

ANKARA’DA KENTSEL ALANDA UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN KAYNAK KATKI PAYLARININ BELİRLENMESİ

Ezgi SERT^{1(*)}, Seda KILAVUZ², İpek İMAMOĞLU¹, Elif Sena UZUNPINAR¹,
Gürdal TUNCEL¹

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara, Türkiye

²Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli, Türkiye

ÖZET

Doğal ve insan kaynaklı aktiviteler sonucunda havaya yaklaşık olarak 300 adet organik bileşik salınmaktadır. Uçucu organik bileşikler (UOB) ise bu organik bileşiklerin önemli bir alt grubudur. Gerek troposferik ozon oluşumunda önemli rolleri ve gerekse kanserojen etkileri nedeniyle UOB ‘ler son yıllarda önemli kirleticiler haline gelmiştir.

Bu çalışmada, Ankara’da Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi yerleşkesinde, yerleşim bölgelerini temsil edebilecek bir istasyon kurulmuş ve bu istasyonda, kanister örnekleme ile, Haziran 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında, 24 saatlik sürelerle UOB örnekleri toplanmıştır. Bu güne kadar toplanan yaklaşık 200 UOB örneğinde, GC-FID tekniği kullanılarak, ellibeş organik bileşiğin konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu ellibeş UOB, ABD’de “ozon öncül bileşikler” olarak, EPA tarafından çalıştırılan PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations) istasyonlarında rutin olarak ölçülen organik bileşiklerdir.

Elde edilen analiz sonuçların Ankara’da daha önceki yıllarda yapılan UOB ölçümleri ile karşılaştırılmasından UOB konsantrasyonlarının zaman içerisinde artma eğilimi gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu artış trafikteki araç sayısındaki artış ile açıklanmıştır. Bu çalışmanın yürütüldüğü sıralarda eş zamanlı olarak ODTÜ yerleşkesinde ölçülen UOB konsantrasyonları ile yapılan karşılaştırma ise kent merkezindeki istasyonda ölçülen UOB konsantrasyonlarının ODTÜ yerleşkesinde ölçülenlerden yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da ODTÜ yerleşkesinde trafik yoğunluğunun daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan karşılaştırmaların yanında UOB’lerin zaman içerisindeki değişimleri (mevsimsel, hafta içi/hafta sonu gibi) ve meteorolojik parametrelerle ilişkileri incelenmiştir. Toluen/benzen oranları UOBlerin en önemli kaynağının benzinli taşıtlar olduğuna işaret etmektedir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Kaynak Belirleme, Uçucu Organik Bileşikler, Kanister

ABSTRACT

Approximately 300 organic compounds are released into the air as a result of natural and human-induced activities. Volatile organic compounds (VOCs) are the important subset of

* ezgi.sert@metu.edu.tr

these organic compounds. VOCs have become a major pollutants due to their carcinogenic effects and important roles in tropospheric ozone formation.

In this study, a station that can represent the settlements is established in Ankara University, Faculty of Agriculture Campus, in Ankara and in the station, with canister sampling, between June 2014 and April 2015, VOCs samples were collected by 24-hour period. By using GC-FID technique, concentrations of the fifty-five organic compounds are determined in gathered 200 VOC samples so far. This fifty-five VOC are the organic compounds that are measured routinely in PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations) stations run by EPA in the USA as “ozone precursor compounds”.

When obtained results of this analysis is compared with previous years, it is concluded that the VOC concentrations over time tend to increase. This increase is explained by the increase in the number of vehicles in traffic. Comparison with another study which is carried out simultaneously in the METU campus indicates that VOC concentrations measured in METU campus are lower than the ones measured in city center. This is explained by less traffic on the METU campus.

In addition to the comparisons, changes of VOCs in time (seasonal, weekday/weekend) and the relationships with meteorological parameters are investigated. Toluene/Benzene ratio shows that the major sources of VOCs in Ankara are vehicles.

KEYWORDS

Source apportionment, Volatile Organic Compounds, canister

1. GİRİŞ

U.S.EPA verilerine göre 760 mmHg ve 25°C’de 10°C’den büyük buhar basıncına sahip organik bileşikler uçucu organik bileşikler (UOB) olarak adlandırılmaktadır.(U.S.EPA,2015) UOBler biyogenik ve antropojenik kaynaklı olabilmektedir. Biyogenik kaynaklara örnek olarak bitkiler, okyanuslar ve toprak gösterilebilir. Antropojenik UOBler ise motorlu taşıtlar, tarım, endüstri gibi çok sayıda farklı kaynaktan salınmaktadır.UOBlerin insan sağlığı, bitki örtüsü ve atmosfer kimyası üzerindeki olumsuz etkileri son dönemlerde UOBlere verilen önemi arttırmıştır (Williams ve Koppmann, 2007).

Bu çalışmada Ankara’da kentsel bir alanda UOB’lerin kaynak katkı paylarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Ankara’da yerleşim yerlerini temsil etmesi amacıyla Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi yerleşkesine bir istasyon kurulmuş ve yaklaşık bir yıl boyunca günlük kanister örnekleme ile UOB konsantrasyonları ölçülmüştür.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örneklem İstasyonu

Ankara, Türkiye’nin başkenti ve en kalabalık nüfusa sahip ikinci şehridir. 2014 nüfus sayımına göre nüfusu 5150072 kişidir. Şehirde karasal iklim hakim olmakla birlikte meteoroloji genel müdürlüğü verilerine göre yıllık ortalama sıcaklık 11,9°C olarak

ölçülmüştür. Örneklem istasyonu olarak trafiğin yoğun olduğu Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Kampüsü seçilmiştir.

2.2. Örneklerin toplanması

Örneklem çalışmaları Haziran 2014 ile Nisan 2015 tarihleri arasında yürütülmüştür. Bu dönemde 24-saatlik sürelerle, kesintisiz bir şekilde, laboratuvarı vakumlanmış, altı litre kapasiteli kanisterlere toplanmıştır.

Örneklem öncesi kanisterlerin temizlenmeleri ve vakumlanmaları gerekmektedir. Temizlik için kanisterler önce temizleme sistemine bağlanmış ve burada nemli saf azot gazıyla basınçlandıktan sonra 30 dakika ısıtılarak bekletilmiştir. 30 dakikanın ardından kanisterlerin içerisindeki azot gazı basınç -27” Hg’ye inene kadar vakumlanmıştır. Bu döngü üç kez tekrar edildikten sonra son vakumlama işlemi 30 dakika sıcak 30 dakika soğuk olmak üzere 60 dakika uygulanarak kanisterler örnek toplamaya hazır hale getirilmiştir.

2.3. Örneklerin analizi, hazırlanması ve analizi

24 saatlik örneklemenin ardından kanisterin iç basıncı hala atmosferik basıncın altında olduğundan örnekler analiz edilebilmeleri için yüksek saflıkta kuru azot gazı ile atmosferik basınca (14,7 psi) kadar basınçlandırılmıştır. Bu işlemin ardından kanister içerisinde homojen bir dağılım oluşması amacıyla kanisterler analiz öncesinde yaklaşık bir saat kadar bekletildikten sonra 40 dolayında UOB’in konsantrasyonları standart gaz karışımları ile kalibre edilmiş Agilent, Model 6890 gaz kromatograf kullanılarak ölçülmüştür.

3. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRİLMESİ

3. 1. AÜ İstasyonu örneklem sonuçları

Belirtildiği üzere Ankara Üniversitesi istasyon örneklemeleri Haziran 2014 itibariyle başlamıştır ve Nisan 2015 itibariyle toplamda 200 adet kanister (24 saatlik) örneklemesi yapılmıştır. Haziran 2014- Nisan 2015 arasında ölçülen UOB sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Bileşikler içinde en düşük konsantrasyon 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile trans-2-pentene ve m-Ethyltoluene bileşikleri için ölçülmüştür. En yüksek konsantrasyon ise 375,21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile toluene için ölçülmüştür. UOB’lerin hepsi aynı sıklıkla ölçülmemektedir. Elementlerin ne sıklıkla ölçüldüğü bundan sonraki aşamalarda yapılacak istatistik çalışmalar için çok önemli olduğundan mümkün olduğunca çok sayıda UOB’nin örneklerin en az %80’inde gözlenmesi çalışmanın analitik performansı için bir başarı ölçütü olarak düşünülmelidir. Bu çalışmada GC 51 UOB için kalibre edilmiştir. Bu 51 bileşikten 45 tanesi örneklerin en az %80’inde 4 tanesi en az %60’ında, 2 tanesi en az %20’sinde ölçülmüştür. 1 UOB ise örneklerin tamamında tayin sınırının altında kalmıştır. Bu bize bundan sonraki aşamalarda yapılacak istatistik çalışmaların oldukça yüksek bir UOB sayısı ile yapılacağını göstermektedir.

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

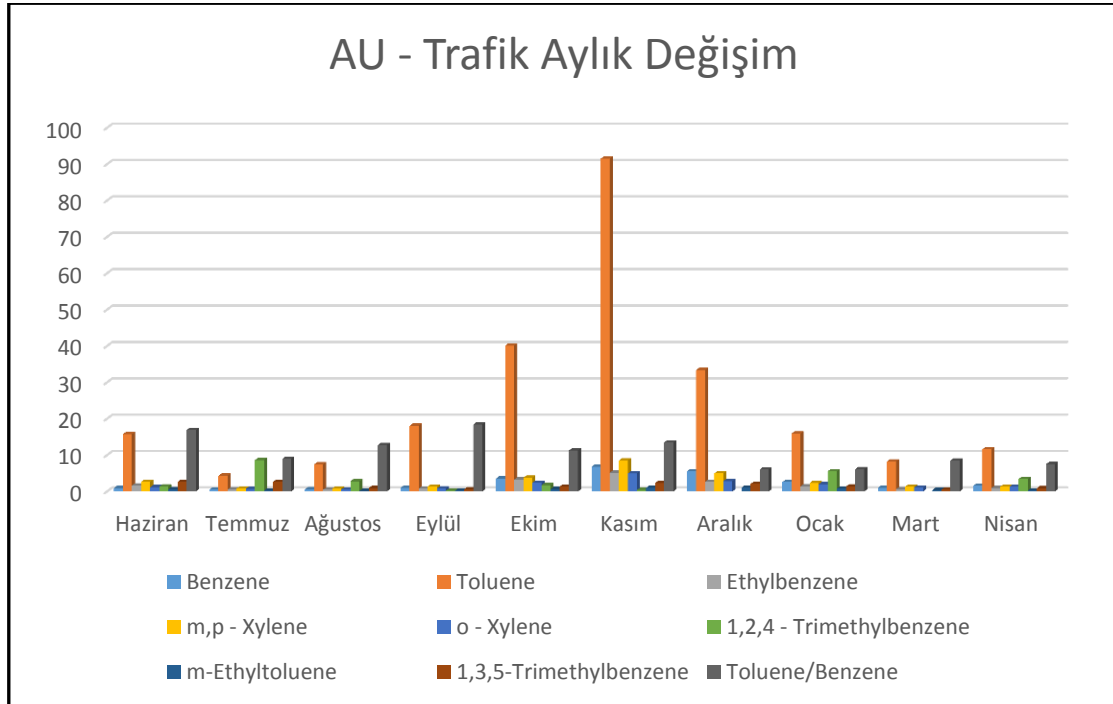
Tablo 1. Ankara Üniversitesi İstasyonu UOB Analiz Sonuçları

	AVE + STD	MIN	MAX
Ethane	2.27±1.81	0,06	11,16
Ethylene	8.32±8.27	0,33	80,04
Propane	5.44±5.37	0,05	27,14
Propylene	9.97±9.43	0,31	44,80
Isobutane	27.27±25.54	0,85	123,41
Acethylene	2.25±2.66	0,01	14,28
Trans - 2 - Butene	0.52±0.38	0,003	1,85
1 - Butene	0.77±0.74	0,04	4,03
Cis-2-Butene	10.91±9.34	0,03	51,75
Cyclopentane	0.45±1.06	0,02	12,89
Isopentane (2-methylbutane)	6.25±5.08	0,43	24,09
n - Pentane	1.37±2.02	0,002	16,15
Trans - 2 - Pentene	0.16±0.26	0,001	2,22
1 - Pentene	0.29±0.30	0,002	1,82
Cis-2- Pentene	0.10±0.21	0,002	1,24
2,2-Dimethylbutane	0.88±0.67	0,04	3,32
2,3-Dimethylbutane	0.60±0.59	0,01	5,07
2-Methylpentane	1.94±1.67	0,03	7,58
3-Methylpentane	0.97±0.99	0,05	5,39
Isoprene	0.94±0.88	0,06	6,61
n-Hexane	4.68±8.15	0,01	67,66
2,4-Dimethylpentane	0.26±0.29	0,003	2,24
Benzene	2.61±3.73	0,05	21,72
Cyclohexane	0.28±0.28	0,004	1,29
2-Methylhexane	0.53±0.65	0,01	3,97
2,3-Dimethylpentane	0.38±0.38	0,005	1,83
3-Methylhexane	1.46±1.07	0,04	5,32
2,2,4-Trimethylpentane	1.38±2.15	0,01	13,29
n-Heptane	0.57±0.52	0,005	3,44
Methylcyclohexane	0.17±0.18	0,002	1,02
2,3,4-Trimethylpentane	3.38±14.75	0,002	66,03
Toluene	29.15±52.59	0,51	375,21
2-Methylheptane	0.47±0.77	0,01	6,48
3-Methylheptane	0.20±0.30	0,002	1,86
n-Octane	0.36±0.57	0,01	5,50
Ethylbenzene	1.97±2.97	0,002	21,27
p-Xylene	3.07±4.32	0,05	28,56
Styrene	2.20±4.09	0,01	23,93
o-Xylene	1.93±2.46	0,04	15,95
Nonane	0.53±0.55	0,02	2,99
Isopropylbenzene	0.28±0.81	0,004	8,21
n-Propylbenzene	0.73±3.15	0,01	27,29
m-Ethyltoluene	0.58±0.82	0,001	4,67
1,3,5-Trimethylbenzene	1.56±2.18	0,01	16,07
o-Ethyltoluene	0.74±1.78	0,002	15,57
1,2,4-Trimethylbenzene	2.43±2.95	0,01	13,85

Tablo 2. Devamı...

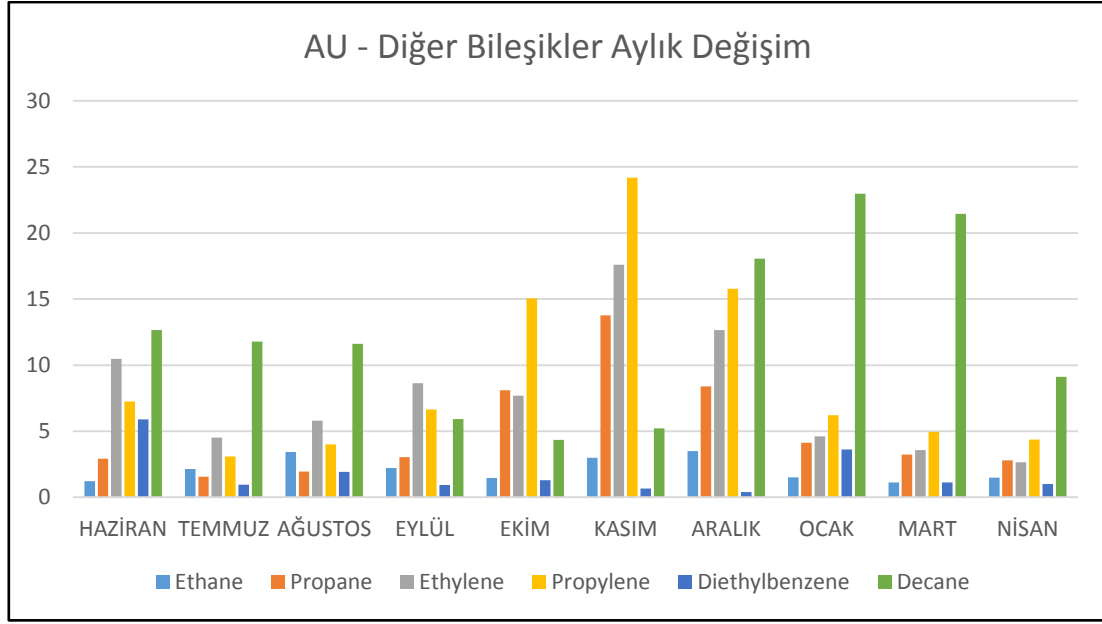
	AVE + STD	MIN	MAX
n-Decane	2.24±11.09	0,01	117,96
1,2,3-Trimethylbenzene	7.73±9.33	0,03	56,58
p-Diethylbenzene	1.65±2.80	0,003	19,61
n-Undecane	5.15±21.90	0,003	254,71
n-Dodecane	11.24±13.18	0,08	68,46

Bileşiklerin aylık değişimi. Bu kısımda bazı bileşikler için konsantrasyonların aylık değişimi verilecektir. Şekil. 1’de benzene, tolüene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene, m-ethyltoluene ve 1,3,5-trimethylbenzene bileşikleri için aylık konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Tolüene dışındaki bileşikler tipik birer motorlu araç emisyonu göstergesidir. Tolüene ise trafik kaynaklı olduğu kadar aynı zamanda çeşitli çözücü maddelerin (solvent) kullanımı nedeniyle de atmosfere salınabilmektedir. Tolüen/Benzen oranlarına bakıldığında değerlerin 2,8 – 18,4 aralığında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bilindiği üzere T/B oranının 2,0 dolayında olması her iki UOB’nin konsantrasyonlarını belirleyen faktörün trafikten kaynaklanan emisyonlar olduğunu göstermektedir (Duan, 2008). Ankara’da bu oranın 11±9 (medyan değeri 8) olması trafik dışındaki kaynakların, özellikle çözücü kullanımının, önemli olduğunu göstermektedir.



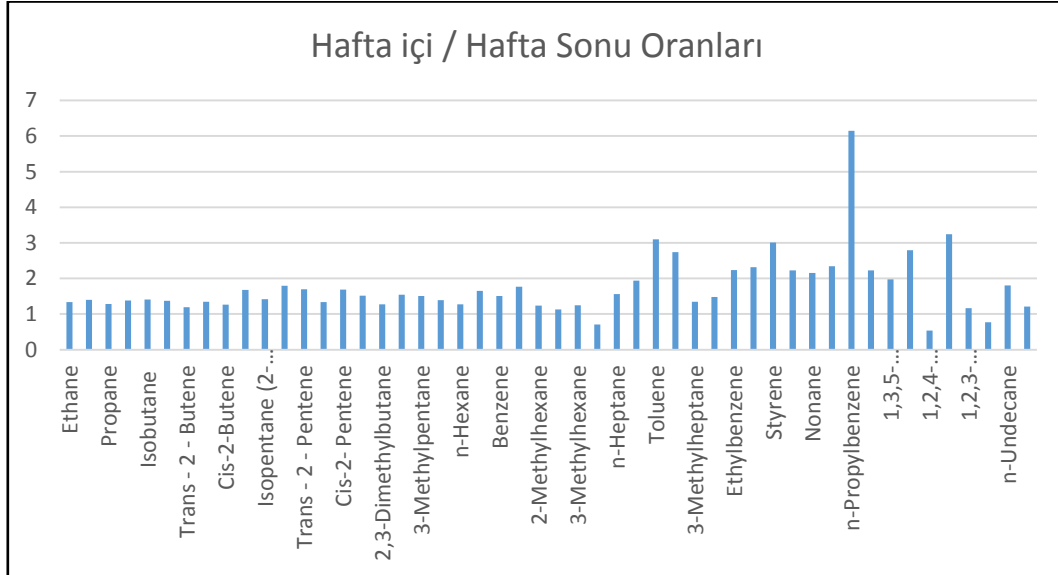
Şekil 1. AU Bileşik Aylık Konsantrasyon Değişim Grafikleri

Şekil. 2’de ise bazı diğer bileşikler için aylık konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Ethane ve propane doğal gaz emisyonlarında konsantrasyonları yüksek olan UOB’lerdir. Propane konsantrasyonunun yaz aylarında azalması, yaz aylarında sıcaklığın artmasıyla doğal gaz kullanımındaki azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. AU Bileşik Aylık Konsantrasyon Değişim Grafikleri

UOB'lerin Hafta içi – Hafta sonu değişimleri. Şekil – 3 Ankara Üniversitesi istasyonunda ölçülen UOB'lerin hafta içi – hafta sonu konsantrasyonları değişimlerini göstermektedir. UOB'lerin önemli bir bölümünde Hafta içi/Haftasonu oranları > 1.0'dır. UOB'lerin önemli bir bölümünün kaynaklarının trafik olması ve trafiğin de hafta sonlarında azalması nedeniyle UOB lerin hafta sonlarında ölçülen konsantrasyonlarının hafta içerisinde ölçülenlerden düşük olması şaşırtıcı değildir.



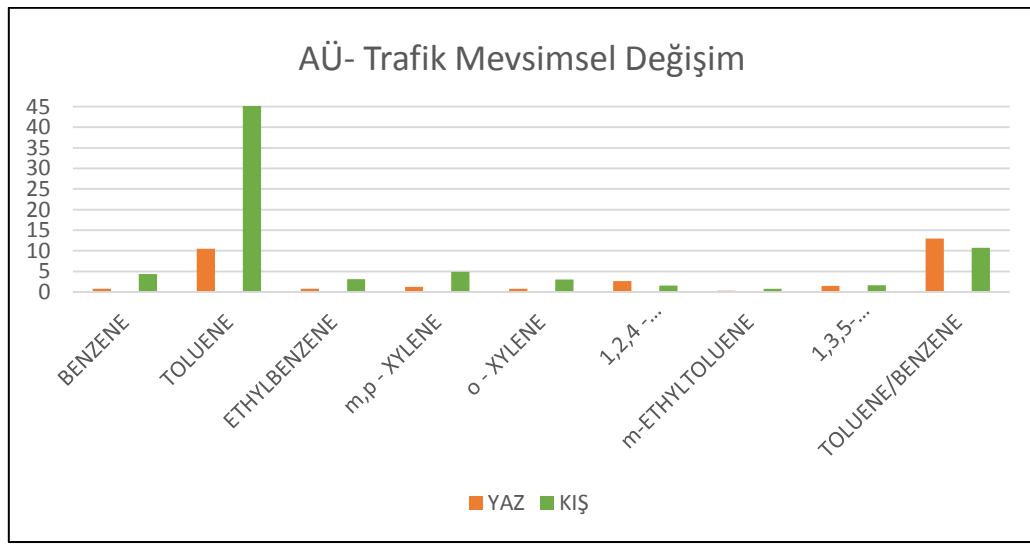
Şekil 3. AU Hafta içi / Hafta sonu Konsantrasyon Oranları

Bileşiklerin mevsimsel değişimi. Şekil – 4'te benzene, tolüene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene, m-ethyltoluene ve 1,3,5-trimethylbenzene bileşikleri için

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

mevsimsel konsantrasyon değişimleri verilmiştir. UOB'lerin Kış mevsimi konsantrasyonları 1,2,4-trimethylbenzene dışında yaz konsantrasyonlarının üzerinde seyretmektedir. Bu tür mevsimsel değişim, pek çok çalışmada görülen ve emisyonlardan çok meteorolojik faktörlere bağlı olan bir olgudur.

Kış mevsiminde karışım yüksekliğinin yaza nazaran önemli bir miktarda alçalması, kirleticilerin daha küçük bir hacimde kalmasına neden olmakta, bu da, ölçülen kirleticiler konsantrasyonlarının kış mevsiminde yüksek olmasına neden olmaktadır. Yaz aylarında UOB'lerin reaksiyonlarının hızlanması gibi faktörlerin de UOB konsantrasyonlarındaki yaz – kış farkını etkilemesi beklenirse de bu tür faktörlerin etkisi meteorolojinin yanında çok az olmaktadır.



Şekil 4. AÜ Bileşik Mevsimsel Değişim Grafikleri

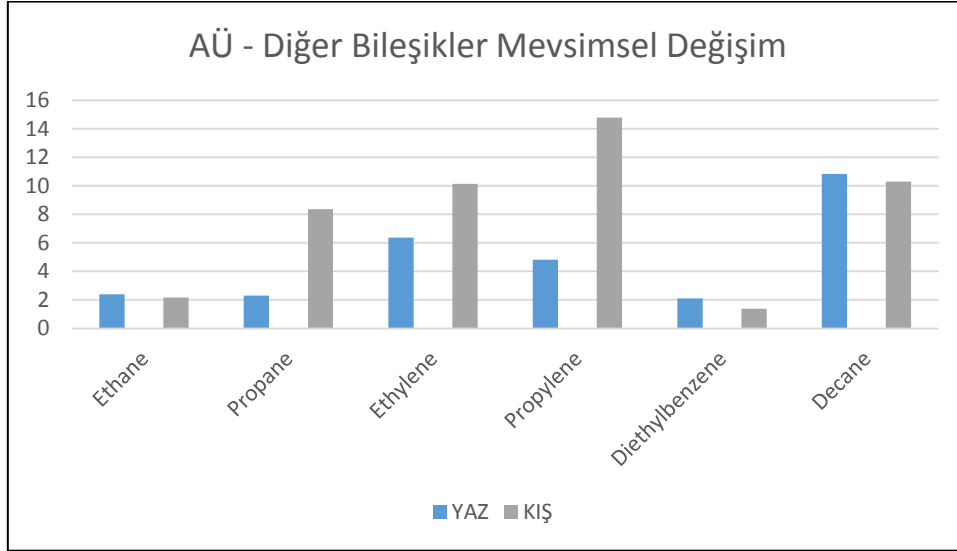
Şekil – 5’te bazı diğer bileşikler için mevsimsel konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Ethane ve propane bileşikler doğal gaz emisyonu göstergeleridir. Daha önce de bahsedildiği üzere bileşik konsantrasyonları yaz mevsiminde sıcaklıkların artması sonucu ısınma ihtiyacının azalmasına bağlı olarak düşüş göstermiştir.

3.2. ODTÜ İstasyonu ile AÜ İstasyonunun karşılaştırılması

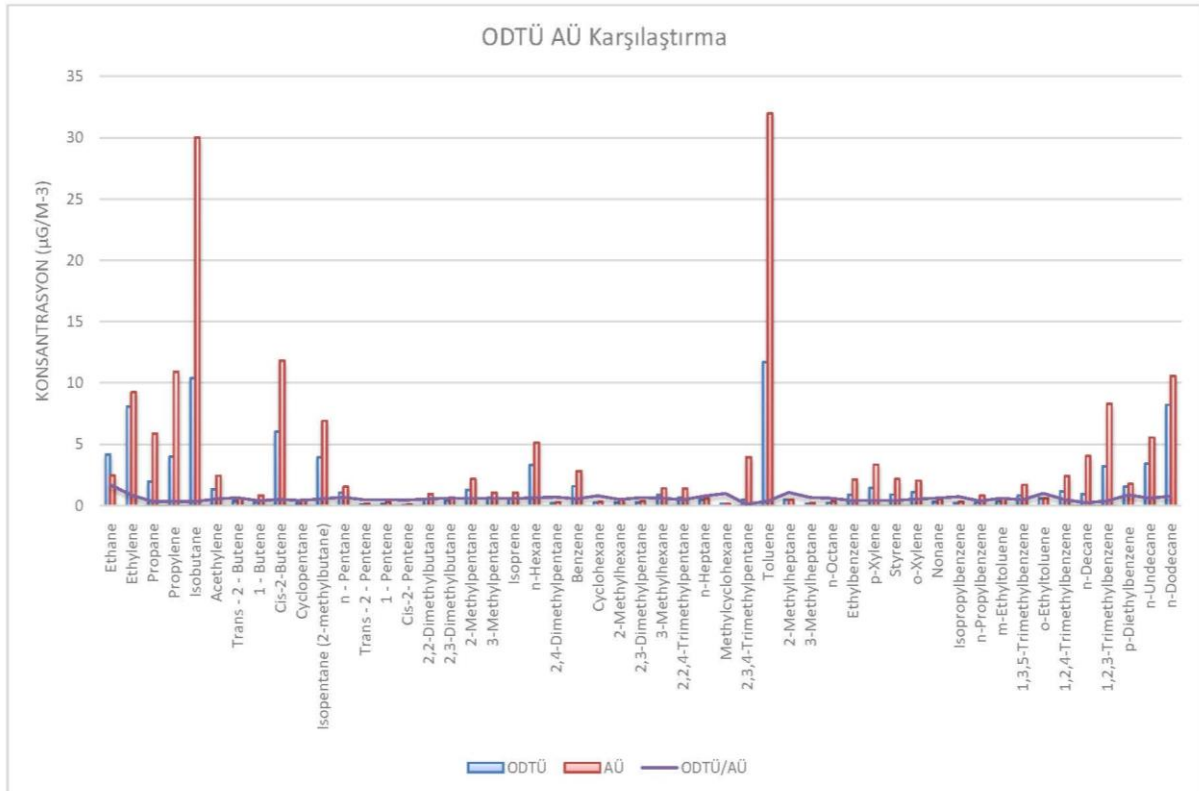
Şekil – 6 ODTÜ istasyonu ve Ankara Üniversitesi istasyonu ortalama konsantrasyonlarını göstermektedir. 40 bileşik için Ankara Üniversitesi konsantrasyonları ODTÜ konsantrasyonlarından yüksektir. ODTÜ/AÜ oranları 0,12 (2,3,4-trimethylbenzene) ve 1,7 (ethane) aralığında değerler almıştır. Trafik kaynağı göstergesi olan BTEX bileşiklerine bakıldığında ortalama Ankara Üniversitesi konsantrasyonlarının ODTÜ konsantrasyonlarından yüksek olduğu görülmektedir. Doğal gaz kullanımı göstergesi olan Ethane bileşiği ODTÜ istasyonunda daha yüksek iken dizel yakıt kullanımı göstergesi olan p-diethylbenzene bileşiği Ankara Üniversitesi istasyonunda daha yüksek çıkmıştır. Isoprene bileşiği ise daha ormanlık bir alan ODTÜ istasyonunda şehir merkezi istasyonu olan Ankara Üniversitesi istasyonuna göre daha düşük çıkmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi isoprene trafik noktalarının yakınlığına göre trafik kaynağı göstergesi de olabilmektedir ve Ankara Üniversitesi istasyonu ODTÜ’ye oranla trafik kaynaklarına daha yakın bir konumdadır. Ancak

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

bunu kesin bir şekilde söyleyebilmek için PMF yapılarak kaynaklar ve etki oranları belirlenmelidir.



Şekil 5. AÜ Bileşik Mevsimsel Değişim Grafikleri



Şekil 6: ODTÜ - AÜ Karşılaştırma

3.3. Ankara’da yapılan önceki çalışmalarla karşılaştırma

Bugüne kadar bu çalışmayla birlikte Ankara’da Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Hava Kirliliği ve Kalitesi Grubu tarafından benzer nitelikte üç adet çalışma yapılmıştır. Bunlardan ilki 2003 yılındaki Dr. Öznur Kuntal’ın doktora tezi olan Bahçelievler ve ODTÜ istasyonlarında UOB ölçümü ve analizidir. (Kuntal, 2005) İkincisi ise 2008 yılında 6 aylık bir çalışma olan yine olan ODTÜ kampüsünde UOBlerin pasif ve aktif örnekleme metodlarıyla ölçümü olmuştur. (Yurdakul vd., 2013) Yapılan çalışmalar aynı istasyonda beşer sene arayla yürütülmüştür. Bu sayede ortaya son 12 senede UOBlerin konstantrasyon değişimleri hakkında net bir tablo çıkmaktadır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurum (TÜBİTAK) tarafından 112Y036 nolu araştırma projesi kapsamında desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

Duan, Jingchun, Tan, Jihua, Yang, Liu, Wu, Shan, Hao, Jimin (2008). Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmospheric Research*, 88, 25-35. doi: 10.1016/j.atmosres.2007.09.004

Fujita, E.M., Campbell, D.E. (2003). Validation and Application Protocol for Source Apportionment of Photochemical Assessment monitoring Stations (PAMS) Ambient Volatile Organic Compound (VOC) Data. *US.EPA Desert Research Institute Division of Atmospheric Sciences*.

Kuntal, Ö.O. (2005). *Temporal Variations and Sources of Organic Pollutants in Two Urban Atmospheres: Ankara and Ottawa*. Middle East Technical University.

U.S.EPA. Definition of Volatile Organic Compounds (VOC)
http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozontech/def_voc.htm.

Williams, J., & Koppmann, R., Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview. In R. Koppmann, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Oxford: Blackwell Publishing, (2007).

Yurdakul, S.; Civan, M.; Tuncel, G. Volatile Organic Compounds in Suburban Ankara Atmosphere, Turkey: Sources and Variability. *Atmos. Res.* 2013, 120-121, 298-311.