



Araştırma Makalesi

Eskişehir’de Bir Petrol İstasyonu Çevresindeki Dış Ortam Uçucu Organik Bileşik (UOB) Derişimlerinin Belirlenmesi

Erman DOLMACI, Özlem ÖZDEN, Tuncay DÖĞEROĞLU, Eftade O. GAGA ✉

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

Sunuluş tarihi: 24 Aralık 2012, Kabul edilme tarihi: 30 Ocak 2013

ÖZET

Uçucu Organik Bileşikler (UOB), atmosferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlarda önemli rol alan hava kirleticileridir. Petrol istasyonlarında araçlara ve depolama tanklarına yakıt dolumunun yapılması esnasında söz konusu bileşenlerin yüksek seviyelerine maruz kalınmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, Eskişehir’de bulunan bir petrol istasyonu ve çevresindeki 38 noktada 4 günlük periyotta atmosferik UOB derişimlerinin pasif örnekleme yöntemi ile belirlenmesi ve elde edilen derişimlerin istasyon çevresindeki noktasal dağılımlarının incelenmesidir. Örnekleme çalışmalarına başlanmadan önce, kullanılan pasif örnekleycilerin doğruluğunu test etmek üzere kalite kontrol çalışmaları yapılmıştır. Örnekleme çalışmaları sonrasında benzen ve toluen için maksimum derişim değerleri sırasıyla $8,77 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $19,01 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Siklo hekzan ve p-etil toluen bileşikler 38 örnekleme noktasından sadece bir tanesinde gözlenmezken, diğer UOB’ler tüm örnekleme noktalarında ölçülebilmektedir. Benzen ve toluen için elde edilen minimum derişim değerleri ise sırasıyla $0,62 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $1,67 \mu\text{g m}^{-3}$ ’tür. Tüm noktalardan elde edilen ortalama toluen/benzen oranı 1,75 olarak bulunmuştur. En yüksek BTEK derişimlerinin özellikle petrol istasyonu sınırları içerisinde ve çok yakınındaki noktalarda ölçüldüğü görülmüştür. Bu sonuç, istasyonda çalışanların ve özellikle yakın noktalarda yaşayanların söz konusu bileşenlere daha çok maruz kaldıklarının bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Petrol istasyonu, uçucu organik bileşik, pasif örnekleme, derişim

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

1. Giriş

Uçucu Organik Bileşikler (UOB), alifatik veya aromatik yapıda bulunabilen, atmosferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynayan bir kirleticiler grubudur. UOB’ler çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılabilmektedir. Atmosferdeki en önemli UOB kaynakları, motorlu taşıtların egzoz emisyonları, akaryakıt depolama ve dolum tesisleri ve petrol rafinerileridir (Lincoln vd., 1998).

UOB’lere kısa süreli maruz kalmak astım, baş ağrısı, mukozal semptomlara ve kronik maruziyet ise toksik ve kanser gibi önemli sağlık etkilerine sebep olmaktadır (Ott vd., 1978; Steinemann, 2008). Söz konusu etkiler maruz kalınan süre ve dozla yakından ilişkilidir. UOB’lerin atmosferde yer aldıkları fotokimyasal reaksiyonlar sonucu ozon oluşumuna katkıda bulunmaları, toksik ve kanserojen özellikleri, insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle, bu bileşenler ile ilgili yapılan çalışmalar güncelliğini kaybetmemiş ve günümüzde daha da yaygın hale gelmiştir (Geng vd., 2008; Parra vd., 2008; Lerner vd., 2012; Miller vd., 2012; Wu vd., 2012).

Şehir içlerinde bulunan petrol istasyonları dış ortam atmosferi için önemli bir UOB kaynağıdır ve ülkemizde birebir petrol istasyonu kaynaklı UOB derişimlerinin belirlenmesine yönelik yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak, İzmir ve İzmit gibi petrol rafinerisi ve petrokimya endüstrilerinin ağırlıklı olarak bulunduğu illerde dış ortam UOB ölçümlerine yönelik gerçekleştirilmiş bazı çalışmalar mevcuttur (Civan vd., 2008; Pekey ve Yılmaz, 2011). Pekey ve Yılmaz (2011) tarafından yapılan çalışmada, Kocaeli ilinde 49 noktada pasif örnekleme yoluyla UOB örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En yüksek BTEK derişimlerinin rafineri ve petrokimya tesislerinin bulunduğu noktalarda ölçüldüğü belirtilmiştir. Petrokimya tesislerinin ve petrol rafinerisinin yakınlarında ölçülen maksimum benzen derişim değerleri sırasıyla $21,38 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $7,52 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Civan vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise İzmir Aliğa bölgesindeki UOB derişimlerinin belirlenmesine yönelik pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Aliğa bölgesindeki 55 noktada pasif örnekleme yapılmış ve çalışılan UOB’ler arasında en yüksek seviyeler BTEK’ler için elde edilmiştir. Bölgedeki en önemli UOB kaynaklarının rafineri ve petrokimya tesisleri olduğu görülmüştür. TÜPRAŞ ve PETKİM civarındaki örnekleme noktala-

rında diğer noktalara nazaran daha yüksek derişim değerleri ölçülmüştür. Özellikle benzen ve toluen için en yüksek seviyeler TÜPRAŞ ve PETKİM civarında gözlenmiştir. Uluslararası literatür incelendiğinde ise, petrol istasyonlarından kaynaklanan UOB derişimlerinin ve oluşturdıkları sağlık risklerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilmiş çalışma sayısının sınırlı olduğu görülmektedir (Karakitsios vd., 2007; Majumdar vd., 2008; Terres vd., 2010; Correa vd., 2012). Söz konusu çalışmalarda, petrol istasyonlarından atmosfere yayılan UOB'lerin dış ortam hava kirliliğini önemli derecede etkiledikleri ve özellikle petrol istasyonuna yakın bölgelerde diğer bölgelere oranla daha yüksek UOB seviyeleri elde edildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada ise, Eskişehir'de bulunan bir petrol istasyonu ve çevresinde 38 nokta (100 metre * 100 metrelik bir alan içerisinde) seçilerek, bu noktalarda UOB'lerin derişim seviyeleri belirlenmiş ve söz konusu derişimlerin noktasal dağılımları incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Örneklem stratejisi

Bu çalışmada, Eskişehir'de bulunan bir petrol istasyonu ve civarında seçilen 38 noktada pasif örnekleyiciler kullanılarak UOB derişimleri belirlenmiş ve petrol istasyonu çevresindeki noktasal dağılımları incelenmiştir. UOB'lerin örnekleme noktasal dağılımları kullanılarak pasif örnekleyiciler Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği Çalışma Grubu tarafından yeni geliştirilmiş olup, metodun geçerliliğinin onaylanması amacıyla saha validasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise, atmosferik UOB'lerin yüksek seviyelere ulaştığı önemli bir kaynak noktası olan petrol istasyonlarında pasif örnekleyicilerin kullanılabilirliğini test etmek üzere referans metotla karşılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, UOB'lerin adsorplanması esasına dayalı D 3686–08 kodlu ASTM metoduna (ASTM, 2007a) göre aktif örnekleme çalışmaları ile eş zamanlı karşılaştırma çalışmaları düzenlenmiştir. Söz konusu çalışmalar kapsamında, petrol istasyonu içerisindeki bir noktaya toplam 6 pasif örnekleyici yerleştirilmiştir. Örnekleme başlama tarihinden itibaren 2 gün sonra iki örnekleyici, 4 gün sonra iki örnekleyici ve 6 gün sonra da son iki örnekleyici olmak üzere pasif örnekleyiciler farklı örnekleme periyotları sonrasında toplanmıştır. Pasif örnekleme çalışması süresince (6 gün boyunca) 12 saatlik periyotlarla eş zamanlı aktif örnekleme çalışması da kesintisiz olarak sürdürülmüştür. Daha sonra, aynı tarihlerde elde edilen pasif örnekleme ve aktif örnekleme sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 4 günlük örnekleme süresinin doğru sonuçlar elde etmek için yeterli olduğu görülmüş ve petrol istasyonu içerisinde ve çevresindeki toplam 38 noktada 4 günlük örnekleme çalışmaları yapılmıştır. Örnekleme çalışmaları 1–5 Aralık 2011 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme süresince, her bir noktaya bir adet örnekleyici yerleştirilirken, 6 örnekleme noktasına da pasif örnekleyiciler ile birlikte saha kör örnekleyicileri yerleştirilmiştir. Pasif örnekleyiciler petrol istasyonu, istasyon civarındaki yerleşim bölgesi ve trenyolu kenarı olmak üzere

farklı yerlerde yön tabelası, elektrik direği vb. noktalara yerleştirilmiştir.

Belirlenen UOB seviyelerinin petrol istasyonu ve çevresindeki noktasal dağılımlarının belirlenmesinde coğrafi bilgi sistemlerinden yararlanılmıştır. Harita üzerinde 64 tane 100 metre * 100 metre gritler oluşturulmuş ve örnekleyicilerin yerleştirilmesinin mümkün olacağı toplam 38 nokta seçilmiş, seçilen bu noktaların gritler içerisinde homojen olarak dağılmasına dikkat edilmiştir (Şekil 1). Her bir örnekleme noktasında ölçülen UOB derişim değerleri kullanılarak ArcGIS 10 programı ile kirlileti bileşenlerin noktasal dağılım haritaları hazırlanmıştır. UOB derişimlerinin örnekleme alanı içerisindeki interpolasyonu, “natural neighborhood” metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2. Çalışmada kullanılan örnekleyiciler

UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan ve Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Hava Kirliliği ekibi tarafından geliştirilen pasif örnekleyici, aktif karbon tutma ortamına sahip ve delrin malzemeden yapılmış “badge” şeklinde bir pasif örnekleyicidir (Şekil 2).

Pasif örnekleme sonuçlarını doğrulamak üzere gerçekleştirilen karşılaştırmalı aktif örnekleme çalışmalarında (UOB'lerin adsorplanması esasına dayalı D 3686–08 kodlu ASTM metodu, (ASTM, 2007a), 100 ve 50 mg olmak üzere 2 kısımdan oluşan SKC aktif karbon tüpleri kullanılmıştır. Aktif örnekleme çalışmaları, çekiş hızı ayarlanabilir ve programlanabilir özellikte SKC marka pompa kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan pompanın kalibrasyonu Bios Defender 510 model kalibratör ile yapılmıştır. Aktif örnekleme çalışmaları 100 mL dak⁻¹ debide gerçekleştirilmiştir.

2.3. Örneklerin ekstraksiyon ve analiz işlemleri

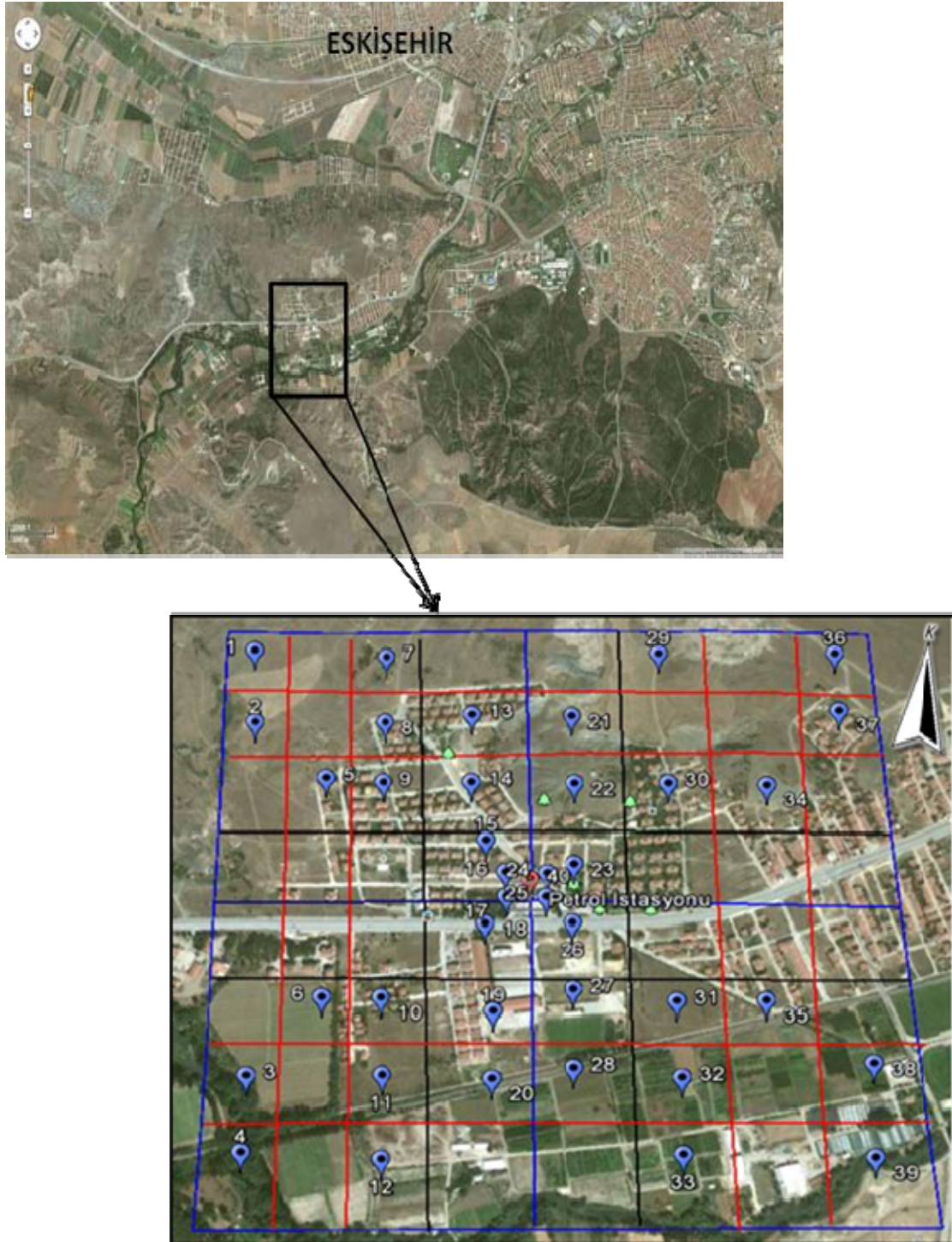
Ekstraksiyon. Çalışmada kullanılan pasif örnekleyici ve aktif örnekleme tüplerinde tutulan UOB'lerin analizleri karbondisülfür (CS₂) ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Aktif örnekleme tüpleri içerisinde yer alan aktif karbonda tutulan bileşenlerin analizlerinde ASTM D 3687–07 standart analiz yöntemi (ASTM, 2007b) kullanılmıştır.

Delrin pasif örnekleyiciler içerisindeki aktif karbon 1,5 mL CS₂ (ReagentPlus, redistilled, ≥ %99,9, low benzene, Sigma–Aldrich) ile ekstrakte edilmiştir. Aktif örnekleme tüpleri içerisindeki 50 ve 100 mg'lık kısımlar ayrı olarak 1 mL CS₂ ile ekstrakte edilmiş ve her iki kısım için de aynı işlemler uygulanmıştır. Delrin pasif örnekleyiciler ve aktif karbon tüpleri içerisindeki örneklerin ekstraksiyonlarında, UOB'lerin iyi bir şekilde desorbe olması için örnekler öncelikle mekanik çalkalayıcı ile 5 dakika süresince çalkalanmış, daha sonra da ultrasonik banyoda 30 dakika süresince ekstrakte edilmiştir. Ultrasonik banyo içerisine sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz kalıpları yerleştirilmiştir. Daha sonra tüpler, gaz kromatografi–kütle spektrometri (GC–MS) cihazı oto örnekleyici viallerine transfer edilmeden önce 20 dakika süreyle soğutmalı santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir.

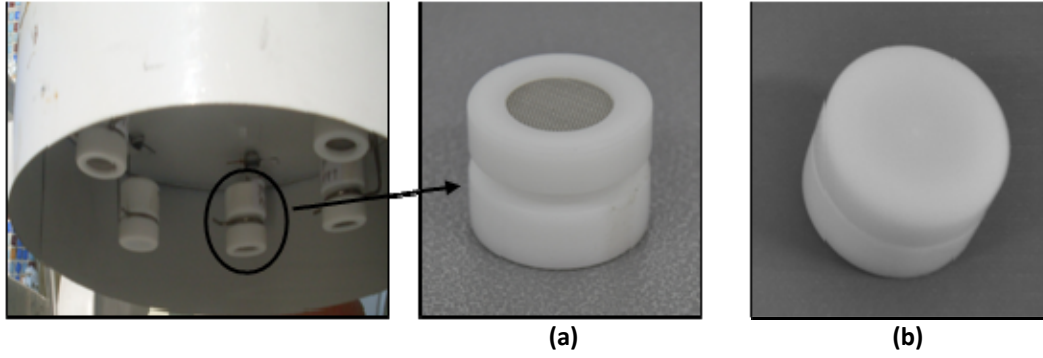
Analiz. Ekstraksiyon işlemleri sonrasında, tüm örneklerin analizleri gaz kromatografi–kütle spektrometrisi (GC–MS (Agilent 6890N GC–Agilent 5973 inert MS)) cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde DB 624 UOB kolonu kullanılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları, ozon öncül UOB’leri içeren “ChemService” marka sertifikalı 200 ppm derişimindeki kalibrasyon standardı kullanılarak yapılmıştır. Her bir UOB için 1–500 ppb aralığında 6 noktalı kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Analizlerin gerçekleştirildiği GC–MS cihazı işletim parametreleri Tablo 1’de verilmiştir.

2.4. Kalite kontrol

Pasif örnekleme çalışmalarından elde edilen veri setinin güvenilirliği açısından kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları önemli bir yere sahiptir. Bu kısımda, örnekleme sürecinde kullanılan örnekleycilerin kalite kontrollerinin ne şekilde yapıldığına dair bilgi verilecektir.



Şekil 1. Petrol istasyonunun konumu ve çevresinde seçilen örnekleme noktaları.



Şekil 2. Pasif örnekleme çalışmalarında kullanılan delrin pasif örnekleme. **(a)** Örnekleme esnasında kullanılan tel, kafesli kapak, **(b)** Örnekleme esnasında kullanılan kapalı kapak.

Tablo 1. GC-MS işletim parametreleri

GC kolonu	60 m * 250 µm * 1,40 µm nominal film kalınlığı, DB 624, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1,8 mL dak ⁻¹
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	250°C
Fırın sıcaklığı	35°C (5 dak), 10°C dak ⁻¹ ile 245°C'ye (1 dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi quadropol sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan delrin pasif örnekleme cihazları. Daha önce de belirtildiği üzere, UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan delrin pasif örnekleme cihazları yeni geliştirilmiş olup, saha validasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Söz konusu validasyon çalışmaları EN 13528-1 (2000) ve EN 13528-2 (2000) standartları kapsamında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme cihazının UOB geri kazanım oranları %80–110 arasında değişmektedir. Tüm bileşenler için “yüzde bağıl hata” olarak doğruluk değerleri EN 13528-2 (2000) standardında yer alan $\leq$ %30 değerine sahipken, BTEK’ler için yüzde bağıl hata değerleri $<$ %15 olarak bulunmuştur. Saha kör örneklerinden elde edilen değerlerin standart sapması alınarak 3 ile çarpılmış ve UOB’ler için pasif örnekleme dedeksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. UOB’ler için elde edilen 1 günlük örnekleme sonrası elde edilen metot dedeksiyon limit değerleri 0,01–0,24 µg m⁻³ arasında değişmektedir. Günlük örnekleme periyoduna ait tekrarlanabilirlik değerleri varyans katsayısı (CV) olarak %6,8–14,0 arasında değişirken, haftalık örnekleme periyoduna ait tekrarlanabilirlik değerleri ise %5,3–13,4 arasında elde edilmiştir. Elde edilen tüm tekrarlanabilirlik değerlerinin, pasif örnekleme cihazları için izin verilen değer olan %15’in altında olduğu görülmektedir. Pasif örnekleme cihazlarının örnekleme hızlarının belirlenmesi, örnekleme cihazlarının validasyonu kapsamında gerçekleştirilen en önemli çalışmalardan biridir. Örnekleme hızı, kirlenici bileşen toplama hızının (µg s⁻¹) referans metot ile elde edilen derişim değerine (µg m⁻³) oranı kullanılarak bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan pasif örnekleme cihazının her bir bileşen için deneysel örnekleme hızı, ASTM D 3686–08 standart örnekleme metoduna (ASTM, 2007a) göre gerçekleştirilen aktif örnekleme sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır.

Çalışma kapsamında belirlenen UOB’lere yönelik hesaplanan örnekleme hızları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışma kapsamında belirlenen UOB’ler için elde edilen ortalama örnekleme hızları (mL dak⁻¹)

UOB	Örnekleme hızı
2-metil heksan	9,59±2,84
sikloheksan	9,08±2,58
2,4-dimetil pentan	8,87±2,03
metil siklopentan	7,32±2,13
3-metil heksan	8,70±1,79
benzen	9,21±1,64
n-heptan	5,94±1,25
metil sikloheksan	7,28±1,31
2-metil heptan	7,95±1,59
3-metil heptan	7,43±2,38
toluen	9,26±1,58
n-oktan	7,19±1,72
etil benzen	9,06±1,96
m+p- ksilen	7,79±1,96
o-ksilen	7,90±2,61
p-etil toluen	7,20±1,10

SKC aktif örnekleme tüpleri. Aktif örnekleme çalışmalarında karşılaşılabilecek en önemli sorunlardan biri, örnekleme debisi, örnekleme süresi, ölçülen kirlenicilerin derişimleri gibi değişkenlere bağlı olarak, “breakthrough (kaçak)” olmasıdır. Herhangi bir breakthrough olup olmadığının test edilmesi için, aktif örnekleme tüplerindeki 100 mg’lık aktif karbonun yanı sıra, hemen arkasındaki 50 mg’lık aktif karbondaki adsorplanan UOB’ler de analiz edilmiştir. “Break-

through” testlerinde, her tüpteki 100 mg ve 50 mg’lık kısımlarda ölçülen UOB derişimleri ayrı ayrı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, herhangi bir breakthrough probleminin olmadığını, tüm UOB’ler için 50 mg’lık kısımlarda toplanan bileşen miktarlarının toplam tutulan miktarların %5’inden daha düşük olduğunu göstermiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Pasif örnekleyiciler için doğruluk testi çalışmaları (referans metot ile eş zamanlı örnekleme çalışmaları)

Çalışmada kullanılması planlanan pasif örnekleyicilerin, UOB seviyelerinin yüksek olduğu bir ortam olan petrol istasyonunda, referans metotla uyumunu görmek amacıyla, petrol istasyonu içerisinde bir noktada pasif örnekleyicilerle eş zamanlı olarak ASTM D 3686–08 standart örnekleme metoduna (ASTM, 2007a) göre aktif örnekleme çalışması yapılmıştır. Pasif örnekleyicilerin doğruluk değeri EN 13528–2 (2000) standardında öngörüldüğü üzere % bağıl hata olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3’de yer almaktadır.

Tablo 3. Çalışmada kullanılan pasif örnekleyiciler için farklı örnekleme periyotlarında elde edilen bağıl hata değerleri (%)

BTEK	2 Gün	4 Gün	6 Gün
benzen	26,49	20,76	19,62
toluen	22,38	23,63	9,78
etil benzen	27,32	19,82	16,95
m+p-ksilen	26,03	20,43	17,91
o- ksilen	21,22	22,85	10,19

Tablo 3’den de görüldüğü üzere, tüm bileşenler için % bağıl hata değerleri EN 13528–2 (2000) standardında yer alan %30 değerinden daha düşük elde edilmiştir ve örnekleme süresinin uzamasına bağlı olarak da bağıl hata değerlerinin düştüğü görülmüştür.

3.2. Petrol istasyonu ve çevresindeki atmosferik UOB derişimlerinin belirlenmesi ve noktasal dağılımlarının incelenmesi

Petrol istasyonu ve çevresindeki 38 noktada 4 gün süreyle atmosferik UOB derişimleri pasif örnekleme yöntemiyle belirlenmiştir. Ölçülen UOB’lere ait tanımlayıcı istatistikler Tablo 4’de yer almaktadır. Tüm bileşenler için frekans dağılım grafikleri incelendiğinde, her bir UOB için sola çarpık frekans dağılım grafikleri elde edilmiştir. Ayrıca, elde edilen standartlaştırılmış “skewness” ve “kurtosis” katsayılarının tüm UOB’ler için (–2)–(+2) aralığı dışında olduğu görülmüştür. İstatistiksel değerlendirmeler sonucu, tüm UOB’ler için elde edilen derişim değerlerinin normal dağılım göstermediği belirlenmiştir.

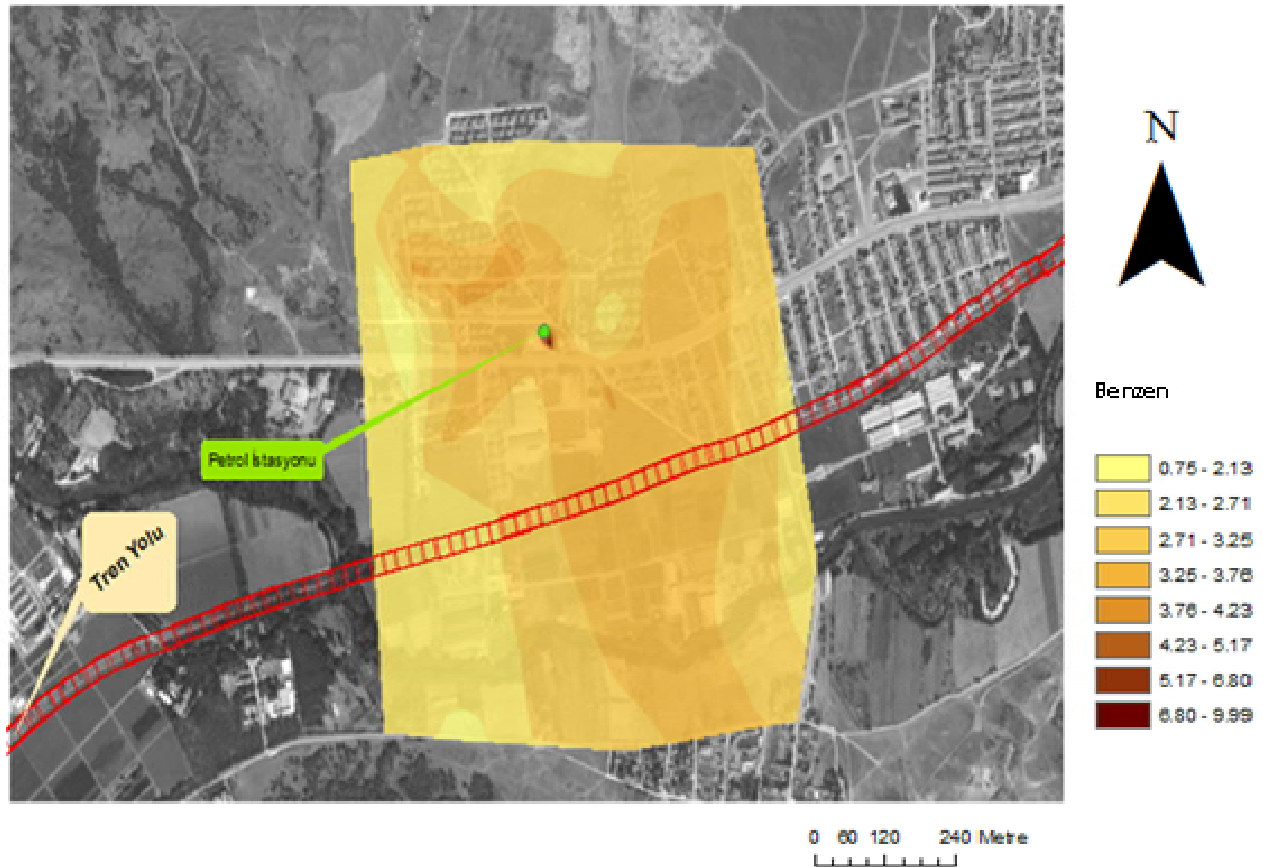
Maksimum benzen ve toluen derişim değerleri sırasıyla $8,77 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $19,01 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. En yüksek derişim değerleri, petrol istasyonu sınırları içerisindeki örnekleme noktalarından elde edilmiştir. Benzen ve toluen için elde edilen minimum derişim değerleri ise sırasıyla $0,62 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $1,67 \mu\text{g m}^{-3}$ ’tür. Siklo heksan ve p-etil toluen bileşikler 38 örnekleme noktasından sadece bir tanesinde gözlenmezken (rastlanma oranları %97), diğer UOB’ler tüm örnekleme noktalarında ölçülmüştür (rastlanma oranları %100). Tüm örnekleme noktalarından elde edilen ortalama toluen/benzen oranı 1,75 olarak bulunmuştur. Toluene/benzen oranının bilinmesi, trafik kaynaklı emisyonların bölgede etkili olup olmadığının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Söz konusu oranının ≥ 2 olması, trafik kaynaklı emisyonların ortam atmosferi üzerinde etkili olduğunun bir göstergesidir. Bu çalışma kapsamında toluene/benzen oranı < 2 olarak bulunmuştur, ancak değerin 2’ye yakın olması, örnekleme noktalarının büyük bir kısmında egzoz emisyonlarının etkili olabileceğini göstermektedir. Çalışma bölgesinde hem şehirlerarası bir anayol, hem de tren yolu bulunduğundan dolayı, her iki kaynağın da elde edilen toluene/benzen oranlarında etkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4. Petrol istasyonu ve çevresinde ölçülen her bir UOB için tanımlayıcı istatistikler ($\mu\text{g m}^{-3}$)

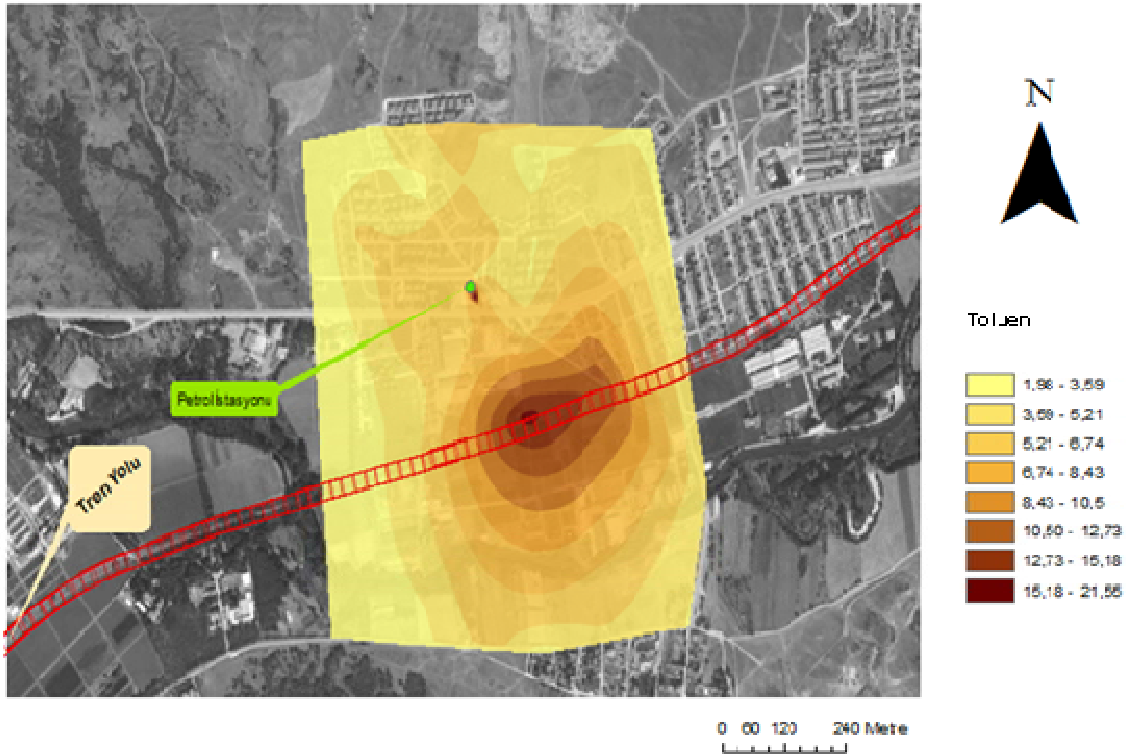
UOB	Geometrik Ortalama	Median	Minimum	Maksimum	Rastlanma Oranı (%)
2-metil heksan	0,05	0,03	0,0004	0,38	100
sikloheksan	0,30	0,53	0	2,43	97
2,4-dimetil pentan	0,11	0,12	0,01	0,72	100
metil siklopentan	0,07	0,08	0,01	0,52	100
3-metil heksan	0,14	0,15	0,03	0,81	100
benzen	2,74	2,93	0,62	8,77	100
n-heptan	0,24	0,18	0,02	14,99	100
metil sikloheksan	0,06	0,06	0,02	0,26	100
2-metil heptan	0,05	0,01	0,01	2,32	100
3-metil heptan	0,10	0,08	0,01	0,76	100
toluen	4,46	4,94	1,67	19,01	100
n-oktan	0,38	0,38	0,04	1,14	100
etil benzen	0,49	0,5	0,23	1,98	100
m+p- ksilen	0,53	0,57	0,14	2,55	100
o-ksilen	0,39	0,38	0,13	1,5	100
p-etil toluen	0,25	0,26	0	1,62	97



Şekil 3. Petrol istasyonu ve çevresindeki BTEK derişimleri ($\mu\text{g m}^{-3}$).



Şekil 4. Petrol istasyonu ve çevresindeki benzen derişimlerinin dağılımı ($\mu\text{g m}^{-3}$).



Şekil 5. Petrol istasyonu ve çevresindeki toluen derişimlerinin dağılımı ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Her bir örnekleme noktasından elde edilen ortalama BTEK derişim değerleri Şekil 3’de yer almaktadır. UOB’lerin örnekleme yapılan bölgede homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Bu durum, çalışma bölgesinde UOB’ler için farklı kaynakların bulunduğunu göstermektedir ve bölgedeki UOB seviyelerini etkileyebilecek en önemli kaynaklar trafik, tren yolu ve petrol istasyonu olarak sıralandırılabilir. Benzen için en yüksek derişim değerleri petrol istasyonunda elde edilmiştir. Benzen derişim değerlerinin dağılımına bakıldığında (Şekil 4), petrol istasyonu dışında benzen için önemli bir kaynak teşkil edebilecek başka bir nokta olmadığı görülmektedir. Bu durum ise söz konusu bileşen için en etkili kaynağın istasyondaki buharlaşmaların olduğuna işaret etmektedir. Ancak, örnekleme süresi boyunca ağırlıklı rüzgar yönünün kuzeybatı olması, rüzgarın esiş yönüne bağlı olarak istasyonun kuzey batısındaki noktalarda da yüksek benzen derişimlerinin gözlenmesine neden olmuştur.

Toluen için en yüksek derişim değerleri benzende olduğu gibi petrol istasyonu içerisinde ölçülmüştür (Şekil 5). Petrol istasyonu haricinde, tren yolu yanında bulunan iki noktada da yüksek toluen değerleri gözlenmiştir (Şekil 5). Bu durum, gün içerisinde geçen trenlerin ve bu zaman süresince bekleme yapan araçların egzoz emisyonları ile ilişkilendirilebilir. Söz konusu noktalardan uzaklaşıldıkça, mesafeyle orantılı olarak toluen seviyeleri de düşüş göstermiştir (Şekil 5). Benzen haricindeki diğer BTEK bileşen seviyelerinin de toluenle aynı dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, özellikle petrol istasyonu ve çevresinde benzen ve toluen başta olmak üzere

UOB’lerin önemli bir kirlenici kaynağı olduğunu göstermektedir.

4. Sonuç ve Değerlendirme

Bu çalışmada, petrol istasyonu ve yakın çevresinde özellikle benzen ve toluen derişimleri başta olmak üzere UOB’lerin önemli bir kirlenici kaynağı olduğu görülmüştür. Petrol istasyonunda UOB derişimleri en yüksek değerlere sahipken, istasyondan uzaklaşıldıkça derişimler azalmaktadır. Benzen için özellikle petrol istasyonunda tank doluları ve araçlara yakıt doluları esnasında gerçekleşen buharlaşmaların, toluen için ise araç ve trenlerden kaynaklanan egzoz emisyonlarının önemli bir kaynak teşkil ettiği görülmüştür. Tren geçidine yakın noktalara yerleştirilen örnekleycilerden elde edilen sonuçlar, toluen derişimlerinin petrol istasyonundan salınan derişimlerden çok daha fazla olduğunu göstermiştir.

Çalışmada elde edilen yüksek UOB derişim değerleri göz önüne alındığında ve sonuçlar değerlendirildiğinde insan sağlığını riske atmamak adına sunulabilecek önlemler; petrol istasyonlarının şehir dışındaki bölgelerde kurulması, çevresine yerleşim yeri kurulmasının yasaklanması, petrol istasyonlarında çalışanların maske takmalarının zorunlu hale getirilmesi, tank ve araç dolumu esnasında UOB’lerin buharlaşmasından dolayı oluşabilecek kaçakları engelleyecek pompalama sistemlerinin kurulması şeklinde özetlenebilir. Petrol istasyonlarındaki UOB emisyon kaçaklarının önlenmesine yönelik olarak kullanılacak yöntemlerin başında “buhar döngü sistemi” gelmektedir (De Nevers, 1995). Bu sistemlerde, istasyonlardaki yakıt depolama tankları hem yer işgalini önlemek hem de sızıntı veya dökülmeler sonucu oluşabilecek yangın tehlikesini azaltmak için yer altına inşa edil-

mektedir. Buhar döngü sistemlerinde, yer altında bulunan ve doldurulan tankta oluşan buhar, tekrar boşaltılan yakıt tankına döndürülmektedir. Buhar döndürme hattı, aşırı basınç veya vakumu önlemek amacıyla tank dolum sürecince açık tutulmaktadır. Bu şekilde, tank dolum sırasında oluşan UOB buharının %95 oranında geri kazanımı sağlanmaktadır. Söz konusu sisteme ilave olarak, yakıt tankından araçlara yakıt aktarımında da buhar döngüsü sağlanmaktadır. Bu sistemde ise, araç deposunda oluşan buhar, dolum sırasında oluşan pozitif basınçla tekrar yakıt dolum tankına döndürülmektedir. Bu şekilde, açığa çıkan toplam UOB emisyonlarında sadece dolum tankındaki UOB buharının geri döndürülmesine oranla yaklaşık %90'lık bir düşüş sağlandığı belirlenmiştir (De Nevers, 1995).

Teşekkür

Bu çalışmada UOB'lerin örneklenmesi amacıyla kullanılan delrin pasif örnekleyiciler Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenen 080235 no'lu "Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Ölçümünde Kullanılan Pasif Örnekleyicilerin Saha ve Laboratuvar Koşullarında Validasyonu" başlıklı Genel Amaçlı Proje kapsamında geliştirilmiş ve validasyonu yapılmıştır. Yazarlar saha çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Akif Arı'ya ve Y. Lisans öğrencisi Nesimi Akyol'a teşekkür ederler.

Kaynaklar

- ASTM (American Society for Testing Materials), 2007a. ASTM D 3686—08 Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method), Annual Books of ASTM Standards.
- ASTM (American Society for Testing Materials), 2007b. ASTM D 3687—07 Standard Practice for Analysis of Organic Compound Vapors Collected by the Activated Charcoal Tube Adsorption Method, Annual Books of ASTM Standards.
- Civan, M., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Sofuoğlu, S., Bayram, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., Kuntasal, Ö., Bozlaker, A., Pekey, H., Andiç, Ö., Yurdakul, S., Tuncel, G., 2008. Aliğa bölgesindeki inorganik ve uçucu organik bileşiklerin pasif örnekleme metoduyla belirlenmesi. *Hava Kirliliği ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu—2008 Bildiriler Kitabı*, 22—25 Ekim 2008, Hatay, 178—193.
- Correa, S.M., Arbilla, G., Marques, M.R.C., Oliveira, K.M.P.G., 2012. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere. *Atmospheric Pollution Research* 3, 163—169.
- De Nevers, N., 1995. *Air Pollution Control Engineering*, McGraw-Hill, Inc., New York, 288-290.
- EN 13528—1, 2000. Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods—Part 1: general requirements.
- EN 13528—2, 2000. Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods. Part 2: specific requirements and test methods.
- Geng, F., Tie, X., Xu, J., Zhou, G., Peng, L., Gao, W., Tang, X., Zhao, C., 2008. Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 42, 6873—6883.
- Karakitsios, S.P., Delis, V.K., Kassomenos, P.A., Pilidis, G.A., 2007. Contribution to ambient benzene concentrations in the vicinity of petrol stations: Estimation of the associated health risk. *Atmospheric Environment* 41, 1889—1902.
- Lerner, J.E.C., Sanchez, E.Y., Sambeth, J.E., Porta, A.A., 2012. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmospheric Environment* 55, 440—447.
- Lincoln, R., Boxshall, G., Clark, P., 1998. *VOC, in A Dictionary of Ecology, Evolution and Systematics*, Cambridge University Press, Cambridge, 314.
- Majumdar, D., Dutta, C., Mukherjee, A.K., Sen, S., 2008. Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk. *Transportation Research Part D* 13, 524—530.
- 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.
- Ott, M., Townsend, J., Fishbeck, W., Langner, R. 1978. Mortality Among Workers Occupationally Exposed to benzene. *Archives of Environmental Health* 33, 3—10.
- Parra, M.A., Elustondo, D., Bermejo, R., Santamaría, J.M., 2008. Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment* 42, 6647—6654.
- 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.
- Steinemann, A., 2008. Fragranced consumer products and undisclosed ingredients. *Environmental Impact Assessment Review* 29, 32—38.
- Terres, I.M., Minarro, M.D., Ferradas, E.G., Caracena, A.B., Rico, J.B., 2010. Assessing the impact of petrol stations on their immediate surroundings. *Journal of Environmental Management* 91, 2754—2762.
- Wu, X.M., Fan, Z.T., Zhu, X., Jung, K.H., Ohman-Strickland, P., Weisel, C.P., Liyosel, P.J., Liy, P.J., 2012. Exposures to volatile organic compounds (VOCs) and associated health risks of socio-economically disadvantaged population in a "hot spot" in Camden, New Jersey. *Atmospheric Environment* 57, 72—79.



Research Article

Determination of Ambient Air Concentrations of Volatile Organic Compounds (VOC) in the vicinity of a Petrol Station in Eskişehir

Erman DOLMACI, Ozlem OZDEN, Tuncay DOGEROGLU, Eftade O.GAGA ✉

Anadolu University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Iki Eylul Campus, 26555, Eskişehir

Received: December 24, 2012; Accepted: January 30, 2013

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are an important class of air pollutants which take place in atmospheric photochemical reactions. People may be exposed to high levels of these pollutants during the fueling in the the gas stations. The main purpose of this study is determination of atmospheric VOC concentrations by four-day passive sampling at 38 points in and around a gas station in Eskişehir and investigation of spatial distribution of the VOCs. Quality control studies were carried out before field sampling campaign to test the accuracy of the passive samplers which were developed in our laboratories. Maximum benzene and toluene concentrations were found as $8.77 \mu\text{g m}^{-3}$ and $19.01 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Cyclohexane and p-ethyltoluene compounds were not detected at only one sampling point while the other compounds were determined at all points. Minimum benzene and toluene concentrations were measured as $0.62 \mu\text{g m}^{-3}$ and $1.67 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Average of toluene/benzene ratio obtained from all sampling points was 1.75. The highest BTEX concentrations were measured in the gas station and at points very close to the station. As a result, people working in the gas stations and those who live close by are exposed to high VOC concentrations.

Keywords: Petrol Station, Volatile Organic Compounds, Passive Sampling, Concentration

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.