



6. ULUSAL HAVA KİRLİLİĞİ VE KONTROLÜ SEMPOZYUMU (HKK2015)

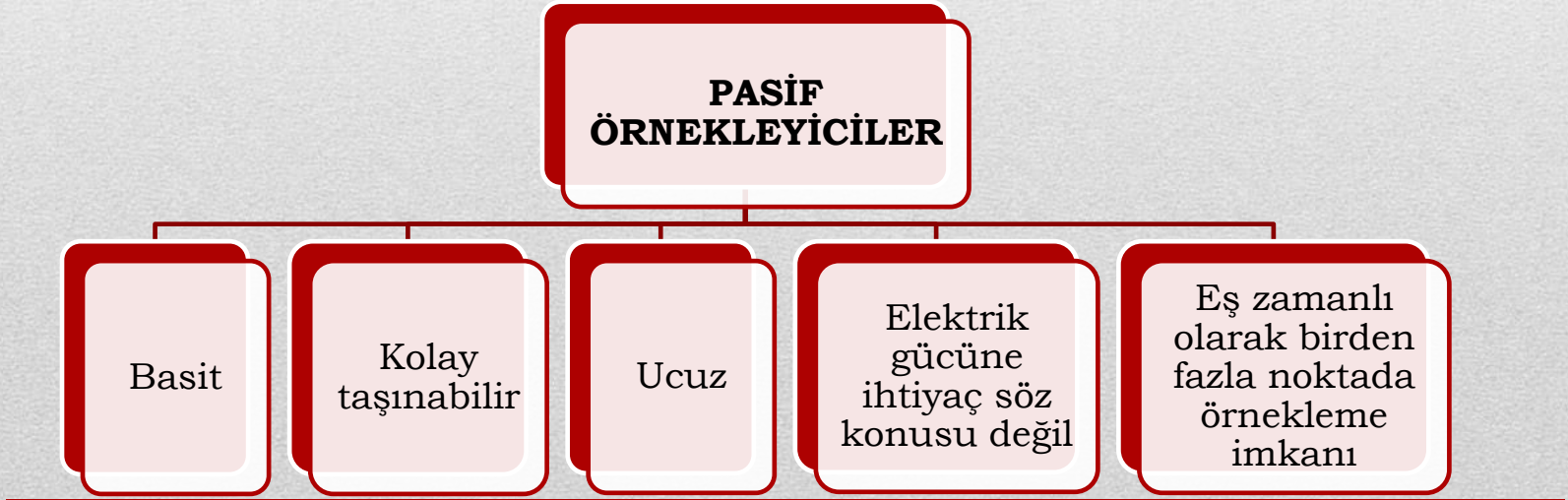
7-9 Ekim 2015, İzmir

ANADOLU UOB PASİF ÖRNEKLEYİCİSİNİN TİCARİ PASİF ÖRNEKLEYİCİLERLE PERFORMANS KARŞILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI


Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Akif ARI, Tuncay DÖĞEROĞLU, Eftade O. GAGA

Giriş-I:

- ✓ UOB'ler → Kanser yapıcı ve toksik özellik gösteren bileşenler
- ✓ Ülkemizde, UOB ölçümlerine yönelik gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar dışında, ulusal hava kalitesi ölçüm ağı kapsamında sürekli ölçümler gerçekleştirilmemektedir.
- ✓ Söz konusu eksikliği kapatabilmek üzere ucuz, kolay uygulanabilir ve güvenilir yöntemlerin seçilmesi ve bu yöntemlerin ülkemizde yaygın olarak kullanılabilir hale getirilmesi oldukça önemlidir.



Giriş-II:

- ✓ **Anadolu Pasif Örnekleyicisi**  Anadolu Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Ekibi
- ✓ Örnekleyicinin doğruluk ve güvenilirliğini test etmeye yönelik olarak kapsamlı saha validasyon çalışmaları (EN 13528)
- ✓ Faydalı Model Tescil Belgesi

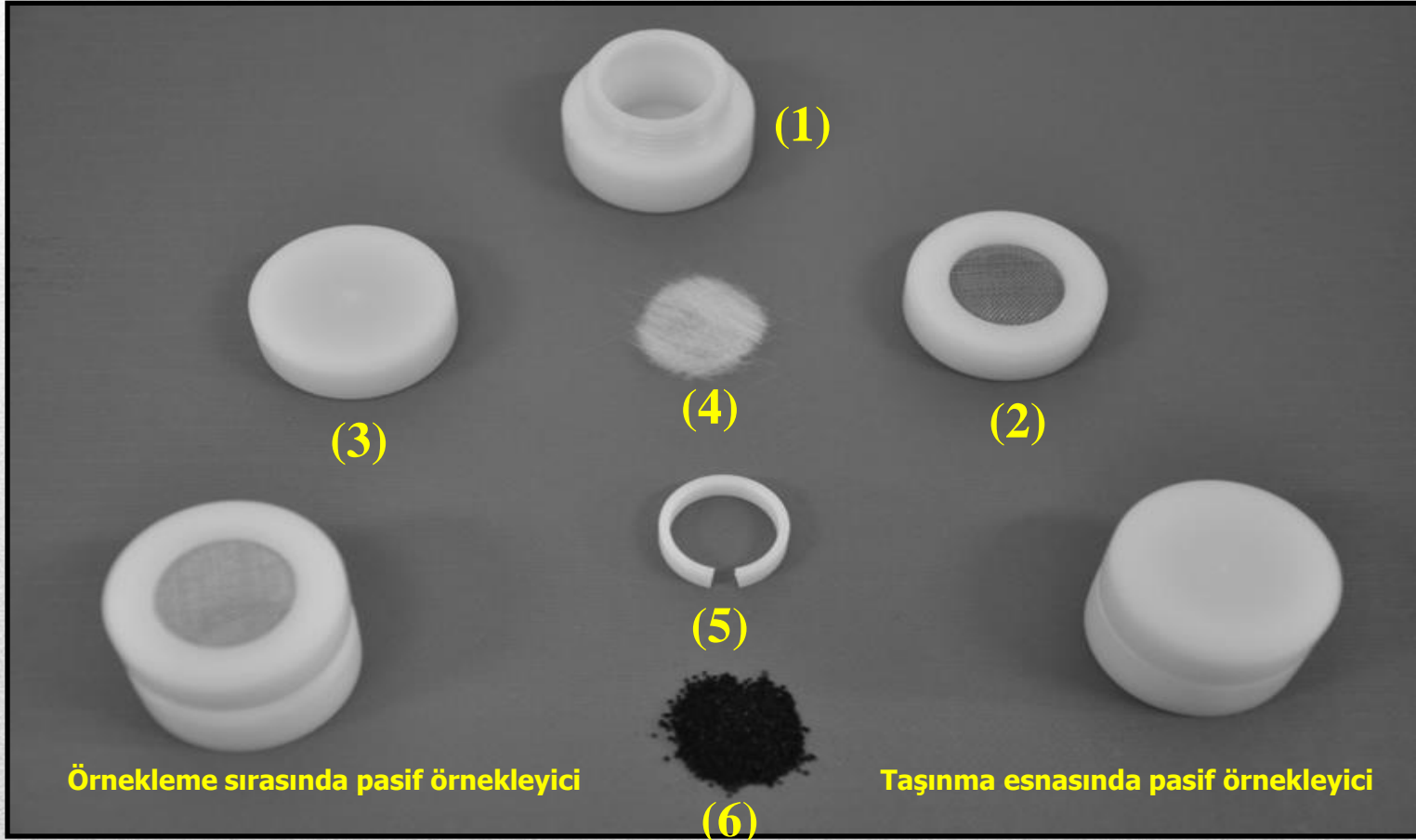
Çalışmanın amacı:

- *Anadolu Pasif Örnekleyicisinin* Radiello, 3M OVM 3500 gibi farklı ticari pasif örnekleyicilerle karşılaştırmak suretiyle performans değerlendirme çalışmalarının gerçekleştirilmesi.
- ❑ Örnekleyici için kentsel özellik taşıyan bir noktada gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları
- ❑ Trafik kaynaklı kirleticilerin derişim seviyelerinin ve emisyon faktörlerinin belirlenmesine yönelik olarak şehirlerarası bir tünel ortamında gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmaları

MATERYAL VE YÖNTEM

Anadolu Pasif Örnekleyicisi

- **Malzeme:** Delrin
- **Boyutlar:** Uzunluk = 2,5 cm, İç çap = 2 cm
- **Tutma ortamı:** 200 ± 1 mg granül aktif karbon



Ticari Pasif Örnekleyiciler

3M OVM 3500 pasif örnekleyici



Membran bariyer kapak



Aktif karbon ped

- ❖ ~ 9 gr. ağırlığında ve ped şeklinde tek bir aktif karbon sorbent yüzeyi “badge” tip eksenel bir pasif örnekleyici
- ❖ Aktif karbon yüzeyinin üst kısmında membran şeklinde koruyucu bir bariyer kapak
- ❖ Geniş aralıktaki organik gaz ve buharların örneklenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Ticari Pasif Örnekleyiciler

Radiello pasif örnekleyici



- ❑ **Adsorplama kartuşu:** 5,8 mm çapında paslanmaz çelik malzemeden yapılmış gözenekli silindirik bir yapı
- ❑ **Tutma ortamı:** 530 ± 30 mg aktif karbon
- ❑ **Adsorplama kartuşunun içerisine yerleştirildiği difüzif gövde:** 60 mm uzunluğunda ve 16 mm çapındadır. Mikro gözenekli polietilen malzemeden yapılmıştır ve ortalama gözenekliliği $25 \mu\text{m}$ 'dir.

Anadolu Pasif Örnekleyicisi:

Ekstraksiyon: 1,5 mL CS₂ (ReagentPlus, redistilled, ≥ % 99,9, low benzene, Sigma-Aldrich)

- çalkalayıcı üzerinde 5 dakika tutma,
- ultrasonik banyoda 30 dakika tutma,
- -5 °C'de 20 dakika süreyle 10.000 rpm hızla santrifüj.

Analiz: Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS (Agilent 6890N GC-Agilent 5973 inert MS)) cihazı

Örneklerin ekstraksiyon ve analizleri

Ticari Pasif Örnekleyiciler:

Ekstraksiyon: CS₂ [Radiello (2 mL CS₂), 3M OVM 3500 (1,5 mL CS₂)]

Ekstraksiyon işlemleri; kartuşun içerisine yerleştirildiği cam tüp içerisinde yapılmıştır. Kartuş çıkarılmadan, CS₂ cam tüp içerisine enjekte edilmiştir ve örnekler 30 dakika süresince çalkalayıcı üzerinde bekletilmişlerdir.

Ekstraksiyon işlemleri; örnekleyici içerisinde gerçekleştirilmiştir. CS₂, örnekleyicilerin koruma kapağında enjekte edilmiştir ve daha sonra örnekleyiciler çalkalayıcı üzerinde 30 dakika bekletilmiştir.

Analiz: Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS (Agilent 6890N GC-Agilent 5973 inert MS)) cihazı

Kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları

➤ Cihaz dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirliği

D.limiti: 0,11–0,83 ppb (0,01-0,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ atmosferik derişim aralığı)

Tekrarlanabilirlik: %1,20-4,93 (CV)

➤ Kalibrasyon kontrolü

Çalışma süresince analiz edilen ara standartların kalibrasyon standardı olan 100 ppb değerinin \pm % 10'unu aşmadığı gözlenmiştir (bileşiklerin \sim % 90'ı için bu değer $\leq \pm$ % 5)

➤ Örneklerin ekstraksiyonunda kullanılan CS_2 içerisindeki UOB derişimlerinin incelenmesi

Belirlenen UOB miktarlarının kör örneklerde görülen UOB miktarlarıyla benzer olduğu görülmüştür.

BULGULAR

Kentsel ortamda gerçekleştirilen karşılaştırma alışmaları

- Anadolu pasif örnekleyicisi için saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktası (Eskiřehir)
- 3M OVM 3500 ve Radiello ticari pasif rnekleyicileri ile eř zamanlı örneklemeler
- 29 adet UOB

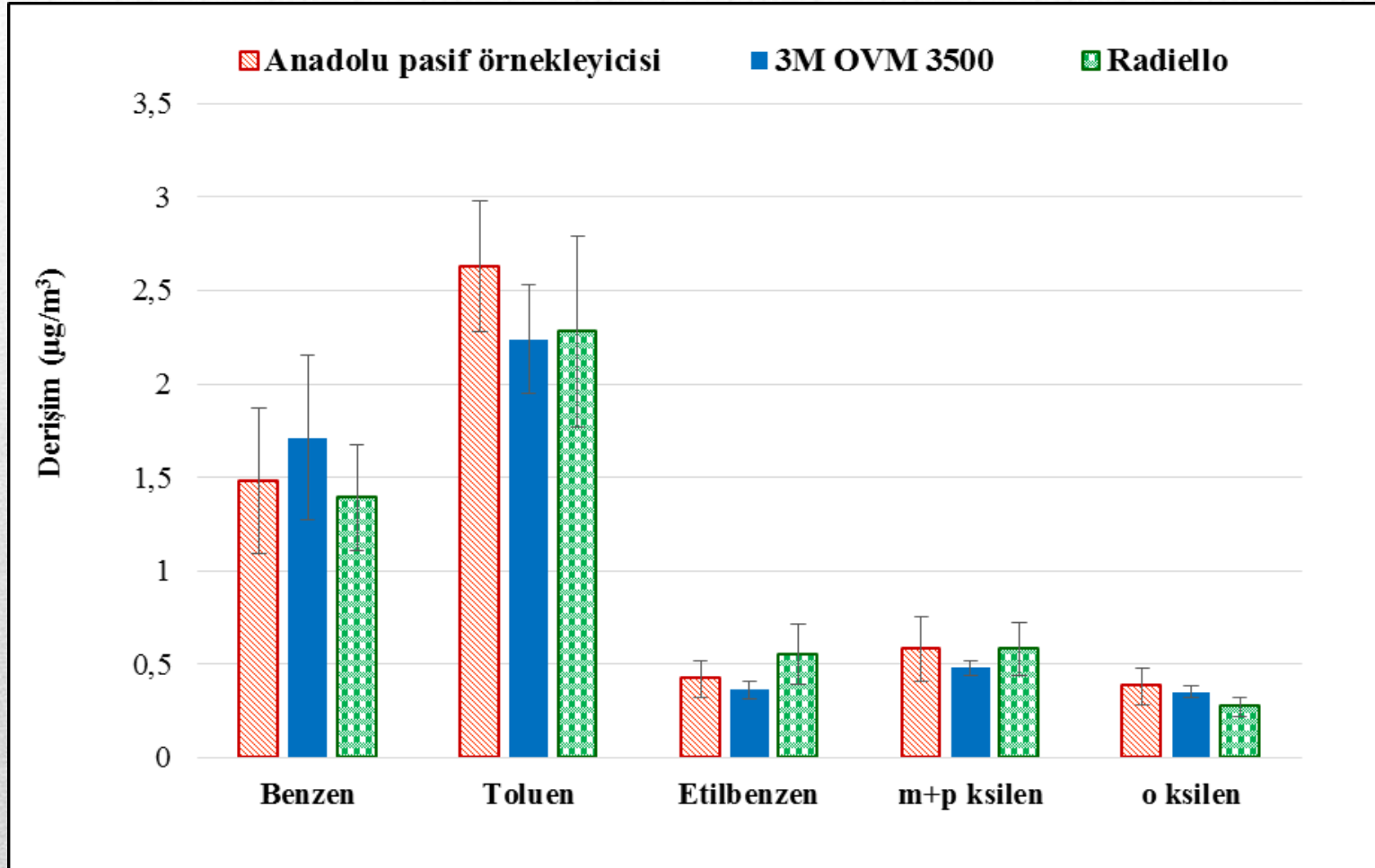
Kentsel ortamda gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları

Anadolu pasif
örnekleyicisi ve ticari
pasif örnekleyicilere
ait karşılaştırmalı
sonuçlar
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



| Bileşen | Anadolu pasif örnekleyici | 3M OVM 3500 | Radiello |
|-----------------------|---------------------------|-------------|------------|
| 2 metil hekzan | 1,21±0,31 | 1,11±0,20 | 1,34±0,21 |
| siklohekzan | 0,93±0,21 | 0,85±0,11 | 0,78±0,15 |
| 2,4 dimetil pentan | 1,87±0,60 | 1,90±0,31 | 1,97±0,33 |
| metil siklopentan | 0,82±0,24 | 0,91±0,15 | 1,025±0,34 |
| 3 metil hekzan | 1,27±0,22 | 1,15±0,15 | 1,36±0,10 |
| benzen | 1,48±0,39 | 1,71±0,44 | 1,39±0,28 |
| 3 metil pentan | 0,85±0,12 | 0,92±0,13 | 0,75±0,11 |
| n-heptan | 1,46±0,43 | 1,24±0,10 | 1,12±0,31 |
| metil siklohekzan | 0,87±0,32 | 0,74±0,18 | 0,70±0,18 |
| 2,3,4trimetil pentan | 0,13±0,06 | 0,14±0,04 | 0,10±0,04 |
| 2 metil heptan | 3,85±1,37 | 3,20±0,81 | 3,40±0,61 |
| 3 metil heptan | 1,76±0,80 | 1,83±0,33 | 1,80±0,31 |
| toluen | 2,63±0,35 | 2,24±0,29 | 2,28±0,51 |
| n-oktan | 1,88±0,86 | 1,90±0,20 | 2,07±0,40 |
| etilbenzen | 0,42±0,10 | 0,36±0,05 | 0,55±0,16 |
| n-nonan | 2,17±1,12 | 1,97±0,66 | 1,90±0,40 |
| m+pksilen | 0,58±0,17 | 0,48±0,04 | 0,58±0,14 |
| o- ksilen | 0,38±0,10 | 0,35±0,03 | 0,27±0,05 |
| stiren | 0,50±0,17 | 0,56±0,09 | 0,56±0,07 |
| izopropil benzen | 0,64±0,23 | 0,7±0,10 | 0,59±0,09 |
| n-propil benzen | 0,59±0,19 | 0,60±0,08 | 0,52±0,06 |
| 1,3,5 trimetil benzen | 0,76±0,15 | 0,82±0,09 | 0,77±0,10 |
| o-etil tolue | 0,63±0,24 | 0,67±0,10 | 0,59±0,12 |
| 1,2,3 trimetil benzen | 0,62±0,21 | 0,57±0,08 | 0,64±0,07 |
| m-etil tolue | 0,58±0,18 | 0,53±0,11 | 0,60±0,09 |
| p-etil tolue | 1,24±0,55 | 1,03±0,20 | 1,10±0,11 |
| 1,2,4 trimetil benzen | 0,60±0,23 | 0,63±0,09 | 0,65±0,09 |
| m-dietil benzen | 0,55±0,14 | 0,51±0,07 | 0,49±0,06 |
| p-dietil benzen | 0,68±0,22 | 0,74±0,09 | 0,70±0,08 |

Kentsel ortamda gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları



- *Anadolu/3M OVM 3500* pasif örnekleyici sonuçlarına ait derişim oranları 0,9-1,2
- *Anadolu/Radiello* pasif örnekleyici sonuçlarına ait derişim oranları 0,8-1,4
- *Anadolu-3M OVM 3500* sonuçları ile *Anadolu-Radiello* sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek üzere eşleşmiş-t testi uygulanmıştır.
- Anadolu örnekleyici sonuçları ile 3M OVM ve Radiello pasif örnekleyici sonuçları arasında % 95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

Kentsel ortamda gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları

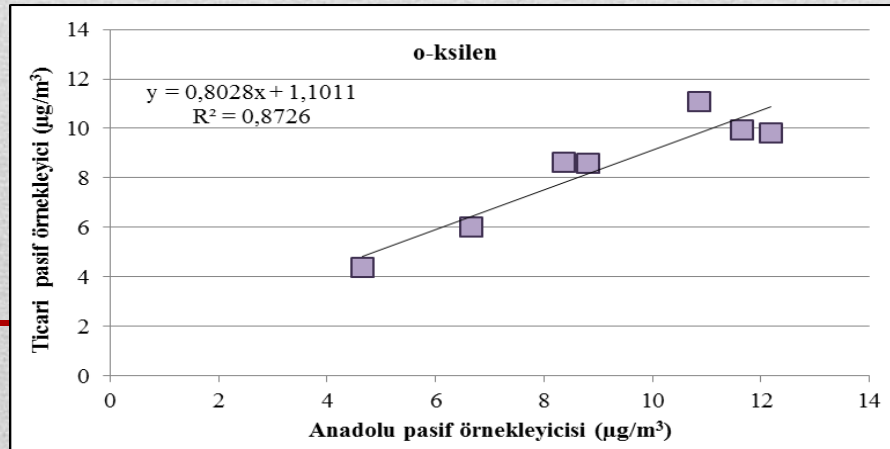
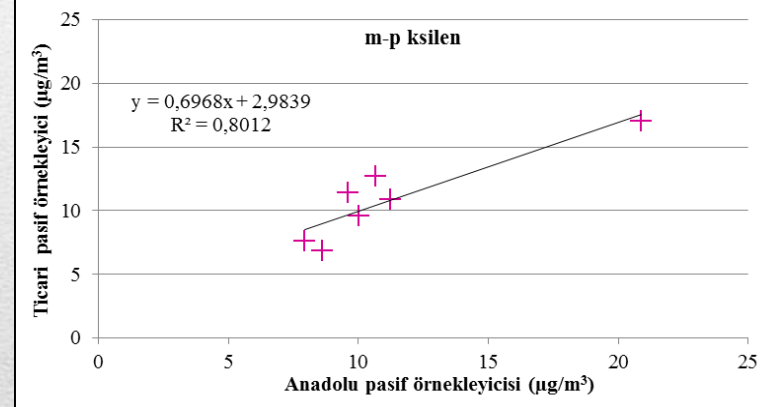
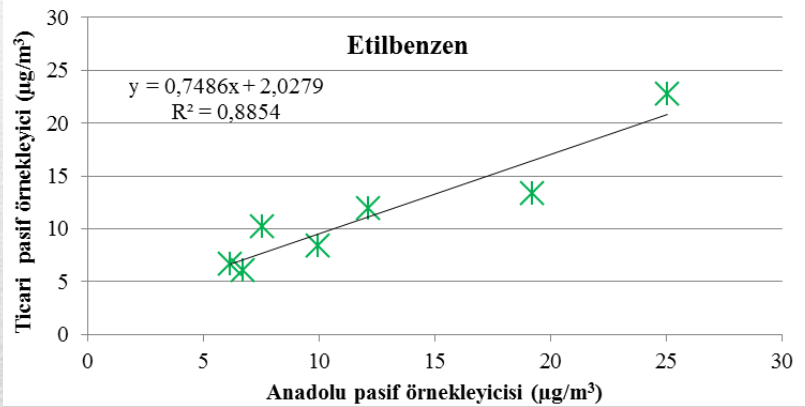
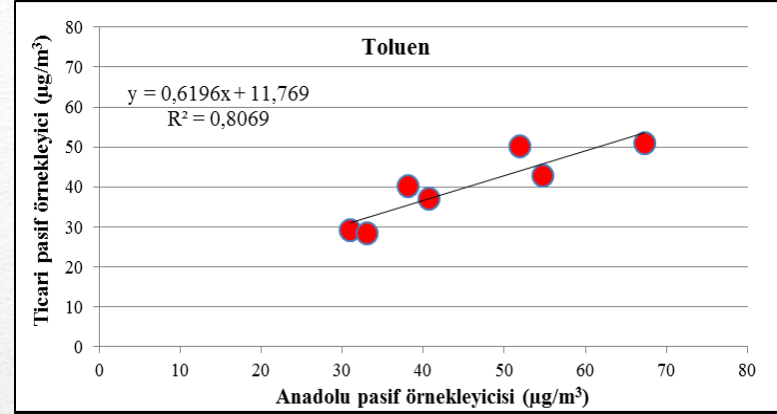
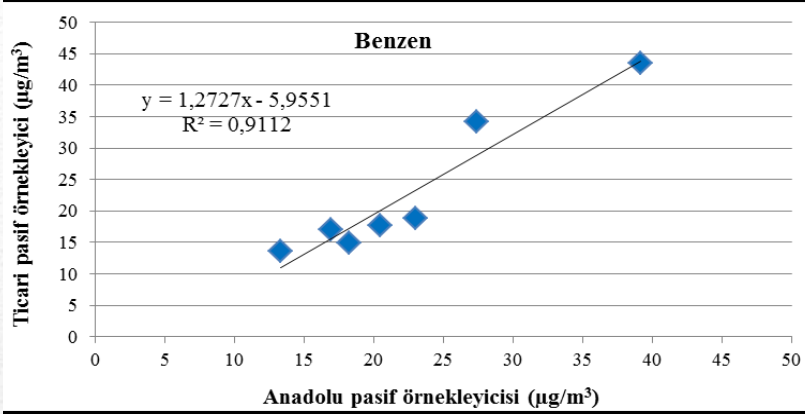
Karşılaştırma alışmalarında kullanılan ticari pasif Örnekleyiciler iin tekrarlanabilirlik değerleri (CV)

| Bileşen | 3M OVM 3500 (paralel 2 rnekleyici) | Radiello (paralel 2 rnekleyici) | Anadolu (paralel 3 rnekleyici) |
|------------------------|--|---|--|
| Benzen | 6,70 | 3,20 | 7,40 |
| Toluen | 3,50 | 9,65 | 5,90 |
| Etil benzen | 3,90 | 10,66 | 5,90 |
| m+p ksilen | 4,86 | 6,04 | 8,80 |
| o ksilen | 4,96 | 8,11 | 8,70 |

Tünel ortamında gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları

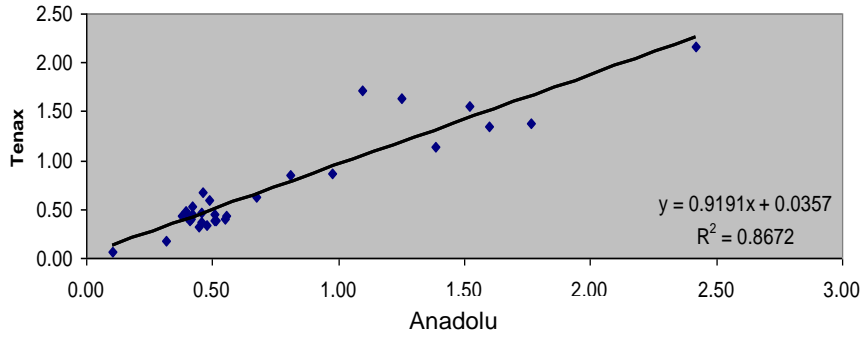
- ❑ Şehirlerarası bir tünel ortamındaki kirletici derişimlerinin ve emisyon faktörlerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilmiş bir örnekleme çalışması
- ❑ Bilecik-İstanbul karayolu üzerinde bulunan Osmangazi Tüneli'nin girişı, çıkışı ve dış ortamı olmak üzere 3 istasyon
- ❑ 17-28 Ağustos 2011 tarihleri arasında her gün sabah (08.00-11.00) ve öğleden sonra (14.00-16.30) olmak üzere iki periyotta gerçekleştirilmiştir.
- ❑ Bazı örnekleme periyotlarında ticari pasif örnekleycilerle karşılaştırma çalışmaları

Tünel ortamında gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları

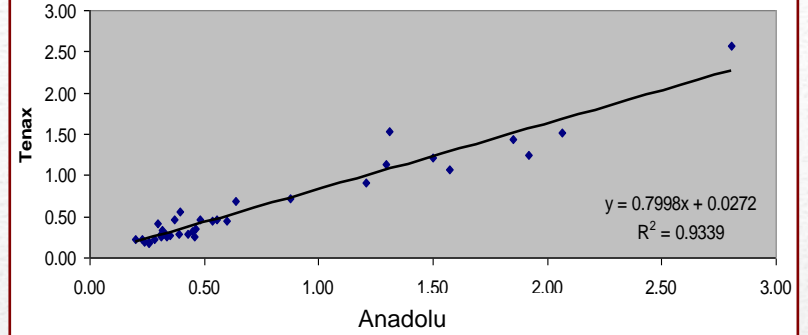


KÜHAK Projesi kapsamında gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmaları

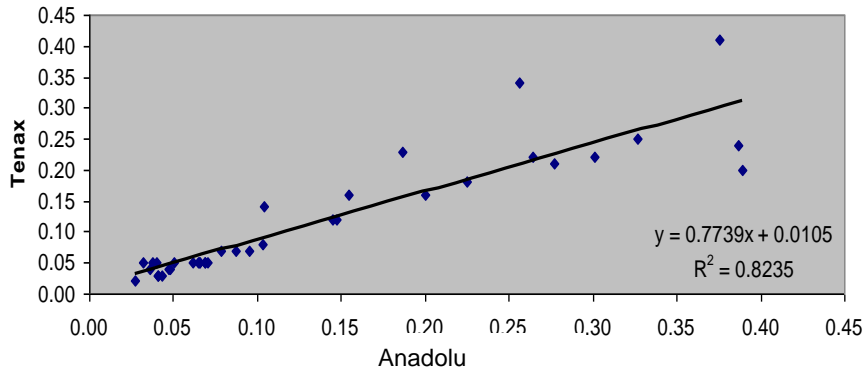
BENZENE



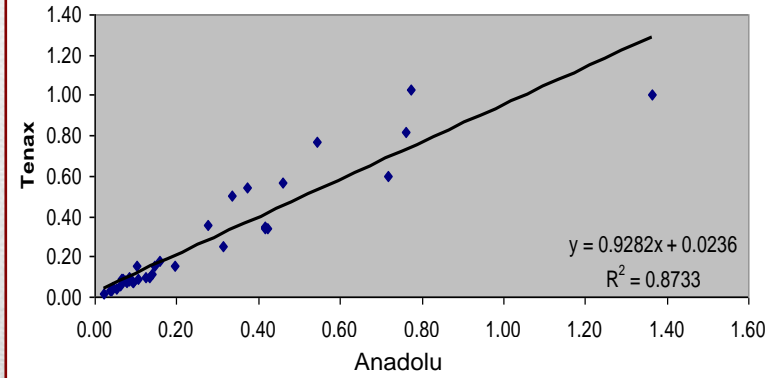
TOLUENE



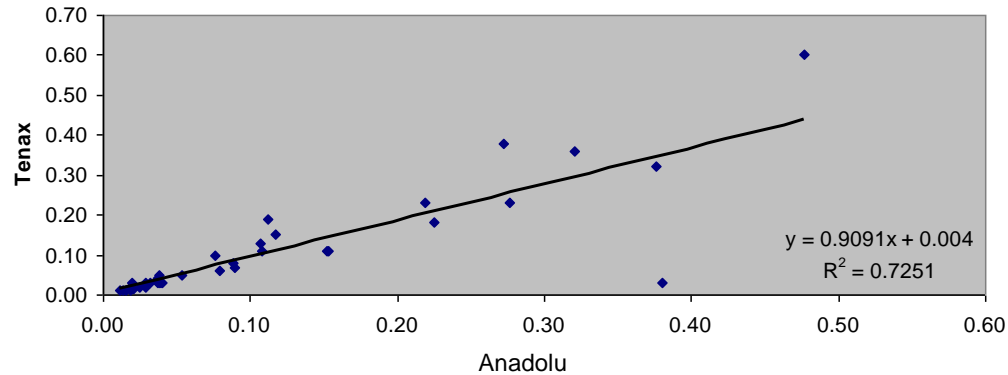
ETHYLBENZENE



M+P-XYLENE



O-XYLENE



SONUÇ ve DEĞERLENDİRME-I

- Ülkemizde gerçekleştirilen UOB ölçümlerinde genel olarak yurt dışından temin edilerek satın alınan ticari pasif örnekleyiciler kullanılmaktadır.
- Söz konusu pasif örnekleyicilerin maliyetleri oldukça yüksektir. Bu durum da çok sayıda noktada eş zamanlı örnekleme yapma imkanını kısıtlı hale getirmektedir.
- Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu tarafından UOB pasif örnekleyicisi geliştirilmiş, söz konusu örnekleyici için kapsamlı validasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra “Anadolu Pasif Örnekleyicisi” ismiyle faydalı model olarak tescillenmesi sağlanmıştır.

SONUÇ ve DEĞERLENDİRME-II

- Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Anadolu pasif örnekleyicisinin mevcut ticari örnekleyicilere alternatif bir örnekleyici olabileceği görülmüştür.
- Ticari pasif örnekleyicilerin maliyetleri oldukça yüksektir (> 50 TL/adet) ve çoğunda da analiz fiyatı dahil edilmemiştir. Anadolu pasif örnekleyicinin analiz hariç ve dahil maliyetleri ise 40 TL/adet ve 150 TL/adet olarak belirlenmiştir. Söz konusu pasif örnekleyicinin analiz dahil maliyeti bile, bir çok ticari pasif örnekleyicinin analiz hariç maliyetinden daha düşüktür.

SONUÇ ve DEĞERLENDİRME-III

- Örnekleyici maliyetinin birçok ticari pasif örnekleyiciye nazaran daha düşük olması ve ayrıca ülke içinde temin edilebilir durumda olması önemli bir avantaj olarak görülmektedir.
- Ülkemizde gerçekleştirilecek UOB örnekleme çalışmalarının yaygınlaşmasında önemli rol oynaması beklenmektedir.

AÇIKLAMA

Bu çalışma,

- ❑ Anadolu Üniversitesi tarafından desteklenen 080232 nolu “Atmosferik Organik Bileşiklerin Ölçümü İçin Pasif Örnekleyici Geliştirilmesi ve Kullanımı”
- ❑ 080235 nolu “Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Ölçümünde Kullanılan Pasif Örnekleyicilerin Saha ve Laboratuvar Koşullarında Validasyonu” ve
- ❑ 1103F065 no’lu “Kırsal, Kentsel ve Tünel Ortamlarında Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH) ve Uçucu Organik Bileşikler (UOB): Derişimleri, Kaynakları, Emisyon Faktörleri ve PAH’ların Gaz Partikül Dağılımları” başlıklı Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında gerçekleştirilmiştir.

**DİNLEDİĞİNİZ İÇİN
TEŞEKKÜR EDERİM**

