

BOLU ATMOSFERİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN KIŞ DÖNEMİ ALANSAL DEĞİŞİMİNİN PASİF ÖRNEKLEME YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Melike DÖRTER ^{1(*)}, Mustafa ODABAŞI ², Serpil YENİSOY KARAKAŞ ¹

¹ AİBÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Gölköy/Bolu

² DEÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe/İzmir

ÖZET

Bu çalışmada, Bolu’da (1500 km²’lik alanda) pasif örnekleme yöntemi ile biyogenik uçucu organik bileşik (BUOB)’leri de içine alan uçucu organik bileşiklerin (UOB) derişimleri belirlenmiştir. Kirlletici kaynakları ve bölgenin coğrafyası dikkate alınarak belirlenen noktalarda iki hafta (28 Ocak - 12 Şubat) boyunca pasif örnekleme çalışması yürütülmüştür. Tenax-TA’ya adsorplanan UOB’lerin ekstraksiyon ve analizinde Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (TD-GC-MS) sistemi kullanılmıştır. Çalışmada, Bolu şehir merkezinde çeşitli biyogenik ve antropojenik UOB’lerin seviyelerinin belirlenmesi, şehrin hava kalitesini etkileyen kirlletici kaynaklarının ve kaynak alanlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde antropojenik UOB’lerin biyogenik UOB’lerden baskın olduğu gözlemlenmiştir. Biyogenik UOB bileşikleri arasında en sıklıkla ve en yüksek derişimlerde görülenleri isoprene, alpha-pinene, beta-pinene, hexanal, p-cymene, crotonaldehide ve 2-methylfuran olmuştur. Atmosferdeki en yüksek benzene derişiminin (4,55 µg m⁻³) hava kalitesinin korunması yönetmeliğince belirlenen limit değerini (5 µg m⁻³) aşmadığı belirlenmiştir. Şehir merkezinde kırsal bölgelere göre daha yüksek BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene ve xylene) derişimleri gözlemlenmiştir. Sonuçlar kirlilik haritalarına aktarılarak detaylı olarak yorumlanmıştır. Bu çalışma, Türkiye’de şehir/yarı kırsal atmosferde toplam 69 adet antropojenik ve biyogenik UOB’nin mekânsal değışiminin pasif örnekleme yöntemi ile belirlendiğı ilk alansal çalışmadır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Alansal değışim, Antropojenik UOB, Biyogenik UOB, Pasif örnekleme

ABSTRACT

In this study, the concentrations of volatile organic compounds (VOC) including biogenic volatile organic compounds (BVOC) were determined using passive sampling method in Bolu (1500 km² area). Passive sampling was carried out during two weeks period (28th January – 12th February) in the sampling points that were determined by considering pollution sources and geography of the area. VOCs adsorbed on Tenax-TA tubes were determined by a thermal desorption-gas chromatography-mass spectroscopy system. The aim of the study was to determine the levels of various biogenic and antropogenic VOCs, their sources and source regions. Results indicated that the antropogenic VOCs were dominant with respect to biogenic ones. The mostly detected and the highest level biogenic VOCs were isoprene, alpha-pinene, beta-pinene, hexanal, p-cymene,

(*) melikedrtr@gmail.com

crotonaldehyde, and 2-methylfuran. The highest atmospheric benzene concentration ($4,55 \mu\text{g m}^{-3}$) did not exceed the limit value of $5 \mu\text{g m}^{-3}$ which was set by Air Quality Protection Regulation. BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) concentrations were found to be higher in the city center than the rural area. The results were evaluated in detail by using the pollution maps. This is the first study that determines the spatial distribution of antropogenic and biogenic volatile organic compounds (n=69) using passive sampling technique in the urban/semi rural sites of Turkey.

KEYWORDS

Spatial variation, Antropogenic VOC, Biogenic VOC, Passive sampling

1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (UOBs) tehlikeli hava kirleticilerinin %70'ini oluşturmaktadır (Pekey ve Yılmaz, 2011). Ozon ve peroxyacethylnitrate (PAN) gibi fotokimyasal oksidantların oluşumuna katkıda bulunmaları (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1993) ve bunun yanı sıra kanserojenik potansiyele sahip olmaları uçucu organik bileşiklere olan ilgiyi artırmıştır (IARC, 2007; WHO, 1987).

Taşıt kaynaklı emisyonlar, fosil yakıt yanması ve endüstriyel prosesler gibi çeşitli antropojenik kaynaklar sonucu UOB'ler atmosfere salınmaktadır. Ayrıca UOB'ler çeşitli biyojenik aktiviteler sonucu da atmosfere yayılabilmektedir. Bu şekilde oluşan UOB'ler biyojenik uçucu organik bileşikler (BUOB) olarak adlandırılmaktadır. Küresel ölçekte BUOB emisyonlarının antropojenik olanlarına göre yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu öne sürülmüştür (Zimmerman, 1979; Lamb vd., 1987; Muller, 1992; Guenther vd., 1995). Ağaçlar tarafından atmosfere salınan 70'i aşkın BUOB bilinmektedir. Ancak sadece birkaç çeşit BUOB önemli miktarda yayılım göstermektedir. İğne yapraklı ağaçların yanı sıra geniş yapraklı ağaçlardan önemli miktarda yayılan aynı zamanda antropojenik kaynaklardan da etkilenen isoprene en sık gözlemlenen BUOB'lerdendir. Önemli miktarlarda yayılan diğer BUOB'ler için alpha-pinene, beta-pinene ve crotonaldehyde örnek verilebilir. Alpha-pinene ve beta-pinene iğne yapraklı ağaçlardan (kızılçam, karaçam, sarıçam vb.) yayılırken; crotonaldehyde kısmi yaprak döken geniş yapraklı (kayın, meşe vb.) ağaçlardan yüksek oranlarda salınmaktadır (Aydın vd., 2014; Bao vd., 2008).

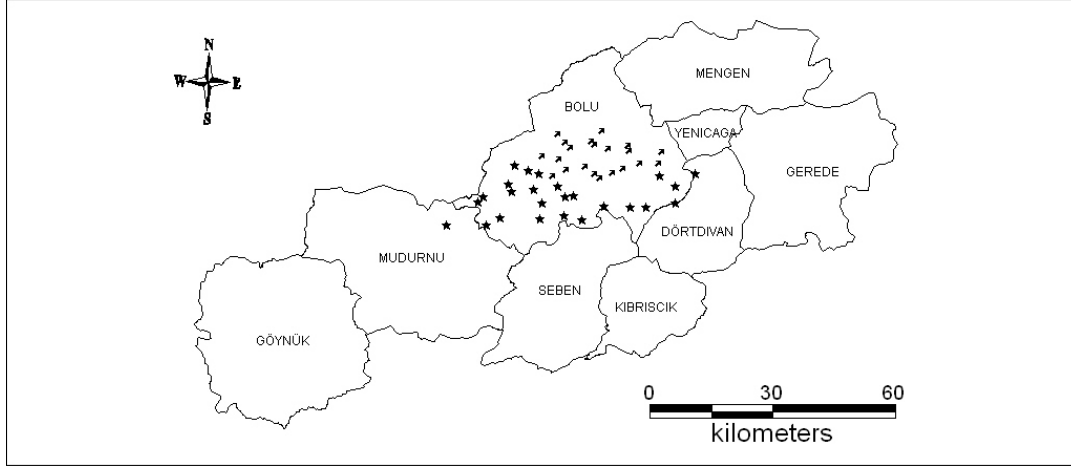
Atmosferde buhar fazında bulunan bileşikler katı absorbanlara sahip örnekleme tüpleri içine aktif veya pasif örnekleme teknikleri kullanılarak toplanabilmektedir. Pasif örnekleme, aktif örnekleme tekniği kadar kesin ve güvenilir olup örnekleyici, pompa veya akış ölçer gibi donanımlara veya elektriğe ihtiyaç duyulmamasından ötürü pratik ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Alansal dağılımın incelendiği çalışmalarda pasif örnekleme tekniği tercih edilmektedir (Pekey ve Yılmaz, 2011; Thammakhet vd., 2006; Martin vd., 2010).

Çalışmada, pasif örnekleme tekniği ile şehir/yarı-kırsal bölgede toplanmış olan biyojenik ve antropojenik UOB'lerin (69 adet) seviyelerinin belirlenmesi, mekânsal değişiminin incelenmesi ve kaynak alanlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Pasif örnekleme kampanyası

Pasif örnekleme noktalarının belirlenmesinde kirlетici kaynakları ve bölgenin coğrafyası dikkate alınmıştır. Uçucu organik bileşikler (UOB)'lerin pasif örnekleme 28 Ocak-12 Şubat tarihlerinde Şekil 1'deki haritada da belirtilen 47 noktada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme noktaları.

Uçucu organik bileşikler Tenax-TA tüpleri kullanılarak toplanmıştır. Tenax tüpünün uzunluğu 89 mm, dış çapı 6,4 mm, iç çapı 5 mm ve difüzyon yolu uzunluğu 15 mm'dir. İçerisinde 35/60 elek boyutunda Tenax-TA sorbenti yer almaktadır. Bu sorbent türü termal desorpsiyon uygulamaları için en uygun hidrofobik sorbent türüdür. Örnekleme öncesi Tenax-TA tüpleri termal desorber yardımı ile temizlenip şartlandırılmıştır. Şartlandırma işlemi 320 °C'de 60 dakika süreyle yüksek saflıkta helyum gazı altında gerçekleştirilmiştir. Şartlandırılmış Tenax-TA tüpleri polipropilen malzemeden yapılmış, vida kapaklı, ayakta durabilen falkon tüplerinin içinde saklanmıştır. Oluşabilecek nemi ve ortamda kontaminasyon teşkil edecek UOB'leri engellemek için falkon tüplerin içerisine silika jel ve aktif karbon konulmuştur. Örnekleme sırasında tüpte bulunan sorbent yatağının aşırı rüzgar, toz, böcek gibi etkenlerden korunması için difüzyon başlıkları kullanılarak örnekleyciler koruyucuların (shelter) içine yerleştirilmiştir. Örnekleycilere ait fotoğraf Şekil 2'de verilmiştir. Örnekleme bitiminde difüzyon başlıkları çıkartılarak tüplerin kapakları takılmıştır. Aynı şekilde, örnekler falkon tüplerde laboratuvara taşınmış ve analize kadar -18°C'de derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 2. Sahaya bırakılan örnekleyiciler.

2.2. Örneklerin ekstraksiyon ve analizi

UOB'lerin ekstraksiyon ve analizinde TD-GC-MS sistemi kullanılmıştır. Tenax-TA'ya adsorplanan UOB'ler termal desorpsiyon (TD) sistemi ile ısıtılarak desorbe edilmiş ve Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) sistemine gönderilmiştir. Kullanılan GC-MS metodu Tablo 1'de paylaşılmıştır.

Tablo 1. TD-GC-MS işletim parametreleri.

TD		GC		MS	
Valf sıcaklığı	230 °C	GC kolonu	RTX-624 60,0 m x 0,25 mm	Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Tüp sıcaklığı	250 °C		x 1,40 µm	İyon kaynağı sıcaklığı	230 °C
Transfer sıcaklığı	250 °C	Kolon fırın sıcaklığı	40 °C	Arayüz sıcaklığı	240 °C
Oran	40 C s ⁻¹	Enjeksiyon portu sıcaklığı	100 °C	Detektör voltajı	0 kV
Yüksek sıcaklık	250 °C	Enjeksiyon tipi	splitless	GC program süresi	40,81 dk
Düşük sıcaklık	-30 °C	Örneklemme zamanı	1 dk		
Purge zamanı	2 dk	Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999		
Desorb zamanı	10 dk	Basınç	155,9 kPa		
Çevrim zamanı	20 dk	Toplam akış	50 mL dk ⁻¹		
Mode	2-stage desorb	Kolon akış	1,4 mL dk ⁻¹		
Split	Flow	Doğrusal hız	30,2 cm sn ⁻¹		
Outlet Split akış	30 mL dk ⁻¹	Purge akış	3 mL dk ⁻¹		
Kolon akış	1,4 mL dk ⁻¹	Fırın sıcaklığı programı	40 °C (5 dk), 7,5°C dk ⁻¹ ile		
Desorb akış	20 mL dk ⁻¹		180°C'ye, 28°C dk ⁻¹ ile		
Inlet Split akış	30 mL dk ⁻¹		240°C'ye (15 dk)		

GC-MS'de daha hassas analizler gerçekleştirebilmek ve ayrımı sağlayabilmek için Seçilmiş İyon Monitorlama (SİM) modunda çalışılmıştır. Bileşikler 6 farklı SİM penceresinde gruplara ayrılmıştır. Gruplar oluşturulurken seçilen zaman aralıkları için detektöre ulaşan bileşiklere ait ana ve yardımcı iyonlar cihaza girilmiştir. Oluşturulan grupların zaman aralıkları ve bu aralıktaki bileşenlerin iyonları Tablo 2'de verilmiştir. Kalibrasyon işlemleri beş noktalı (10 ng, 20 ng, 50 ng, 100 ng ve 200 ng) kalibrasyon eğrisi çizilerek tamamlanmıştır.

Tablo 2. SİM parametreleri.

SİM Penceresi	Zaman periyodu (dk)	Monitorlanan iyonlar (m/z)
1	1,00-9,36	67, 68, 53
2	9,36-12,27	53, 52, 51, 57, 41, 43, 82, 81
3	12,27-15,94	83, 85, 47, 97, 99, 61, 117, 119, 121, 78, 77, 52, 62, 64, 49, 43, 71, 41, 70, 39
4	15,94-18,08	43, 85, 57, 91, 92, 65
5	18,08-19,44	44, 56, 41
6	19,44-35,00	112, 77, 114, 91, 106, 65, 43, 57, 105, 104, 103, 78, 70, 44, 93, 92, 120, 79, 121, 75, 41, 69, 119, 111, 71, 68, 67, 134, 81, 122, 107, 136, 94, 66, 146, 148, 59, 55, 56, 95, 128, 127, 129, 135, 108

Pasif örnekleme yöntemi ile örneklenen UOB'lerin atmosferik derişimleri Fick'in 1. Kanunu kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Q = \left\{ \left[(C_1 - C_0) \times L \right] / (D \times A \times t) \right\} \times 10^3 \quad (1)$$

Q: Örneklenen kirleticinin havadaki derişimi ($\mu\text{g m}^{-3}$)

L: Difüzyon yolu uzunluğu (cm)

A: Örnekleme yüzey alanı (cm^2)

D: Difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{sn}^{-1}$)

C₁: Örnekleme sonunda örnekleme yeriindeki kirletici miktarı (ng)

C₀: Başlangıçta örnekleme yeriindeki kirletici miktarı (ng)

t: Örnekleme süresi (sn)

Yukarıdaki formülde yer alan difüzyon katsayısı (D) ise denklem 2 ile her bir bileşik için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$D_{ia} = 10^{-3} \times \frac{T^{1,75} \times \left[\left(\frac{1}{m_{hava}} \right) + \left(\frac{1}{m_i} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{P \times [V_{hava} + V_i]^2} \quad (2)$$

D_i: Bileşiğin difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{sn}^{-1}$)

T: Mutlak sıcaklık (298 K)

m_{hava}: Havanın ortalama molar kütlesi (28,97 g mol⁻¹)

m_i: Bileşiğin molar kütlesi (g mol⁻¹)

P: Gaz fazın basıncı (1 atm)

V_{hava}: Havanın ortalama molar hacmi (~20,1 cm³ mol⁻¹)

V_i: Bileşiğin molar hacmi (cm³ mol⁻¹)

Difüzyon katsayısını örnekleme süresindeki ortalama sıcaklığa ayarlamak için 3 no'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$D_T = D_{298} \times (T)^{1,75} \times (298,15)^{-1,75} \quad (3)$$

3. SONUÇLAR

Pasif örnekleme noktalarına 15 gün süre ile bırakılmış olan Tenax-TA tüpleri UOB'ler için analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında incelenen UOB'lere ait istatistiksel parametreler Tablo 3'te verilmiştir. Bileşenlerin standart sapma değerleri incelendiğinde, yüksek standart sapma değerine sahip olan n-hexane, benzene, toluene, benzaldehyde ve phenol'ün değişken kaynaklara sahip oldukları görülebilmektedir.

İncelenmiş olan UOB'ler arasında bulunan benzene, toluene, ethylbenzene ve xylene (BTEX) birçok çalışmaya konu olmuş önemli antropojenik UOB'lerdendir. Özellikle benzene insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen, kansere sebep olan öncelikli kirleticilerdendir (ATSDR, 1997). Hava kalitesinin korunması yönetmeliğine göre atmosferde bulunan yıllık ortalama benzene derişimi $5 \mu\text{g m}^{-3}$ 'ü geçmemelidir. Kış dönemi pasif örnekleme kampanyası verileri sonucunda bu limit değerinin aşılmamış ama şehir merkezinde $4,55 \mu\text{g m}^{-3}$ değeri ölçülmüştür.

Tablo 3. Proje kapsamında pasif örnekleme ile belirlenen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler ($\mu\text{g m}^{-3}$) (N=59)

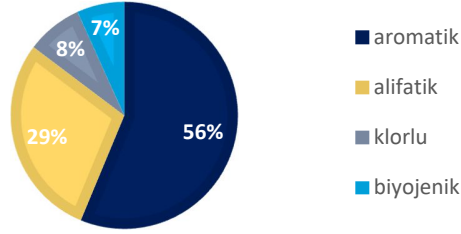
Bileşik	Gözlemlenen örnek sayısı (N)	Ortalama	Medyan	Geometrik ortalama	Standart sapma	Min.- Maks.
Isoprene	59	0,095	0,077	0,081	0,055	0,010 - 0,25
Acrylonitrile	58	0,021	0,015	0,016	0,027	0,004 - 0,21
n-Hexane	59	1,148	0,639	0,867	1,003	0,39 - 4,00
2-Methylfuran	59	0,045	0,024	0,028	0,048	0,005 - 0,19
Chloroform	59	0,068	0,061	0,065	0,026	0,01 - 0,20
1,1,1-Trichloroethane	52	0,009	0,008	0,008	0,003	0,003 - 0,01
Tetrachloromethane	58	0,372	0,360	0,369	0,046	0,32 - 0,57
Benzene	59	1,750	1,363	1,476	1,060	0,20 - 4,55
1,2-Dichloroethane	58	0,038	0,037	0,038	0,006	0,03 - 0,06
n-Heptane	59	0,510	0,406	0,465	0,290	0,34 - 1,53
Crotonaldehyde	57	0,061	0,055	0,054	0,030	0,02 - 0,16
n-Octane	59	0,663	0,512	0,597	0,409	0,44 - 2,02
Toluene	59	2,375	2,085	2,115	1,265	1,13 - 6,63
Hexanal	59	0,557	0,498	0,503	0,255	0,07 - 1,57
Chlorobenzene	55	0,008	0,007	0,007	0,006	0,004 - 0,03
Ethylbenzene	59	0,417	0,340	0,373	0,231	0,22 - 1, 22
m+p Xylene	59	0,431	0,330	0,370	0,278	0,19 - 1,31
o-Xylene	59	0,770	0,578	0,683	0,493	0,46 - 2,56
Styrene	59	0,018	0,008	0,010	0,025	0,001 - 0,12
1- Heptanal	42	0,086	0,074	0,069	0,058	0,006 - 0,31
Alpha-pinene	59	0,211	0,101	0,115	0,319	0,003 - 2,24
Isopropylbenzene	59	0,055	0,042	0,049	0,036	0,03 - 0,19
Camphene	58	0,058	0,051	0,050	0,039	0,01 - 0,24

Tablo 3. Devam

Bileşik	Gözlemlenen örnek sayısı (N)	Ortalama	Medyan	Geometrik ortalama	Standart sapma	Min.- Maks.
n-Propylbenzene	59	0,113	0,085	0,101	0,071	0,05 - 0,38
m-Ethyltoluene	59	0,257	0,196	0,224	0,164	0,09 - 0,79
p-Ethyltoluene	59	0,100	0,077	0,088	0,062	0,04 - 0,28
1,2,4-Trimethylbenzene	59	0,094	0,070	0,081	0,060	0,04 - 0,26
Beta-pinene	58	0,037	0,021	0,023	0,059	0,003 - 0,40
o-Ethyltoluene	59	0,196	0,148	0,173	0,126	0,08 - 0,64
3-Carene	14	0,018	0,015	0,012	0,020	0,003 - 0,08
1,3,5-Trimethylbenzene	59	0,379	0,279	0,328	0,256	0,12 - 1,22
Benzaldehyde	59	3,643	3,273	3,236	1,936	0,30 - 11,2
Limonene	29	0,019	0,008	0,011	0,027	0,002 - 0,11
m-Cymene	59	0,040	0,030	0,035	0,029	0,01 - 0,14
p-Cymene	59	0,028	0,023	0,025	0,014	0,006 - 0,07
1,2,3-Trimethylbenzene	59	0,171	0,125	0,149	0,114	0,04 - 0,56
4-Methylanisole	28	0,010	0,007	0,008	0,011	0,002 - 0,04
1,3-Diethylbenzene	57	0,019	0,017	0,016	0,013	0,004 - 0,06
1,4-Diethylbenzene	59	0,189	0,149	0,165	0,129	0,04 - 0,65
Phenol	59	1,110	0,849	0,860	0,875	0,06 - 4,77
Dihydromyrcenol	59	0,015	0,009	0,010	0,018	0,003 - 0,08
1-Octanol	59	0,014	0,008	0,010	0,016	0,002 - 0,07
Nonanal	50	0,346	0,246	0,275	0,245	0,09 - 0,95
Acetophenone	59	1,444	1,343	1,263	0,613	0,01 - 3,79
L-Fenchone	3	0,009	0,009	0,009	0,002	0,006 - 0,01
n-Dodecane	59	0,242	0,193	0,215	0,145	0,05 - 0,78
(+)-Camphor	56	0,054	0,046	0,048	0,029	0,02 - 0,20
Decanal	49	0,258	0,158	0,173	0,250	0,03 - 0,97
Naphthalene	59	0,386	0,253	0,256	0,336	0,02 - 1,26
n-Tridecane	59	0,161	0,145	0,149	0,064	0,04 - 0,33
Benzothiazole	59	0,788	0,729	0,759	0,263	0,35 - 2,43
n-Tetradecane	59	0,176	0,161	0,170	0,053	0,09 - 0,34

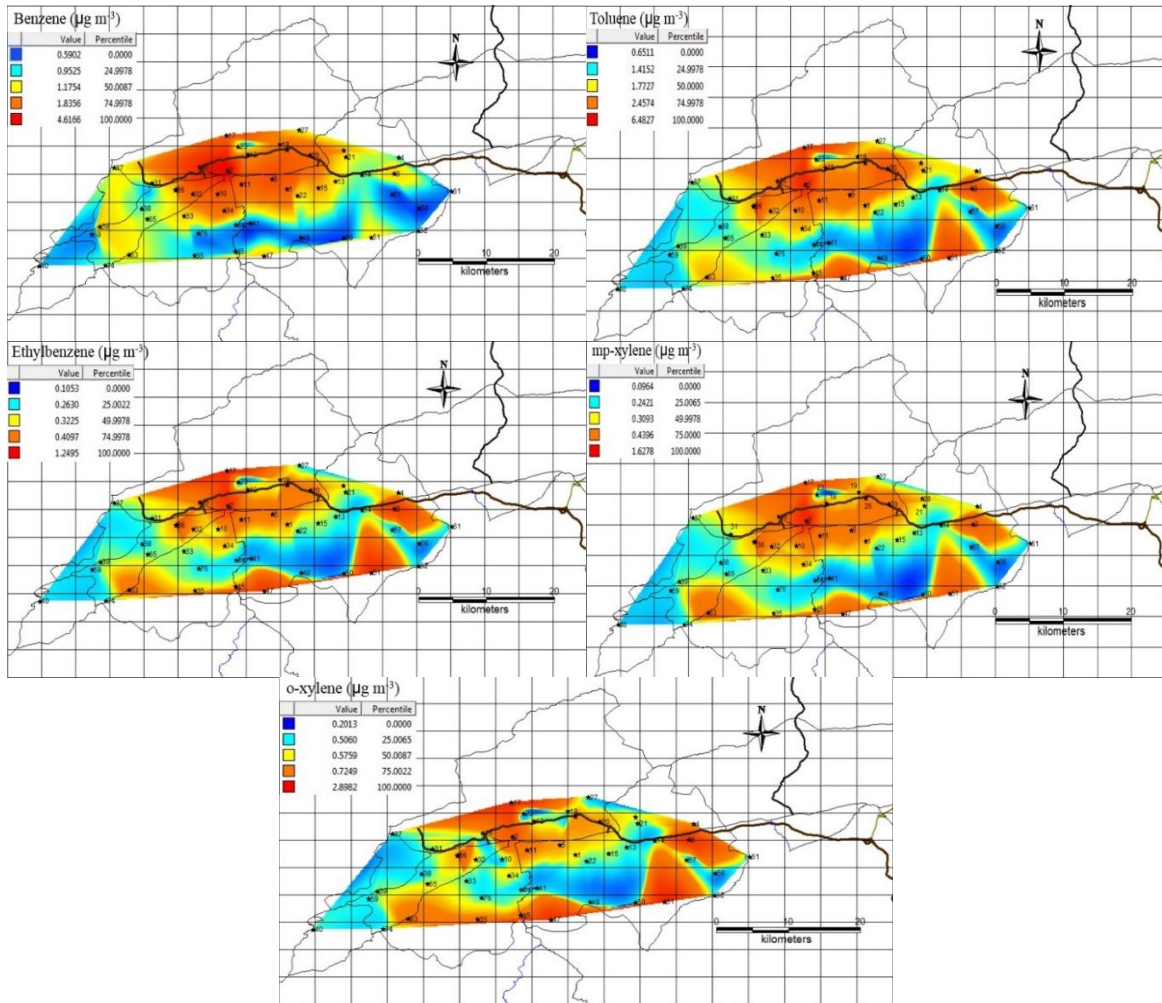
Şekil 3'te kış dönemi örnekleme sonucu belirlenen biyojenik, klorlu, alifatik ve aromatik gruplarına ayrılmış UOB'lerin oranları gösterilmektedir. Biyojenik UOB oranının en düşük olduğu kış örneklemeinde en yüksek oran aromatik UOB'lere aittir. Biyojenik UOB emisyonu; güneşlenme şiddeti, sıcaklık ve yapraklı ağaç miktarı gibi parametrelere bağlıdır (Bao vd., 2008). Tüm bu parametrelerin etkin olmadığı kış döneminde biyojenik UOB oranı toplam UOB'nin %7'sini oluşturabilmiştir. Biyojenik UOB bileşikleri arasında en sıklıkla ve en yüksek derişimlerde görülenleri isoprene, alpha-pinene, beta-pinene, hexanal, p-cymene, crotonaldehyde ve 2-methylfuran olmuştur.

KIŞ DÖNEMİ PASİF ÖRNEKLEMESİ UOB ORANLARI



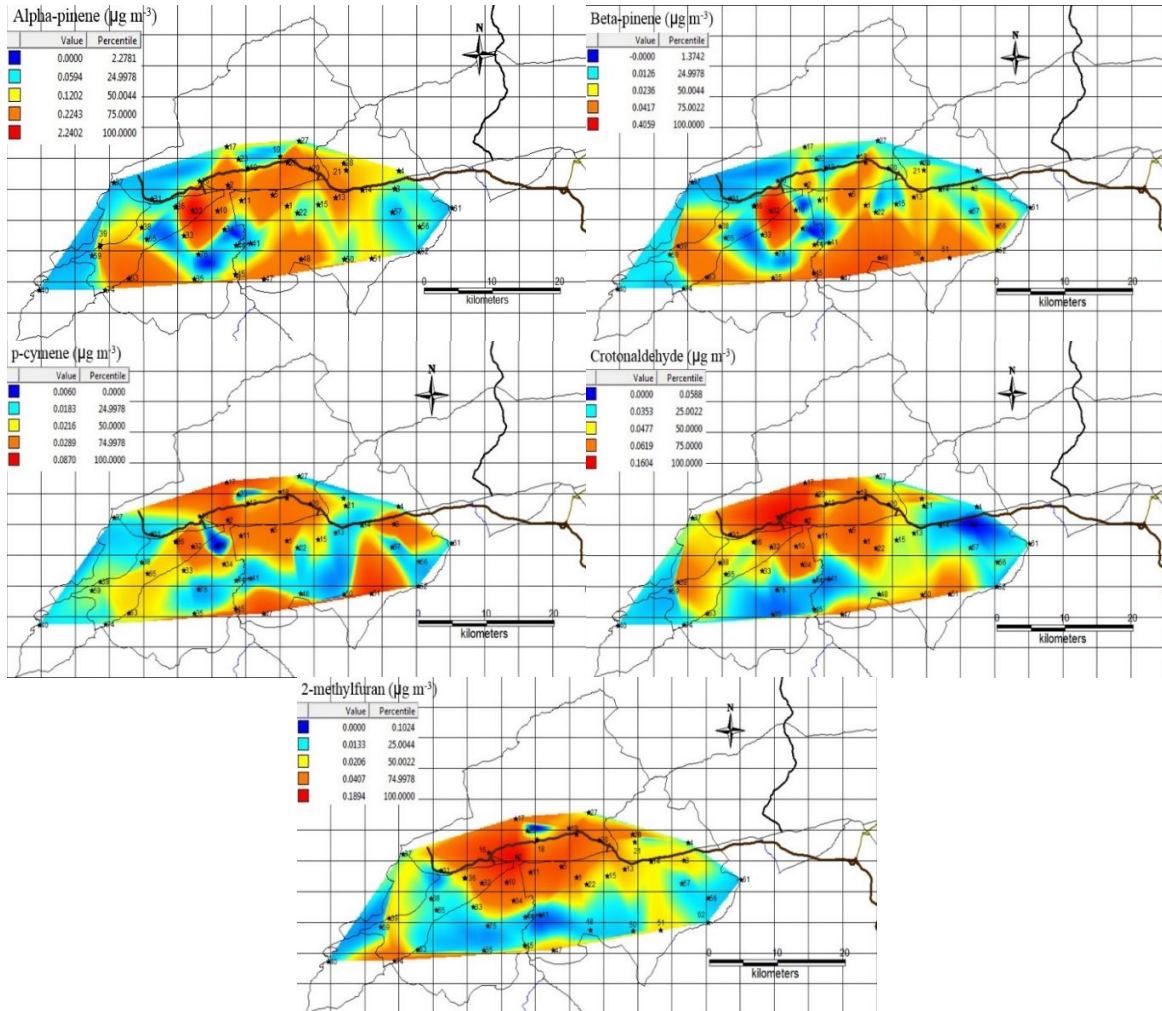
Şekil 3. Kış dönemi pasif örnekleme UOB oranları.

Alansal dağılımın incelenmesi amacı ile UOB kirlilik dağılım haritaları çizilmiştir. BTEX bileşenlerine ait kirlilik dağılım haritaları Şekil 4'te paylaşılmıştır.



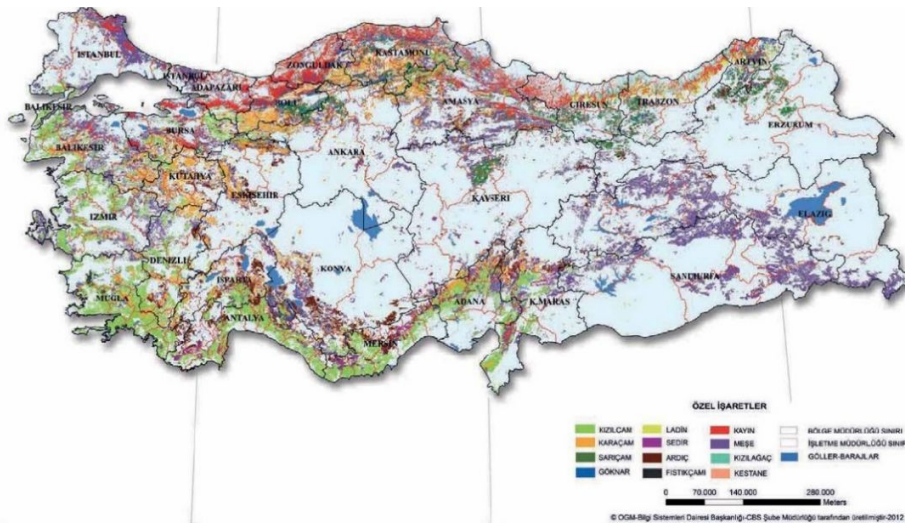
Şekil 4. BTEX'ler için elde edilen kirlilik seviyesi dağılım haritaları.

Seçili UOB'lerin dağılım haritaları bileşenlerin şehir içinde önemli mekânsal değişim gösterdiğini açığa çıkartmaktadır (Şekil 4). Benzer dağılım gösteren BTEX bileşenleri için ortak kaynakların etkili olduğu görülmüştür. En yüksek BTEX seviyesi şehir merkezini temsil eden 3 paralel örneğin bulunduğu 2 no.lu örnekleme noktasında (benzene: 4,50, 4,54, 4,55 $\mu\text{g m}^{-3}$; toluene: 5,20, 5,25, 5,29 $\mu\text{g m}^{-3}$; ethylbenzene: 0,87, 0,87, 0,91 $\mu\text{g m}^{-3}$; m-p xylene: 1,29, 1,29, 1,31 $\mu\text{g m}^{-3}$; o xylene: 1,29, 1,31, 1,36 $\mu\text{g m}^{-3}$) ölçülmüştür. Bu noktanın yanı sıra, yüksek nüfuslu yerleşimin, TEM ve D100 gibi anayolların yakın olduğu diğer bölgelerde (36, 16, 49, 20 no.lu noktalar) yüksek BTEX derişimleri elde edilmiştir. Ayrıca haritanın alt kısmında yer alan 53, 35, 45, 47 no.lu noktaların, az nüfusa sahip olsa da ısınma amaçlı odun ve kömürün kullanıldığı ve kireçtaşı, mermer işletmeleri yolu üzerinde olan ağır taşıtlardan salınan taşıt emisyonuna maruz kalan bir bölge olması sebebi ile nispeten yüksek BTEX derişimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine yüksek BTEX derişimine sahip olan 51 no.lu nokta ise bölgenin kış turizminin önemli bir parçası olan Kartalkaya'ya yakın olup buradaki işletme ve taşıt trafiğinden etkilenmiş olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Bazı biyogenik UOB'ler için elde edilen kirlenici seviyesi dağılım haritaları.

Sık gözlemlenen (n=57-59) ve Bolu ilinde yaygın olan ağaç türlerinden salındığı düşünülen beş farklı biyojenik UOB'nin dağılımı Şekil 5'de gösterilmiştir. Bunlardan alpha-pinene ve beta-pinene iğne yapraklı ağaçlardan (kızılçam, karaçam, sarıçam vb.) salındığı bilinen bileşenlerdir (Aydın vd., 2014). Şekil 6 ile birlikte incelendiğinde çam türlerinin yaygın olduğu Bolu şehir merkezi alt sınırında bu UOB'ler yüksek derişimlerde bulunmuştur. Ayrıca p-cymene, crotonaldehide ve 2-methylfuran özellikle Kayın ve Meşe gibi kısmi yaprak döken ağaçlardan yayılmaktadır (Aydın vd., 2014). Bu sebeple pinenlere göre daha düşük derişimlerde gözlenmişlerdir. Yine bu UOB'lerin derişimlerinde Şekil 6 ile ilişkili bir şekilde Kayın ve Meşe ağaçlarının yoğunlaştığı Kuzeybatı yönüne doğru artış gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Bazı ağaç türlerinin yayılış alanları haritası (Orman atlası, 2017).

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Kış dönemindeki verinin incelendiği çalışmanın yaz dönemi verileri ile karşılaştırılarak zenginleştirilmesi planlanmaktadır. Ayrıca UOB'lerin ozon ve NO_x gibi gaz fazı inorganik kirleticiler ile olan ilişkisi de incelenecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK-114Y632 nolu proje) ve Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (BAP-2015.03.03.891) tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1997. Toxicological Profile for Benzene (Draft), U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

- Aydın, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasdemir, O., Kara, M., Altıok, H., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Science of the Total Environment* 490, 239-253.
- Bao, H., Kondo, A., Kaga, A., Tada, M., Sakaguti, K., Inoue, Y., Machimura, T., 2008. Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan. *Environmental Research* 106(2), 156-169.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, N., 1993. VOCs, NO_x and ozone production, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 43, 1093-1101.
- Guenther, A.B., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., MacKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P.R., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873-8892.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 2007. Complete List of Agents Mixtures and Exposures Evaluated and their Classification.
- Lamb, B., Guenther, A.B., Gay, D., Westberg, H., 1987. A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* 21, 1695-1705.
- Martin, N.A., Leming, E.J., Henderson, M.H., Lipscombe, R.P., Black, J.K., Jarvis, S.D., 2010. Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility, *Atmos. Environ.* doi:10.1016/j.atmosenv.2010.06.014.
- Muller, J.F., 1992. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.* 97, 3787-3804.
- Orman Atlası, 2017. <https://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/Yayinlar/Orman%20Atlasi.pdf>, Erişim tarihi: 25.08.17
- Pekey, B., Yılmaz, H., 2011. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal*, 97(2), 213-219.
- Thammakhet, C., Muneesawang, V., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., 2006. Cost effective passive sampling device for volatile organic compounds monitoring. *Atmos. Environ.* 40, 4589-4596.
- World Health Organization (WHO), 1987. Air quality guidelines for Europe, World Health Organisation Regional Publications, European Series, No. 23, Copenhagen, Denmark.
- Zimmerman, P.R., 1979. Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces and development of a method for compiling biogenic inventories. Report, EPA-450/4-70-004. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.