

KÜTAHYA'DAKİ TERMİK SANTRAL BÖLGESİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN (UOB) ALANSAL VE MEVSİMSEL DAĞILIMI

Gülzade KÜÇÜKAÇIL^(*), Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Akif ARI, Eftade O. GAGA

Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi,
İki Eylül Kampüsü, 26555 Eskişehir

ÖZET

Bu çalışmada, Kütahya'da kömür yakıtlı termik santral bölgesindeki atmosferik Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) alansal ve mevsimsel dağılımlarını belirlemek amacıyla Tenaks TA sorbent tüpleri kullanılarak pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Örnekler, kış ve yaz olmak üzere iki ayrı mevsimde iki haftalık periyotlarda toplanmıştır. Örnekleme alanı (130 km x 120 km) gridlere bölünmüş ve 108 noktadan örnekler toplanmıştır.

Örneklerin analizleri Termal Desorpsiyon (TD) - Gaz Kromatografi (GC) - Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler 45 UOB için analiz edilmiştir. Kalibrasyon kontrolü, geri kazanım oranı ve cihaz dedeksiyon limiti belirleme gibi kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kış ve yaz mevsimlerinde ölçülen tüm bileşenlerin geometrik ortalamaları sırasıyla 0,03-1,63 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve 0,02-0,69 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişmektedir. En yüksek standart sapma değerleri kış dönemi için 0,57 (benzen), 0,76 (toluen), 0,59 (n-dekan), 0,73 (n-undekan) ve 0,84 (n-dodekan) olarak, yaz dönemi için ise 0,89 (n-dekan), 1,25 (n-hekzan), 1,30 (n-undekan), 1,38 (toluen) ve 1,78 (n-dodekan) olarak belirlenmiştir. UOB derişimlerinin alansal ve mevsimsel dağılımları, Coğrafi Bilgi Sistemi yardımıyla kirlilik haritaları oluşturularak görselleştirilmiştir. Genel olarak, kış mevsimindeki toplam UOB derişimleri yaz dönemindeki değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Kirleticilerin alansal dağılımları değerlendirildiğinde, termik santral yakınlarında, Kütahya şehir merkezinde ve trafik yoğunluğu olan bölgelerde daha yüksek UOB seviyeleri ölçülmüştür.

Bu çalışmada, benzen derişimlerine yaşam boyu maruz kalınması sonucu oluşabilecek karsinojenik risk değerleri her bir örnekleme noktası için tahmin edilmiştir. Tahmin edilen risk değerleri, kış dönemi için $3,65 \times 10^{-8}$ - $2,2 \times 10^{-5}$, yaz dönemi için ise $2,12 \times 10^{-7}$ - $5,36 \times 10^{-6}$ arasında değişmektedir. Her iki mevsim için de, örnekleme noktalarının % 80'inde hesaplanan risk değerlerinin, EPA tarafından kabul edilebilir risk seviyesi olarak belirtilen 1×10^{-6} değerini aştığı görülmüştür.

ABSTRACT

In this study, atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) were sampled with Tenax TA sorbent tubes to determine spatial and seasonal distribution of the pollutants in a coal fired

* gkucukacil@anadolu.edu.tr

power plant region in Kütahya by passive sampling. VOC passive samples were collected during two-week periods in both winter and summer seasons. Sampling area (130 km x 120 km) was divided into grids and samples were collected from 108 points.

Analyses of the samples were performed by using Thermal Desorber connected to a Gas Chromatograph (GC)-Flame Ionization Detector (FID). Samples were analyzed for 45 VOCs. Quality control / quality assurance parameters such as calibration control, recovery and instrumental detection limit were determined.

Geometric mean values of the whole samples for winter and summer season ranged between 0.03-1.63 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 0.02-0.69 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The highest standard deviation values were obtained as 0.57 (benzene), 0.76 (toluene), 0.59 (n-decane), 0.73 (n-undecane) and 0.84 (n-dodecane) for winter season and 0.89 (n-decane), 1.25 (n-hexane), 1.30 (n-undecane), 1.38 (toluene) and 1.78 (n-dodecane) for the summer season. Spatial and seasonal distributions of the VOCs were visualized through pollution maps prepared by using Geographical Information System software. In general, concentrations of the total VOCs in winter period were found to be higher than summer period. When the spatial distribution of the pollutants was evaluated, higher VOC levels were measured near power plants, Kütahya city center and high traffic density areas.

In this study, carcinogenic risks due to lifetime exposure to benzene were also estimated for each sampling point. Estimated risk values were in the range of 3.65×10^{-8} - 2.2×10^{-5} for winter season. Summer period risk levels were between $2,12 \times 10^{-7}$ and $5,36 \times 10^{-6}$. Carcinogenic risks exceeded the acceptable risk level determined by EPA which is 1×10^{-6} in 80 % of the sampling points in both seasons.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Uçucu Organik Bileşikler, Pasif Örnekleme, Mevsimsel ve Alansal Dağılım, Karsinojenik Risk

1. GİRİŞ

Uçucu Organik Bileşikler (UOB'ler), toksik ve karsinojenik etkileri bulunan hava kirleticisi bileşenler arasında yer almaktadır. Ayrıca bu bileşikler, güneş ışığı varlığında azot oksitler (NO_x) ile gerçekleştirdikleri reaksiyonlar sonucu ozon ve PAN (Peroksiasetil Nitrat) gibi kirleticilerin oluşumunda önemli rol oynamaktadır. UOB'lerin temel antropojenik kaynaklarının çözücü kullanımı ve içten yanmalı motorlar olmasının yanı sıra, termik santrallerden de önemli miktarlarda UOB'ler atmosfere salınabilmektedir. UOB'lerin toplam antropojenik emisyonlarının % 37'sinin enerji üretim prosesleri esnasında atmosfere salındığı rapor edilmiştir (Fernández- Martinez vd., 2001).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından toplamda 188 hava kirleticisi bileşen, tehlikeli hava kirleticileri olarak tanımlanmıştır ve bu bileşiklerin 149'u ise UOB'dir. EPA, Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS) kapsamında çevresel kirleticilerin insan sağlığı üzerindeki etkilerini değerlendirmektedir (EPA-IRIS, 2015). Solunum kaynaklı kanser riski, birim risk faktörü ve kirleticilerin ortam derişimleri kullanılarak hesaplanabilmektedir. Uluslararası literatürde UOB'lerin risk analizine yönelik çeşitli çalışmalar mevcutken (Karakitsios vd.,

2007; Majumdar, D., 2008; Johnson vd., 2009; Wu vd., 2009; Li vd., 2014; Edokpolo vd, 2015; Zhang vd., 2015), bu konu ile ilgili Türkiye'de yürütülen çalışmalar sınırlı sayıdadır (Durmusoglu vd., 2010; Scheepers vd., 2010; Sofuoglu vd., 2011, Dumanoglu vd. 2014, Civan vd., 2015,).

Ulusal ve uluslararası literatür incelendiğinde, kentlerde sağlık riski dağılımlarını belirlemeye yönelik gerçekleştirilen geniş ölçekli çalışmalar çok yaygın değildir. Sağlık riski çalışmaları genellikle tek veya birkaç istasyonda veya iç ortamlarda gerçekleştirilen ölçümlere dayanmaktadır. Bu çalışmada, Kütahya'da 108 örnekleme noktasında yaz ve kış mevsimlerinde pasif örnekleyiciler kullanılarak UOB derişimleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar her iki mevsim için risk değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Kütahya, Türkiye'de hava kirliliği problemi yaşanan şehirler arasında yer almaktadır. Kentin sınırları içerisinde yer alan termik santraller hava kalitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Kentsel hava kirliliği, insan ve çevre sağlığı üzerinde önemli bir tehdit unsuru oluşturmaktadır. Kütahya'da şu ana kadar hava kalitesi ölçümüne yönelik gerçekleştirilmiş çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır ve bu durum, kentin hava kalitesini araştırmak için tüm il sınırlarını kapsayacak şekilde kapsamlı bir örnekleme çalışmasının gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Bu çalışmanın amacı: (1) Kütahya'da 130 km*120 km'lik çalışma alanı içerisinde UOB'lerin alansal ve mevsimsel dağılımlarının pasif örnekleme yöntemi ile incelenmesi ve (2) ölçülen benzer derişimleri kullanılarak her bir örnekleme noktası için kanser risklerinin hesaplanmasıdır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Çalışma alanı ve örnekleme stratejisi

Pasif örnekleme çalışmaları, Kütahya il sınırlarını da kapsayacak şekilde 130 x 120 km²'lik bir alan içerisinde 108 noktada gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanı içerisinde 3 adet termik santral bulunmaktadır. Seyitömer Termik Santrali (600 MW kurulu güç) şehre 20 km, Tunçbilek Termik Santrali (365 MW kurulu güç) 50 km ve Orhaneli Termik Santrali (210 MW kurulu güç) 105 km uzaklıktadır. Tüm termik santrallarda yüksek kül içeriğine sahip kalitesiz kömür kullanılmaktadır. Bölgedeki hakim rüzgar yönü, kuzey-batı ve güney-doğu şeklindedir.

UOB'lerin mevsimsel dağılımlarını incelemek amacıyla, örnekleme çalışmaları kış ve yaz olmak üzere iki ayrı mevsimde gerçekleştirilmiştir. Mekansal dağılımlarını araştırmak amacıyla, 108 örnekleme noktası kaynak türleri (sanayi, yerleşim, trafik, ısınma v.b.) dikkate alınarak seçilmiştir. Örnekleme noktaları seçilirken, şehrin topografyası, ulaşım, güvenlik, rüzgar yönü, örnekleme noktası etrafında yerleşim bölgesinin bulunup bulunmaması gibi farklı parametreler de dikkate alınmıştır. Örnekleme noktaları, endüstriyel, kırsal ve kentsel olarak sınıflandırılmıştır.

Örnekleme çalışmaları 45 adet UOB için Tenaks TA pasif örnekleme tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Örnekler, iki haftalık periyotlarda kış dönemi için 3-17 Şubat 2014 tarihleri arasında, yaz dönemi için 2-16 Haziran 2014 tarihleri arasında toplanmıştır. Her iki örnekleme döneminde de örnekleyiciler rüzgar, yağmur, kar gibi meteorolojik koşulların

olumsuz etkilerinden korunmak amacıyla koruyucu ekipmanlar içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Tenaks TA pasif örnekleme tüpü ve örnekleme esnasında içerisine asıldığı koruyucu ekipman

2.2. Örneklerin hazırlanması ve analizi

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 °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. Örnekleme 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. Falkon tüplerinin üzerine ise örnekleme noktası kodu yapıştırılıp örnekleme noktalarına bu şekilde taşınmıştır. Örnekleme tamamlandıktan sonra, bütün örnekler buz çantalarında (+4 °C) laboratuvara getirildikten sonra analize kadar -18 °C'de saklanmıştır.

Örneklerin analizleri, Termal Desorber (Markes Unity 2) bağlantılı Gaz Kromatografisi (Agilent 6890)-Alev İyonlaştırma Dedektörü (Flame Ionization Detector (FID)) ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi cihazındaki bir vana sistemi (Dean's switch) yoluyla, örnekler polar ve apolar olmak üzere 2 farklı kolona (Alumina Plot (HP-AL/S) ve DB-1) istenen zaman aralığında gönderilebilmektedir. Bundan dolayı da sistemde UOB'leri tespit etmeye yönelik 2 adet Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID) mevcuttur. GC fırın programında sıcaklık 5 dk boyunca 40 °C'de tutulup, 5 °C min⁻¹ artışla 195 °C'ye çıkmaktadır. 195 °C'de ise 25 dakika tutulmaktadır.

Gaz Kromatografisi cihazında kalibrasyon çalışmaları, "ChemService" sıvı kalibrasyon standardı ile gerçekleştirilmiştir. 1–200 ng aralığında metanol içerisinde hazırlanan kalibrasyon standart çözeltileri ile 6 noktalı kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Elde edilen r² değerleri 0,9769-0,9999 arasında değişmektedir. Ölçülen kirletici derişimleri, gazların moleküler difüzyonunu esas alan 1. Fick yasasına göre hesaplanmıştır.

2.3. Kalite kontrolü ve güvenilirlik (QC/QA) çalışmaları

GC-FID cihazı ile gerçekleştirilen analizlerin kalite kontrolü ve güvenilirliğine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, her analiz seti öncesinde, kalibrasyon kontrolünü sağlamak amacıyla hazırlanan ve kalibrasyon eğrisinin orta seviyesinde yer alan bir ara standardın analizi yapılmıştır. Çalışma süresince analiz edilen ara standartların kalibrasyon standardı değerinin $\pm \% 15$ 'ini aşmadığı gözlenmiştir. 100 ng benzen, toluen ve ksilenler içeren CRS (sertifikalı referans standardı) tüpü de belli dönemlerde analizleri kontrol etmek için kullanılmıştır. Cihaz dedeksiyon limiti değerlerinin hesaplanması için, kalibrasyon eğrisinde kullanılan en düşük derişimli standardın 7 tekrarlı analizi yapılmış ve analizlerin sonucunda elde edilen değerlerin standart sapması 3 ile çarpılarak bileşenler için dedeksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. 45 UOB için elde edilen cihaz dedeksiyon limit değerleri 0,110–0,988 ng arasında değişmektedir.

2.4. Kanser riski hesaplamaları

Kanser riski hesaplamaları için, EPA'nın IRIS veri tabanından solunabilir kanser risk faktörleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, ölçülen 45 bileşenden benzen için risk faktörü bulunmuştur. Benzen için kanser risk değerleri her iki mevsim ve her bir örnekleme noktası için aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

Kanser riski: IUR * EC (1)

IUR: Solunabilir birim risk faktörü ($\mu\text{g m}^{-3}$)⁻¹

EC: Ölçülen benzen derişim değeri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

3. BULGULAR

3.1. Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında ölçülen 45 UOB için elde edilen analiz sonuçları değerlendirilerek istatistiksel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki mevsim için elde edilen değerler Tablo 1 ve 2'de sırayla verilmiştir.

Geometrik ortalamalar kış mevsimi için 0.02-1.63 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında iken, yaz mevsimi için 0.02-0.69 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişmektedir. Kış mevsiminde bazı UOB'ler için (n-dodekan, toluen, n-undekan, benzen) elde edilen standart sapma değerleri diğer bileşenlere nazaran daha yüksek seviyelerde bulunmuştur. Yaz mevsiminde ise, n-hekzan, toluen, n-dekan, n-undekan, n-dodekan gibi bileşenlere ait standart sapma değerleri diğer bileşenlere göre daha yüksek elde edilmiştir. Söz konusu bileşenler için elde edilen yüksek standart sapma değerleri, bu bileşenlere yönelik bazı spesifik kaynakların olabileceğinin bir göstergesidir.

Tablo 1. Kış mevsiminde ölçülen UOB'lere ait istatistiksel veriler N:100 ($\mu\text{g m}^{-3}$)

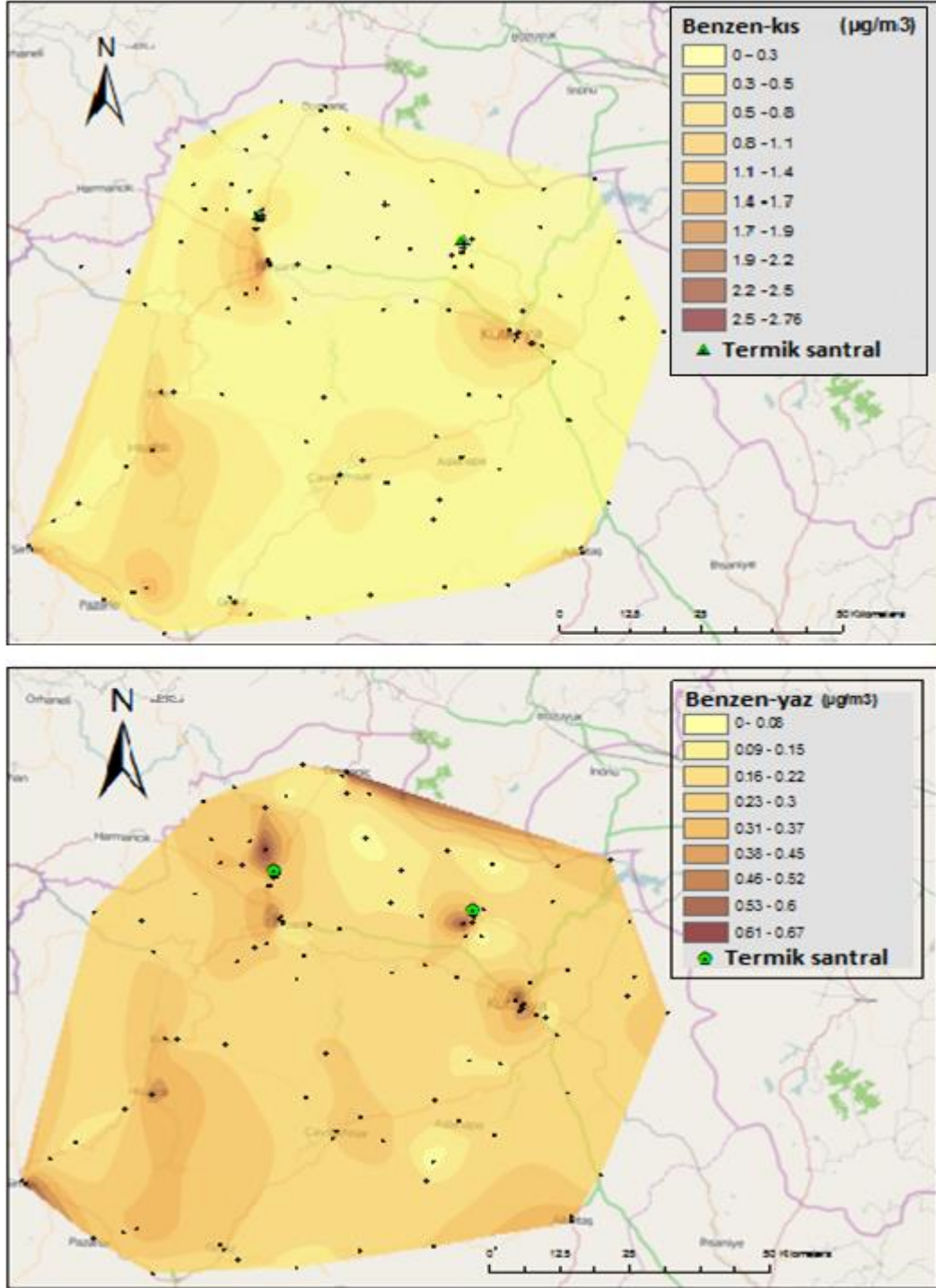
Bileşenler	Ortalama	Geometrik Ortalama	Maksimum	Minimum	Medyan	Standart Sapma
İzopentan	0,60	0,60	0,68	0,58	0,60	0,02
1-Penten	1,46	1,40	3,23	0,57	1,27	0,48
n-Penten	1,01	1,00	2,38	0,76	0,95	0,20
İzopren	0,65	0,65	0,84	0,62	0,64	0,03
Trans-2-Penten	0,70	0,70	0,86	0,67	0,69	0,03
Cis-2-Penten	0,64	0,64	0,72	0,61	0,63	0,02
2,2-Dimetilbütan	0,57	0,54	2,81	0,46	0,50	0,27
Sikloheksan	0,36	0,36	0,89	0,31	0,34	0,08
Siklopentan	0,30	0,30	0,40	0,27	0,29	0,03
2-Metilpentan	0,83	0,70	3,06	0,24	0,60	0,56
3-Metilpentan	0,63	0,63	0,90	0,56	0,61	0,07
2,3-Dimetilbütan	0,65	0,64	1,73	0,59	0,62	0,13
Metilsiklopentan	0,49	0,48	2,58	0,44	0,47	0,21
2,4-Dimetilpentan	0,23	0,07	0,98	0,01	0,06	0,37
2-Metilheksan	0,20	0,18	1,68	0,15	0,16	0,18
2,3-Dimetilpentan	1,67	1,63	2,05	0,41	1,69	0,26
3-Metilheksan	0,59	0,56	3,11	0,50	0,52	0,32
Benzen	0,66	0,41	2,82	0,01	0,45	0,57
2,2,4-Trimetilpentan	1,29	1,29	1,29	1,29	1,29	0,00
n-Heptan	0,55	0,51	4,33	0,42	0,47	0,41
Metilsikloheksan	0,35	0,34	0,82	0,26	0,32	0,09
2,3,4-Trimetilpentan	0,18	0,15	2,32	0,11	0,12	0,26
Toluen	0,70	0,47	3,89	0,10	0,35	0,76
2-Metilheptan	0,44	0,43	1,80	0,36	0,40	0,18
3-Metilheptan	0,47	0,42	3,86	0,33	0,39	0,43
n-Oktan	0,26	0,17	2,80	0,03	0,15	0,40
Etilbenzen	0,12	0,08	0,53	0,02	0,07	0,12
m+p Ksilen	0,34	0,16	2,64	0,01	0,14	0,47
Stiren	0,14	0,04	3,66	0,01	0,03	0,48
o-Ksilen	0,12	0,06	0,63	0,01	0,06	0,14
n-Nonan	0,11	0,07	1,46	0,01	0,07	0,21
İzopropilbenzen	0,03	0,02	0,31	0,01	0,02	0,05
n-Propilbenzen	0,05	0,04	0,37	0,01	0,04	0,06
o-Etiltoluen	0,07	0,04	0,62	0,01	0,04	0,11
p-Etiltoluen	0,48	0,24	2,02	0,01	0,47	0,41
1,3,5-Trimetilbenzen	0,31	0,14	2,11	0,01	0,11	0,42
1,2,3-Trimetilbenzen	0,06	0,04	0,46	0,01	0,04	0,08
1,2,4-Trimetilbenzen	0,16	0,10	0,92	0,01	0,10	0,18
n-Dekan	0,27	0,12	4,70	0,01	0,13	0,59
m-Etiltoluen	0,14	0,10	1,03	0,04	0,09	0,17
m-Dietilbenzen	0,07	0,06	0,27	0,01	0,07	0,05
p-Dietilbenzen	0,04	0,03	0,24	0,01	0,03	0,05
n-Undekan	0,59	0,25	2,78	0,01	0,27	0,73
n-Dodekan	0,65	0,38	4,73	0,07	0,29	0,84

Tablo 2. Yaz mevsiminde ölçülen UOB'lere ait istatistiksel veriler N:106 ($\mu\text{g m}^{-3}$)

UOB	Ortalama	Geometrik ortalama	Maksimum	Minimum	Ortanca	Standart Sapma
İzopentane	0,30	0,26	2,63	0,20	0,23	0,37
1-Penten	0,37	0,32	1,81	0,21	0,26	0,27
n-Penten	0,41	0,34	4,24	0,25	0,29	0,46
İzoprene	0,25	0,25	0,27	0,23	0,25	0,01
Trans-2-Penten	0,04	0,04	0,46	0,03	0,04	0,04
Cis-2-Penten	0,05	0,05	0,15	0,03	0,05	0,01
2,2-Dimetilbütan	0,07	0,02	1,30	0,01	0,02	0,20
Sikloheksan	0,47	0,19	3,62	0,01	0,21	0,74
Siklopentan	0,20	0,18	1,26	0,15	0,16	0,13
2-Metilpentan	0,61	0,51	4,18	0,10	0,44	0,62
3-Metilpentan	0,25	0,14	5,89	0,06	0,10	0,62
n-Hekzan	0,67	0,32	6,07	0,07	0,21	1,25
2,3-Dimetilbütan	0,12	0,10	0,48	0,04	0,10	0,07
Metilsiklopentan	0,11	0,11	0,27	0,06	0,10	0,03
2,4-Dimetilpentan	0,25	0,14	0,55	0,00	0,24	0,17
2-Metilheksan	0,10	0,10	0,32	0,07	0,08	0,05
2,3-Dimetilpentan	0,16	0,11	0,28	0,03	0,16	0,10
3-Metilheksan	0,24	0,23	0,40	0,07	0,23	0,04
Benzen	0,27	0,24	0,69	0,03	0,24	0,13
2,2,4-Trimetilpentan	0,49	0,37	1,64	0,22	0,28	0,47
n-Heptan	0,11	0,08	1,04	0,02	0,07	0,14
Metilsikloheksan	0,19	0,18	1,00	0,13	0,17	0,09
2,3,4-Trimetilpentan	0,13	0,13	0,50	0,10	0,11	0,06
Toluen	0,94	0,53	9,26	0,01	0,46	1,38
2-Metilheptan	0,28	0,16	3,37	0,09	0,12	0,48
3-Metilheptan	0,20	0,13	4,59	0,06	0,13	0,48
n-Oktan	0,22	0,16	1,52	0,01	0,14	0,22
Etilbenzen	0,13	0,11	0,61	0,05	0,10	0,10
m+p Ksilen	0,38	0,28	2,41	0,05	0,24	0,40
Stiren	0,23	0,21	1,59	0,16	0,19	0,15
o-Ksilen	0,15	0,12	1,08	0,04	0,10	0,15
n-Nonan	0,17	0,15	0,95	0,07	0,14	0,13
İzopropilbenzen	0,08	0,07	0,60	0,05	0,06	0,07
n-Propilbenzen	0,12	0,10	0,96	0,05	0,09	0,11
o-Etiltoluen	0,13	0,12	0,50	0,07	0,11	0,07
p-Etiltoluen	0,32	0,19	1,24	0,07	0,11	0,34
1,3,5-Trimetilbenzen	0,44	0,29	2,08	0,07	0,20	0,43
1,2,3-Trimetilbenzen	0,16	0,13	0,92	0,05	0,12	0,14
1,2,4-Trimetilbenzen	0,18	0,14	1,36	0,06	0,12	0,17
n-Dekan	0,49	0,17	4,36	0,00	0,17	0,89
m-Etiltoluen	0,70	0,44	4,61	0,07	0,63	0,72
m-Dietilbenzen	0,55	0,20	2,60	0,02	0,11	0,77
p-Dietilbenzen	0,11	0,10	0,86	0,07	0,09	0,08
n-Undekan	0,76	0,41	7,79	0,12	0,30	1,30
n-Dodekan	1,30	0,69	10,49	0,09	0,61	1,78

3.2. UOB'lerin alansal ve mevsimsel dağılımları

108 noktada yapılan örnekleme sonrasında toplanan örneklerin analizleri sonucunda elde edilen derişim dağılım haritaları kış ve yaz mevsimleri için ayrı olarak hazırlanmıştır. Benzen için her iki mevsime ait haritalar Şekil 2'de örnek olarak gösterilmektedir.



Şekil 2. Benzen için hazırlanan kış ve yaz mevsimi derişim dağılım haritaları

UOB derişim dağılımları noktasal bazda incelendiğinde, dağılımlarda en ilgi çekici nokta, Seyitömer Termik Santrali'nin civarında organik kirleticilerin düzeylerinin belirgin şekilde yüksek olmamasıdır. Bu çok büyük olasılıkla, Tunçbilek Termik Santrali ile karşılaştırıldığında bu santralin yakın çevresinde yüksek nüfuslu yerleşim ve yoğun araç trafiği bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Tunçbilek Termik Santralinin hem daha yüksek nüfuslu yerleşimlerine (Tunçbilek ve Tavşanlı) yakın olması hem de Kütahya'yı diğer illere bağlayan ana yollara yakın olması nedeniyle Tunçbilek Termik Santrali civarında daha yüksek bileşen seviyeleri gözlenmiştir. Yüksek UOB seviyelerinin görüldüğü yerler Tunçbilek Termik Santrali, Kütahya il merkezi ve örneklerin şehir içlerinden alındığı ilçe merkezleridir (kuzeyde Domaniç, güneyde Emet, Hisarcık, Pazarlar, Gediz). Tüm bu yerlerde kömür kullanımı ve araç trafiği ana kaynaklar olarak dikkat çekmektedir.

Mevsimsel değişim incelendiğinde, özellikle benzen derişimleri kış döneminde yaz dönemine kıyasla daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Yaz döneminde, kış döneminden farklı olarak benzen değerlerinin Seyitömer ve Tunçbilek Termik Santralleri civarında birbirine yakın seviyelerde olduğu görülmüştür. Ayrıca, nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu Kütahya ve Tavşanlı'da da benzen değerleri diğer örnekleme noktalarına nazaran daha yüksek seviyelerdedir. Toluen derişim dağılımları incelendiğinde, benzenden ve kış dönemine ait sonuçlardan farklı olarak, yaz döneminde daha farklı noktalarda yüksek derişimlerin elde edildiği görülmüştür. Toluen bileşeni özellikle çözücü kullanımı, boyama v.b. aktivitelerden kaynaklanan bir bileşen olduğundan dolayı, örnekleme süresinde bu tür faaliyetlerin yüksek derişimlerin ölçüldüğü örnekleme noktalarında gerçekleştirilmiş olabileceği düşünülmektedir. Etilbenzen ve m+p ksilen bileşenlerine ait dağılımlar incelendiğinde, Kütahya ve Tavşanlı merkezlerinin dışında birkaç belirgin örnekleme noktasında da kirliliğin yoğun olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında, her bir bileşen için özellikle kentsel özellikteki ve termik santrallere yakın bölgelere ait örnekleme noktalarında her iki dönemde de yüksek derişim değerleri elde edilmesine rağmen, bazı kırsal bölgelerde ise birbirine göre fark oluşturan derişimler ölçülmüştür.

Toplam UOB derişimleri değerlendirildiğinde, kış mevsiminde birkaç örnekleme noktası haricinde endüstriyel özellik gösteren örnekleme noktalarında ölçülen toplam UOB derişimleri ($14,44-27,35 \mu\text{g m}^{-3}$) yaz dönemindeki derişimlerden daha yüksek ($6,77-25,74 \mu\text{g m}^{-3}$) bulunmuştur. Endüstriyel örnekleme noktalarına benzer olarak, kentsel örnekleme noktalarında da kış mevsiminde ölçülen değerler ($7,67-39,75 \mu\text{g m}^{-3}$) yaz mevsiminde ölçülen değerlerden ($6,74-25,90 \mu\text{g m}^{-3}$) daha yüksektir. Kırsal örnekleme noktalarında ise, trafik ve yerleşim bölgesine yakın bazı örnekleme noktaları haricinde ölçülen UOB derişimlerinde mevsimsel farklılıklar görülmemiştir. Genel olarak, yaklaşık 15 örnekleme noktası haricinde, kış döneminde ölçülen toplam UOB derişimleri daha yüksektir. Bu sonuç, kış mevsiminde görülen düşük karışma yüksekliği, yüksek trafik yoğunluğu ve ısınma aktivitelerine bağlanabilir.

3.3 Solunabilir kanser riski hesaplaması

Her bir örnekleme noktası ve her iki mevsim için benzen risk değerleri, örnekleme noktalarında ölçülen benzen derişimleri ve EPA IRIS veri tabanından elde edilen birim risk faktörü $7,8 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ kullanılarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan risk değerleri kış mevsimi için $3,7 \cdot 10^{-8}$ – $2,2 \cdot 10^{-5}$, yaz mevsimi için ise $2,12 \cdot 10^{-7}$ – $5,36 \cdot 10^{-6}$ arasında değişmektedir. EPA tarafından kabul edilebilir risk değeri $1 \cdot 10^{-6}$ olarak

belirtilmiştir (EPA, 2015). Bu değerin, kış mevsiminde 86 örnekleme noktasında, yaz mevsiminde ise 103 örnekleme noktasında aşıldığı görülmüştür. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değeri ise $1*10^{-6}$ – $1*10^{-5}$ arasındadır (Demirel vd., 2014). Kış mevsiminde 17 noktada, yaz mevsiminde ise 7 noktada bu değer aşılmıştır.

Benzen derişimleri şehir merkezinde her iki mevsimde de yüksek olduğundan dolayı, şehir merkezinde bulunan örnekleme noktalarında diğer noktalara nazaran daha yüksek risk değerleri elde edilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Kütahya’da 108 örnekleme noktasında ölçülen 45 adet UOB’in mevsimsel ve alansal dağılımları pasif örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir.

Mevsimsel dağılımlar değerlendirildiğinde, ölçülen UOB’lerin büyük bir kısmının derişimleri kış mevsiminde çok daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. Alansal dağılım dikkate alındığında ise, özellikle termik santrallerin bulunduğu bölgelerde, trafik yoğun bölgelerde ve yerleşim bölgelerinde daha yüksek UOB derişimleri ölçülmüştür.

Kanser riskleri atmosferik benzen derişimleri kullanılarak tahmin edilmiştir. Kış dönemi için hesaplanan kanser risk değerleri yaz dönemine nazaran daha yüksek olmasına rağmen, EPA’nın belirlediği kabul edilebilir risk değeri ($1*10^{-6}$) yaz döneminde örnekleme noktalarının çoğunda aşılmıştır. Ayrıca, WHO tarafından belirlenen risk değerinin de ($1*10^{-6}$ – $1*10^{-5}$) kış döneminde daha çok örnekleme noktasında olmak üzere her iki mevsimde aşıldığı görülmüştür.

Çalışmada elde edilen ölçüm sonuçları bölge halkının kirletici bileşenlere maruz kalma düzeyini sayısal olarak ortaya koymaktadır. Ayrıca, çalışma verilerinin ilin hava kalitesi yönetimi için önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi tarafından desteklenen 1306F272 no’lu BAP projesi (Genel Amaçlı Proje) , 1505F418 nolu BAP projesi (Yüksek Lisans Projesi) ve 112Y305 no’lu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar Anadolu Üniversitesi ve TÜBİTAK’a teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Civan, M.Y., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Kuntasal, Ö.O., Bayram, A., Doğan, Güray., Yurdakul, Sema., Andiç, Ö., Müezzinoğlu A., Sofuoğlu S.C., Pekey, H., Pekey, B., Bozlaker, Ayşe., Odabaşı. M., Tuncel, G., 2015. Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. *Atmospheric Environment* 103, 102-113.

Demirel, G., Özden, Ö., Döğeroğlu, T. and Gaga, E.O., 2014. Personal Exposure of Primary School Children to BTEX, NO₂ and Ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with

Indoor/Outdoor Concentrations and Risk Assessment. *Science of the Total Environment* 473–474, 537–548.

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

Durmusoglu E., Taspınar F. and Karademir A., 2010. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of Hazardous Materials* 176, 1-3, 870-877.

Edokpolo, B., Yu, Q.J., Connell, D., 2015. Health risk characterization for exposure to benzene in servicestations and petroleum refineries environments using human adverseresponse data. *Toxicology Reports* 2, 917-927.

EPA (Environmental Protection Agency), 2015. http://www.epa.gov/teach/chem_summ/BENZ_summary.pdf, Erişim Tarihi: 6 Haziran 2015.

EPA-IRIS, 2015. <http://www.epa.gov/iris/supdocs/0276index.html> pdf, Erişim Tarihi: 6 Haziran 2015.

Fernández-Martínez G., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. and Fernández- Fernández E., 2001. Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations, *Atmospheric Environment* 35, 5823-5831.

Johnson, G. T., Harbison S. C., McCluskey J.D., Harbison, R.D., 2009. Characterization of cancer risk from airborne benzene exposure. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 55, 361-366.

Karakitsiosa, S. P., Vasileios K. D., Kassomenosb, P. A., Pilidisa, G. A., 2007. Contribution to ambient benzene concentrations in the vicinity of petrol stations: Estimation of the associated health risk. *Atmospheric Environment* 41, 1889-1902.

Li L., LI, H., Zhang, X., Wang, L., Xu, L., Wang, X., Yu, Y., Zhang, Y., Cao, G., 2014. Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences* 26, 214-223.

Majumdar, D., Dutta, C., Mukherjee, A.K., Sen, S., 2008. Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk. *Transportation Research Part D* 13, 524-530.

Scheepers P. T. J., Konings J., Demirel G., Gaga E. O., Anzıon R., Peer P. G. M., Dogeroglu T., Ornektekin S. and Van Doorn W., 2010. Determination of exposure to benzene, toluene and xylenes in Turkish primary school children by analysis of breath and by environmental passive sampling. *Science of the Total Environment* 408, 20, 4863-4870.

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

Sofuoglu S.C., Aslan G., Inal F., Sofuoglu A., 2011. An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 1, 38-46.

Wu, C., Wu, S., Wu, Y., Cullen, A.C., Larson, T.V., Williamson, C., Liu, L.J.S., 2009. Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle. *Environment International* 35(3), 516-522.

Zhang, Z., Wang, X., Zhang, Y., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Wang Y., 2015. Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks. *Science of the Total Environment* 511, 792-800.