

ALIAĞA BÖLGESİNDEKİ İNORGANİK VE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN PASİF ÖRNEKLEME METODUYLA BELİRLENMESİ

Mihriban CİVAN¹, Tolga ELBİR², Remzi SEYFİOĞLU², Sait SOFUOĞLU³,
Abdurrahman BAYRAM², Aysen MÜEZZİNOĞLU², Mustafa ODABAŞI²,
Öznur KUNTASAL, Ayşe BOZLAKER, Hakan PEKEY,
Özgün ANDIÇ², Sema Y. YORULMAZ^{1(*)}, Gürdal TUNCEL¹

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

³İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gülbahçe, Urla/İzmir

ÖZET

Aliağa bölgesi genelinde 55 farklı noktaya yerleştirilen pasif örnekleme tüpleri ile SO₂, NO₂, O₃ ve uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) dış hava konsantrasyonlarının bölgedeki dağılımları belirlenmiştir. Pasif ölçümler 2005-2007 yıllarında, 2 defa yaz ve 3 defa kış mevsiminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, Aliağa yöresinde farklı noktaların, farklı kirletici kaynakların etkisinde olduğu ve kirletici profilleri ve seviyelerinin ölçüm noktalarına göre önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Kirleticilerin yerel dağılımları bölgedeki en önemli VOC ve SO₂ kaynaklarının rafineri ve petrokimya tesisleri olduğunu göstermektedir. Ancak, bölgedeki hava kalitesinin, bu tesislere nispeten uzak olan noktalarda evsel ısınma (kükürt dioksit) ve trafikten kaynaklanan emisyonlardan da (bazı VOC'ler ve azot oksitler) önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir.

ABSTRACT

Passive samplers were used to measure the ambient air concentrations of SO₂, NO₂, O₃ and VOCs (volatile organic compounds) at 55 different sites in the Aliağa region. Passive sampling campaigns were performed two times in summer and three times in winter seasons during the years of 2005-2007. The spatial distribution of pollutant concentrations showed that the petroleum refinery and the petrochemical complex are the most important sources of VOCs and SO₂ in the study region. Impact of other sources (i.e., traffic for some VOCs and nitrogen oxides, and residential heating emissions for SO₂) on the air quality were also significant at sites that are relatively far from these two sources.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Pasif örnekleme, GC, inorganik kirleticiler, uçucu organik bileşikler (VOC'ler).

* ysema@metu.edu.tr

GİRİŞ

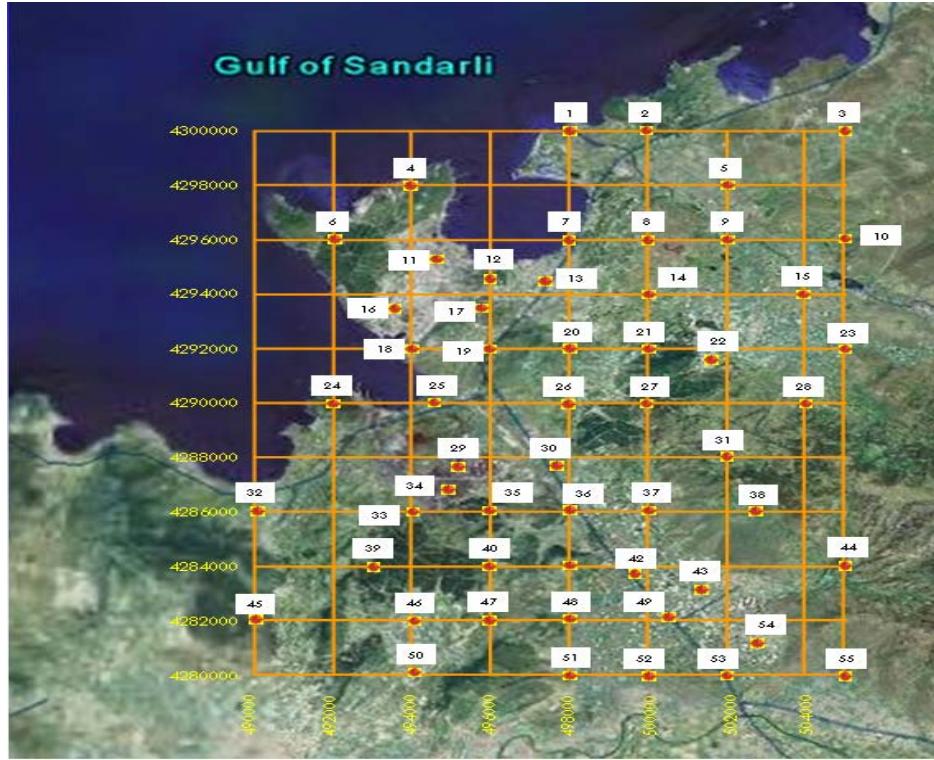
Aktif örnekleme yönteminin pahalı olması, tek bir noktada gerçekleştirilebilmesi ve nokta sayısının artırılmasıyla maliyetinin artması gibi dezavantajlarından kurtulabilmek için, son yıllarda pasif örnekleme teknikleri geliştirilmiştir. Pasif örnekleme dış havadaki organik ve inorganik kirleticilerin örneklemeinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Greenwood vd., 2007). Pasif örnekleme ucuz olduğundan, pek çok noktada ölçüm yapılması ve buna bağlı olarak da kirleticilerin bölgesel dağılımlarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Bununla birlikte pasif örnekleme tekniklerinin iki temel dezavantajı bulunmaktadır: i) Pasif örnekleme tekniği ile kısa süreli ölçüm yapılamaması ve ii) her kirletici parametre için (örneğin partikül maddeler ve metaller gibi) pasif örnekleme mümkün olmaması.

Bu çalışmada, Aliğa bölgesinde 55 noktaya yerleştirilen pasif örnekleme istasyonları ile kükürt dioksit (SO₂), azot dioksit (NO₂), ozon (O₃) ve uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) dış hava konsantrasyonları mevsimsel olarak ölçülmüştür. Ayrıca, ölçülen dış hava konsantrasyonları kullanılarak bu kirleticilerin çalışma bölgesi genelindeki dağılımlarını ve olası kirlilik kaynaklarını belirleyebilmek amacıyla kirlilik dağılım haritaları çıkarılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Örnek Toplama

Çalışmanın gerçekleştirildiği Aliğa ilçesi Ege sahilinde olup, İzmir şehir merkezine yaklaşık 50 km mesafededir. İlçede bulunan önemli kirletici kaynaklardan bazıları petrol rafinerisi, petrokimya tesisleri, demir-çelik tesisleri ve gemi söküm tesisleridir.



Şekil 1. Pasif örnekleme istasyonlarının çalışma bölgesindeki dağılımları.

Örnekleme noktalarının konumlarını belirleyebilmek için öncelikle bir grid sistemi oluşturulmuş ve gridlerin her bir köşesine bir örnekleme istasyonu gelecek şekilde çalışma bölgesi genelinde 55 nokta belirlenmiştir. Daha sonra, bu istasyonlardan kirletici kaynaklara uzak olanlar kaynak bölgelerine ve önemli reseptör bölgelere taşınmıştır. Bu şekilde, olası kirlilik kaynakları olarak düşünülen yolların ve endüstrilerin etraflarında daha çok istasyon olması sağlanmıştır. Örnekleme noktalarının çalışma bölgesindeki dağılımları Şekil 1’de gösterilmiştir.

Çalışma süresince her bir istasyonda 5 kez (n=3 kış, n=2 yaz) NO₂, SO₂, O₃ ve VOC pasif örnekleme yapılmıştır. Örnekleme sırasıyla, 19-27 Aralık 2005, 21-28 Mart 2006, 19-26 Haziran 2006, 29 Ağustos-5 Eylül 2006 ve 9-16 Şubat 2007 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Her seferinde, her istasyona birer adet VOC, NO₂, SO₂ ve O₃ pasif örnekleme tüpü yerleştirilmiş ve bir hafta sonra bu örnekleme tüpleri toplanmıştır. Örnekleme tüplerinin yerleştirme ve toplanma işlemleri, örnekleme yapılan alanın çok geniş olmasından dolayı ikişer gün sürmüştür.

Bu çalışmada 8,89 cm uzunluğunda, 6,35 mm dış çapına sahip ve “Kromosorb 106” absorbenti ile doldurulmuş VOC pasif örnekleme tüpleri kullanılmıştır. Bu tüpler, projenin başlangıcında bir kez alınmış ve her örnekleme dönemi öncesinde ısıtılarak temizlendikten sonra tekrar kullanılmıştır. Tüplere, araziye çıkmadan önce, kararlı ve doğada bulunmayan bir bileşik olan 4-bromoflourobenzen ‘surrogate standart’ olarak yüklenmiştir. Örnekleme öncesi ve sonrasında VOC örnekleme tüpleri, herhangi bir kirliliğe maruz kalmamaları için, aktif karbon ve silika jel bulunan cam tüpler içinde, soğutucuda saklanmıştır.

NO₂, SO₂ ve O₂ pasif örnekleme tüpleri ise, GRADKO firmasından (İngiltere) temin edilmiş ve örnekleme sonunda analiz edilmek üzere yine bu şirkete yollanmıştır. İnorganik örnekleme tüpleri, plastik tüpler içinde saklanmıştır.

Uçucu Organik Bileşiklerin (VOC’ler) Analizi

Toplanan VOC örnekleme tüpleri, Gaz Kromatografisi (Agilent 6890, FID) ve Termal Desorpsiyon (Unity, Markes) cihazından oluşan sistemde 2 aşamada analiz edilmiştir. İlk aşamada, adsorban üzerinde toplanan kirleticiler 3 dakika boyunca 200°C’de desorbe edilerek soğuk kapanda (-15°C’de) toplanmış, daha sonra da sıcaklığın kısa sürede 350°C’ye çıkarılmasıyla kirleticiler GC’ye gönderilmiştir. VOC analizinde iki adet kapiler kromatografi kolonu kullanılmış olup, birinci kolon HP-PLOT Al₂O₃ (50 m, 0,32 mm, 1 µm) ve ikinci kolon 19091P-S15 (79 m, 0,25 mm, 8 µm)’dir. Fırın sıcaklığı başlangıçta 40°C’de 5 dk bekletilmiş, dakikada 5°C’lik artışla 195°C’ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 10 dk bekletilmiştir.

Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonunda, Aralık 2005-Mart 2006 kış dönemi örnekleme için Ottawa Çevre Teknoloji Merkezi’nden (Kanada) alınan ve 15 litre kanister içinde %98 saflıkta, karbon sayısı 2-12 arasında değişen 148 adet VOC içeren, sertifikalı gaz standardı kullanılmıştır. Bu karışım halojenli, hidrokarbon ve aromatik VOC’lerden oluşmaktadır. Haziran-Kasım 2006 yaz dönemi analizlerinde ise, Scott Speicaltiy Gaz firmasından alınan, karbon sayısı 1-12 arasında değişen 57 adet hidrokarbon ve aromatik VOC’lerden oluşan, sertifikalı bir gaz standardı kullanılmıştır. Gaz standardı EPA’nın PAMS istasyonları için kullandığı 57 farklı VOC içeren karışımdır. Buna ek olarak 19 adet halojenli VOC içeren ve her bir bileşiğin konsantrasyonu 1 ppm olan bir gaz standardı daha kullanılmıştır. GC kalibrasyonunda kullanılan 5 farklı gaz standardı seviyesi, Kanada’dan temin edilen gaz standardı için kanisterden 100, 200, 300, 400 ve 500 ml çekilerek, Scott Speicaltiy Gaz

PAMS ve Halojen standartlarından 1, 2, 3, 4 ve 5 ml çekilerek yapılan analizler sonucu hazırlanmıştır. Beş noktalı kalibrasyon eğrileri, her pasif örnekleme analizleri öncesi hazırlanmıştır. EPA 8000b standart metoda göre başlangıç kalibrasyonundan sonra rutin olarak yapılan kalibrasyon kontrollerinde pik alanlarındaki değişim %20 ve daha fazla ise 5 noktalı kalibrasyon eğrisinin tekrar çizilmesi gerekir. Ancak örneklerin analizlendiği dönemler boyunca alanlar arasındaki fark %20'yi geçmemiştir.

Kalite Kontrol

Pasif örnekleme sırasında TR-EN 13528 standardı takip edilmiştir. Her örnekleme kampanyasında 2 adet alan kör örneği, 2 adet laboratuvar kör örneği olmak üzere, organik ve inorganik bileşiklerin her biri için 4'er adet kör örnek toplanmıştır. Alan kör örnekleri örneklerle beraber araziye götürülmüş ve VOC örnekleme kapak takılmadan, iki tarafı da kapalı olarak; inorganik örnekleme kapakları ise kendi saklama kapları içerisinde örnekleme süresi boyunca arazide bırakılmıştır. Alan ve laboratuvar kör örnekleri, diğer örneklerle beraber, aynı koşullar altında analiz edilmiştir. Laboratuvar kör örneğindeki UOB değerleri en temiz bölgede toplanan örneklerden en az 3 kat daha az olmasına dikkat edilmiştir. Bilinen ve istatistik değerlendirmelerde izleyici olarak kullanılan benzene, toluene, xylene gibi önemli VOC'lerin örneklerde ölçülen miktarları, kör örneklerdeki miktarlardan 10–20 kat daha yüksek bulunmuştur. Ancak diğer VOC'ler için aynı derecede büyük farklar belirlenememiştir. Değerlendirmelerde kullanılan veriler ölçülen değerlerden kör değerlerin çıkartılmasıyla elde edilen konsantrasyonlardır

Örnekleme öncesinde tüm VOC örnekleme tüplerine 4-bromoflourobenzen “surrogate standart” yüklenmiş ve bu tüplerden 10 tanesi araziye çıkmadan önce analiz edilmiştir. Analiz sonrasında temizlenen tüplere tekrar “surrogate standart” yüklenmiş ve bu 10 tüp için örnekleme öncesi ve sonrasındaki analiz sonuçları karşılaştırılarak, “surrogate standart” değerleri arasındaki farklar hesaplanmıştır. Böylelikle, örnekleme süresince tüplerde toplanan VOC'ler için herhangi bir kayıp olup olmadığına bakılmıştır. Hesaplanan farkın örnekleme boyunca %20'nin altında olmasına özen gösterilmiştir.

PASIF ÖRNEKLEME SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Kirleticilerin, tüm istasyonlardaki (n=55) ölçülen konsantrasyonlarının değişim aralıkları Tablo 1'de sunulmaktadır. Tüm organik ve inorganik kirleticilerin konsantrasyonları yerel ve mevsimsel olarak oldukça büyük değişimler göstermiştir. Bunun nedeni, 55 pasif istasyondan bazılarının kaynaklara yakın olması, önemli bir bölümünün ise kaynaklardan değişik uzaklıklarda ve kırsal alanlarda yer almasıdır.

Tablo 1. Örnekleme noktalarında (n=55), 5 ayrı örnekleme döneminde dış havada ölçülen kirletici konsantrasyonları ($\mu\text{g m}^{-3}$).

İnorganik ve Organik Bileşikler	Dönem 1	Dönem 2	Dönem 3	Dönem 4	Dönem 5
NO ₂	3,84-42.2	1,41-166	5,28-63	0,69-47	4,60-48
O ₃	10,2-62.3	20-97	2,30-147	59-136	24-82
SO ₂	2,10-124	2,50-121	3,40-152	4,50-121	3,90-136
hexane	0,08-10.8	0,113-69	0,69-6,9		0,008-13
methylcyclopentane+2,4-dimethylpentane	0,019-0,28	0,038-4,6			
benzene	0,129-37	0,40-46	0,003-2,2	0,002-4.1	0,05-34
2-methylhexane	0,08-2,49	0,12-93	0,002-0,67	0,65-71	0,001-4,8
2,3-dimethylpentane+2,2,3-trimethylbutane	0,024-0,92	0,02-4,10			
3-methylhexane	0,095-17	0,24-56	0,039-60	0,038-4,4	0,009-9,10

2,2,4-trimethylpentane	0,01-0,330	0,002-1,40	0,008-0,65	0,008-0,36	0,003-0,84
n-heptane+cis-3-heptene	0,07-1,70	0,025-16			
Cis+trans-1,3-dichloropropene	0,178-1,04	0,11-28			
methylcyclohexane	0,001-1,94	0,01-9,0	0,009-1,9	0,007-1,20	0,002-1,97
2,2-dimethylhexane+2,5-dimethylhexane	0,089-0,76	0,033-30			
2,4-dimethylhexane+1,1,2-trichloroethane		0,092-2,50			
toluene	0,071-3,56	0,011-93	0,17-6,0	0,023-4,0	0,14-15,8
2-methylheptane	0,061-3,01	0,022-23	0,025-1,7	0,022-2,50	0,012-2,5
m+p-chlorotoluene	0,031-5,71	0,039-40			
trans+cis-1,3-dimethylcyclohexane		4,1-6,10			
trans+cis-1,4-dimethylcyclohexane	0,118-2,20	0,13-3.20			
1-octene	0,009-1,41	0,017-2.70			
n-octane	0,001-5,55	0,095-12	0,005-9,1	0,003-7,30	0,001-4,13
trans-1,2-dimethylcyclohexane	0,064-1,01	0,04-3,8			
Cis-1,2-dimethylcyclohexane	0,176-2,98	0,28-182			
2,2,5-trimethylhexane+1,2,4-trimethylcyclohexane	0,108-8,57	0,17-2,96			
tetrachloroethylene	0,117-1,2	0,067-11			
chlorobenzene	0,069-2,14	0,045-12			
ethylbenzene	0,017-4,44	0,14-21	0,008-0,83	0,001-0,73	0,003-0,66
bromoform	0,003-0,42				
m+p-xylene	0,035-8,97	0,053-19	0,02-1,90	0,001-2,31	0,003-3,60
styrene	0,004-14	0,025-122	0,33-31	0,018-2,80	0,035-2,60
1-nonene	3,2-6,1				
o-xylene	0,006-1,3	0,012-4.1	0,003-1,6	0,001-1,40	0,002-1,70
n-nonane	0,001-8.4	0,007-5.3	0,001-6,7	0,001-3,10	0,001-1,60
Iso-propylbenzene	0,002-2.6	0.22-33	0,03-1,55	0,005-0.72	0,11-0,12
n-propylbenzene	0,005-19.2	0,022-4.3	0,002-0,42	0,003-0,22	0,002-0,25
3-ethyltoluene	0,01-0,83	0,041-10	0,005-1,1	0,003-0,46	0,001-0,40
4-ethyltoluene	0,001-1,17	0,027-9.1	0,003-0,89	0,001-0,30	0,004-0,20
1,3,5-trimethylbenzene	0,034-0,83	0,015-0,56	0,002-0,22	0,001-0,11	0,004-0,09
2-ethyltoluene	0,006-0,73	0,008-1.1	0,001-0,67	0,001-0,23	0,001-0,15
1-decene	0,016-0,90	0,004-2.40			
1,2,4-trimethylbenzene	0,005-0,68	0,25-27	0,009-1,78	0,17-0,84	0,002-0,46
n-decane	0,041-3,36	0,046-6,0	0,002-5,60	0,001-1,60	0,016-0,89
1,3-dichlorobenzene+benzylchloride	0,079-2,27	0,23-32			
Iso-butylbenzene	0,005-0,58	0,001-0,11			
sec-butylbenzene	0,004-0,14	0,01-10			
1,2,3-trimethylbenzene+p-cymene	0,018-1,90	0,07-3.20			
indan	0,006-2,12	0,005-1,50			
1,3-diethylbenzene	0,006-3,68	0,002-0,57	0,001-0,44	0,014-0,06	0,002-1.98
1,4-diethylbenzene	0,001-20	0,008-4,2	0,009-3,20	0,008-0,38	0,06-0,15
1,2-diethylbenzene	0,091-2,01	0,001-0,47			
n-butylbenzene	0,003-17	0,001-6,7			
1-undecene	0,025-7,03	0,09-66			
undecane	0,003-1,63		0,011-3,9	0,014-1.20	0,04-0,13
1,2,3,5-tetramethylbenzene	0,005-3,30	0,015-0,73			
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,033-3,32	0,047-19			
1,2,4-trichlorobenzene	0,457-12,1	0,26-846			
naphthalene	0,001-1,41	0,01-6,3			
dodecane	0,001-18	0,2-205	0,014-2,7	0,071-0,48	
hexylbenzene	0,015-21	0,17-4,40			

m: meta, o:ortho, p:para.

Bu çalışmada, Aliğa genelinde 55 farklı noktada, dış havada ölçülen benzene, ethylbenzene, m+p-xylene, o-xylene, toluene, NO₂, SO₂, ve O₃ konsantrasyonları kullanılarak, bu kirleticilere ait dağılım haritaları ve çubuk grafikleri MapInfo with Vertical Mapper programıyla hazırlanmıştır.

Çalışılan VOC'ler arasında en yüksek seviyeler genellikle BTX (benzene, toluene, m+p-xylene) bileşiklerine ait olup, bu bileşikler için tüm örnekleme dönemlerinde (n=5) TÜPRAŞ ve PETKİM civarında ölçülen dış hava konsantrasyonları, diğer örnekleme noktalarına nazaran daha yüksektir. Bu durumda, TÜPRAŞ ve PETKİM tesislerinin bütün BTX'ler için bölgedeki en önemli kaynak olduğu söylenebilir. Ancak bu kabul, ölçülmüş olan bütün VOC bileşikleri için geçerli olmayabilir.

Benzene ve toluene çubuk grafiklerine bakıldığında, pasif örnekleme dönemlerinin hepsinde de en yüksek konsantrasyonların TÜPRAŞ ve PETKİM tesisleri civarında ölçüldüğü açıkça görülmektedir (Şekil 2 ve 3). Bu da PETKİM ve TÜPRAŞ'ın önemli benzene ve toluene kaynakları olduğunu göstermektedir.

İkinci kirli bölge, endüstri bölgesine göre güneydoğu yönündeki Helvacı köyü çevresindedir. Bu bölgedeki 49-43 ve 44 numaralı istasyonlarda 1, 2 ve 5. örnekleme dönemlerinde (kış) nispeten yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Dikkat çeken nokta, yüksek konsantrasyonların bütün kış pasif örnekleme dönemlerinde görülmesi ancak, yaz mevsiminde yapılan iki pasif örnekleme çalışmasının (3. ve 4. dönemler) hiç birisinde bu bölgenin kirli olarak görülmemesidir. Böyle bir mevsimsel değişim, bu bölgedeki kirliliğin Helvacı ve çevresindeki diğer beldelerde yakılan fosil yakıtlardan kaynaklandığını düşündürmektedir. Ancak diğer bir olasılık da Helvacı köyünün arkasındaki tepenin, kuzeydeki endüstri bölgesinden gelen baca gazlarının çarpıp çökeldiği bir nokta olmasıdır. Her durumda, bu bölge benzene haritasında kirli bir bölge olarak görülmekte ve bu kirliliğin, özellikle kış aylarında, bölge ortalamalarına göre yüksek değerlere ulaştığı dikkat çekmektedir.

Benzene ve toluene haritalarında dikkati çeken diğer bir nokta, yaz mevsiminde yapılan pasif örnekleme dönemlerinde ölçülen konsantrasyonların, aynı noktalarda kış mevsiminde ölçülen konsantrasyonlardan düşük olmasıdır. Çalışma bölgesi genelinde kış pasif örnekleme dönemlerinde (1., 2. ve 5. dönemler) ölçülen benzene seviyeleri 0,05 ve 46 µg m⁻³ arasında değişirken, yaz dönemlerinde (3. ve 4. dönemler) bu seviyeler 0,003 ve 4.1 µg m⁻³ aralığında bulunmuştur. Diğer VOC bileşiklerinde de görülen bu konsantrasyon azalması, yaz mevsiminde karışım yüksekliğinin artmasına ve atılan kirleticilerin daha derin bir atmosfer katmanında karışması sonucu seyrelmelerine bağlı olabilir. Kış aylarında 600 m'ye kadar düşen karışım yüksekliği, yaz aylarında 1300 m'yi geçmektedir. Karışım yüksekliğinin saatlik verilerine bakıldığında, kış mevsiminde 350 m'ye kadar düştüğü, yaz mevsimine ise 2500 m'ye çıktığı görülmektedir.

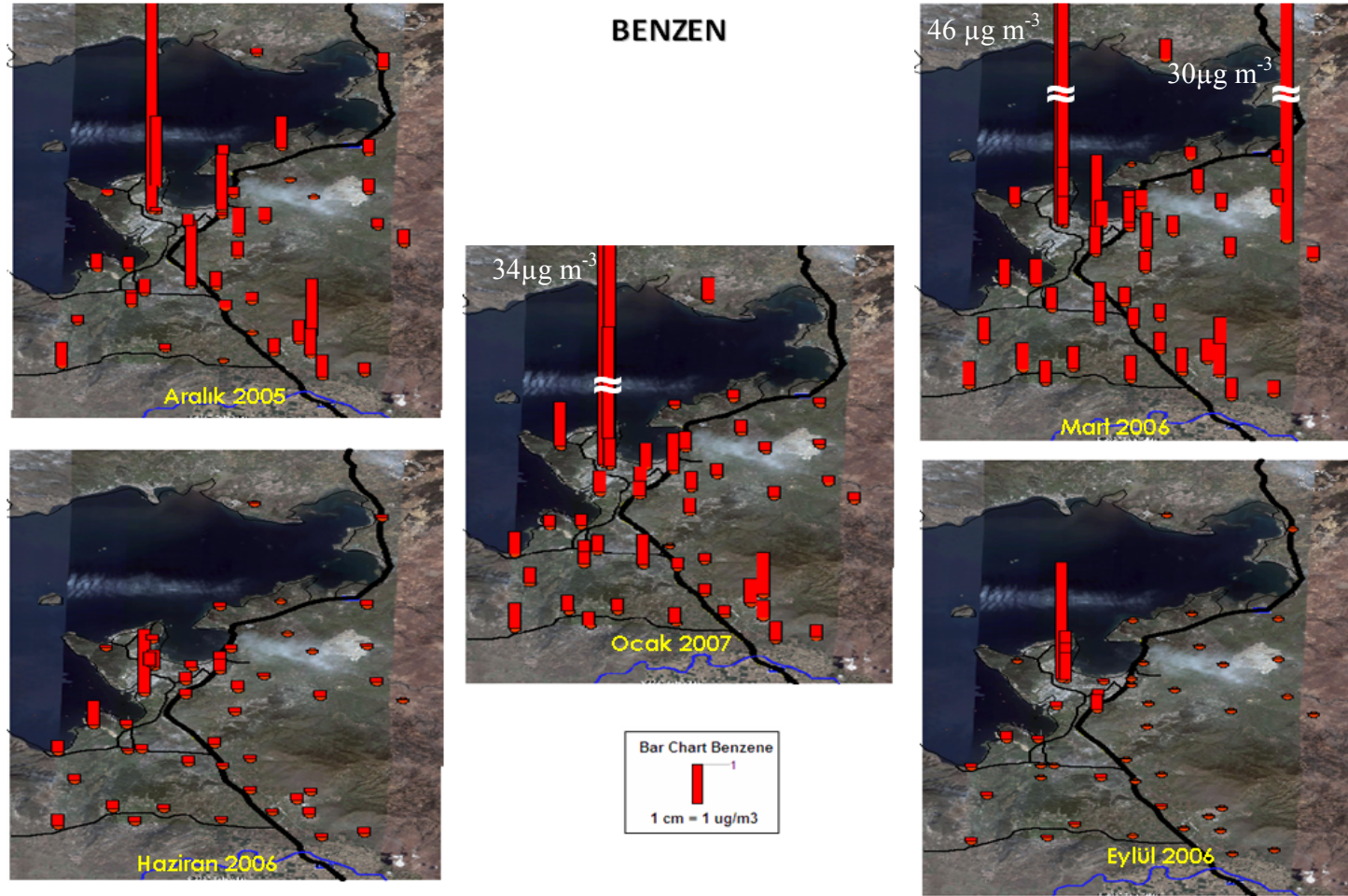
Bölgedeki SO₂ dağılımı, BTX bileşiklerinde görülen dağılıma benzemekle birlikte, bazı farklılıklar göze çarpmaktadır. SO₂'nin yerel dağılımı en önemli kaynağın, BTX'lerle benzer şekilde, PETKİM ve TÜPRAŞ tesisleri olduğunu göstermektedir. Bu bölgede ölçülen konsantrasyonlar, çalışma alanındaki diğer noktalarda ölçülen konsantrasyonlardan çok daha yüksektir. Bununla birlikte, bölge genelinde farklı noktalarda ölçülen SO₂ konsantrasyonlarının, endüstri bölgesinde atmosfere atılan SO₂'in rüzgarla taşınımından ya da yerleşim birimlerinde yakılan fosil yakıtlardan da kaynaklanabileceği söylenebilir. Bölgedeki hakim rüzgarlar kuzey-kuzeybatı yönlerinden esmekte olup, çalışma alanının güneyinde ölçülen

nispeten yüksek konsantrasyonlara ve kirlilik dağılım haritalarına bakıldığında, bu kirliliklerin bölgenin kuzeyindeki endüstrilerden rüzgarla taşınmış olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte Helvacı köyü, Aliğa ilçesi gibi yerleşim bölgelerinde de yüksek konsantrasyonların ölçülmüş olması, bölgedeki dağılımın sadece endüstri bölgesindeki emisyonlarla açıklanmasının doğru olmadığını, yerleşim bölgelerinde ısınma amacıyla yakılan fosil yakıtların da o yerleşim birimi etrafında nispeten yüksek SO₂ konsantrasyonlarına neden olabileceğini göstermektedir.

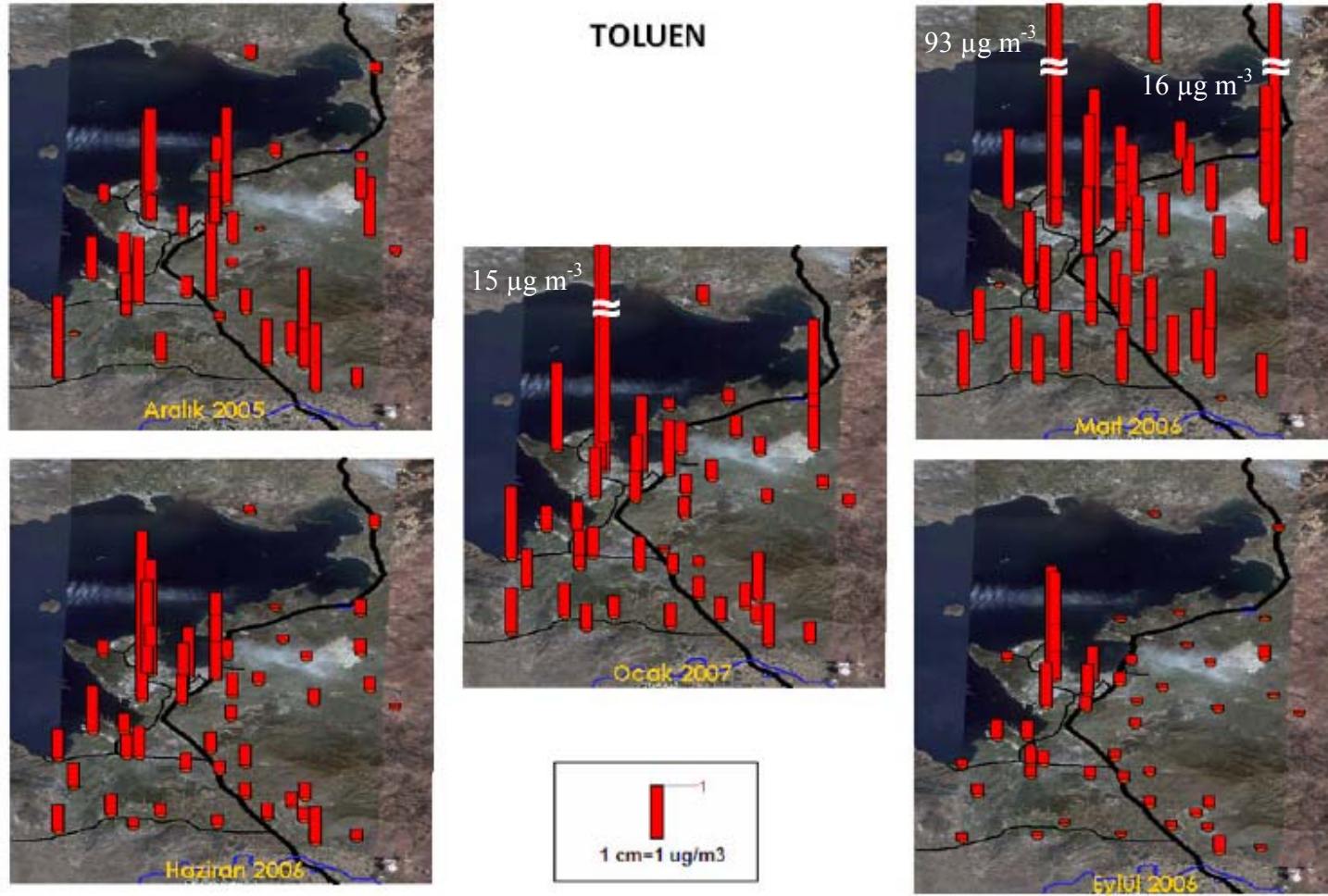
BTX bileşiklerinde olduğu gibi, SO₂'in yaz mevsiminde ölçülen konsantrasyonları, kış mevsiminde ölçülenlere oranla düşüktür. Bunun nedenleri, kış mevsiminde evsel ısınmadan kaynaklanan SO₂ emisyonlarının artışı ve yaz mevsiminde atmosferdeki karışım yüksekliğinin artmasına bağlı olabilir.

NO₂ dağılım haritalarına (Şekil 4) bakıldığında, SO₂ konsantrasyonlarının dağılımından biraz farklı olduğu söylenebilir. PETKİM ve TÜPRAŞ emisyonlarının, diğer kirleticilerde olduğu gibi NO₂ için de önemli bir kaynak olduğu görülmektedir. Ancak bu bölgede ölçülen NO₂ konsantrasyonları ile çalışma alanının diğer bölgelerinde ölçülen NO₂ konsantrasyonları karşılaştırıldığında, aradaki farkın, SO₂ veya hidrokarbonlarda görüldüğü kadar büyük olmadığı anlaşılmaktadır. Diğer bir deyişle, PETKİM ve TÜPRAŞ emisyonlarının bölgedeki NO₂ konsantrasyonlarına katkısının, SO₂ ve hidrokarbon konsantrasyonlarına olan katkılarından çok daha az olduğu söylenebilir. Ayrıca, NO₂ konsantrasyonlarının yol kenarlarında yüksek olduğu, yollardan uzaklaştıkça azaldığı görülmektedir. Böyle bir dağılım, trafik emisyonlarının bölgede ölçülen NO₂ seviyelerine önemli bir katkısının olduğunu göstermektedir. Daha önce hidrokarbonlar için kirlilikten nispeten uzak kırsal istasyonlarda ölçülen konsantrasyonların PETKİM ve TÜPRAŞ emisyonlarının dağılımından kaynaklandığı sonucuna varılmıştı. Ancak aynı bölgelerde ölçülen NO₂ konsantrasyonlarının, çevre yollardaki trafik emisyonlarından kaynaklandığını söylemek çok yanlış olmayacaktır. NO₂ dağılım haritalarında da, yaz mevsiminde yapılan pasif ölçümlerinde elde edilen konsantrasyonların, kış mevsiminde yapılan diğer üç örneklemede elde edilen konsantrasyonlardan düşük olduğu görülmektedir.

Aliğa bölgesindeki ozon dağılımı, diğer bütün kirleticilerden daha farklıdır. Ozon için hazırlanan çubuk dağılım diyagramına (Şekil 5) bakıldığında, diğer kirleticilere ait dağılım haritalarında görülen aksine, yaz mevsiminde yapılan ölçümlerde elde edilen konsantrasyonların, kış mevsiminde ölçülenlere oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Yaz süresince bölgedeki yüksek fotokimyasal aktivite, 147 µg m⁻³ düzeyine varan O₃ üretimine neden olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta, pasif örnekleme ile elde edilen O₃ konsantrasyonlarının birer haftalık ortalama konsantrasyonlar olduğudur. Ancak, saatlik O₃ konsantrasyonlarının (özellikle öğle saatlerinde) çok daha yüksek olduğu söylenebilir. En yüksek O₃ konsantrasyonları, endüstri bölgelerinde değil, emisyonlardan nispeten uzak, endüstri bölgesinin güneyinde, Menemen'e yakın bölgelerde ölçülmüştür. Böyle bir dağılım, pek çok yerde görülen ve "ozon destilasyonu" olarak bilinen reaksiyon sonucudur (Parrish vd., 1999). Bu çalışmada endüstri bölgesinde, Aliğa ilçe merkezinde ve yolların yakınlarında ölçülen düşük O₃ konsantrasyonları, söz konusu reaksiyonun, NO konsantrasyonunun yüksek olduğu bu bölgelerde gerçekleşmesinden dolayı olabilir.



Şekil 2. Çalışma bölgesinde dış havada ölçülen benzene konsantrasyonlarının çubuk grafik dağılım haritaları.



Şekil 3. Çalışma bölgesinde dış havada ölçülen toluene konsantrasyonlarının çubuk grafik dağılım haritaları.

Kirlilik dağılım haritaları, Aliğa bölgesinde birkaç farklı türde kirlenici parametreleri olduğunu ortaya koymaktadır. Bunlardan birincisi, bölgedeki en önemli kaynakları PETKİM ve/veya TÜPRAŞ olan kirlenicilerdir. VOC'lerin önemli bir bölümü ve SO₂ bu guruba girmektedir. BTX'lerin hepsinin bölgedeki ana kaynakları PETKİM ve TÜPRAŞ emisyonlarıdır. Ancak bütün VOC'ler incelendiğinde bunun genellenemeyeceği, bazı VOC'lerin dağılım haritalarından veya çubuk diyagramlarından, bunların bölgedeki en önemli kaynaklarının PETKİM ve TÜPRAŞ emisyonları olmadığı sonuca varılmıştır. 1-decene ve sec-butylbenzene çubuk diyagramları incelendiğinde, bu iki bileşiğin PETKİM ve TÜPRAŞ'ın bulunduğu yarımadada yüksek seviyelerde olmadığı görülmüştür. Ayrıca dikkat çeken bir diğer nokta, bu bileşiklere ait konsantrasyonların yol yakınlarında yüksek olduğu ve yoldan uzaklaştıkça azaldığıdır. Dolayısı ile bu tür VOC'lerin bir bölümünün bölgedeki en önemli kaynağının endüstriler değil, trafik emisyonları olduğu söylenebilir.

Pasif örnekleme çalışmasında 65 VOC bileşiği ölçülmüştür. Bunlardan 26 tanesi (hexane, methylcyclopentane/2,4dimethylpentane, 1,1,1-trichloroethane, benzene gibi) birinci guruba giren (en önemli kaynağın PETKİM-TÜPRAŞ olduğu) dağılım sergilemiştir. İkinci grupta (en önemli kaynağın PETKİM ve TÜPRAŞ olmadığı) ise 16 VOC (cis/trans1,3-dichloropropene, m+p-chlorotoluene, styrene, 1,4-dichlorobutane gibi) bulunmaktadır. Geri kalan 23 VOC bileşiği hakkında, ya bütün örnekleme dönemlerinde gözlenememiş olmalarından ya da farklı ölçüm dönemlerinde farklı davranış göstermelerinden dolayı kesin karar vermek mümkün olmamıştır.

Pasif ölçümlerde elde edilen VOC konsantrasyonları sektörler bazında gruplanarak, sektör ortalama konsantrasyonları hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo 2.'de verilmiştir. Tabloda ortalama konsantrasyonlar kentsel, kırsal, endüstri ve yol olarak gruplandırılmıştır. Yalnız endüstri bölgesi, PETKİM-TÜPRAŞ ve demir-çelik tesisleri olarak; kırsal istasyonlar ise endüstrilerin rüzgar üstü ve rüzgar altı olarak ikiye ayrılır. Tablodan da görülebileceği gibi, kirlenicilerin sektörel konsantrasyonlarında bazı sistematik farklılıklar mevcuttur. Tabloda yer alan VOC'lerin hepsinin ortalama konsantrasyonlarının en yüksek olduğu bölgeler, endüstri bölgeleridir. Ancak PETKİM ve TÜPRAŞ'ın bulunduğu yarımadadaki ortalama VOC konsantrasyonları yüksek iken, demir-çelik tesislerinin bulunduğu bölgedeki ortalama VOC konsantrasyonları oldukça düşüktür.

Tabloda 2.'de verilen parametrelerden O₃ dışında kalanların kentlerdeki ve yolların çevresindeki ortalama konsantrasyonları, bölgenin kuzeyindeki kırsal istasyonlardan, diğer bir deyişle bölgedeki doğal düzeylerden yüksektir. Yerleşim birimlerinde yüksek, yollarda oldukça düşük bulunan SO₂ konsantrasyonlarına bakıldığında, trafik emisyonlarının önemli bir SO₂ kaynağı olmadığı, bununla birlikte yerleşim birimlerinde çeşitli nedenlerle yakılan yakıtların bölgesel olarak önemli bir kaynak olduğu söylenebilir. Her ne kadar yerleşim birimlerinden yayılan SO₂ emisyonları bu birimler çevresinde yüksek SO₂ adacıkları oluştursa da, SO₂'in bölgedeki en önemli kaynağı yine de PETKİM-TÜPRAŞ tesisleridir. Bu tesisler çevresinde ölçülen ortalama SO₂ konsantrasyonları 54 µg m⁻³ mertebesindedir.

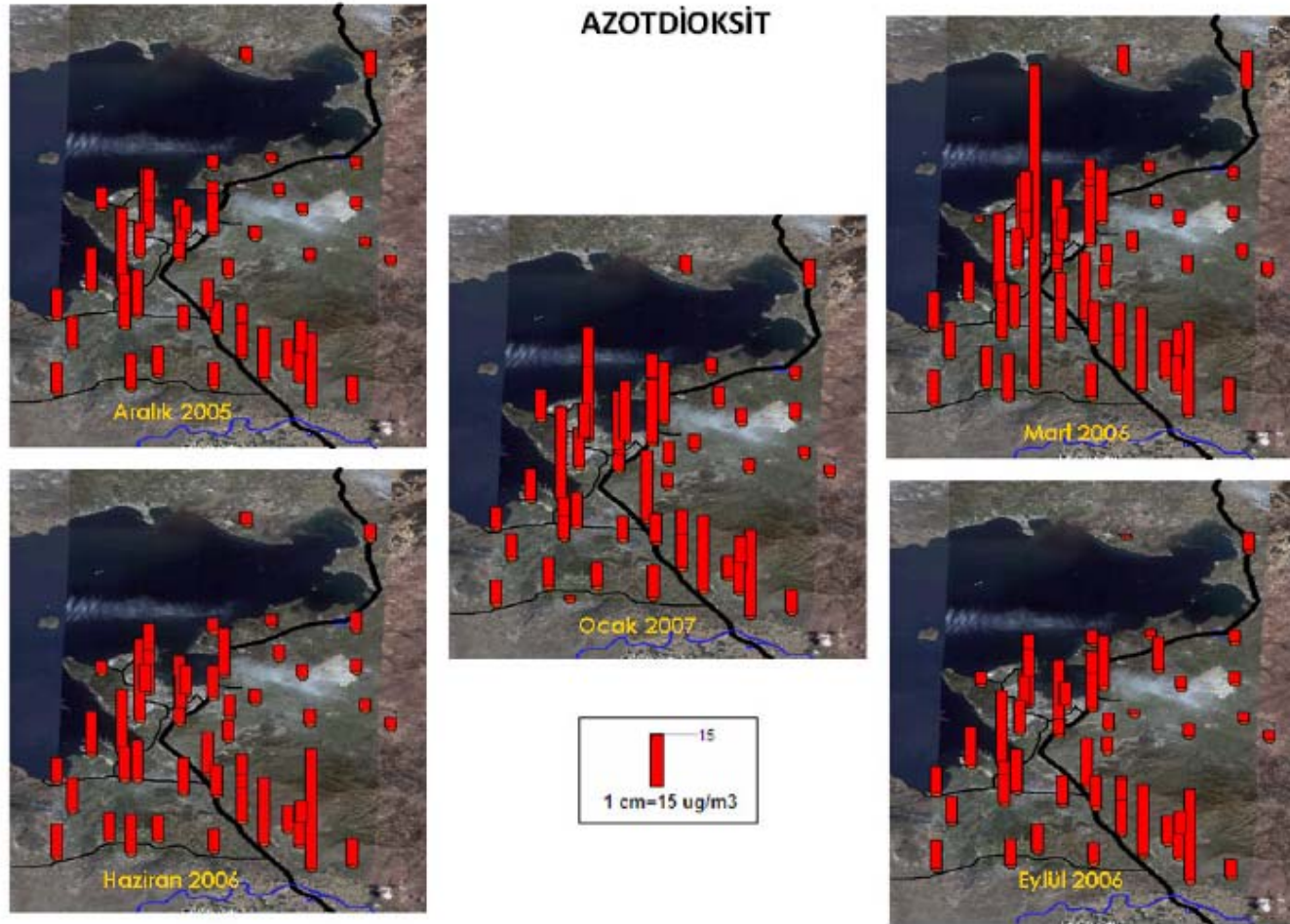
Çalışma sonucunda NO₂'in çok dominant bir kaynağı olmadığı; ancak endüstrilerden, trafikten ve yerleşim birimlerinden kaynaklanan NO₂ emisyonlarının bölgede ortalama bir NO₂ düzeyi oluşturduğu ve bunun da 6-11 µg m⁻³ mertebesinde olduğu anlaşılmaktadır. Yalnız, yerleşim birimlerinde ölçülen yüksek NO₂ konsantrasyonlarının kaynağı da yine trafik olmaktadır.

Ölçülen bütün VOC'lerin kuzeyde kalan (rüzgar üstü) kırsal pasif istasyonlarda ölçülen ortalama konsantrasyonları, endüstri bölgesinin güneyinde (rüzgar altı) yer alan aynı fiziksel özelliklere sahip istasyonlarda ölçülen ortalama konsantrasyonlardan daha düşüktür. Aradaki fark 2-methyl-heptan için 10 misli, diğer VOC'ler için 5 mislidir.

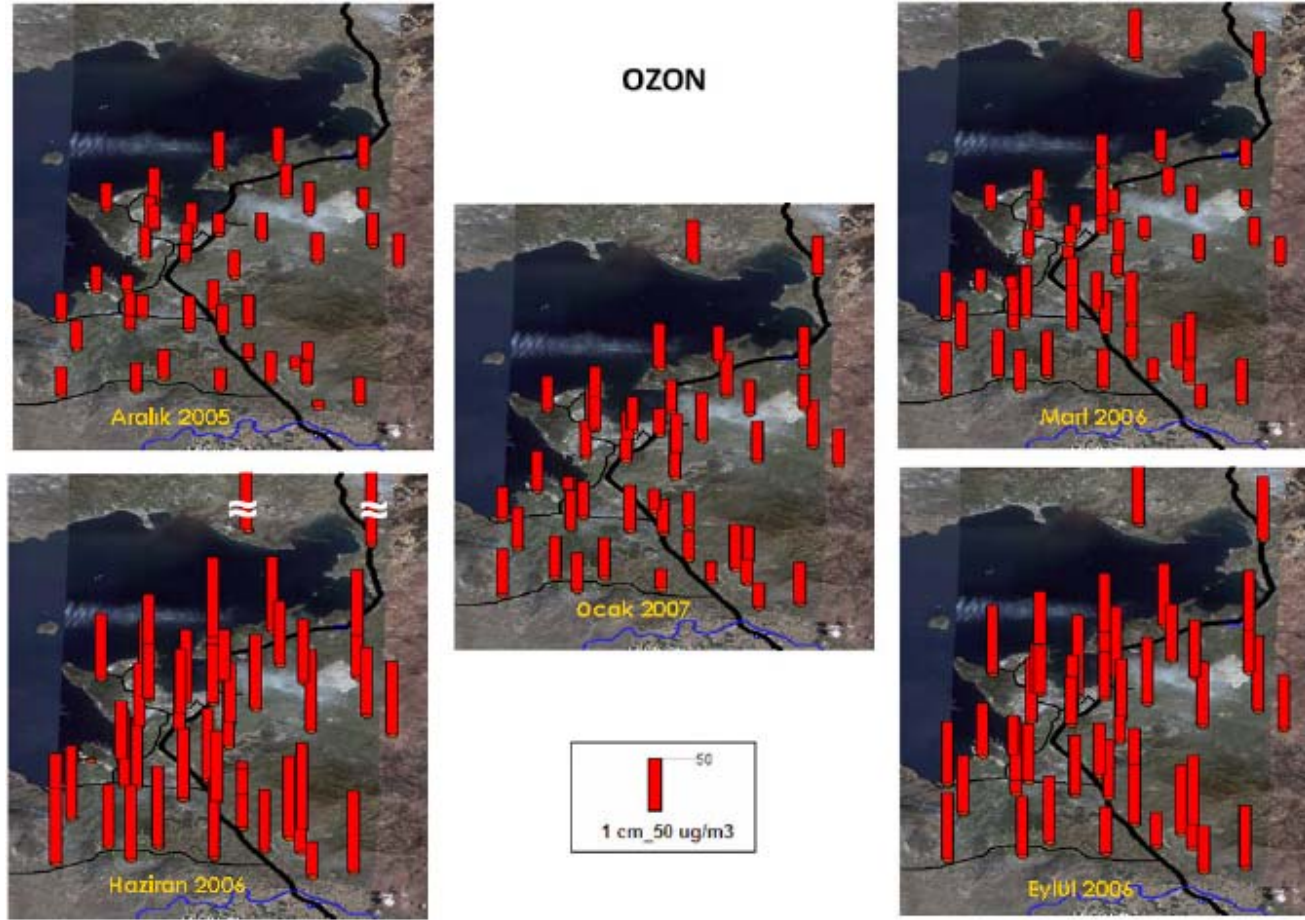
Rüzgar altı ve rüzgar üstü kırsal bölgelerde ölçülmüş SO₂ ortalama konsantrasyonları arasında herhangi bir fark görülmemektedir. Bu da Aliğa yöresinde, endüstriyel bölgelerin dışında kalan kırsal alanlarda ölçülen SO₂ konsantrasyonlarının, endüstri bölgelerinden taşınan SO₂ olmayıp, yerleşim birimleri çevresinde oluşan lokal konsantrasyonlardan oluştuğunu göstermektedir.

Ortalama NO₂ konsantrasyonunun endüstrilerin kuzeyinde (rüzgar-üstü), güneye nazaran 2 misli yüksek olduğu görülmektedir. Bölgenin kuzeyinde ölçülen ortalama NO₂ konsantrasyonunun yüksek olması, bu bölgede yolların kırsal olarak tanımlanan istasyonlara daha yakın olmasından başka bir anlam ifade etmemektedir.

Ortalama ozon konsantrasyonları, beklendiği gibi, diğer parametrelerden oldukça farklı olarak kırsal bölgelerde daha yüksek bulunmuştur. Ortalama ozon konsantrasyonlarının kuzeyde ve güneyde kalan kırsal bölgelerde, diğer istasyon guruplarından daha yüksek olmasının nedeni ozon destilasyonu ile açıklanabilir.



Şekil 4. Çalışma bölgesinde dış havada ölçülen NO₂ konsantrasyonlarının çubuk grafik dağılım haritaları.



Şekil 5. Çalışma bölgesinde dış havada ölçülen O₃ konsantrasyonlarının çubuk grafik dağılım haritaları

Tablo 2. Kirleticilerin Aliğa bölgesinde değişik istasyon guruplarındaki konsantrasyonları (ORT±SS, µg m⁻³).

	ENDÜSTRİ		YOL	KENTSEL	KIRSAL	
	PETKİM-TÜPRAŞ	DEMİR ÇELİK			Rüzgar Altı (Downwind)	Rüzgar Üstü (Upwind)
Benzene	4,7±9,9	0,42±0,28	0,53±0,51	0,68±0,68	1,9±8,4	0,36±0,23
Toluene	3,9±4,1	1,2±0,71	1,1±0,93	1,6±1,1	3,9±16,8	0,74±0,55
Ethylbenzene	0,99±1,0	0,13±0,13	0,39±0,60	0,25±0,17	0,66±4,3	0,12±0,12
m+p-xylene	2,0±4,0	0,20±0,18	2,0±3,3	0,31±0,28	0,77±3,0	0,15±0,15
o-xylene	0,76±0,92	0,08±0,08	0,06±0,06	0,16±0,13	0,20±0,73	0,06±0,06
2-methylheptane	1,1±1,5	0,15±0,15	0,24±0,24	0,20±0,23	1,4±5,2	0,14±0,13
n-octane	2,1±2,7	0,20±0,20	0,28±0,35	0,21±0,21	0,84±2,8	0,15±0,09
n-propylbenzene	0,13±0,12	0,06±0,06	0,48±2,1	0,17±0,19	0,32±0,96	0,07±0,06
n-decane	1,3±1,7	0,29± 0,17	0,47±0,34	0,44±0,32	0,66±1,5	0,13±0,09
SO₂	54,0±44,5	18,8±8,3	16,0±10,4	29,4±10,0	13,9±14,6	14,6±8,2
NO₂	20,0±11,1	21,0±9,9	20,6±16,8	26,5±6,2	6,9±2,5	11,7±4,4
O₃	75,3±33,0	67,1±32,1	74,8±34,0	77,4±36,5	81,8±33,6	83,5±32,8

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Aliğa yöresinde farklı noktaların, farklı kirletici kaynakların etkisi altında olduğu ve farklı kirletici kompozisyonlarına sahip olduğu görülmüştür. Çalışmanın yapıldığı bölgede, farklı kaynakların etkisi altında olan dört bölge tanımlanmıştır. Bunlardan birincisi, PETKİM ve TÜPRAŞ tesislerinin bulunduğu yarımadadır. Kirlilik dağılım haritaları incelendiğinde, bu tesislerden gelen emisyonlarının, Aliğa atmosferinde özellikle VOC ve SO₂ kirliliği için önemli bir kaynak olduğu söylenebilir. Yakın zamanda yapılan benzer bir çalışmada, Aliğa bölgesinde 23 farklı noktada ölçülen ortalama benzen konsantrasyonlarının 1,8 ile 1882 µg m⁻³ arasında değiştiği rapor edilmiştir (DEÜ, 2007). Sözkonusu çalışmadaki ölçüm noktalarının önemli bir kısmı (n=14) TÜPRAŞ ve PETKİM'in tesis alanları içerisindeki noktalardır. Diğerleri ise bu çalışmadaki gibi tesislere değişik uzaklıklarda bulunan ölçüm noktalarıdır. Tesislere yakın noktalardaki ortalama benzen konsantrasyonlarının 30 µg m⁻³, çevre noktalardaki konsantrasyonların ise (biri hariç) 5 µg m⁻³'ten yüksek olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, bu konsantrasyonlar mevcut çalışmada ölçülenlerden oldukça yüksektir. Her iki çalışmada ortak (veya çok yakın) olan bazı noktalarda ölçülen konsantrasyonlar, mevcut çalışmadakiler nispeten daha düşük olmakla birlikte karşılaştırılabilir düzeydedir. Benzer gözlemler diğer bir çok VOC için de geçerlidir. Bu iki çalışmanın kıyaslanmasından çıkan sonuç konsantrasyonların yersel değişiminin yüksek ölçüde olduğunu doğrulamakta ve özellikle rafineri ve petrokimya tesisi gibi önemli kaynaklara yakın noktalarda mevcut çalışmada gözlenenlerden çok daha yüksek konsantrasyonların ölçülebileceğini göstermektedir.

İkinci bölge, Horozgediği köyünün yakınındaki, demir-çelik tesislerinin bulunduğu endüstri bölgesidir. Demir-çelik tesislerinin üretimlerinde esas olarak elektrik enerjisi kullanmalarından dolayı, bu bölgede gaz fazdaki inorganik kirleticilerin ve VOC'lerin dış hava konsantrasyonları çok yüksek bulunmamıştır. Bu kirleticilerin Horozgediği köyü çevresinde ölçülen seviyeleri, trafik emisyonlarına veya PETKİM ve TÜPRAŞ'tan yayılan emisyonların rüzgarla taşınımına bağlı olabilir. Mesafenin uzaklığı nedeniyle PETKİM ve TÜPRAŞ'tan taşınan kirleticiler seyrelmekte ve konsantrasyonlar düşmektedir.

Üçüncü bölge, Aliğa ilçe merkezinde ölçülen inorganik kirletici konsantrasyonları çok yüksek değildir. Bu bölgedeki kirletici kaynaklarının, büyük ölçüde trafik ve evsel ısınma amacıyla yakılan fosil yakıtlardan kaynaklanan emisyonlar olduğu düşünülmektedir. İlçe merkezine yakın olan Petkim ve Tüpraş tesislerde yakıt olarak doğal gaz kullanıldığından dolayı, Aliğa ilçesindeki SO₂ düzeylerini belirleyen kaynaklar bu iki endüstri tesisi olmaktan çıkmış, ısınma amaçlı fosil yakıt kullanılması haline gelmiştir. Endüstrilerin katkısı, yazın ısınmadan kaynaklanan emisyonların ortadan kalkmasından sonra görülmeye başlamaktadır.

Yöredeki dördüncü bölge, kaynakların doğrudan etkisinden uzak kırsal alanlardır. Pasif örnekleme çalışması, bu bölgelerde konsantrasyonların oldukça düşük olduğunu göstermiştir. Ancak yine pasif örnekleme çalışmasında, kırsal bölgelerde ölçülen kirletici konsantrasyonlarının Aliğa'nın, daha doğrusu endüstri bölgesinin güneyinde kalan kırsal bölgede (rüzgar altı), Aliğa'nın kuzeyinde kalan bölgeye nazaran daha yüksek olduğunu göstermiştir. Böyle bir dağılım, endüstri emisyonlarının hakim rüzgarlarla bölgenin güneyine taşındığını göstermektedir. Bozlaker vd. (2008a, 2008b) tarafından, bu çalışmada kullanılan pasif örnekleme noktalarından alınan toprak örneklerindeki ΣPAH (polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve ΣPCB (poliklorlu

bifeniller) seviyeleri kullanılarak, kirlilik dağılım haritaları çıkarılmıştır. Bu çalışmada BTX'ler ve inorganik bileşikler için hazırlanan dağılım haritalarındaki kirlilik profillerine benzer şekilde, bölgenin kuzeyinde bulunan endüstrilerden yayılan emisyonların, hakim rüzgarlarla kuzey batıdan güneydoğuya doğru rüzgar altı bölgelere taşındığı gözlenmiştir (Cetin vd., 2007; Bozlaker vd., 2008a; 2008b).

KAYNAKLAR

Bozlaker, A., Odabasi, M. ve Muezzinoglu, A. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093–1102, 2008a.

Bozlaker, A., Odabasi, M. ve Muezzinoglu, A. Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area, *Environmental Pollution*, 2008b (baskıda).

Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A. ve Odabasi, M. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 69, 1267-1277, 2007.

DEÜ, PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. Hava Kalitesi Ölçüm Raporu-2007 (yayınlanmamış).

Greenwood, R., Mills, G. ve Vrana, B. Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Elsevier, 2007.

Parrish, D.D., Ryerson, T.B., Holloway, J.S., Trainer, M. ve Fehsenfeld, F.C. New direction does pollution increase or decrease tropospheric ozone in winter–spring? *Atmospheric Environment*, 33 30, 5147-5149, 1999.