DÜZCE İLİNDE BAZI İNORGANİK VE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK KONSANTRASYONLARININ MEVSİMSEL VE ALANSAL DAĞILIMLARININ BELİRLENMESİ

Zehra BOZKURT[1(*)], Gülzade KÜÇÜKAÇIL[2], Narin POLAT[2], Özlem ÖZDEN ÜZMEZ[2], Tuncay DÖĞEROĞLU[2], Eftade O. GAGA[2]

[1] Düzce Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Düzce
[2]Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir,

ÖZET

Düzce ili gelişmekte olan ve hava kirliliğini yoğun şekilde yaşayan kentlerimiz arasında yer almaktadır. Söz konusu hava kirliliğinin çözüme ulaşması için yapılacak planlamalarda, hava kirliliğinin boyutlarının bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu amaçla, bu çalışmada pasif örnekleme yöntemi kullanılarak endüstriyel, evsel ve taşıt kaynaklı yaygın kirleticilerden kükürt dioksit (SO_2), azot dioksit (NO_2), ozon (O_3) ve BTEX'lerin (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler) Düzce ilindeki konsantrasyonlarının mevsimsel ve alansal dağılımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma alanı olarak muhtemel kaynaklar (trafik, endüstriyel tesisler, evsel ısınma) düşünülerek 50 örnekleme noktası seçilmiştir. Örneklemeler, sonbahar ve kış mevsimlerini temsil edecek şekilde 25.10.2014 - 09.11.2014 ve 17.01.2015 - 01.02.2015 tarihlerinde iki haftalık periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada trafiğin yoğun olduğu noktalarda BTEX konsantrasyonları diğer noktalara nazaran yüksek bulunmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen kirletici konsantrasyonlarına bakıldığında, benzen ve toluen için en yüksek konsantrasyonların kış mevsiminde (Mak: Benzen, 9,90 µg/m^3; Toluen, 37,04 µg/m^3) ve trafik noktalarında, en düşük konsantrasyonların ise kırsal örnekleme noktalarında (Min: Benzen, 0,04 µg/m^3; Toluen, 0,35 µg/m^3) ölçüldüğü görülmüştür. Azotdioksit konsantrasyonlarının trafiğin yoğun olduğu ve doğalgaz kullanılan kentsel noktalarda (Mak:, 71,44 µg/m^3; Min: 5,45 µg/m^3) yüksek olduğu görülmüştür. Sonbahar ve kış mevsiminde örneklenen dört farklı bölgede de birbirine yakın SO_2 konsantrasyonları ölçülmüştür. Ancak, kış mevsiminde kükürt içeren fosil yakıtların da kullanılmasının etkisiyle sonbahar örneklemesine göre daha yüksek seviyeler (Mak: 49,66 µg/m^3; Min: 20,66 µg/m^3) gözlenmiştir. Sonuçlar, O_3 konsantrasyonlarının (Mak: 54,42 µg/m^3; Min: 5,90 µg/m^3) yerleşim, endüstri ve trafik bölgelerinde düşük, kaynaklara uzak noktalarda (kırsal) ise yüksek olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Pasif Örnekleme, Uçucu Organik Bileşikler, İnorganik Gaz Kirleticiler, Hava Kalitesi, Düzce

ABSTRACT

Düzce city is located among our cities that are developing and have air pollution heavily. There is a need to know the sizes of the air pollution in planning to be made to reach a solution of the mentioned air pollution. For this purpose, in this study seasonal and spatial

[*] zehrabozkurt@duzce.edu.tr

distributions of the pollutants such as sulphur dioxide (SO_2), nitrogen dioxide (NO_2), ozone (O_3) and BTEX (benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes) originated from industrial activities, domestic heating and vehicles commonly were determined by using passive sampling. 50 sampling points were selected considering possible sources (traffic, industrial plants, residential heating) as the study areas. Samplings were carried out during two week periods on the dates of 25.10.2014 - 09.11.2014 and 17.01.2015 - 01.02.2015 in order to represent to autumn and winter seasons. BTEX concentrations were higher at the points with heavy traffic than the other points. When the pollutant concentrations obtained in the study were evaluated, the highest benzene and toluene concentrations were found in winter (Max: Benzene, 9.90 µg/m^3; toluene, 37.04 µg/m^3) and at the traffic dense points. The lowest concentrations were obtained at the rural sampling points (Min: benzene, 0.04 µg/m^3; toluene, 0.35 µg/m^3). The concentrations of nitrogen dioxide were found to be higher at the sampling points with high traffic density (Max:, 71,44 µg/m^3; Min: 5,45 µg/m^3) and settlements using natural gas. Similar SO_2 concentrations were measured in the four different sampling regions in autumn and winter. However, higher levels (Max: 49,66 µg/m^3; Min: 20,66 µg/m^3) have been observed compared to fall sampling due to the effects of the use of fossil fuels containing sulphur in winter. The results e demonstrated that low O_3 concentrations (Max: 54,42 µg/m^3; Min: 5,90 µg/m^3) were measured in residential, industrial and traffic areas while the concentrations were higher at the points far from the sources (rural).

KEYWORDS

Passive Sampling, Volatile Organic Compounds, Inorganic Gaseous Pollutants, Air Quality, Düzce

1. GİRİŞ

Günümüzde kentsel ortamlarda, endüstriyel aktivitelerin ve motorlu taşıt araçlarının sayısındaki artış ve buna karşılık plansız ve düzensiz yerleşimler sonucu giderek artan hava kirliliği pek çok sağlık ve çevre sorununa yol açmaktadır (Mraihi vd., 2015; Zhou vd., 2014). Hava kirliliğine birçok gaz ve partikül bileşik neden olur. İnsan ve çevre sağlığı açısından bu kirleticilerin konsantrasyonları ve atmosferde bulunuş süreleri önemlidir. (Byrne, 2000). Bu kirleticilerden uçucu organik bileşikler (UOB) ve inorganik gaz kirleticiler önemli iki sınıfı oluşturur.

Uçucu organik bileşikler, çok çeşitli antropojenik ve biyojenik kaynaklardan açığa çıkarlar. Bunlar: Fosil yakıtlarının yanması, organik çözücüler ve çözücü içeren ürünlerin uygulamaları, endüstriyel işlemler, katı atık depolama tesisleri ve biyolojik işlemlerdir (Derwent, 1995). Kent atmosferinde UOB'lerin bulunması, yer seviyesi ozonunun ve bazı zehirli gazların oluşmasına neden olan fotokimyasal reaksiyonların başlamasına ve insanlar üzerinde kanser de dahil olmak üzere çok çeşitli sağlık problemlerine neden olmaktadır (EPA, 2012; WHO, 1987). Benzen, etilbenzen, toluen ve ksilenler (BTEX) kentsel atmosfere yayılan UOB'lerin önemli bir kısmını oluşturur. BTEX'lerin başlıca kaynakları, araç egzozları, otomobil servis istasyonları ve endüstriyel emisyonlardır (Caselli vd., 2010).

Çevre havasında bulunan en yaygın inorganik gaz kirleticiler, ozon (O_3), azot dioksit (NO_2) ve kükürt dioksittir (SO_2). Ozon, troposferde ikincil bir kirletici olarak NO_x ve UOB'lerin fotokimyasal reaksiyonları ile oluşmaktadır (Hoque vd., 2008; Mavroidis ve Chaloulakou,

2011). Azot dioksit, genel olarak yüksek sıcaklıklarda yakma işlemleri ile ortama yayılır. Atmosferde NO_2 ve SO_2 için ana kaynaklar; araç trafiği, evsel ısınma ve endüstriyel emisyonlardır (Huang vd, 2013; Cruz vd., 2004).

Kirleticilerin mekansal değişimlerinin belirlenmesi ve maruziyetle ilgili çalışmalarda, seçilen bölgede birçok noktada eş zamanlı örnekleme imkanı sağlaması açısından pasif örnekleyiciler diğer örnekleme yöntemlerine göre oldukça avantaj sağlamaktadır (Lewne vd., 2004). Bu çalışmada, pasif örnekleme yöntemi kullanılarak endüstriyel, evsel ve taşıt kaynaklı yaygın kirleticilerden kükürt dioksit (SO_2), azot dioksit (NO_2), ozon (O_3) ve BTEX'lerin Düzce ilindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi, mevsimsel ve noktasal dağılımlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Çalışma alanı ve örnekleme periyodu

Çalışma alanı olarak, Düzce merkez ve ilçeleri kapsayacak şekilde muhtemel kaynaklar (trafik, endüstriyel tesisler, evsel ısınma) düşünülerek 50 örnekleme noktası seçilmiştir. Kirlilik dağılımının tüm ili en iyi şekilde temsil edebilmesi için Düzce merkez, belde ve köyleri kapsayacak şekilde 29 örnekleme noktası, Akçakoca ilçesinde 2, Yığılca ilçesinde 3, Kaynaşlı ilçesinde 4, Gölyaka ilçesinde 3, Gümüşova ilçesinde 4, Cumayeri ilçesinde 2, Çilimli ilçesinde 3 örnekleme noktası belirlenmiştir.

Örneklemeler, mevsimsel değişiklerin incelenebilmesi için sonbahar ve kış olmak üzere iki farklı dönemde, iki haftalık periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Sonbahar örneklemesi 25.10.2014- 09.11.2014 tarihleri arasında, kış örneklemesi ise 17.01.2015- 01.02.2015 tarihleri arasında yapılmıştır.

2.2. Pasif örnekleyicilerin hazırlanması ve analizi

BTEX örnekleme çalışmaları Tenax TA sorbent tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tenax TA tüplerinin araziye götürülmeden önce temizlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, her bir örnekleme kampanyasından önce tüpler azot gazı akışı ile 25 psi basınçta ve 330 ^{o}C'de yarım saat süre ile Markes TC-20 şartlandırıcı cihazında şartlandırılmıştır. Bu cihaz ile aynı anda 20 adet tüpün birden şartlandırılması işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Şartlandırılmış Tenax TA tüpleri hemen kapatılarak örnekleme noktasına götürülene kadar hava geçişi engellenmiştir. Örnekleyiciler sahaya götürülürken polipropilen malzemeden yapılmış, vida kapaklı, ayakta durabilen falkon tüplerinin içine yerleştirilmiştir. Falkon tüplerinin içine de ortamdaki nemi ve kontaminasyon teşkil edecek UOB'leri adsorplayacak silika jel ve aktif karbon konmuştur.

İnorganik bileşenlerin örneklenmesi için de Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Ekibi tarafından geliştirilen örnekleyiciler kullanılmıştır. SO_2 ve NO_2 bileşenleri aynı pasif örnekleyicide ve aynı tutma ortamında (% 20 TEA çözeltisi ile kaplanmış fiber glass filtre kağıdı) tutulmaktadır. Örnekleme çalışması öncesinde, her bir NO_2-SO_2 pasif örnekleyicisi için örnekleyici iç çapında (2 cm) kesilmiş filtre kağıdı % 20 TEA çözeltisi ile kaplanarak kurutulmuş ve örnekleyici içerisine yerleştirilmiştir. Örnekleyici tabanına yerleştirilen filtre kağıdı plastik yüzükle sabitlenerek örnekleyici kapağı kapatılmıştır. Böylece, pasif örnekleyici örneklemeye hazır hale getirilmiştir. Örnekleme süresince NO_2, nitrtit iyonu (NO_2^-) ve SO_2 de sülfat iyonu (SO_4^{2-}) olarak filtre ortamında

tutulur ve örnekleme sonrasında bu iyonların analizleri gerçekleştirilir. Analiz öncesinde, NO_2-SO_2 pasif örnekleyicisi içerisindeki filtre kağıdı 10 mL ultra saf su (Milli Q) + 0,02 mL % 35 H_2O_2 ile 15 dakika ekstrakte edilmiştir. Örneklerin analizleri ise İyon Kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İyon kromatografi cihazında gerçekleştirilen analizler öncesi, NO_2 için NO_2^- ve SO_2 için SO_4^{2-} iyonlarını içeren standart çözeltiler ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. NO_2^- kalibrasyon aralığı 0,0125-2,5 ppm ve SO_4^{2-} kalibrasyon aralığı 0,05-10 ppm olarak belirlenmiştir. İyon kromatografi cihazı ile belirlenen NO_2^- ve SO_4^{2-} derişimleri (µg/L), ekstraksiyon hacimleri ile çarpılarak örnekleme süresi boyunca tutulan NO_2^- ve SO_4^{2-} miktarları (µg) belirlenmiştir. Daha sonra, söz konusu iyon miktarları kullanılarak 1. Fick Yasası gereği hesaplama yoluyla atmosferdeki gaz derişimlerine geçilmiştir.

Ozon pasif örnekleyicilerinde ise tutma ortamı olarak; Whatman GF/A fiber glass filtre kağıdı % 1 $NaNO_2$ (sodyum nitrit) + % 2 Na_2CO_3 (sodyum karbonat) + % 2 gliserin çözeltisi ile kaplanmıştır. Örnekleme sonrası, örnekleyici içerisindeki filtre kağıdı 10 mL ultra saf su (Milli Q) ile 15 dakika süreyle ekstrakte edilmiş ve sonrasında da iyon kromatografi cihazında analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlere başlamadan önce, NO_3^- (Nitrat) iyonunu içeren 0,025-5 ppm derişim aralığına sahip standart çözeltiler ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR

Endüstri ve trafiğin, gözlenen maruziyet düzeylerine olan katkısını belirlemek için çalışmada örneklenen mikroçevreler dört farklı bölgeden (Kentsel, Endüstriyel, Trafik ve Kırsal) seçilmiştir. Kentsel, Endüstriyel, Trafik ve Kırsal bölgelerdeki kirleticilerin örnekleme noktalarındaki bölgesel ortalama konsantrasyonları kış ve sonbahar örneklemesi için Tablo 1'de verilmektedir. Kış örneklemesinde elde edilen konsantrasyonların sonbahar örneklemesinde elde edilen konsantrasyonlara oranı ise Tablo 2'de verilmektedir. Kış ve sonbahar mevsimi için Tablo 1'de verilen sonuçlar incelendiğinde, trafiğin yoğun olduğu noktalarda BTEX konsantrasyonlarının diğer noktalara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle benzen ve toluen için en yüksek konsantrasyonların trafik örneklemesi noktalarında ölçüldüğü, en düşük konsantrasyonların ise kırsal örnekleme noktalarında ölçüldüğü görülmüştür.

Tablo 1 inorganik kirleticiler için incelendiğinde, NO_2 için konsantrasyonların trafiğin yoğun olduğu ve doğalgaz kullanılan kentsel noktalarda yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, trafik ve doğal gaz emisyonlarının bölgede ölçülen NO_2 konsantrasyonlarını belirleyen en önemli kaynaklar olduğunu göstermektedir. Sonbahar mevsiminde örneklenen dört farklı bölgede de birbirine yakın SO_2 konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneklenen bölgelerde SO_2 için en önemli kaynağın dizel yakıt kullanan motorlu kara taşıtları olduğu düşünülebilir. Kış mevsiminde de genel olarak SO_2 konsantrasyonları örnekleme noktalarında birbirine yakın seviyelerde ve sonbahar örneklemesine göre ısınma amaçlı kükürt içeren fosil yakıtların da kullanılmasının etkisiyle daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bununla birlikte, en düşük konsantrasyonlar doğal gaz kullanılan bölgelerde ölçülmüştür. Ozon ölçüm sonuçları, konsantrasyonların yerleşim, endüstri ve trafik bölgelerinde düşük, kaynaklara uzak noktalarda (kırsal) ise yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, NO'nun O_3 ile reaksiyona girerek NO_2 oluşturması ve bu sırada O_3'un tüketilmesi durumu ile ilişkilendirilebilir. NO ve

NO_2'nin yüksek olduğu bölgelerde O_3 parçalandığından dolayı, NO kaynaklarının yakınında O_3 konsantrasyonları genellikle düşük olmaktadır. Çalışma alanında gözlenen O_3 sonuçları, örnekleme çalışmalarının sonbahar ve kış mevsimlerinde gerçekleştirilmesine ve güneş ışıkları yaz mevsimi kadar yoğun olmamasına rağmen bu mekanizma ile uyumludur. Tablo 1'de görülebileceği gibi, NO_2'nin yüksek olduğu yerlerde O_3 düşük (Trafik, Kentsel ve Endüstriyel alanlarda), NO_2'nin düşük olduğu yerlerde ise O_3 yüksek (Kırsal Alanda) derişim seviyelerinde ölçülmüştür.

BTEX olarak adlandırılan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler trafik kaynaklı hava kirliliğinin belirlenmesinde sıkça kullanılır (Elbir vd., 2007; Brocco vd., 1997). Özellikle, toluen/benzen oranı (T/B oranı) trafik emisyonları ve trafikten kaynaklanmayan emisyonlar için bir belirteç olarak kullanılabilir. Benzen ve toluen, benzinin bileşenlerindendir. Atmosfere motorlu taşıtların emisyonlarından yayılır. Benzin ve motorlu taşıt egzozlarının toluen içeriği benzen içeriğinden 3-4 kat daha fazladır. Dünya çapında pek çok kentsel alanda yaklaşık 2-3 arasında belirlenen T/B oranı araç emisyonlarını gösteren bir karakteristiktir (Pekey ve Özaslan, 2013). Bu çalışmada, Tablo 1'de verilen kış ve sonbahar örneklemelerinde elde edilen T/B oranları hem kış hem de sonbahar örneklemesinde 1,5 ile 2 arasında değişmektedir. Özellikle kırsal alanlarda bu oran 1'in altına düşmektedir. Bu durumda, ölçülen UOB konsantrasyonlarının daha çok trafik kaynaklı olduğu düşünülebilir. Hidroksil radikaline karşı m,p-ksilen ve etilbenzen farklı reaktivitelere sahip olduğundan, m,p-ksilen, etilbenzen oranı (X/E oranı) Uçucu Organik Bileşiklerin atmosferde bulunma süreleri için bir gösterge olarak kullanılabilir. m,p-ksilen, etilbenzenden daha reaktif olduğu için UOB'lerin atmosferde bulunma süresi arttıkça bu oran küçülür. m,p-ksilenin ve etilbenzenin atmosferik yaşam süreleri, sırasıyla, 3 ve 8 saattir. Bunun anlamı, UOB içeren hava kütlesi hareket ettiğinde m,p-ksilen, etilbenzen daha hızlı reaksiyona girecek ve kaynağından uzaklık arttıkça X/E oranı azalacaktır (Yurdakul vd., 2013). Kış ve sonbahar örneklemelerinde elde edilen ve Tablo 1'de gösterilen X/E oranları kış için 1,5 civarında iken, sonbahar örneklemesinde 3 civarında değişmektedir. Bu durum kış örneklemesinde kirleticilerin sonbahar örneklemesine nazaran kış mevsiminin meteorolojik koşulları nedeni ile (hava sirkülasyonunun azalması) atmosferde daha uzun süreler kalması ile ilişkilidir.

Tablo 2 incelendiğinde, özellikle benzen, toluen ve etilbenzen için kış örneklemesinde ölçülen konsantrasyonların sonbahar örneklemesinde ölçülen konsantrasyonların yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Benzen konsantrasyonlarının özellikle kış mevsiminde önemli bir artış gösterdiği görülmektedir. Benzen, kanserojen bir bileşik olması sebebi ile bu durum bölgede yaşayan kişilerin sağlıkları açısında ciddi bir risk oluşturabilir. Bölgede kirlilik düzeyi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla çalışmada incelenen inorganik kirleticiler ve uçucu organik bileşiklerden benzen düzeyleri ulusal ve uluslararası sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında SO_2 için elde edilen değerler Hava kalitesi değerlendirme ve yönetimi yönetmeliğinde (HKDYY) verilen yıllık 225 $\mu g/m^3$ sınır değerin çok altında kalırken günlük sınır değer olan 20 $\mu g/m^3$ değerinin biraz üzerindedir. Kükürt dioksit için Avrupa Birliği'ne (AB) ait sınır değerler, yıllık 125 $\mu g/m^3$, günlük 20 $\mu g/m^3$'tür. NO_2 kirlilik düzeylerinin HKDYY'de verilen yıllık 58 $\mu g/m^3$ ve AB yönetmeliklerinde verilen yıllık 40 $\mu g/m^3$ sınır değerlerinin altında olduğu görülmektedir. Ozon için ulusal ve uluslararası sınır değerler saatlik ve 8 saatlik verildiğinden dolayı, doğrudan bir değerlendirme yapılamamasına rağmen, ozon kirlilik düzeylerinin genellikle düşük olduğu söylenebilir. Tablo 2 incelendiğinde, benzen konsantrasyonlarının Trafik ve Kentsel örnekleme noktalarında AB yönetmeliklerinde 5 $\mu g/m^3$ olarak belirlenen sınır değeri bir

miktar aştığı görülse de örnekleme noktaları ayrı ayrı incelendiğinde bir çok noktada sınır değerin oldukça üstünde değerler ölçüldüğü görülmüştür.

Tablo 1. Kış ve sonbahar örneklemesi sonuçları

KIŞ (µg/m^3)	Trafik	Kent.	End.	Kır.	Ort.	Mak.	Min.	Ortnc.
Benzen	5,74	5,57	4,42	1,98	4,43	9,90	0,04	4,42
Toluen	7,45	8,97	6,92	1,82	6,29	37,04	0,42	4,66
Etilbenzen	1,02	1,38	1,34	0,34	1,02	5,32	0,10	0,80
m+p Ksilen	1,51	1,98	1,74	0,45	1,42	8,97	0,09	1,18
o-Ksilen	0,96	1,32	1,22	0,37	0,97	6,06	0,03	0,81
NO_2	35,80	37,05	38,12	21,54	33,13	71,44	10,88	31,90
O_3	17,34	14,67	16,42	27,47	18,98	48,27	5,90	15,02
SO_2	32,70	37,16	38,55	35,52	35,98	49,66	20,66	37,01
Toluene/Benzene	3,80	1,50	1,55	0,86	1,90	29,55	0,17	1,14
m+p Ksilen/Etilbenzen	1,42	1,35	1,36	1,24	1,35	1,88	0,11	1,37
SONBAHAR (µg/m^3)	**Trafik**	**Kent.**	**End.**	**Kır.**	**Ort.**	**Mak.**	**Min.**	**Ortnc.**
Benzen	2,81	2,63	2,15	1,19	2,20	4,91	0,65	2,04
Toluen	3,76	3,87	3,14	1,19	2,99	10,68	0,35	2,62
Etilbenzen	0,55	0,68	0,70	0,24	0,54	3,95	0,11	0,47
m+p Ksilen	1,70	2,02	2,09	0,62	1,61	15,71	0,21	1,33
o-Ksilen	0,64	0,76	0,75	0,27	0,61	5,60	0,10	0,55
NO_2	24,44	21,11	17,69	9,10	18,69	43,16	5,45	16,61
O_3	16,87	19,12	14,65	24,19	18,65	54,42	7,64	15,44
SO_2	24,22	21,58	20,88	21,38	21,96	44,45	10,33	20,84
Toluene/Benzene	1,19	1,43	1,48	0,94	1,29	3,79	0,40	1,13
m+p Ksilen/Etilbenzen	2,94	2,93	2,97	2,45	2,84	4,76	2,03	2,77

Tablo 2. Kış örneklemesi sonuçlarının sonbahar örneklemesi sonuçlarına oranı

KIŞ/SONBAHAR	Trafik	Kentsel	End.	Kırsal	Ortalama
Benzen	2,04	2,12	2,06	1,67	2,02
Toluen	1,98	2,32	2,21	1,53	2,10
Etilbenzen	1,85	2,04	1,93	1,41	1,88
m+p Ksilen	0,88	0,98	0,84	0,72	0,88
o-Ksilen	1,49	1,74	1,62	1,39	1,60
NO_2	1,46	1,76	2,15	2,37	1,77
O_3	1,03	0,77	1,12	1,14	1,02
SO_2	1,35	1,72	1,85	1,66	1,64
Toluene/Benzene	3,19	1,05	1,05	0,92	1,47
m+p Ksilen/Etilbenzen	0,48	0,46	0,46	0,51	0,48

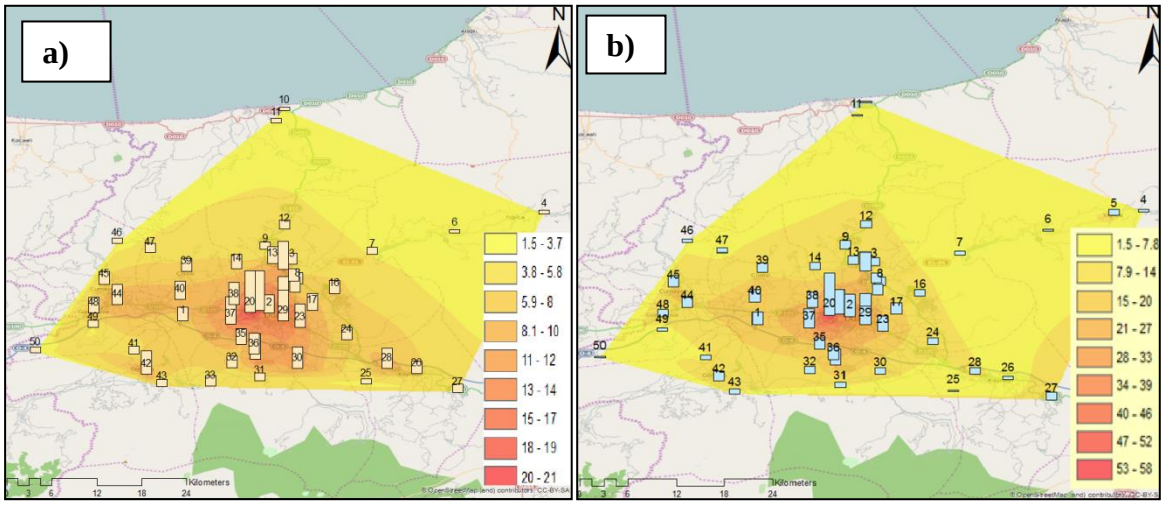
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Dağılım haritaları

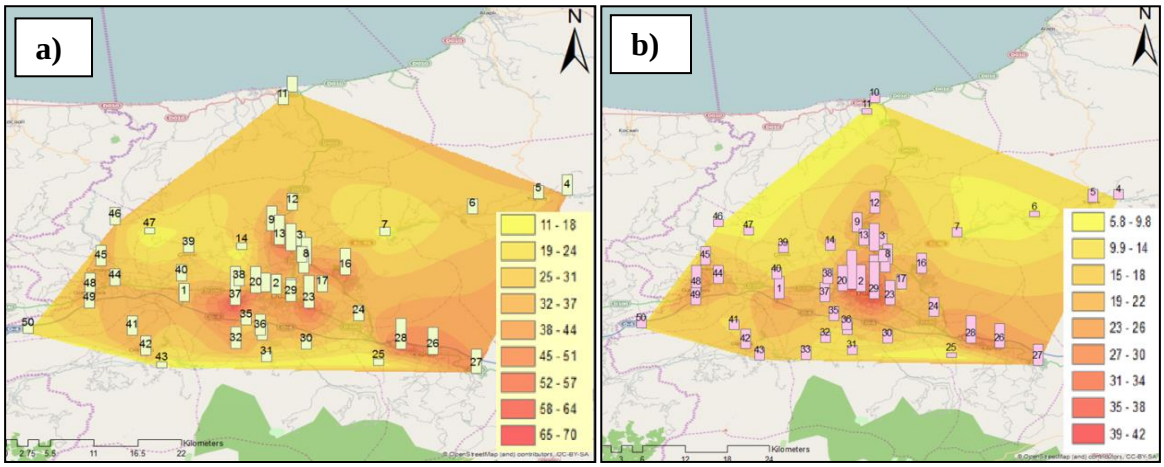
Örnekleme noktalarında sonbahar ve kış mevsimlerinde ölçülen toplam BTEX, NO_2, SO_2 ve O_3 konsantrasyonları için hazırlanan alansal dağılım haritaları Şekil 1-4'de verilmektedir. Benzen için dağılım haritaları incelendiğinde, ölçülen en yüksek konsantrasyonların hem sonbahar hem de kış mevsimlerinde kent merkezinde ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerde

olduğu görülmektedir. Benzer durum toplam BTEX için oluşturulan konsantrasyon dağılım haritalarında da görülmüştür.

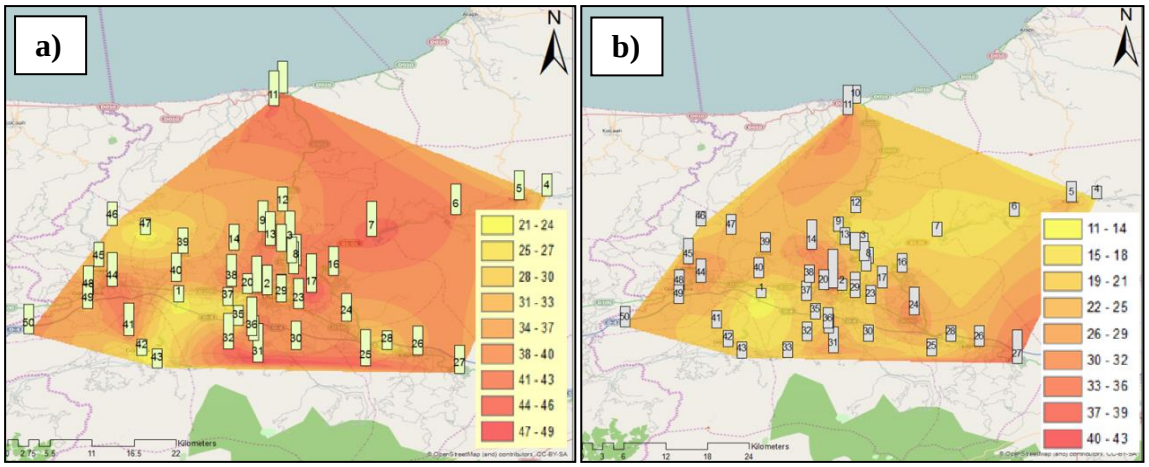
Dağılım haritaları incelendiğinde, hem sonbahar hem de kış örneklemelerinde NO_2 ve SO_2 konsantrasyonlarının kentsel bölgelerde yüksek olduğu, O_3 konsantrasyonlarının ise kırsal bölgelerde yüksek olduğu görülmektedir.



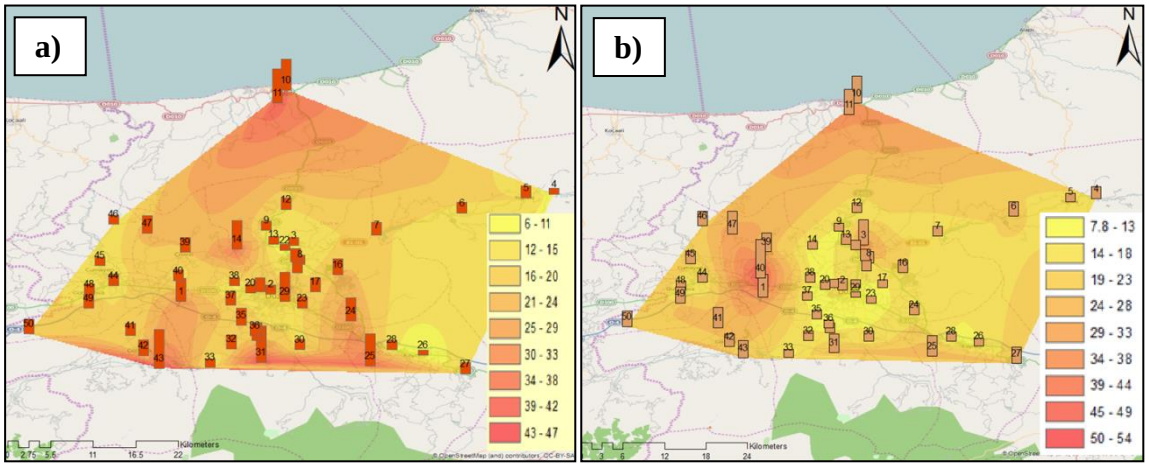
Şekil 1. (a) Kış ve (b) sonbahar örnekleme çalışmalarında ölçülen toplam BTEX konsantrasyonları için alansal dağılım haritası



Şekil 2. (a) Kış ve (b) sonbahar örnekleme çalışmalarında ölçülen NO_2 konsantrasyonları için alansal dağılım haritası



Şekil 3. (a) Kış ve (b) sonbahar örnekleme çalışmalarında ölçülen SO_2 konsantrasyonları için alansal dağılım haritası



Şekil 4. (a) Kış ve (b) sonbahar örnekleme çalışmalarında ölçülen O_3 konsantrasyonları için alansal dağılım haritası

4.2. Korelasyon analizi

Bu bölümde, çalışma kapsamında değerlendirilen kirleticilerin birbirleri ile olan ilişkileri pearson korelasyon analizi yapılarak değerlendirilmiştir. İki dönem için ayrı ayrı hesaplanan korelasyonlar Tablo 3'te verilmiştir. Kış ve sonbahar döneminde BTEX grubu kirleticilerin hepsi kendi aralarında kuvvetli bir ilişki (pearson korelasyon katsayıları 0,5-1,0, $p<0,01$) göstermiştir. Bu durum, kirleticilerin ortak kaynaklardan yayıldığını göstermektedir. NO_2, SO_2 ve O_3 bileşenleri sonbahar ve kış döneminde BTEX bileşenleri ile zayıf bir ilişki göstermiştir. Bu nedenle, NO_2 ve SO_2 ile BTEX'lerin farklı kaynaklardan yayıldığı düşünülebilir. Örnekleme dönemlerinde BTEX grubu için ana kaynak trafik iken NO_2 ve SO_2 için ana kaynak ısınma (doğal gaz, fosil yakıtların yanması gibi) olarak değerlendirilebilir. Ozon değerleri ise hiç bir BTEX grubu kirletici parametre ile anlamlı bir ilişki göstermemektedir. Sonbahar ve kış dönemi korelasyon değerlerine göre; bölgedeki ozon oluşumunun BTEX grubu ile değil NO_2 ile daha ilişkili (-0,5-0,6) olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Kirleticilerin korelasyon analizi

	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m+p, ksilen	o, ksilen	NO_2	SO_2
KIŞ							
Toluen	0,7						
Etilbenzen	0,5	0,8					
m+p ksilen	0,6	0,9	1				
o ksilen	0,5	0,9	0,9	1			
NO_2	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3		
SO_2	-0,2	-0,2	-0,1	-0,2	-0,3	0,1	
O_3	-0,3	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	0,6	0,0
SONBAHAR							
Toluen	0,8						
Etilbenzen	0,5	0,8					
m+p ksilen	0,6	0,8	0,9				
o ksilen	0,6	0,7	0,9	1			
NO_2	0,0	0,4	0,3	0,5	0,4		
SO_2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	
O_3	0,0	-0,3	-0,2	-0,3	-0,2	-0,5	0,0

4.3. Sonuçların literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Çalışma alanında ölçülen konsantrasyon düzeyleri Türkiye ve farklı ülkelerde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Tablo 4'de, literatürde yaygın olarak çalışılan UOB'ler (benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler) ve Tablo 5'de inorganik gaz kirleticiler (NO_2, SO_2, O_3) için bu çalışma ve diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlar bir arada verilmektedir. Tablo 4 incelendiğinde, bu çalışmada elde edilen BTEX düzeylerinin diğer çalışmalarda raporlanan düzeylerle genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 5 incelendiğinde de, bu çalışmada elde edilen NO_2, SO_2, O_3 düzeylerinin diğer çalışmalarda raporlanan düzeylerden genel olarak düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 4. UOB sonuçlarının literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu g/m^3$)

Şehir, Ülke	Mevsim	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m,p-ksilen	o-ksilen	Referans
Düzce	Sonbahar	2,25	3,08	0,56	1,66	0,62	Bu Çalışma
	Kış	4,43	6,29	0,54	1,61	0,61	
Belçika	Dört mevsim	3,07	7,47	1,48	3,89	1,83	Keymulen vd., 2001
Macaristan		2,3	8,22	0,87	2,68	1,32	
Letonya		7,8	32,9	5,44	15,1	7,81	
Hong kong, Çin	Kış	26,7	77,2	3,1	12,1	4,6	Chan,vd., 2002
Lillie, Fransa	Tüm yıl	2,49	8,75	1,13	3,08	1,09	Borbon vd.., 2002
Minnesota, USA	Kış	1,3	2,6	0,6	2,3	0,8	Adgate vd., 2004
	Bahar	1,1	2,7	0,5	2	0,7	

Tablo 4. Devamı…

Şehir, Ülke	Mevsim	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m,p-ksilen	o-ksilen	Referans
Pamplona, İspanya	Dört mevsim	2,84	13,26	2,15	3,38	2,63	Parra vd., 2009
Çin, Beijing	yaz	2,1	5,9	2,3	3,4	1,7	Zhang vd., 2012
Kanada, Ontario		0,76	2,75	0,45	1,36	0,47	Miller vd., 2012
Kocaeli	Temmuz	2,26	35,51	9,72	36,87	12,46	Pekey vd., 2011
İstanbul	İlkbahar	1,86	24,7	0,77	0,76	2,46	Demir vd., 2011
Elizabeth, Houston, Los Angeles, USA	Dört mevsim	2,13	6,78	1,22	3,47	1,4	Su vd., 2013
Ankara	Ocak-Haziran	2,18	7,89	0,35	2,21	0,41	Yurdakul vd., 2013
Bursa	Sonbahar	3,68	23,28	2,24	5,74	1,09	Yurdakul vd., 2013
	İlkbahar	4,03	18,42	1,74	5,01	0,87	
Eskişehir	İlkbahar	1,23	6,11	0,26	0,47	0,38	Demirel vd., 2014
İzmir	Yaz	0,31	1,06	0,38	0,26	0,21	Civan vd., 2015
	Kış	1,67	1,46	0,33	0,6	0,18	

Tablo 5. NO_2, SO_2, O_3 sonuçlarının literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması (µg/m^3)

Şehir, Ülke	Mevsim	NO_2	SO_2	O_3	Kaynak
Düzce, Türkiye	Sonbahar	33,13	35,98	18,98	Bu çalışma
	Kış	33,13	35,98	18,98	
Santiago, Şili	Kış	67,73			Bracho vd., 2002
Nashville. Tennessee, USA	Yaz			42,2	Lee vd., 2004
Taiyuan, Çin	Aralık	52,3	712,8	12,4	Zhao vd., 2008
Detroit, USA	Yaz	41,39		54,97	Meng vd., 2012
	Kış	43,27		39,26	
Kocaeli	Yaz	14	8	60,9	Pekey ve Özaslan, 2013
	Kış	50	25	32,57	
Eskişehir	İlkbahar	30,9		89,82	Demirel vd., 2014

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kentsel alanlarda elde edilen BTEX konsantrasyonlarının trafik ve endüstriyel örnekleme alanlarında elde edilen değerlerle birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bölgedeki en önemli kirlilik kaynağının trafik olduğu söylenebilir. Ayrıca, sanayi ve trafikten uzak alanlarda elde edilen konsantrasyonların diğer bölgelerden düşük olması trafik kaynağının önemini göstermektedir. NO_2 ve SO_2 için de benzer durum söz konusudur. Bu kirleticiler için de trafik önemli bir kaynaktır. Bununla birlikte NO_2 ve SO_2 için ısınma kaynaklı emisyonların da önemli olduğu belirlenmiştir. Kış/Sonbahar konsantrasyon oranlarının O_3 dışında bütün kirleticiler için 1'den

büyük bulunması ısınma amaçlı olarak fosil yakıtların kullanımındaki artışın kış mevsiminde kirletici konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda Düzce'de dış ortamlarda gözlenen kirlilik düzeylerine en çok katkı sağlayan kaynakların trafik ve ısınma amaçlı yakıt kullanımı olduğu bulunmuştur. Özellikle, yanma kaynaklı kirleticiler gözlenen kirlilikte ön plana çıkmaktadır.

Uçucu Organik Bileşikler, hava kirliliğine neden olan organik kirleticilerin sadece bir bölümüdür. Bu nedenle, gelecekte yapılacak çalışmalarda kalıcı organik bileşik düzeylerinin belirlenmesinin de faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, kirliliğin insan sağlığı üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için, kişisel maruziyet ölçümü ve sağlık riski değerlendirmesi çalışmalarının yapılması da önemlidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen (DÜBAP) 2014.06.02.219 no'lu Araştırma Projesi kapsamında yapılmıştır.

KAYNAKLAR

Adgate, J.L., Church, T.R., Ryan, A.D., Ramachandran, G., Fredrickson, A.L., Stock, T.H., Morandi, M.T., Sexton K., 2004. Outdoor, indoor and personal exposure to VOCs in children. *Environmental Health Perspectives 112,* 1386–1392.

Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2002. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *Sci. Total. Environ. 292*, 177–191.

Bracho, L.R., Suh, H.H., Oyola, P., Koutrakis, P. 2002. Measurements of children's exposures to particles and nitrogen dioxide in Santiago, Chile. *The Science of the Total Environment287*, 249–264.

Byrne, C. A., 2000. *Air Sampling of Volatile Organic Compounds in a Community Near anIndustrial Corridor*. Ms Thesis. Department of Civil and Environmental Engineering. University of Alberta, Alberta, Canada.

Caselli, M., Gennaro , G., Marzocca, A., Trizio,L., Tutino M., 2010. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). *Chemosphere 81*, 306–311.
Chan, C.Y., Chan, L.Y., Wang, X.M., Liu, Y.M., Lee, S.C., Zou, S.C., Sheng, G.Y., Fu, J.F., 2002. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmos. Environ. 36*, 2039–2047.

Civan, M., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Kuntasal, Ö., Bayram, A., Doğan, G., Yurdakul, S., Andiç, Ö., Müezzioğlu, A., Sofuoğlu, S., Pekey, H., Pekey, B., Bozlaker, A., Odabaşı, M., Tuncel, G., 2015. Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO_2, SO_2, and O_3 concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. *Atmospheric Environment 103*,102-113.

Cruz , L.P.S., Campos,V.P., Silva, A.M.C., Tavares, T.M., 2004. A field evaluation of a SO_2 passive sampler in tropical industrial and urban air. *Atmospheric Environment 38*, 37, 6425–6429.

Demir, S., Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, S.L., Goncaloğlu, B.İ., Demir, G., 2011. Effect of diurnal changes in VOC source strengths on performances of receptor models. *Environ. Sci. Pollut. Res. 19-5*, 1503-1514.

Demirel, G., Özden, Ö., Döğeroğlu, T. , Gaga, E.O. 2014. Personal exposure of primary school children to BTEX, NO_2 and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment. *Science of the Total Environment 473–474*, 537–548.

Derwent, R.G., 1995. Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol. 4*, 1–15.

Elbir, T., Cetin, B., Çetin, E., Bayram, A., Odabası, M., 2007. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of İzmir, Turkey. *Environ Monit Assess. 133*, 149–160.

EPA, 2012. Volatile Organic Compounds (VOCs), http://www.epa. gov/iaq/voc.html, son erişim tarihi: 26/08/2015

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

Huang, Y.,K.,, Luvsan, M.E., Gombojav, E., Ochir, C., Bulgan, J.,-Chan, C., 2013. Land use patterns and SO_2 and NO_2 pollution in Ulaanbaatar, Mongolia. *Environmental Research 124* 1–6.

Keymeulen, R., Görgenyi, M., Heberger, K., Priksane, A., Langenhove, H.V., 2001. Benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes in ambient air and Pinus sylvestris L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia. *Atmos. Environ. 35*, 6327–6335.

Lee K, Parkhurst W.J., Xue J.P., Ozkaynak A.H., Neuberg, D., Spengler, J.D. 2004. Outdoor/indoor/personal ozone exposures of children in Nashville, Tennessee. *J Air Waste Manag Assoc 54*, 352–9.

Lewne, M., Cyrys, J., Meliefste, K., Hoek, G., Brauer, M., Fischer, P., Gehring, U., Heinrich, J., Brunekreef, B., Bellander, T., 2004. Spatial variation in nitrogen dioxide in three European areas. *The Science of the Total Environment 332*, 217–230.

Mavroidis, I., Chaloulakou, A. 2011. Long-term trends of primary and secondary NO_2 production in the Athens area. Variation of the NO_2/NO_x ratio. *Atmospheric Environment 45*, 6872-6879.

Meng Q, Williams, R., Pinto, J. P. 2012. Determinants of the associations between ambient concentrations and personal exposures to ambient $PM_{2.5}$, NO_2, and O_3 during DEARS. *Atmospheric Environment 63*, 109–116.

Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A., 2012. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment 61*, 305-315.

Mraihi, R., Harizi, R., Mraihi,T., Bouzidi, M.T., 2015. Urban air pollution and urban daily mobility in large Tunisia's cities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 43*, 315–320.

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

Parra, M.A., Elustondo, D., Bermejo, R., Santamaría J.M., 2009. Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO2) in a medium size city in Northern Spain. *Science of the Total Environment 407*, 999-1009.

Pekey, B., Yılmaz H., 2011. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal 97*, 213–219.

Pekey, B., Özaslan, Ü., 2013. Spatial Distribution of SO_2, NO_2, and O_3 Concentrations in an Industrial City of Turkey Using a Passive Sampling Method. *CLEAN – Soil, Air, Water 41*, 423-428.

Su, F.C., Mukherjee B., Batterman S., 2013. Determinants of personal, indoor and outdoor VOC concentrations: An analysis of the RIOPA data. *Environmental Research 126*, 192–203.

Yurdakul, S., Civan, M., Tuncel, G., 2013. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research 120*, 121, 298–311.

Yurdakul, S., Civan, M., Kuntasal Ö., Tuncel, G., 2013. Temporal variations of BTX compounds in Bursa/Turkey atmosphere. *Int. J. Global Warming 5- 3*, 326-344.

Zhang, Y., Mu, Y., Liang, P., Xu, Z., Liu, J., Zhang, H., Wang, X., Gao, J., Wang, S., Chai, F., Mellouki, A., 2012. Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008–2010 in Beijing. *Atmospheric Environment 59*, 186-191.

Zhao, Z., Zhang, Z., Wang, Z., Ferm, M., Liang, Y., Norback, D., 2008. Asthmatic symptoms among pupils in relation to winter indoor and outdoor air pollution in schools in Taiyuan, China. *Environmental Health Perspectives 116*, 90–97.

Zhou, N., Cui, Z., Yang, S., Han, X., Chen, G., Zhou, Z., Zhai, C., Ma, M., Li, L., Cai M., Li, Y., Ao, L., Shu, W., Liu, J., Cao, J., 2014. Air pollution and decreased semen quality: A comparative study of Chongqing urban and rural areas. *Environmental Pollution 187*, 145-152.