

BİYOJENİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK EMİSYONLARININ FARKLI ÇEVRESEL KOŞULLAR ALTINDA ZAMANSAL DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Gülcan ÖZ^{1(*)}, Tolga ELBİR²

¹Gündoğdu Çevre Müh.Dan.Ltd.Şti.,Alsancak/İzmir

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

ÖZET

Bu çalışma kapsamında çeşitli ağaç türlerinden kaynaklanan biyojenik uçucu organik bileşik (BVOC) emisyonlarının zamansal değişimleri laboratuvar ölçeğinde yapılan çeşitli deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

Dinamik test odası yöntemi kullanılarak şeffaf nalofan torbalar içine alınan ağaç yapraklarından kaynaklanan emisyonların sıcaklık ve güneş ışığı gibi farklı çevresel koşullar altında değişimleri de incelenmiştir. Çalışma kapsamında iğne yapraklı olarak; Kızılçam (*Pinus brutia*), Fıstık Çamı (*Pinus pinea*), Limoni Servi (*Cupressus macrocarpa* 'Goldrest'), geniş yapraklı olarak ise Defne (*Laurus nobilis*), Okaliptus (*Eucalyptus camaldulensis*), Karayemiş (*Laurocerasus officinalis*) ve Malta Eriği (*Eriobotrya japonica*) olmak üzere 7 farklı tür ağaç laboratuvar ortamında örneklenmiştir. Örnekler, kütle seçici dedektörü (Agilent 5973 inert MSD) ve termal desorberi (TD) (Tekmar, Aerotrap 6000) olan bir gaz kromatografi sistemi (GC) (Agilent 6890N) ile analiz edilmiştir. Analizler sonucunda bu türlerden kaynaklanan isopren, monoteren ve sesquiterpen emisyon faktörleri belirlenmiştir. En fazla toplam BVOC emisyonuna sahip olan tür Kızılçam, en az emisyonu sahip tür ise Defne olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında özel bir ışık kaynağı ile ağaçlara zaman zaman güneş ışığı sağlanmış bazı durumlarda ise güneş ışığı kapatılarak ağaçların güneş ışığına duyarlılıkları araştırılmıştır. Bu çalışmalarda karanlık anlarda ağaçların yavaşlayan fotosentez reaksiyonlarından dolayı genellikle daha az emisyon yaydıkları görülmüştür.

ABSTRACT

In this study, biogenic volatile organic compounds (BVOC) stemming from various tree species are determined by a variety of experimental studies in laboratory scale temporal variation of emissions.

Emissions resulted from tree leaves taken into transparent nalofan bag with using Dynamic testing room method are investigated under changes in different environmental conditions such as temperature and sunlight. It was sampled 7 different types of trees such as Kızılçam (*Pinus brutia*), Fıstık Çamı (*Pinus pinea*), Limoni Servi (*Cupressus macrocarpa* 'Goldrest') as needle-leaved and Defne (*Laurus nobilis*), Okaliptus (*Eucalyptus camaldulensis*), Karayemiş (*Laurocerasus officinalis*) and Malta Eriği (*Eriobotrya japonica*) as broad-leaved. Examples are analysed with a gas chromatograph system (GC) (Agilent 6890N) having mass selective detector (Agilent 5973 inert MSD) and thermal desorber (TDI) (Tekmar, Aerotrap 6000).

* gulcan@gundogducevre.com

After the results of analysis, isoprene, monoterpene and sesquiterpene emission factors caused by these types are determined. It was found that Kızılcam is the type having maximum total BVOC emission and Defne is the type having least one. Sunlight was exposed to trees by a special light resource from time to time and in some cases, sunlight sensitivities of trees was investigated with turning off the light source. According to this study results, it is found that trees disperse generally less emissions in darkest moments due to slowing photosynthetic reactions of trees.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Biyojenik Uçucu Organik Bileşik (BVOC), Dinamik Test Odası Yöntemi, İsopren, Monoterpen, Sesquiterpen, Türkiye.

1. GİRİŞ

Bitkiler ışık enerjisini kullanarak sergiledikleri biyolojik aktiviteler sonucunda çeşitli organik bileşikler üretirler. Bu biyolojik aktiviteler ile bilinen temel fotosentez ürünlerinin yanı sıra atmosfere önemli miktarlarda uçucu organik bileşikler de verilmektedir. Biyojenik kökenli bu uçucu organik bileşikler (BVOC), atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlarla ozon ve diğer oksidantların oluşumunda önemli bir katkıya sahip olmaları nedeniyle önemlidirler.

BVOC'lerin kaynakları ve çevresel açıdan önemi yıllar önce keşfedilmiştir. Yurtdışında yapılan çalışmalarda, biyojenik kökenli emisyon miktarlarının en az antropojenik emisyonlar kadar önemli olabildiği görülmektedir. Yurtdışında yoğun gerçekleştirilen çalışmalara karşın Türkiye'de henüz bu zenginlikte çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın temel amacı; iğne ve geniş yapraklı ağaçlardan kaynaklanan biyojenik kökenli uçucu organik bileşiklerin emisyonlarının ölçülmesi ve bu bileşiklere bağlı emisyon faktörlerinin farklı çevresel koşullar altında ve laboratuvar koşullarında belirlenmesidir. Çalışma kapsamında iğne yapraklı olarak; kızılçam (*Pinus brutia*), fıstık çamı (*Pinus pinea*), limoni servi (*Cupressus macrocarpa* 'Goldrest'); geniş yapraklı olarak ise defne (*Laurus nobilis*), okaliptus (*Eucalyptus camaldulensis*), karayemiş (*Laurocerasus officinalis*) ve malta eriği (*Eriobotrya japonica*) olmak üzere 7 farklı türde örneklemeler yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

Örnekleme dinamik test odası (dynamic enclosure) ismi verilen, ağacın dalları ve üzerindeki yaprakların bir Nalofon torba içine alınması esasına dayanan bir yöntem ile yapılmıştır. Bu yöntemde, torba içine alınan dal ve yaprakların örnekleme boyunca torba içinde normal biyolojik aktivitelerine devam etmelerinin sağlanması esastır. Bu nedenle torbanın içinde dış havada (torba dışında) görülen çevresel koşulların (sıcaklık, nem ve güneşlenme şiddeti) oluşması istenir. Bu amaçla, Nalofon torba (etkin hacmi ~7 L) açık ağızdan örnekleme yapılacak dal üzerine geçirildikten sonra sızdırmazlığı sağlanacak şekilde sıkılarak kapatılmıştır. Sıkarak kapatmadan önce açık olan ağızdan torbanın içine Teflon hortumlarla bir giriş, bir çıkış, bir de egzoz ve birde CO₂ hattı olmak üzere 4 farklı hortum hattı geçirilmiştir. Dinamik test odasına ait görünüm Şekil 1'de, örnekleme sistemine ait görünüm de Şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 1. Dinamik test odası görünümü



Şekil 2. Örnekleme sisteminin genel görünümü

Örnekleme boyunca bir pompa yardımıyla giriş hattından Nalofon torba içine sabit debide (350 L/saat) hava verilmiştir. Bu hat üzerinde bulunan bir debi ölçer ile debi ölçümü yapılmıştır. Giriş havası torba içine girmeden hemen önce bir düzenek ile şartlandırılmış ve istenmeyen safsızlıklardan arındırılmıştır. Bu amaçla ardışık olarak nem giderimi için silika jel, ozon giderimi için potasyum iyodür (KI) ve organik bileşiklerin giderimi için aktif karbon kullanılmıştır.

Örnekleme boyunca Nalofon torba içindeki BVOC açısından zenginleşen hava vakum yapabilen bir pompa yardımıyla (debi: 9 L/saat) torbanın çıkış hattından alınarak ve Tenax içeren bir adsorban tüp içerisinden geçirilerek BVOC'lerin toplanması sağlanmıştır. Giriş hattında da, hava torbaya verilmeden önceki bir noktada çıkışta olduğu gibi BVOC örnekleme yapılarak torbaya verilen havanın hangi etkinlikte BVOC'lerden arındırıldığı belirlenmiştir. Giriş hattı üzerinde bulunan bir debi ölçer ile debi ölçümü yapılmıştır. Torba

içindeki fazla hava ise egzoz hattından atılmıştır. CO₂ hattıyla torba içinden bir pompa yardımıyla çekilen örnek CO₂ analizörüne verilip CO₂ değerleri anlık olarak izlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. Şekil 3'te örnekleme yöntemlerinden görüntüler verilmiştir.



Şekil 3. Laboratuvardaki örnekleme yöntemlerinden çeşitli görüntüler

Örnekleme boyunca Nalofan torba içindeki BVOC açısından zenginleşen hava vakum yapabilen bir pompa yardımıyla (debi: 9 L/saat) torbanın çıkış hattından alınarak ve Tenax içeren bir adsorban tüp içerisinden geçirilerek BVOC'lerin toplanması sağlanmıştır. Örnekler, kütle seçici dedektörü (Agilent 5973 inert MSD) ve termal desorberi (TD) (Tekmar, Aerotrap 6000) olan bir gaz kromatografi sistemi (GC) (Agilent 6890N) ile analiz edilmiştir. Tablo 1'de örnekleme programı verilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1. Monoterpen emisyonları

Geniş yapraklı ağaçlardan 6 saat aydınlık 2 saat karanlık olmak üzere toplam 8 saatlik ardışık örnekler alınmıştır. Analizler sonucunda en büyük monoterpen emisyonları karayemişte görülmüştür. Karayemişin monoterpen emisyonu defnenin yaklaşık 3,3 katı malta eriğinin 1,5 katı ve okalıptüsün 2,25 katı kadardır. Kızılcım ve fıstık çamı birlikte değerlendirildiğinde kızılçama ait monoterpen emisyonlarının fıstık çamına ait monoterpen emisyonlarından çok daha fazla olduğu görülmüştür. Fıstık çamı emisyon değerlerinin değişimlerinin çok az olduğu gözlenmiştir. Şekil 4'te ağaç türlerine göre monoterpen emisyonlarının zamanla değişimi gösterilmiştir.

Tablo 1. Örneklem programı

Örneklenen Ağaç Türü	Örneklem Tarihi	Toplam Örneklem Süresi (saat)	Aydınlık Koşullardaki Örneklem Süresi (saat)	Karanlık Koşullardaki Örneklem Süresi (saat)	Alınan Örnek Sayısı (Adet)
Kızılçam 1	14.12.2011	52	52	0	9
Kızılçam 2	28.12.2011	52	49	3	10
Limoni Servi 1	06.01.2012	6	6	0	6
Fıstık Çamı 1	17.01.2012	32	9	23	14
Kızılçam 3	24.01.2012	32	9	23	14
Limoni Servi 2	13.02.2012	8	6	2	8
Fıstık Çamı 2	22.02.2012	8	6	2	8
Fıstık Çamı 3	07.03.2012	8	6	2	7
Fıstık Çamı 4	07.03.2012	8	6	2	7
Okalıptüs 1	08.03.2012	8	6	2	8
Malta Eriği 1	08.03.2012	8	6	2	8
Defne 1	14.03.2012	8	6	2	8
Karayemiş 1	14.03.2012	8	6	2	8

3.2. İsoopren emisyonları

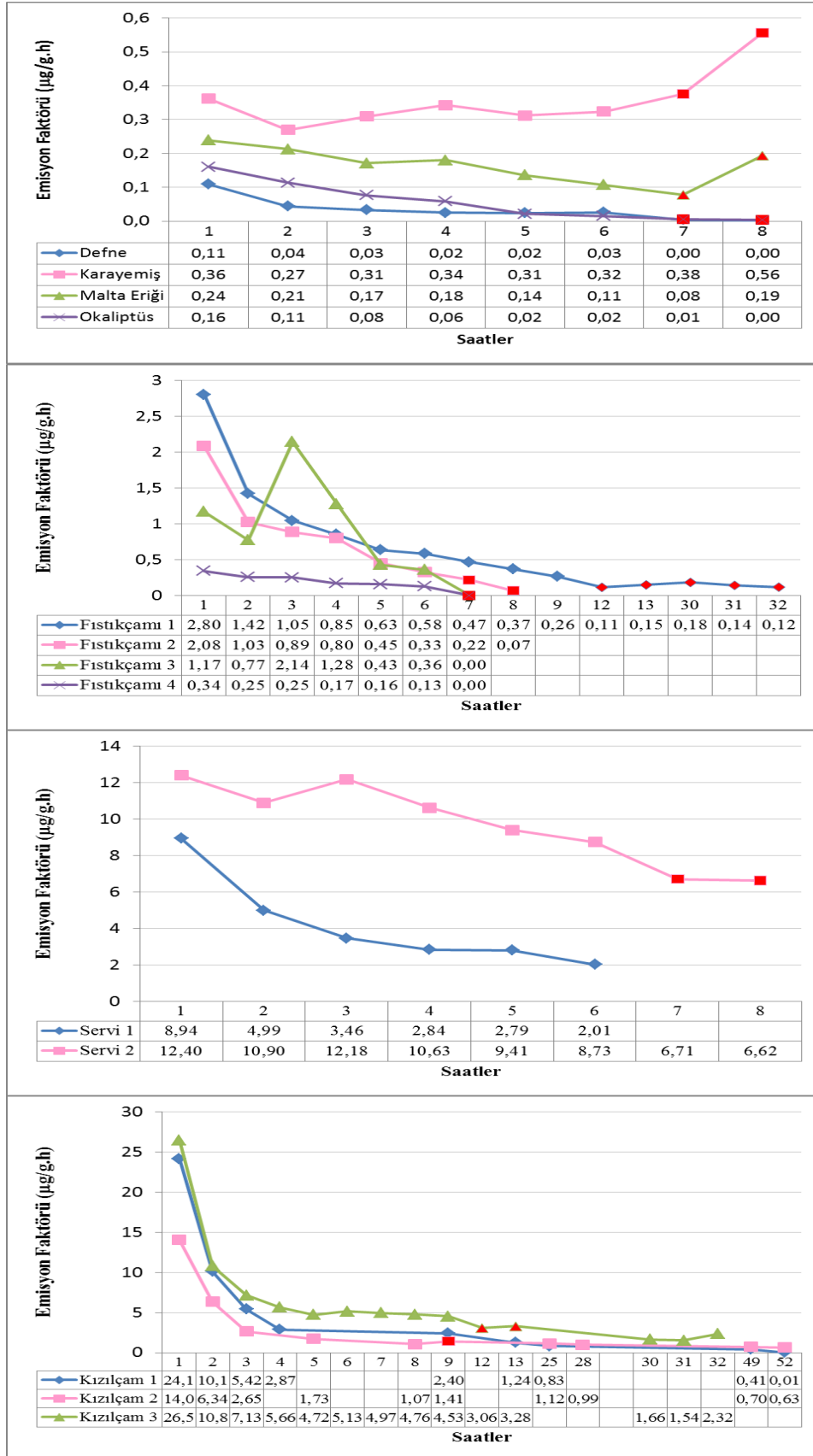
Yapılan örneklemeler sonucunda çalışılan bütün ağaçların az da olsa isopren emisyonu yayınladığı görülmüştür. İsoopren emisyonu hesaplarında sıcaklık ve PAR düzeltmeleri yapıldığında karanlık anlarda düzeltme faktörlerinden kaynaklanan çok ani değişimler gözlenmiştir. Bu da isoprenin güneş ışığına karşı duyarlı olduğunu göstermektedir.

En az emisyon defne de görülmüştür. 8 saatlik örneklem sonucunda isoprene sadece 2, 4 ve 6. saatlerde rastlanmıştır. Malta eriğinde geniş yapraklı türlerde görülen isopren emisyonu artışlarının tersine azalış gözlenmiştir. İğne yapraklılarda isopren emisyonu bilinmeyen bir sebepten dolayı 3 saatte bir artış göstermekte ve sonra azalmaya devam etmektedir.

3.3. Sesquiterpen emisyonları

Geniş yapraklı ağaçlarda incelenen sesquiterpen emisyonları birbirlerine yakın değerler olarak elde edilmiştir. En yüksek emisyon değeri karayemişte, en düşük emisyon değeri ise defnedir. İğne yapraklılarda ise en yüksek sesquiterpen emisyonu kızılçamda, daha sonra limoni servi ve fıstıkçamı gelmektedir. Fıstıkçamı emisyon değerleri sıfıra çok yakındır.

Türlere ait toplam isopren, monoterpen, sesquiterpen emisyonları ve toplam BVOC emisyonları Tablo 2'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere en çok BVOC emisyonuna sahip türün kızılçam olduğu görülmüştür. Kızılçamdan sonra en çok emisyonuna sahip türler sırası ile karayemiş, limoni servi, malta eriği, fıstık çamı ve okalıptüstür. En az emisyonuna sahip tür ise defnedir.



Şekil 4. Ağaç türlerine göre monotерpen emisyonlarının zamanla değişimi

Tablo 2. Türlerden kaynaklanan toplam isopren, monoterpen, sesquiterpen ve toplam BVOC emisyonları

Emisyonlar (mg/g.h)	Kızılçam	Fıstık çamı	Limoni servi	Ökalyptus	Malta Eriği	Defne	Karayemiş
Isopren	0,08	0,12	0,11	10,27	0,10	0,01	0,55
Monoterpen	164,19	22,45	102,59	0,46	1,32	0,27	2,85
Sesquiterpen	9,85	0,33	0,71	0,17	0,07	0,04	0,37
Toplam	174,13	22,90	103,41	10,89	1,48	0,31	3,77

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında ve farklı çevresel koşullarda iğne ve geniş yapraklı 7 farklı ağaç türünden kaynaklanan BVOC emisyonları ölçülmüştür. Literatür incelendiğinde laboratuvarda yürütülmüş benzer çalışmalar olmasına rağmen bu çalışmada incelenen ağaç türlerinden limoni servi, karayemiş, malta eriği ve defne ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Şimdiye kadar yapılan uluslararası çalışmalarda monoterpen ve isopren emisyonları incelenmiş fakat sesquiterpenlerle ilgili çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, bitkilere yapay güneş ışığı sağlanarak aydınlıkta, ışık kapatılarak da karanlıkta örnek alınarak bugüne kadar yapılan çalışmalardan farklı bir çalışma yürütülmüş olup isopren, monoterpen ve sesquiterpen emisyonlarının bir arada incelenmesi ile çalışma zenginleştirilmiştir.

Kızılçama ait bir örneklemede bitkiye 52 saat boyunca sürekli olarak $1000 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ PAR değerinde sabit ışık verilmiştir. Bitki sürekli ışığa maruz bırakıldığı için kesintisiz fotosentez yapmaya zorlanmış ve bir süre sonra beklendiği gibi düzenli olarak yaşamsal faaliyetlerini sürdürememiştir. Bu uygulama sonunda ağacın bir süre sonra sağlıklı fotosentez yapamadığı gözlenmiştir. Ayrıca kızılçama ait yürütülmüş olan çalışmalardan iki ağaçta 52 saat üçüncü ağaçta ise 32 saatlik örnekler alınmıştır. BVOC emisyonu grafikleri incelendiğinde 13. saatten sonra değerler neredeyse hiç değişmemiştir. Bu da ağaçların bir süre sonra sabit emisyon yaymaya başladığını yada bitkinin biyolojik aktivitesinin durma noktasına geldiğini göstermektedir. Fıstık çamına ait üçüncü örneklemede monoterpen, isopren ve sesquiterpen emisyonu grafikleri incelendiğinde hepsinde 3. saatte ani bir pikin meydana geldiği görülmüştür. Bu durum da bitkinin dış etkilere karşı savunma mekanizması olarak monoterpen, isopren ve sesquiterpen emisyonu yaymış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca fıstık çamı üzerinde yapılan çalışmalardan birisinde bitkiye herhangi bir ışık verilmeden örnek alınmış ve bitkinin aydınlıkta salgıladığı emisyon miktarının bu örneklemede elde edilen emisyon miktarından daha düşük olduğu dolayısıyla beklendiği gibi karanlıkta bitkinin fotosentez yapmayı kestiği gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Örnekleme sırasında örnekleme başladığı andan itibaren ilk saate ait torba içi örnek alınırken eş zamanlı olarak ve bir kez giriş havası örneği de alınmıştır. İlk saatte alınan bu dış hava örneğinde giriş havası kompozisyonunun örnekleme boyunca değişmediği kabul edilmiştir. Giriş havasından örnekleme her torba içi örnekleme yapıldığında eş zamanlı olarak tekrar alınabilirse ilerleyen çalışmalarda giriş-çıkış kompozisyonları arasındaki değişim çok daha net ortaya konulabilecektir.

En çok BVOC emisyonuna sahip türün kızılçam olduğu görülmüştür. Kızılçamdan sonra en çok emisyonuna sahip türler sırası ile karayemiş, limoni servi, malta eriği, fıstık çamı ve ökaliptustur. En az emisyonuna sahip tür ise defnedir. Atmosfere daha az BVOC salmaları nedeniyle defne, ökaliptus ve fıstık çamı ağaçlandırma yapılacak bölgelerde öncelikli ağaç türü olarak seçilebilir.

Purge süresi (bitkinin torbaya alışma süresi) ilk 2 ila 4 saat içinde bitkinin stres kaynağı olan torbaya alıştığı ve emisyonların bundan sonra çok değişmediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Ciccioli, P., Latella, A., (1998). "Volatile Organic Compound Emissions from Flowers of the Most Occurring and Economically Important Species of Fruit Trees". PII:S 1464-1909(99)00073-8.

Cool, G., (2001). "Daucane and acorane sesquiterpenes from *Cupressocyparis leylandii* foliage". 969-972.

Geron D., Robert R., (2010). "Seasonal monoterpene and sesquiterpene emissions from *Pinus taeda* and *Pinus virginiana*." Atmospheric Environment 44, 4240-4251.

Guenther, A., (1997). "Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions." Ecological Applications 7, 34-45.

Harrison, D., Hunter, M.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Nunes, T.V., Pio, C.V., (2000). "Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis**implications for regional air chemistry in Greece". Atmospheric Environment 35 (2001) 4687-4698.

He, C., Murray, F., Lyons, T., (1999). "Seasonal variations in monoterpene emissions from *Eucalyptus* species". Chemosphere: Global Change Science 2 (2000) 65±76.

Karlik, F. J., McKay, A. H., (2002). "A survey of California plant species with a portable VOC analyzer for biogenic emission inventory development". Atmospheric Environment 36 (2002) 5221-5233.

Lin, C., Owen, M. S., Penuelas, J., (2006). "Volatile organic compounds in the roots and rhizosphere of *Pinus* spp". Soil Biology & Biochemistry 39 (2007) 951-960.

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

Mamıkoğlu N. G., (2007). Kızılcım, Fıstık çamı, Okalıptüs, Karayemiş, Malta Eriği, Defne, Türkiye'nin Ağaçları ve Çalıları. İstanbul: NTV Yayınları.

Sabillion, D., Cremades, L.V., (2001). "Diurnal and seasonal variation of monoterpene emission rates for two typical Mediterranean species (*Pinus pinea* and *Quercus ilex*) from field measurements Relationship with temperature and PAR". *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4419–4431.

Simpson, J.R., McPherson, E.G., (2011). "The tree BVOC index." *Environmental Pollution* 159 (2011) 1-6.

Simon et al., (2006). "The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France)." *Science of the Total Environment* 372, 164–182.

Winters, A.J., Adams, A.M., Rennenberg, H., (2009). "Emissions of isoprene, monoterpene and short-chained carbonyl compounds from *Eucalyptus* spp. In southern Australia". *Atmospheric Environment* 43 (2009) 3035–3043.