

## ULUDAĞ'DAKİ BİYOJENİK EMİSYONLARIN VE GAZ FAZİ KİRLİTİCİLERİN İNCELENMESİ

Yusuf AKTAŞ\*, Semra G. TUNCEL

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, F.E.F., Kimya Bölümü, Ankara

### ÖZET

Uludağ Sarıalan bölgesinde kampanya bazında biyojenik emisyon ölçülmüştür. Biyojenik Emisyonlar'ın (isoprene ve terpenler) ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi gelir. Çeşitli terpenlerin (alpha-pinene, beta-pinene, camphene, d-limonene, gamma-terpinene, alpha-terpineol, 1-isopulegol, geraniol, dihydrocarveol, linalool, 1-borneol, pulegone, citronellol, ve dl-menthol) örneklenmesinde zorbent kullanımı (Tenax ®TA ve Carbopack™ B) ve cihaza enjeksiyonunda ısıl çözündürme tekniği kullanılmıştır. Detektör hassasiyetini kontrol etmek ve deneysel hataları minimuma indirmek için dahili (internal) standardizasyon (ISTD) tekniği (fenchone bileşiği) kullanılmıştır. Analizler sonucunda alpha-pinene, camphene, beta-pinene, ve d-limonene bileşikleri tayin edilmiştir. Ortalama konsantrasyonlar sırası ile 3.25, 0.720, 1.05, ve 0.032 ppbv'dir. Bu konsantrasyonların diğer çalışmalara oranla en az %30 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eş zamanlı olarak O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> (NO ve NO<sub>2</sub>), ve SO<sub>2</sub> kirleticileri ve meteorolojik parametreler ölçülmüştür. Ozon güçlü gün-içi değişimler gösterirken (5-30 ppbv), NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> kaydadeğer bir değişiklik göstermemiştir. Örneklem kampanyası sırasında terpenler, O<sub>3</sub>, ve NO<sub>x</sub> parametreleri arasında doğrudan bir ilişki gözlenmemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyojenik emisyonlar, terpenler, ısıl çözündürme, GC-MS, Tenax

### ABSTRACT

This study comprises the data of Uludağ Sarıalan region. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) is the most widely used technique for measuring biogenic emissions (isoprene and terpenes). Tenax ®TA and Carbopack™ B were used as sorbents to collect various terpenes (alpha-pinene, beta-pinene, camphene, d-limonene, gamma-terpinene, alpha-terpineol, 1-isopulegol, geraniol, dihydrocarveol, citronellol, linalool, 1-borneol, pulegone ve dl-menthol) and the samples were introduced to GC-MS by means of thermal desorption. Internal standard calibration (fenchone) was used to check the detector response and minimize the experimental error. Alpha-pinene, camphene, beta-pinene, and d-limonene were determined quantitatively, and the average values were 3.25, 0.720, 1.05, and 0.032 ppbv. These concentrations were at least 30% higher as compared to other studies. Ozone, NO<sub>x</sub> (NO and NO<sub>2</sub>), SO<sub>2</sub> and meteorological parameters were measured simultaneously. Ozone demonstrated strong diurnal variations while NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> did not show noteworthy variations. During the sampling campaign, direct relation between terpenes, O<sub>3</sub>, and NO<sub>x</sub> was not observed.

**Key Words:** Biogenic Emissions, terpenes, thermal desorption, GC-MS, Tenax

\* [yaktas@metu.edu.tr](mailto:yaktas@metu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (VOC) insan faaliyetlerinden ve canlı kaynaklardan (özellikle bitkilerden) yüksek miktarda atmosfere atılırlar. Günışığında azot oksitlerle tepkimeye girmeleri sonucunda troposferik ozon üretimine katkıları en önemli etkileri olup, troposfer kimyasında önemli rol oynarlar. Ozonun bazı tarımsal ve ormanlık bölgelerde, bitkilerde toksik etki yaratacak kadar yüksek derişimlerde ölçüldüğü bilinmektedir (Thunis ve Cuvelier, 2000).

Doğal VOC canlı kaynaklı olduğu için iklim değışikliği ve BVOC içeriği ve miktarı arasında şüphe götürmeyen bir ilişki vardır. Organik asit üretimi ve dolayısıyla atmosferik aerosol ve çökeltmenin asitlenmesinde rol oynarlar. Aerosol üretimine katkılarından dolayı iklim üzerinde önemli etkileri vardır (Woodwell ve Mackenzie, 1995). PAN (peroxyacetyl nitrate) oluşumuna katkıda bulunurlar (Pippin, 1999).

En yaygın BVOC olan isopren ve terpenler ele alındığında en önemli kaynağın bitkiler olduğu görülmektedir (Kesselmeier vd., 2000). Tablo 1.1 incelendiğinde ise bitkilerden yapılan bu emisyonların boyutları ortaya çıkmaktadır (Pitts, 2000). Uzun atmosferik yarıömrü sayesinde (8-11 yıl) atmosferde iyi karışabilen metan ile kıyasladığımızda, bitki kaynaklı uçucu organiklerin dakika ve saat ile ifade edilen atmosferik yarıömürleri ile son derece reaktif oldukları görülür (Lerdau vd., 1997)

**Tablo 1.** Yaklaşık Yıllık Evrensel BVOC Emisyonları (Tg yıl<sup>-1</sup>) (Pitts, 2000)

Kaynak	İsopren	Monoterpenler	Diğer VOC'ler
Gölgelik ağaç yaprakları	460	115	500
Karasal yerörtüsü ve toprak	40	13	50
Çiçekler	0	2	2
Okyanuslar ve tatlı sular	1	<0.001	10
Hayvanlar, insanlar, ve böcekler	0.003	<0.001	0.003
İnsan faaliyetleri	0.01	1	93
Toplam	~500	~130	~650

Geçmişte, NO<sub>x</sub> veya VOC emisyonlarını kısıtlamaya yönelik ozon kontrol stratejileri oluşturulurken BVOC etkileri gözönüne alınmamıştı. Fakat, bazı alanlarda yapılan BVOC hesaplamaları, insan kaynaklı emisyonlarla kıyaslandığında; ozon envanterlerinde BVOC'nin dikkate alınması gerektiği net bir biçimde açığa çıkmaktadır (Radian Corporation, 1996).

BVOC doğal kaynaklardan atmosfere yayılan hidrokarbonlar ve oksijene hidrokarbonlardan oluşur. Son 20-30 yıldır genellikle bitkiler atmosfer kimyası çalışan bilim adamları için odak noktası olmuştur (Jason vd., 1999). En yaygın  $\alpha$ -pinene olmak üzere, terpenler bitki yapraklarında, çiçeklerinde, ve meyvelerinde bulunan kiral (chiral) hidrokarbonlardır. Pinene ve diğer türevleri çeşitli karaciğer ve böbrek hastalıklarının ilaç tedavisinde olduğu gibi ilgili ketonun kiral alkolü sentezinde de kullanılmıştır (Moeder vd., 1996).

Çeşitli çalışmalarda özellikle isoprene ve terpeneler olmak üzere BVOC yayılımlarının sıcaklık ve PAR (Photosentetik Aktif Radyasyon) ile doğrudan ilişkisi olduğuna dair bulgular edinilmiştir (Pitts, 2000; Wiedinmyer vd., 2001; Owen vd., 2002).

Bu çalışmanın amacı Uludağ Sarıalan bölgesinde gözlenen biyojenik emisyonların örnekleme ve ölçüm yöntemlerinin geliştirilmesi, uygulanması ve sonuçlarının  $O_3$ ,  $NO_x$  ve diğer parametrelerle ilişkisinin incelenmesidir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1 Materyaller

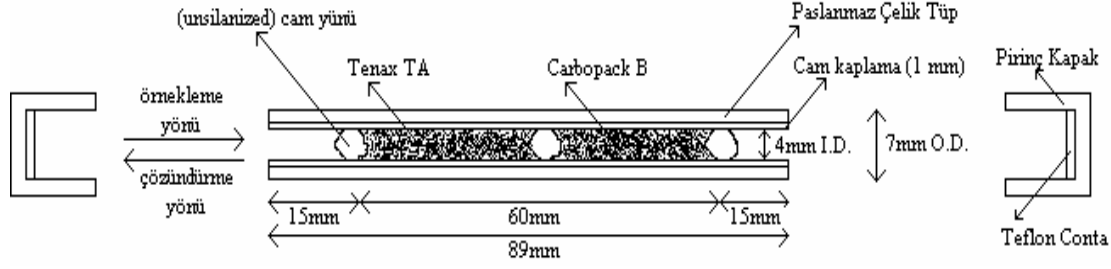
Etil alkolde çözülmüş  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\beta$ -pinene, d-limonene,  $\gamma$ -terpinene, fenchone (dahili standard, ISTD), 1-isopulegol, linalool,  $\alpha$ -terpineol, 1-borneol, pulegone, dihydrocarveol, dl-menthol, citronellol, ve geraniol standartları (Ultra Scientific, North Kingstown, ULTRAKIT™ WRK-105 Terpenes) kullanılmıştır. Seyreltmelerde ve temizlik işlemlerinde yine etil alkol (99.9% JT Baker ve 99.8% Riedel) kullanılmıştır. % 99.5 saflıktaki isopren standardı (Reference Materials for Residue Analysis, Wesel, Germany) sağlanmıştır. Zorbent olarak seçilen Tenax ®TA (60/80 mesh) ve Carbopack™ B (60/80 mesh) SUPELCO'dan temin edilmiştir.

### 2.2 Standartların Hazırlanması

Standartlar 2 ve 4 mL'lik polipropilen vida başlıklı amber şişelerde (SUPELCO) 10  $\mu$ L, 50  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 500  $\mu$ L, ve 5 mL'lik gaz-sızdırmaz şırıngalarla (Agilent Technologies ve Hamilton Company, Reno, Nevada) hazırlanmıştır. Madde miktarı ölçümünde sadece şırınga dereceleri değil, analitik tartımlar da (Mettler AJ100) gözönünde bulundurulmuştur. Standartlar, kalibrasyon öncesinde taze olarak hazırlanmış, hazırlama ve kullanma aşamasında dahi buz kabı yardımıyla soğuk tutulmuştur.

### 2.3 Zorbent Tüplerinin Hazırlanması

Paslanmaz çelik tüpler Ostim'de (Ankara) yaptırılmış, iç yüzey cam kaplaması O.D.T.Ü. Kimya Bölümü Cam Atölyesi'nde yapılmıştır. Tüplerin temizliğinde çeşitli solventler kullanılmış (aseton, metanol, hekzan, 1:1 formik asit + metanol karışımı), son olarak kullanılan 1:1 formik asit + metanol karışımında ultrasonik banyo uygulaması, metanol ile 3 defa durulama, ve 350 °C'de şartlandırma sonucu cihazda yapılan kör analiz sonuçlarında istenen temizliğe ulaşılabilmektedir. Tüpler, zorbentlerin (unsilanized) cam pamuğu yardımı ile sabitlenerek ve titreşim cihazı kullanılarak boşluk bırakmayacak ve gereğinden fazla sıkıştırılmayacak şekilde doldurulmuştur (Şekil 1). Doldurulan tüpler önce azot (2 artı 4 saat en az 100 mL min<sup>-1</sup> akışta) kullanılarak kendi imal ettiğimiz şartlandırma fırınında, ve ardından ısı çözündürme ünitesinde (30 dakika en az 100 mL min<sup>-1</sup> Helyum akışında) 350 °C'de şartlandırılmıştır.



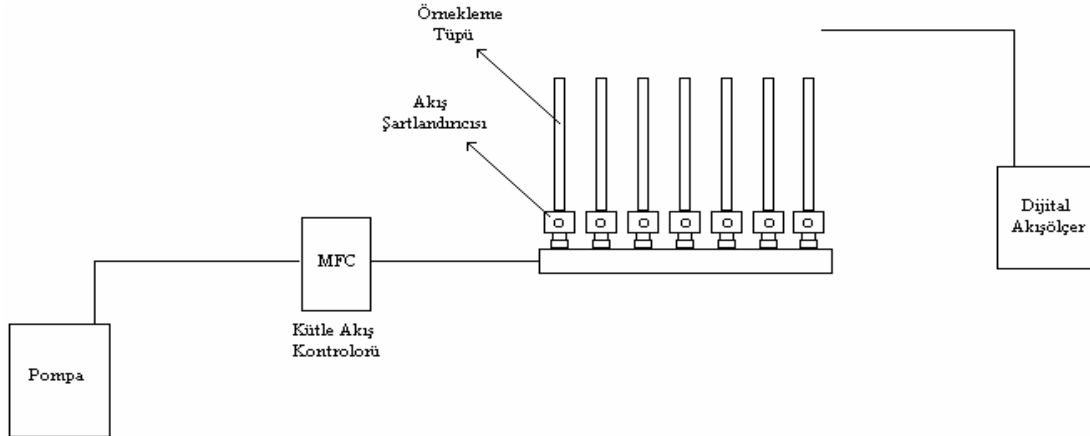
Şekil 1. Biyojenik emisyon örneklemesinde kullanılan zorbent dolu çelik tüp.

## 2.4 Örnekleme Alanı Seçimi ve Örnekleme Stratejisi

Uludağ Sarıalan bölgesi coğrafi konumu ve insan kaynaklı emisyonlardan uzak olması, ayrıca yüksek miktarda terpen yaydığı tahmin edilen göknar ormanı ile biyojenik emisyon örneklemesine yatkın bir alandır. Gün içi değişimleri inceleyecek şekilde 07:00-11:00, 12:00-16:00, ve 17:00-21:00 saatlerini içeren 30 mL min<sup>-1</sup> akışında aktif örnekleme yapılmıştır.

## 2.5 Örnekleme Aparatı

Düşük akış uyumlu örnekleme pompası (SKC Inc. USA) kütle akış kontrolörü (Aalborg Inc., USA) ile desteklenmiş ve akış şartlandırıcısı ile ayarlanan hava örnekleme tüpüne Tenax ®TA içeren yönden çekilmiştir. Akış yarım saatlik periyotlarda dijital akışölçer (Veriflow, Humonics, China) ile kontrol edilmiştir.



Şekil 2. Biyojenik emisyon örnekleme aparatı

## 2.6 Isıl Çözündürme Sistemi (Thermal Desorption, TD) ve Örneklerin Cihaza Tanıtılması

Standartlar (Fenchone içeren) tüpe Tenax yönünden enjekte edilip (2 µL), hemen ardından aynı yönde 20 dakika 30 mL min<sup>-1</sup> Helium akışına tabi tutulmuştur. Çözündürme sistemine ters yönde bağlanan tüp sırası ile, 1 dakika boş Helium akışı, 30 saniye enjeksiyon (bu sırada otomatik kaçak kontrolü yapılmıştır), 10 saniye erteleme ve son olarak 260 °C'deki ısıtıcıların

teması ile cihaza gönderilmiştir. Toplanan örnekler standartlar ile aynı miktarı içerecek şekilde fenchone (2 µL etil alkolde çözülmüş) enjekte edildikten sonra standartlardaki işlemlerin aynısı uygulanmıştır. Isıl çözündürme cihazı ile (S.I.S. TD-4 Thermal Desorption) 260 °C'de 5 dakika boyunca, -40 °C'deki soğuk tuzak (cryotrap) üzerinde toplanmış, ve ani ısıtma ile 260 °C'ye çıkarılarak kolona enjekte edilmiştir.

## 2.7 Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi ile Örneklerin Analizi

Terpenlerin ayrıştırılmasında Gaz Kromatografi (HP-6890) HP-1 kılcal kolonu eşliğinde (Crosslinked methyl siloxane; film kalınlığı:0.25 µm, uzunluk 30 m, iç çap: 0.32 mm) ve spesifik olarak tayin edilmesinde Kütle Spektrometresi (HP-5793 Mass Selective Detector) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak seçilen Helyum (B.O.S. Ankara) 99.999 % saflıktadır, ve cihaza tanıtılmadan önce hidrokarbon filtresinden (HP Mass Spectrometer Gas Purifier) geçirilmiştir. Cihazın giriş kısmı 260 °C'de, 10.12 psi basınçta ve toplam 14.3 mL/min akışta tutulmuştur. Fırın 40 derecede çalışmaya başlayıp 12 °C min<sup>-1</sup> ile 60 °C'ye, hemen ardından 8 °C min<sup>-1</sup> ile 180 °C'ye ve son olarak 20 °C min<sup>-1</sup> ile 280 °C'ye çıkarılıp 10 dakika temizlik ve şartlanma için beklenmiştir. Kolon basıncı 10.12 psi'da, akış ise 1.3 mL min<sup>-1</sup> da sabitlenmiştir. Kütle detektörünün basıncı 70 mtorr'da, arabirim ise 300 °C'dedir. Detektör performansı günlük PFTBA (Perfluoro-tributhyl amine) ölçümleri yardımıyla test edilmiştir. Ölçümlerin yürütüldüğü günlerde ara standart enjeksiyonu ile günler arası farklılıklar gözlenmeye çalışılmıştır.

## 2.6 Dahili Kalibrasyon

Kütle detektörünün analizler sırasında duyarlılığının kontrol edilmesi ve örnek hazırlama ve cihaza tanıma sırasında karşılaşılabilecek hataları minimuma indirmek için dahili kalibrasyon metodu kullanılmıştır. Dahili kalibrasyon standardının, örneği en iyi şekilde takip edebilmek için benzer bir yapıya sahip olması, tutunma süresinin standartlarla uyumluluğu, ve atmosferde bulunmayan bir bileşik olarak seçilmesi gerektiğinden yine bir terpen bileşiği olan fenchone seçilmiştir (bkz. 3.4). Kalibrasyon doğruları, standartların ve örneklerin sayımları, dahili standart sayımları ile normalize edilerek hazırlanmıştır.

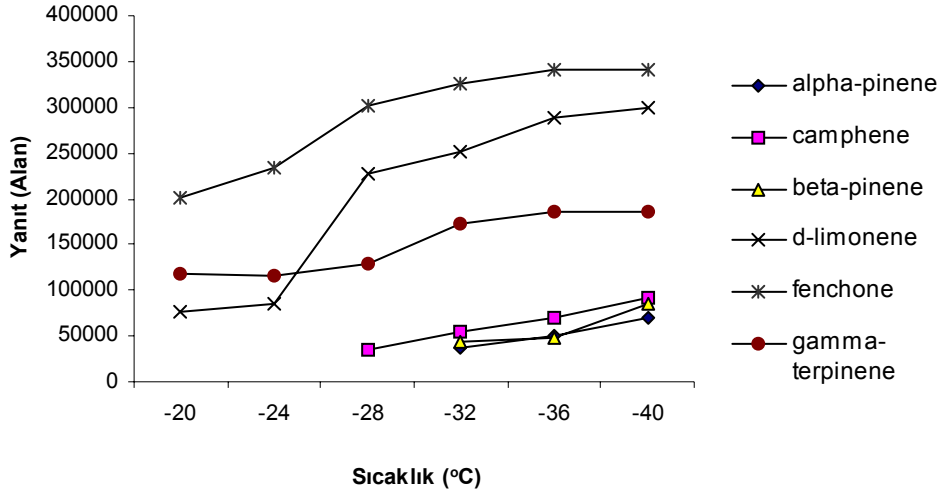
$$BYF = A_c C_{ds} / A_{ds} C_c$$

BYF: Bağlı yanıt faktörü, A<sub>c</sub>: Hedef analit alanı, A<sub>ds</sub>: Dahili standart alanı, C<sub>ds</sub>: Dahili standart derişimi, C<sub>c</sub>: Hedef analit derişimi

## 3. SONUÇLAR

### 3.1 Soğuk Tuzağın Geri Kazanma Etkisi

Isıl çözündürme tekniğinin performansı çözündürülen örneğin soğuk tuzakta mümkün olan en iyi şekilde yakalanmasına bağlıdır. Bu çalışmada -20 °C ve -40 °C sıcaklıkları arasında yapılan geri kazanımlar sonucu Şekil 4. oluşturulmuştur.

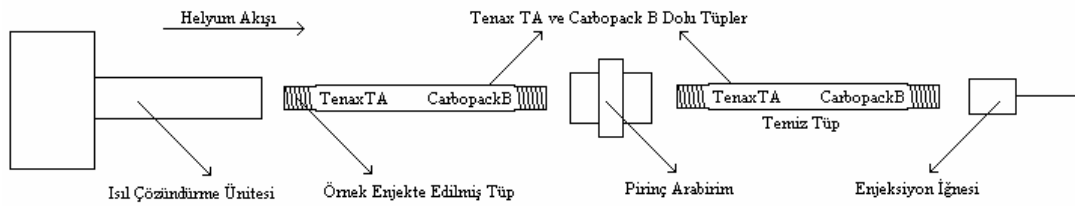


Şekil 3.

-28 °C'nin altında  $\alpha$ -pinene, camphene, ve  $\beta$ -pinene için iyon oranları pikteki genişleme sonucunda sağlanamamıştır. Özellikle uçuculuğu düşük bileşikler bu değişikliklerden daha az etkilenmiştir. Genel hatları ile incelendiğinde fenchone ve  $\gamma$ -terpinene daha az olmak üzere geri kazanım performansının daha düşük sıcaklıklarda artacağı gözlenmiştir.

### 3.2 Kaçış Testleri

Tasarlanan ve üretilen tüplerin ilgili terpenler için kaçış testlerinin yapılması sağlıklı bir örnekleme için kaçınılmazdır. Bunun için önce belirli derişimde standart içeren bir tüpe seri halde temiz bir tüp takılarak (Şekil 2), örnekleme periyoduna ve akışına benzer şartlar sağlanır. Temiz tüpte % 5'in üzerinde bir analitin görülmemesi seçilen zamanın ve akışın uygun olduğunu gösterir. 2 saat  $15 \text{ mL min}^{-1}$  akışta ve 4 saat  $30 \text{ mL min}^{-1}$  Helium akışında yapılan kaçış testleri sonucunda (her terpenden  $24.11 \text{ ng}$  içeren standart ile) terpenlerde herhangi bir kaçış gözlenmemiştir.



Şekil 4. Kaçış testleri aparatı

### 3.3 SIM Programı ve Pencerelerin Kurulması

Kalitatif analizde SIM (Seçilmiş İyon Monitörleme) modu, ilgili iyonların sayımı için daha fazla süre tanındığından, ve kromatogram zeminini düşürüldüğünden (seçilen iyon sayısına da bağlı olarak) ful-tarama modundan daha yüksek duyarlılık sağlar. Bu çalışmada, ilgili terpenelerin ful-tarama kromatogramları ve Kütle detektörü kütüphaneleri (NBS75K.L ve WILEY275.L) kullanılarak en yüksek duyarlılığı sağlayan piklerden hedef ve niteleyici iyonlar

seçilmiştir. Kromatogramda zeminin piklerden arınmış olduğu ve genel gruplaşma sağlandığı bölgeler gözönünde bulundurularak, 4 pencereden oluşan bir SIM programı oluşturulmuştur.

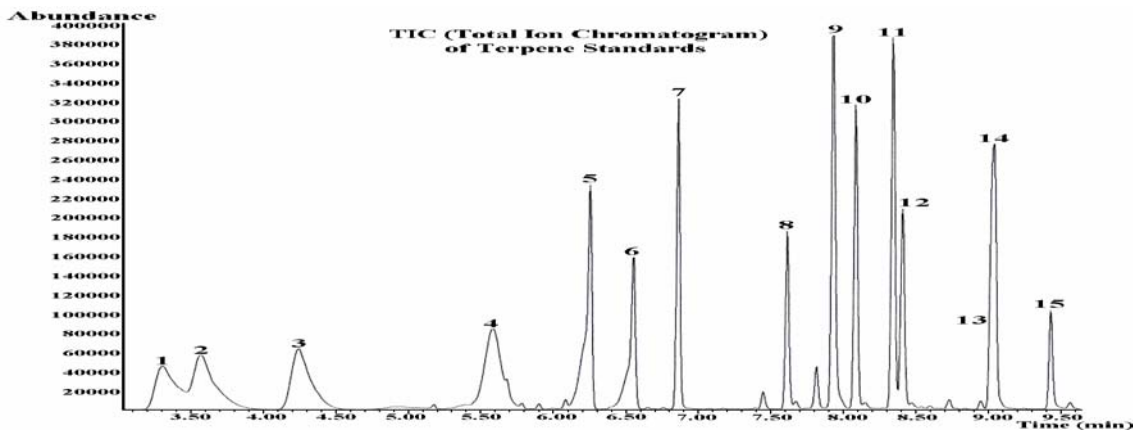
**Tablo 2. Terpenler için kullanılan SIM programı**

Pencere	Süre (dakika)	İyonlar (g/mole)	Terpenler
1	1.00-5.20	39, 41, 69, 77, 79, 93, 121	$\alpha$ -pinene, camphene, $\beta$ -pinene
2	5.20-7.30	41, 55, 67, 68, 69, 71, 77, 79, 81, 91, 93, 121, 136	d-Limonene, $\gamma$ -terpinene, <b>Fenchone (ISTD)</b> , Linalool
3	7.30-8.70	41, 43, 59, 67, 69, 71, 79, 81, 93, 95, 107, 110, 121, 123, 136	Isopulegol, 1-borneol, Menthol, $\alpha$ -terpineol, dihydrocarveol
4	8.70-31.67	41, 55, 67, 68, 69, 81, 82, 93, 152, 109	Citronellol, Pulegone, Geraniol

### 3.4 Dahili Kalibrasyon ve Duyarlılık

Piklerin ayrıştırılmasında ısıl çözündürmenin direk örnek enjeksiyonuna göre daha zor olduğu gözlenmiştir. Toplam iyon kromatogramında (Şekil 5.) iyi ayrışmamış görünen  $\alpha$ -pinene ve camphene ( ortak hedef iyon 93  $m/z$ ) için 121  $m/z$  iyonu,  $\alpha$ -terpineol ve dihydrocarveol (hedef iyonlar 59 ve 73  $m/z$ ) için 107  $m/z$  iyonları kantitatif değerlendirmede fayda sağlamıştır. Ayrışmayan citronellol ve pulegone pikleri için 81  $m/z$  iyonu toplam derişimin bulunmasında kullanılmıştır.

Dahili kalibrasyon sonucunda bulunan  $R^2$  değerleri, tutunma süreleri ( $t_r$ ), iki ara standard için  $\%E_r$  (yüzde bağıl hata), ve ölçülebilir en düşük konsantrasyonlardaki 7 tekrardan elde edilen standart sapma ve görülebilme limitleri (D.L.) Tablo 3. te özetlenmiştir.



**Şekil 5.** Terpen standardı için toplam iyon kromatogramı (1:  $\alpha$ -pinene, 2: camphene, 3:  $\beta$ -pinene, 4: d-limonene, 5:  $\gamma$ -terpinene, 6: linalool, 7: fenchone (ISTD), 8: 1-isopulegol, 9: 1-borneol, 10: dl-menthol, 11:  $\alpha$ -terpineol, 12: dihydrocarveol, 13 ve 14: citronellol + pulegone, 15: geraniol)

**Tablo 3.** Terpeneler için deneysel veriler

Terpene	R <sup>2</sup>	t <sub>r</sub> (min)	D.Std.1 (ng)	D.Std.2 (ng)	% E <sub>r</sub>	Std.	D.L.
alpha-pinene	0.990	3.31	9.23	9.21	0.22	0,059	0,176
camphene	0.996	3.57	7.41	7.21	2.74	0,140	0,420
beta-pinene	1.000	4.24	9.05	9.15	-1.10	0,050	0,150
d-limonene	0.998	5.58	9.18	9.50	-3.43	0,056	0,167
γ-terpinene	0.997	6.25	9.56	9.62	-0.63	0,079	0,236
linalool	0.997	6.86	11.40	11.48	-0.70	0,053	0,159
1-isopulegol	0.997	7.62	10.18	10.35	-1.66	0,123	0,370
1-borneol	0.999	7.93	7.43	7.47	-0.54	0,117	0,352
dl-menthol	0.996	8.08	7.98	8.11	-1.62	0,067	0,200
α-terpineol	0.996	8.35	10.19	10.18	0.10	0,596	1,789
dihydrocarveol	0.995	8.41	8.12	7.29	10.77	0,468	1,404
citronellol + pulegone	0.991	9.03	21.47	21.29	0.84	0,940	2,819
geraniol	0.989	9.43	10.36	9.90	4.54	0,307	0,922

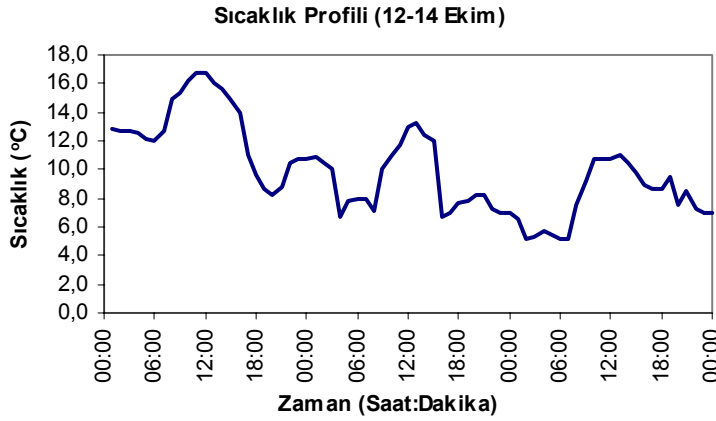
### 3.5 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> ölçümleri

O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, ve SO<sub>2</sub> ölçümleri 15 dakikada ölçümler yapan ve her bir gaz fazı kirletici için 0.001 ppm görülebilirlik değerlerine sahip devamlı monitörlerle (Environnement S.A., France) örneklemeye paralel olarak yapılmıştır. Cihazların ölçüm öncesi bakım ve kalibrasyonları (Messer Grilshheim, Germany) sağlanmıştır. O<sub>3</sub> güçlü gün-içi değişimler gösterirken, NO<sub>x</sub> (15 ± 1ppb) ve SO<sub>2</sub> (<1 ppb) de farklılık gözlenmemiştir. Sıcaklık ve Ozon profillerini beraber incelediğimizde, sıcaklığın günışığı ile orantılı olduğunu düşünerek bir doğrulama olduğunu söylemek mümkündür.



**Şekil 6.** 12-14 Ekim tarihlerinde Sarıalan bölgesi ozon profili





**Şekil 6.** 12-14 Ekim tarihlerinde Sarıalan bölgesi sıcaklık profili

### 3.6 Terpen Örneklerinin Analizi

Zorbent tüpleri üzerine toplanan örnekler, toplama anından analiz edilmelerine kadar 4 °C ve altında tutulmuş, analiz öncesi oda sıcaklığına getirilmiştir. Örnek analizleri toplandıktan sonra 8 gün içerisinde tamamlanmıştır. Örnekler cihaza tanıtılmadan önce 2 µL etil alkol içerisinde standartlarla eşit miktarda, hassas olarak ölçülmüş fenchone enjekte edilmiş ve aynı ısıl çözündürme prosedürü uygulanmıştır. Ölçümlerde temel prensip en az bir niteleyici iyonun, hedef iyona oranının kütle detektörü kütüphaneleri ile doğrulanmış standartlarla uyum içinde olmasıdır. Aksi durumlarda kantitatif bir yorum yapmak mümkün değildir. Çalışılan terpenler içinde  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\beta$ -pinene ve d-limonene Uludağ'da kantitatif olarak ölçülmüştür. Ortalama derişimler  $\alpha$ -pinene: 3.25 ppb, camphene: 0.720 ppb, beta-pinene: 1.05 ppb, ve d-limonene 0.032 ppb'dir. Bu ölçümlerin literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında en az % 30 daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 4.).

### SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çeşitli terpenlerin (alpha-pinene, beta-pinene, camphene, d-limonene, gamma-terpinene, alpha-terpineol, 1-isopulegol, geraniol, dihydrocarveol, citronellol, linalool, 1-borneol, pulegone ve dl-menthol) ısıl çözündürme tekniği ile Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi ile ölçümü için metod geliştirilmiştir. Tenax ®TA ve Carbopack™ B'nin gösterdikleri yüksek tekrarlanabilirlik ile bu çalışma için uygun bir zorbent çifti olduğu görülmektedir. Dahili standard kullanımı ile hazırlan kalibrasyonlar yüksek doğrulama değerleri sağlamıştır. İsoopren çözücünden ayrıştırılmadığı için çalışma terpen ölçümleriyle sınırlandırılmıştır. Uludağ Sarıalan bölgesinde toplanan örneklerde  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\beta$ -pinene ve d-limonene kantitatif olarak ölçülebilmştir. Bu ölçümlerin literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında en az % 30 daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 4.).

**Tablo 4. Verilerin Literatür ile Karşılaştırılması**

Terpen	Maksimum Derişim (ppb) Bu Çalışma	Ortalama Derişim (ppb) Bu Çalışma	Maksimum Derişim (ppb) <i>a</i>	Ortalama Derişim (ppb) <i>a</i>	Maksimum Derişim (ppb) <i>b</i>	Ortalama Derişim (ppb) <i>b</i>
$\alpha$ -pinene	6.44	3.25	2.188	0.400	0.039	0.036
Camphene	1.29	0.720	0.382	0.162	0.010	0.010
$\beta$ -pinene	1.20	1.05	1.901	0.314	0.010*	0.009*
d-Limonene	0.137	0.032	0.303	0.081	0.021	-

<sup>a</sup> FIELDVOC'94 Kampanyası, Portekiz'de ökaliptus ormanı (Bonsang vd.,2001)

<sup>b</sup> Kuzey Avrupa karışık ağaçlı bir orman (Hakola vd., 2000)

Örnek kromatogramların terpen olduğu düşünülen bazı piklerin, iyon doğrulamaları sağlamadıkları gözönünde bulundurularak, tayin yoluna gidilmemiştir. Bu çalışmada elde edilen terpen verilerin miktarı diğer parametrelerle doğrulama ve ilişkilendirme yapmak için yeterli bulunmamıştır.

## TARTIŞMA

Kalibrasyon standartları listesi ve terpenlerle ilişkili diğer parametrelerin ölçümü (karboniller, partiküler madde vs.) genişletilmelidir. Örnekleme süresi istatistiksel hesaplamalar için uygun zemin oluşturacak kadar uzun tutulmalıdır. Isıl çözündürme ve kolon soğutmanın daha etkin yapılabilmesi için sıvı karbondioksit yerine sıvı azot kullanılmalı ve kolon soğutma ünitesi sağlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

Bonsang, B., Moortgat, G. K., Pio, C. A., Overview of the FIELDVOC'94 experiment in a eucalyptus forest of Portugal, *Chemosphere – Global Change Science*, 3 211-226, 2001

Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J., Puhto, K., The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site, *Atmospheric Environment*, 34 4971-4982, 2000

Jason R., De Serves C., Romero R., Emission of Isoprene and Carbonyl Compounds from a Boreal Forest and Wetland in Sweden, *Agricultural and Forest Meteorology*, 89-99, 671-681, 1999

Kesselmeier, J., Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Andreae, M. O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Oliva, S. T., Botelho, M. L., Silva, C. M. A., Tavares, T. M., Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOC) as observed during the wet and dry season in Rondonia (Amazonia) *Submitted to Journal of Geophysical Research*: Vol 107, NO.020, 8053, doi:10.1029/2000JD000267, 2002

Lerdau, M., Guenter, A., Monson, R., Plant Production and Emission of Volatile Organic Compounds, *Bioscience*, 47 (6), 373-384, June, 1997

Moeder, C., O'Brien, T., Thompson, R., Bicker, G., Determination of stoichiometric coefficients and apparent formation constants for  $\alpha$ - and  $\beta$ -CD complexes of terpenes using reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 736 1-9, 1996

Owen, S. M., Harley, P., Guenter, A., Hewitt, C. N., Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species, *Atmospheric Environment*, 36 3147-3159, 2002

Pippin, Margaret R. A Model-Based Evaluation of Secondary Reaction Products from Biogenic HA model based evaluation of secondary reaction products from biogenic hydrocarbons, *PhD. Tezi*, Atmospheric and Space Sciences, University of Michigan, 1999

Pitts, B. J. F., Pitts, J. N. Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications, *Academic Press*, (2000)

Radian Corporation, Biogenic sources Preferred Methods Final Report, *Post Office Box 13000 Research Triangle Park, North Carolina 27709*, May 1996

Thunis, P., Cuvelier, C., Impact of Biogenic Emissions on Ozone Formation a BEMA Modelling Study, *Atmospheric Environment*, 34 467-481, 2000

Wiedinmyer, C., Friedfeld, S., Baugh, W., Greenberg, J., Guenther, A., Fraser, M., Allen, D., Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas, *Atmospheric Environment*, 35 1001-1013, (2001)

Woodwell, G. M., Mackenzie, F. T., Biotic Feedbacks in the Global Climatic System, *Oxford University Press*, 1995