

DIŞ-HAVA KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE PASİF ÖRNEKLEME

Toghrul ALMAMADOV, Gürdal TUNCEL, Semra G. TUNCEL^(*)

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06531, Ankara

ÖZET

Bu çalışmada iki metot kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitenin (ODTÜ) farklı noktalarından, uçucu organik bileşiklerinin bir çoğunun konsantrasyonu ölçülecektir: a) laboratuvarında hazırlanan örnekleme, and b) doğrudan termal yayılım. Daha sonra bu iki metot arasında karşılaştırma yapılacaktır. Bu iki arasında en sık kullanılan metot doğrudan termal yayılım metotudur. Bu çalışmada termal yayılım ölçümleri ODTÜ'nün Çevre Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilecektir. Laboratuvarında hazırlanan örnekleme aktif karbona uçucu organik maddelerin emilmesi ve daha sonrasında pasif örnekleme diye adlandırdığımız karbon disülfür ile ekstrasyonu ile gerçekleştirilir. Bunun devamında, ODTÜ'nün Kimya Bölümünde pasif örneklemeden alınan maddeler analiz edilir ve böylelikle yukarıda söylenen iki metot karşılaştırılır ve hangisinin daha verimli olduğuna karar verilir. Ölçümler Gaz Kromatografi – Kütle Spektroskopisi (GC-MS) ile yapılır. Bundan başka, uçucu organik maddelerin içinde genel adı BTEX maddeleri ile yer alan benzen, toluen, etil benzen, ksilen maddeleri hedeflenip önemsenilecektir. Bu araştırma sonucunda iki farklı metoda bakarak uçucu organik bileşiklerinin atmosferdeki düzeyi ile ilgili genel bakış açısı sahibi olacaksınız. Bunun yanı sıra, çalışmanın sonuçlarıyla bölgedeki (ODTÜ) hava kirliliğini daha iyi anlayacaksınız. Trafik kaynağı olmayan toluen benzen (T/B) ve m,p-ksilen etil benzen (X/E) oranı uçucu organik bileşikleri düzeyince önemli bir etkiye sahip olabilir. Son olarak, literatürdeki uçucu organik maddelerinin dış havadaki sınırlarına bakılarak sağlık riski değerlendirilmesi yapıp tartışılacaktır.

ABSTRACT

In this study, concentrations of many volatile organic compounds (VOC) will be measured at various sites of Middle East Technical University (METU) by using two methods: a) samplers prepared in the lab, and b) direct thermal desorption. Comparison of those two methods will be made, further. Among these methods, direct thermal desorption is commonly used one. In this research, thermal desorption measurements will be made at Environmental Engineering at METU. Samplers prepared in the lab are done by active carbon adsorption followed by extraction. Consequent measurements will be done at Chemistry Department at METU, so that enabling comparison within two methods. Measurements are possible with Gas-Chromatography Mass Spectroscopy (GS-MS). Moreover, BTEX compounds - benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, which has the highest contributions to total VOC concentrations, will be targeted and emphasized. This investigation will give a general overview of contribution on VOC levels by looking at two different methods. Also, results of this study can help to a better understanding of air pollution problem present in the region. Toluene-to-benzene (T/B) and m,p-xylene-to-ethylbenzene (X/E) ratios indicate that non-traffic sources can have an important effect on VOC concentrations. Finally, health risk

* semratun@metu.edu.tr

assessment will be made by looking and discussing the risky levels of VOC concentration in literature.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Uçucu organik bileşikler, GC-MS, Hava Kirliliği, BTEX, Pasif Örnekleyici

1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (VOC) önemli hava kirleticilerinden olup bazıları bir takım toksik etkilere sahiptirler. VOC'ler çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılırlar. Bunlar arasında motorlu taşıtlar, kimyasal üreten fabrikalar, rafineriler, ticari ürünler ve son olarakta doğal kaynaklardan olan ağaçlar sayılabilir. Şehir ortamında, bu kaynaklardan en önemlisi olan motorlu taşıtlar, bir çok çalışmada araştırma konusu olmuştur. Etkileri araştırılmış ve çözümler bulmaya çalışılmıştır (Barletta ve arkadaşları, 2005).

Bu çalışmada başlıca BTEX olarak anılan benzen, toluen, ethylbenzene, xylene analizi yapılmıştır. Bu bileşikler petrol kaynaklıdır. Yanıcı olup, sinir sistemi üzerinde ağır tahribatlara sebebiyet verirler. Genellikle renksiz olurlar, tatlı kokan sıvılardır ve kolaylıkla buharlaşırlar. Organik çözücülerle iyi karıştıkları halde suda çözünmezler. Kısa süreli maruz kalmalarda herhangi bir sağlık sorunu yaratmamakla birlikte uzun süre maruz kalındığında çeşitli sağlık sorunları oluşturmaktadır (Buczynska ve arkadaşları, 2004).

Farklı organik bileşikler farklı kaynaklardan gelip farklı reaktivlikleri olduğundan, birbirlerine oranları kullanılarak kaynak tahminleri yapılmaktadır. Örneğin toluen/benzen oranı kullanılarak kaynağın trafik olup olmadığını anlamak mümkündür. Benzen taşıt egzozlarında bulunmaktadır, fakat toluen farklı kaynaklardan atmosfere salınmaktadır. Yani düşük T/B oranı (<2.0) kaynağın motorlu taşıtlar olduğunu işaret etmektedir. Öte yandan T/B >2 ise kaynağın trafik olmayıp, çözücülerin buharlaşması olduğunu göstermektedir (Dumanoglu ve arkadaşları, 2014).

2. MATERYAL VE METOD

Analizler Hewlett-Packard 6890 gaz kromatografisi ve 5973 kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Gaz olarak yüksek saflıkta He kullanılmıştır. Kolon olarak HP-5 MS (30 m uzunluk x 0.25mm iç çap x 0.25 um film kalınlığı) kullanılmıştır. Tüm çözücüler yüksek saflıkta olup Merck markadır. Standartlar +4 te buzdolabında saklanmıştır. Hamilton marka şırınga ve 1.5 ml cam şişe kullanılmıştır. Ultrasonik banyo Branson markadır. Santrifuj cihazı NF 200 dür. Kullanılan standart SP-133931510-BZ VOC standart (Chem service) tır. Örnekler tenax tüplerine toplanmış ve tüpler aktif karbonla doldurulmuştur.

3. SONUÇLAR

3.1. Uçucu organik bileşiklerin analizi

Uçucu organik bileşikler hava örneklerinde aşağıdaki şekilde analiz edilmiştir.

1. Tenax tüpler hazırlandı. Aktif karbonla dolduruldu.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

2. Hava örnekleri toplandı. Toplanan örneklerin bir kısmı online bir metod olan termal desorption-GC-MS ile analiz edildi. Diğer kısmı laboratuvara analiz edilmek üzere götürüldü.
3. Laboratuvara getirilen tenax tüplerdeki aktif karbonlar bir adet cam deney tüpüne boşaltılıp üzerine 1 ml CS₂ eklendi. 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda ekstrakt edildi.
4. Yüksek devirde santrifüjlendi (10 dakika). Bir vialle direk olarak döküldü.
5. Daha sonra GC-MS ile analiz edildi.

Geri kazanım çalışması için VOC BTEX standardı kullanıldı. Kullanılan standard başlıca; toluen, metazylene, pzylene, ozylene, 1,3 diklorobenzen, 1,4 diklorobenzen ve 1,2 diklorobenzen içermektedir. Averaj geri kazanım % 110 olarak bulunmuştur.

3.2. Thermal desorption – GC-MS analizi

Benzene konsantrasyonu averaj olarak 0.951 $\mu\text{g m}^{-3}$, toluene 2.74 $\mu\text{g m}^{-3}$, ethyl benzene 0.423 $\mu\text{g m}^{-3}$, m,p-xylene 0.268 $\mu\text{g m}^{-3}$, o-xylene 0.242 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Standart sapma değerleri oldukça düşüktür ve 0.0506-1.17 aralığındadır. Kampüste kullanılan, sigara ve gazlı içecekler BTEX kaynağı olarak düşünülmektedir.

Tablo 1. Thermal desorption GC-MS analiz sonuçları

Konsantrasyon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Benzen	Toluen	Ethyl benzen	m,p-xylene	o-xylene
1	1,44	2,15	0,183	0,284	0,162
2	0,876	4,30	0,154	0,185	0,201
3	0,925	2,13	0,195	0,306	0,226
4	0,926	1,99	0,153	0,283	0,234
5	0,535	3,83	0,158	0,242	0,249
6	0,629	1,62	0,122	0,169	0,174
7	0,942	2,12	1,64	0,285	0,261
8	0,691	1,96	0,156	0,279	0,184
9	0,735	2,07	0,191	0,330	0,199
10	1,82	5,24	0,178	0,312	0,529
Ortalama	0,951	2,74	0,313	0,268	0,242
Std Sapma	0,372	1,17	0,423	0,0506	0,100

3.3. GC-MS ile direk sıvı enjeksiyonu analizi

Direk enjeksiyon metoduyla tayin edilen benzene ve toluene konsantrasyonları thermal desorption-GCMS ile tayin edilenden daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi olarak ultrasonik banyo ile özütleme sırasındaki kayıp (buharlaşıma) düşünülmektedir. Çünkü bu iki bileşik diğerlerine oranla daha düşük kaynama değerine sahiptir. Benzene için konsantrasyon aralığı 0.498 – 0.126 $\mu\text{g m}^{-3}$ olup, averaj değeri 0.364 $\mu\text{g m}^{-3}$ tür. Averaj toluen, etyhl benzen, m,p-xylene, o-xylene konsantrasyonları sırasıyla 1.8, 0.328, 0.307, 0.364 $\mu\text{g m}^{-3}$ tür. Standart sapma aralığı ise 0.019-0.165 tir. GCMS analizi sırasında xylene bileşiklerini birbirinden ayırma gücü çekiştir.

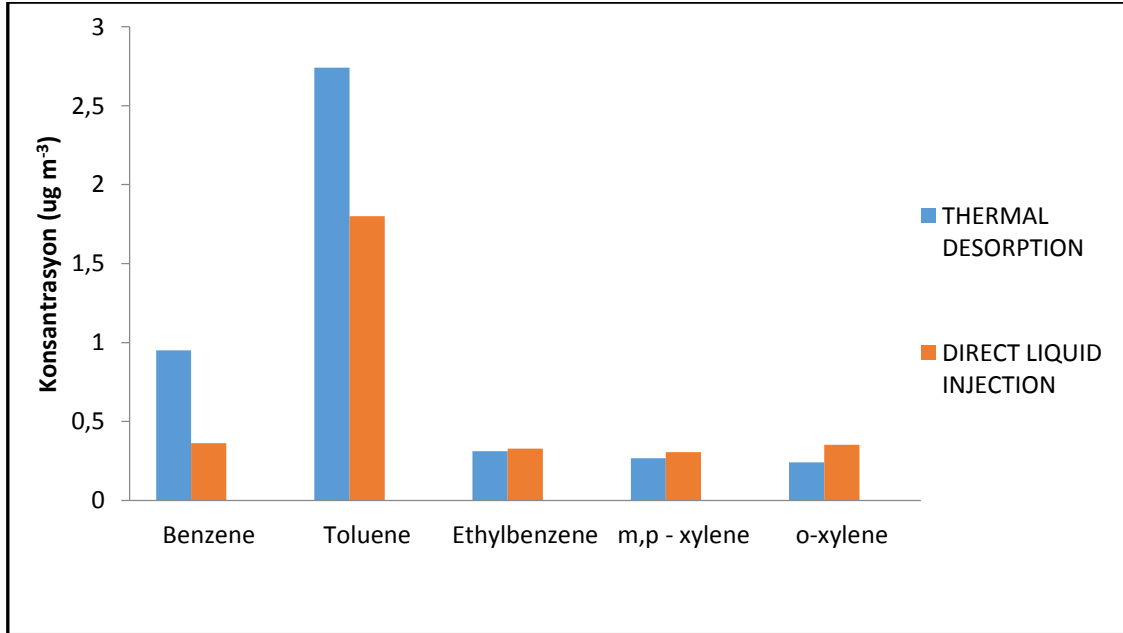
Tablo 2. GC-MS ile direk sıvı enjeksiyonu analizi

Konsantrasyon ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-xylene	o-xylene
1	ND	ND	ND	0,321	ND
2	ND	1,82	0,357	0,365	ND
3	0,483	ND	0,265	0,282	0,483
4	0,498	1,80	0,518	0,305	0,498
5	0,349	1,77	0,171	0,431	0,349
6	0,126	ND	ND	0,140	0,126
Averaj	0,364	1,80	0,328	0,307	0,364
Std Sapma	0,149	0,019	0,128	0,088	0,165

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Farklı örnek analiz tekniklerinin karşılaştırılması

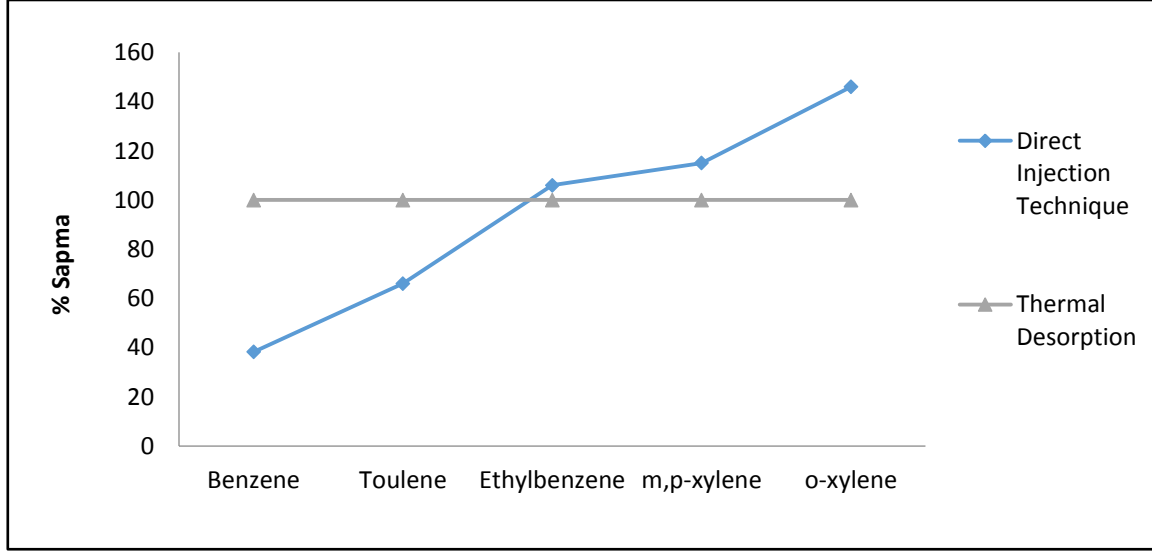
Şekil 1 den de anlaşılacağı gibi benzene ve toluene haricinde değerler birbirine oldukça yakındır. Bu da direk enjeksiyon metodunun da iyi bir alternatif olduğuna işaret etmektedir. Aradaki konsantrasyon farkını daha iyi görebilmek için Şekil 2 verilmiştir.



Şekil 1. Farklı örnek analiz tekniklerinin karşılaştırılması

4.2. Direk enjeksiyon ile thermal desorption tekniklerinin yüzde sapması

Şekil 2 de GC-MS e iki farklı örnek tanıma metodunun arasındaki fark gösterilmiştir. Thermal desorption metodu bilinen eski ve sağlam bir metod olması sebebiyle doğru olarak kabul edilmiştir. BTEX ler için yeni bir metod olan direk enjeksiyon metodunun ise sapması verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi sapma ± 40 tır.



Şekil 2. Direk enjeksiyon ile termal desorpsiyon tekniklerinin yüzde sapması

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Hava örneklerindeki BTEX analizi için tenax tüple aktif karbon üzerine toplanan örnekler 2 ayrı metotla (1.Thermal desorption, 2.Direk enjeksiyon) GC-MS'e verilerek ve analiz edilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarından anlaşılmıştır ki iki metod arasında çok büyük bir fark gözükmemektedir. İki ayrı ölçüm sonuçları da birbirine yakındır. En yakın sonuç ethyl benzen için bulunmuştur. Konsantrasyon termal desorpsiyon ile 0.328, direkt enjeksiyon ile 0.313 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bu da yeni metodumuz olan aktif karbonun disülfür içinde ultrasonik banyo ile özütlenmesinden sonra şırınga ile analizi metodunun uygun ve etkin bir metod olduğunu göstermektedir.

Gelecek çalışmalarda sağlık riski karşılaştırması yapılacaktır. Ayrıca hava örneklerinde BTEX analizi için farklı bölgelerde düşünülmektedir. Örneğin atmosferinin gelişen endüstri ve sayıları hızla artan fabrikalarla kirlendiği düşünülen İzmit-Dilovasi, İstanbul ve Bolu düşünülen bölgeler arasındadır.

KAYNAKLAR

Barletta, B., Meinardi, S., Rowland, S., Chan, C., Wang, X., Zou, S., Blake, D., 2005. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment* 39, 5979–5990.

Buczynska, A., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A., Kontozova, V., Bencs, L., Naveau, I., Roekens, E., Grieken, R., 2009. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment* 43 (2), 311–318.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Odabasi, M., Elbir., T., 2014. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment* 98,168-178.