

İZMİR-ALIAĞA'DA AKTİF YOLLA ÖLÇÜLEN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK KONSANTRASYONLARININ KISA SÜRELİ, 24 SAATLİK VE MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Güray DOĞAN^{1(*)}, Öznur OĞUZ¹, Mihriban C. YILMAZ¹, Ayşe BOZLAKER², Tolga ELBİR², Remzi SEYFİOĞLU², Sait SOFUOĞLU³, Abdurrahman BAYRAM², Aysen MÜEZZİNOĞLU², Mustafa ODABAŞI², Sema Y. YORULMAZ¹, Beyhan PEKEY⁴, Gürdal TUNCEL¹

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

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

³İzmir Y. Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gülbahçe, Urla/İzmir

⁴Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

ÖZET

Aliağa ilçe merkezine ve endüstriyel bölgelerin güneyinde kalan, Horozgediği köyü civarına kurulan iki istasyonda, aktif örnekleme yöntemi kullanılarak, on-line gaz kromatografi cihazları ile uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) dış hava konsantrasyonları belirlenmiştir. Üçer aylık yaz ve kış örnekleme dönemleri boyunca cihazlar tarafından saatlik olarak alınan dış hava örneklerinde, 50 civarında VOC bileşiği ölçülmüştür. Veri setlerinin analizinden elde edilen sonuçlara göre, Horozgediği'nde ölçülen VOC seviyelerinin, Aliağa merkeze göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. VOC'lerin mevsimsel değişimleri incelendiğinde, Aliağa'da ölçülen VOC seviyelerinin yazın, Horozgediği'nde ölçülen seviyelerin ise kışın daha yüksek olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

Ambient air concentrations of volatile organic compounds (VOCs) were actively measured with online-GCs at two stations located in the city centre of Aliağa, and close to Horozgediği village in the southern part of the heavy industrial region. Hourly concentrations of approximately 50 volatile organic compounds in ambient air were measured by the instruments during the summer and winter sampling periods (3 months for each). The results from the analyses of the data sets showed that the concentrations measured in Horozgediği were lower than those measured in Aliağa station. When the seasonal variations of VOCs are compared, the VOC levels measured in Aliağa were higher during summer season, and in Horozgediği, wintertime concentrations were higher.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Aliağa, Endüstriyel Bölge, On-Line Gaz Kromatografisi, Uçucu Organik Bileşikler

* gdogan@metu.edu.tr

GİRİŞ

Aliğa ilçesi, İzmir'in 50 km kadar kuzeyinde, Ege Denizi kıyısında yer alan, Türkiye'nin başta petrol ihtiyacı olmak üzere, pek çok endüstriyel ihtiyacını karşılayan bir liman şehridir. İlçede bulunan belli başlı endüstriyel tesisler petrol rafinerisi (TÜPRAŞ), petrokimya kompleksi (Petkim), doğal gazlı termik santral, gemi söküm tesisleri, kağıt fabrikası ve demir-çelik tesisleridir. Verimli tarım arazilerine de sahip olan ilçe, aynı zamanda önemli bir turizm bölgesinde olduğundan, mevcut sanayi tesislerinden atmosfere atılan kirleticilerin yörede yaşayan insanların sağlığına olan etkilerinin yanında, bölge turizmini ve tarımını da etkilemesi beklenebilir (Müezzinoğlu, 2000; Dinçer vd., 2003).

Endüstrilerden kaynaklanan hava kirliliği ve neden olduğu sağlık sorunları uzun zamandır bilinen kavramlardır. Ancak, çok uzun bir süre endüstri kökenli hava kirliliği dendiğinde yanmadan kaynaklanan kirleticiler düşünülmüş ve bu nedenle de endüstri bölgelerinde yapılan araştırmalarda ağırlıklı olarak partikül madde (PM), SO₂ ve NO_x gibi kirleticilerin üzerinde durulmuştur. Oysa petrol rafinerisi, petrokimya tesisleri gibi endüstrilerin bulunduğu yerlerde organik kökenli kirleticilerin, yanmadan kaynaklanan kirleticilerden daha önemli olması beklenmelidir. Ne var ki, uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) gerek örneklenmesinin, gerekse analizlerinin zor olması ve bu iş için gerekli teknolojinin çok yakın zamana kadar gelişmemesinden dolayı, endüstri bölgelerinde organik kirleticilere yönelik çalışmalar çok sınırlı kalmıştır. Oysa rafineri gibi tesislerden atmosfere atılan VOC'lerin hem SO₂, partikül maddeler gibi yanma kökenli kirleticilerden çok daha toksik ve kanserojen olduğu (WHO, 1987; Brunekreef vd., 1995; Edwards vd., 1994; Oosterlee vd., 1996; Wjst vd., 1993; Weiland vd., 1994; EPAQS, 1994; Bolla, 1991; Kinney ve Ozkaynak, 1991; Romieu vd., 1996; Romieu vd., 1995), hem de doğrudan sağlık etkilerinin yanında, fotokimyasal duman oluşumuna da neden oldukları çok iyi bilinmektedir (Blanchard vd., 1999; Cardelino ve Chameides, 1995; Sillman vd., 1993; Rao ve Zurbenko, 1994). Dolayısıyla, atmosferde organik kirleticilerin yüksek düzeylerde oldukları bölgelerde, insan sağlığının önemli bir tehdit altında olacağı açıktır.

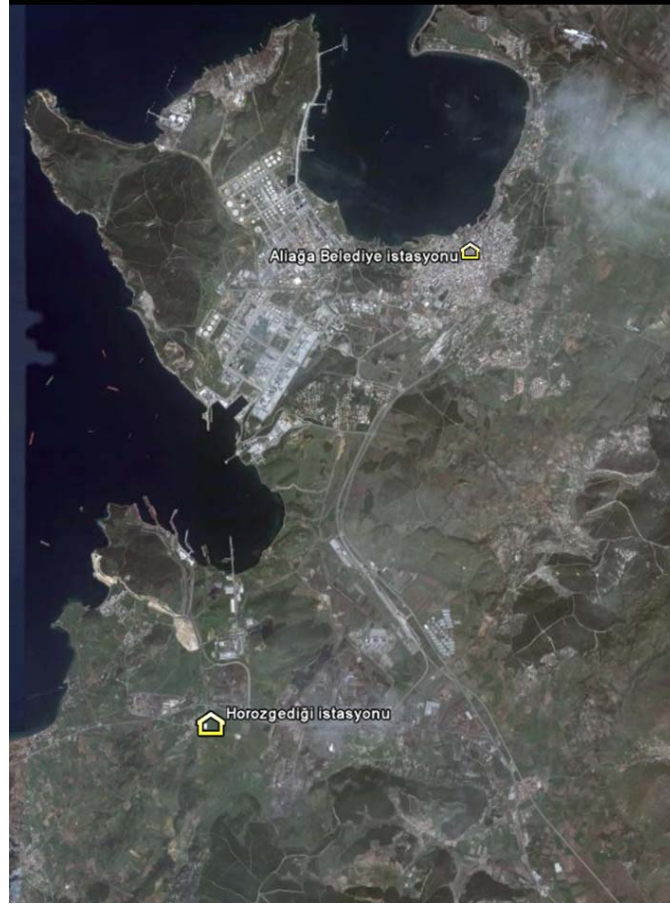
Bu çalışmanın amacı, İzmir'in Aliğa ilçesinde bulunan endüstriyel ve kentsel nitelikteki iki örnekleme noktasında, aktif örnekleme yönteminin kullanıldığı online gaz kromatografi cihazları ile dış havada ölçülen VOC seviyelerinin, kısa süreli ve mevsimsel değişimlerinin değerlendirilmesidir.

MATERYAL VE METOD

Örnekleme, biri Aliğa ilçe merkezinde (38°48' K, 26°58' D), diğeri ise ağır sanayi bölgesinde, Horozgediği (38°43' K, 26°55' D) köyünün yaklaşık 350 m güney doğusuna kurulan iki istasyonda gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Aliğa istasyonunda Syntech Spectras Analyzer marka ve GC955 model, Horozgediği istasyonunda ise Agilent marka ve 6890N model on-line gaz kromatografi (GC) cihazları kullanılarak, üçer aylık yaz ve kış dönemleri boyunca, dış havada saatlik VOC ölçümleri yapılmıştır.

On line GC'nin çalışma prensibi, temel olarak, analiz edilmek üzere cihaza çekilen havada bulunan hidrokarbonların birbirinden ayrılması ve nicel analiz için dedektöre teker teker gönderilmesine dayanır. Bu işlem 4 farklı basamaktan oluşur: Örnekleme, konsantre etme, ayırlama ve nicel olarak konsantrasyonun belirlenmesi. Örnekleme dönemleri boyunca

Horozgediği istasyonunda yaklaşık 1400 adet, Aliğa istasyonunda ise yaklaşık 3100 adet kromatogram, 50 civarında VOC için analiz edilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme noktalarının konumları.

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Kısa Süreli Değişimler

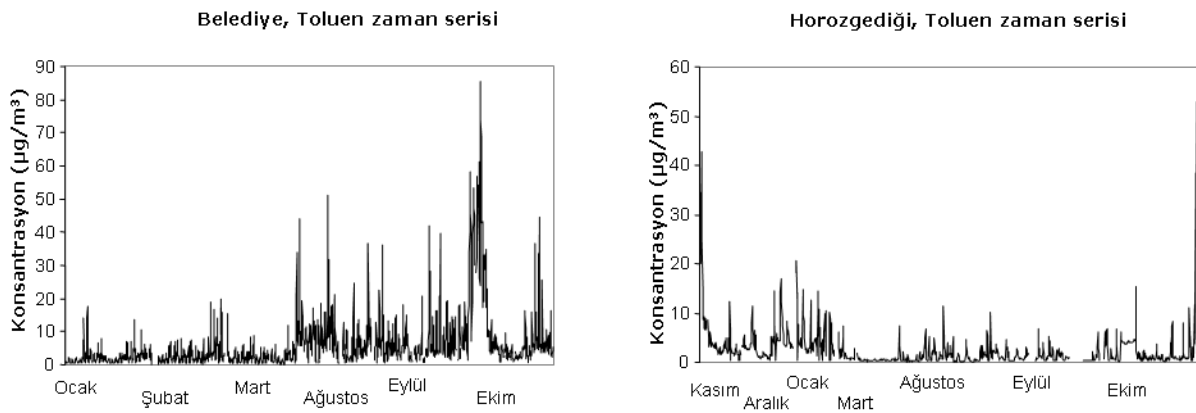
Atmosferdeki kirletici konsantrasyonlarının kısa süreli değişimlerinin (episodlar) nedenleri, kirletici kaynaklardan yayılan emisyonlardaki ya da meteorolojik koşullardaki farklılıklardan (rüzgar yönünün değişmesi, yağışlar, karışım yüksekliğinin değişmesi gibi) kaynaklanabilir.

Toluen için, her iki istasyondaki bütün verilerin birleştirilmesi ile hazırlanan ve episodları gösteren grafik Şekil 3’de gösterilmiştir. Bütün parametreler için kısa süreli değişim eğrileri birbirine çok benzemektedir.

Aliğa bölgesinde verilerde yoğun bir şekilde episodların olmasının iki nedeni vardır. Episodlara yol açan ilk neden, söz konusu parametrenin Aliğa atmosferindeki konsantrasyonlarını belirleyen kaynakların devreye girip çıkmasıdır. Böyle bir neden özellikle endüstri bölgesinin etkisi altında olan Horozgediği istasyonunda oluşan episodların önemli bir

kaynağı olabilir. Aliğa istasyonunda ise endüstri emisyonlarındaki değişimlerin, gözlenen emisyonlar için önemli bir kaynak olması beklenmemektedir.

Episodlara yol açan diğer faktör ise meteorolojik koşullarda, özellikle yağışlarda ve rüzgar yönünde olan değişikliklerdir. Yağış olduğu zamanlarda, ilk yarım saat içerisinde atmosferdeki kirleticilerin önemli bir bölümü yıkandığından, konsantrasyonlar hızla düşer ve yağış durduktan sonra da emisyonlarla birlikte farklı bir hızla artarak, episod oluşumuna yol açar. Akdeniz ikliminin etkisinde olan bu bölgede yağışlar çok büyük ölçüde kış örnekleme sırasında gerçekleşmiştir. Şekil 3’de görülebileceği gibi yaz mevsiminde yapılan ölçüm sonuçlarının da aynı ölçüde episodik yapıda olması yağmurun Aliğa bölgesindeki episodlara katkısının çok fazla olmadığını göstermektedir. Gerçekten de kışın bile, yağın yağmur sayısı, şekillerde görülen episodları açıklayacak kadar çok olmamıştır.



Şekil 3. Toluen’in kısa süreli değişimi.

Episodların oluşumuna katkıda bulunan ve bu çalışmada verilerin çok episodik olmasının temel nedeni, rüzgar yönünün gün içerisindeki değişimidir. Aliğa bölgesinin meteorolojisi ile çalışma bölgesinde rüzgarın gün içerisinde bütün yönleri dolaştığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak bölgedeki nokta kaynaklardan atmosfere atılan kirleticiler bir-iki saat ara ile farklı yönlerde taşınmaktadır. Diğer bir deyişle, gerek Horozgediği ve gerekse Aliğa istasyonu günün farklı saatlerinde endüstrilerden gelen emisyonların etkisi altında kalmaktadır. Her iki istasyon da endüstrilerin etkisi altında iken ölçülen konsantrasyonlar yüksek olmakta, ancak rüzgar yönü değişince konsantrasyonlar hızla düşmektedir. Bu mekanizma Aliğa bölgesine özgü ve kirleticilerin bölgedeki dağılımlarını belirleyen çok önemli mikrometeorolojik bir yapıdır.

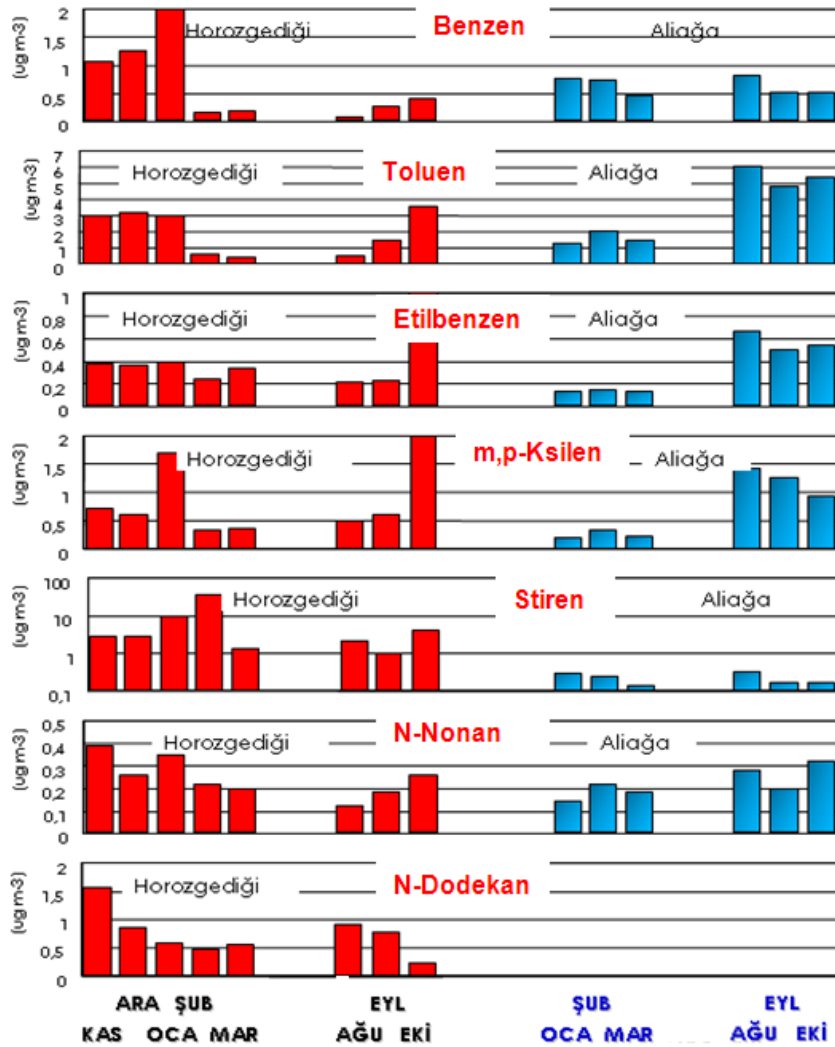
Mevsimsel Değişimler

Kirleticilerin atmosferik konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimler, bu mevsimlere özgü meteorolojik koşullara ya da kirletici kaynaklara (örneğin, kış mevsiminde evsel ısınmadan gelen emisyonlar) bağlı olabilir. Eğer herhangi bir kirletici için emisyonlar yaz ve kış mevsimlerinde değişmiyorsa, söz konusu parametre için kış mevsimi konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenir. Bunun nedeni, kış mevsiminde karışım yüksekliğinin daha düşük olması sonucu, kirleticilerin yeterince seyrelmemeleridir.

Seçilen bazı organik bileşiklerin aylık değişimleri Şekil 4’te gösterilmiştir. Seçilen bileşikler, BTEX’ler (benzen, toluen, etilbenzen, m,p-Ksilen, o-Ksilen), stiren ve daha çok dizel

emisyonlarında yüksek konsantrasyonlarda olduğu bilinen ağır hidrokarbonlardan olan n-nonan ve n-dodekan'dır.

Bu çalışmanın da bir parçası olduğu bir proje kapsamında, Aliğa bölgesi genelinde 55 farklı noktada pasif örnekleme yöntemiyle dış havada VOC seviyeleri tespit edilmiş ve bu veriler kullanılarak çizilen kirlilik dağılım haritalarında da açıkça görüleceği üzere, bölgedeki en önemli VOC kaynaklarının Petkim ve Tüpraş tesisleri olduğu görülmüştür. Yine bu haritalara bakıldığında, Horozgediği örnekleme noktasına çok yakın bir mesafede bulunan ağır sanayi bölgesindeki demir-çelik tesisleri etrafında ölçülen VOC seviyelerinin nispeten düşük olduğu görülmektedir. Demir-çelik tesislerinde, eritilerde elektrik enerjisi kullandığından, fosil yakıtlar ancak tali işlemler için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, bu bölgedeki VOC kirliliğininin, muhtemelen, bölgenin kuzeyindeki Tüpraş ve Petkim'den yayılan emisyonlardan ya da trafik emisyonlarından kaynaklanabileceği söylenebilir.



Şekil 4. Horozgediği ve Aliğa istasyonlarında seçilmiş bazı VOC'lerin çalışma süresince aylık değişimi

Aliğa istasyonunda, benzen dışında kalan VOC'lerin yaz mevsimi konsantrasyonlarının yaz dönemindeki konsantrasyonlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, iki ayrı dönemde ölçülen VOC konsantrasyonlarında bir aydan diğerine önemli bir değişiklik de görülmemektedir. Aliğa istasyonunda ölçülen VOC konsantrasyonlarında, stiren dışında gözlenen ortak eğilim yaz aylarındaki VOC konsantrasyonlarının, kış aylarındaki konsantrasyonlardan yüksek olmasıdır. Yapılan değerlendirmelerde, Aliğa ilçesindeki kirleticilerin büyük bölümünün, endüstrilerden gelenlerden ziyade ilçede bulunan çeşitli kaynaklarca üretilen kirleticiler olduğu izlenimi oluşmaktadır. Bunun temel nedeni bölgede dominant rüzgarın kuzey ve kuzey-kuzeydoğu yönlerinden olması ve Aliğa'nın da endüstrilerin kuzeyinde yer almasıdır. İlçe merkezinde, yaz döneminde ölçülen VOC konsantrasyonlarının, kış dönemindekilerden yüksek olması, bölgedeki trafik yükünün, turistik faaliyetlerden dolayı yaz aylarında artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Her ne kadar Aliğa ve çevresinde yapılmış araç sayımı olmasa da, Aliğa'nın turistik bir bölge olduğu ve bu nedenle yaz aylarında trafiğin daha yoğun bir hale geldiği kalitatif olarak da olsa bilinmektedir. Trafiğin yoğunlaşması sonucu olarak da VOC düzeyleri artmaktadır. Ayrıca, yaz mevsiminde, sıcaklığın artmasıyla araç ve organik madde içeren diğer kaynaklardan buharlaşma sonucu atmosfere salınan VOC'lerin artması da yaz mevsimi konsantrasyonlarının artmasına neden olabilmektedir.

Aliğa istasyonunda ölçülen n-nonan konsantrasyonu yaz ve kış mevsimlerinde önemli bir farklılık göstermemiştir. N-nonan gibi ağır hidrokarbonlar daha çok dizel yakıtlı ağır vasıtalar, bazen de endüstrilerden atmosfere atılmaktadır. Ne ağır vasıtalar, ne de endüstriyel emisyonlar açısından Aliğa bölgesinde yaz ve kış mevsimleri arasında belirgin farklılıklar beklenmemiştir ve görülmemiştir. N-dodekan Aliğa istasyonunda kullanılan kalibrasyon gazında olmadığından, Aliğa istasyonunda bu bileşikle ilgili veri mevcut değildir.

Saatlik Değişimler

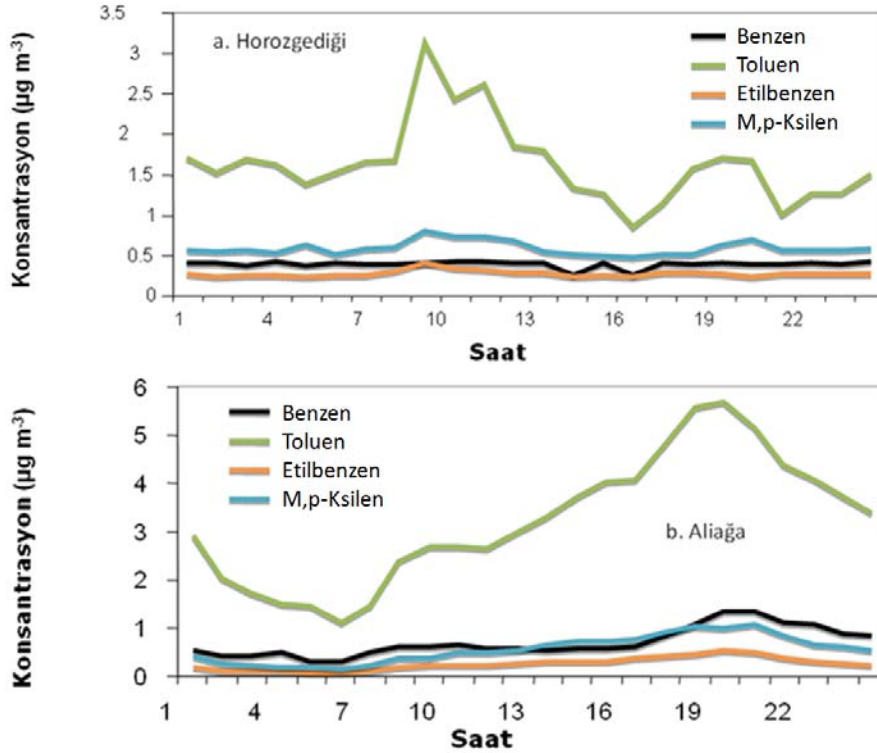
VOC'lerin Aliğa'daki gün içerisindeki saatlik değişimleri Şekil 5'te gösterilmiştir. BTEX grubu trafikten kaynaklanan kirliliğin belirlenmesinde önemli bir göstergedir (Hoque vd., 2008). Aliğa ve Horozgediği istasyonlarında iki farklı saatlik değişim vardır.

Aliğa istasyonuna ait 24-saatlik değişim incelendiğinde, bütün BTEX bileşikleri için 2 adet pik (tepe noktası) görülmektedir. Bu pikler, muhtemelen, sabah işe gidiş ve akşam işe dönüş trafiğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca şekilden de görüldüğü üzere BTEX konsantrasyonlarının günlük dağılımlarının benzerliği, bu grubun ortak bir kaynaktan geldiğini göstermektedir (Parra, 2006).

Daha önce birkaç değişik değerlendirmede ortaya çıktığı gibi, Aliğa'da ölçülen VOC konsantrasyonlarının zaman içerisindeki değişimlerinin trafik kaynaklarındaki değişimlerden, sıcaklıkdaki değişimlerinden etkilendiği görülmektedir. Bölgedeki yoğun endüstrileşme Aliğa'daki VOC konsantrasyonlarını etkilemekle birlikte, endüstriyel emisyonların mevsimsel değişimler göstermemesi sonucu endüstrilerin VOC konsantrasyonlarında gözlenen mevsimsel değişimlere katkısı önemli olmamaktadır.

Horozgediği istasyonunda çok farklı bir saatlik değişim gözlenmektedir. Horozgediği istasyonunda ölçülen BTEX bileşiklerinin dış hava konsantrasyonları, Aliğa istasyonundaki konsantrasyonlardan daha düşük ölçülmüştür. Aliğa istasyonu ilçedeki trafik aktivitesinin en yoğun olduğu bir noktada olduğundan, etrafında sürekli bir VOC emisyonu bulunmuştur.

Ancak Horozgediği istasyonu yollara ve endüstriler çok yakın olmadığından sadece rüzgar yollar veya endüstriler tarafından estiğinde VOC emisyonlarına maruz kalmıştır. Dolayısı ile konsantrasyonların Aliğa da ölçülenlere nazaran düşük olması beklenmelidir.



Şekil 5. Seçilmiş VOC'lerin Horozgediği ve Belediye istasyonlarındaki 24 saat süreli değişimleri.

Horozgediği istasyonunda dış havada ölçülen VOC konsantrasyonlarının gün içerisindeki değişime bakıldığında, sabah saat 7-10 arasında ve akşam 17-19 arasında bütün BTEX bileşiklerinde Foça ve İzmir yollarındaki trafik artışından kaynaklanan bir konsantrasyon artışı görülmektedir. Ancak bunlar Aliğa istasyonunda görüldüğü gibi dominant değişimler değildir. Horozgediği'nde dikkat çeken diğer bir nokta ise, bu ufak konsantrasyon oynamalarının dışında 24 saat süreli başka bir değişikliğin gözlenmemesidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 104Y276 nolu proje çerçevesinde desteklenmiştir. İzmir Büyükşehir Belediyesi ve Aliğa Belediyesi de projeyi destekleyen kuruluşlardır. Çalışmayı destekleyen tüm kuruluşlara teşekkürü borç biliriz.

KAYNAKLAR

Blanchard, C.L., Lurmann, F.W., Roth, P.M., Jeffries, H.E. ve Korc, M. The use of ambient data to corroborate analyses of ozone control strategies, *Atmospheric Environment*, 33, 369-381, 1999.

Bolla , K. Neuropsychological assessment for detecting adverse effects of volatile organic compounds on the central nervous system, *Environ Health Perspect*, 95, 93-98, 1991.

Brunekreef, B., Dockery, D.W. ve Krzyzanowski, M. Epidemiologic studies of short-term effects of major ambient air pollution components. *Environmental Health Perspectives*, 103 (2), 3-13, 1995.

Cardelino, C.A. ve Chameides, W.L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere, *Journal of Air and Waste Management Association*, 45, 161-180, 1995.

Dincer, F., Müezzinoğlu, A. ve Elbir, T. SO₂ levels at forested mountains around Izmir, Turkey and their possible sources, *Water, Air and Soil Pollution*, 147, 331-341, 2003.

Edwards, J., Walters, S. ve Griffiths, R.K. Hospital admissions for asthma in pre-school children: relationship to major roads in Birmingham, *United Kingdom. Archives of Environmental Health*, 49, 223-227, 1994.

EPAQS. Expert Panel on Air Quality Standards: 1,3-Butadiene; *HMSO: London*, 1994.

Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V. ve Balachandran, S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of the Total Environment*, 392, 30-40, 2008.

Kinney, P. ve Ozkaynak, H. Associations of daily mortality and air pollution in Los Angeles country, *Environ Res.*, 54, 99-120, 1991.

Müezzinoğlu, A. Mediation case for resolving the energy and environment dispute at Aliğa-Turkey, *Environmental Management*, 26, 47-57, 2000.

Oosterlee, A., Drijver, M., Lebet, E. ve Brunekreef, B. Chronic respiratory symptoms in children and adults living along streets with high traffic density, *Occupational and Environmental Medicine*, 53, 241-247, 1996.

Parra, M.A., Gonzalez, L., Elustondo, D., Garrigo, J., Bermejo, R. ve Santamaria, J.M. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain, *Science of the Total Environment*, 370, 157-167, 2006.

Rao, S.T. ve Zurbenko, I.G. Detecting and tracking changes in ozone air quality, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 44, 1089-1092, 1994.

Romieu, I., Meneses, F., Sierna-Monge, J.J.L, Huerta, J., Velasco, S.R., White, M.C., Etzel, R.A., ve Hernandez-Avila, M., Effects of urban air pollutants on emergency visits for childhood asthma in Mexico City, *Am J Epidemiol.*, 141 (6), 546-553, 1995.

Romieu, I., Meneses, F. ve Ruiz, S. Effects of air pollution on the respiratory health of asthmatic children living in Mexico City, *Am J Resp Crit Care Med.*, 154, 300-307, 1996.

Sillman, S., Logan, J.A. ve Wofsy, S.C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *Journal of Geophysical Research*, 95 D2, 1837-1851, 1993.

Weiland, S.K., Mundt, K.A., Ruckmann, A. ve Keil, U. Self reported wheezing and allergic rhinitis in children and traffic density on street of residence, *Annals of Epidemiology*, 4, 243-247, 1994.

WHO, *Air quality guidelines for Europe*. World Health Organisation Regional Publications, European Series No. 23, Copenhagen, Denmark, 1987.

Wjst, M., Reitmeir, P., Dold, S., Wulff, A., Nicolai, T., von Loeffelholz Colberg, E. ve von, Mutius, E. Road traffic and adverse effects on respiratory health in children, *British Medical Journal*, 307, 596-600, 1993.