



Araştırma Makalesi

Farklı Maki Türlerinden Kaynaklanan Biyojenik Uçucu Organik Bileşik (BVOC) Emisyonlarının Belirlenmesi

Okan DAŞDEMİR, Barış YAMAN, Mustafa ODABAŞI, Tolga ELBİR[✉]

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tinaztepe Yerleşkesi, Buca-İzmir

Sunuluş tarihi: 20 Şubat 2012, Kabul edilme tarihi: 12 Haziran 2012

ÖZET

Bitkiler güneş ışığını kullanarak gerçekleştirdikleri biyolojik aktiviteler sonucunda temel fotosentez ürünleri ile birlikte önemli miktarlarda uçucu organik bileşikleri de atmosfere verirler. Biyojenik kökenli uçucu organik bileşiklerin (BVOC) doğadaki en önemli kaynağı orman alanlarında bulunan ağaç, maki, vb. farklı bitki türleridir. Bu çalışmanın temel amacı Dokuz Eylül Üniversitesi Tinaztepe Yerleşkesi'nde yaygın olarak bulunan 7 farklı maki türünden kaynaklanan BVOC emisyon faktörlerinin belirlenmesi ve çalışma alanı için bir emisyon envanterinin hazırlanmasıdır. Çalışma kapsamında çalışılan maki türleri [Kokar Çalı (*Anagyris foetida*), Kocayemiş (*Arbutus unedo*), Sandal (*Arbutus andrachne*), Keçiboğan (*Calycotome villosa*), Kermes Meşesi (*Quercus coccifera*), Tüylü Laden (*Cistus creticus*) ve Sarı Püren (*Hypericum empetrifolium*)] için 23 Mart - 17 Mayıs 2011 tarihleri arasında saha çalışmaları ile örneklemeler yapılmıştır. Örneklemelerde bitkinin seçilen dalı ve yapraklarının içine yerleştirildiği dinamik test odası tekniği kullanılmıştır. Test odasının giriş ve çıkışından Tenax içeren adsorban tüpler yardımıyla toplanan örnekler, kütle seçici dedektörü (MS) ve termal desorberi (TD) olan bir gaz kromatografi sistemi (GC) ile analiz edilmiştir. Analizler sonucunda 7 maki türü için isopren, monoterpen, sesquiterpen ve diğer BVOC'lerin (oksijenli, klorlu, azotlu, kükürtlü bileşikler ve alifatik ve aromatik hidrokarbonlar) emisyon faktörleri türetilmiştir. Buna göre en yüksek isopren, monoterpen emisyonlarının Keçiboğan makisinden, en yüksek sesquiterpen ve diğer BVOC emisyonlarının Tüylü Laden makisinden kaynaklandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: BVOC, biyojenik emisyon, emisyon faktörü, emisyon envanteri, maki

© Tüm yayın hakları Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Millî Komitesi'ne aittir.

1. Giriş

Bitkiler güneş ışığını kullanarak gerçekleştirdikleri biyolojik aktiviteler sonucunda temel fotosentez ürünleri ile birlikte önemli miktarlarda uçucu organik bileşikleri de atmosfere verirler. Biyojenik kökenli olan bu uçucu organik bileşikler (BVOC) bitkilerce üretilen ve bitkilerin büyümesinde, gelişmesinde, üremesinde ve çevresel etkilere karşı direnç göstermesinde önemli rol alan bileşiklerdir. Bu bileşikler, kimyasal açıdan yüksek derecede reaktif olmaları ve bitki örtüsü tarafından önemli miktarlarda yayınlanmaları nedeniyle atmosferin kimyasal kompozisyonunu değiştirme potansiyeline sahiptirler. Bu özellikleri bakımından BVOC'ler biosfer ve atmosfer arasında önemli bir etkileşim sağlarlar (Laothawornkitkul vd., 2009).

Hazırlanan birçok emisyon envanterine göre küresel ölçekte BVOC miktarları antropojenik VOC miktarlarından fazladır. Yıllık toplam BVOC emisyonu yaklaşık 700×10^{12} g C olarak tahmin edilirken, yıllık antropojenik kökenli VOC emisyonu ise yaklaşık 570×10^{12} g C olarak tahmin edilmektedir (Zimmerman, 1979; Lamb vd., 1987; Muller, 1992; Guenther vd., 1995). Ülkesel ölçekte incelendiğinde, bazı ülkelerdeki

biyojenik kökenli VOC emisyonlarının antropojenik kökenli VOC emisyonlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Örneğin, BVOC emisyonlarının toplam VOC emisyonları içindeki payı Ukrayna'da %60, İspanya'da %45 (Simpson vd., 1999), Amerika'da ise %50'den fazla olduğu rapor edilmiştir (Guenther, 1997).

İsopren ve monoterpenler BVOC'lerin en yaygın türleridir (Zimmerman vd., 1979). BVOC'ler atmosfer kimyasında önemli rol oynarlar çünkü azot oksitlerle (NO_x) fotokimyasal reaksiyonlara girerek troposferik ozon oluşumu-muna neden olurlar (Chameides vd., 1992; Roselle, 1994; Simpson vd., 1995). İsopren özellikle oksidantların oluşumunda önemli rol oynar ve birçok antropojenik VOC den daha reaktiftir (Kuhn vd., 1998). Ayrıca küresel iklim değişikliğine bağlı olarak ortalama hava sıcaklığının artması, BVOC emisyonlarının artmasına ve artan bu BVOC'lerin NO_x 'lerle fotokimyasal reaksiyonları sonucu fotokimyasal oksidant konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır (Pierce vd., 1998). Bu nedenle gelecekteki fotokimyasal oksidant konsantrasyonlarını doğru olarak belirleyebilmek için BVOC emisyonlarının gerek global gerekse bölgesel ölçekte belirlenip

✉Tolga Elbir

Tel:(232) 301 71 33/2660, Faks: (232) 453 09 22

E-posta: tolga.elbir@deu.edu.tr

bunların atmosferde sürekli olarak izlenmesi önemlidir (Bao vd., 2008).

Literatür incelendiğinde bugüne kadar pek çok bitki türünden kaynaklanan BVOC miktarlarının belirlenmesi amacıyla çeşitli örnekleme çalışmalarının gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu çalışmalarda yaygın olarak incelenen bitki türleri genellikle ormanlık alanlarda yetişen çeşitli ağaç türleri olmasına rağmen literatürde farklı bitki türleri (çiçek, çim, maki, tarım ürünleri, vb.) için gerçekleştirilen çalışmalara da rastlanılmaktadır (Drewitt vd., 1998; Winer ve Karlik, 2001; Ormeno vd., 2007).

Makiler, BVOC'ler açısından orman alanlarında yetişen ağaçlardan sonra gelen en büyük ve en önemli ikinci kaynak türüdür. Literatürde makilerden kaynaklanan BVOC emisyonlarıyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Guenther vd., 1996; Hansen vd., 1997; Owen vd., 1997; Owen vd., 2001; Otter vd., 2002; Wang vd., 2003; Ormeno vd., 2007; Ortega ve Helmig, 2008; Zheng vd., 2010). Ancak bu çalışmalar daha çok yapıldıkları bölgelerde yetişen yerel veya endemik türler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Türkiye'de gerek makiler gerekse diğer bitki türleri için bu konuda gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı Dokuz Eylül Üniversitesi Tınaztepe Yerleşkesi'nde yaygın olarak yetişen 7 farklı maki türünden [Kokar Çalı (*Anagyris foetida*), Kocayemiş (*Arbutus unedo*), Sandal (*Arbutus andrachne*), Keçiboğan (*Calycotome villosa*), Kermes Meşesi (*Quercus coccifera*), Tüylü Laden (*Cistus creticus*), Sarı Püren (*Hypericum empetrifolium*)] kaynaklanan BVOC emisyon faktörlerinin belirlenmesidir. Çalışma kapsamında incelenen bu maki türlerinden 5 tanesi (Kokar Çalı, Sandal, Keçiboğan, Tüylü Laden ve Sarı Püren) ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olması bu çalışmayı uluslararası bilime getireceği katkılar nedeniyle de önemli kılmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma alanı ve örnekleme programı

Dokuz Eylül Üniversitesi Tınaztepe Yerleşkesi; İzmir'in Buca ilçesinde, İzmir-Çeşme otoyolu üzerinde yer almaktadır. Yerleşke içinde çeşitli fakülte binası, merkez kütüphane, mediko, sosyal tesisler ve kapalı spor salonu ile halı saha, tenis kortu ve basketbol sahaları mevcuttur. Şehir merkezinden yaklaşık 10 km uzaklıkta bulunan yerleşkenin etrafı genç ağaçlardan oluşan ormanlık alanlarla kaplıdır. Daha çok yerleşkenin kuzeyinde ve kısmen güneyinde yer alan bu orman alanlarında yaygın görülen bitki türü kızılçamdır. Aynı alanlar içinde kızılçamın yanı sıra fıstık çamı, çınar, servi, okalptüs, vb. ağaç türleri de yer yer görülmektedir. Söz konusu orman alanları içinde ağaçlarla birlikte karışık olabildiği gibi daha çok kendilerine ait meşcerelerde çeşitli maki türleri de yaygın olarak bulunmaktadır. Şekil 1'de yerleşke içindeki maki alanları görülmektedir.

Yerleşke içinde 23 Mart - 17 Mayıs 2011 tarihleri arasında 7 farklı maki türünde [Kokar Çalı (*Anagyris foetida*), Kocayemiş (*Arbutus unedo*), Sandal (*Arbutus andrachne*), Keçiboğan (*Calycotome villosa*), Kermes Meşesi (*Quercus coccifera*), Tüylü Laden (*Cistus creticus*), Sarı Püren (*Hypericum empetrifolium*)] örnekleme yapılmıştır. Örnekleme bitkilerin biyolojik faaliyetlerinin yoğun olduğu bol güneşli havalarda gerçekleştirilmiştir. Çalışılacak makiler seçilirken bitkilerin sağlıklı, boyunun mümkün olduğunca yüksek (yetişkin) ve güneş görme oranının yüksek olmasına dikkat edilmiştir.

2.2. BVOC emisyonlarının örnekleme

Örnekleme dinamik test odası ismi verilen, maki dallarının ve üzerindeki yaprakların bir şeffaf Nalofan torba içine alınması esasına dayanan bir metot 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 oluşması sağlanmıştır. Bu amaçla, 3 kenarı kapalı olan Nalofan 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 ve bir de ekzos olmak üzere 3 farklı hortum hattı yerleştirilmiştir. Şekil 2'de çalışmada kullanılan dinamik test odasına ait bir görüntü verilmiştir.

Örnekleme öncesinde dalına geçirilen Nalofan torba nedeniyle bitkinin strese girip biyolojik aktivitesinde ve dolayısıyla emisyon miktarlarında bir değişim yaşanmaması için bitkiyi Nalofan torbaya biyolojik olarak alıştırmak amacıyla ortalama 1 saat süreyle örnekleme yapılmadan torbaya hava verilmiştir (purge işlemi). Purge sırasında bir pompa yardımıyla giriş hattından Nalofan torbaya sabit debide (350 L saat⁻¹) hava verilmiş ve çıkış hattından vakum yapabilen bir pompa yardımıyla sabit debide (20 L saat⁻¹) torba içindeki hava çekilmiştir. Torba içindeki fazla hava ise üçüncü hat olan ekzos hattından dışarıya atılmıştır.

Purge işlemi sonrası hemen örnekleme geçilmiş ve örnekleme boyunca sabit debide (350 L saat⁻¹) hava verilmeye devam edilmiştir. Bu hat üzerinde bulunan bir rotametre ile debi ölçümü yapılmış ve örnekleme boyunca sisteme sabit debinin verilmesi sağlanmıştır. 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. Çalışmada kullanılan örnekleme düzeneğinin akım şeması Şekil 3'te verilmiştir. Bu şema içinde sözkonusu şartlandırma işlemlerinin yeri görülmektedir. Şekil 4'te çalışmada kullanılan düzeneğin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1. Tınaztepe Yerleşkesi'ndeki makilik alanların (A) ve örnekleme yapılan makilik alanların (B) uydu görüntüsü.



Şekil 2. Çalışma kapsamında örneklenen makiler üzerine yerleştirilen dinamik test odası.

Örnekleme boyunca Nalofan torba içindeki BVOC açısından zenginleşen hava vakum yapabilen bir pompa yardımıyla (debi: 20 L saat⁻¹) torbanın çıkış hattından alınarak, Tenax içeren bir adsorban tüp içerisinde geçirilmiş ve BVOC'lerin tüp içerisinde toplanması sağlanmıştır. Giriş hattında, torbaya hava basan pompa ile silika jel kolonu arasında ve yine aynı hat üzerinde aktif karbon kolonu ile torba arasında BVOC örnekleme yapılarak hem dış havadaki BVOC miktarı belirlenmiş hem de torbaya verilen giriş havasında BVOC giderme verimleri bulunmuştur. Her bir maki türünde ortalama örnekleme süresi 2 saattir. Örnekleme için kullanılan ekipmanların enerji ihtiyacı sahaya götürülen bir jeneratör ile sağlanmıştır.

Örnekleme sonrası dal, Nalofan torbanın dal üzerinde sıkıldığı noktadan kesilmiştir. Kesilen dallar laboratuvara getirildikten sonra yaprak ve dallar ayrı ayrı hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra 60°C'deki etüvde sabit tartıma gelene kadar, ortalama 3 gün süre ile kurutularak kuru ağırlıkları ve nem oranları bulunmuştur. Yaprak ve dalların

sabit ağırlığa gelip gelmediğini kontrol etmek amacıyla her 24 saatte bir ara tartımlar alınmıştır.

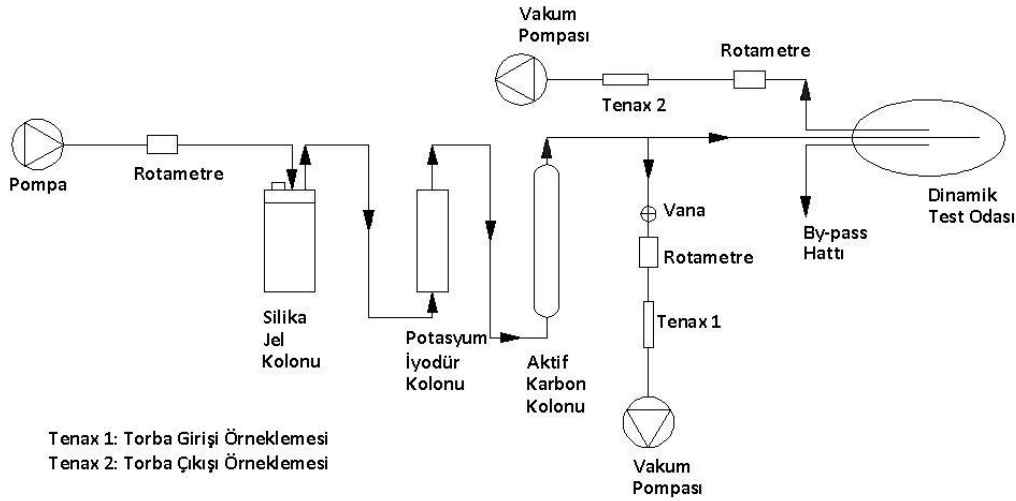
2.3. Analize hazırlama

BVOC'lerin örneklemeinde kullanılan Tenax tüpleri, 10 dakika boyunca 240°C'de 40 mL dk⁻¹ helyum akımı kullanılarak temizlenmiş ve örneklemeye hazırlanmıştır. Tüpler örnekleme kadar iki tarafı kapalı olarak içerisinde aktif karbon ve silika jel bulunan vidalı kapaklı cam saklama kapları içerisinde saklanmıştır. Örnekleme sonrası tüpler aynı kaplara konulmuş ve analizlenene kadar -20°C'de saklanmışlardır.

2.4. Analiz

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. Örnekler 10 dakika boyunca 240°C'de 40 mL dk⁻¹ helyum akımı kullanılarak desorbe edilmiştir. Desorpsiyon sırasında iç tuzak sıcaklığı 35°C'de tutulmuştur. Daha sonra tuzak 1 dakika boyunca 240°C'de desorbe edilmiştir. Sonra, 250°C'de 10 dakika boyunca fırınlanmıştır. Fırın valfi ve

transfer hattı sıcaklıkları 200°C'de tutulmuştur. Kromatografik kolon HP5-MS (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) ve taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır (1 mL dk⁻¹ ve 36 cm s⁻¹ doğrusal hız). Split oranı 1:40, inlet sıcaklığı ise 240°C'de tutulmuştur. Fırın sıcaklığı 40°C'de başlatılıp 3 dk bu sıcaklıkta tutulmuş, 5°C dk⁻¹lık artışla 120°C'ye yükseltilmiş, 5 dk bu sıcaklıkta tutulmuş, sonra 30°C dk⁻¹lık artışla 240°C'ye yükseltilmiş ve 3 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. Termal desorber sistemini kalibre etmek için analizlenen bileşiklerden oluşan bir standart karışımından metanol ile seyreltilerek altı seviyeli (1, 3, 5, 7, 10 ve 50 µg mL⁻¹) kalibrasyon standardı hazırlanmıştır. Bu standartlardan içinde 100 mg Tenax bulunan termal desorpsiyon tüplerine 1 µL enjekte edilmesi ve numunelerle aynı koşullarda analizlenmesi ile sistem kalibrasyonu yapılmıştır (Odabaşı vd., 2005; Dinçer vd., 2006). GC/MS, eşzamanlı "seçilmiş iyon izleme" ve "tarama" modlarında çalıştırılmıştır. Bileşikler çıkış zamanları, hedef iyonları ve doğrulama iyonları kullanılarak tanımlanmış ve örneklerdeki BVOC miktarları kalibrasyon eğrileri yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan örnekleme düzeneğinin akım şeması.



Şekil 4. Çalışmada kullanılan örnekleme düzeneği. (1,5,13,17 pompa, 2,10 vana, 3,9,11,15 rotametre, 4,12,16 tenax tüp, 6 silika jel kolonu, 7 potasyum iyodür kolonu, 8 aktif karbon kolonu, 14 dinamik test odası, 18 test odası sıcaklığı ölçer, 19 dış hava sıcaklık ve nem ölçer).

Çalışma kapsamında analizlenen BVOC türleri Tablo 1’de verilmiştir. Söz konusu listede, isopren, monoterenler, homoterpenler, sesquiterpenler, aromatik ve alifatik hidro-

karbonlar, oksijenli, azotlu, kükürtlü ve klorlu bileşikler gibi gruplarda yer alan 83 adet bileşik bulunmaktadır.

Tablo 1. Analizlenen BVOC türleri

CAS No.	Bileşik	Kapalı Formül	CAS No.	Bileşik	Kapalı Formül
	Klorlu Bileşikler			Sesquiterpenler	
75-09-2	Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	1135-66-6	Isolongifolene	C ₁₅ H ₂₄
106-46-7	Benzene, 1,4-dichloro	C ₆ H ₄ Cl ₂	87-44-5	trans-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄
95-50-1	Benzene, 1,2-dichloro	C ₆ H ₄ Cl ₂	23986-74-5	Germacrene-D	C ₁₅ H ₂₄
83-38-5	Benzaldehyde, 2,6-dichloro	C ₇ H ₄ Cl ₂ O	17699-05-7	Alpha-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄
120-83-2	Phenol, 2,4-dichloro	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	502-61-4	Alpha-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄
			17627-44-0	Cis-Alpha-Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄
	Hidrokarbonlar		18794-84-8	Beta-farnesene	C ₁₅ H ₂₄
71-43-2	Benzene	C ₆ H ₆	469-61-4	Alpha-cedrene	C ₁₅ H ₂₄
108-88-3	Toluene	C ₇ H ₈	6753-98-6	Alpha-humulene	C ₁₅ H ₂₄
111-65-9	Octane	C ₈ H ₁₈	3856-25-5	Copaene	C ₁₅ H ₂₄
111-84-2	Nonane	C ₉ H ₂₀	17066-67-0	Beta-selinene	C ₁₅ H ₂₄
124-18-5	Decane	C ₁₀ H ₂₂	10208-80-7	Alpha-murolene	C ₁₅ H ₂₄
526-73-8	Benzene, 1,2,3-trimethyl	C ₉ H ₁₂	13744-15-5	Beta-cubebene	C ₁₅ H ₂₄
91-20-3	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	24406-05-1	Alpha-cadinene	C ₁₅ H ₂₄
112-40-3	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	39029-41-9	Gamma-cadinene	C ₁₅ H ₂₄
629-50-5	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈			
629-59-4	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀		Azotlu Bileşikler	
100-41-4	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	5780-40-5	Butyl aldoxime, 3-methyl-, syn-	C ₅ H ₁₁ NO
108-38-3	m,p-Xylene	C ₈ H ₁₀			
100-42-5	Styrene	C ₈ H ₈		Oksijenli Bileşikler	
95-47-6	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	67-64-1	Acetone	C ₃ H ₆ O
98-82-8	Isopropyl benzene	C ₈ H ₁₂	4170-30-3	Crotonaldehyde	C ₄ H ₆ O
103-65-1	Propyl benzene	C ₈ H ₁₂	78-94-4	Methyl vinyl ketone (2-Butenone)	C ₄ H ₆ O
95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	115-18-4	2-Methyl-3-buten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O
108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	141-78-6	Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂
104-51-8	n-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	534-22-5	Furan, 2-methyl-	C ₅ H ₆ O
112-41-4	1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	66-25-1	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O
			123-86-4	n-Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂
	Monoterpenler		78-93-3	2-Butanone	C ₄ H ₈ O
508-32-7	Tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	111-71-7	n-Heptanal	C ₇ H ₁₄ O
99-83-2	alpha-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	100-52-7	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O
80-56-8	Alpha-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	108-95-2	Phenol	C ₆ H ₆ O
471-84-1	Alpha-Fenchene	C ₁₀ H ₁₆	104-76-7	1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O
79-92-5	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	470-82-6	Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O
3387-41-5	Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	98-86-2	Acetophenone	C ₈ H ₈ O
127-91-3	Beta-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	111-87-5	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O
123-35-3	Beta-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	586-81-2	Gamma-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O
13466-78-9	Delta 3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	15186-51-3	Rosefuran	C ₁₀ H ₁₄ O
99-86-5	Alpha-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	78-70-6	Linalool L	C ₁₀ H ₁₈ O
555-10-2	Beta-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	124-19-6	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O
138-86-3	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	41702-60-7	2-Methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one	C ₁₀ H ₁₄ O
6874-10-8	cis-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	34413-88-2	d-Pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O
3779-61-1	trans-beta-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	562-74-3	4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O
99-85-4	Gamma-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	98-55-5	Alpha-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O
535-77-3	m-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	112-31-2	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O
99-87-6	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	93-15-2	Methyl Eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
586-62-9	Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	77171-55-2	(-)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O
673-84-7	Alloocimene	C ₁₀ H ₁₆	489-86-1	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O
460-01-5	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E	C ₁₀ H ₁₄	123-79-5	Hexanedioic acid, dioctyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄
			53219-21-9	Dihydromyrcenol	C ₁₀ H ₂₀ O
	Homoterpen		001195-79-5	L-Fenchone	C ₁₀ H ₁₆ O
51911-82-1	(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene	C ₁₁ H ₁₈	78-69-3	Tetrahydrolinalool	C ₁₀ H ₂₂ O
			76-22-2	Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O
78-79-5	Isopren	C ₅ H ₈	124-76-5	Isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O
	Kükürtlü Bileşikler				
95-16-9	Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS			

2.5. Emisyonların hesaplanması

Bu çalışmada kapsamında incelenen maki türlerine ilişkin BVOC emisyon faktörleri (ϵ , $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$); ölçülen BVOC konsantrasyonları, gaz debileri, örnekleme süreleri, örneklenen bitki kütleleri gibi verilerin yardımıyla aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır (Ortega ve Helmig, 2008):

$$\epsilon = \frac{(C_{\text{çıkış}} - C_{\text{giriş}}) Q}{m} \quad (1)$$

Burada $C_{\text{giriş}}$ ve $C_{\text{çıkış}}$, dinamik test odası girişi ve çıkışında ölçülen BVOC konsantrasyonları ($\mu\text{g m}^{-3}$); Q , dinamik test odasına basılan toplam hava debisi ($\text{m}^3 \text{saat}^{-1}$); t , örnekleme süresi (saat); m , deney odasında bulunan bitkinin dalında bulunan yaprakların kuru ağırlığıdır (g).

Standart koşullar altındaki emisyon miktarı, bir türe özel emisyon faktörü olarak adlandırılmaktadır (Pacifico vd., 2009). BVOC emisyonları ortamdaki sıcaklık ve ışık miktarından etkilenmektedir. Bu nedenle, test odası ölçümleri, bitkilerin yaydıkları BVOC emisyonların standart koşullardaki (30°C ve $1\,000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ışık akısı) miktarını hesaplamak için standardize edilir. BVOC türlerinden olan monoterpen, isopren ve sesquiterpen bileşikleri için farklı algoritmalar kullanılır.

Monoterpen miktarı ortamdaki sıcaklık değerine bağlı olarak hesaplanmaktadır. Bu ilişki şu şekilde yazılabilir (Tingey vd., 1980; Guenther vd., 1995):

$$\epsilon_{mtp} = \epsilon_{mtps} \exp \beta (T - T_s) \quad (2)$$

$$\gamma_{mtp} = \exp \beta (T - T_s) \quad (3)$$

Burada ϵ_{mtp} , monoterpenler için emisyon faktörü; ϵ_{mtps} , standart koşullardaki emisyon faktörü (30°C ve $1\,000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ışık akısı); T , torba içindeki ortam sıcaklığı (K); T_s , standart koşullardaki sıcaklık değeri (303K); β , empirik sabittir ($0,09 \text{K}^{-1}$). γ_{mtp} ise düzeltme faktörü olarak adlandırılmaktadır.

Bitkilerden yayılan isopren miktarını hesaplayabilmek için Guenther vd. (1993) emisyon miktarını ortamdaki yaprak sıcaklığı ve ışığa bağlı olarak ifade eden bir algoritma geliştirmişlerdir. Herhangi bir sıcaklık ve fotosentetik aktif radyasyon değerindeki isopren emisyonları, standart koşullardaki emisyon faktörünün (ϵ_s) sıcaklık (C_T) ve ışık (C_L) düzeltme fonksiyonları yardımıyla düzeltilmesi yoluyla hesaplanmaktadır:

$$\epsilon_{iso} = \epsilon_{isos} C_L C_T \quad (4)$$

$$\gamma_{iso} = C_L C_T \quad (5)$$

Burada ϵ_{iso} , isopren için emisyon faktörü; ϵ_{isos} , standart koşullardaki emisyon faktörü (30°C sıcaklık ve $1\,000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ışık akısı); C_L , ışığa bağlı düzeltme

fonksiyonunu; C_T , sıcaklığa bağlı düzeltme fonksiyonunu ifade etmektedir. γ_{iso} ise düzeltme faktörü olarak adlandırılmaktadır.

Emisyon ölçümlerinden yararlanılarak ışığa (C_L) (Guenther vd., 1993) ve sıcaklığa (C_T) (Dominguez-Taylor vd., 2007) bağlı düzeltme fonksiyonları formüle edilmiştir:

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{(1 + \alpha^2 L^2)}} \quad (6)$$

Burada, C_{L1} (1,066) ve α (0,0027) empirik sabitler; L ise ortamdaki PAR değeridir ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

$$C_T = \frac{\exp C_{T1}(T - T_s)/RT_s T}{1 + \exp C_{T2}(T - T_M)/RT_s T} \quad (7)$$

Burada, T , ortam sıcaklığı (K); R , ideal gaz sabiti ($8,314 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$); T_s , standart koşullardaki sıcaklık (303K); T_M (314K), C_{T1} ($95\,000 \text{J mol}^{-1}$) ve C_{T2} ($230\,000 \text{J mol}^{-1}$) ise empirik sabitlerdir.

Standart koşullardan farklı çevresel şartlarda yapılan ölçümlerle ve Eşitlik (1) kullanılarak belirlenen emisyon faktörleri monoterpenler ve diğer BVOC'ler (OVOC) için Eşitlik (2) ve (3) kullanılarak standart koşullara göre düzeltilerek rapor edilmiştir. Çalışmada ekipman sıkıntısından dolayı PAR değerleri ölçülemediği için bu parametre için düzeltme yapılmamıştır.

3. Sonuçlar

Bu çalışmada Tınaztepe Yerleşkesi'nde yaygın olarak yetişen 7 farklı maki türünden kaynaklanan BVOC emisyonları incelenmiştir. Bu emisyonlar isopren, monoterpen, sesquiterpen ve diğer BVOC türleri olmak üzere 4 ana grupta değerlendirilmiştir. Emisyon faktörlerinin hesaplanmasında yaprakların kuru ağırlıkları kullanılmıştır. Hesaplanan emisyon faktörleri, 30°C 'de 1 g yaprağın 1 saatte yaydığı emisyonları μg cinsinden ifade etmektedir. Aşağıda her bir grup için elde edilen sonuçlar ayrı ayrı verilmiştir.

3.1. İsoopren emisyonları

Üzerinde örnekleme yapılan makilerden yalnızca 3 tanesinde isopren emisyonuna rastlanmıştır. En fazla isopren emisyonu Keçiboğan makisinden kaynaklanırken, en az isopren emisyonu ise Kocarçalı'dan kaynaklanmaktadır. Tablo 2'de isopren emisyon faktörleri verilmiştir.

Literatür incelendiğinde bazı çalışmalarda Kermes Meşesi ve Kocayemiş'te örnekleme yapıldığı ve bu makilerin isopren yaymadığı tespit edilmiştir (Owen vd., 2001; Ormeno vd., 2007). Bu bulgular, bu çalışma kapsamında aynı maki türlerinde isopren görülemediği sonucunu desteklemektedir.

3.2. Monoterpen emisyonları

Üzerinde örnekleme yapılan makilerin hepsinde monoterpen emisyonuna rastlanmıştır. En fazla monoterpen emisyonu Keçiboğan makisinden kaynaklanırken, en az monoterpen emisyonunun Kocayemiş makisinden kaynaklandığı görülmüştür. En çok emisyonu sahip bileşikler α -pinene ve β -myrcene'dir. Bütün makilerin emisyonlarının toplamı dikkate alındığında monoterpen emisyonu sesquiterpen emisyonunun yaklaşık 5 katı, isopren emisyonunun yaklaşık 9 katı, diğer BVOC emisyonunun ise 0,25 katıdır. Tablo 2'de monoterpen emisyonlarının makilere göre belirlenen miktarları verilmiştir.

Literatürde rastlanan çalışmalarda bulunan Kermes Meşesi ve Kocayemiş makilerinde az miktarda monoterpen emisyonları görülmüştür. Literatürdeki bir çalışmada (Owen vd., 2001) ise Kocayemiş makisinde monoterpen emisyonlarına rastlanmadığı, Kermes Meşesi'nde ise çok az miktarda emisyon olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları literatür ile genel olarak uyumludur.

Tablo 3'te ise örnekleme yapılan maki türlerinde görülen monoterpen bileşiklerine ilişkin matris verilmektedir. Görüldüğü üzere Keçiboğan, Tüylü Laden, Kocarçalı ve Sarı Püren bitkilerinin her birinde çok çeşitli monoterpen bileşiklerinin emisyonları bulunurken, Kocayemiş, Sandal ve Kermes Meşesi bitkilerinde bu çeşitlilik görülememektedir. En fazla çeşitlilik, 18 farklı bileşik ile Tüylü Laden ve Kocarçalı bitkilerinde görülürken, en az çeşitlilik 9 farklı bileşik ile Kocayemiş ve Kermes Meşesi bitkilerinde görülmektedir.

3.3. Sesquiterpen emisyonları

Üzerinde örnekleme yapılan makilerin hepsinde farklı miktarlarda sesquiterpen emisyonlarına rastlanmıştır. En fazla sesquiterpen emisyonu Keçiboğan makisinden kaynaklanırken, en az sesquiterpen emisyonu Kocayemiş makisinden kaynaklanmaktadır. En büyük emisyonu sahip bileşikler trans-caryophyllene ve β -cubebene dir. Tablo 2'de sesquiterpen emisyonlarının makilere göre belirlenen emisyon faktörleri verilmiştir.

Tablo 3'te örnekleme yapılan maki türlerinde görülen sesquiterpen bileşiklerine ilişkin matris verilmektedir.

Görüldüğü üzere Keçiboğan, Tüylü Laden, Kocarçalı, Sandal, Kocayemiş ve Sarı Püren bitkilerinin her birinde çok çeşitli sesquiterpen bileşiklerinin emisyonları mevcutken, Kermes Meşesi bitkisinde bu çeşitlilik görülememektedir. En fazla çeşitlilik, 11 farklı bileşik ile Tüylü Laden'de görülürken, en az çeşitlilik 4 farklı bileşik ile Kermes Meşesi'nde görülmektedir.

Literatürde rastlanan çalışmalarda (Owen vd., 2001; Ormeno vd., 2007) Kermes Meşesi ve Kocayemiş makile-rinde eser miktarda sesquiterpen emisyonları görülmüştür. Bu çalışmada bulunan sesquiterpen emisyonları aynı türler için literatür (Owen vd., 2001; Ormeno vd., 2007) ile benzerlik göstermektedir.

3.4. Diğer BVOC emisyonları

Üzerinde örnekleme yapılan makilerin hepsinde diğer BVOC emisyonlarına rastlanmıştır. Diğer BVOC'lerde en fazla emisyon miktarı Tüylü Laden'den kaynaklanırken, en az emisyon miktarı Kermes Meşesi'nden kaynaklanmaktadır. Emisyonları en yüksek olan bileşikler acetone, benzaldehide ve phenol'dür. Tablo 2'de diğer BVOC emisyonlarının makilere göre belirlenen emisyon faktörleri verilmiştir.

Literatürde rastlanan çalışmalarda (Owen vd., 2001; Ormeno vd., 2007) bulunan kermes meşesi ve kocayemiş makilerinde eser miktarda diğer BVOC emisyonları görülmüştür. Bu çalışmada bulunan diğer BVOC emisyonları aynı türler için literatür ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 3'te örnekleme yapılan maki türlerinde görülen diğer BVOC bileşiklerine ilişkin matris verilmektedir. Görüldüğü üzere bütün bitki türlerinde çeşitli hidrokarbon bileşiklerine rastlanmaktadır. En çok çeşitlilik 19 farklı bileşik türü ile Kocarçalı bitkisinde görülürken, en az çeşitlilik 4 farklı bileşik türü ile Keçiboğan bitkisinde görülmektedir. Homoterpenler yalnızca Keçiboğan ve Kermes Meşesi bitkilerinde bulunmaktadır. Azotlu bileşikler ise Keçiboğan, Tüylü Laden ve Kocayemiş bitkilerinde bulunmaktadır. Bütün bitkilerde oksijenli bileşiklerin emisyonları görülürken en fazla çeşitlilik 27 farklı bileşik ile Kocarçalı bitkisinde, en az çeşitlilik ise 4 farklı bileşik ile Kocayemiş bitkisinde görülmektedir. Kükürtlü bileşiklerin emisyonuna ise yalnızca Tüylü Laden, Kocarçalı ve Sandal bitkilerinde rastlanmıştır.

Tablo 2. Üzerinde örnekleme yapılan makilerin emisyonları

Maki türü	İsopren emisyonu ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)		Monoterpen emisyonu ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)		Sesquiterpen emisyonu ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)		Diğer BVOC emisyonu ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
	(Örnekleme koşullarında)	(Standart koşullarda)	(Örnekleme koşullarında)	(Standart koşullarda)	(Örnekleme koşullarında)	(Standart koşullarda)	(Örnekleme koşullarında)	(Standart koşullarda)
Keçiboğan	0,1059	0,1180	1,0473	1,1667	0,2015	0,2245	1,3018	1,4503
Tüylü Laden	n.d	n.d	0,1923	0,3676	0,0755	0,1443	2,2467	4,2950
Kermes Meşesi	n.d	n.d	0,0011	0,0009	0,0037	0,0030	0,0028	0,0023
Kocar Çalı	0,0008	0,0008	0,2576	0,2623	0,0069	0,0070	1,5273	1,5551
Sandal	n.d	n.d	0,0087	0,0125	0,0007	0,0010	0,0348	0,0499
Kocayemiş	n.d	n.d	0,0013	0,0013	0,0001	0,0001	0,0038	0,0038
Sarı Püren	0,1266	0,0883	0,1666	0,1162	0,0132	0,0092	0,3921	0,2735

n.d : bileşiğe rastlanmamıştır.

Tablo 3. Üzerinde örnekleme yapılan makilerin emisyon kompozisyonu

MONOTERPENLER								
CAS No.	Bileşik	Keçiboğan	T. laden	Kocayemiş	Kokar çalı	Sandal	K. meşesi	S. püren
508-32-7	Tricyclene	tc	x	tc	x	n.d	n.d	tc
99-83-2	alpha-Phellandrene	x	x	tc	x	n.d	n.d	tc
80-56-8	Alpha-Pinene	x	x	tc	x	n.d	n.d	x
471-84-1	Alpha-Fenchene	n.d	tc	n.d	x	n.d	n.d	tc
79-92-5	Camphene	tc	x	tc	x	n.d	n.d	tc
3387-41-5	Sabinene	x	x	tc	x	n.d	tc	n.d
127-91-3	Beta-Pinene	x	x	n.d	x	X	n.d	x
123-35-3	Beta-Myrcene	x	x	n.d	x	tc	tc	x
13466-78-9	Delta 3-Carene	x	x	n.d	x	tc	tc	x
99-86-5	Alpha-Terpinene	x	tc	n.d	tc	tc	tc	x
555-10-2	Beta-Phellandrene	n.d	x	n.d	x	n.d	n.d	n.d
138-86-3	Limonene	x	x	n.d	x	tc	tc	x
6874-10-8	cis-Ocimene	x	x	tc	tc	tc	tc	x
3779-61-1	trans-beta-Ocimene	x	x	tc	tc	tc	tc	x
99-85-4	Gamma-Terpinene	x	x	n.d	x	n.d	tc	x
535-77-3	m-Cymene	n.d	tc	n.d	tc	n.d	n.d	n.d
99-87-6	p-Cymene	n.d	tc	n.d	tc	n.d	n.d	tc
586-62-9	Terpinolene	n.d	n.d	tc	n.d	tc	n.d	tc
673-84-7	Alloocimene	x	tc	tc	tc	tc	tc	x
460-01-5	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E	x	n.d	n.d	n.d	tc	n.d	tc
SESQUITERPENLER								
CAS No.	Bileşik	Keçiboğan	T. laden	Kocayemiş	Kokar çalı	Sandal	K. meşesi	S. püren
1135-66-6	Isolongifolene	x	tc	n.d	tc	tc	tc	tc
87-44-5	trans-Caryophyllene	x	x	n.d	x	tc	x	x
23986-74-5	Germacrene-D	x	tc	tc	n.d	n.d	tc	tc
17699-05-7	Alpha-Bergamotene	n.d	x	n.d	tc	tc	n.d	x
502-61-4	Alpha-Farnesene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	tc	n.d
17627-44-0	Cis-Alpha-Bisabolene	x	tc	n.d	tc	tc	n.d	x
18794-84-8	Beta-farnesene	n.d	n.d	n.d	tc	tc	n.d	tc
469-61-4	Alpha-cedrene	n.d	n.d	n.d	n.d	tc	n.d	n.d
6753-98-6	Alpha-humulene	x	x	n.d	x	tc	tc	tc
3856-25-5	Copaene	x	x	tc	tc	tc	tc	n.d
17066-67-0	Beta-selinene	tc	x	n.d	n.d	n.d	tc	tc
10208-80-7	Alpha-muuroolene	x	x	tc	tc	tc	tc	x
13744-15-5	Beta-cubebene	x	x	tc	n.d	n.d	tc	tc
24406-05-1	Alpha-cadinene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
39029-41-9	Gamma-cadinene	x	x	n.d	tc	tc	tc	n.d
DİĞER VOC'LER								
CAS No.	Bileşik	Keçiboğan	T. laden	Kocayemiş	Kokar çalı	Sandal	K. meşesi	S. püren
71-43-2	Benzene	n.d	n.d	n.d	x	n.d	n.d	n.d
108-88-3	Toluene	x	x	tc	x	x	n.d	x
111-65-9	Octane	n.d	tc	tc	tc	tc	n.d	n.d
111-84-2	Nonane	n.d	tc	n.d	tc	tc	n.d	n.d
124-18-5	Decane	x	tc	n.d	x	tc	n.d	tc
526-73-8	Benzene, 1,2,3-trimethyl	n.d	tc	n.d	tc	n.d	n.d	n.d
91-20-3	Naphthalene	n.d	x	tc	x	x	tc	x
112-40-3	Dodecane	x	x	n.d	tc	tc	n.d	n.d
629-50-5	Tridecane	n.d	tc	tc	x	tc	tc	x
629-59-4	Tetradecane	n.d	tc	n.d	tc	tc	tc	n.d
100-41-4	Ethyl benzene	n.d	tc	n.d	x	x	tc	x
108-38-3	m,p-Xylene	n.d	x	n.d	x	x	tc	x
100-42-5	Styrene	x	x	tc	x	tc	tc	tc
95-47-6	o-Xylene	n.d	tc	n.d	x	tc	n.d	tc
98-82-8	Isopropyl benzene	n.d	tc	n.d	tc	n.d	n.d	tc
103-65-1	Propyl benzene	n.d	n.d	n.d	n.d	tc	n.d	tc
95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	n.d	tc	n.d	tc	tc	n.d	n.d

Tablo 3. (Devamı)

CAS No.	Bileşik	Keçiboğan	T. laden	Kocayemiş	Kokar çalı	Sandal	K. meşesi	S. püren
108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	n.d	x	n.d	tc	tc	n.d	tc
104-51-8	n-Butylbenzene	n.d	tc	n.d	tc	tc	n.d	tc
112-41-4	1-Dodecene	x	x	tc	tc	tc	tc	x
Homoterpen								
51911-82-1	(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene	tc	n.d	n.d	n.d	n.d	tc	n.d
Azotlu bileşikler								
5780-40-5	Butyl aldoxime, 3-methyl-, syn-	x	x	tc	n.d	n.d	n.d	n.d
Oksijenli bileşikler								
67-64-1	Acetone	x	x	n.d	x	x	n.d	x
4170-30-3	Crotonaldehyde	x	n.d	n.d	x	n.d	n.d	tc
78-94-4	Methyl vinyl ketone (2-Butenone)	x	n.d	n.d	tc	n.d	n.d	tc
115-18-4	2-Methyl-3-buten-2-ol	x	tc	n.d	x	n.d	n.d	x
141-78-6	Ethyl Acetate	n.d	x	tc	x	n.d	n.d	x
534-22-5	Furan, 2-methyl-	tc	tc	n.d	tc	tc	n.d	tc
66-25-1	Hexanal	x	x	n.d	x	tc	n.d	tc
123-86-4	n-Butyl acetate	n.d	tc	n.d	tc	tc	n.d	tc
78-93-3	2-Butanone	tc	n.d	n.d	tc	n.d	n.d	n.d
111-71-7	n-Heptanal	x	tc	n.d	tc	tc	n.d	tc
100-52-7	Benzaldehyde	x	x	n.d	x	x	n.d	n.d
108-95-2	Phenol	x	n.d	n.d	x	x	n.d	x
104-76-7	1-Hexanol, 2-ethyl-	x	x	n.d	n.d	tc	n.d	n.d
470-82-6	Eucalyptol	x	x	n.d	x	n.d	n.d	n.d
98-86-2	Acetophenone	x	n.d	n.d	x	x	n.d	n.d
111-87-5	1-Octanol	n.d	tc	n.d	tc	tc	tc	tc
586-81-2	Gamma-Terpeneol	n.d	tc	n.d	tc	tc	n.d	n.d
15186-51-3	Rosefuran	tc	tc	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
78-70-6	Linalool L	n.d	x	tc	n.d	tc	tc	n.d
124-19-6	Nonanal	x	x	n.d	x	tc	n.d	tc
41702-60-7	2-Methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one	x	tc	n.d	tc	n.d	n.d	x
34413-88-2	d-Pinocarvone	n.d	x	tc	tc	n.d	tc	tc
562-74-3	4-Terpeneol	x	x	n.d	tc	tc	n.d	x
98-55-5	Alpha-Terpeneol	x	x	n.d	tc	tc	tc	x
112-31-2	Decanal	n.d	x	n.d	tc	tc	n.d	n.d
93-15-2	Methyl Eugenol	x	x	n.d	tc	tc	n.d	n.d
77171-55-2	(-)-Spathulenol	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
489-86-1	Guaiol	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
123-79-5	Hexanedioic acid, dioctyl ester	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
53219-21-9	Dihydromyrcenol	x	tc	n.d	tc	n.d	tc	n.d
001195-79-5	L-Fenchone	tc	tc	n.d	n.d	n.d	n.d	x
78-69-3	Tetrahydrolinalool	n.d	tc	n.d	tc	n.d	n.d	n.d
76-22-2	Camphor	tc	tc	n.d	tc	n.d	n.d	x
124-76-5	Isoborneol	n.d	tc	tc	tc	tc	tc	tc
Kükürtlü bileşikler								
95-16-9	Benzothiazole	n.d	x	n.d	x	tc	n.d	n.d

x : görülmüştür.

tc : iz miktarda görülmüştür.

n.d : bileşiğe rastlanmamıştır.

10^{-3} µg dan küçük değerler iz değer olarak kabul edilmiştir.

3.5. BVOC emisyon envanteri

Emisyon envanteri hesaplanırken aşağıdaki genel formül kullanılmıştır.

$$Emisyon = A \times \varepsilon \times D \times z_{mts} \quad (8)$$

Burada; A , çalışma yapılan alanın yüzölçümünü; ε , emisyon faktörünü; D , birim alana düşen bitki kütleini; z_{mts} , çevresel düzeltme faktörünü ifade etmektedir.

D değerinin literatürde tüm makiler için genel olarak 400 g m^{-2} olarak kullanılması önerilmiştir (Simpson and Winiwarter, 1998); z_{mts} , değeri yine Türkiye için standart olarak önerilen $983 \text{ saat yıl}^{-1}$ olarak kabul edilip envanter hesapları yapılmıştır (Owen vd., 1997). Envanter hesapları gündüz koşulları için geçerli olup, bu metod ile gece emisyonları yok sayılmıştır. Tablo 4'te makilerin kapladıkları alanlar, emisyon faktörleri ve hesaplanan toplam BVOC emisyonları verilmiştir.

4. Değerlendirme ve Öneriler

Bu çalışmanın temel amacı Dokuz Eylül Üniversitesi Tınaztepe Yerleşkesi'nde yaygın olarak yetişen makilerden kaynaklanan BVOC emisyonlarının belirlenip envanterlenmesidir. Çalışma kapsamında yerleşkede Mart-Mayıs 2011 döneminde vejetasyonu başlamış olan 7 farklı maki türüyle çalışılmıştır. Her bir maki türünden dinamik test odası tekniği ile örnekler alınmış ve gaz kromatografisi (GC)/kütle spektrometresi (MS) cihazı ile analizlenmiştir. Analizlerle elde edilen sonuçlar yardımı ile her maki türü için isopren, monoterpen, sesquiterpen ve diğer BVOC'ler olmak üzere 4 ayrı emisyon faktörü hesaplanmış ve emisyon envanterleri hazırlanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre yerleşkedeki makilerden kaynaklanan toplam BVOC emisyonunun $31\,996 \text{ g yıl}^{-1}$ olduğu görülmüştür. En fazla BVOC emisyonlarının $23\,475 \text{ g yıl}^{-1}$ ile Tüylü Laden makisinden kaynaklandığı saptanmıştır. Toplam emisyonların %73'ü Tüylü Laden makisinden kaynaklanmaktadır. Geriye kalan %27'lik kısımda en büyük pay $7\,226 \text{ g yıl}^{-1}$ ile Keçiboğan makisine aittir. En az BVOC emisyonlarının 25 g yıl^{-1} ile Kocayemiş makisinden kaynaklandığı görülmüştür. Kermes Meşesi makisinin 38 g yıl^{-1} , Kocarçalı makisinin 446 g yıl^{-1} , Sandal makisinin 310 g yıl^{-1} , Sarı Püren makisinin ise 476 g yıl^{-1} BVOC emisyonu yaydığı görülmüştür.

Yerleşkedeki makilerden kaynaklanan toplam isopren emisyonlarının 374 g yıl^{-1} olduğu ve bu emisyonların %77'sinin Keçiboğan makisinden, yaklaşık %23'ünün Sarı Püren makisinden ve çok az bir kısmının (%0,05) Kocarçalı makisinden kaynaklandığı görülmüştür. Diğer 4 türde ise isopren emisyonlarına rastlanmamıştır. Toplam monoterpen emisyonlarının $4\,894 \text{ g yıl}^{-1}$ olduğu ve bu emisyonların %58'inin Keçiboğan makisinden, %36'sının Tüylü Laden makisinden, %2'sinin Sarı Püren makisinden, %4'lük kısmında diğer 4 türden (Kocayemiş, Kermes Meşesi, Kocarçalı, Sandal) kaynaklandığı görülmüştür. Toplam sesquiterpen emisyonlarının $1\,287 \text{ g yıl}^{-1}$ olduğu ve bu emisyonların %55'inin Tüylü Laden makisinden, %42'sinin Keçiboğan makisinden, %3'lük kısmında diğer 5 türden (Kocayemiş, Kermes Meşesi, Kocarçalı, Sandal, Sarı Püren) kaynaklandığı görülmüştür. Toplam diğer BVOC emisyonlarının $25\,439 \text{ g yıl}^{-1}$ olduğu ve bu emisyonların %82'sinin Tüylü Laden makisinden, %13'ünün Keçiboğan makisinden, %5'lik kısmının ise diğer 5 türden (Kocayemiş, Kermes Meşesi, Kocarçalı, Sandal, Sarı Püren) kaynaklandığı görülmüştür.

Çalışmaların yapıldığı Mart-Mayıs döneminde vejetasyonu başlamış olan 7 maki türüyle çalışılmış ancak daha sonraki tarihlerde yerleşkede vejetasyonu geç başlayan farklı makilerin olduğu görülmüştür. Bu nedenle yerleşkedeki makiler üzerinde daha geniş bir zaman diliminde çalışmalar yapılırsa çalışılabilecek maki türleri ve elde edilebilecek veriler daha farklı olacaktır.

Ülkemizde BVOC'lerin ölçülmesi ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığı ve bu çalışma kapsamında incelenen maki türlerinden 5 tanesi ile ilgili literatürde yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı göz önüne alındığında, bu çalışmanın bilime ulusal ve uluslararası düzeyde katkı sağladığı görülmektedir.

Tablo 4. Makilerin kapladıkları alanlar, emisyon faktörleri ve toplam emisyon miktarları

Maki türü	Alan (m ²)	Emisyon Faktörleri ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)				Toplam Emisyonlar (g yıl^{-1})			
		Isopren	Monoterpen	Sesquiterpen	Diğer BVOC	Isopren	Monoterpen	Sesquiterpen	Diğer BVOC
Keçiboğan	6 210	0,1180	1,1667	0,2245	1,4503	288,0	2 849,0	548,0	3 541,0
Tüylü Laden	12 420	0,0000	0,3676	0,1443	4,2950	0,0	1 795,0	705,0	20 975,0
Kocayemiş	12 420	0,0000	0,0013	0,0001	0,0038	0,0	6,4	0,5	18,6
Kermes Meşesi	15 525	0,0000	0,0009	0,0030	0,0023	0,0	5,5	18,3	14,0
Kocarçalı	621	0,0008	0,2623	0,0070	1,5551	0,2	64,0	1,7	380,0
Sandal	12 420	0,0000	0,0125	0,0010	0,0499	0,0	61,0	4,9	244,0
Sarı Püren	2 484	0,0883	0,1162	0,0092	0,2735	86,2	113,0	9,0	267,0
TOPLAM	62 100					374,2	4 893,9	1 287,4	25 439,6

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 110Y302 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

Bao, H., Kondo, A., Kaga, A., Tada, M., Sakaguti, K., Inoue, Y., Shimoda, Y., Narumi, D., Machimura, T., 2008. Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the kinki region of japan. *Environmental Research* 106, 156-169.

- Chameides, W.L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M.O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D.R., Rasmussen, R.A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P., Wang, T., 1992. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 97, 6037-6055.
- Dincer, F., Odabasi, M., Muezzinoglu, A., 2006. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1122, 222-229.
- Dominguez-Taylor, P., Ruiz-Suarez, L.G., Rosas-Perez, I., Hernandez-Solis, J.M., Steinbrecher, R., 2007. Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. *Atmospheric Environment* 41, 2780-2790.
- Drewitt, G.B., Curren, K., Steyn, D.G., Gillespie, T.J., Niki, H., 1998. Measurement of biogenic hydrocarbon emissions from vegetation in the lower Fraser valley, British Columbia. *Atmospheric Environment* 32, 3457-3466.
- Guenther, A., 1997. Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions. *Ecological Applications* 7, 34-45.
- Guenther, A., Greenberg, J., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Zimmerman, P., Geron, C., 1996. Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from US woodlands. *Tree Physiology* 16, 17-24.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100, 8873-8892.
- Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability - model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 98, 12609-12617.
- Hansen, U., Van Eijk, J., Bertin, N., Staudt, M., Kotzias, D., Seufert, G., Fugit, J.L., Torres, L., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Bomboi, T., 1997. Biogenic emissions and CO₂ gas exchange investigated on four Mediterranean shrubs. *Atmospheric Environment* 31, 157-166.
- Kuhn, M., Buitjes, P.J.H., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W.R., Andersson-Skold, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, O., Kirchner, F., Makar, P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M., Ruhnke, R., Strand, A., Vogel, B., Vogel, H., 1998. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment* 32, 693-709.
- Lamb, B., Guenther, A., Gay, D., Westberg, H., 1987. A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmospheric Environment* 21, 1695-1705.
- Lothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the earth system. *New Phytologist* 183, 27-51.
- Muller, J.F., 1992. Geographical-distribution and seasonal-variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 97, 3787-3804.
- Odabasi, M., Ongan, O., Cetin, E., 2005. Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 39, 3763-3770.
- Ormeno, E., Fernandez, C., Bousquet-Melou, A., Greff, S., Morin, E., Robles, C., Vila, B., Bonin, G., 2007. Monoterpene and sesquiterpene emissions of three Mediterranean species through calcareous and siliceous soils in natural conditions. *Atmospheric Environment* 41, 629-639.
- Ortega, J., Helmig, D., 2008. Approaches for quantifying reactive and low-volatility biogenic organic compound emissions by vegetation enclosure techniques - part a. *Chemosphere* 72, 343-364.
- Otter, L.B., Guenther, A., Greenberg, J., 2002. Seasonal and spatial variations in biogenic hydrocarbon emissions from southern African savannas and woodlands. *Atmospheric Environment* 36, 4265-4275.
- Owen, S., Boissard, C., Street, R.A., Duckham, S.C., Csiky, O., Hewitt, C.N., 1997. Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment* 31, 101-117.
- Owen, S.M., Boissard, C., Hewitt, C.N., 2001. Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmospheric Environment* 35, 5393-5409.
- Pacifico, F., Harrison, S.P., Jones, C.D., Sitch, S., 2009. Isoprene emissions and climate. *Atmospheric Environment* 43, 6121-6135.
- Pierce, B.L., Redente, E.F., Barbarick, K.A., Brobst, R.B., Hegeman, P., 1998. Plant biomass and elemental changes in shrubland forages following biosolids application. *Journal of Environmental Quality* 27, 789-794.
- Roselle, S.J., 1994. Effects of biogenic emission uncertainties on regional photochemical modeling of control strategies. *Atmospheric Environment* 28, 1757-1772.
- Simpson, D., 1995. Hydrocarbon reactivity and ozone formation in Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* 20, 163-177.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Borjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C.N., Janson, R., Khalil, M.A.K., Owen, S., Pierce, T.E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., Oquist, M.G., 1999. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104, 8113-8152.
- Tingey, D.T., Manning, M., Grothaus, L.C., Burns, W.F., 1980. Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine. *Plant Physiology* 65, 797-801.
- Wang, Z.H., Bai, Y.H., Zhang, S.Y., 2003. A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing. *Atmospheric Environment* 37, 3771-3782.
- Winer, A., Karlik, J., 2001. Measured isoprene emission rates of plants in California landscapes: comparison to estimates from taxonomic relationships. *Atmospheric Environment* 35, 1123-1131.
- Zheng, J.Y., Zheng, Z.Y., Yu, Y.F., Zhong, L.J., 2010. Temporal, spatial characteristics and uncertainty of biogenic VOC emissions in the Pearl River Delta region, China. *Atmospheric Environment* 44, 1960-1969.
- Zimmerman P., 1979. "Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories." U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-450/4-79-004, 1-113.



Research Article

Determination of Biogenic Volatile Organic Compound (BVOC) Emissions from Different Maquis Types

Okan DAŞDEMİR, Barış YAMAN, Mustafa ODABAŞI, Tolga ELBİR[✉]

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Yerleşkesi, Buca-İzmir

Received: February 20, 2012; Accepted: June 12, 2012

ABSTRACT

Plants emit significant quantities of volatile organic compounds into the atmosphere along with the basic photosynthesis products as a result of their biological activities aided by sunlight. It is well known that the forested and maquis shrubland areas are the most important sources of biogenic volatile organic compounds (BVOCs). The main objectives of this study are to measure BVOC emission factors for 7 maquis species that are commonly found in Tınaztepe Campus of Dokuz Eylül University and to prepare a biogenic emission inventory using these emission factors. Sampling campaigns were conducted between March and May 2011 for the species of *Anagyris foetida*, *Arbutus unedo*, *Arbutus andrachne*, *Calycotome villosa*, *Quercus coccifera*, *Cistus creticus* and *Hypericum empetrifolium*. The dynamic enclosure method that has been commonly used in the previous studies was used for the sampling. Organic compounds were sampled on an adsorbent tube containing Tenax from the inlet and outlet of the chamber and they were analyzed by thermal desorption (TD)-gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) in the laboratory. Four main groups of BVOCs (isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes, and other VOCs-oxygenated, chlorinated, nitrogen/sulfur containing compounds, aliphatic and aromatic hydrocarbons) were covered in this study. The results showed that the highest monoterpene and isoprene emissions were emitted from *Calycotome villosa*, while the highest emissions of sesquiterpene and other BVOCs were emitted from *Cistus creticus*.

Keywords: BVOC, biogenic emission, emission factor, emission inventory, maquis

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.