faktör analiz metodu olarak düşünülmüştür. Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis-PCA) gibi birçok konvansiyonel faktör analiz metodunun aksine PMF sadece pozitif değerlerden oluşan faktörler üretmektedir. Bu da oluşan faktörlerin anlaşılabilmesini kolaylaştırmaktadır

PMF uygulamalarında yapılanın, kabaca,

$$X = GF + E$$

şeklinde ifade edilen matris eşitliğini "least-square" yaklaşımı ile çözülmesi olduğu söylenebilir.

Bu eşitlikte, X ("n" örnek sayısı x "m" parametreden oluşan) veri matrisini, F (p x m elemandan oluşan) kaynak kompozisyonu matrisini, G (n x p elemandan oluşan) kaynak katkısının zaman içerisindeki değişimini gösteren bir matrisi ve E ise artıkların (residuals) oluşturduğu matrisi göstermektedir.

F (p x m) matrisinin satır sayısı ve G (n x p) matrisinin sütun sayısı faktör (kaynak) sayısını (p) vermektedir. F deki her satır bir kaynak profilini, G deki her bir sütun ise örneklemeler sırasında o faktörün temsil ettiği kaynağın her bir örneğe etki derecesini temsil etmektedir. G'nin boyutsuz bir matris olmasına karşılık F matris elemanları X matrisindeki verilerle aynı konsantrasyon birimindedir. Artıkların oluşturduğu bir matrix olan E; her parametre için her bir örnekte ölçülen ve

modellenen konsantrasyonlara arasındaki farkların oluşturduğu bir matristir. E matrisinin elemanları (e_{ij}) aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$e_{ij} = x_{ij} - y_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$$

$$(i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m; k = 1, \dots, p)$$

Böylece PMF analizinin Q değerinin minimizasyonu olarak tanımlanabilir. Q değeri;

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2$$

$f_{kj} \geq 0$, $g_{ik} \geq 0$ ve s_{ij} x_{ij} için hata tahminidir. G ve F matrislerinin bir ardışık yaklaştırma adımı ayarlanmasıyla PMF'in algoritmasından elde edilir. Bu ardışık yaklaştırma sürecine uyum noktasına kadar devam edilir. Uygulanabilecek seed değerleri herhangi bir pozitif tamsayı olabilmektedir.

PMF her parametrenin, her ölçümü için hesaplanan standart sapma değerlerini kullanarak her veri noktasına özgün hata tahminlerinde bulunur. PMF'in bu özelliği sayesinde ölçülememiş ya da tayin sınırının altında kalmış olan değerlerde modellemeye dahil edilebilmektedir.

PMF uygulamalarında herhangi bir parametrenin bulunana faktörlerin sayısına ve kompozisyonuna katkısı, o parametrenin belirsizliğine bağlıdır. Belirsizliği yüksek parametrelerin model oluşturmaya katkısı az olurken, belirsizliği düşük parametrelerin PMF çözümüne katkıları yüksektir. Bu güne kadar yürütülen PMF uygulamalarında belirsizlik hesapları için değişik modeller kullanılmıştır. Bu çalışmada Liu vd. (2003) tarafından geliştirilen bir yaklaşım kullanılmıştır.

Bu çalışmada, tayin sınırının (LOD) altındaki değerler yerine, o parametre için hesaplanmış olan tayin sınır değerinin yarısı kullanılmıştır. Herhangi bir nedenle ölçülmemiş değerlerin yerine ise o parametrenin geometrik ortalama değeri

yazılmıştır. Her iki halde de gerek LOD/2 değerlere ve gerekse geometrik ortalama değerlere karşı gelen belirsizlik değerleri çok yüksek tutularak veri setindeki bu doldurulmuş değerlerin model çözümüne etkide bulunmaması sağlanmıştır. Ölçülmemiş değerler yerine konulan geometrik ortalama değerlere karşı gelen belirsizlik değerleri geometrik ortalamanın dört katı, DOL/2 olarak veri setine doldurulmuş olan değerlere karşı gelen belirsizlik değerleri ise 5/6 DOL olarak dosyaya girilmiştir. Normal olarak ölçülen değerlerin belirsizlikleri biliniyor ise (enstrümantal nötron aktivasyon analizi, XRF gibi bazı tekniklerde her örnekteki her elementin belirsizliği bilinmektedir) bilinen belirsizlik değeri kullanılmakta, eğer belirsizlik bilinmiyorsa, bu taktirde ölçülen konsantrasyon değerinin %5'i ile LOD değeri toplanarak o UOB'ün, o örnekteki belirsizliği bulunmaktadır. Bu çalışmada her UOB'ün her örnekteki belirsizliği ayrı, ayrı bilinmediğinden, yukarıda anlatılan yaklaşım uygulanmıştır.

PMF uygulamalarında, faktör analizinin aksine yazılım size kaç faktörü tutmanız ve geri kalanları kullanmamanız gerektiğini söylemez, dolayısı ile faktör sayısını belirlemek, faktör analizine nazaran biraz daha zordur ve deneyim gerektirir.

PMF uygulamasının başarılı olması ve kaç faktörün tutulması gerektiği konularında yapılan bazı standart uygulamalar mevcuttur. Her şeyden önce, PMF de hedef teorik Q değeri ile model sonucu elde edilen Q değerini birbirine en yakın hale getirmektir.

Q, aşağıdaki eşitlikle verilen bir "goodness of the fit" parametresidir. Teorik Q, veri setindeki toplam veri sayısına eşittir, model sonucu oluşan Q değerini mümkün olduğunca bu teorik Q değerine yakın olması gerekir. Model ile elde edilen Q değerini değiştirecek bazı parametreler mevcuttur, bunlar "F-peak ", " α ", "scaled residuals" gibi parametrelerdir. Bu parametreleri değiştirerek Q_{model} i, Q_{teorik} 'e mümkün olduğunca yaklaştırmak gerekir. Tabii bu parametreler değiştirildikçe, faktör kompozisyonları da değişecektir. Q_{model} değerini en büyük adımlarla arttırıp azaltan faktör sayısıdır. Dolayısı ile PMF uygulamalarında yapılan, önce faktör sayısı ile oynayarak Q_{model} 'i mümkün olduğunca Q_{teorik} 'e yaklaştırmak, ondan sonra da yukarıda belirtilen

parametreler ile ince ayar yapmaktır. PMF'de önemli koşullardan birisi de faktörlerin mantıklı ve anlaşılabilir olmasıdır.

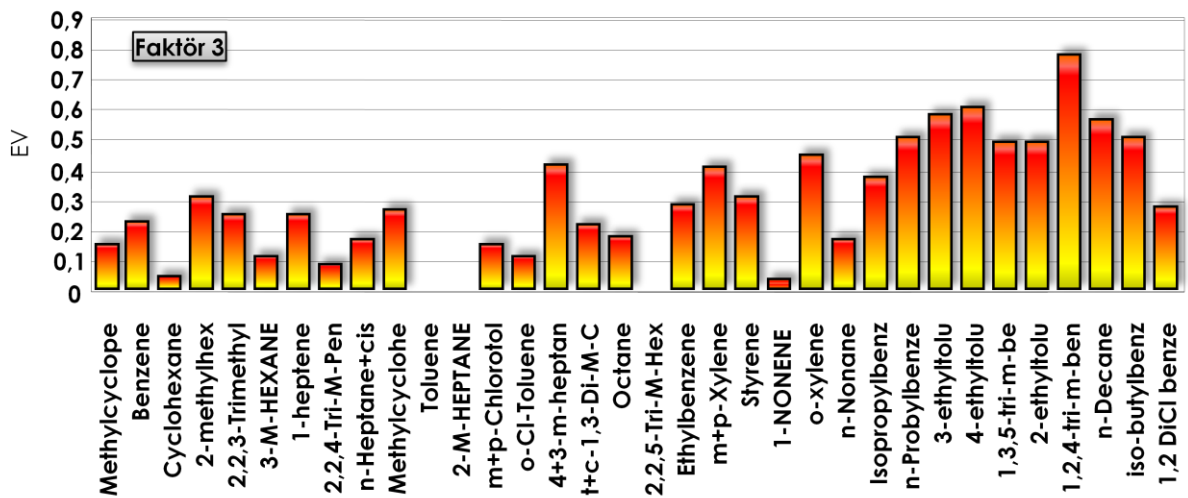
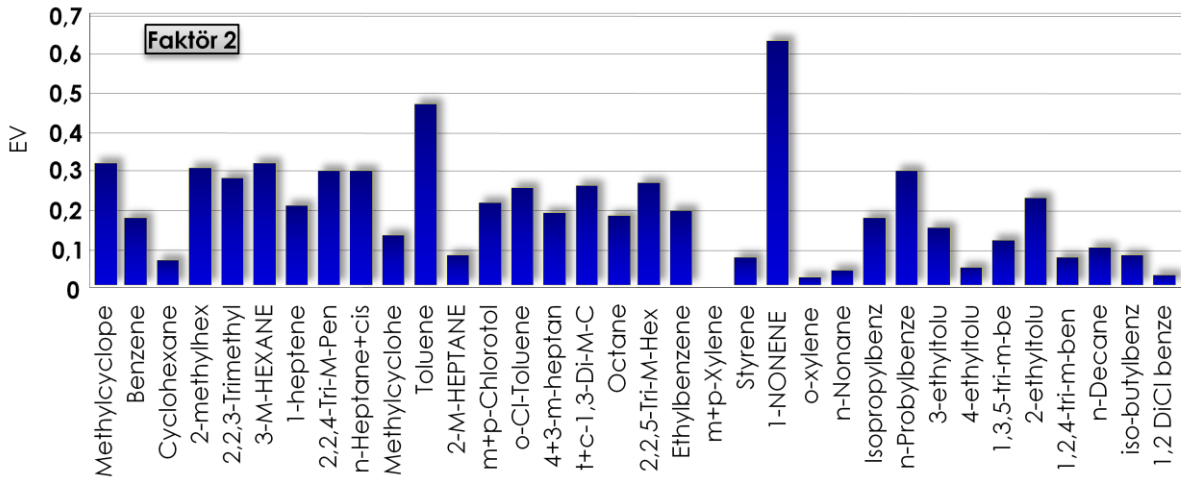
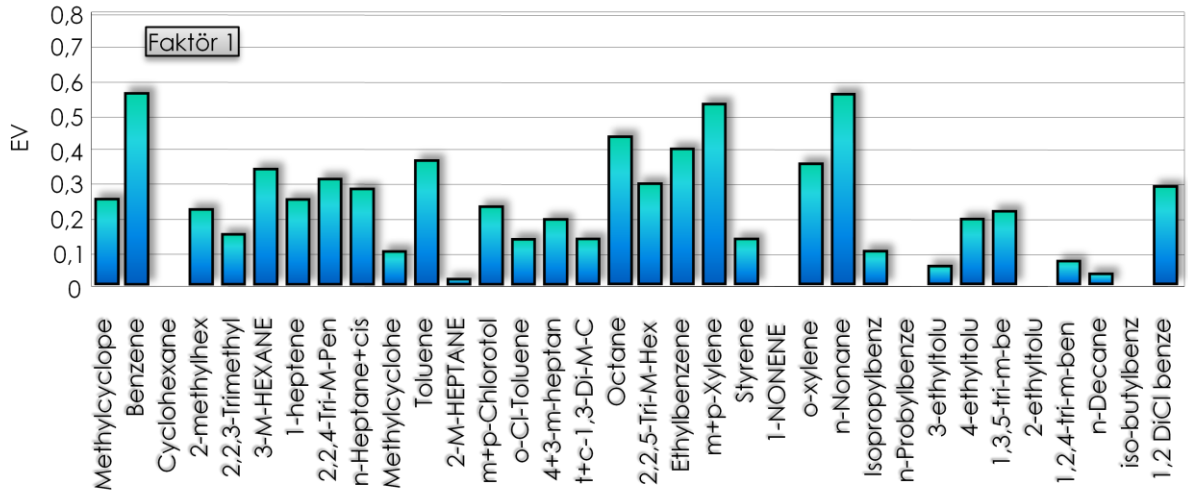
Bu bölümde biraz anlatılan PMF tekniğinin, daha önce aynı amaçla kullanılan Faktör analizi gibi çok değişkenli varyans analizi yöntemlerine karşı bazı avantajları vardır. Her şeyden önce PMF kantitatif bir tekniktir. PMF sonunda her kaynağın, her parametreye her örnekte ne kadar katkıda bulunduğu hesaplanabilmektedir. Faktör analizinde bunun tek bir adımda yapılması mümkün değildir. PMF'in en önemli avantajı, boşluklar içeren veri setleri ile de çalışabilmesidir. Faktör analizinde bu mümkün değildir.

3.2.4.3. PMF yönteminin bu çalışmada elde edilen verilere uygulanması

Buraya kadar tartışılan bölümlerin bazılarında ODTÜ, çevre mühendisliği bölümünde ölçülen UOB konsantrasyonlarının hangi kaynaklardan etkilendiği, veya hangi kaynaklar tarafından belirlendiği yönünde bazı değerlendirmeler yapılmıştır. Ancak değerlendirmelerin hepsi kalitatifdir. Bu değerlendirmelerde araç emisyonlarının ölçülen UOB konsantrasyonlarının bir kaynağı olabileceği ifade edilmiş, ancak araç emisyonlarının ne kadar katkıda bulunduğu konusuna değinilmemiştir. PMF sonuçlarının değerlendirilmesi ile bu boşluk doldurulacak ve kirleticilerin ne kadarının hangi kaynaktan geldiği söylenebilecektir.

PMF tekniği, bu çalışmada aktif örnekleme ile oluşturulan veri setine uygulanmıştır. Faktör sayıları önceki bölümde kısaca anlatılan yöntemlerle belirlenmiş ve Q_{model} , faktör sayısı ile ve F-peak, alpha, scaled residuals gibi parametrelerle oynanarak Q_{teorik} 'e mümkün olduğunca yaklaştırılmaya çalışılmıştır. Teorik Q değeri 4556 dir. PMF sonunda buna en yakın olarak ulaşılan değer 6112 olmuştur. Literatürdeki PMF uygulamalarında elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında bu farkın kabul edilebilir olduğu görölmektedir. Kullanılan "F-peak" değeri 0.6, "seed" değeri 6, "alpha" değeri ise 4.0 olarak kullanılmıştır.

Bu şekilde edilen 3 faktörün profili Şekil 39'da görülmektedir. Şekil 39'da Y eksenini her parametrenin veri setindeki varyansının ne kadarının açıklandığını göstermektedir (explained variance – EV -). Bu daha ziyade faktör analizinin bir çıktısıdır. Özel olarak oluşturulmadıkça EV bir PMF çıktısı değildir. PMF'de EV yerine faktörlerdeki UOB konsantrasyonları (F-loading) verilmektedir. PMF grubumuzda uzun zamandır kullanılmaktadır. Deneyimimiz EV'ın F-loading

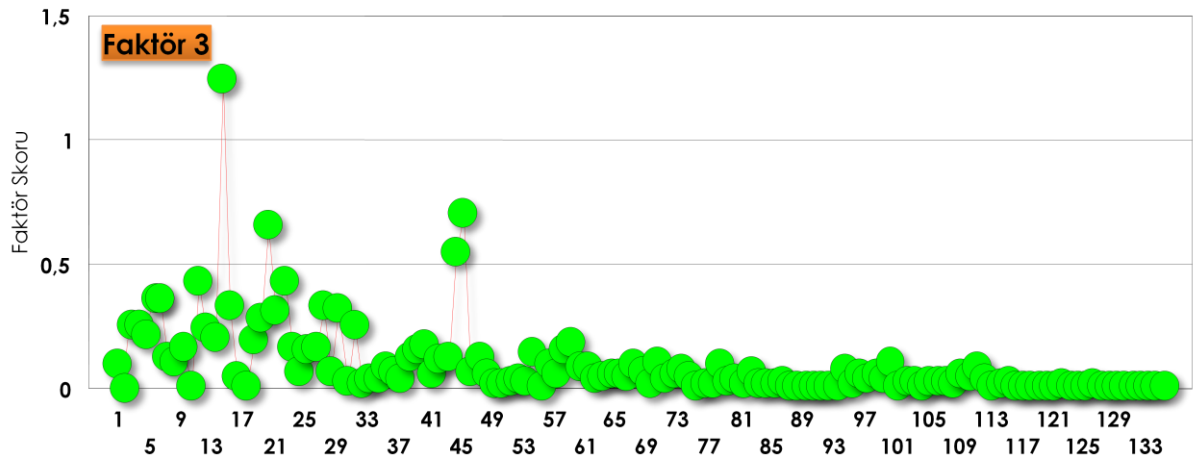
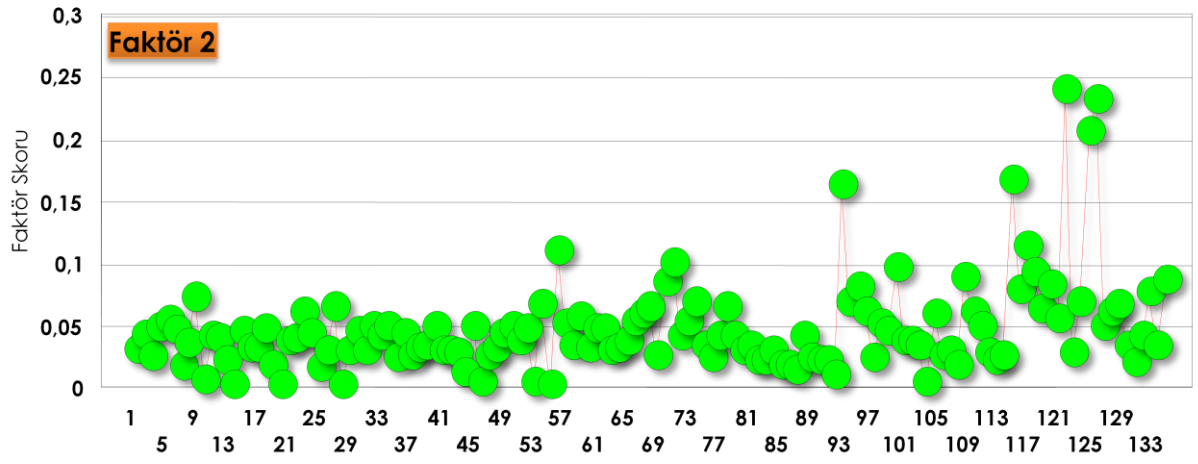
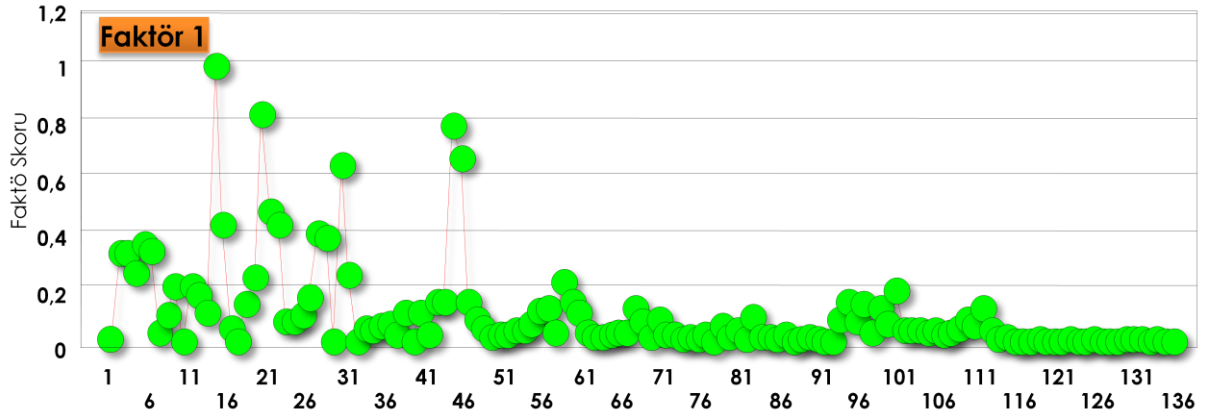


Şekil 39. Ankara da UOB konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynak profilleri

değerlerinden daha yararlı olduğu şeklindedir. Çünkü UOB'lerin konsantrasyonu diğerlerinden oldukça yüksektir. Örneğin toluene böyle bir UOB'dir. Bunun sonucu olarak F-loadingler çizildiği zaman toluen her faktörde çok yüksek olmaktadır. Ancak bu her faktör tarafından temsil edilen kaynakların hepsinin önemli toluen kaynakları olduğu anlamına gelmemektedir. Oysa EV çizildiğinde sadece birinci ve ikinci faktörlerin (özellikle ikinci faktörün) önemli bir toluen kaynağını temsil ettiği kolayca görülmektedir. Bu nedenle, biz bu çalışmada (ve diğer çalışmalarımızda) "F-loading" yerine EV grafikleri hazırlanmıştır. Bu şekilde hibrit bir yaklaşım ile hem FA in faktörleri tanımlamaktaki gücü kullanılmış, hem de PMF'in avantajlarından vazgeçilmemiştir.

Şekil 39'daki faktör profillerine bakıldığında birinci faktörün hafif hidrokarbonların ağırlıkta olduğu bir faktör olduğu görülmektedir. Hafif UOB'lerin varyanslarının daha büyük bir bölümü birinci faktör tarafından açıklanmaktadır. Bu tipik bir benzin motorlu araç emisyonlarından oluşan kaynağın profilidir. Çok iyi hafif araç göstergesi oldukları bilinen benzen ve diğer BTX bileşiklerinin varyanslarının en önemli bölümlerinin Faktör 1 tarafından açıklanıyor olması da bu faktörün benzin motorlu araçları temsil ettiğini teyid etmektedir. Her faktörün her örnekteki ağırlığını gösteren ve "G-score" olarak bilinen PMF çıktıları Şekil 40'da her üç faktör için ayrı grafikler haline getirilmiştir. Faktör 1 skorlarının zaman içerisindeki değişimine bakıldığında (Şekil 40a) , skorların kış mevsiminde yüksek yaz mevsiminde ise düşük olduğu görülmektedir. Hatırlanırsa, daha önceki bölümlerde UOB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri tartışılırken araç kaynaklı oldukları bilinen UOB'lerin konsantrasyonlarının da kış mevsiminde, yaza nazaran daha yüksek olduğu gösterilmişti. Bu da Faktör 1'in benzinli hafif araçların emisyonlarını temsil ettiğini teyit etmektedir.

Faktör 2, hem ağır hem de hafif hidrokarbonlardan oluşan bir kaynağı temsil etmektedir. Bu faktörün toluen ve 1-nonane varyanslarının çok büyük bir bölümünü açıkladığı görülmektedir. Gerek toluen, gerek nonane ve gerekse



Şekil 40. PMF'den elde edilen G-skor değerlerinin zaman içerisindeki değişimi

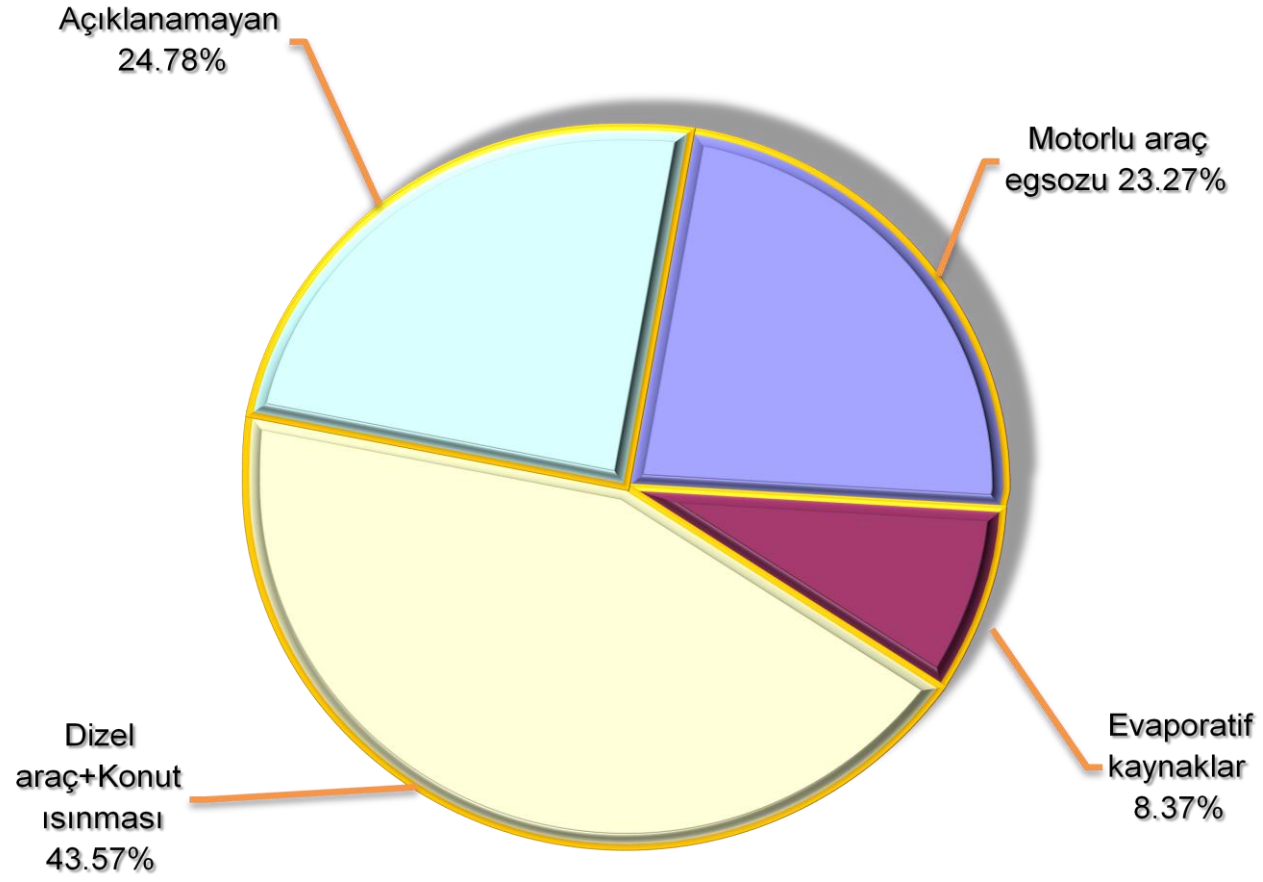
varyanslarının önemli bölümleri bu faktör tarafından açıklanan Methylcyclopentane, 2,2,3-trimethylbutane, 3-m-hexane, 2,2,4-tri-m-pentane, n-Heptane+cis-3-Heptene gibi UOB'lerin, daha önce konsantrasyonların zaman içerisindeki değişimi tartışılırken Evaporatif emisyonlardan kaynaklandıkları öngörülen grupta yer almaları, bu faktörün Ankara'daki buharlaşma sonucu atmosfere atılan UOB'leri gösterdiğini teyit etmektedir. Faktör 2 skorların zaman içerisindeki değişimi Şekil 40b'de görülmektedir. Faktör 2 skorları kış mevsiminde düşük, yaz mevsiminde de yüksektir. Daha önceki bölümlerde tartışıldığı gibi, böyle bir mevsimsel değişim Evaporatif emisyonların en güzel göstergesidir. Daha önceki bölümlerde önemle üzerinde durulduğu gibi, herhangi bir UOB'nin yaz ve kış emisyonları birbirinin aynı bile olsa, o UOB'nin kış mevsimi konsantrasyonu meteorolojik koşullardan dolayı daha yüksek olacaktır. UOB'lerin yaz mevsimi konsantrasyonlarının daha yüksek olabilmesi için mutlaka sadece yazın etkin olan bir olması gerekir. Evaporatif emisyonlar böyle bir kaynaktır. Dolayısı ile Faktör 2 buharlaşma sonucu atmosfer salınan hidrokarbonları temsil etmektedir.

Üçüncü faktör daha çok ağır hidrokarbonların varyanslarının önemli bölümlerini açıklamaktadır. Bu tipik olarak ağır vasıta emisyonlarının özelliğidir. Bazan asfalt uygulamaları gibi, bazı endüstriyel emisyonların da ağır hidrokarbonlardan oluştuğu bilinmekle birlikte bunlar bu çalışmada önemli kaynaklar değildir. Ankara'da ve ODTÜ çevresinde bu derece önemli bir endüstri tesisi mevcut değildir. Bu çalışma süresince Üniversitede bir asfaltlama çalışması da yapılmamıştır. Dolayısı ile Faktör 3 için en olası kaynak dizel araç emisyonlarıdır. Faktör 3 skorlarının zaman içerisindeki değişimi Şekil 40c'de gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi üçüncü faktörün etkinliği kış aylarında yüksek olup, yaz aylarına doğru gidildikçe azalmaktadır. Bu da, daha önce de belirtildiği gibi araç emisyonlarından beklenen bir zamansal seçişimdir.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, yapılan PMF çalışmasında ölçülen UOB konsantrasyonlarının üç farklı kaynak tarafından belirlendiği anlaşılmıştır.

Bunlar benzinli araç emisyonları, dizel araç emisyonları ve boya, mürekkep gibi yüzeylerden buharlaşma sonucu oluşan emisyonlardır. Bu kaynaklardan dizel ve benzinli araç emisyonları UOB konsantrasyonlarını özellikle kış aylarında etkilemekte, Evaporatif emisyonlar ise daha çok yaz aylarında önem kazanmaktadır.

Bu üç kaynaktan er birisinin ölçülen toplam UOB kütlesine katkısı ise Şekil 41'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, Ankara'da UOB konsantrasyonlarına en önemli katkıyı yapan kaynak dizel motorlu araçlardır. Bu emisyonların toplam UOB konsantrasyonlarına katkısı %44 dolayındadır. Benzinli araçların UOB konsantrasyonlarının katkısı %24 dolayında, Evaporatif emisyonların katkısı ise %8 mertebesindedir. UOB konsantrasyonlarındaki varyansın %25 kadarı da bu çalışmada açıklanamamıştır.



Şekil 41. Ankara da UOB konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynakların katkı payları

SONUÇLAR

Dünya üzerinde hava kirliliğini izlemeye yönelik faaliyetler 1950'li yıllarda başlamış ve halen sürmektedir. Zaman içerisinde hava kirliliğini izleme faaliyetleri çok çeşitli aşamalardan geçmiş, ölçülen parametreler, ölçüm sıklıkları, ölçüm teknolojileri ve bunlar gibi diğer parametreler değişmiş ve değişmektedir. Bu süreç içerisinde farklı kirlilik türleri kent ve endüstri bölgelerini tehdit etmiş ama zamanla çözümleri bulunmuş önemlerini yitirmiştir. İzleme faaliyetler bu değişimlere adapte olmuş ama hiçbir zaman önemini kaybetmemiştir ve kısa bir sürede de önemini kaybedeceğe benzememektedir.

Son on yıl içerisinde kent atmosferlerinde ozon ve diğer foto kimyasal kirleticilerin düzeylerinin artması ile trafik kökenli hidrokarbonlar da mevcut izleme programlarına dahil edilmişlerdir. Ölçümü daha kolay olduğu için önce toplam hidrokarbon miktarı izlenmeye başlanmış, daha sonra her hidrokarbonun ozon oluşumuna etkisi aynı olmadığından, UOB'lerin ayrı, ayrı ölçülmesi yaklaşımı belirlenmiştir.

Hava kirliliği izleme çalışmalarında son gelişmelerden bir tanesi de kirleticilerin mekansal dağılımlarının belirlenmesi olmuştur. Sürekli izleme istasyonları oldukça pahalı yatırımlardır, bu nedenle bir bölgeye yüzlercesini kurarak kirleticilerin mekansal dağılımlarını kısa aralıklarla belirlemek sürdürülebilir bir uygulama olmamaktadır. Son yıllarda pasif örnekleyicilerin geliştirilmesi kirleticilerin mekansal dağılımlarının da izlenebilmesini olası kılmıştır.

Pasif örnekleyiciler pompa vs gibi pahalı teçhizat içermediği için oldukça ucuz olduğundan pek çok noktaya yerleştirilebilmekte ve bu şekilde bir şehirde veya bir endüstri bölgesinde kirleticiler pek çok noktada ölçülerek kirleticiler haritaları oluşturulabilmektedir. Bu tür haritalar aktif örnekleme istasyonlarının nerelere kurulması gerektiğini belirlemekte kullanılabildiği gibi, şehirde kirleticiler konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların nerelerde olduğunu bulmakta da kullanılabilmektedir.

Pasif örnekleyiciler önce NO₂, SO₂, O₃ gibi inorganik kirleticiler için geliştirilmiş, daha sonra organik kirleticiler için de pasif örnekleme yapılmaya başlanmıştır. Pasif örnekleme çalışmasını kendi laboratuvarlarımızda yapılması ekonomik olarak, dışarıda bu işi yapan şirketlere yaptırmakla karşılaştırıldığında çok ucuz olmaktadır. Bu nedenle organik pasif örnekleme ve analiz sistemi laboratuvarımızda geliştirilmiştir. Ancak bu konuda alan çalışmaları yapmaya başladığımızda bazı handikapların olduğu görülmüştür. Bu handikaplardan birisi ve en önemlisi, pasif örnekleme sonucunda ölçülen UOB kütlesini konsantrasyon birimine çevrilmesidir. Kütlelerin konsantrasyonlara çevrilmesi genellikle Fick kanunu kullanılarak yapılmaktadır. Literatürde BTX bileşikleri dışında kalan UOB'ler için Fick kanununda kullanılan difüzyon sabiti bulunmamaktadır. Ayrıca, difüzyon sabitlerinin meteorolojik koşullarla nasıl değiştiği de belli değildir. Bu çalışma böyle bir gereksinimden kaynaklanmıştır.

Bu belirsizlikleri gidermek için Ankara'da ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bir istasyon kurularak yaz ve kış dönemlerini kapsayan altı ay süre ile paralel aktif ve pasif örnekleme yapılmıştır. Paralel ölçümler de istasyon noktasına bir aktif örnekleme tüpü ile 7 adet pasif örnekleme kartuşu yerleştirilmiştir. Bir hafta sonunda (bu süre bazı haftalarda tutma sabiti ile örnekleme süresi arasındaki ilişkiyi kurabilmek için kısaltılmış ve uzatılmıştır). Çalışmalar 2008 yılının ikinci yarısında başlamış ancak cihazlarda oluşan bazı problemler nedeniyle bu rapor Ocak – Haziran 2009 arasında toplanan örneklerden elde edilen veriler baz alınarak hazırlanmıştır.

Yapılan paralel ölçümler sonucunda 34 kadar UOB için tutma sabitleri hesaplanmıştır. UOB'ler için hesaplanan tutma sabitlerinin her hafta konulan yedi tüpten elde edilen sonuçların kendi içerisinde çok tutarlı olduğu ancak hesaplanan tutma sabitlerini bir haftadan diğerine farklılıklar gösterebildiği görülmüş ve bu tutma sabitlerinin pek çok parametreye bağlı olarak değişebilmesine bağlanmıştır. BTX bileşikleri için hesaplanan tutma sabitlerinin gerek literatürde verilen değerler ile ve gerekse daha önce grubumuz

tarafından Aliağa ve Bursa'da hesaplanan tutma sabitleri ile genel olarak uyumlu olduğu görülmüştür.

Çalışmada elde edilen önemli bir sonuç, UOB'ler için hesaplanan tutma sabitlerinin bir hafta dan daha uzun örnekleme süreleri için düşmesi olmuştur. Bu bulgu bir haftadan daha uzun örnekleme sürelerinin yanlış sonuçlar verebileceğini gösterdiği için önemlidir. Pratikte yapılan alan çalışmalarında pasif örnekleme sürelerinin bir aya kadar varan sürelerle alanda bırakıldığı görülmektedir. Böyle bir uygulamadan elde edilecek UOB konsantrasyonlarının doğruluğu çok şüphelidir.

Bu çalışmanın önemli hedeflerinden birisi tutma sabitleri ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkinin ortaya çıkartılmasıdır. Bu amaçla altı ay süre ile yapılan ölçümlerden elde edilen tutma sabiti değerlerine istatistik yöntemler uygulanmıştır. Ölçümlerin yapıldığı altı ay süresince birbirinden oldukça farklı meteorolojik koşullar oluşmuş olduğundan, böyle bir istatistik değerlendirme tutma sabitleri ile sıcaklık, nem ve rüzgâr hızı arasındaki ilişkinin görülmesine yeterli olmuştur.

Yapılan değerlendirmelerde tutma sabitlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı, buna karşılık nem ve rüzgâr hızı arttıkça tutma sabiti değerinin de arttığı görülmüştür. Tutma sabiti ile ilişkileri açısından UOB ler üç gruba ayrılmıştır. Birinci grupta her üç meteorolojik parametre ile de istatistik olarak anlamlı değişim gösteren UOB, ki bunların sayısı 18'dir), ikinci grupta üç meteorolojik parametre den ikisi ile ilişkiler istatistik olarak anlamlı olan UOB'ler ve üçüncü grupta da sadece sıcaklığı bağlı olarak değişen UOB'ler yer almıştır.

Daha sonra çok değişkenli lineer regresyon yöntemi kullanılarak, her UOB için tutma sabitinin bağımlı, sıcaklık, nem ve rüzgâr hızının bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı birer regresyon eşitliği oluşturulmuştur. Değişik şekilde hesaplanan tutma sabitlerinin ve Fick kanununun kullanılmasıyla elde edilen konsantrasyonların birbirinden ne kadar farklı olduğunu anlayabilmek için daha önce Aliağa (İzmir) endüstri bölgesinde yapmış olduğumuz bir pasif

örnekleme çalışmasının temmuz ayı ayağında bir tüpte ölçülen UOB kütleleri üç değişik yöntemle (regresyon denklemlerini kullanarak, bu çalışmada elde edilen ortalama tutma sabiti değerlerini kullanarak ve Fick kanununu kullanarak konsantrasyonlara dönüştürülmüştür. Değişik yöntemlerle hesaplanan konsantrasyonlar karşılaştırıldığında, regresyon ile bulunan tutma sabitinin kullanılmasıyla hesaplanan konsantrasyonların Ficks kanunu kullanılarak hesaplanan konsantrasyonlarda %70 daha yüksek, ortalama bir tutma sabiti kullanılarak hesaplanan konsantrasyonlardan ise %50 daha yüksek olduğu görülmektedir. Tabii ki değişik meteorolojik koşullarda yapılan konsantrasyon hesaplarında Fick kanunu ve ortalama tutma sabiti kullanılarak hesaplanan konsantrasyonların değişmediği, buna karşılık regresyon ile belirlenen tutma sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan konsantrasyonların ise artıp azaldığı görülmektedir. Bu sonuç yapılmış olan çalışmadan elde edilen an çarpıcı bulgudur.

Çalışmada farklı adsorbentler olan Tenax ve Kromosorb 106 nın UOB'leri tutma verimlilikleri arasında bir fark görülmemiştir. Aynı şekilde farklı UOB konsantrasyonlarında elde edilen tutma sabitleri arasında da istatistik olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır.

Çalışmada ay boyunca sürdürülmüş olan aktif örnekleme sonuçları da Ankara'daki mevcut durum açısından değerlendirilmiştir. Ankara'da ölçülen ortalama UOB konsantrasyonlarının diğer şehirlerde ölçülen değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu tamamen şehirlerin nüfusuna, trafikteki araç sayısına ve istasyonunun konumundan kaynaklanmaktadır.

UOB konsantrasyonlarının ve profilleri kullanılarak yaz kış, hafta içi – hafta sonu ve gece – gündüz karşılaştırılması yapılmıştır. UOB'lerin zamansal değişimleri açısından iki farklı grupta toplandıkları görülmüştür. Birinci grup Toluen dışındaki BTX bileşikleriyle birlikte diğer UOB'leri de içeren trafik kaynaklı UOB'lerdir. Bu grupta yer alan UOB'lerin kış konsantrasyonları yazı nazaran, hafta içi konsantrasyonları (hafta sonuna nazaran) ve gündüz konsantrasyonları (geceye nazaran) daha yüksektir. İkinci grubu oluşturan,

içlerinde toluenin de bulunduğu UOB'lerin ise yaz ve kış, hafta içi – hafta sonu ve gece – gündüz konsantrasyonları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. İkinci grupta yer alan UOB'lerin Evaporatif emisyonlardan kaynaklandığı düşünölmüştür.

Aktif örnekleme verisine uygulanan PMF ise istasyonda ölçölen UOB düzeylerine üç önemli kaynağın katkıda bulunduğunu göstermiştir. Bunlar, sırasıyla benzinli araçlar, dizel yakıtlı ağır vasıtalar ve Evaporatif emisyonlardır. UOB düzeylerine en çok katkı dizel emisyonlarından gelmektedir. Benzinli araçların katkısı %23 kadar, Evaporatif kaynakların katkısı da %8 kadardır.

Bölüm 5. REFERANSLAR

Atkinson R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmos Environ* **24A** (1990), pp. 1–41

Ballach, J., Greuter, B., Schultz, E., Jaeschke, W. (1999) Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions. *The Science of the Total Environment*, 243/244, 203-217.

Ballach, J., Greuter, U.B., Schultz, E., Jaeschke, W., 1999. Variations Of Uptake Rates in Benzene Diffusive Sampling as a Function of Ambient Conditions. *The Science of the Total Environment*, 243, 203-217

Ballesta, P., Connolly, P. Ve Cao, N., 2002. QA/QC of BTEX Analysis with Thermal Desorption Diffusive Samples, Technical Note, Institute for Environmental and Sustainability. JRC, Italy

Batterman, S., Metts, T., Kalliokoski and Barnett, E., 2002. Low-Flow Active and Passive Sampling of VOCs Using Thermal Desorption Tubes: Theory and Application at an Offset Printing Facility. *Journal of Environment Monitoring*, 4, 361-370

Begerow, J., Jermann, E., Keles, T., Ranft U., Dunemann, L. (1995) Passive sampling for volatile organic compounds (VOCs) in air at environmentally relevant concentration levels. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 351 (6), 549-554.

Brown, R.H., 1999. Environmental Use of Diffusive Samplers: Evaluation of Reliable Diffusive Uptake Rates for BTX. *Journal of Environmental Monitoring*.1, 115-116

Brown, R.H., Charlton, J., Saunders, K.J., 1981. The Development of an improved Diffusive Sampler. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 42, 865–869.

Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., Gennaro, G., Rienzo, M. (2005) Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements. *Atmospheric Environment*, 39, 1347-1355.

Buzcu-Guven, B., & Fraser, M. P. (2008). Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 42(20), 5032-5043.

Cao, X.L., Hewitt, C.N., 1993. Evaluation of Tenax-GR Adsorbent for The Passive Sampling of Volatile Organic Compounds at Low Concentrations. *Atmospheric Environment A* , 27, 1865-1872

Cardinal, A.P., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S., Galloo, J.C. (2005) Performance of the Radiello diffusive sampler for BTEX

measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*, 39, 2535-2544.

Cardinal, A.P., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S., Galloo, J.C. (2005) Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. *Talanta*, 65, 1233-1240.

Cardinala, A.P, Plaisancea, H., Locogea, N., Ramalhob, O., Kirchnerb, S., ve Gallooa, J.C., 2005, Performances of the Radiellos diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates, *Atmospheric Environment*, 39, 2535-2544

Chen, Y., Janusz, P. (2003) Time-weighted average passive sampling with a solid-phase microextraction device. *Analytical Chemistry*, 75 (9), 2004-2010.

Cheng, K., & Chang, N. -. (2009). Assessment of the impact of biogenic VOC emissions in a high ozone episode via integrated remote sensing and the CMAQ model. *Frontiers of Earth Science in China*, 3(2), 182-197.

Conley, F. L., Thomas, R. L., & Wilson, B. L. (2005). Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Harris county, Texas. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(9), 1689-1699.

Diem, J.E. (2000) Comparisons of weekday-weekend ozone: importance of biogenic volatile organic compound emissions in the semi-arid southwest USA. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3445-3451.

European Standard (EN) 13528 Ambient air quality.2002 "Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours - Requirements and test methods – Part1: General Requirements and Part 2: Specific requirements and test methods"

Gelencer, A., Kiss, G., Hlavay, J., Hafkenscheid, T.L., Peters, R.J.B., Leer, E.W.B., 1994. The Evaluation of a Tenax GR Diffusive Sampler for the Determination of Benzene and Other Volatile Aromatics in Outdoor Air. *Talanta*, 41/7, 1095-1100

Gelencser, A., Siszler, K., Hlavay, J., 1997. Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool For Characterizing The Distance From Vehicular Emission Sources. *Environmental Science and Technology*, 31, 2869-2872

Gokhale, S., Kohajda, T., & Schlink, U. (2008). Source apportionment of human personal exposure to volatile organic compounds in homes, offices and outdoors by chemical mass balance and genetic algorithm receptor models. *Science of the Total Environment*, 407(1), 122-138.

Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi S., Blake, D.R. (2007) C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processes and source apportionment. *Atmospheric Environment*, 41, 1456-1472.

Hellen, H., Hakola, H., Laurila, T., Hiltunen, V., Koskentalo, T. (2002) Aromatic HYDrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers. *The science of the Total Environment*, 298, 55-64.

Jia, C., Batterman, S. and Godwin, C., 2007, Continuous, intermittent and passive sampling of airborne VOCs, *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1220–1230.

Kim, Y.J., Platt, U. (2008) *Advanced Environmental Monitoring*. Springer, Chapter 5, Dordrecht, Netherland, 64-76.

Knobloch, T.H., Asperger, A. and Engewald, W., 1997. Volatile Organic Compounds in Urban Atmospheres: Long-term Measurements of Ambient Air Concentrations in Differently Loaded Regions of Leipzig. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 359, 189-197

Kumar, A., Viden, I. (2007) Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental Monitoring Assessment*, 131, 301-321.

Langlois, E. (2008) GABIE and Perkin Elmer Passive Sampler Performance under Fluctuating Concentration Conditions. *Annals of Occupational Hygiene*, Published online on April 28, 2008.

Latella, A., Stani, G., Cobelli, L., Junninen, H., Astorga, C., Larsen, B.R. (2005). Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal of Chromatography A*, 1071, 29-39.

Liming, Z., Yousheng, Z., Hazlett., P.D., Matherne, V. (2007). Ambient air monitoring with Auto-gas chromatography running in trigger mode. *Analytica chimica acta*, 596 (1), 156-163.

Liu, W., Hopke, P. K., Han Y., Yi S. M., Holsen T. M., Cybart S., Kozlowski K., Milligan M., Application of receptor modeling to atmospheric constituents at Potsdam and Stockton, NY *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 36, November, Pages 4997-5007 (2003)

Majumdar, D., Mukherjee, A. K., & Sen, S. (2009). Apportionment of sources to determine vehicular emission factors of BTEX in Kalkuta, India. *Water, Air, and Soil Pollution*, 201(1-4), 379-388.

Mowrer, J., Svanberg, P.A., Potter, A., Lindskog, A. (1996) Diffusive monitoring of C6-C9 hydrocarbons in urban air in Sweeden. *The Analyst*, 121, 1295-1300.

Murphy, J. G., Day, D. A., Cleary, P. A., Wooldridge, P. J., Millet, D. B., Goldstein, A. H., et al. (2007). The weekend effect within and downwind of Sacramento - part 1: Observations of ozone, nitrogen oxides, and VOC reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(20), 5327-5339.

Na, K., Kim, Y.P., Moon J.I., Moon K.C. (2004) Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere*, 55, 585-594.

Na, K., Moon, K., Kim Y.P. (2005). Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. *Atmospheric Environment*, 39, 5517-5524.

Namiesnik, J., Zabiegala, B., Wasik, A.K., Partyka M., Wasik A. (2005) Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal Bioanal Chem*, 381, 279–301.

Nelson P.F. and Quigley S.M., The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio, a technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres, *Atmos Environ* **17** (1983), pp. 659–662.

Olson, D. A., Hammond, D. M., Seila, R. L., Burke, J. M., & Norris, G. A. (2009). Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmospheric Environment* in press

Patil, S.F., Lonkar, S.T.,ü 1994. Determination of Benzene, Aniline and Nitrobenzene in Workplace Air: A Comparison of Active and Passive Sampling. *Journal of Chromatography A*, 688/1-2,189-199

Plaisance, H., Leonardis, T. and Gerboles, M., 2008 .Assessment of Uncertainty of Benzene Measurements by Radiello Diffusive Sampler. *Atmospheric Environment*, 42/10, 2555-2568

Qin, Y., Tonnesen, G.S., Wang, Z. (2004). Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, CO, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmospheric Environment*, 38(19), 3069-3087.

Ras, M.R., Borrull, F., Marce, R.M. (2009). Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(3), 347-361.

Resmi Gazete (1985) Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Sayı : 26236, 2006

Roche, A., Thevenet, R., Jacob, V., Kaluzny, P., Ferrari, C., Baussand, P., Foster, P., 1999. Performance of a Thermally Desorbable Type-Tube Diffusive Sampler for Very Low Air Concentrations Monitoring. *Atmospheric Environment*, 33, 1905-1912.

Sanchez, M., Karnae, S., & John, K. (2008). Source characterization of volatile organic compounds affecting the air quality in a coastal urban area of south Texas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 5(3), 130-138. Retrieved from

Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., Tang, X., Zhang, J., Zhong, L., et al. (2009). Ground-level ozone in the Pearl River delta and the roles of VOC and NO_x in its production. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 512-518.

Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., et al. (2008). Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 156(1), 174-183.

Srivastava, A., Joseph, A. E., & Devotta, S. (2006). Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai - India. *Atmospheric Environment*, 40(5), 892-903.

Stemmler, K., Bugmann, S., Buchmann, B., Reimann, S., Staehelin J. (2005). Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmospheric Environment*, 39, 1009-1018.

Strandberg B., Sunesson A.L., Olsson K., Levin J.O. Ljungqvist G., Sundgren M., Sallsten G. and Barregard L., 2005. Evaluation of Two Types of Diffusive Samplers and Adsorbents for Measuring 1,3-Butadiene and Benzene in Air. *Atmospheric Environment*, 39, 4101-4110

Strandberg, B., Sunesson, A.L., Olsson, K., Levin, J.O. Ljungqvist, G., Sundgren, M., Sallsten G. and Barregard L. (2005) Evaluation of Two Types of Diffusive Samplers and Adsorbents for Measuring 1,3- Butadiene and Benzene in Air, *Atmospheric Environment*, 39, 4101-4110.

Tolnai B., Hlavay J., Moller D., Prumke H.J, Becker H. and Dostler M., 2000 . Combination of Canister and Solid Adsorbent Sampling Techniques for Determination of Volatile Organic Hydrocarbons. *Microchemical Journal*, 67, 163-169.

Tolnai, B., Gelencser, A., Barko, G., Hlavay, J., 1999. Evaluation of Carbopack B Adsorbent for the Tube-type Diffusive Sampling of Volatile Organic Compounds at Ambient Concentration. *ANALYST*, 124/12, 1859 - 1863

Tolnai, B., Gelencser, A., Hlavay, J., 2001. Theoretical Approach to Non-Constant Uptake Rates for Tube-Type Diffusive Samplers. *Talanta* 54, 703-713.

Tseng, K.-H., Wang, J.-L., Cheng, M.-T., Tsuang, B.-J. Assessing the relationship between air mass age and summer ozone episodes based on photochemical indices *Aerosol and Air Quality Research* 9 (2), 149-171 (2009)

USEPA, 1997. Exposure Factors Handbook, Office of Research and Development National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/P- 95/002Fa

Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., et al. (2007). Distribution, magnitudes, relativities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(2), 329-353.

Vivanco, M. G., & Andrade, M. D. F. (2008). Relation between ozone levels and NO_x and VOC emissions in the São-Paulo metropolitan area for an episode of august, 1998. *International Journal of Environment and Pollution*, 35(1), 90-98.

Wu, C., Larson, T. V., Wu, S., Williamson, J., Westberg, H. H., Liu, L.S. (2007). Source apportionment of PM_{2.5} and selected hazardous air pollutants in Seattle. *Science of the Total Environment*, 386(1-3), 42-52.

Zabiega, B., Gorecki, T., Przyk E., Namie, J. (2002) Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment*, 36(17), 2907-2916.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 108Y223
Proje Başlığı: Uçucu Organik Bileşikler için Pasif Örnekleme Tüplerinin Tutma Sabitlerinin Belirlenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Gürdal Tuncel
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.08. 2008 – 15.08.2009
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede 34 uçucu organik bileşiğin tutma sabitleri belirlenmiş ve belirlenen tutma sabitlerinin sıcaklık, nem, rüzgar hızı gibi meteorolojik parametrelerle ve örnekleme süresi ve havadaki UOB konsantrasyonları ile ilişkileri incelenmiştir. Tutma sabitlerinin sıcaklıkla ters nem ve rüzgar hızı ile doğru orantılı bir ilişki gösterdiği ve pasif örnekleme çalışmalarında örneklemenin bir haftadan uzun sürmesi halinde düşük sonuçlar elde edilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca tutma sabitlerini hesaplayabilmek için yapılan aktif örnekleme çalışmasında elde edilen sonuçlar Ankara atmosferinde UOB'lerin mevcut durumlarını değerlendirmek için de kullanılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Uçucu organik bileşikler, tutma sabiti, pasif örnekleme, Ankara, atmosfer, hava kirliliği
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Mihriban Civan, Sema Yorulmaz, Gürdal Tuncel, Üniversite Kampüsünde Ölçülen Uçucu Organik Bileşiklerin Faktör Analiz Tekniği İle Değerlendirilmesi . Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Antalya, Kasım (2009) Sema Yorulmaz, Mihriban Civan, Gürdal Tuncel, ODTÜ Kampüsündeki UOB Konsantrasyonlarının Belirlenmesi 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Antalya, Kasım (2009)