

ÜNİVERSİTE KAMPÜSÜNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN PMF MODELİYLE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Sema YORULMAZ^(*), Mihriban CİVAN, Gürdal TUNCEL

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara

ÖZET

Dış hava ortamındaki Uçucu Organik Bileşikler (UOB) aktif örnekleme tüpleri kullanılarak Ocak-Nisan 2008 tarihleri arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi kampüsüne yerleştirilen örnekleme noktasından günlük olarak toplanmıştır. Örnekleme için Kromosorb 106 adsorbenti doldurulmuş çelik tüpler kullanılmıştır. Aktif örnekleme tüpleri sabah 08:30 ve akşam 17:00 saatlerinde değiştirilerek gece ve gündüz örnekleme yapılmıştır. Toplanan 308 aktif örnekleme tüpü 56 bileşik için kalibre edilmiş Gaz Kromatografi FID dedektörü ile analiz edilmiştir.

Kış mevsiminde toplanan örneklerdeki UOB konsantrasyonları ısınma için kullanılan yakıtlardan gelen kirleticilerden ve fotokimyasal aktivitenin yavaşlamasından dolayı, yaz mevsimi örneklerine kıyasla daha yüksek olarak bulunmuştur. Analiz edilen örneklerde en yoğun kirleticinin yaz ve kış mevsimleri için toluen (yaklaşık % 40) olduğu belirlenmiştir. Tolueni kış mevsiminde benzen (%12,1), m,p-xylene (%11,88), o-xylene (%3,98) ve etilbenzen (%3,98) takip etmiştir. Bahar mevsiminde ise toluenden sonraki en yüksek kirletici değerleri sırasıyla benzene (%14,1), m,p-xylene (%8,39), etilbenzen (%3,91) ve o-xylene (%2,98) olarak tespit edilmiştir. Dış ortam havasındaki UOB'lerin kaynaklarının belirlenebilmesi için, toplanan örneklere Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) uygulanmış ve ODTÜ kampüsündeki en belirgin kirletici kaynağının trafik olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT

VOCs in ambient air were collected via sampling point in Middle East Technical University campus by means of active sampling tubes between January-April 2008. For sampling, steel tubes that are filled with Chromosorb 106 adsorbent were utilized. Day and night samplings were accomplished by changing active sampling tubes at 08.30 am and 05.00 pm. A total of 308 active sampling tubes were analyzed with 56 calibrated Gas Chromatography FID detectors.

The VOC concentrations in the samples collected during winter season were found to be higher than those during summer season, possibly because of the pollutants resulting from heating fuels and decrease of photochemical activities during winters.

The most intense pollutants in both winter and summer months were toluene (almost 40 %), followed by benzene (12.1%), m,p-xylene (11.88 %), o-xylene(3.98 %) and etilbenzen (3.98 %) during winter and by benzene(14.1 %), m,p- xylene (8.39 %), etilbenzen (3.91 %) and o-xylene (2.98 %) during summer.

* ysema@metu.edu.tr

In order to determine the sources of VOCs in ambient air, Positive Matrix Factorization (PMF) was conducted and it was found that the most dominant pollutant source in METU campus was traffic.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

UOB, Hava Kirliliği, PMF

GİRİŞ

Son zamanlarda özellikle kentsel bölgelerde havadaki uçucu organik bileşiklerin (UOB) konsantrasyonları, endüstrideki gelişmeler ve nüfus artışına bağlı olarak önemli derecede artmıştır. Kırsal ve kentsel bölgelerde 100 den fazla UOB tespit edilmiş ve tanımlanmıştır (Knobloch vd., 1997). UOB'lerden bazıları kansere sebep olduklarından dolayı insan sağlığı ve bitkiler üzerinde olumsuz etkileri vardır ve bazıları da atmosferde ozon ve peroksiasetilnitrit gibi ikincil kirleticilerin oluşumuna sebep olur (Warneck, 1998).

Bu çalışmada Orta Doğu Teknik Üniversitesi kampüsünde Ocak-Nisan 2008 tarihleri arasında gece ve gündüz olarak ölçülen Uçucu Organik Bileşiklerin konsantrasyonları belirlenmiş ve bu kirleticilerin kaynakları Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) kullanarak belirlenmiştir.

MATERYAL ve METOD

Çalışma için, yüzey alanı $0,18 \text{ cm}^2$, difüzyon derinliği 1,5 cm ve iç çapı 4,8 mm olan paslanmaz çelikten yapılmış tüpler Gradko firmasından temin edilmiştir. Örnekleme tüpleri, Supelco firmasından temin edilen Kromosorb 106 adsorbenti ile doldurulmuştur. Üretici firmanın tavsiyesi doğrultusunda $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 2 saat boyunca tüpler 100 ml dak^{-1} akışta yüksek saflıkta azot gazı geçirilerek temizlenmiştir. Kromosorb 106 adsorbenti karbon sayısı beş ile on iki arasında karbonların örnekleme için uygundur. Atmosferde en yaygın olarak bulunan UOK'lerin konsantrasyonlarını belirlemek için uygun bir adsorbenttir.

Aktif tüpler arazide örnekleme süreleri dışında, teflonla sabitlenmiş pirinç kapaklar ile kapatılmıştır. Örnekleme süresi dışında tüpler, içinde aktif karbon olan cam tüplerde $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Aktif örnekleme pompası özel olarak alüminyumdan yapılmış kabin içinde muhafaza edilmiş ve aktif örnekleme tüpleri bu kabinden dışarı sarkıtılmış ve EPA TO-14 yöntemi takip edilmiştir.

Tüplerin tekrarlanabilirliği, en düşük ölçme değeri, saklama verimi, tutma verimi ve analiz verimi gibi parametrelere bakılmış ve her bir kirletici için kabul değerleri içinde sonuçlar bulunmuştur.

Aktif örnekleme tüpleri Gaz Kromatografi ve Unity Isısal Desorpsiyon cihazında analiz edilmiştir. Isısal desorpsiyon cihazı iki aşamalı çözülme ile örneği Gaz Kromatografi cihazına göndermektedir. İlk aşamada adsorbent üzerinde toplanan kirleticiler 3 dakika boyunca $200 \text{ }^\circ\text{C}$ de çözülerek $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ de soğuk kapanda toplanmaktadır. Daha sonra soğuk kapan kısa bir sürede $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ye çıkarılıp kirleticilerin Gaz Kromatografi cihazının kolonuna gitmesi sağlanmaktadır. GK cihazında çok sayıda hidrokarbonun tek bir numunede analiz edebilmesi

için iki kolon ve iki FID detektörü mevcuttur. GK cihazı kolonların özellikleri ile fırının sıcaklık programı aşağıda verilmiştir:

Kolon1: DB-1, 60m * 0,25 mm * 1µm film kalınlığı,
Kolon 2: HP Al/S, 50m * 0.32 mm * 8µm film kalınlığı,
Fırın başlangıç sıcaklığı : 40 °C'de 5 dakika bekleme,

Ramp: 5 °C dakika artış⁻¹,
Fırın son sıcaklığı: 195 °C'de 10 dakika bekleme.

PMF çok çeşitli veriye uygulanabilen bir multivariate faktör analiz aracıdır. PMF'te Data seti boyutları i ve j olan bir veri matrisi (X) olarak kabul edilir. Burada i örnek sayısını, j ise ölçülen kirleticileri gösterir. Amaç, bir bölgedeki UOB kompozisyonunu en iyi ifade eden kaynak sayısının belirlenmesidir.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}. \quad (1)$$

Burda, f her bir kaynaktaki kirleticinin profilini, g her bir örneğin her bir kaynaktaki kütle miktarına yaptığı katkısı, e ise kalan açıklanamayan kısmı göstermektedir.

PMF'te kayıp ya da en küçük tespit değerinin altında kalan değerler güvenilirlik değerleri ayarlanarak bu değerlerin sonuca en az düzeyde etki etmeleri sağlanır. PMF, ayarlanmış olan güvenilirlik değerlerini (u) kullanarak objektif fonksiyonu (Q) minimal düzeye indirmeye çalışır (Brown vd., 2007).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2. \quad (2)$$

Bu çalışmada PMF matrisi datası hazırlanırken en düşük tespit değerinin altında kalan değerler, en düşük tespit değeri x 1/2 ile değiştirilmiştir. Güvenilirlik datası hazırlanırken en düşük tespit değerinin üstünde kalan değerler, normal değer x 0,05+ en düşük tespit değeri ile değiştirilirken, en düşük tespit değerinin altında kalan değerlerse, en düşük tespit değeri x 5/6 değeri ile değiştirilmiştir.

Ayrıca çalışmada, dışarıda kalan veri setinin değerlerinin etkisini en aza indirmek için 3-10 faktör arasında, Fpeak değerleri -0,1 ve 0,9 değerleri arasında ve 0,1 aralığında program çalıştırıldı. Sonuçta 3 faktör için, Fpeak 0,4'te yorumlanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışma Ocak 2008-Nisan 2008 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü bahçesine yerleştirilen aktif örnekleme tüpleri, sabah 08:30 ve akşam 17:00 saatlerinde değiştirilerek çalışma süresince gece ve gündüz örnekleme yapılmış ve toplam 137 örnek toplanmıştır. Çalışmada 34 tane kirletici belirlenmiştir. PMF analizi gerçekleştirilirken 32 tane kirletici kullanılmış, 1-nonane ve 2-m-heptan düşük değerlerinden dolayı veri setinden çıkarılmıştır.

SONUÇLAR

Kış ayında ODTÜ kampüsünde ölçülen en yüksek kirletici toluen olarak bulunmuştur (yaklaşık % 39,50). Tolueni, benzen (%12,1), m,p-xylene (%11,88), o-xylene (%3,98) ve etilbenzen (%3,98) takip etmiştir. Bahar mevsiminde ise toluenden (%36,4) sonraki en yüksek kirletici değerleri sırasıyla benzene (%14,1), m,p- xylene (%8,39), etilbenzen (%3,91) ve o-xylene (%2,98) olarak tespit edilmiştir. Yani bahar ve kış aylarına ait kirleticilerin yüzdelerine bakıldığında fazla bir fark bulunmamıştır.

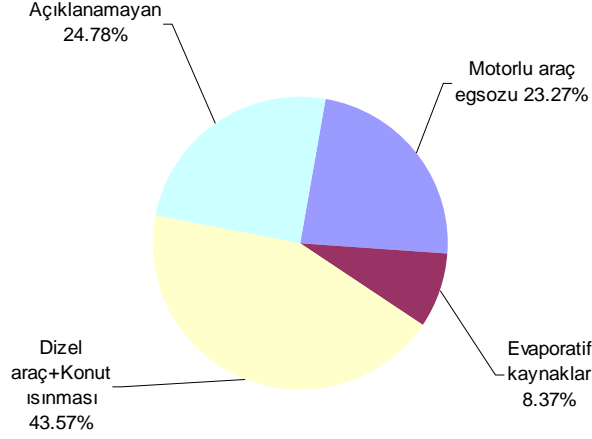
Çalışmada, m,p-xylenenin etilbenzene oranı yaklaşık olarak sabit bulunmuştur. Bu sabit değer ortak olan bir kaynağı, tarfiği işaret etmektedir (Ho vd., 2004). Etilbenzen ve benzen çoğunlukla trafik kaynaklı olan kirleticilerdir ve çalışmada benzenin etilbenzene oranı yaklaşık olarak sabit olduğu görülmüştür (Ho vd., 2004; Villarrenaga vd., 2004).

Toluen/Benzen (T/B) oranı trafikten gelen kirliliği gösteren önemli bir göstergedir. Literatürde yoğun trafiğin olduğu bölgelerde bu oran yaklaşık 2, kırsal alanlarda ise 1-6 arasında bulunmuştur (Elbir vd., 2007). Bu çalışmada ise T/B oranı 2,65 olarak bulunmuştur. Düşük T/B oranına aromatikler bakımından zengin benzinin yanısıra, konut ısınmasında kullanılan fosil yakıtlar da neden olabilmektedir (Elbir vd., 2007).

Toplanan verinin m,p xylene/etilbenzen oranı incelendiğinde bu değer yaklaşık 2,04 olduğu bulunmuştur. Bu oran kurşunsuz benzin, kurşunlu benzin ve çalışan araç egzozunda 3,57 ile 4,27 arasında değişmektedir (Kuntasal, 2005). Yani istasyonda gözlenen emisyonlar kaynaklarından yayıldıktan sonra zaman aşımına uğrayıp yaşlanmışlardır.

PMF sonuçlarına göre ODTÜ kampüsü için motorlu araçların egzosu, konut ısınması+dizel araç ve evaporatif kaynak olmak üzere 3 tane faktör tanımlanmıştır. Şekil 1'de her bir kaynağın ODTÜ kampüsündeki kirliliğe yaptığı katkı verilmektedir.

ODTÜ kampüsünde ölçülen kirleticilerin gece ve gündüz değerleri incelendiğinde, gece ölçülen değerlerin gündüze kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebeplerinin de, trafikteki yoğun saatlerin (sabah ve akşam) gece örneklemesine dahil edilmesi sonucu en önemli VOC kaynaklarından biri olan araba egzozundan kaynaklı kirleticilerin gece örneklemesi ile toplanması, geceyin sıcaklık düşüşünden dolayı konut ısıtmasında kullanılan yakıt miktarının artması, düşük sıcaklık ve yavaş VOC fotodegradasyon hızı olduğu düşünülmüştür (Liu vd., 2000).



Şekil 1. Her bir kaynağın ODTÜ kampüsündeki kirliliğe yaptığı katkı

Çalışma sonucunda bulunan faktörlerin profilleri ise Şekil 2’de verilmektedir. Birinci faktör de benzen, toluen, etilbenzen ve m,p-xylene’in katkıları olduğu görülmektedir ve bu faktör toplam kirletici miktarının yaklaşık %23’nü oluşturmaktadır.

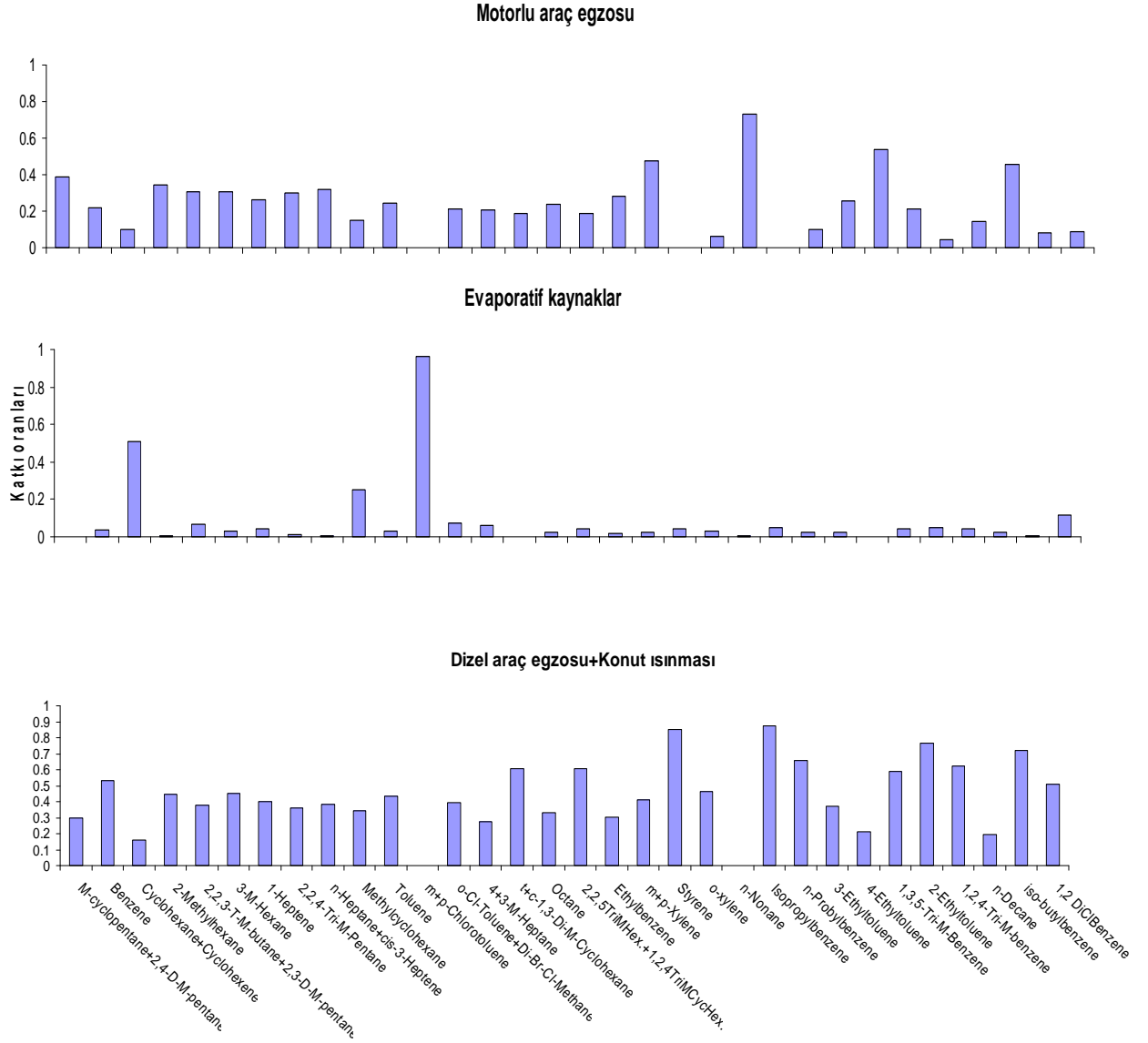
İkinci faktörde ise, styrene, toluen, benzen ve xylene grubunun ağırlıkta olduğu görülmektedir. Bu grup motorlu araçlardan kaynaklanan UOB emisyonlarına benzer özellik taşımasıyla birlikte, konut ısınmasından kaynaklanan fosil kaynakların yakılmasıyla oluşan UOB emisyonlarına da benzer özellik göstermektedir (Elbir vd., 2007). Bu faktör toplam kirleticilerin yaklaşık %43’nü oluşturmaktadır.

Son faktörde ise cyclohexane grupları, 1,2-dichlorobenzene ve toluen grupları ağırlık göstermektedir. Bu grubun okul içerisinde solvent kullanımına bağlı evaporatif kaynaklardan gelebileceği düşünülmektedir ve grup toplam kirleticilerin yaklaşık %8’ni oluşturmaktadır.

Tüm faktörler incelendiğinde trafik kaynaklı kirliliğin ODTÜ kampüsü üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Trafikten kaynaklı kirliliğin yanısıra konut ısınmasından kaynaklı bir kirliliğin de söz konusu olduğu anlaşılmaktadır.

BTEX grubu kirleticilerin birbirleriyle olan korelasyonları incelendiğinde oldukça yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. BTEX grubunun birbirleriyle olan korelasyon değerleri Tablo 1’de verilmektedir. Etilbenzen ve xylene arasında olan korelasyon bu kirleticilerin aynı kaynaktan geldiğini (muhtemelen trafik yada benzin istasyonu) gösterebilmektedir (Hoque vd., 2008).

Yapılan çalışmada gece ve gündüz ölçülen değerlerin hangi kaynaklardan etkilendiği incelendiğinde, gece ölçülen değerlerin trafikten daha fazla olarak etkilendiği görülmüştür. Bu duruma da trafiğin yoğun olduğu saatlerin (sabah ve akşam) gece yapılan örneklemeye dahil edilmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Ancak evaporatif ve ısınma kaynaklı kirleticiler için gece ve gündüz değerleri incelendiğinde belirgin bir fark gözlenmemiştir.



Şekil 2. ODTÜ kampüsü için bulunan faktör profilleri

Tablo 1’den görüldüğü üzere BTEX’ler arasında yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon değerleri ortak bir kaynağı işaret etmektedir. Bu ortak kaynağında PMF sonuçlarında Faktör 1 ve Faktör 3’te görüldüğü üzere trafik olduğu düşünülmektedir.

Tablo 1. BTEX’lerin korelasyon sabitleri

Kirlenici	Toluen	Etilbenzen	m,p xylene	o-xylene
Benzen	0,94	0,955	0,955	0,946
Toluen		0,965	0,956	0,933
Etilbenzen			0,992	0,981
m,p xylene				0,988

SONUÇ DEĞERLENDİRME

Orta Doğu Teknik Üniversitesi kampüsünde Ocak 2008 ve Nisan 2008 ayları arasında, VOC örnekleri gece ve gündüz olmak üzere aktif örneklemeyle toplanmış ve toplanan bu verilere PMF uygulanmıştır. PMF'in sonucunda Motorlu taşıt egzozundan kaynaklanan, evaporatif kaynaklardan gelen ve dizel taşıtlar ile konut ısınmasından gelen kirleticiler olmak üzere 3 tane faktör tanımlanmıştır. PMF faktörlerine bakıldığında ve BTEX grubunun korelasyon değerleri göz önüne alındığında kampüs için en önemli UOB kaynağının trafik olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Brown, G. S., Frankel, A. ve Hafner, H. R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 41 227-238, 2007.

Elbir E., Çetin B., Çetin Eylem vd. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of İzmir, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 133 149-160, 2007.

Ho, K.F., Lee, S.C. vd. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong, *Science of the Total Environment*, 322 155-166, 2004.

Hoque, R.R., Khillare, vd. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of the Total Environment*, 392 (1) 30-40,2008.

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

Kuntasal, Ö.Ö. Temporal variations and sources of organic pollutants in two urban atmospheres: Ankara and Ottawa, Yayınlanmamış doktora tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi:Ankara, 2005.

Liu, C. Xu Z., Du, Y. ve Guo, H. Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China, *Atmospheric Environment*, 34 26, 4459-4466, 2000.

Villarrenaga V.F. vd. C1 to C9 volatile organic compounds measurement in urban air, *Science of the Total Environment*, 334-335 167-176, 2004.

Warneck, P. Chemistry of the Natural Atmosphere-International Geophysics Series No: 41. Academic Pres, San Diego, New York, Boston, 1998.