



Araştırma Makalesi

İstanbul'un Tarihi Yarımadası'nda BTEK Yüzey Yayılım Profiline Araştırılması

Ferhat KARACA✉

Fatih Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34500, Büyükçekmece, İstanbul

Sunuluş tarihi: 3 Eylül 2012, Kabul edilme tarihi: 4 Ekim 2012

ÖZET

Bu çalışma İstanbul'un Tarihi Yarımada'sının uçucu organik bileşiklerden BTEK grubunun bölge üzerindeki kirlilik seviyelerini inceleyen ve araştıran ilk çalışmadır. Tarihi Yarımada'da 50 noktada BTEK grubu uçucu organik bileşiklerin dönemsel (bahar, yaz ve kış) derişimleri izlenmiş ve yüzey yayılım haritaları yardımıyla görselleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kirlilik ölçümleri yaz (Temmuz), kış (Aralık-Ocak) ve geçiş (Nisan) dönemlerini kapsayacak şekilde yürütülmüştür. Yaz dönemi ortalamaları benzen, toluen, etilbenzen, *m*+*p*-ksilen ve *o*-ksilen için sırasıyla; 0,61 $\mu\text{g m}^{-3}$, 5,18 $\mu\text{g m}^{-3}$, 0,38 $\mu\text{g m}^{-3}$, 1,04 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve 0,7 $\mu\text{g m}^{-3}$; kış dönemi ortalama değerleri ise; 1,03 $\mu\text{g m}^{-3}$, 3,11 $\mu\text{g m}^{-3}$, 0,20 $\mu\text{g m}^{-3}$, 0,52 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve 0,36 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Benzen için bölgesel ortalama kirlilik değerleri kış > geçiş > yaz dönemsel değişimini izlemektedir. Toluene için bu sıralama geçiş > yaz > kış şeklinde gerçekleşmiştir. Diğer tüm BTEK elemanları için ise dönemsel değişimlerin yaz > geçiş > kış şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Yazın araç trafiğinin yoğun olduğu bölgelerde taze trafik kaynaklı emisyonlar; kış döneminde ise yerleşim alanlarında ısınma kaynaklı emisyonlar, kirlilik bölgeleri (sıcak alanlar) oluşmaktadır. Tarihi Yarımada'nın iç kısmında yer alan Çemberlitaş, Cağaloğlu, Süleymaniye Camii ve Külliyesi ile Ayasofya Camisini kapsayan bölgeler BTEK kirliliğine en çok maruz kalan sıcak alanlar olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, BTEK, pasif örnekleme, İstanbul Tarihi Yarımada

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

1. Giriş

Kentsel alanlarda, trafik kaynaklı emisyonlardan atmosfere bırakılan kirlleticiler bir dizi reaksiyon sonrasında farklı kimyasal formlara oksitlenmektedir. Güneş ışığının şiddeti, nem, hava sıcaklığı, aerosollerin varlığı ve coğrafi konum gibi etmenler bu süreç içerisinde önem taşımaktadır. Yaz mevsiminde güneş ışığının şiddeti çok daha fazla olduğu için nem, hava sıcaklığı ve aerosollerin varlığı gibi faktörlerin de etkisiyle atmosferde diğer mevsimlere oranla daha baskın olarak fotokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği görülmektedir (Elshorbany vd., 2009). Kentsel atmosfer kolonunda SO₂ ile OH (radikal) gibi yüksek enerjili radikaller arasında fotokimyasal olarak ışığın absorplanması sonucunda bir dizi reaksiyon gerçekleşmektedir. Trafik ve endüstriyel kaynakların olduğu bölgelerde fotokimyasal reaksiyon yoluyla ozon oluşumuna veya titrasyonuna neden olan diğer önemli kirlleticiler NO_x ve UOBler olup bunların ortamdaki mevcudiyeti reaksiyonların hızla oluşmasına ve karışık kimyasal dönüşümlerin meydana gelmesine neden olmaktadır (Derwent, 1990; Derwent vd., 1996).

Bahsi geçen kirlletici türleri kentsel ve endüstriyel bölgelerde yüksek seviyelerde görülebilmektedir. Dolayısı ile yoğun nüfus ve trafik faaliyeti olan bölgelerde özellikle yaz aylarında fotokimyasal dönüşüm önemli bir kirlilik oluşturma

veya giderme mekanizması olarak çalışmaktadır. Şehir atmosferi içinde fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda H₂O₂, O₃, OH radikali gibi formlar kendini göstermektedir. Nemli hava şartlarında atomik oksijen taşıyan ve oksitlenme kabiliyeti yüksek olan SO₃²⁻ ve SO₄²⁻ gibi maddeler, asit hidroliz ürünlerine; nem ile birleşerek bina yüzeylerinde korozif (çürütücü) etkinin artmasına; ve belli konsantrasyon değerlerinden yüksek çıkması durumunda da halk sağlığını tehdit eder seviyelere ulaşmasına neden olmaktadır (Butler vd., 2011). Tarihi Yarımada bölgesinde trafik kaynaklı emisyonların yoğun seyretmesi ve çok yoğun bir nüfusun bölgede yaygın faaliyet göstermesi bu etkinin bölge için de söz konusu olduğunu düşündürmektedir.

Uçucu Organik Bileşikler (UOB) önemli bir endüstriyel veya trafik kaynaklı dış hava kirlleticileri grubunun genel ismi olup hidrokarbonları ve organik madde buharını içermektedir. Kent atmosferinde UOBlerin mevcudiyeti sadece yer seviyesi ozonunu oluşturmakla kalmayıp bazı zehirli gazları da meydana getirerek fotokimyasal reaksiyonun başlamasını da tetiklemektedir. UOBler tehlikeli kirlleticiler olup insan sağlığına etkileri arasında kanser, genetik bozukluklar, gelişim bozuklukları, sinir sistemi tahribatı bulunmaktadır (EPA, 2012).

İstanbul tarihi ve kültürel mirası açısından en önemli dünya kentlerinden birisidir. İstanbul'un bu özelliği en yoğun şekilde Tarihi Yarımada olarak isimlendirilen bölgede bulunmaktadır. Tarihi öneminin yanı sıra yerleşim alanı dikkate alındığında İstanbul'un kalbi sayılabilecek olan Tarihi Yarımada günde milyonu aşkın kişinin uğradığı bir yerleşim, ticaret ve turizm merkezidir. Ülkemizdeki tarihi doku, turizm faaliyetleri ve günlük şehir aktiviteleri düşünüldüğünde; İstanbul'un Tarihi Yarımada bölgesi özel bir yere sahiptir. Bu bölgede hava kirliliği ve hava kirliliğinin olumsuz etkilerini konu alan çalışmalar son yıllarda bir dizi ulusal proje kaynağı ile desteklenmek sureti ile yürütülmüş ve önemli bulgular elde edilmiştir (Karaca, 2009; Karaca, 2010). Bölgedeki kirletici profili ve olumsuz etkileri düşünüldüğünde UOB grubu kirleticilerin sadece bölgedeki halk sağlığı açısından değil aynı zamanda tarihi doku açısından da önemi olduğu düşünülmektedir. Literatürde UOB grubu kirleticilerin dış ortam kirlilik seviyelerinin tarihi dokular üzerindeki etkileri net olarak belirtilmemiş olmasına rağmen, bu kirleticilerin korozyon etkileri çok yüksek olan diğer kirletici türleriyle olan ilişkileri nedeniyle (sinerjik etki, veya kompleks reaksiyon etkisi), tarihi dokuyu konu alan risk yönetim planlarına mutlaka dahil edilmelidirler (Watt vd., 2008).

Bir kent atmosferinde bütünleşmiş bir risk yönetim sistemi için hava kirliliğinin muhtemel akut ve kronik etkilerinin yanı sıra kirlilik etkilerinin de araştırılması bilim insanlarının üzerinde ortak görüş bildirdikleri bir konudur. Amerikan Çevre Koruma Ajansının (EPA) risk yönetimi ile ilgili yapmış olduğu stratejik plan önerilerinde, kirlilik araştırmalarının bütünleşik bir risk yönetim planının en önemli halkalarından birisi olduğu vurgulanmaktadır (EPA, 2007). Bütünleşik bir hava kirliliği risk yönetim planı için bilim insanları ve araştırma kurumları ile birlikte, yerel yönetimler, yetkili kurum ve kuruluşlar, kanun yapıcılar ve karar alma yetkisi bulunan tüzel ve özel kişilikler birlikte ve koordinasyon içerisinde çalışmalıdır. Bu tip bir yönetim planı temelde risk oluşturan kirleticilerin belirlenerek kirlilik etkilerinin araştırılması aşaması ile başlamalı, etki-tepki (dose-response) çalışmaları ile desteklenmeli ve devam etmeli ve sonrasında da risk değerlendirmeleri ve yönetim planları oluşturulmalıdır. Kirlilik etkilerinin araştırılması sonrasında ortaya çıkacak en önemli yönetim araçları içerisinde hiç şüphesiz kirletici kirlilik seviyeleri ve bu değerlerin görselleştirildiği yayılım haritaları bulunmaktadır.

Uzun süreli maruziyetlerin araştırma konusu olduğu çalışmalarda aktif ve yüksek zamansal çözünürlükte örnekleme yapmanın, hem maliyetli hem de veri kalitesi açısından amaca tam anlamıyla hizmet etmeyen bir araştırma yöntemi olduğu söylenebilir. Bu nedenle kirletici maruziyetlerinin incelendiği çalışmalarda, uzun süreli ortalama kirlilik seviyelerinin çok noktada ve eş zamanlı izlenebildiği pasif örnekleme yöntemleri tercih edilmektedir (De la Fuente vd., 2012; De la Fuente vd., 2011; Watt vd., 2008; Karaca, 2012).

Bu çalışmanın amacı İstanbul'un Tarihi Yarımada bölgesindeki UOB kirletici grubunun önemli bir alt üyesi olan benzen, toluene, etilbenzen ve ksilen (BTEK) grubu kirleticilerin dönemsel değişimlerinin pasif örnekleme yöntemi kullanılarak incelenmesi, kaynaklarının belirlenmesi ve dönemsel kirlilik yayılım özelliklerinin belirlenerek tartışılmasıdır. Kirleticilerin potansiyel sağlık ve risk etkileri çalışma kapsamına dahil edilmemiştir.

2. Yöntem

2.1. Çalışma bölgesi

İstanbul'un Topkapı Sarayı, Gülhane Parkı ve Sirkeci Garı'nı da içine alan ve eski surlarla sınırlandırılmış bölgesine Tarihi Yarımada ismi verilmektedir. Bölgesel risk yönetimi açısından düşünüldüğünde ise, Tarihi Yarımada'nın Eyüp ve Galata Kulesini de kapsayacak bir coğrafi alana genişletilmesi uygun olacaktır. On dört yüzyıl boyunca dünyanın en önemli yerleşkelerinden birisi olan Tarihi Yarımada, üzerinde muhteşem bir tarihi doku barındırmakta ve her gün milyondan fazla insan tarafından ziyaretçi akınına uğramaktadır. Bu çalışmanın gerçekleştirildiği 2009 yılı içerisinde İstanbul'un şehir olarak Avrupa Kültür başkenti (2010 yılı) seçildiği bildirilmiş ve bu süreç 2011 yılı için bir başka Avrupa kültürel başkenti olan Turku'ya devredilmiştir (EC, 2010).

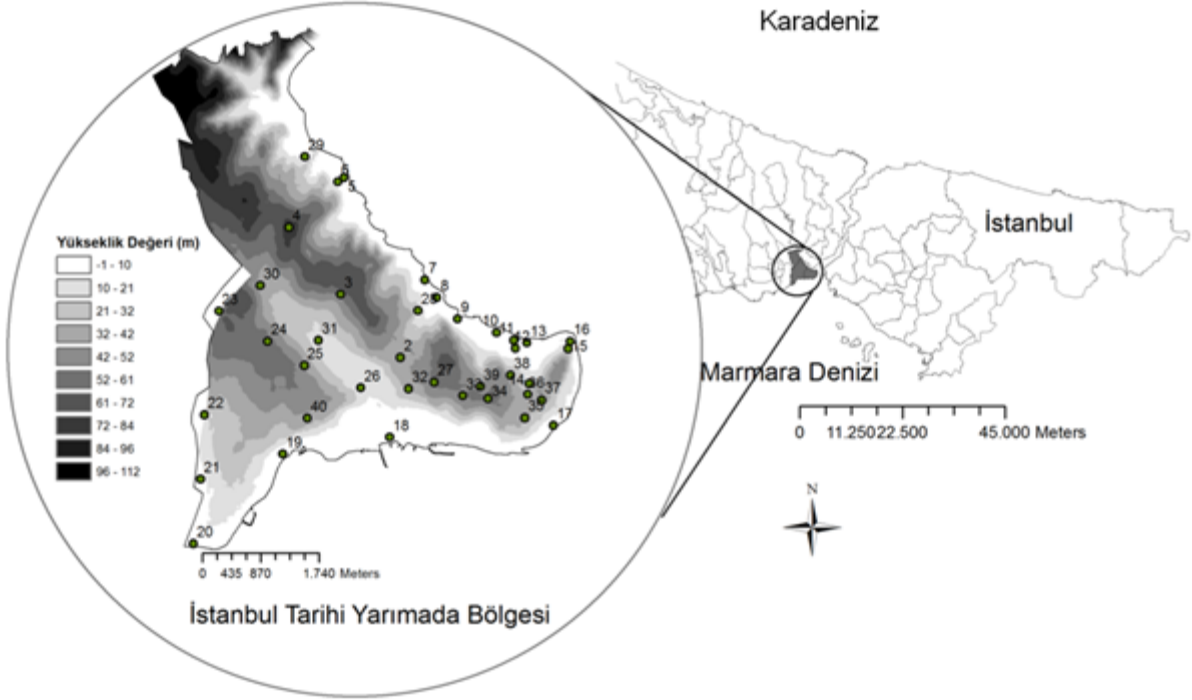
Bu çalışma kapsamında dönemsel farklılıklar incelenerek bölgedeki UOB kirleticilerine maruz kalma etkisi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda örnekleme bölgesi olan Tarihi Yarımada üzerinde 50 ayrı noktada istasyon kurulmuş ve bu istasyonlarda pasif örnekleme işlemleri yürütülmüştür.

Tarihi Yarımada'nın büyüklüğü düşünüldüğünde çalışma alanı mikro ölçekli bir bölgedir. Mikro ölçekli bir alanda 50 istasyon kullanılması ise çok yüksek çözünürlükte yüzeysel kirlilik yayılım verisinin elde edilmesine imkan sağlayacak bir araştırma altyapısı anlamına gelmektedir (Diem ve Comri, 2002). Literatürde bu kalitede bir örnekleme ağı kullanılarak yapılan araştırma çalışmaları oldukça sınırlı sayıdadır (Diem ve Comri, 2002).

Çalışmamızda istatistiksel hataların oluşmasını engellemek amacıyla Popek (2003) tarafından önerilen sistematik örnekleme yöntemi izlenmiştir. Buna göre ilk önce çalışma alanı istenen çözünürlükte ızgaralara bölünmüş; daha sonra bu ızgaraların tam köşe noktalarına gelecek şekilde istasyon yerleri işaretlenmiştir. Sonrasında seçilen her bir nokta ayrı ayrı ele alınarak incelenmiş ve fiziksel anlamda uygun olmayan bir durum tespit edilmişse, ilgili ızgara hücresi içerisinde kalmak şartıyla uygun ve yakın bir başka nokta seçilmiştir. Çalışma bölgesinin yükseklik haritası ve kurulan istasyonların coğrafi konumları Şekil 1'de verilmiştir.

2.2. Pasif örnekleme sistemi

Yer seviyesi derişimlerinin ölçümleri için kurulan istasyonların maliyetleri yüksek olduğundan, bir araştırma



Şekil 1. Örneklem bölgesinin yükseklik haritası, konumu ve istasyonların yerleşimi.

bölgesinde yüzey kirlilik profilinin çıkarılabilmesi için çok sayıda istasyon kurulmasının ekonomik yükü oldukça fazla olmaktadır. Çok sayıda endüstri, trafik ve diğer kentsel faaliyetleri içeren bir bölgede (İstanbul) bir veya iki noktada yapılan ölçümlerin bütün bölgeyi temsil etmeyeceği de açıktır. Son yıllarda bu ikilem pasif örnekleme tekniklerinin kullanılmasıyla aşılmaktadır. Pasif örnekleme cihazları oldukça ucuz olduğundan, pasif örnekleme yöntemi kirlenme düzeylerinin bölgesel bazda belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla hali hazırda 50 ayrı örnekleme istasyonu kurulmuş ve çalışır hale getirilmiştir. Bu istasyonlar tipik olarak örnekleme süresince rüzgâr, yağmur, güneş ışığı vs. meteorolojik koşulların pasif örnekleme performansı üzerindeki etkilerini en aza indirecek şekilde tasarlanmış olan, gri renkli, ışık, rüzgâr ve yağmur geçirmez, yüksek yoğunluklu plastik malzemeden üretilmiş örnekleme yerleştirme kabinleridir. Üçüncü şahısların temasını ve istenmeyen kayıpları engellemek için örnekleme istasyonları yerden ortalama 2,5 m yüksekliğe konulmuştur. UOB örneklemesinde 130 kodlu Radiello® marka reaktif kartuşlar kullanılmıştır (Radiello, 2009). Bu kartuşlar paslanmaz 100 mesh boyutunda çelik ızgara malzemeden silindirik şekilde 5,8 mm çapında tüplerdir. Tüpler 35-50 mesh boyutunda yüksek kaliteli aktif karbon içermektedir. Dolum malzemesinin tartım ağırlığı 530 ± 30 mg olarak belirlenmiştir.

Pasif örnekleme cihazları kontaminasyonu önlemek amacıyla örnekleme öncesinde ve sonrasında hava geçirmez tüplerin içine yerleştirilmiş ve buz dolabında saklanmıştır. Örnekleme cihazları araziye taşıma işlemleri bir adet araç tipi mini buzdolabı içerisinde, $+4^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında en fazla bir hafta içerisinde kimyasal analiz işlemlerine başlanmıştır. Örnekleme çalışmasının

kalite güvencesinin temini açısından her dönem örneklemede iki ayrı şahit (kör numune) örnek seti kullanılmıştır. Bunlardan ilki laboratuvar şahitleridir. Toplanan örnekleme grubunun analizi için ilgili dönemde sipariş edilen pasif örnekleme cihazlarından 3 adet hiç açılmamış ve kullanılmamış şahit numuneleri de analizlere dahil edilmiştir. İkinci şahit grubu ise arazi/seyahat şahitleridir. Bu şahitlere örneklemede kullanılan pasif örnekleme cihazları ile tamamen aynı işlemler uygulanmıştır. Üç adet arazi şahidi diğer örnekleme cihazlarıyla birlikte araziye götürülmüş, arazide açılmışlar, istasyonlara yerleştirilmişler, bir dakika bekletildikten sonra tekrar alınarak muhafaza tüplerine yerleştirilmişlerdir. Arazi şahitleri örneklerin toplanması işleminde de benzer şekilde araziye götürülerek diğer tüplerle birlikte tamamen aynı şartlarda birlikte geri getirilmişlerdir. Ölçüm sonuçları sonrasında her iki şahit grubu arasında anlamlı bir fark bulunamamış, ölçülen tüm değerlerin üretici firmanın önerdiği sınırlar içerisinde kaldıkları belirlenmiştir. Bu reaktif kartuşlar üzerinde pasif örnekleme yoluyla adsorbe edilen UOB içeriği karbon disülfür (CS_2) kullanılarak kimyasal desorpsiyon işlemine alınmış ve sonrasında gaz kromatografisi yardımıyla miktarları tayin edilmiştir. Bu yöntem üretici firma tarafından önerilmektedir ve önerildiği şekli ile aynen uygulanmıştır.

2.3. Kimyasal desorpsiyon yöntemi ve kalite kontrol

Atmosferdeki tüm UOBlerin tayin edilebilmesi gerek örnekleme, gerekse diğer faktörler nedeni ile çok mümkün olmamaktadır. Bu çalışmada kullanılan örnekleme cihazları genelde dış ortam uygulamalarında BTEK grubu olarak isimlendirilen UOBlerin analizinde kullanılmaktadır. Radiello tarafından da sadece BTEK grubu için sertifikalı kalibrasyon kartuşları temin edilebilmektedir. Kalibrasyon sertifikası olan

türler ise sadece BTEK grubudur. Radiello (2009) tarafından önerildiği şekli ile BTEK analizleri ve nicel değerlendirmeleri yapılmıştır.

Bu tip çalışmalarda örnekleme hızlarının bilinmesi, ölçme işleminin güvenilir bir şekilde yürütülebilmesi açısından önemlidir. Üretici firma BTEKler için kavanoz deneyleri yapmış ve bunların Radiello marka pasif örnekleyicilerle örnekleme hızlarını teker teker hesaplamıştır. Burada verilen örnekleme hızları 298 K ve 1013 hPa şartları için olup, farklı sıcaklık değerleri için sıcaklık düzeltmesi yapılması gerekir. BTEK grubu için örnekleme hızları, doğrusal örnekleme aralıkları, belirsizlik düzeyleri Tablo 1’de verilmiştir.

Burada belirsizlik düzeyleri varyans değerinin iki katının yüzdesel değeri olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık düzeltmesi ve derişim hesaplarında Radiello (2009) tarafından önerilen yöntem ve formüller kullanılmıştır.

2.3.1. Gaz kromatografi analizi

Dış ortamdan toplanan örneklerin analizinde Perkin Elmer® marka bir Gaz Kromatografi (GC) sistemi kullanılmıştır. Sistem üzerinde bir adet Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) ve otomatik örnekleme ünitesi vardır. Tayinlerde bir adet 0,2 mm çaplı 50 m uzunluğunda, film kalınlığı 0,5 µm olan %100 dimetilpolisilokson kolon kullanılmıştır. İşletme esnasında split oranı 25:1 olarak ayarlanmış, taşıyıcı gaz olarak 20 psi değerinde yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 240°C’ye ayarlanmıştır. Fırın programında; başlangıç sıcaklığı 35°C’de 5 dakika süreyle tutulmuş, sonrasında 90°C sıcaklığa dakikada 5°C artırılarak çıkılmıştır. 90°C sıcaklıkta 3 dakika tutulan fırın, 220°C sıcaklığa ikinci bir tırmanma programıyla dakikada 10°C artacak şekilde işletilmiştir. Fırın işletme izoterminin son aşamasında 220°C’de 5 dakika beklenerek kolonun temizlenmesi sağlanmıştır.

2.3.2. Ekstraksiyon

Kimyasal desorpsiyon işleminde çözücü (solvent) olarak CS₂ kullanılmıştır. Kimyasal desorpsiyon işlemi örnekleyicilerin örnekleme sonrası saklandığı cam tüplerin içerisinde yapılmıştır. İlk olarak cam tüpler açılmış ve içlerine yüksek saflıkta 2 ml CS₂ (Fluka 84713) ilave edilmiştir. Bu işlem yapılırken reaktif kartuşun tüpün içinde olması önemlidir ve süreç tamamlanana kadar tüp içinde kalmalıdır. Tüm çalışmalarda her zaman A kalite pipet ve dispenser kullanılmıştır. Çözücünün tüpe ilave edilmesini müteakip 30 dakika boyunca cam tüpler zaman zaman çalkalanarak bekletilmişlerdir. Tüm analizler yapılırken pik kontrolleri ve nicel değerlendirmeler için Internal Standart Solution (ISS) çözelti ilavesi yapılmıştır. Kullanılacak çözeltinin FID sisteminde vereceği pik değerinin ölçülmesi hedeflenen uçucu organik türleri ile girişim yapmaması önemlidir. Radiello bu tip çalışmalarda 2- fluorotoluen (Aldrich F 1,532-3) kullanımını önermektedir (Radiello, 2009). Her örneğe 100 µL L⁻¹ ISS (tutulma süresi: 15,29 dakika) ilave edilmiştir.

2.3.3. Kalibrasyon, geri kazanım ve kalite kontrol

Ölçme verimi ve kalitesinin testi için VOC mix20 (Dr. Ehrenstorfer, Germany, Lot number: 00408ME) standardı temin edilmiş ve bu standarttaki türlerin FID detektör ile analizleri yapılmıştır. Bu standart içerisinde verilen tüm bileşenler 200 mg L⁻¹ derişim değerine sahiptir. Bu çözeltiden 1, 5 ve 10 mg L⁻¹ ara çözeltileri hazırlanmıştır. Üç farklı derişim seviyesinde hazırlanan ara çözeltiler kullanılarak BTEK grubu bileşiklerinin hepsi için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri çizilmiştir (R²>0.95).

Kalibrasyon sonrasında ara çözeltilerden 1 µL alınarak birer adet Radiello aktif kartuş üzerine enjekte edilmiş ve bir gün süre ile buzdolabında bekletilmiştir. Bekleme işlemi sonrasında kimyasal desorpsiyon işlemi yapılmış ve BTEK değerleri tayin edilmiştir. Bu işlem tüm ara çözeltiler için üç set olacak şekilde tekrarlanmıştır. Yöntemin geri kazanım veriminin %60-%92 aralığında değişen değerlerde olduğu görülmüştür.

BTEK grubundaki uçucu organiklerin atmosferik derişimlerinin tayini ve kalite kontrolü için VOC mix 20 standartına ilave olarak, Radiello firmasından sertifikalı, üzerinde BTEK adsorbe edilmiş (pre-spiked) üç adet standart reaktif kartuş seti alınmıştır (RAD405). Sertifikada verilen değerler ve ölçümlerimizle elde ettiğimiz geri kazanım değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Geri kazanım verimi en yüksek olan uçucu organik türü benzen (%81) ve en düşük olan ise o-kilen (%66) olarak belirlenmiştir. Geri kazanım verimlerinin derişim değerlerine bağlı olarak değişmediği A, B ve C kodlu farklı derişim değerleri ile yüklenmiş olan kartuşlardaki ölçümlerden anlaşılmıştır. Bu durum ölçümlerimizde derişim değerine bağlı bir ölçüm hatası olmadığını göstermektedir.

2.3.4. Internal standart solution (ISS) ve numune bekletme

Ölçümler yapılırken “internal standart solution (ISS)” kullanılması Radiello tarafından tavsiye edilmiştir. Bunun nedeni karbon disülfürün plastik ve viallerin septalarından hızla sızabilmesi ve ilerleyen süre içinde bu sızıntılara bağlı olarak çözelti içerisindeki derişim değerlerinin anlamlı bir şekilde değişebilmesidir. Burada bahsettiğimiz bu değişim oranının belirlenmesi ve kaç örneğin bir arada ekstrakt edilerek peşpeşe tayin edilebileceğine karar vermek için bir dizi kör numune ölçümleri yapılmıştır. Ardışık numunelerin otomatik örnekleme (autosampler) sisteminde beklemeleri esnasında 2-fluorotoluene’in (ISS) ölçülen örneklerde ölçüm sırasına göre artış gösterdiği ve uzun süreli bekleme süreleri sonrasında (~2 gün) bu değişim değerinin %30-%40 seviyelerine ulaşabildiği görülmüştür. Ölçülen ve aynı değerde olması gereken CS₂ miktarları plastik viallerden sızma yoluyla gerçekleşen azalmaya bağlı olarak ölçüm süresince artmaktadır. Bu durum kimyasal desorpsiyon işleminin günlük yapılması ve ISS çözeltinin de günlük hazırlanması gereğini göstermiş ve CS₂ kullanılarak yapılan analizlerde ISS ilavesinin bir zorunluluk olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. BTEK grubu için örnekleme hızları, doğrusal örnekleme aralıkları, belirsizlik düzeyleri (Radiello, 2009) ve ön yüklemeli (RAD405) sertifikalı kalibrasyon örneklerinin derişim değerleri ve geri kazanma verimleri

UOB	Örnekleme hızı (ml dak ⁻¹)	Doğrusallık aralığı (µg m ⁻³ dak)	Belirsizlik (%)	Sertifika Değerleri (µg m ⁻³) (Geri Kazanım Değerleri, %)		
				A	B	C
Benzen	80	500-500·10 ⁶	1,8	0,93 (%81)	8,94 (%81)	46,1 (%81)
Etilbenzen	68	1 000-1 000·10 ⁶	2,4	1,85 (%75)	17,9 (%75)	92,7 (%75)
Toluen	74	500-1 000·10 ⁶	1,5	0,94 (%68)	9,15 (%69)	46,9 (%68)
m-Ksilen	70	500-1 000·10 ⁶	2,5	0,90 (%70)	9,17 (%71)	46,7 (%70)
o-Ksilen	65	500-1 000·10 ⁶	2,5	0,89 (%71)	8,76 (%71)	45,0 (%71)
p-Ksilen	70	500-1 000·10 ⁶	2,5	0,94 (%66)	9,26 (%66)	47,3 (%66)

Tüm numuneler örnekleme öncesine kadar buzlukta saklanmalı ve mümkünse otomatik örnekleme sistemine yüklenmeden tek tek çıkarılarak tayinleri yapılmalıdır. Otomatik örnekleyici kullanılarak ardışık tayin yapılacaksa, numune sayısının 5 örnekle sınırlı kalacak şekilde (son numune için maksimum 5 saat bekleme) planlanması uygun olacaktır. Bu çalışmada tüm arazi örnekleri için ISS çözeltisi günlük hazırlanmış ve desorpsiyon sonrası hemen GC tayinleri yapılarak numuneler bekletilmemiştir. Ölçüm sonrasında ISS değerleri kontrol edilerek ilave bir kalite kontrol parametresi olarak değerlendirilmiştir. Bu şekilde yapılan tüm ölçümlerde tayin edilen ISS değerlerinin (100 µL L⁻¹ çözelti derişim değeri) ±10 hata oranları içerisinde kaldığı gözlenmiştir.

2.4. Coğrafi bilgi sistemi (CBS) tabanlı yüzey yayılım modeli

Tarihi Yarımada yüzey alanı için 50 istasyon yüzey yayılım modellerinin başarı ile uygulanabilmesi için oldukça yeterli sayıda noktayı içermektedir. Çoğu zaman bu sayıdaki noktalar İstanbul çapında bölgelerin yüzey modellemesi için bile yeterli olabilecek seviyededir. Dolayısı ile istasyonlardan toplanacak örnekler kullanılarak oluşturulacak yüzey yayılım modelleri son derece hassas ve yüksek doğruluk seviyesinde elde edilmiştir. Bu amaçla ArcGIS (9.1 versiyonu) harita çizim ve uygulama yazılım paketi kullanılmıştır. Bu haritaların çizilmesinde jeo-istatistik algoritmalarından olan 'inverse distance weighting (IDW)', 'kriging' ve 'co-kriging' metotları semivariogram modelleri ile desteklenerek çalıştırılmışlardır. En iyi model sonuçlarını veren ikili, tahmin hatasını en düşük seviyede belirleyen; cokriging jeo-istatistik algoritması ve bu algoritma ile birlikte çalıştırılmış olan K-Bessel semivariogram modelidir. Ölçüm noktalarının yükseklik (elevation) bilgisi co-kriging algoritmasında yardımcı parametre olarak kullanılmıştır. İzlenen yöntemle ilgili daha detaylı bilgiler için projenin sonuç raporuna bakılması tavsiye edilir (Karaca, 2011).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kampanya bilgileri

Bu bölümde ilk olarak proje kapsamında yürütülen dönemsel kirlilik ölçüm kampanyaları ve bu kampanyalarda elde edilen bulgular verilecek, konuyla ilgili tartışma ve değerlendirmeler takip eden bölümde ele alınacaktır. Proje kapsamında üç ayrı örnekleme dönemini kapsayacak şekilde

50 ayrı noktada hava kirleticilerine ait kirlilik ölçümleri yapılmıştır. Yürütülen kampanyaların başlama ve bitiş tarihleri, kampanyalar süresince gözlenen ortalama sıcaklık değerleri, vb. bilgiler Tablo 2'de verilmiştir. İlk kampanya Nisan ayında yapılmıştır, geçiş mevsimini temsil eden bir kampanyadır. Bu dönemde ortalama sıcaklık 14°C olarak ölçülmüştür. İkinci kampanya ise Temmuz ayında yürütülmüştür. Bu dönem yaz dönemidir ve İstanbul'da mevsimin en sıcak yaşandığı döneme karşılık gelmektedir. Ortalama sıcaklık 26°C olarak gözlenmiştir. Son kampanya ise Aralık sonu ve Ocak ayının başında, yani kış döneminde gerçekleştirilmiştir. Ortalama sıcaklık değeri İstanbul'un kış dönemleri ortalaması ile oldukça uyumlu olarak 5,7 °C civarında seyretmiştir. Sonuçlarda m-ksilen ve p-ksilen değerleri bir arada rapor edilmiştir, zira bu iki grubun pik değerleri kromatogram üzerinde üst üste gelmektedir.

3.2. Literatür karşılaştırması

Tarihi Yarımada üzerinde ölçülen BTEK kirlilik seviyeleri diğer kentsel ve trafik yoğun bölgelerde yürütülen çalışmaların bulguları ile karşılaştırılarak Tablo 3'te verilmiştir (Zhang vd., 2012; Miller vd., 2012; Hogue vd., 2008; Buczynska vd., 2009; ve Pekey ve Yılmaz, 2011). Bu karşılaştırmanın yapılması için ilk olarak diğer bir çalışmada önerilen (Karaca ve Öztürk, 2012) hesaplama yöntemi yardımıyla yıllık ortalama değerler hesaplanmıştır.

Tarihi Yarımada üzerinde ölçülen BTEK kirlilik seviyelerinin karşılaştırılan çalışmalardan daha düşük olduğu, ancak kentsel ve endüstriyel bölge olan Ontario Kanada'da (Miller vd., 2012) yakın hatta daha düşük değerler rapor edildiği görülmektedir. Tablo 3'te Antwerp'te (Belçika) trafiğin yoğun olduğu kentsel bölgede yapılan çalışmaya ait iki ayrı değer taksim işareti (/) kullanılmak sureti ile verilmiştir (Buczynska vd., 2009). Bu değerlerden önce gelen değerler bölgedeki ana yol üzerindeki trafik şeritlerinin azaltılmadan önceki kirlilik seviyelerini; sonra gelen değerler ise şerit azaltımı sonrası artan trafik emisyonlarına bağlı olarak artış gösteren kirlilik seviyelerini ifade etmektedir. Trafik artışının doğrusal ve düzenli bir şekilde tüm BTEK bileşenlerinde artışa neden olduğu rapor edilmiştir. Antwerp'teki tolueen seviyeleri Tarihi Yarımada üzerindeki ortalama değere yakın, ancak diğer parametreler açısından en az 2-3 kat daha yüksektir. İstanbul atmosferinin tipik olarak ventilasyon katsayısının yüksek olması nedeniyle ventilasyon katsayısı düşük olan ve az rüzgar alan bölgelerle kıyaslandığında

(mesela Delhi, Hindistan (Hoque vd., 2008)), yoğun trafik ve kentsel etkiye rağmen düşük seviyelerde BTEK kirliliği gözlemlendiği söylenebilir. Ülkemizin endüstriyel şehirlerinden birisi olan Kocaeli’de yapılan bir çalışmada ise (Pekey ve Yılmaz, 2011), benzen için yaklaşık 2.5 kat yüksek değer rapor edilmiş olup bu fark diğer kirlleticiler için daha da artmakta ve *m+p*-ksilen için yaklaşık 43 kata kadar çıkmaktadır.

3.3. Mevsimsel değişimler

Kirlleticilerin dönemsel olarak ölçülen değerlerinin özet istatistikleri Tablo 4’de verilmiştir. Geçiş dönemi BTEK kirlilik değerleri (Tablo 4), benzen, toluen, etilbenzen, *m+p*-ksilen ve *o*-ksilen için sırasıyla; $0,93 \mu\text{g m}^{-3}$, $9,46 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,38 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,94 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $0,63 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bu değerlere paralel olarak hesaplanan ortanca değerlerinin hepsi ortalama değerlerden daha küçüktür. Bu durum ölçülen tüm kirlleticilerin dağılım eğrilerinin normal dağılım simetrisinden az da olsa sapma (sola doğru) gösterdikleri anlamına gelmektedir. Çarpıklık ve basıklık değerinin ± 2 değerinin üzerinde veya altında kalması veri dağılımının normal dağılıma uymadığı anlamına gelmektedir (Karaca, vd., 2005). Bu dönem BTEK kirlilik ölçümlerinin çarpıklık değeri sadece toluen için ± 2 değerinin üzerinde (2,85) kalmaktadır. Basıklık değeri de bu kirlletici için dikkat çekici bir seviyede (9,41) yüksektir. Bu değerlendirmeler ışığında geçiş döneminde toluen kirlilik verisinin Tarihi Yarımada üzerinde sivri bir tepeye sahip pozitif çarpıklık gösteren, sağdaki kuyruğun daha uzun olduğu bir dağılım (logaritmik bir dağılım) olduğu belirlenmiştir. Bu tip bir dağılımda

ekstrem değerler olması beklenmeli, özel ve belirgin kaynakların olabileceği düşünülmelidir. Standart sapma değerlerine bakıldığında en yüksek dalgalanmanın benzer şekilde toluen için hesaplandığı görülmektedir. Diğer kirlleticilerin bu dönemde gösterdiği farklılıklar (değişim katsayısı) diğer kirlleticiler için yaklaşık %30 seviyesinde kalırken toluen için %80 seviyesine çıkmaktadır. Geçiş döneminde bölgede baskın ve diğer alanlardan tipik olarak ayrılan toluen kaynaklarının olabileceği anlamına gelmektedir. Diğer kirlleticiler için ise yerel farklılıklar çok anlamlı bir değişim göstermemektedir. Bu dönemde ölçülen maksimum toluen seviyesi ise $41,3 \mu\text{g m}^{-3}$ değerine sahip olan 33 numaralı istasyon, yani Beyazıt Camii önündeki Beyazıt Meydanı otobüs durağının karşısında bulunan trafik ışıklarının olduğu direk üzerine monte edilmiş olan istasyondur. Geçiş döneminde gözlenen diğer yüksek kirlilik değerleri 36 ve 32 numaralı istasyonlarda sırasıyla $27,80 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $24,45 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Bu noktalardan birisi Yerebatan Sarnıcın yanındaki Yücel Kültür Evi yanı tahta direk üzerinde (36 numaralı istasyon), diğeri ise Laleli Camii ve Crowne Plaza karşısındaki Buyem’in önündeki direk üzerinde (32 numaralı istasyon) bulunmaktadır. Her iki nokta 33 numaralı istasyona benzer şekilde doğrudan yoğun şehir trafiğinden etkilenen noktalardır. Toluenin bu noktalarda belirtilen seviyelerde yüksek olması ve bölgenin araç trafiğinden direkt etkilenmesi, geçiş dönemindeki yüksek toluen değerlerinin trafik kaynaklı olabileceği fikrini desteklemektedir. Bu üç istasyona ait değerler veri setinden çıkarıldığında ortaya çıkan temel istatistik verileri yaz dönemi ile benzerlik arz etmektedir.

Tablo 2. Kampanya bilgileri

Bilgiler	Kampanya 1	Kampanya 2	Kampanya 3
Başlama Tarihi	14.04.2010 09:30	23.07.2010 12:58	30.12.2010 09:30
Bitiş Tarihi	22.04.2010 13:20	29.07.2010 14:25	06.01.2011 14:15
Örneklem Süresi (dakika)	11 750	8 727	10 365
Ortalama Sıcaklık (°C)	14	26	5,7

Tablo 3. Bu çalışmada elde edilen ortalama değerler ve literatür karşılaştırması

	Benzen $\mu\text{g m}^{-3}$	Toluen $\mu\text{g m}^{-3}$	Etilbenzen $\mu\text{g m}^{-3}$	<i>m+p</i> -ksilen $\mu\text{g m}^{-3}$	<i>o</i> -ksilen $\mu\text{g m}^{-3}$	T/B ¹	K/E ²
Bu çalışma, kentsel bölge, Tarihi Yarımada, İstanbul, Türkiye	0,88	6,80	0,34	0,86	0,58	7,7	2,5
Zhang vd., (2012), kentsel bölge, yaz dönemi ölçümleri, Beijing, Çin	2,1	5,9	2,3	3,4	1,7	2,8	1,5
Miller vd., (2012), Kentsel ve endüstriyel bölge, Ontario, Kanada	0,76	2,75	0,45	1,36	0,47	3,6	3,0
Hoque vd., (2008), Kentsel trafik yoğun bölge, Delhi, Hindistan,	48-110	85-204	7-24	30-90	15-41	1,8	4,3
Buczynska vd., (2009), Trafik yoğun ve kentsel bölge, Antwerp, Belçika	1,6/2,5	7,0/9,5	0,9/1,6	2,3/3,4	0,9/1,3	4,4	2,6
Pekey ve Yılmaz (2011), Endüstriyel ve kentsel bölge, Kocaeli, Türkiye	2,26	35,51	9,72	36,87	12,46	15,7	3,8

¹Toluen/Benzen, ²Ksilen/Etilbenzen

Yaz dönemi istatistik değerleri incelendiğinde (Tablo 4) geçiş döneminden farklı olarak tüm kirlleticilerin standart sapma değerlerinin ortalama değerlere oranlandığında (değişim katsayısı) %50-%65 aralığın-da değiştikleri görülmektedir. En önemli değişim oranı geçiş dönemine benzer şekilde toluen ölçümlerinde gözlenmiştir (%67). Tüm ölçümlerin çarpıklık oranları normal dağılım sınırları içinde kalmakta, sadece

basıklık değeri toluen için +2 seviyesinin bir miktar üzerinde (2,11) kalmaktadır. Bu değerlendirmeler ışığında yaz dönemi BTEK kirlilik seviyelerinin Tarihi Yarımada üzerinde normal bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumda, tipik bir kaynak veya ekstrem değerlerin veri dağılımları dikkate alınarak işaretlenmesi veya belirlenmesi doğru olmayacaktır.

Kış dönemi BTEK kirlilik seviyelerinin Tablo 4'te verilen istatistik değerleri incelendiğinde, kış döneminde sadece benzen ortalamasının diğer dönemlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzen kirliliğinin ortalaması ve ortanca değeri arasında anlamlı bir fark olduğu dikkat çekmektedir. Kış döneminin ortalama değerinin aksine benzen ortanca değeri yaz döneminden daha küçüktür. Bu durum kışın ölçülen benzen kirlilik seviyelerinin bölgenin en az yarısında yaz döneminden daha düşük olduğu anlamına gelmektedir. Her ne kadar çarpıklık ve basıklık değerleri normal dağılım sınırları içerisinde kalsa da, kış döneminde ortalama benzen kirliliği seviyesinin bölgede artmasında önemli miktarda katkıda bulunan kaynak noktalarının olduğu söylenebilir. İşaret edilen sıcak alanları temsil eden örneklem noktaları 23, 6, 39 ve 7 numaralı istasyonlardır. Bu istasyonlarda gözlenen benzen seviyeleri sırasıyla; $3,45 \mu\text{g m}^{-3}$, $3,46 \mu\text{g m}^{-3}$, $2,88 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $2,75 \mu\text{g m}^{-3}$ olup tüm dönemler boyunca bölgede gözlenen en yüksek seviyeli benzen kirlilik değerleridir. Bu istasyonlardan 6 ve 7 numaralı olanlar Balat Polis Karakolu'nun karşısındaki Fener Durağı'nın yanındaki direk ve Kadir Has Üniversitesi'nin karşısındaki halı sahanın yanındaki dönemeç işaretli direkte bulunmaktadır. Bu bölge diğer bölgelere oranla trafiğin nispeten az, yerleşimin ise çok olduğu bir alandır. Topkapı Kavşağı üzerinde 23 numaralı istasyon, Nuri Osmaniye Cami girişinde ise 39 numaralı istasyon bulunmaktadır. Topkapı Kavşağı trafiğin yoğun olduğu bir alan, fakat 39 nolu istasyonun alanı ana yoldan uzak sayılabilecek mesafede ve 6 ve 7 numaralı istasyonlara benzer şekilde yerleşim ağırlıklı bir bölgenin içinde kalan bir noktadır. Kış döneminde bu seviyede yüksek benzen değerlerinin bu noktalarda gözlenmesi, artış seviyelerini dönemsel olarak artan ısınma kaynaklı emisyonlara bağlı olduğunu düşündürmektedir.

3.4. Toluen/Benzen ve Ksilen/Etilbenzen oranları

BTEK grubu, kent atmosferinde biyogenik bozunma, yanma, endüstriyel kaynaklar ve trafikten atmosfere yayıldığı bilinen UOBlerdir (Zhang vd., 2012; Miller vd., 2012; Hogue vd., 2008; Buczynska vd., 2009; ve Pekey ve Yılmaz, 2011). Bölgede tipik bir noktasal veya yayılı UOB kaynağı yoktur (mesela, bir katı atık depo sahası veya petrokimya tesisi). Dolayısı ile bu türlerin bölgedeki en önemli kaynaklarının yaz döneminde taşıt trafiği, kış döneminde ise trafiğe ilave olarak ısınma amaçlı emisyonlar olduğu söylenebilir.

Literatürdeki BTEK konulu çalışmalarda toluen-benzen (T/B) ve ksilen-etilbenzen (K/E) oranlarının rapor edildiği ve tartışıldığı görülmektedir. K/E oranı atmosferik fotokimyasal reaktivitenin şiddetini ve süresini, kısaca 'atmosfer kütlelerinin fotokimyasal yaşını'; T/B oranı ise bölgesel endüstriyel ve trafik aktivitelerinin şiddetini göstermektedir. Düşük değere sahip K/E oranı fotokimyasal etkiye uzun süre maruz kalmış ve taze emisyonlardan daha az etkilenmekte olan bir bölgeyi ifade ederken, yüksek T/B oranları bölgedeki endüstriyel ve trafik kaynaklı etkinin fazla olduğunu göstermektedir (Hsieh vd., 2006).

Tablo 3'deki değerlere göre bölgedeki T/B oranının yüksek olduğu dikkat çekmektedir. İstanbul'un Tarihi Yarımada bölgesinde BTEK emisyonuna neden olabilecek endüstriyel aktivite yok denecek düzeydedir. K/E oranları bölgenin taze endüstriyel emisyonlardan (ksilen ve etilbenzen için) etkilenmediği, ortamdaki ksilenlerin fotokimyasal reaksiyona maruz kaldığı ve bölgede tipik bir ksilen endüstriyel kaynağı olmadığını göstermektedir.

Tablo 4. Geçiş, yaz ve kış dönemleri tanımlayıcı istatistik tablosu

	Ortalama ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ortanca ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Std. Sapma ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Basıklık	Çarpıklık	Minimum ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Maksimum ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Geçiş Dönemi							
Benzen	0,93	0,82	0,29	0,09	0,83	0,51	1,63
Toluen	9,46	7,24	7,60	9,41	2,85	0,74	41,3
Etilbenzen	0,38	0,37	0,12	-0,05	0,30	0,15	0,69
m+p-Ksilen	0,94	0,86	0,29	-0,71	0,48	0,45	1,60
o-Ksilen	0,63	0,58	0,18	0,10	0,62	0,32	1,11
BTEK	8,82	8,64	8,68	5,00	1,76	0,00	43,7
Yaz Dönemi							
Benzen	0,61	0,53	0,35	-0,77	0,38	0,07	1,30
Toluen	5,18	4,76	3,38	2,11	1,12	0,71	16,5
Etilbenzen	0,38	0,31	0,23	-0,76	0,47	0,04	0,86
m+p-Ksilen	1,04	0,92	0,59	-0,89	0,39	0,14	2,10
o-Ksilen	0,70	0,68	0,35	-0,90	0,14	0,11	1,34
BTEK	5,66	4,93	5,38	-0,04	0,75	0,00	21,4
Kış Dönemi							
Benzen	1,03	0,40	1,09	-0,33	1,11	0,09	3,45
Toluen	3,11	1,23	3,34	-0,36	1,10	0,21	11,2
Etilbenzen	0,20	0,07	0,23	1,03	1,39	0,01	0,90
m+p-Ksilen	0,52	0,18	0,59	0,95	1,40	0,04	2,27
o-Ksilen	0,36	0,14	0,40	0,16	1,23	0,04	1,44
BTEK	3,96	1,37	5,39	0,82	1,48	0,00	19,3

T/B ve K/E oranları geçiş, yaz ve kış dönemleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. K/E oranında anlamlı bir değişim olmadığı (sırasıyla 2,5; 2,7 ve 2,9), ancak T/B oranlarında dikkat çekici bir fark ortaya çıktığı (sırasıyla 10,2; 8,5 ve 3,0) görülmektedir. Geçiş dönemindeki üç adet ekstrem toluen ölçüm değerine sahip istasyonlar bu hesaba dahil edilmediğinde bu dönem için T/B oranının 8,0 değerine gerilediği de belirtilmelidir.

K/E oranlarına göre bölgedeki ksilen ve etilbenzen kirlilik parametrelerinde mevsime bağlı olarak; fotokimyasal yaşlanma nedeniyle anlamlı farklılıklar oluşmadığı söylenebilir. Bu değerlere göre bölgede taze ksilen ve etilbenzen salımı yapan noktasal endüstriyel kaynaklar olmadığı görülmektedir. Ksilen ve etilbenzen açısından kaynak profilinde ve atmosfer yaşlanmasında önemli farklılıklar olmadığı belirlenmiştir.

Dönemsel T/B oranlarına bakıldığında yaz ve bahar dönemindeki yüksek oranlar bölgedeki BTEK kirliliğinin trafik kaynaklı taze emisyonlar olduğunu net bir şekilde göstermektedir. Kışın bu değer düşmekte ve ısınma kaynaklı emisyonlar bölge üzerinde baskın duruma geçmektedir.

Yukarıda bahsedilen genel değerlendirmelere ilave olarak her bir istasyon için ayrı ayrı yaz ve kış dönemlerine ait T/B ve K/E oranları hesaplanmıştır. Kış döneminde K/E oranları çok anlamlı bir değişim göstermemiş ve 1,7-3,0 aralığında kalmıştır. Bölge üzerindeki hava kütlelerinin kışın hemen hemen her istasyon üzerinde aynı miktarda beklediği, taze ksilen emisyonlarına maruz kalmadıkları ve eş seviyede fotokimyasal oksidasyona uğradığı söylenebilir. Yazın ise hesaplanan K/E değerleri 1,6-7,5 değer aralığında değişim göstermiş olmasına rağmen üç istasyona (15, 22 ve 24 numaralı) ait veri hesaba katılmaz ise hesaplanan değer aralığının kış dönemine benzer şekilde 1,6-3,5 şeklini aldığı görülmektedir. Bu noktalardan 15 numaralı istasyon Gülhane Parkının çıkışında, 22 numaralı istasyon Ayvalık Mezarlığı yanında ve 24 numaralı istasyon Millet Caddesi tramvay yolu üzerindedir. Yazın bu üç istasyon üzerindeki hava kütlelerinin daha az fotokimyasal oksidasyona uğradığı veya yerel bazı zayıf kaynaklardan ksilen emisyonlarının ilgili noktalara katkı yaptığı söylenebilir. Bunun bir diğer nedeni ise, bölgenin jeolojik yapısı nedeniyle bu istasyonların kurulu olduğu alanların rüzgar etkisine daha fazla maruz kalması da olabilir.

T/B oranları kış döneminde oldukça kararlı bir davranış göstermekte ve 2,2-3,8 aralığında değişmektedir. Bu değer Kourtidis vd. (2002) tarafından kentsel bölge için tanımlanan tipik 2,4 değerine uygun düşmektedir. Kış dönemindeki bu değerlerin kentsel bölge için normal kabul edilmesi durumunda yazın ve geçiş döneminde bölgenin taze trafik emisyonlarından daha fazla etkilendiğini söyleyebiliriz. Bu değerler tüm bölge üzerinde kışın kararlı bir atmosferin hakim olduğunu ve atmosfer yaşının arttığını göstermektedir. Yaz dönemi T/B oranları daha değişken bir yapıdadır ve 4,4-17,1 aralığında değişmektedir. Buna göre yaz döne-

minde trafikten en çok etkilenen bölgeler 33 (Beyazıt Camii), 13 (Harem İskelesi) ve 39 (Nuri Osmaniye Cami) numaralı istasyonlar; en az etkilenenler ise 15 (Gülhane Parkı çıkışı), 14 (Gülhane Parkı girişi) ve 36 (Yerebatan Sarnıcı) numaralı istasyonlardır.

Tarihi Yarımada üzerinde daha önce yapılan iki ayrı çalışmada (Karaca ve Öztürk, 2012; Karaca, 2012) kış döneminde beklenmeyen şekilde yüksek ozon seviyeleri gözlemlendiği rapor edilmiş ve bu konunun bölge atmosfer yapısı, fotokimyasal oksidasyon ve taşınım özellikleri ile birlikte detaylıca incelenmesi tavsiye edilmiştir. Aromatik hidrokarbonların fotokimyasal oksidasyon yoluyla bozunması sonrasında ozon, peroksi asetil nitrat (PANs) ve bir miktar diğer zehirli yan ürünler oluşmaktadır (Kourtidis vd., 2002). Atmosferik ömür ve reaksiyona girme süreleri düşünüldüğünde ise toluen benzene göre çok daha hızlı reaksiyona giren ve bozulan bir bileşiktir (Kourtidis vd., 2002). Bu çalışmada elde edilen bulgulara ilave olarak bahsi geçen çalışmalarda ozon seviyeleri dikkate alındığında, kışın toluen seviyelerinin dikkat çekici seviyede düşmesiyle ozon oluşumu arasında bir ilişki olduğu düşünülebilir.

3.5. Korelasyon analizi

Bu bölümde bu çalışma kapsamında değerlendirilen BTEK kirlilik parametrelerinin, paralel çalışmada (Karaca, 2012) yayınlanan NO₂, SO₂ ve ozon değerleri ile olan ilişkileri bir arada değerlendirilmiştir. Kirlilik parametrelerine ait dönemsel veri setlerinin çok önemli bir bölümü normal dağılım göstermektedir. Kolmogorov-Smirnov testi ile veri gruplarının normal dağılıp dağılmadığı incelenmiş ve sadece iki parametrenin (yaz ve geçiş döneminde toluen) normal dağılıma uymadıkları belirlenmiştir. Bu tip veri grupları için Pearson korelasyon analizi yapılarak veri grupları arasındaki ilişki değerlendirilebilmektedir (Karaca vd., 2005). Üç dönem için ayrı ayrı hesaplanan korelasyon tabloları Tablo 5'te verilmiştir. Kış döneminde BTEK grubu kirleticilerin hepsi kendi aralarında çok kuvvetli bir ilişki göstermişlerdir ($p < 0.001$, $R > 0,97$). Bu kirleticilerin kış döneminde ortak kaynaklardan yayıldığını ve atmosferik yaşlanma (fotokimyasal oksidasyon) sürecinde tüm bölgeler üzerinde eş miktarda etkiye maruz kaldıklarını göstermektedir. Burada elde edilen bu sonuç kış döneminde yapılan ölçüm sürecinde kararlı atmosfer şartlarının bölge üzerinde hakim olduğunu ve BTEK kirleticilerinin tüm Tarihi Yarımada üzerinde yayılı ve sabit bir kaynaktan (evsel ısınma) yayıldığını desteklemektedir. SO₂ ve NO₂ kış döneminde BTEK parametreleri ile zayıf ilişki ($p > 0.01$, $R < 0,25$) göstermektedir. Tüm dönemlerde NO₂ ve SO₂ için ana kaynak trafik, kış döneminde BTEK grubu için ana kaynağın ise ısınma kaynaklı emisyonlar olması bu zayıf ilişkilerle ilişkilendirilebilir. Ozon değerleri ise hiç bir BTEK grubu kirleticisi parametre ile anlamlı bir ilişki göstermemektedir. Kış dönemi ilişki değerlerine göre; bölgedeki ozon oluşumu BTEK grubu ile değil NO₂ titrasyonu ile daha ilgili görülmektedir. Ozon ve NO₂ arasında orta seviyede ($R = -0,27$) bir negatif ilişki vardır.

Tablo 5. Kirlilik parametreleri korelasyon matrisleri

	NO ₂	SO ₂	Ozon	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m+p-Ksilen
Geçiş Dönemi							
SO ₂	0.37						
Ozon	-0.48	-0.07					
Benzen	0.34	-0.12	-0.22				
Toluen	0.10	0.08	0.21	0.24			
Etilbenzen	0.47	-0.21	-0.26	0.85	0.27		
m+p-Ksilen	0.39	-0.11	-0.21	0.93	0.20	0.88	
o-Ksilen	0.44	0.05	-0.18	0.94	0.22	0.87	0.93
Yaz Dönemi							
SO ₂	0.58						
Ozon	-0.11	-0.04					
Benzen	-0.09	-0.31	-0.06				
Toluen	-0.01	-0.24	-0.12	0.83			
Etilbenzen	-0.03	-0.30	-0.08	0.92	0.86		
m+p-Ksilen	-0.10	-0.27	-0.21	0.87	0.84	0.87	
o-Ksilen	-0.06	-0.25	-0.12	0.94	0.88	0.95	0.95
Kış Dönemi							
SO ₂	0.31						
Ozon	-0.27	-0.01					
Benzen	0.11	0.16	0.02				
Toluen	0.10	0.16	-0.01	0.99			
Etilbenzen	0.12	0.14	-0.01	0.97	0.97		
m+p-Ksilen	0.14	0.15	-0.01	0.98	0.98	1.00	
o-Ksilen	0.14	0.17	-0.02	0.99	0.99	0.99	0.99

Yaz dönemi korelasyon değerleri incelendiğinde BTEK grubunun kendi aralarındaki ilişki değerlerinin bu dönemde de çok kuvvetli olduğu ancak kış dönemine göre bir miktar azalma gösterdikleri görülmektedir. Özellikle tolüen için bu azalma dikkat çekicidir. Bu değişkenlik, fotokimyasal reaksiyon sürecinde kirlleticilerin dönüşüm hızları ve kaynak dağılımı ile açıklanabilir. Tolüen gibi atmosfer ömrü az olan gazlar hızla dönüşürken diğerleri için reaksiyon süreci daha farklı hızlarda gerçekleşebilmekte ve yaz döneminde bölgesel korelasyon değerlerinin değişmesine neden olabilmektedir. Diğer kirleticilerin (SO₂, NO₂ ve O₃) BTEK grubu ile olan ilişkilerinde de anlamlı değişimler olmuştur. Tamamı negatif korelasyon değeri vermiş, özellikle SO₂ ile olan ilişki değeri R=0,25 bandının üzerine çıkarak anlamlı bir hale gelmiştir. Bu durumda yaz döneminde ölçülen SO₂ değerlerinin çok düşük seviyelerde kaldığı ve çoğu zaman kentsel arkaplan değerlerine kadar indiğini belirtmekte fayda vardır. Elde edilen bulgular bölgede yaz dönemi BTEK ve birincil kirleticiler arasındaki ilişkinin daha uzun süreli ve düşük zaman çözünürlüğünde veriler kullanılarak detaylıca incelenmesi ve araştırılması gereğini ortaya koymuştur.

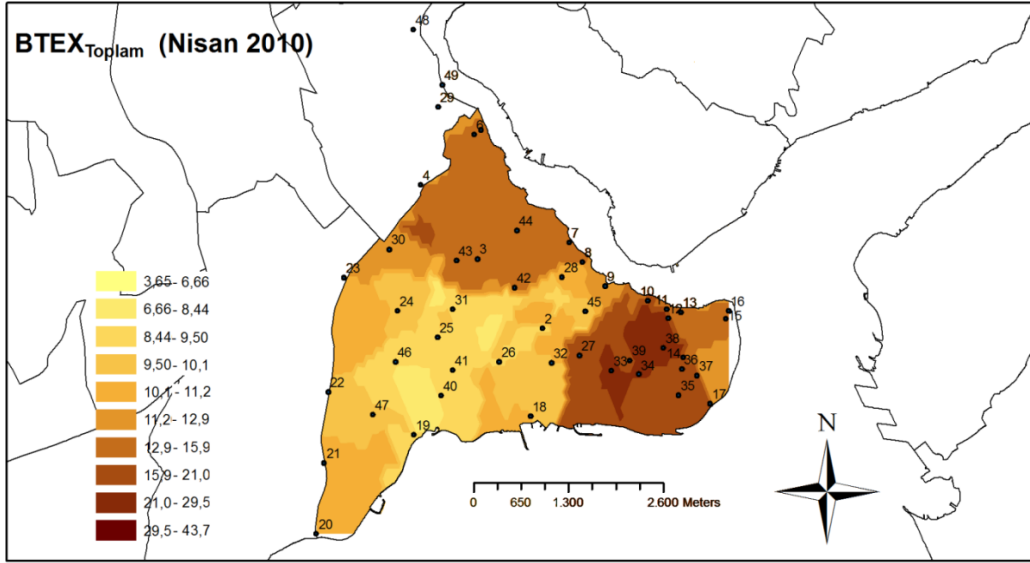
Korelasyon analizlerinde geçiş dönemi değerleri incelendiğinde en dikkat çekici sonuç tolüen ve diğer BTEK grubu kirleticilerin ilişkileridir. Yaz ve kış mevsiminin aksine bu dönemde tolüen ve BTEK grubu diğer kirleticiler arasındaki korelasyon R=0,25 sınırının altına kadar düşerek anlamını

yitirmiştir. Bu dönemde tolüen bölge üzerinde farklı bir davranış göstermektedir. Bahar dönemindeki veri seti içerisindeki tolüen ekstrem değerlerinin gözlemlendiği 4 istasyona ait değerler korelasyon analizine dahil edilmediğinde analiz sonuçları yaz dönemine çok yakın değerler vermekte, tolüenin diğer BTEK grubu ile olan ilişkileri R=0,70 seviyesinin üzerine çıkmaktadır. Bu durumda bahar döneminde tüm bölge için değil sadece ekstrem değerlerin gözlemlendiği bölgeler için önemli miktarda tolüen kirliliğine neden olan kaynakların olabileceği düşünülmelidir.

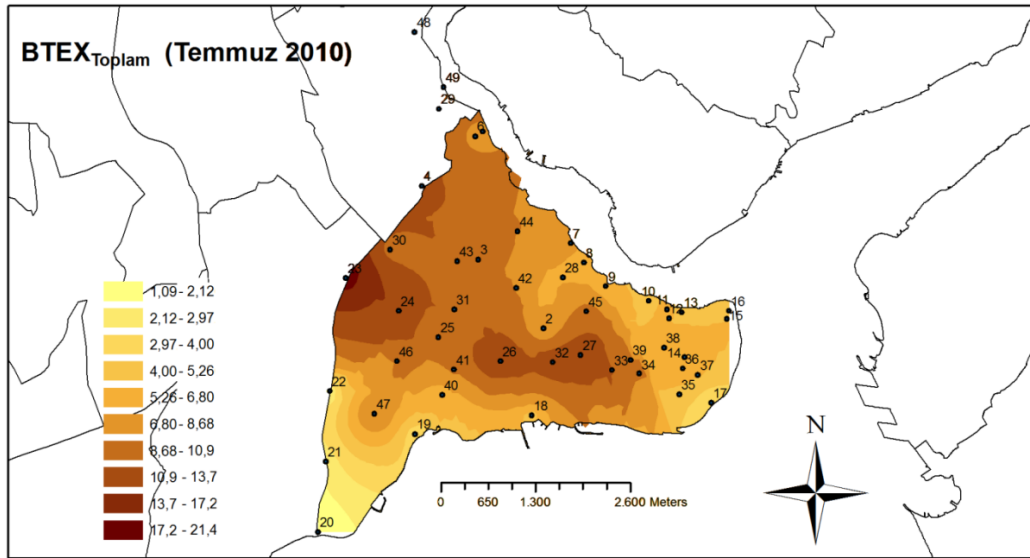
Tüm bu değerlendirmeler yapılırken bu çalışmada pasif örnekleyiciler kullanıldığı da dikkate alınmalıdır. Örnekleyicilerin arazideki yeri, konumu, rüzgara ve hava akımlarına maruziyeti gibi birçok faktör elde edilen veri kalitesini etkileyebilmektedir.

3.6. BTEK mekânsal yayılımı

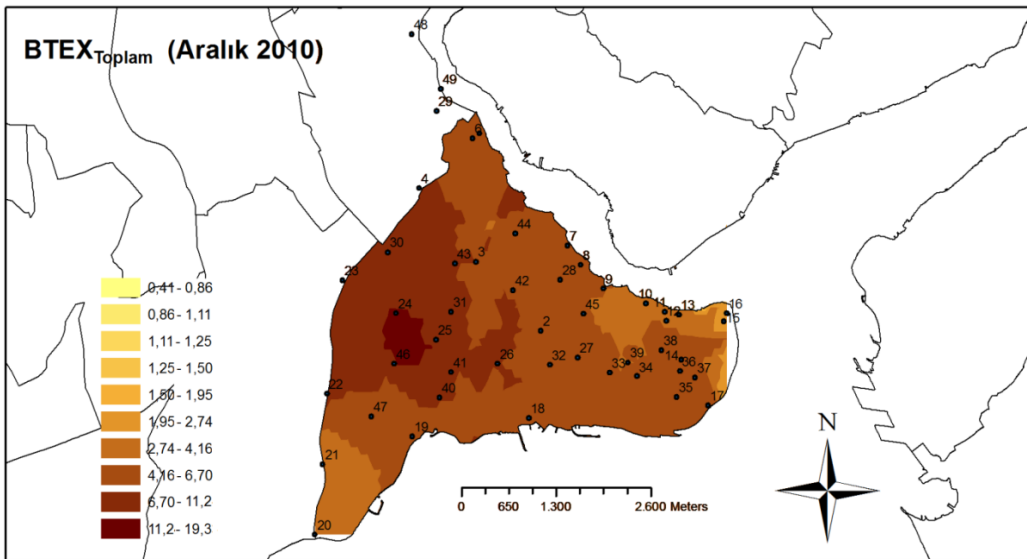
BTEK grubunun üç dönem için ayrı ayrı kirlilik haritaları GIS tabanlı co-kriging model kullanılarak çizilmiş ve bu haritalar geçiş, yaz ve kış dönemleri için sırasıyla Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Her bir harita grubunda ilgili dönem bilgisi harita üzerinde ve o dönemde elde edilen yayılım haritası için renk ölçütlerinin lejantları da haritaların sol taraflarında verilmiştir. Bu lejantlar, haritalar için en küçük ve en büyük değerler arasında doğrusal ve eşit aralıklar alınmak suretiyle belirlenmiştir. Bu nedenle haritalardaki



Şekil 2. BTEK grubu kirleticilerin tarihi yarımada üzerindeki geçiş dönemi kirlilik yayılım haritası.



Şekil 3. BTEK grubu kirleticilerin tarihi yarımada üzerindeki yaz dönemi kirlilik yayılım haritası.



Şekil 4. BTEK grubu kirleticilerin tarihi yarımada üzerindeki kış dönemi kirlilik yayılım haritası.

renklerin her biri haritalar için aynı anlam ifade etmeyebilir. Bu nedenle haritalar değerlendirilirken derişim değerlerinin verildiği bilgi lejantına da dikkat etmek gerekir.

Genel bir değerlendirme ile BTEK değerleri açısından Tarihi Yarımada'nın iç kısımları ve Arkeolojik Parkın da içinde bulunduğu uç kısmı sıcak bölgeler olarak işaretlenebilir. Şekil 2'de verilen bahar dönemi BTEK yayılımında; Tarihi Yarımada'nın UNESCO (2012) tarafından da listelenmiş olan ve Süleymaniye Külliyesi ve Ayasofya Camii'ni de içine alan (33 (Beyazıt Camii), 34 (Çemberlitaş), 38 (Cağaloğlu, İstanbul Valiliği Binası Önü) ve 39 (Nuri Osmaniye Camii) numaralı istasyonlar bölge en kritik seviyenin gözlemlendiği bölge olarak dikkat çekmektedir. Bu dönemde hava akımlarının hakim yönü Güney ve Güney-Batı olarak tespit edilmiştir (Karaca, 2012).

Bu durumda bölgedeki yüksek değerlerin Eminönü-Sirkeci hattından ziyade, Tarihi Yarımada'nın iç kısımlarından kaynaklandığı söylenebilir. Bahsi geçen bölge Tarihi Yarımada içerisinde trafiğin en yoğun olduğu ve ağır işlediği bölge olarak bilinmektedir. Gün içerisinde trafik zaman zaman durma noktasına kadar gelebilmekte ve çoğu zaman yavaş bir şekilde işleyerek yoğun araç sayısı ve kompozisyonu göstermektedir. Bahar döneminde atmosfer yaşınn yüksek olmadığı düşünülürse işaret edilen bölgedeki trafik kaynaklı taze emisyonların BTEK kirlilik seviyeleri açısından sıcak bir alan oluşturduğu söylenebilir. İkinci kritik alan ise Haliç'in iki tarafını birbirine bağlayan Atatürk köprüsünün batı yakasında ve bu bölgeyi çevreleyen sahil şeridinde yoğunlaşmış görülmektedir. Bu bölge birinci çevre yolu (TEM) olarak isimlendirilen ve İstanbulun ana ulaşım koridorlarından birisi sayılan otoyolun geçtiği güzergahın köprü ile birleşme noktasıdır. Her iki bölge de, tipik olarak yoğun trafik sonucu bölgedeki BTEK kirlilik seviyelerinin bahar dönemindeki davranışlarını göstermektedir.

Bu çalışma ile paralel olarak korozyon etkisi gösteren veya korozi özelliikleri ve potansiyelleri iyi bilinen kirleticilerin yayımları ve korozyon etkileri değerlendirilmiş ve daha önce yayınlanmıştır (Karaca, 2012). SO₂ bahar dönemi kirlitici yayılımı ile BTEK grubu arasında kısmen benzerlik olsa da, tam bir uyum olmadığı görülmektedir (Karaca, 2012). Öte yandan ozon ve NO₂ yayılım haritaları incelendiğinde BTEK düzeylerinin yüksek olduğu alanlarda bu kirleticilerin değerlerinin nispeten az olduğu görülmektedir. Özellikle NO₂ davranışı bahar döneminde BTEK davranışı ile tamamen ters ilişkili bir yayılım davranışı göstermektedir. Her iki parametrenin haritaları birlikte incelendiğinde ozon kirlitici seviyesinin ilgili dönem içinde sıcak bölge oluşturduğu yarım adanın uç bölgesinde NO₂ seviyelerinin tam tersi bir durum göstererek azaldığı ve etkisizleştiği dikkat çekmektedir. Bu her iki parametrenin bahar ve kış dönemlerinde bu bölgede ters orantılı olduğu sonucunu oluştursa da; bu noktada bölgede ozon oluşumunun azot dioksit hassas olduğu yani ozon oluşurken atmosferdeki azot oksitlerin tüketildiği görüşü önerilebilir. Elde edilmiş olan bulgular bu durumu destekler ve açıklar

nitelikte olmasına karşın tam anlamıyla yeterli değildir. Bölgedeki atmosfer kimyasının daha net anlaşılabilmesi için detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

Şekil 3'te verilen yaz dönemi yayılım haritası incelendiğinde bahar dönemindeki kadar keskin geçişlerin olmadığı dikkat çekmektedir. Yaz dönemi tipik olarak bahar dönemine göre daha az rüzgarlı, fakat fotokimyasal oksidasyon seviyeleri daha yüksektir. Bu durumda yazın atmosfer yaşınn bahara göre daha yüksek olması beklenir ve T/B oranları incelendiğinde de nispeten bu durum görülebilmektedir. Yaz döneminde 26 (Aksaray kavşağı), 27 (Fevzi Paşa Caddesi, Vezneciler Polis Merkezi karşısı) ve 32 (Laleli Cami) numaralı istasyonlar arasında kalan bölgede BTEK kirlilik seviyeleri bir sıcak alan oluşmasına neden olmuştur. Bahar dönemine göre hava şartları daha durağan geçen Temmuz ayı örneklemeğinde E-5 ve TEM otoyollarının birleştiği kavşaktan itibaren (Anıt Mezarın Kuzeyi) Tarihi Yarımada'nın uç bölgesine kadar uzayan ve Unkapanı sapağını takip eden E-5 güzergahı boyunca dikkat çekici bir BTEK artışı olduğu dikkat çekmektedir. Paralel çalışmada bunun tam anlamıyla tersi bir durum ozon için gözlenmiştir (Karaca, 2012). Bu güzergah boyunca Tarihi Yarımada bölgesinde nispeten düşük ozon değerleri rapor edilmiştir. Bölgedeki yüksek BTEK kirlilik seviyesi, yüksek ozon değerlerinin oluşmasına sebep olmamakta, diğer bir tabirle BTEK parametreleri bölge için ozon öncüsü davranışı göstermemektedir. Bu durumun açıklanması için BTEK, NO₂ ve O₃ dönüşüm hızları ve taşınım mekanizmalarının da incelenmesi gerekmektedir. Bölgenin NO₂ hassasiyeti ve ozon formasyonu ile ilgili değerlendirmeler ancak yüksek zaman çözünürlüğünde (mesela 5 dakikalık ortalamlar) yapılan aktif ölçümler sonrasında net olarak belirlenebilir. Her iki çalışmada da rapor edilen değerler uzun süreli kirlilik ortalama değerleri olduğu için kesin bir değerlendirme yapılması mümkün değildir.

Kış dönemi BTEK ölçümlerinde ise tüm ölçülen değerler diğer mevsimlere göre düşük seviyededir. E-5 yolu ve TEM yolu kavşağında ve bu kavşağı çevreleyen vadi üzerinde dönemsel olarak yüksek BTEK değerleri gözlenmiştir. Bu harita, paralel çalışmadaki (Karaca, 2012) NO₂ kış dönemi davranışı ile tipik bir benzerlik göstermektedir. Kış dönemi haritasındaki düzgün BTEK yayılımı bölge üzerinde hemen hemen tüm yarımada üzerinde yayılı bir kaynağa işaret etmektedir. Burada işaret ettiğimiz yayılı kaynak yerleşim alanlarından kış dönemine özgü olarak atmosfere kirlitici gazların yayılmasına neden olan evsel ısınma amaçlı yanma işlemleridir. Yarımada'nın kuzeydoğu uç bölgesinde yerleşim olmadığı veya az olduğu için bu alanda nispeten düşük seviyeli değerler gözlenmiştir.

4. Sonuç

Tarihi Yarımada üzerinde yapılan ve UOB yayılım özelliklerini inceleyen ilk hava kalitesi çalışması olma özelliğine sahip bu çalışma sonrasında bölgedeki BTEK yayılım ve kirlilik etkilerinin dönemsel değişimleri belirlenmiştir. Bahar, yaz ve kış dönemlerinde farklı davranışlar ve yayılım özellikleri

gösteren BTEK grubu UOBler için sıcak alanlar belirlenerek riskli alanlar tespit edilmiştir. Trafik yoğun olarak seyrettiği iç ada bölgelerinde kirlilik etkisinin arttığı, sahil şeridinde ise hiç bir dönemde dikkat çekici bir BTEK kirliliği oluşmadığı belirlenmiştir.

Şubat 2010 itibarıyla İstanbul Büyükşehir Belediyesi önemli bir stratejik karar olarak Tarihi Yarımada'nın trafiğe kapatılması yönünde önemli bir adım atarak bölgenin bir kısmını araç trafiğine kapatmıştır. İlerleyen dönemlerde bu uygulamanın yaygınlaştırılabileceğini de duyurmuşlardır. Bu tip stratejik kararların bölge hava kalitesine çok olumlu etkilerinin olacağı şüphesizdir ve uygulamanın yaygınlaştırılarak devam edilmesi yerinde olacaktır.

Trafiğe kapalı alan oluşturulmasının etkilerinin incelenmesi için ileride bu ve benzeri çalışmaların tekrar edilmesi gerekmektedir. Bölge atmosferinin kimyasal dönüşüm mekanizmalarının daha net anlaşılabilmesi, UOB değerlerinin ozon oluşumu üzerindeki etkilerinin net bir şekilde belirlenebilmesi için ise yüksek zaman çözünürlüğünde aktif ölçümlerin yapılması gerekmektedir. Bu çalışmaların yürütülmesi için belirlenen öncelikli alanlar; E-5 otoyolunun kent içerisinde geçen noktaları, Süleymaniye Camii ve Külliyesi'nin etrafında kalan tarihi sit alanı ve Atatürk Köprüsü'nün batı yakasındaki yoğun trafik gözlenen alanlardır.

Teşekkür

Proje finansal olarak TÜBİTAK tarafından 109Y174 proje numarası altında desteklenmiştir. İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma Daire Başkanlığının görevlendirdiği personel arazi çalışmalarının bir bölümünde aktif katılım sağlayarak projenin sağlıklı bir şekilde yürütülmesinde katkı sağlamışlardır. Bu vesile ile projede emeği geçen tüm şahıs, kurum ve kuruluşlara İstanbul'un tarihi mirasının korunmasına ve gelecek nesillere daha sağlıklı bir şekilde aktarılmasına verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Kaynaklar

Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A.F.L., Kontozova-Deutsch, V., Bencs, L., Naveau, I., Roekens, E., Grieken, R.V., 2009. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment* 43, 311-318.

Butler, T.M., Lawrence, M.G., Taraborrelli, D., Lelieveld, J., 2011. Multi-day ozone production potential of volatile organic compounds calculated with a tagging approach. *Atmospheric Environment* 45, 4082-4090.

De la Fuente, D., Vega, J.M., Viejo, F., Díaz, I., Morcillo, M., 2012. Mapping air pollution effects on atmospheric degradation of cultural heritage. *Journal of Cultural Heritage*, Baskıda, DOI:10.1016/j.culher.2012.05.002.

De la Fuente, D., Vega, J.M., Viejo, F., Díaz, I., Morcillo, M., 2011. City scale assessment model for air pollution effects on the cultural heritage. *Atmospheric Environment* 45, 1242-1250.

Derwent, R.G., 1990. Evaluation of a number of chemical mechanisms for their application in models describing the

formation of photochemical ozone in Europe. *Atmospheric Environment Part A. General Topics* 24, 2615-2624.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., 1996. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmospheric Environment* 30, 181-199.

Diem J.E., Comrie, A.C., 2002. Predictive mapping of air pollution involving sparse spatial observations. *Environmental Pollution* 119, 99-117.

EC, 2012. http://ec.europa.eu/news/culture/100107_en.htm, son erişim tarihi: 03/09/2012.

Elshorbany, Y.F., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Rubio, M., Lissi, E., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J., Wiesen, P., 2009. Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 43, 6398-6407.

EPA, 2007. Risk Assessment and Modeling - Ozone Risk Analyses, Technical Support Document describing assessment and methodology, http://www.epa.gov/ttn/fera/risk_ozone.html, Son erişim tarihi: 01/08/2012.

EPA, 2012. Volatile Organic Compounds (VOCs), <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>, son erişim tarihi: 27/09/2012.

Hsieh, L., Yang, H., Chen, H., 2006. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 128, 106-115.

Karaca, 2009. İstanbul için yaz dönemi yer seviyesi ozon haritasının pasif örnekleme yöntemiyle çıkarılması, sağlık etkilerinin araştırılması, Fatih Üniversitesi Araştırma Proje Fonu.

Karaca, 2010. İstanbul Tarihi Yarımadasında NO₂, SO₂, VOC ve Ozonun Yer Seviyesi Yayılımının Araştırılması ve Risk Değerlendirilmesi, 109Y174 nolu TÜBİTAK projesi, detaylar için bkz: <http://mistug.tubitak.gov.tr/proje/index.php>.

Karaca, 2011. İstanbul tarihi yarımadasında VOC ve ozonun yer seviyesi yayılımının araştırılması ve risk değerlendirilmesi, Proje sonuç raporu, TÜBİTAK YDABÇAG Proje 109Y174, 2011: 83, Veri Tabanı Adı: TÜBİTAK Destekli Projeler Veri Tabanı, Proje Yer Numarası: 2011-119.

Karaca, F., 2012. Mapping the corrosion impact of air pollution on the historical peninsula of Istanbul. *Journal of Cultural Heritage*, Baskıda, DOI: 10.1016/j.culher.2012.04.011.

Karaca, K., Alagha, O., Ertürk, F., 2005. Statistical characterization of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere* 59, 1183-1190.

Karaca, F., Öztürk, Z., 2012. Ground level ozone exposure and distribution over the historical Peninsula of Istanbul. *Journal of Cultural Heritage* 13, 69-76.

Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A., 2012. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment* 61, 305-315.

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, 213-219.

Radiello, 2009. Volatile Organic Compounds (VOCs) - chemically desorbed with CS₂, http://www.radiello.com/english/cov_chim_en.htm, son erişim tarihi: 03/09/2012.

UNESCO, 2012. <http://whc.unesco.org/en/list/356>, son erişim tarihi: 03/09/2012.

Watt, J., Jarrett, D., Hamilton, R., 2008. Dose-response functions for the soiling of heritage materials due to air pollution exposure. *Science of The Total Environment* 400, 415-424.

Zhang, Y., Mu, Y., Liang, P., Xu, Z., Liu, J., Zhang, H., Wang, X., Gao, J., Wang, S., Chai, F., Mellouki, A., 2012. Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008–2010 in Beijing. *Atmospheric Environment* 59, 186-191.



Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi

www.hkad.org



Research Article

Surface BTEX Distribution in the Historical Peninsula of İstanbul

Ferhat KARACA✉

Fatih University, Department of Environmental Engineering, 34500, Büyükçekmece, İstanbul, Turkey

Received: September 3, 2012; Accepted: October 4, 2012

ABSTRACT

This study evaluates pollution levels of the common volatile organic compounds (VOCs); benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) over the Historical Peninsula of İstanbul. Seasonal BTEX pollution levels were monitored at 50 stations distributed all over the peninsula during summer, winter and transitional periods. Obtained results were visualised using surface pollution distribution maps. Average summertime concentrations for benzene, toluene, ethylbenzene, m+p-xylenes and o-xylene were calculated to be $0.61 \mu\text{g m}^{-3}$, $5.18 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.38 \mu\text{g m}^{-3}$, $1.04 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$; whereas wintertime concentrations were $1.03 \mu\text{g m}^{-3}$, $3.11 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.20 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.52 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.36 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Seasonal average pollution levels over the region followed the order of winter > transitional > summer for benzene; transitional > summer > winter for toluene; and summer > transitional > winter for all other BTEX compounds. Hot spots, which are specific places where the pollution levels are unsuitable and considerably high, were identified as (i) near busy roadways related to fresh traffic emissions during summer, and (ii) over residential areas related to space heating emissions during winter. The inland Historical Peninsula with its particular locations and buildings, namely Çemberlitaş, Cağaloğlu, the Blue Mosque and the Hagia Sophia, was identified as the hot points exposed to the highest level of BTEX pollution in the region.

Keywords: Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, BTEX, passive sampling, Historical Peninsula of İstanbul

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.