

**KÜTAHYA BÖLGESİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ALANSAL
DAĞILIMLARININ VE KAYNAKLARININ PASİF ÖRNEKLEME METODU
İLE BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Gülzade KÜÇÜKAÇIL

Eskişehir, 2016

**KÜTAHYA BÖLGESİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ALANSAL
DAĞILIMLARININ VE KAYNAKLARININ PASİF ÖRNEKLEME METODU
İLE BELİRLENMESİ**

GÜLZADE KÜÇÜKAÇIL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Eftade Emine Gaga

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran, 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca Kabul edilen 1505F418 no'lu yüksek lisans projesi, 1306F272 numaralı BAP ve 112Y305 no'lu TÜBİTAK projeleri tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülzade Küçükaçıl'ın "Kentsel Atmosferde Uçucu Organik Bileşiklerin Alansal Ve Mevsimsel Dağılımlarının Pasif Örnekleme Metodu İle Belirlenmesi ve Risk Değerlendirmesi" başlıklı tezi 13/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Eftade Emine Gaga	
Üye	: Prof. Dr. Tuncay Döğeroğlu	
Üye	: Prof. Dr. Gürdal Tuncel	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa Odabaşı	
Üye	: Prof. Dr. Duran Karakaş	

Enstitü Müdürü

ÖZET

KÜTAHYA BÖLGESİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ALANSAL DAĞILIMLARININ VE KAYNAKLARININ PASİF ÖRNEKLEME METODU İLE BELİRLENMESİ

Gülzade KÜÇÜKAÇIL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2016

Danışman: Doç. Dr. Eftade Emine GAGA

Kütahya’da Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) alansal, mevsimsel dağılımlarını ve olası kaynaklarını belirlemek amacıyla pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. UOB örnekleri, kış ve yaz olmak üzere iki ayrı mevsimde iki haftalık örnekleme süresince toplanmıştır. Ayrıca aynı çalışma bölgesinde yer alan iki istasyonda günlük olarak kuvars filtre üzerine toplanan partikül madde örneklerinin oksitatif potansiyel oluşturma kapasitelerini belirleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. UOB örneklerinin analizleri Termal Desorpsiyon (TD) - Gaz Kromatografi (GC) - Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID) sistemi kullanılarak, toplanan partikül maddenin oksitatif potansiyel oluşturma kapasitelerinin belirlenmesi analizleri ise Elektro Spin Rezonans ESR sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

İki mevsimde ölçülen UOB derişimlerinin alansal ve mevsimsel dağılımları, Coğrafi Bilgi Sistemi yardımıyla kirlilik haritaları oluşturularak görselleştirilmiştir. Genel olarak, kış mevsimindeki toplam UOB derişimleri yaz dönemindeki değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Kirleticilerin alansal dağılımları değerlendirildiğinde, termik santral yakınlarında, Kütahya şehir merkezinde ve trafik yoğunluğu olan bölgelerde daha yüksek seviyelerde UOB derişimleri ölçülmüştür. UOB verileri ve bölgede ölçülen NO₂ ve SO₂ verileri kullanılarak Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) kaynak ayrıştırma yöntemi ile bölgede bulunan temel kaynaklar; dizel yakıtlar, trafik, çözücü buharlaşması/endüstriyel faaliyetler ve termik santrallerinin ağırlıklı etkilerinin görüldüğü kömür yanması kaynakları olarak belirlenmiştir.

Sağlıkla ilgili gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında benzen derişimlerine yaşam boyu maruz kalınması sonucu oluşabilecek tahmini karsinojenik risk değerleri her bir örnekleme noktası için tahmin edilmiştir. Her iki mevsim için de, örnekleme noktalarının % 80’inde hesaplanan risk değerlerinin, EPA tarafından kabul edilebilir risk seviyesi olarak belirtilen 1×10^{-6} değerini aştığı görülmüştür. Diğer taraftan, kentsel istasyonda toplanan PM_{2.5} örneklerinin OH radikali oluşturma potansiyelleri genel olarak kırsal istasyondaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). PM örneklerinin reaktif oksijen türleri oluşturma kapasiteleri mevsimsel olarak değerlendirilmiş ve kentsel istasyon yaz dönemi medyan değerinin, kırsal istasyon yaz dönemi medyan değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir ($p < 0.05$).

Anahtar Sözcükler: Uçucu Organik Bileşikler, Pasif Örnekleme, Karsinojenik Risk, Oksitatif potansiyel oluşturma kapasitesi, Pozitif Matris Faktörizasyon

ABSTRACT

DETERMINATION OF SPATIAL DISTRIBUTIONS AND SOURCES OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY PASSIVE SAMPLING METHODOLOGY IN KUTAHYA REGION

Gülzade KÜÇÜKAÇIL

Department of Environmental Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, June, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Eftade Emine GAGA

Passive sampling studies were carried out to determine spatial, seasonal distribution of Volatile Organic Compounds (VOC) and their possible sources in Kutahya province. Two-week VOC samples were collected during winter and summer period. In addition, to determine the oxidative potential generation capacity of particulate matter samples collected daily on quartz filters, studies were done in the same study area. Analysis of VOC samples were carried out by using Thermal Desorption-Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (FID) and analysis of PM samples to determine oxidative potential generation capacity were carried out using by Electro Spin Resonance (ESR) system.

Spatial and seasonal distributions of VOCs were visualized by creating pollutant maps by using Geographic Information System. In general, total VOC concentrations were higher in winter than the summer values. Evaluation of the spatial distribution of the pollutants showed that the levels were higher near the thermal power plant, in areas with the traffic density, and at Kutahya city center. VOC and NO₂, SO₂ data, which were measured in the same region, were used in Positive Matrix Factorization (PMF) to define sources in the region that showed the relative effects of diesel fuel, traffic, solvent evaporation / industrial activities and the burning of coal .

Within health-related studies, carcinogenic risk values as a result of lifelong exposure to benzene for each sampling point were estimated. For both seasons, the calculated risk values for 80% of the sampling locations were found to exceed the EPA acceptable risk level of 1×10^{-6} . On the other hand, OH radical formation potentials of urban PM_{2.5} samples were found to be significantly higher than those of rural samples ($p < 0.05$). Seasonal variations of the ROS generation capacities of PM samples were also investigated. The median value of ROS generation capacities of summer urban PM samples was found to be higher than the median value of the rural PM samples ($p < 0.05$)

Keywords: Volatile Organic Compounds, Passive Sampling, Carcinogenic risk, Oxidative potential generation capacity, Positive Matrix Factorization

TEŞEKKÜR

Hazırlamış olduğum tez çalışmasını yöneten, çalışma süresince her zaman yanımda olan ve bana çok şey kazandıran danışmanım Sn. Doç. Dr. Eftade GAGA'ya,

Tez savunma jürimde yer alan, tecrübe ve bilgileri ile bana yol gösteren değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Gürdal TUNCEL , Sn. Prof. Dr. Mustafa Odabaşı'na, Sn. Prof. Dr. Duran Karakaş'a,

Çalışmaya başlamama beni teşvik eden ve her açıdan desteklerini sunan Sn. Yard. Doç.Dr. Özlem ÖZDEN ÜZMEZ'e, beni her zaman motive eden Sn. Yard. Doç. Dr. Hicran ALTUĞ'a,

Tezimdeki haritalama çalışmalarında ve tez çalışmamdaki özverili katkılarından dolayı Sn. Yard. Doç.Dr. Ozan Devrim YAY'a,

Analizlerim esnasında yardımlarını sunan Sn. Araş. Gör. Akif ARI'ya, gerçekleştirdiğim UOB deneylerinde öğrendiklerini bana sunan Nesimi AKYOL'a ve Almanya'daki çalışmalarım esnasında bana çalışmalarımda destek sunan Sn. Bryan HELLACK'a,

Anadolu Üniversitesi Hava Kalitesi ve Araştırma Çalışmaları grubunda yer alan ve bana her konuda yardımlarına esirgemeyen, Emre CAN, Narin POLAT, Halil İbrahim HACIOĞLU, Mohammed OTTOMAN'a, Elif YILMAZ'a, Simona MOLDOVAN'a,

Tez aşaması süresince, yaşadığım zorluklarda desteğini esirgemeyen ve jürimde yer alan Sn. Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na, yine bu süreçte yanımda olarak bana destek olan Pelin ERTÜRK'e,

Tez aşamasında, her türlü yardım ve desteğini sunan annem, babam, kardeşlerime ve nişanlım Barış ARTUN'a,

Daha ismini saymadığım tüm arkadaş ve hocalarıma her şey için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam süresince 112Y305 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında burs desteğinden yararlandığım TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen 1306F272 numaralı "Kütahya Hava Kalitesinin ve Partikül Madde Genotoksitesinin Araştırılması" isimli araştırma projesi, aynı fondan desteklenen 1505F418 numaralı "Kentsel Atmosferde Uçucu

Organik Bileşiklerin Alansal ve Mevsimsel Dağılımlarının Pasif Örnekleme Metodu ile Belirlenmesi ve Risk Değerlendirmesi” başlıklı yüksek lisans projesi ve TÜBİTAK 112Y305 numaralı “Kütahya’da Hava Kalitesi Belirleme Çalışmaları: Kaynakların Tespiti, Ölçümler ve Sağlık Riski Analizi” isimli araştırma projesi destekli bu tez çalışması, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Gülzade KÜÇÜKAÇIL

HAZİRAN 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

13.05.2016

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmanın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tesbit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Gülzade Küçükaçıl

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR.....	3
2.1. Uçucu Organik Bileşikler (UOB'ler).....	3
2.1.1 UOB'lerin kaynakları.....	4
2.1.2. UOB'lerin etkileri	7
2.1.2.1. <i>Sağlık etkileri</i>	7
2.1.2.2. <i>UOB'lerin çevresel etkileri</i>	8
2.2. UOB'lerin Örnekleme Yöntemleri.....	9
2.2.1. Pasif örnekleme yöntemi	11
2.3. UOB'lerin Özenleştirme ve Analiz Yöntemleri.....	12
2.3.1. Özenleştirme yöntemleri.....	12

2.3.2. UOB'lerin analiz yöntemleri	13
2.3.2.1. <i>Gaz kromatografisi (GK)</i>	13
2.4. Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF)	17
2.5. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	26
3.1. Çalışma Alanı.....	26
3.2. Örnekleme Stratejisi.....	31
3.3. Pasif Örnekleme Kampanyaları	34
3.4. Örneklerin Analizi (TD-GK-FID).....	37
3.5. Kalite Kontrolü ve Güvenilirlik Çalışmaları.....	43
3.5.1. Tekrarlanabilirlik	43
3.5.2. Metot dedeksiyon limit belirleme çalışması	43
3.5.3. Örnek/kör oranları.....	43
3.5.4. Kalibrasyon kontrolü	47
3.5.5. Analitik ölçümlerdeki belirsizliğin hesaplaması.....	47
3.6. Sağlık Riski Belirleme Çalışmaları.....	52
3.7. Partikül Maddenin Radikal Oluşturma Potansiyellerinin Belirlenmesi	54
3.7.1. Örneklerin hazırlanması ve analizleri	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1. UOB'lerle ilgili Değerlendirmeler	58
4.1.1. UOB verilerinin istatistiksel değerlendirilmesi.....	58
4.1.2. Toplam UOB sonuçlarının noktasal olarak değerlendirilmesi.....	68
4.1.3. Alansal ve mevsimsel değişimler.....	70
4.1.4. UOB derişimlerinin mevsimsel (Kış/Yaz) oranları.....	77
4.1.5. Toluen/Benzen (T/B) oranları.....	79

4.1.6. Benzen için solunabilir kanser risklerinin belirlenmesi	82
4.2. PMF Model Sonuçları	88
4.3. Partikül Maddenin ROT Oluşturma Potansiyeli İle İlgili Değerlendirmeler	108
4.3.1. Verilerin istatistiksel değerlendirmesi	108
4.3.2. Verilerin zamansal analizi	108
4.3.3. ROT oluşturma potansiyellerinin partikül madde kimyasal kompozisyonu ile ilişkisi	111
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	112
KAYNAKÇA	115
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Atmosferdeki UOB'lerin örneklenmesinde yaygın olarak kullanılan sorbentlerin karakteristikleri	10
Çizelge 2.2. Farklı kolon tiplerinin özellikleri	15
Çizelge 2.3. GK ve GK-KS Uygulamaları	16
Çizelge 2.4. Ulusal ve uluslararası literatürde UOB'lerin pasif ve aktif örneklenmesine yönelik gerçekleştirilen örnek çalışmalar	22
Çizelge 3.1. Kütahya iline ait genel bilgiler	26
Çizelge 3.2. Kütahya ilinde farklı kirletici kaynaklardan salınan yıllık emisyon miktarları	27
Çizelge 3.3. Kütahya merkezi ve il sınırları içerisinde bulunan ilçelerdeki endüstriyel faaliyet gösteren tesisler.....	28
Çizelge 3.4. Trafikten kaynaklanan yıllık emisyon miktarları (ton/yıl)	31
Çizelge 3.5. Çalışma alanında yer alan endüstriyel faaliyetlere yönelik açıklamalar	32
Çizelge 3.6. Kış ve yaz dönemine ait örnekleme bilgileri özeti	36
Çizelge 3.7. GK-TD-FID cihazının işletim özellikleri	38
Çizelge 3.8. GK-TD-FID sisteminde UOB'lerin analiz edildiği kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları	39
Çizelge 3.9. Çalışmada kullanılan pasif örnekleme tüplerine ait teorik örnekleme hızlarının deneysel örnekleme hızları ile karşılaştırılması	43
Çizelge 3.10. Kış ve yaz dönemi örneklemesine ait örnek/kör örnek değerleri	45
Çizelge 3.11. Pasif örnekleme dönemi sırasında elde edilen meteorolojik veriler.....	53
Çizelge 3.12. Örnekleme kampanyası özellikleri	56
Çizelge 4.1. Kış (N:101, $\mu\text{g m}^{-3}$) ve yaz (N:104, $\mu\text{g m}^{-3}$) döneminde ölçülen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler.....	59

Çizelge 4.2. Kış ve yaz dönemine ait örnekleme nokta özelliklerinin istatistiksel değerleri ($\mu\text{g m}^{-3}$)	62
Çizelge 4.3. UOB değerlerinin diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g m}^{-3}$).....	67
Çizelge 4.4. Kış ve yaz dönemine ait T/B oranları.....	80
Çizelge 4.5. Kırsal ve kentsel istasyonda ölçülen ROT oluşturma kapasitesi verilerinin istatistiksel gösterimi	108
Çizelge 4.6. Kırsal istasyonda ölçülen ROT oluşturma kapasitesi verilerinin istatistiksel gösterimi	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. UOB'lerin atmosferdeki dönüşümleri	3
Şekil 2.2. Dünyadaki UOB emisyonları (Gg/yıl) ile ilişkili faaliyetlerin gruplandırılması	5
Şekil 2.3. Sorbent tüpünün şematik gösterimi	9
Şekil 2.4. GK'nin şematik gösterimi	13
Şekil 2.5. Dolgulu ve kapiler kolonların gösterimi.....	14
Şekil 2.6. FID'nin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.1. Çalışmanın gerçekleştirildiği Kütahya il ve ilçe sınırlarının gösterimi	26
Şekil 3.2. Çalışma alanındaki örnekleme noktaları ve bölgede bulunan endüstriyel faaliyetler	32
Şekil 3.3. Çalışma alanı grupları.....	34
Şekil 3.4. TC-20 şartlandırıcı cihazı	35
Şekil 3.5. Tenax tüpünün nasıl takıldığını gösteren fotoğraf.....	36
Şekil 3.6. UOB analizlerinde kullanılan TD-GK-FID sistemi.....	38
Şekil 3.7. p-etil toluen için örnek kalibrasyon grafiği	40
Şekil 3.8. İç kalite kontrol çalışması örneği (toluen için).....	47
Şekil 3.9. Belirsizlik hesabında kullanılan balık kılıcı diagramı	48
Şekil 3.10. Toluene bileşiğine ait farklı iki tarihteki kalibrasyonlarındaki analitik sinyalin değişimi.....	50
Şekil 3.11. Her bir bileşik için toplam belirsizliğe etki eden her bir parametrenin katkısı	52
Şekil 3.12. Kış (a) ve yaz (b) örnekleme dönemlerine ait rüzgar gülleri.....	53
Şekil 3.13. OH radikalının oluşumu	55
Şekil 3.14. Kuvars filtreler.....	57
Şekil 3.15. Örneğin vialde yerleştirilmiş hali	57

Şekil 3.16. İnkübasyon cihazı.....	57
Şekil 3.17. Örneğin vial e aktarılması	57
Şekil 3.18. ESR sistemi	57
Şekil 4.1. Kış dönemi (a) ve yaz dönemi (b) için BTEK'ler için ortalama değerlerinin kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarındaki değişimleri.....	65
Şekil 4.2. Kış dönemi ve yaz dönemi için toplam UOB için ortalama değerlerinin kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarındaki değişimleri.....	65
Şekil 4.3. Toplam Σ UOB45 noktasal bazda dağılımları.....	69
Şekil 4.4. Benzen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları ...	72
Şekil 4.5. Toluen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları ...	73
Şekil 4.6. Etilbenzen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları	74
Şekil 4.7. m+p ksilen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları	75
Şekil 4.8. o-ksilen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları ..	76
Şekil 4.9. Kış ve yaz döneminde ölçülen UOB'lerin derişim oranları	78
Şekil 4.10. Kış döneminde örnekleme döneminde belirlenen solunabilir kanser risk değerleri	84
Şekil 4.11. Yaz döneminde örnekleme döneminde belirlenen solunabilir kanser risk değerleri	85
Şekil 4.12. Kış (a) ve yaz (b) dönemlerindeki solunabilir kanser risk haritaları	87
Şekil 4.13. Kış dönemine ait PMF sonuçları (faktör yükleri ve açıklanan varyans)(a-1)	97
Şekil 4.14. Kış dönemine ait örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları.....	98
Şekil 4.15. Yaz dönemine ait PMF sonuçları (faktör yükleri ve açıklanan varyans)(a-1) .	105
Şekil 4.16. Yaz dönemine ait örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları.....	106

Şekil 4.17. Kış döneminde (a) ve yaz döneminde (b) belirlenen faktörlerin yüzde katkısı	107
Şekil 4.18. Kırsal istasyonla ait ROT oluşturma kapasitelerinin mevsimsel ve yıllık değişimleri	109
Şekil 4.19. Kentsel istasyonla ait ROT oluşturma kapasitelerinin mevsimsel ve yıllık değişimleri	110
Şekil 4.20. ROT oluşturma kapasitesinin yıllık ve mevsimsel değişimleri	110

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat Derece
APCA	:Absolute Principle Component Analysis
BTEK	:Benzen Toluen Etilbenzen Ksilen
CARB	:Karbonil Bileşikleri
CBS	:Coğrafi Bilgi Sistemi
cm	:Santimetre
CMB	: Kimyasal Kütle Dengesi
CO	:Karbon Monoksit
CV	:Varyans katsayısı
DMPO	:5,5-dimethylpyrroline-N-oxide
ECD	:Elektron yakalama dedektörü
EPA	:Çevre Koruma Ajansı
ESR	:Elektron Spin Rezonans
FID	:Alev İyonlaştırıcı Dedektör
FPD	:Alev Fotometrik Dedektörü
Gg	:Gigagram
GK	:Gaz kromatografisi
GIS	:Coğrafi Bilgi Sistemi

HAPs	:Tehlikeli Hava Kirleticileri
HKDYY	:Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
IRIS	:Entegre Risk Bilgi Sistemi
IUR	:Solunabilir Birim Risk
IUTA	:Enerji ve Çevre Teknoloji Enstitüsü
MW	:Megawatt
MS	:Kütle Dedektörü
mm	:milimetre
µg	:mikrogram
ng	:nanogram
NOx	:Azot Oksitler
PAH	:Poliaromatik Hidrokarbon
PAN	:Peroksi Asetil Nitrat
PID	:Fotoiyonlaşma Dedektörü
PM	:Partikül Madde
PMF	:Pozitif Matriks Faktörizasyon
ppb	: Milyarda bir
ppt	: Trilyonda bir
ROT	:Reaktif Oksijen Türleri
Sn	:saniye

SOA	: İkincil organik aerosol
SO₂	:Kükürt Dioksit
TCD	: Termal ısı iletkenlik dedektörü
TD	:Termal Desober
Tg	:Teragram
UOB	: Uçucu Organik Bileşikler
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü

1.GİRİŞ

UOB'ler, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (HKDYY, 2008) ölçülmesi gerektiği belirtilen hava kirletici bileşikler arasında yer almaktadır. UOB'lerin insan sağlığı üzerinde toksik ve kanser yapıcı etkileri bulunmaktadır. Ayrıca, bu bileşikler atmosferde güneş ışığı varlığında NO_x bileşikleriyle reaksiyona girerek ozon ve peroksi asetil nitrat (PAN) gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumuna neden olduklarından dolayı, tehlikeli hava kirleticiler listesinde değerlendirilmektedir.

Ülkemizde, bazı yükseköğretim kurumlarındaki araştırmacılar tarafından UOB ölçümlerine yönelik gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar dışında, ulusal hava kalitesi ölçüm ağı kapsamında UOB'lere yönelik ölçümler gerçekleştirilmemektedir. Bu nedenle, söz konusu eksikliği kapatabilmek üzere kolay uygulanabilir ve güvenilir yöntemlerin seçilmesi ve bu yöntemlerin ülkemizde yaygın olarak kullanılabilir hale getirilmesi oldukça önemlidir. Pasif örnekleyicilerin basit, kolay taşınabilir olmalarının yanı sıra, elektrik gücüne ihtiyaç duyulmaksızın eş zamanlı olarak birden fazla noktada örnekleme imkanı sağlamaları bölgesel ölçekli hava kalitesi ölçümlerinde diğer örnekleme yöntemlerine oranla bu örnekleyicileri avantajlı hale getirmektedir.

ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA), Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS) programı kapsamında çevresel kirleticilerin insan sağlığına olan etkilerini değerlendirmektedir. EPA-IRIS veri tabanında birçok UOB için birim risk faktörü belirlenmiştir. Proje kapsamında ölçülen UOB'lerden sadece benzen için birim risk faktörü bulunduğundan benzen derişimleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Birim risk faktörleri ve dış ortam benzen derişimleri kullanılarak solunuma bağlı kanser riskinin hesaplanması mümkündür. Literatürde UOB'lerin risk analizi ile ilgili pek çok çalışma mevcutken, ülkemizde bu tür çalışmalar sınırlıdır (Civan vd., 2015; Dumanoglu vd., 2014; Durmuşoglu vd., 2010; Scheepers vd., 2010; Sofuoğlu vd., 2011).

Ulusal ve uluslararası literatür incelendiğinde, sağlık riskinin büyük bir kent ölçeğindeki dağılımının belirlenmesine yönelik bir çalışmanın bugüne kadar gerçekleştirilmediği görülmektedir. Genellikle sağlık riski çalışmaları tek bir istasyonda yapılan ölçümlere veya iç ortam ölçümlerine dayandırılmaktadır. Bu çalışmada, örnekleme noktalarında elde edilen derişimler kullanılarak, ölçüm yapılan her iki mevsim için de ayrı ayrı risk değerleri hesaplanmıştır.

Kütahya, Türkiye'de hava kirliliği probleminin oldukça fazla yaşandığı iller arasında yer almaktadır. Yaşanan hava kirliliği insan sağlığı ve çevre açısından büyük

tehdit oluşturabilmektedir. Şu ana kadar, Kütahya'da hava kalitesinin değerlendirilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışma gerçekleştirilmiş olup, yapılan çalışmalarda sadece merkez ilçe ile sınırlı kalmıştır. Kütahya'da yer alan termik santrallerin ilin hava kalitesini olumsuz yönde etkilemesi de söz konusu olabilmektedir. Bunun için de, tüm il sınırlarını kapsayacak şekilde geniş kapsamlı örnekleme çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, Tenax®TA pasif örnekleme tüpleri ile 108 adet örnekleme noktasında yaz ve kış pasif örnekleme çalışmaları eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiş ve TD-GK-FID analiz yöntemiyle 45 farklı UOB'nin derişim değerleri belirlenmiştir. Bu çalışmadaki amaçlar aşağıda özetlenmiştir.

- UOB'lerin alansal ve mevsimsel dağılımını incelemek,
- Bölge hava kalitesine katkısı olan kirletici kaynaklarını ve katkı oranlarını belirlemek,
- Bölge halkı için sağlık riski tahmini yapmak.

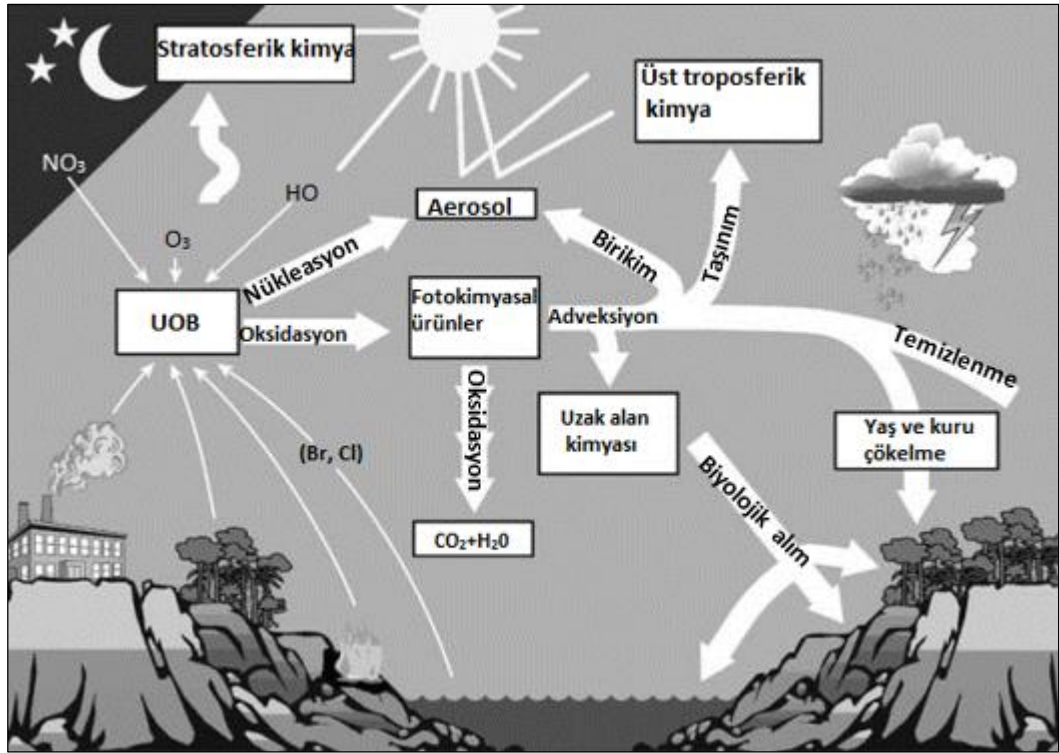
2. LİTERATÜR

2.1. Uçucu Organik Bileşikler (UOB'ler)

EPA, UOB'leri genel olarak atmosferik fotokimyasal reaksiyonlarda yer alan, karbon monoksit, karbon dioksit, karbonik asit, metalik karbür, karbonat ve amonyum karbonat bileşikleri hariç karbon içerikli bileşikler olarak tanımlamaktadır (EPA, 2015a).

Nicel olarak verilen tanımda ise UOB'ler, 25°C'de 10 Pa buhar basıncından daha yüksek buhar basıncına, 15 veya daha az karbon atomuna sahip organik bileşikler olarak belirtilmektedir (EPA, 2016; Koppman, 2007, s.1).

UOB'ler düşük derişimlerde bulunmalarına rağmen, atmosferdeki etkileri oldukça önemlidir. UOB'lerin atmosferdeki dönüşümleri ile ilgili görsel bilgi Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. UOB'lerin atmosferdeki dönüşümleri

Kaynak: Koppmann, 2007.

Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, karbon bazlı kimyasal grubunda bulunan UOB'ler normal oda sıcaklığında kolayca buharlaşmaktadır. Yüksek molekül kütleye sahip

UOB'ler, atmosferik partiküller üzerinde adsorbe edilebilirler. Ayrıca, kuru ve yaş çökme yoluyla atmosferden süpürülebilirler (Yurdakul vd., 2013, s.298).

Atmosfere salınan UOB'ler oksidatif bozunma prosesine sahip olduğundan, UOB'lerin fotokimyasal veya fotobozunma prosesleri oldukça önemlidir (Pekey vd., 2015, s.2).

UOB'ler, toksik ve kanserojenik etkiye sahip bileşiklerdir. Tehlikeli hava kirleticileri (HAPs) grubunda yer alan bu bileşikler kansere ve daha pek çok ciddi sağlık sorunlarına yol açtığı bilinen veya şüphelenilen, olumsuz çevresel etkileri olan kirleticilerdir. EPA tarafından, toplamda 187 hava kirleticisi tehlikeli hava kirleticiler olarak belirlenmiştir ve bunların birçoğu UOB sınıfına giren bileşiklerdir (EPA-IRIS, 2015).

2.1.1. UOB'lerin kaynakları

UOB'lerin çok farklı kaynakları bulunmaktadır. Genel olarak sınıflandırılacak olunursa, antropojenik ve doğal kaynaklar olarak ikiye ayrılmaktadır.

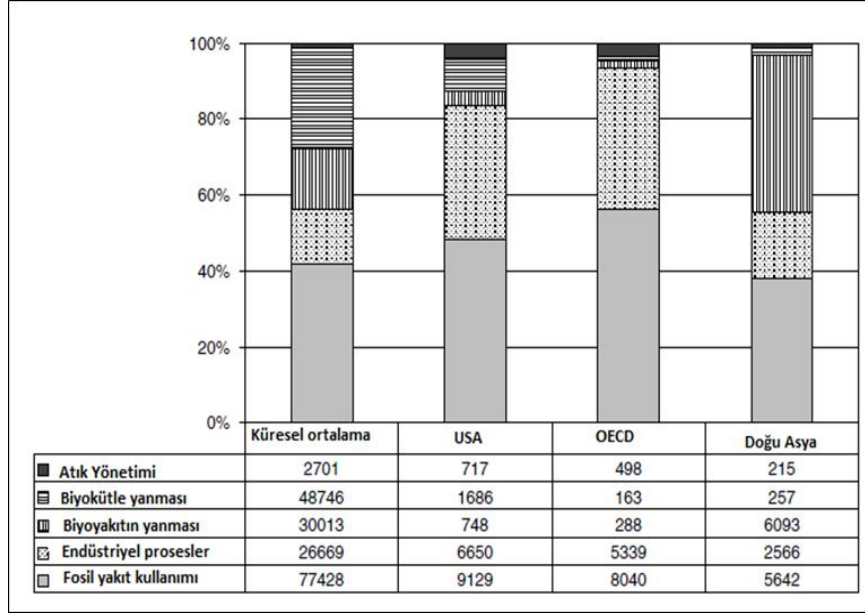
Dünya genelinde UOB emisyonlarının 1347 milyon ton/yıl biyojenik kaynaklardan, 462 milyon ton/yıl da antropojenik kaynaklardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Badjagbo vd., 2007, s. 931).

UOB'lerin antropojenik kaynakları

UOB'lerin antropojenik kaynakları oldukça fazladır. Belli başlı kaynaklar sıralanacak olunursa;

➤ Fosil yakıt kullanımı ve üretimi

Dünyadaki UOB emisyonlarının faaliyetlere göre karşılaştırılması Şekil 2.2' de verilmiştir (Koppmann, 2007, s.2). Şekilde de görüldüğü üzere, küresel bağlamda UOB emisyonuna etki eden en büyük kaynağın fosil yakıtların kullanımı olduğu çok açıktır.



Şekil 2.2. Dünyadaki UOB emisyonları (Gg/yıl) ile ilişkili faaliyetlerin gruplandırılması

Kaynak: Koppmann, 2007.

Fosil yakıtların üretimi, depolanması ve dağıtılması sırasında, özellikle sondaj aktivitelerinin olduğu bölgelerde UOB emisyonları atmosfere salınmaktadır. Fosil yakıtların taşınımı ve dağıtımı yapılırken kaçak emisyonlar atmosfere yayılmaktadır. Gemiler, yakıt tankerleri ve yakıt istasyonları bu kaçak emisyonların oluşmasındaki etkenlere örnek olarak verilebilir. Yakıt istasyonlarındaki emisyonlar özellikle bölgesel ve yerel anlamda önemli olmaktadır. Küresel ölçekte UOB emisyonlarının ortalama %40'ı fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Koppmann, 2007, s.34).

Fosil yakıtların yanması az fakat önemli miktarlarda UOB'lerin ve çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) gibi toksik organik mikrokirleticilerin atmosfere salınmasına sebep olabilmektedir. Eksik yanma ürünleri hem çevre hem de sağlık açısından risk oluşturmaktadır. Yanma proseslerinden salınan PAH ve UOB'lerin oluşma mekanizmaları oldukça komplekstir. Aromatik türlerin yer aldığı kimyasal reaksiyon süreçlerinde ve termokimyasal verilerle ilgili birçok belirsizlik bulunmasına rağmen, aromatik türlerin yanması sonucunda PAH ve benzen oluşumlarının tahmin edilebilmesi mümkündür. Yüksek sıcaklıktaki yanma koşullarında, soğutma öncesi, soğutma gazı içerisindeki reaksiyonlarla metan, doymamış hidrokarbon ve benzen oluşumunun gerçekleştiği bilinmektedir (Chagger vd., 1999, s.1527).

UOB'lerin başlıca antropojenik kaynaklarından çözücü kullanımı ve içten yanmalı motorlarla birlikte, termik santrallerden de dikkate değer miktarda UOB atmosfere

atılabilmektedir. Güç üretimi esnasında atmosfere verilen UOB emisyonları toplam antropojenik emisyonların % 37'sini oluşturmaktadır (Fernández- Martínez vd., 2001, s.5823).

➤ Motorlu araçların emisyonları

UOB'ler genellikle araçlardaki yakıtın tam yanmaması sonucu veya yanma sonucunda oluşmaktadır. Aynı şekilde yine yakıtın uçuculaşması ile de UOB salınmaktadır (Fenger, 2002, s.10).

Motorlu araçlar, fosil yakıt kullanımı ve buharları sebebiyle UOB oluşturmaktadır. Motorlu araçların benzin dolumu sırasında da atmosfere önemli miktarlarda UOB salınmaktadır (Majumdar vd., 2008, s.524).

➤ Çözücü ve benzinin buharlaşması

Çözücülerin temel kullanım alanları, endüstrilerdeki kaplama faaliyetlerinde kullanılan, boyalar, yapıştırıcılar ve mürekkeplerdir. Uygulamadan sonra gerçekleşen çözücü buharlaşması en önemli emisyon kaynağıdır. Malzemelerin kullanımı ve depolanması, ekipmanların yıkanması ve dökülmeler kaçak emisyonlara sebep olmaktadır. Çözücülerin kullanıldığı diğer endüstriyel süreçlere örnek olarak yağ tohumlarından bitkisel yağ elde edilmesi, metal ve plastik parçaların temizlenmesi verilebilir (Derwent, 1995, s.51).

➤ Petrol rafinasyonu, petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve dağıtılması

Kimyasal endüstriler arasında olan petrol rafineleri ve petrokimyasal tesisler UOB'lerin atmosfere salınmasında büyük kaynak teşkil etmektedir (Dumanoğlu vd., 2014, s.169). Petrol rafinerisi, ham petrolün fiziksel, termal ve kimyasal olarak damıtılıp ham petrolün temel bileşiklerine ayrılması işlemidir (Çetin vd., 2003, s.104). Rafinasyon işlemleri sırasında proses, depolama, dağıtma kanalları atmosfere UOB salınmasına sebep olmaktadır (Singh vd., 2013, s. 22).

Yukarıda sayılan maddelere ek olarak, UOB emisyonları atık yakma tesislerindeki tamamlanmamış yanma ve çöp yığınlarından kaynaklanabilmektedir veya organik çürüme sonucunda oluşmaktadır. Diğer bir UOB kaynağı ise biyokütle yangınlarıdır. Hasat zamanında açıkta gerçekleştirilen biyokütle yangınları kırsal bölgelerde UOB emisyonlarında neden olan aktivitelerdendir. (Zhu vd., 2016, s.157).

Ayrıca, atık su arıtma tesislerinden de atmosfere UOB salınabilmektedir (Cheng vd., 2008, s.1486).

UOB'lerin doğal kaynakları

Genel olarak UOB'lerin doğal kaynakları ağaçlar, bitkiler, vahşi hayvanlar, doğal orman yangınları ve bataklıklardaki anaerobik proseslerdir (Derwent, 1995, s.2).

Ağaçlar, çimenler ve bataklıklar gibi doğal kaynaklar, izopren ve terpenler gibi bileşikler içeren önemli miktarda UOB'leri atmosfere salınmasına sebep olmaktadır (Leung vd., 2010, s.1456). İzopren, bitkilerden salınan en baskın olan ve yıllık emisyonu yaklaşık 500-750 Tg olan bir bileşiktir. Buna rağmen, kentsel alanlarda biyojenik UOB'ler antropojenik UOB emisyonlarına kıyasla oldukça azdır (Wang vd., 2012, s.95).

Ayrıca toprak, tortu, toprak ve jeolojik rezervuarlar da hidrokarbon bileşiklerine sebep olabilecek doğal kaynaklardandır (Pérez-Rial vd., 2010, s.5122).

2.1.2. UOB'lerin etkileri

2.1.2.1. Sağlık etkileri

UOB'ler olumsuz sağlık etkilerine sahiptir. İnsan sağlığı ve çevre kalitesini korumak için ortamdaki kirleticilerin ölçümleri, endüstriyel süreçlerin ve kaynak teşkil edecek aktivitelerde önlem alınması ve acil durumlarda kontrollerin sağlanması açısından oldukça önemlidir (Badjagbo vd., 2007, s.931).

Bazı UOB'lere kısa sürede maruz kalındığında insan sağlığına olumsuz etkileri olmamasına rağmen, uzun süreli maruziyetler mutajenik ve karsinojenik etkilere neden olabilmektedir. UOB'lere maruz kalmak, akut ve kronik etkilere sebep olabilmektedir. Klasik sinirsel semptomlardan olan yorgunluk, baş ağrısı, baş dönmesi ve depresyon UOB'ler ile ilişkilendirilebilir. Dahası, benzen ve tetrakloroetan Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından güçlü kanserojen ajan olarak tanımlanmıştır.

Benzen ve toluen sağlık etkileri açısından diğer UOB'lere göre daha da ön plana çıkmaktadır. Solunum yoluyla vücuda alınan benzen, akciğerler tarafından kolayca absorbe edilir. Bu bileşiğin en önemli sağlık etkilerinden birisi kansere sebep olmasıdır. Ayrıca, EPA tarafından bir insanın ömrü boyunca solunum yoluyla $1 \mu\text{g m}^{-3}$ benzen derişimine maruz kalması sonucu kansere yakalanma riskinde $2,2 \times 10^{-6}$ - $7,8 \times 10^{-6}$ arasında bir artış olduğu belirtilmiştir ve bu durum *birim risk* ile ifade edilmektedir (EPA-IRIS, 2015).

Avrupa Birliği Hava Kalitesi Standartlarına göre, benzen seviyesi 2005 yılının Ocak ayına kadar $10 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirtilmiştir, ancak bu sınır değeri her yıl $1 \mu\text{g m}^{-3}$

azaltılarak Ocak 2010 yılında benzen için sınır değeri $5 \mu\text{g m}^{-3}$ 'e düşürülmüştür (Ras vd., 2009, s.4312). Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (2008) de benzen için sınır değeri $5 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir (HKDYY, 2008).

2.1.2.2. UOB'lerin çevresel etkileri

UOB'lerin çevreye olan önemli etkileri, troposferik ozon oluşumu, küresel sera etkisinin artması, ikincil partikül oluşumu şeklinde özetlenebilir (Derwent, 1995, s.3).

UOB'ler atmosferde güneş ışığı varlığında NO_x bileşikleriyle reaksiyona girerek ozon ve PAN gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. Yer seviyesindeki ozon oluşumu, NO_x, UOB ve hidroksil radikallerinden kaynaklanmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucu salınan UOB'ler ozonun oluşumunda UOB'ler birincil kaynakları oluşturmaktadırlar. UOB'lerin iklimsel değişime direkt katkıları yoktur ancak, troposferdeki ozon oluşumu ve su buharı oluşumuna etkisinden dolayı dolaylı olarak etki etmektedir (Derwent, 1995, s.3).

Ozon oluşumunun sadeleştirilmiş hali ile net tepkimeleri denklem 2.1-2.5 ile verilmiştir (Ad-Hoc, 1999, s.23)



(Net ozon oluşum tepkimesi) (Ad-Hoc, 1999, s.23)

UOB'ler ve karbonil bileşikleri (CARB), oksidasyon aşamalarında rol oynamaktadır. OH ve HO₂ radikalleri, ozon oluşum tepkimelerinde önemli rol oynamaktadırlar (Ad-Hoc, 1999, s.23).

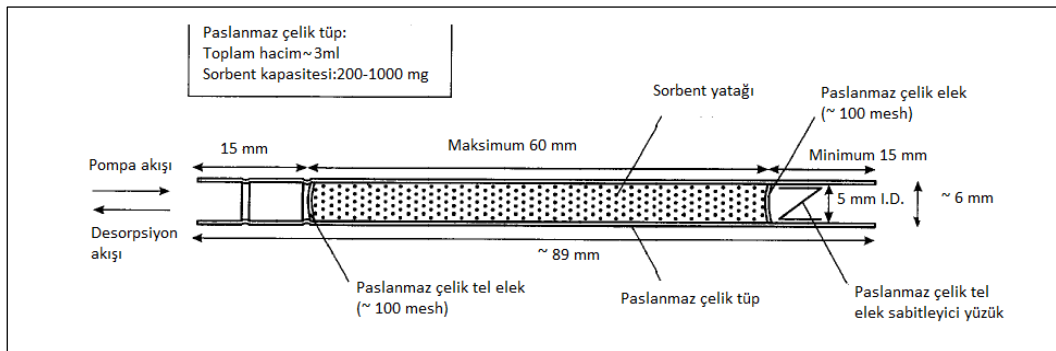
Aromatik hidrokarbonların fotokimyasal reaksiyonları sonucu insan sağlığına zararlı ve ekosisteme olumsuz etkisi olan ikincil organik aerosoller (SOA) oluşmaktadır. Uzun ömürlü bazı bileşikler troposferde birikirler. Sera gazı özelliği olan bu bileşiklerden bazıları, güneşten dünyaya gelen ve yeryüzünden geri uzaya yansıyan kızıl ötesi ışınları absorplarlar ve atmosferi ısıtarak sera etkisine neden olurlar (Derwent, 1995, s.4).

2.2. UOB'lerin Örnekleme Yöntemleri

Hava kalitesi çalışmalarında, nihai sonuçların elde edilmesindeki tüm proseslerde birinci ve en kritik aşama örnekleme aşamasıdır. Yapılması planlanan çalışmalarda ölçülmesi amaçlanan analitlerin ölçülüp, geçerli sonuçların elde edilebilmesi için en uygun örnekleme yöntemi seçilmelidir. Ortam havasındaki UOB derişimleri çok düşük olduğundan dolayı, ön zenginleştirme ve duyarlı dedeksiyon yöntemleri seçilmelidir.

Atmosferdeki UOB'lerin örneklemeinde sorbent-tabanlı ve kanister-tabanlı örnekleme yöntemleri oldukça başarılıdır. Sorbent-tabanlı yöntemler, havanın aktif karbon, Tenax®TA, XAD-2, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve ve Carboxen sorbentleri gibi uygun sorbentlere metal veya cam tüplere çekilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu sorbentlerin farklı UOB'ler için seçicilikleri farklıdır. Farklı türdeki UOB'lerin örneklemeinde, yüksek UOB adsorplama gücü, düşük maliyetli oluşları ve sorbent tüplerinin kolay depolanması sebebiyle sorbent tüplerinin kullanımı benimsenmiştir (Ribes vd., 2007, s.44).

Son zamanlardaki çalışmalarda kullanılan paslanmaz çelik kanisterle veya örnek toplama torbaları ile yapılan örnekleme UOB hava örneklerinin pasif olarak toplanmasını sağlamaktadır. Fakat özellikle kanisterler düşük depolama ve yüksek ulaşım maliyetleri, temizleme zorlukları gibi dezavantajlara sahiptirler. Diğer taraftan sorbent tüpleri, düşük maliyetleri nedeniyle kanisterlere veya diğer örnek toplama torbalarına alternatif çok çeşitli UOB uygulamalarına olanak sağlamaktadır. Sorbent tüpleri 100 defa temizlenerek tekrar kullanabilmektedir. Pasif örneklemede, örnekleme için herhangi ek cihaz kullanılmamaktadır. Temizlenmesi daha kolaydır. Sorbent tüpüne ait genel gösterim Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Sorbent tüpünün şematik gösterimi

Üretici firmalar, çalışmalarda kullanılacak uygun örnekleyiciler için kılavuzlar yayınlamaktadır. Bu bilgiler ışığında yapılacak olan çalışmalara en uygun örnekleyiciler seçilebilmektedir. Aktif karbona kıyasla zayıf bir sorbent olsa da, Tenax®TA adsorbantı ile doldurulmuş örnekleme tüpleri geniş uygulama alanına sahiptir (Woolfenden, 2011, s.25). UOB örneklemeinde kullanılan yaygın sorbentlerin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Atmosferdeki UOB’lerin örneklemeinde yaygın olarak kullanılan sorbentlerin karakteristikleri

Sorbent	Maksimum sıcaklık (°C)	Spesifik alan (m ² /g)	Hidrofobisite?	Yaklaşık analit uçuculuk aralığı
Carbotrap C	>400	12	Evet	C8-C20
Carbopack C	>400	12	Evet	C8-C20
Carbotrap	>400	100	Evet	C4-C14
Carbopack B	>400	100	Evet	C4-C14
Carbosieve S-III	400	800	Hayır	kn-60-80°C
Carboxen 1000	400	800	Hayır	kn-60-80°C
Chromosorb 102	250	350	Evet	kn-50-200°C
Chromosorb 106	250	750	Evet	kn-50-200°C
Porapak Q	250	550	Evet	C5-C12
Porapak N	180	300	Evet	C5-C8
Tenax®TA	350	35	Evet	C7-C26
Tenax-GR	350	35	Evet	C7-C30

DİPNOT: kn, kaynama noktası

Aktif örnekleme yöntemi

Aktif UOB örneklemei en basit şekliyle pompa, akış kontrolörü ve havanın geçirildiği sorbent yatağından oluşmaktadır (Tuduri vd., 2012, s.38).

Örnekleme esnasında belirli miktarda sorbent, cam veya paslanmaz çelik tüplere doldurulur. Belli hacimdeki hava bu tüplerden geçirilerek örnekleme işlemi gerçekleştirilir ve hedef kirleticilerin (analitlerin) sorbent üzerinde tutunması sağlanır (Kumar ve Viden, 2007, s.307).

EPA metodunda açıklanan test yöntemine göre bu metodun sahip olduğu avantajlardan bazıları;

- 1) Küçük boyutta olmaları ve az miktarda sorbent gereksinimi
- 2) Düşük hacimlerinden ve ağırlıklarından dolayı transfer masraflarının az olması
- 3) Ölçülmesi planlanan polar UOB'ler için de geniş ölçekte sorbent seçimi
- 4) Analiz süresince örneğin split edilebilmesi ve tekrar analize imkan vermesi şeklinde özetlenebilir.

Aktif örnekleme yönteminin dezavantajları da aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Operasyon ve bakımı maliyet anlamında engelleyici bir durumdur.
- 2) Kullanılan pompalar gürültülü ve büyük hacim kaplayan ağır cihazlar olabilmektedir.
- 3) Kısa süreli örnekleme için daha uygundur. Daha uzun örnekleme süreleri kullanılmak isteniyorsa, maliyet bakımından sıkıntılar yaşanabilmektedir.
- 4) Bu örnekleyicilerin kullanılması yetkin kişiler tarafından gerçekleştirilebilmekte ve ek olarak örnekleme sistemi elektrik enerjisi gerektirmektedir (Tuduri vd., 2012, s.38).

2.2.1. Pasif örnekleme yöntemi

Pasif örnekleme yöntemi kullanılarak, analitler örneklenen alandan örnekleyici (toplama ortamına) üzerine moleküler difüzyon ile ulaşmaktadır. Fick'in birinci yasası difüzyonun temel yasasıdır.

Pasif örnekleme yöntemi enerji ve pompa gibi herhangi bir ekipmana ihtiyaç gerektirmemesi, yetkin kişilere gerek duymadan örnekleme yapılabilmesi, kullanımının oldukça kolay olması, hafif olması nedeni ile birlikte kişisel maruziyet çalışmalarında da kullanılabilir olması nedenleri ile aktif örnekleme yöntemine göre birçok alternatifi olan bir yöntemdir (Tuduri vd., 2012, s.39). Pasif örnekleyicilerde toplanan kirleticilerin atmosferdeki derişimlerinin makul bir şekilde tahmin edilmesi için üç nokta önemlidir. Bu hususlar;

- Kullanılan örnekleyicideki derişimlerin çevresel derişimlerle orantılı olması,
- Kalibrasyon verilerinin, ölçülmesi amaçlanan hedef analitler için saha koşullarına göre uygulanabilir olması,

- Örnekleme süresinin tutma ortamındaki analit derişimlerinin azalmasına sebep olmamasıdır.

Ancak, bu yöntemin birkaç dezavantajı bulunmaktadır. Her bir örnekleyci türü validasyon protokollerine göre, her bir kimyasal için ayrı ayrı valide edilmelidir. Bunu sağlamak oldukça pahalı ve zaman kaybına sebep olmaktadır.

2.3. UOB'lerin Önzenginleştirme ve Analiz Yöntemleri

2.3.1. Önzenginleştirme yöntemleri

Çevresel hava ortamının karmaşıklığı sebebiyle, UOB'ler ppb'den ppt'ye kadar düşük derişimlerde bulunmaktadır. Bu yüzden atmosferdeki UOB'leri güvenilir şekilde belirlemek için etkili ve hassas örnekleme yöntemleri, önzenginleştirme ve analiz yöntemleri gerekmektedir. Bu bağlamda, örnekleme ve önzenginleştirme adına ilk aşama analitlerin katı sorbent üzerinde iyi bir teknikle toplanmasıdır. Zenginleştirme aşamasından sonra analitler sorbent üzerinden uzaklaştırılır ve gaz kromatografisinde belirlenmek üzere iletilir. UOB'lerin bir absorban üzerinde tutulduktan sonra bu sorbentten örneğin alınması 2 yöntemle gerçekleşmektedir. Birincisi çözücü ekstraksiyonu, diğeri ise termal desorpsiyon yöntemidir (Ramírez vd., 2010, s. 719).

Çözücü ekstraksiyon yöntemi, yüksek molekül kütleli ve ısıl kararsızlığı olan bileşikler için uyumludur ve yüksek hava hacimlerindeki önzenginleştirmeyi sağlamaktadır. Fakat bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örnek desorbe eden çözücü ile seyreltilmektedir, bu durum da metot dedeksiyon limitinin artmasına neden olmaktadır (Ramírez vd., 2010, s. 719).

Termal desorpsiyon yöntemi, çözücü ekstraksiyon yöntemine karşı iyi bir alternatif yöntem olarak kullanılmaktadır. Termal desorpsiyon sorbent ve örnek matrisi içerisindeki uçucu ve yarı uçucu analitlerin ısı ve taşıyıcı inert gaz ile desorpsiyon sürecidir. Desorbe edilen UOB'ler TD sistemi içindeki soğuk tuzağa yönlendirilerek önzenginleştirilmeleri sağlanmaktadır. Daha sonra tuzağın ısıtılması ile birlikte kolono yönlendirilerek ayrımları gerçekleştirilmektedir. Termal desorpsiyon, tüm analiti tamamen ve çözücü gerektirmeden gaz kromatografi sistemine gönderir.

TD yöntemi, benzen için UNE-EN 14662-1, UOB'ler için EPA TO-17 gibi resmi metotlarda da kullanılmaktadır. Bu yöntem tüm örneğin analizinde gelişmiş hassasiyet sağlamaktadır. Bu yöntem, termal olarak kararlı polar ve apolar bileşiklerin

belirlenmesine imkan vermekte, örnekleyici tüplerinin tekrar kullanımına olanak sağlamakta ve çözücü ekstraksiyon aşamasında toksik çözücülerin kullanımından kaçınılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntemde oldukça çeşitli örnekleyici tüpleri kullanılmaktadır (Ramírez vd., 2010, s.721).

Termal desorber sisteminin 10^3 - 10^4 kat duyarlılıkta artış, seçici odaklanma ve girişimlerin az olması, laboratuvar kontaminasyonu ve çözücü atığı bulunmaması gibi avantajları vardır (Markes, 2013).

2.3.2. UOB'lerin analiz yöntemleri

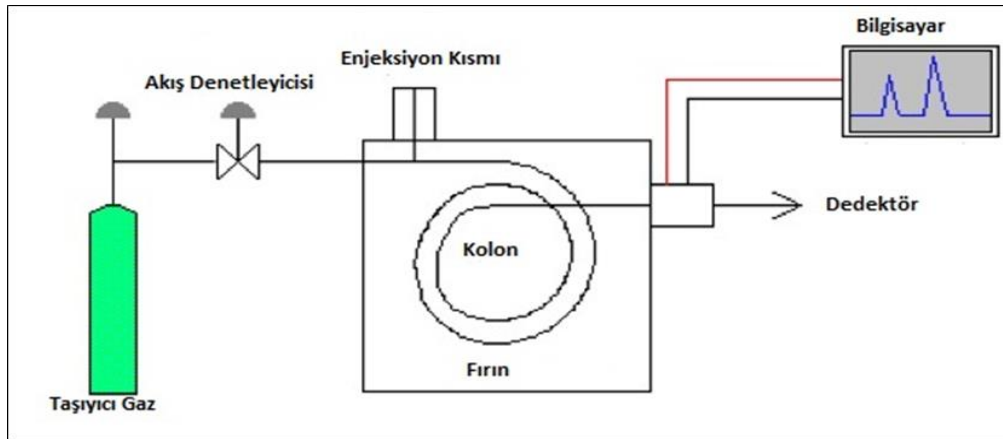
2.3.2.1. Gaz kromatografisi (GK)

Günümüzde kromatografik teknikler çevresel analizleri de içinde barındıran birçok çalışma alanında önemli bir araç olarak kullanılmaktadır (Rouessac ve Rouessac, 1994, s.3).

Temel olarak kromatografi, bir karışımdaki bileşiklerin sabit faz ve hareketli faz olarak adlandırılan iki farklı faz arasında dağılmasını sağlayan, nitel ve nicel analizlerde kullanılan bir ayırma yöntemidir. Kromatografik yöntemlerin birçok çeşidi mevcuttur. Bu tez kapsamında kullanılan kromatografik yöntem ise gaz kromatografisidir.

GK' de hareketli faz gaz olup, sabit faz sıvı veya katı olabilmektedir. GK, 2-1000 g/mol arasında olan organik ve anorganik gazların, kolaylıkla buharlaşabilen sıvı ve katıların uçucu bir çözücü içerisinde çözülmüş haldeki örneklerini analiz etmek için kullanılmaktadır.

Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi Şekil 2.4' de verilmiştir.



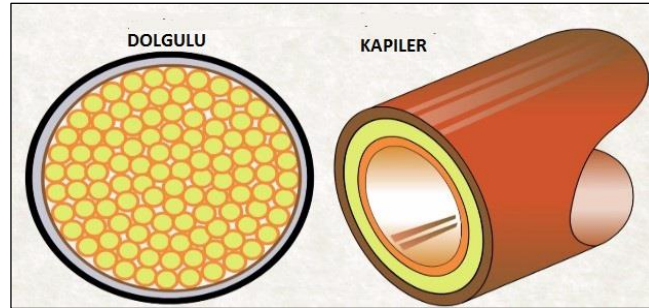
Şekil 2.4. GK'nin şematik gösterimi

Gaz kromatografi cihazı temel olarak taşıyıcı gaz-akış kontrolü, örnek enjeksiyon ünitesi, kolon ve içinde yer aldığı fırın, dedektör ve kaydedici kısımlardan oluşmaktadır (Diltemiz, 2010, s.158; Currell, 2000, s.126).

Taşıyıcı gaz – gaz akış kontrolü: GK’ de kullanılan taşıyıcı gaz hareketli faz olarak adlandırılır. Taşıyıcı gazın temel işlevi, kolon boyunca analitleri taşımaktır. Yaygın olarak kullanılan taşıyıcı gazlar helyum, azot, argon ve karbondioksittir. GK cihazları için kullanılan taşıyıcı gazın, örnekteki analitler ve sabit fazla kimyasal olarak etkileşimi olmamalı, gaz difüzyonu mümkün oldukça az olmalı, kullanılan dedektöre uygun olmalı, kolay bulunabilir ve ucuz olmalıdır.

Enjeksiyon ünitesi: GK’de örnek, cihaza sızdırmaz, birkaç mikrolitrelik bir enjektör yardımıyla enjeksiyon ünitesinde bulunan septumdan enjekte edilerek verilir. Bu kısımda dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar: örneğin hızlı ve tek seferde enjekte edilmesi ve örneğin uygun miktarda sisteme verilmesidir (Diltemiz, 2010, s.159). Modern sistemlerde bu işlem oto enjektörler yardımıyla yapılmaktadır.

Kolon: Gaz kromatografi cihazında analitlerin ayrımı kolonda gerçekleşmektedir. Cihazdaki ayırma işleminin başarısı büyük oranda uygun kolon seçimine bağlıdır. Genel olarak kolonlar, dolgulu ve kapiler kolon olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu kolonların örnek gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir (Diltemiz, 2010, s.161).



Şekil 2.5. Dolgulu ve kapiler kolonların gösterimi

Dolgulu kolonlar, cam veya paslanmaz çelik malzemedен yapılmaktadır. Sıvı olan durgun faz tüpe kaplanmaktadır.

Kapiler kolonun, iç kısmında ise durgun faz yer almaktadır. Kapiler kolonlar dolgulu kolonlara göre daha düşük örnek kapasitesine sahiptir. Bu yüzden nispeten

derişimi yüksek olan örnekler enjeksiyon işleminden önce seyreltilmeli veya GK inlet içerisinde split yapılması gereklidir.

Çizelge 2.2’ de kolon tipleri ile ilgili konu temelindeki “benzer, benzeri çözer” kuralından yola çıkılarak derlenmiş bilgiler yer almaktadır (Skoog, 2007, s.802).

Çizelge 2.2. Farklı kolon tiplerinin özellikleri

Özellik	Kolon Tipleri			
	FSWC*	WCOT*	SCOT ^s	Dolgulu
Uzunluk, m	10-100	10-100	10-100	1-6
İç çap, mm	0,1-0,3	0,25-0,75		
Verim, levha/m	2000-4000	1000-4000	600-1200	500-1000
Örnek boyutu, ng	10-75	10-10000	10-10000	10*10 ⁶
Görelî basınç	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek
Görelî hız	Hızlı	Hızlı	Hızlı	Yavaş
Kimyasal inertlik	En iyi	→		En zayıf

Kaynak : *Skoog, 2007.*

*Erimiş-Silika, duvar-kaplı açık kolon, * duvar-kaplı açık kolon metal, plastik veya cam kolon, ^sDestek kaplamalı kolon (gözenekli veya PLOT).

Fırın: GK’de kolon sıcaklığı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ düzeyinde sabit tutulur. Bunu sağlamak için de kolon fırın denilen bir ünite içine yerleştirilir. Buradaki sıcaklıklar ayarlanarak, analitlerin geliş süreleri kontrol altına alınır.

Dedektör: Gaz Kromatografisinde kullanılan başlıca dedektör türleri;

- Alev iyonlaştırma dedektörü
- Termal (ısı) iletkenlik dedektörü
- Elektron yakalama dedektörü
- Azot-fosfor dedektörü
- Alev fotometrik dedektörü
- Fotoiyonlaşma dedektörü şeklindedir (Diltemiz, 2010, s.164).

Yaygın şekilde kullanılan bazı dedektörlerin özellikleri ve GK’deki uygulamaları ilgili bilgiler Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. GK ve GK-KS Uygulamaları

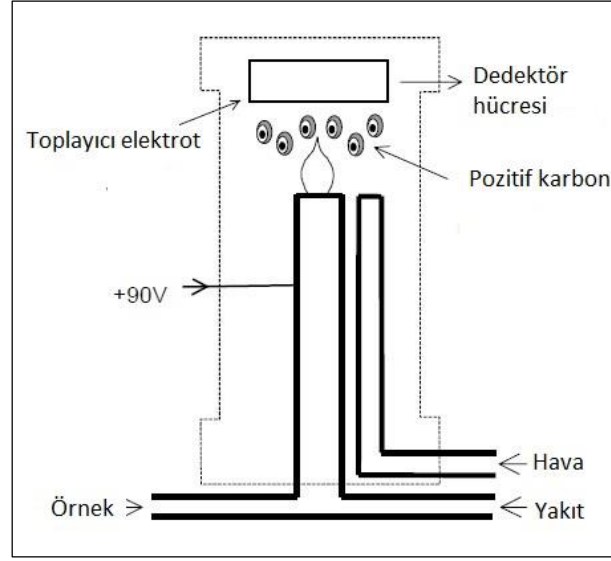
Dedektör	Türü	Kullanılan İlave gazlar	Seçicilik	Tayin Sınırı	Çalışma aralığı
Alev İyonlaştırma (FID)	kütle Akış	hidrojen ve hava	birçok organik bileşik	100 pg	10 ⁷
Termal ısıl iletkenlik (TCD)	derişim	referans	genel	1 ng	10 ⁵
Elektron yakalama (ECD)	derişim	make-up	halojenürler, nitratlar, nitritler, peroksitler, anhidritler, organometalikler	50 fg	10 ⁵
Azot-fosfor	kütle akış	hidrojen ve hava	azot, fosfor	10 pg	10 ⁶
Alev fotometrik (FPD)	kütle akış	hidrojen ve hava (veya oksijen)	kükürt, fosfor, kalay, bor, arsenik, germanyum, selenyum, krom	100 pg	10 ³
Fotoiyonlaşma(PID)	derişim	make-up	Alifatik, aromatik, keton, ester, amin, aldehit, heterosiklik, organosülfür, bazı organometalikler	2 pg	10 ⁷

Kaynak: Diltemiz, 2010.

Alev iyonlaştırıcı dedektör (FID): Bu çalışma kapsamında FID dedektörü kullanılmıştır. FID yüksek hassasiyete, geniş lineer dinamik aralığa ve neredeyse tüm organik bileşiklerin düşük seviyelerine duyarlılık gösterebilme gibi özelliklere sahip olduğundan en yaygın kullanılan dedektör tipidir.

Bu dedektör tipinde örnek, yanıcı gaz (hidrojen) ve yakıcı gaz (kuru hava)'ın kuru havanın oluşturduğu alevden belirli bir akışla geçer. Alev içinde örnekteki hidrokarbon bileşikleri karmaşık bir iyonlaşmaya tabi olur. Bu iyonlaşma sonucunda elektronlar ve protonlar oluşmaktadır. Polarize elektrot bu iyonları toplar böylece akım oluşur. Bu akım elektrometre tarafından algılanan dijital forma dönüştürülür ve çıkış aygıtına gönderilir. İyonizasyon akımı karbon atomları ile orantılıdır. Bu da örnek içerisindeki hidrokarbonların ölçüsüdür.

Sistemdeki çıkışlar kaydedicide pikler şeklinde grafiğe dökülür. Her bir pik bir kirleticiyi ifade etmektedir. Her pikin alanı kirleticinin derişimini ifade etmektedir. FID'ye ait şematik gösterim Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. FID'nin şematik gösterimi

2.4. Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF)

Kirleticilerin kaynaklarının tanımlanması hava kalitesinin iyileştirilmesi açısından son derece önemlidir.

Reseptör modelleri, her bir noktadaki ölçüm verilerini kullanarak noktaya etki eden kaynakların ayrıştırmasını yapabilmekte ve her bir zaman diliminde her bir kaynağın etkisini tahmin edebilmektedir (Lau vd., 2010, s.4139). Geleneksel tek değişkenli reseptör modelleri, farklı kaynak katkılarını doğru belirlenmesi için bölgeye özgü kaynak profilleri gerekmektedir.

Gelişmiş çok değişkenli model tekniği olan PMF, ölçüm yapılan noktaya ait kaynak profillerini bu kaynakların zamansal değişimlerini çevresel verileriyle korelasyonlarıyla hesaplamaktadır (Buzcu ve Fraser 2006, s.2386). Model, emisyon kaynakları hakkında ön bilgiye ihtiyaç duymamakta, reseptör bölgesinde ölçülen verileri kullanarak kaynak katkısını belirlemektedir (Lau vd., 2010, s.4139).

Gelişmiş bir alıcı ortam modeli olan PMF ile, eşitlik 2.6'da belirtildiği üzere, örneğin kaynak profili ve kaynak katkı matrisi içerisinde ağırlıklı en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır (Wei vd., 2014, s.360).

$$c_{ik} = \sum_j P_{ij} + e_{ik} \quad (2.6)$$

Denklem 2.6'da C_{ik} k th örneklemede elde edilen örnek derişimleri, p_{ij} j th kaynağındaki bileşimin kimyasal profili, f_{ik} ise k th örneklemedeki j th kaynağının dağılımı ve e_{ik} ise k th örneklemedeki bileşenin i kalıntı faktörü anlamına gelmektedir (Wei vd., 2014, s.360).

PMF'te kayıp ya da en küçük tespit değerinin altında kalan değerler belirsizlik değerleri ayarlanarak bu değerlerin sonuca en az düzeyde etki etmeleri sağlanır. PMF, belirsizlik değerlerini (u) kullanarak objektif fonksiyonu (Q) (denklem 2.7) minimal düzeye indirmeye çalışır (Brown vd., 2007, s.229).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2.7)$$

2.5. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, özellikle termik santrallerin yer aldığı bölgelerde UOB'lerin pasif örnekleme yöntemiyle ölçülmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmamaktadır. Fernández-Martínez vd., (2001, s.5823), çalışmada termik santral bölgesinden elde edilen hidrokarbon verilerinin oldukça sınırlı olduğu belirtilmiştir. Ülkemizde ise termik santral bölgesinde gerçekleştirilmiş herhangi bir UOB pasif örnekleme çalışması bulunmadığından bu çalışma, konusu itibariyle ilk çalışma olma özelliğine sahiptir.

Kömür yakıtlı termik santrallerden salınan UOB'lere yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada, termik santrallerin ve motorlu araçların kentsel ve kırsal bölgede UOB'ler için önemli kaynak teşkil ettiği belirlenmiştir (Gargia vd., 1992, s.1595). Söz konusu çalışmada, özellikle yanmanın emisyon seviyelerini önemli derecede etkilediği vurgulanmıştır. Termik santrallere ait kirletici ölçümleri ile ilgili gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, Fernandez-Martinez ve arkadaşları (2001, s.5824) 5 farklı özellikteki termik santralden bir yıl boyunca toplanan katı (kömür, kül ve cüruf) ve gaz örneklerde monoaromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar ve halojenli hidrokarbonlar ailesinden 23 uçucu bileşimin ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve trimetilbenzen hem katı hem de UOB belirlenen temel aromatik bileşikler olarak tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin miktarları yanma sürecinde ve kömürlerin içeriklerine göre farklılık göstermektedirler. İzopropilbenzen kömür örneklerinde tespit limitlerinin altındayken, gaz örneklerinde düşük seviyelerde ölçülmüştür. Bu bileşimin oluşumu

benzenin alev içinde alkilasyonu ile açıklanmaktadır. Bulunan sonuçlar etilbenzen ve benzaldehit dışında Garcia ve arkadaşlarının (1992, s.1593) çalışması ile uyum göstermektedir.

Çin'in Kuzeydoğusunda ağır sanayinin yer aldığı Liaoning ilinde kömür kullanan dört farklı tesiste 107 farklı UOB ölçümü gerçekleştirilmiştir. Kok üretimi yapan bir tesis, demir eritme işleminin yapıldığı bir tesis, ısıtma istasyonu ve termik santral bulunan bir endüstriyel alanda baca gazlarında gerçekleştirilen aktif örnekleme ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ağustos ayından Aralık ayına kadar olan sürede yapılan örnekleme çalışması sonucunda ölçülen UOB'ler arasında en belirgin bileşikler etil asetat, aseton 1,1,2-trikloreten, 2-propanol/isopropanol, karbon disulfür, toluen, n-hekzan ve metiletilketon olarak belirlenmiştir (Shi vd., 2015, s.104). Termik santrallerden salınan kirletici ölçmek amacıyla baca gazında gerçekleştirilen bir diğer çalışma, Santos vd., (2004, s.1254) tarafından, kömür yakıtlı termik santral baca gazında aktif örnekleme yöntemiyle seçili UOB ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak toplam derişim değerleri; benzen 100,41, heptan 9,89, toluen 11,82, oktan 6,02 etilbenzen 6,02 ksilen 1,81 ve stiren bileşiği 0,84 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir.

Türkiye'de termik santrale çevresinde gerçekleştirilen herhangi bir UOB ölçüm çalışmaları olmadığından, örnekleme yöntemi ve ölçülen kirletici bakımından benzerlik gösteren çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Bu kapsamda Türkiye'de gerçekleştirilen pasif UOB örnekleme çalışmaları incelendiğinde, İzmir'de özelliği itibariyle petrokimya ve rafineri bölgesi olan Aliağa'da yapılan bir çalışmada, yaz ve kış dönemlerinde 55 noktada UOB, azot dioksit (NO_2), kükürt dioksit (SO_2) ve ozon (O_3) bileşiklerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. UOB analizleri TD-GK-FID ile yapılmıştır. Yapılan çalışmada solunabilir kanser risk hesaplaması da "Monte Carlo" simülasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan BTEK bileşiklerinin derişimlerinin yüksek olduğu örnekleme noktaları, bölgede baskın kirletici kaynaklarından olan Petkim (petrokimya kompleks) ve Tüpraş (rafineri) çevresinde belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, BTEK derişimleri (benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler) ana caddeye yakın olan örnekleme noktalarında daha yüksek değerlerde ölçülmüştür. UOB derişimlerinin kışın daha yüksek değerlerde görülmesi düşük karışma yüksekliğinin etkisi olabileceği belirtilmiştir. Solunabilir kanser riski hesaplaması kapsamında ise, benzen kanser risk değerleri ortalama ve ortanca değeri sırasıyla bir

milyon nüfus başına 12,9 ve 3,7'dir. Sonuçlar tahmini olmasına rağmen, bu risk değerleri bile kabul edilebilir sınır değerleri aştığı belirtilmiştir (Civan vd., 2015, s.105).

Türkiye'de gerçekleştirilen pasif UOB örneklemesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarına bir diğer örnek, Kocaeli ilinde gerçekleştirilen UOB'lerin endüstriyel bölgedeki alansal dağılımlarının belirlenmesine yönelik bir çalışmadır. Elde edilen sonuçlara göre, çalışma kapsamında ölçülen UOB bileşikleri arasında m/p-ksilen ve toluen en yüksek derişimlere sahip bileşikler olarak belirlenmiştir. Bölgedeki kaynak belirleme çalışmaları kapsamında, benzin yakıtlı araç emisyonları ve endüstriyel çözücü kullanımı UOB'ler için en önemli kaynaklar olarak belirtilmiştir (Pekey ve Yılmaz, 2011, s.218). Kocaeli'nde Pekey vd., (2015, s.8) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, 28 örnekleme noktasında yaz ve kış mevsimlerinde UOB ve PM ölçümlerinin gerçekleştirildiği çalışmadır. Çalışma sonunda UOB ve PM'nin temel kaynakları, trafik emisyonları, elektrik üretim için yağ ve kömür yakma faaliyetleri, evsel ısınma, petrol rafinerisi sanayi faaliyetleri, petrokimyasal kompleks, tehlikeli ve tıbbi atık yakma tesisleri, üç büyük lastik fabrikası ve LPG dolun tesisleri olarak belirlenmiştir.

UOB'lerin pasif örnekleme yöntemi ile ölçümüne yönelik uluslararası literatürde de çok sayıda çalışma mevcuttur. Hem örneklemenin gerçekleştirildiği bölge özellikleri bakımından hem de örnekleme yöntemi bakımından tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmalara örnek olabilecek çalışmalar özetlenmiştir. Bu çalışmalara örnek verilecek olunursa; İspanya'nın kuzeyindeki Navarre kırsal alanında UOB'ler için mekansal ve zamansal değişimin belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 40 kırsal örnekleme noktasında örnekleme, pasif örnekleme sorbent tüpleri ile yapılmış ve analizleri TD sistemli GK-MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yaz boyunca elde edilen UOB derişimleri diğer birçok çalışmada da olduğu gibi kırsal bölgelerde düşük çıkmıştır. UOB değerlerinin en yüksek seviyeleri, termal inversiyonun kalıcı olduğu ve düşük rüzgar hızının gözlemlendiği zamanlarda ölçülmüştür (Parra vd., 2006, s.158). UOB'lerin mekânsal dağılımlarının incelendiği bir diğer çalışma, İspanyada gerçekleştirilen orta büyüklükteki Pamplona şehrinde yaklaşık 40 örnekleme noktasında pasif örnekleme yöntemi ile UOB ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bölgedeki ölçüm sonuçlarının mekansal dağılımı birbirinden oldukça farklı çıkmıştır. Ana emisyon kaynağı trafik olarak belirlenmiştir. UOB değerleri trafik yoğunluğu ve güneş radyasyonunun artması sebebiyle yazın daha düşük olduğu belirtilmiştir (Parra vd., 2009, s.999).

Kentleşmiş sanayi bölgesi olan ve çok sayıda imalat tesisi olan ve anayollara yakın olan Kanadanın Windsor şehrinde, UOB'lerin mevsimsel ve üç seneyi kapsayan yıllık olarak değişimin gözlenebileceği bir çalışma gerçekleştirilmiştir. 3 yılda toplam 162 örnekleme noktasından örnek toplanmıştır. Çalışma sonuçlarında, yıllık ve mevsimsel olarak önemli farklılıklar bulunmaktadır. Üç yılın ortalama değerleri benzen ($0,76 \mu\text{g m}^{-3}$), toluen ($2,75 \mu\text{g m}^{-3}$), etilbenzen ($0,45 \mu\text{g m}^{-3}$), o-ksilen ($0,41 \mu\text{g m}^{-3}$), m+p ksilen ($1,36 \mu\text{g m}^{-3}$) ve toplam BTEK ($5,64 \mu\text{g m}^{-3}$) olarak belirlenmiştir. Yıl içerisinde farklı zamanlardaki değerler üç yıllık değerlere göre daha fazla değişkenlik göstermektedir (Miller vd., 2012, s. 305).

Fransa'nın Dunkerque şehrinde kış ve yaz mevsimlerinde 174 farklı UOB bileşiği için Radiello pasif örnekleycisi kullanılarak 57 örnekleme noktasında ölçümler gerçekleştirilmiştir (Roukos vd., 2009, s. 3001). Sonuçlara göre, kentsel, endüstriyel ve kırsal özellikteki örnekleme noktalarını içeren çalışma bölgesinde, BTEK'ler baskın olarak görülmüştür. Endüstriyel bölgelerde ölçülen BTEK değerleri kentsel ve kırsal bölgelere oranla daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. Mevsimsel değişimler incelendiğinde ise, kış dönemine ait değerler yaz dönemine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Çalışma kapsamında kaynakların farklı olabileceği alansal kirlilik dağılımlarını görmek amacıyla kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarında eş anlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Literatürde çalışma alanı özelliği bakımından benzerlik gösteren çalışmalara örnek verilmiştir. Kentsel ve endüstriyel özellik içeren Tarragona bölgesinde UOB'lerin belirlenmesi çalışmasında, 54 farklı UOB, 7 farklı noktada aktif örnekleme yöntemi ile toplanıp TD-GK-MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda trafik etkisi gözlenmiştir. Genel olarak endüstriyel bölgede ölçülen toplam UOB verileri kentsel bölgede ölçülen verilerden daha yüksektir. Kentsel bölgede özellikle BTEK'ler baskın olan bileşiklerdir. Ayrıca, çalışmada stiren bileşiği derişimi göz önüne alınarak endüstriyel bölgenin kentsel bölgeden etkilenebileceği belirtilmektedir (Ras vd., 2009, s. 4316).

Kuzey Carolina'daki Raliegh kentinde, karayolu yakınında yapılan çalışmada 55 farklı UOB bileşiği paslanmaz çelik kanister örnekleycileri ile yarım metre aralıklarla aktif örnekleme yöntemi ile örneklendi. Ölçüm sonuçlarında karayoluna yakın olan noktalardaki derişimler, karayolundan uzaklaştıkça daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek derişimlere sahip olan bileşikler, etilen, propan, etan,

izopentan, toluen ve n-bütan şeklinde belirlenmiştir. Ayrıca kaynak ayrıştırması çalışması kapsamında gerçekleştirilen Kimyasal Kütle Denge (CMB) analizi çalışması ile, motorlu araç egzozları, basınçlı doğalgaz, propan gazı ve buharlaşan benzin olarak belirlenmiştir. Program sonucunda en fazla katkı ise motorlu araç egzozlarından kaynaklandığı görülmüştür (Olson vd., 2009 s.5648).

Farklı bölgelerde ve mevsimlerde gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan örnekleme yöntemleri, örnekleyici ve analiz türlerini gösteren özet Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Ulusal ve uluslararası literatürde UOB'lerin pasif ve aktif örnekleme yöntemlerine yönelik gerçekleştirilen örnek çalışmalar

Kaynak	Çalışma alanının özelliği	Örnekleme yöntemi	Kullanılan örnekleme/sorbent	Örnekleme süresi	Analiz Yöntemi
Tez çalışması	Endüstriyel, kentsel ve kırsal (Kütahya il sınırları) (termik santral bölgesi)	Pasif Örnekleme	Pelkin Elmer tüpü / Tenax®TA	2 hafta	GK-FID-TD
Dumanoğlu vd., 2014	Endüstriyel bölge (petrol rafinerisi ve petrokimyasal tesislerin yoğun olduğu bölge)	Pasif Örnekleme	Radiello/Aktif karbon	Yaklaşık 1 hafta	GK-MS
Civan vd., 2015	Endüstriyel bölge (petrol rafinerisi ve petrokimyasal tesislerin yoğun olduğu bölge)	Pasif Örnekleme	Gradko paslanmaz çelik tüp / Chromosorb 106	1 hafta	GK-FID-TD
Parra vd., 2009	Kentsel bölge	Pasif Örnekleme	Pelkin Elmer tüpü/ Tenax®TA	2 hafta	TD-GK-MS
Parra vd., 2006	Kentsel ve kırsal bölge	Pasif Örnekleme	Pelkin Elmer / Tenax®TA	Haftada 2 kez	GK-TD-MS
Pekey ve Yılmaz. 2011	Endüstriyel ve kentsel nitelikteki bölge (petrokimyasal kompleks ve yoğun endüstri faaliyetlerini içeren bölge)	Pasif Örnekleme	Gradko paslanmaz çelik tüp / Chromosorb 106	1 hafta	GK-FID-TD
Miller vd., 2012	Kentleşmiş endüstriyel bölge	Pasif Örnekleme	3M 3500 OVM / Aktif karbon	2 hafta	GK-MSD
Pekey vd., 2015	Endüstriyel ve kentsel nitelikteki bölge (petrokimyasal kompleks ve yoğun endüstri faaliyetlerini içeren bölge)	Pasif Örnekleme	Radiello/Aktif karbon	24 saatlik- (Yaklaşık 1 ay boyunca)	GK-FID
Yurdakul vd., 2013	Kentmerkezinden uzaktaki üniversite kampüsü	Aktif Örnekleme	Chromosorb 106 sorbent	4 saatlik	GK-FID-TD

Çizelge 2.4. (Devam) *Ulusal ve uluslararası literatürde UOB'lerin pasif ve aktif örnekleme yöntemlerine yönelik gerçekleştirilen örnek çalışmalar*

Kaynak	Çalışma alanının özelliği	Örnekleme yöntemi	Kullanılan örnekleme/sorbent	Örnekleme süresi	Analiz Yöntemi
Buzcu ve Fraser, 2006	Endüstriyel bölge (petrokimyasal endüstri bölgesi)	Aktif Örnekleme	Otomatik GK	saatlik	GK
Shi vd., 2015	Endüstriyel ve termik santral bölgesi	Aktif Örnekleme	Kanister	-	GK-MS

Tez çalışmasında, EPA IRIS programı kapsamında çevresel kirleticilerin insan sağlığına olan etkileri değerlendirilmektedir. Bu kapsamda atmosferde en çok rastlanan UOB'ler arasında olan benzen için birim risk faktörü belirlenmiştir. Ulusal literatürde (Civan vd., 2015; Dumanoglu vd., 2014; Durmuşoğlu vd., 2010; Scheepers vd., 2010; Sofuoğlu vd., 2011) ve uluslararası literatürde (Karakitsios vd., 2007; Majumdar, 2008; Wu vd., 2009; Li vd., 2014; Edokpolo vd., 2015; Zhang vd., 2015; Khanchi vd., 2015) UOB'lerin risk analizi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Söz konusu çalışmalarda, birim risk faktörleri ve dış ortam benzen derişimleri kullanılarak solunuma bağlı kanser riskleri hesaplanmıştır.

Ölçülen UOB'lerin kaynaklarının belirlenmesi aşamasında literatür incelendiğinde faktör analizleri ve model çalışmaları ile kirletici kaynaklarının belirlenmesi çalışılmakta ve buna göre kontrol sistemlerinin oluşturulmasında yol göstereci bilgiler sunulmaktadır. Son yıllarda, gelişmiş reseptör modeli olan PMF, dünyanın farklı bölgelerindeki UOB kaynak katkılarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lau vd., 2010, s.4139).

UOB'lerin kaynaklarının belirlenmesine yönelik PMF modelinin kullanıldığı bir çalışma Çin'in Hon Kong kentsel bölgesinde ve Perl River Delta bölgesinde gerçekleştirilmiştir. UOB'ler kanister örnekleycileri kullanılarak aktif örnekleme yöntemi ile toplanmıştır. Çalışmada Hon Kong'ta belirlenen ana kaynaklar, araç emisyonları, çözücü kullanımı ve biyokütle yangınları diğer taraftan, Pearl River Delta bölgesinde de ek olarak petrol gazları ve benzin buharlaşması kaynaklarıdır (Guo vd., 2011, s.123).

2001 yılında Teksas bölgesinde petrol rafinerisi, kimyasal sanayi gibi sanayi birimlerinin bulunduğu ağır endüstri bölgesi olan Hoston'da gerçekleştirilen PMF çalışmasında, UOB örnekleri, bölgeden otomatik GK sistemi ile toplanmıştır. Üç farklı

bölgede yapılan çalışmada bacada yakma emisyonları, endüstriyel kaynak, motorlu araç kaynakları, petrokimyasal kaynak, doğal gaz kaynakları ve izopren kaynağı olarak belirlenmiştir (Kim vd., 2005, s.5943).

Türkiye’de yapılan UOB ölçümlerinin PMF modeli ile kaynaklarına ayrılması çalışmaları sınırlıdır. Gerçekleştirilen çalışmalardan biri İzmir Aliğa bölgesinde 4 farklı örnekleme noktasında dört mevsim için 106 örnek toplanmıştır. Bu çalışmada örnekleme aktif karbonun tutucu olarak kullanıldığı radiolle pasif örnekleycileri 58 farklı UOB örnekleme için kullanılmıştır. Örneklerin analizleri ise GK-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçülen kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesinde PMF modeli (v5.0) kullanılmıştır. PMF çalışmaları sonucunda ise rafineri ve petrol ürünler, petrokimyasal endüstri, araç egzozu ve çözücü kullanımı olarak dört ana kaynak belirlenmiştir. Belirlenen kaynak katkıları ise sırasıyla %56, %22, %10 ve %12 şeklindedir (Dumanoğlu vd., 2014, s.168). Türkiyede UOB ölçümleri ile ilgili yapılan diğer bir çalışma da Ankara’nın yarı kentsel bölgesinde üniversite kampüsünde yapılan çalışmadır. Kromosorp 106 sorbenti kullanılarak aktif örnekleme yöntemiyle UOB’ler toplanmış ve GK-FID Deans Switch ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonuçlarına PMF modeli uygulanarak kaynak belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bölgede dört kaynak belirlenmiştir: benzinli araçların egzozları, çözücü buharlaşması, dizel emisyonları ve bölgesel laboratuvar kaynağıdır (Yurdakul vd., 2013, s.299).

Çin’in başkenti olan Wuhan’da gerçekleştirilen PMF model çalışmasında, aktif örnekleme yöntemi ile elde edilen UOB verileri kullanılmıştır ve çalışma sonucunda altı faktör ile kaynaklar açıklanmıştır. Bu kaynaklar, C2–C3 hidrakerbonların, n/i-pentan bileşiklerinin yüksek, ve SO₂, NO₂, CO bileşiklerinin orta katkı gösterdiği faktör araç emisyonu faktörü, 1,2-dikloroetan, BTEK ve SO₂ bileşiklerinin yüksek katkı gösterdiği kömür yanmasından kaynağı, trans-2-büten, 1-büten, ve n/i-bütanların yüksek katkısının olduğu faktör LPG kullanımı faktörü, vinil klorür, 1, 3-bütadien, ve bazı C2–C4 hidrokarbonların etkisini gösterdiği petrokimyasal endüstri kaynağı, C6–C7 alkanların yüksek katkısının görüldüğü kuru temizleme ve nonan ve dekan bileşiklerinin yüksek ve TEK bileşiklerinin orta düzeyde katkı değerlerinin olduğu faktör ise boyama ve kaplama işlemlerinde kullanılan çözücü kullanımı kaynağı olarak belirlenmiştir (Lyu vd., 2016, s.206). Kanada’nın en büyük metropollerinden biri olan Edmonton kentinde gerçekleştirilen çalışmada, 77 farklı UOB ölçümü kanister kullanılarak 24 saatlik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarında elde edilen veriler PMF modeli ile

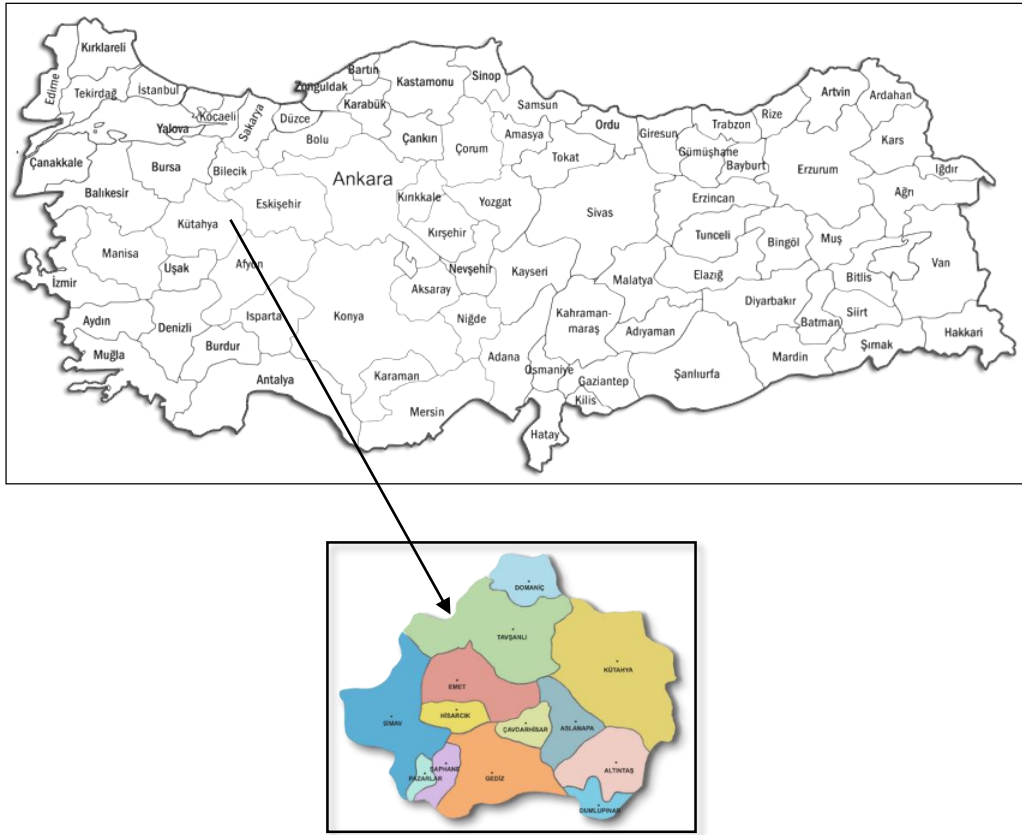
kaynak ayrıştırma çalışması yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışma sonucundaki faktörler, trafik yanma emisyon kaynakları (dizel ve motorin), endüstriyel kaynaklar (endüstriyel kaynaklı buharlaşma, endüstri hammaddeleri, benzin üretimi/depolanması, endüstriyel kimyasal kullanımı, karışık mobil ve endüstri kaynakları (benzin buharlaşması ve bütan gazı kaçakları), biyojenik kaynak olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak seçilen Kütahya ili Ege Bölgesinin İç Batı Anadolu Bölümü'nde yer almaktadır. İl ve il sınırları Şekil 3,1'de verilmiştir.

Kütahya, Türkiye'de hava kirliliği probleminin oldukça fazla yaşandığı iller arasında yer almaktadır. Şu ana kadar, Kütahya'da hava kalitesinin değerlendirilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışma gerçekleştirilmiş olup, yapılan çalışmalar da sadece merkez ilçe ile sınırlı kalmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmanın gerçekleştirildiği Kütahya il ve ilçe sınırlarının gösterimi

Kütahya ili ile ilgili bilgiler Çizelge 3.1.'de özetlenmiştir (KÜTAHYA İÇDR, 2013).

Çizelge 3.1. Kütahya iline ait genel bilgiler

Özellik	
Konum	Kütahya, 38° 70' ve 39° 80' kuzey enlemleri ile 29° 00' ve 30 ° 30' doğu boylamları arasında yer almaktadır. İl yüzölçümü ise, 11.875 km ² dir.
İklim	Ege, Marmara ve İç Anadolu bölgeleri arasında bir geçiş tipidir. Bu durum üç bölgeninde iklim özelliklerinin görülmesinde etkilidir. Kütahyadaki yıllık sıcaklık ortalaması 10,5°C'dir. Kütahya'da yağışlar, karasal iklime bağlı olarak, kış, ilkbahar ve sonbaharda görülür. Yazları genellikle kuraktır. Yıllık ortalama yağış miktarı 565 mm.dir. Kış aylarında, sıcaklığın düşük ve yükseltinin fazla olması nedeniyle yağışlar, genellikle kar şeklindedir. Diğer mevsimlerde ise yağmur şeklindedir. Kar yağışlı günlerin, yıllık ortalama sayısı 19 gündür. Kar kalınlığı ortalama 12 cm civarındadır. Kütahya'da hakim rüzgar yönü, kuzeydir.
İl topoğrafyası ve jeomorfolojik yapısı	Gerek dağ ve tepe dizileri, gerek çukur sahalar, eşğin genel karakterine uygun olarak kuzeybatı – güneydoğu istikametinde uzanırlar. Alüvyonlarla kaplı bulunan Kütahya, Köprüören, Tavşanlı, Altıntaş, Aslanapa, Gediz, Simav ve Örencik ovaları eşğin alçak kısımlarını teşkil eder. Kütahya Ovası deniz seviyesinden ortalama 930 m yüksekliğindedir.
Termik santraller	Kütahya İlinde üretilen kömürler termik santrallerde kullanılmakta olup, ilde Çelikler Seyitömer Termik Santrali, Tunçbilek Termik Santrali bulunmaktadır.
Nüfus	2013 yılı Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemine göre Kütahya ili nüfusu 572.059 kişidir.

Tez çalışması kapsamında ildeki muhtemel kirletici kaynakları hakkında temel bilgiler aşağıdaki başlıklar altında özetlenmiştir. 112Y305 numaralı TÜBİTAK projesi emisyon envanteri iş paketi kapsamında elde edilen bilgiler ışığında Kütahya ilinde farklı kaynaklardan salınan emisyon miktarları, bölgedeki kaynaklar için ön bir fikir olması açısından Çizelge 3.2'de verilmiştir (Yıldız, 2014, s.21).

Çizelge 3.2. Kütahya ilinde farklı kirletici kaynaklardan salınan yıllık emisyon miktarları

	PM	SO₂	CO	UOB	NO_x
	(ton/yıl)	(ton/yıl)	(ton/yıl)	(ton/yıl)	(ton/yıl)
Termik santraller	1,635	43,943	1,074	-	15,347
Evsel ısınma	5,134	11,431	58,495	6,152	1,540

Çizelge 3.2. (devam) Kütahya ilinde farklı kirlenici kaynaklardan salınan yıllık emisyon miktarları

	PM (ton/yıl)	SO ₂ (ton/yıl)	CO (ton/yıl)	UOB (ton/yıl)	NO _x (ton/yıl)
Trafik	77	-	4,483	1,101	2,631
Sanayi	116	871	1,050	101	593
TOPLAM	6,932	56,245	65,102	7,354	20,106

Termik Santraller: İlde Çelikler Seyitömer Termik Santrali ve Tunçbilek Termik Santrali bulunmaktadır. Seyitömer termik santrali şehre 20 km mesafede, Tunçbilek termik santrali ise 50 km mesafede bulunmaktadır. 600 MW kurulu güce sahip Seyitömer Termik Santralinde 4, 365 MW kapasiteli Tunçbilek Termik Santralinde 3 adet olmak üzere toplam 7 adet baca bulunmaktadır. Bahsedilen iki termik santral de şehrin kuzey batısında yer almaktadır ve kül oranı yüksek, kötü kaliteli kömür (linyit kömürü) yakılmaktadır. Baca toz tutucu verimi % 98'dir. Kazanda yanan kömürün oluşturduğu küller % 98 verimli elektro- statik filtrelerde tutulmaktadır.

Endüstri: Kütahya merkezi ve il sınırları içerisinde bulunan ilçelerdeki endüstriyel faaliyet gösteren tesisler ve sayıları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kütahya merkezi ve il sınırları içerisinde bulunan ilçelerdeki endüstriyel faaliyet gösteren tesisler

Faaliyet	Merkez	Altıntaş	Aslanapa	Çavdarhisar	Domaniç	D.Pınar	Emet	Gediz	Hisarcık	Pazarlar	Simav	Şaphane	Taşanlı	Toplam
1-Madencilik ve taş ocaklığı sanayi (metal dışı mad. kömür dahil, metalik madenler)	9	1	-	-	-	-	1	8	1	-	2	-	1	33

Çizelge 3.3. (Devam) *Kütahya merkezi ve il sınırları içerisinde bulunan ilçelerdeki endüstriyel faaliyet gösteren tesisler*

Faaliyet	Merkez	Altıntaş	Aslanapa	Çavdarhisar	Domanıç	D.Pınar	Ermet	Gediz	Hisarcık	Pazarlar	Simav	Şaphane	Tavşanlı	Toplam
2-Seramik, porselen ve çini sanayi	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39
3-Taş ve toprağa bağlı sanayi	21	2	-	-	-	-	-	4	-	-	3	-	4	34
4-Şeker, un, bitkisel ve hayvansal yağlar gıda sanayi	30	6	1	3	1	-	-	7	3	-	15	1	15	82
5-Orman ürünleri ve mobilya sanayi (Parke, kereste, ambalaj, ağaç)	8	-	-	-	-	-	-	3	-	-	32	-	3	46
6- Kimya, gübre, lastik, plastik, cam, kağıt sanayi, (pvc boru)	16	-	-	-	1	-	-	6	-	-	-	1	1	25
7-Dokuma, giyim, deri sanayi	7	-	-	-	-	-	-	5	-	2	9	-	3	26
8-Madeni eşya ve makine imalat sanayi (metal yapı malz, kalorifer kazanı, egzoz)	24	-	-	-	1	-	-	4	-	-	3	-	4	36
9-Enerji sektörü (Termik ve Hidroelektrik santralleri)	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	3
TOPLAM	155	9	1	3	3	-	1	38	4	2	64	2	42	324

Organize sanayi bölgeleri Kütahya il sınırları içerisinde Kütahya, Gediz ve Simav da bulunmaktadır.

Çizelge 3.3’de belirtilen endüstri kuruluşlarına bakıldığında, Kütahya merkezinde (155) ağırlıkta olmak üzere sırasıyla, Simav, Tavşanlı, Gediz ve Altıntaş ilçelerindeki endüstri kuruluşları diğer ilçelere göre daha fazladır. Simav’da özellikle orman ürünleri ve mobilya sanayisi ve şeker, un, bitkisel ve hayvansal yağ, gıda sanayisi ağırlıktadır. Tavşanlı ilçesinde özellikle, madencilik faaliyetleri gösteren sanayi ve şeker fabrikaları yer almaktadır. Gediz de ise birçok farklı endüstri bulunmaktadır. Burada da ağırlıklı olarak madencilik ve taş ocakları, şeker, un, bitkisel ve hayvansal yağ, gıda endüstrisi ağırlıktadır. Bölgede toplamda açık alanda faaliyet gösteren 17 adet taş ocağı bulunmaktadır. Bu tez çalışmasının da bir iş paketini oluşturduğu TÜBİTAK projesi (112Y305 numaralı) kapsamında gerçekleştirilen emisyon envanteri çalışmaları kapsamında PM, SO₂, CO, UOB ve NO_x bileşiklerine ait yıllık emisyon değerleri sırasıyla: 116, 871, 1 050, 101 ve 593 ton yıl⁻¹ şeklinde hesaplanmıştır (Çizelge 3.2). Bu emisyonlar içindeki en yüksek değerler CO ve SO₂ bileşiklerine aittir (Yıldız, 2014, s.21).

Isınma: Kütahya ili genelinde evsel ısınma amaçlı olarak çoğunlukla yerli kömür ve iki ilçe merkezinde (Merkez ve Tavşanlı) ise kömür ile birlikte doğalgaz kullanılmaktadır. Kütahya Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü bilgilerine göre nüfusun % 60’a yakını ısınma amaçlı olarak doğalgaz ve % 40 civarı ise kömür kullanmaktadır. Tavşanlı ilçesinde 45.000 konutun yaklaşık 7.000’in doğalgaz ile ısındığı belirlenmiştir. Kütahya Organize Sanayi Bölgesi Müdürlüğü’nden alınan bilgilere göre ise, bölgedeki sanayi tesislerinin yıllık toplam doğalgaz tüketimi 51.000 milyon m³ yıl⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sanayi emisyon değerleri ile gibi ısınmadan kaynaklanan emisyon değerleri de emisyon envanteri çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiştir ve Çizelge 3.2’de verilen emisyon değerlerinden ısınma kaynaklı yüksek emisyonu sahip bileşikler sanayi emisyonlarında olduğu gibi CO ve SO₂ bileşiklerine aittir (Yıldız, 2014, s.21).

Trafik: Trafikten kaynaklanan emisyonların yıllık emisyon miktarları Çizelge 3.4’de verilmektedir (Yıldız, 2014, s.18). Yıllık emisyon miktarına katkıda bulunan araç türlerine bakıldığında, özellikle yüksek CO ve UOB emisyonu sebep olan motosikletler dikkat çekmektedir.

Şehir içi trafikten kaynaklanan en yüksek derişimlerin trafiğin yoğun olduğu ilçe merkezleri olan Merkez, Tavşanlı ve Simav’da yoğunlaştığı görülmektedir. Devlet yollarından kaynaklanan hava kalitesi seviyelerine en çok katkıyı koyan yollar ise; Kütahya-Bilecik karayolu başta olmak üzere Kütahya-Balıkesir ve Kütahya-Afyon karayollarıdır.

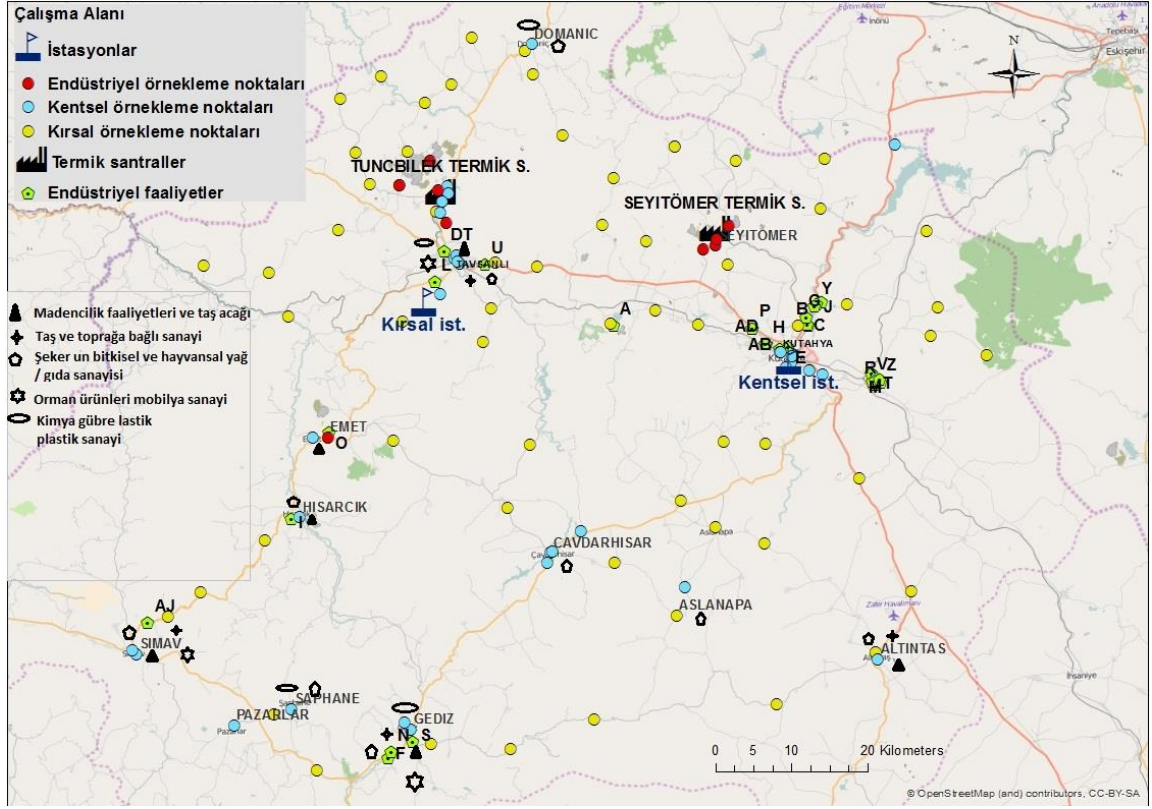
Çizelge 3.4. Trafikten kaynaklanan yıllık emisyon miktarları (ton/yıl)

Trafik Emisyonları	PM (ton/yıl)	CO (ton/yıl)	UOB (ton/yıl)	NO_x (ton/yıl)
Otomobil	37	2.935	758	1.508
Minibüs	7	84	30	200
Otobüs	13	267	39	123
Kamyonet	37	418	150	1.001
Kamyon	16	104	39	418
Motorsiklet	-	2.839	1.394	4
TOPLAM	110	6.647	2.410	3.255

3.2. Örnekleme Stratejisi

Tez kapsamında gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmaları öncesinde, çalışma alanına üç günlük bir saha ziyareti düzenlenmiştir. Bölgedeki termik santraller, kirletici kaynakları, trafik, yerleşim yerleri, coğrafi ve topoğrafik yapı ve örnekleycilerin asılacağı bölgenin güvenliği esası göz önüne alınarak belirlenen noktalara ziyaretler gerçekleştirilerek örnekleme noktaları kesinleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda 108 örnekleme noktası seçilmiştir.

Çalışma alanı, 130 x 120 km² lik sınır içinde endüstriyel, kentsel ve kırsal nitelikte örnekleme noktalarının bulunduğu bir alandır. Çalışmada alanında bulunan bazı önemli endüstri kaynakları ve tesislerin gösterildiği harita Şekil 3.2’de de verilmiştir. Örnekleme nokta numaralarının içeren harita ise EK-1’de verilmiştir. Örnekleme nokta numaralarının açıklamaları ise EK-2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışma alanındaki örnekleme noktaları ve bölgede bulunan endüstriyel faaliyetler

Şekil 3.2’de, her bir endüstriyel tesisi harflerle gösterilmiştir. Çizelge 3.5’de haritadaki tesis isimleri ve tesislerde kullanılan yakıt türleri de belirtilmiştir.

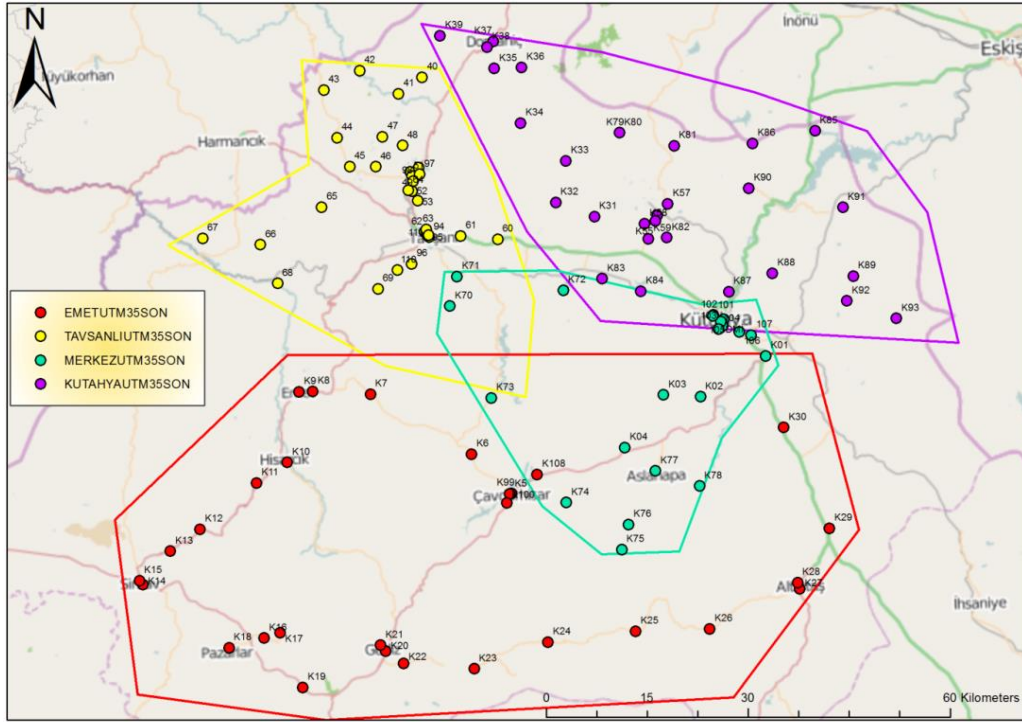
Çizelge 3.5. Çalışma alanında yer alan endüstriyel faaliyetlere yönelik açıklamalar

KOD	Sanayi Tesisi	Kullanılan Yakıt
A	Gümüş A.Ş	Doğalgaz
B	Yapı Malz. ve Kimya San.	Doğalgaz
C	Turizm ve Madencilik A.Ş	Doğalgaz
D	Manyezit San. A.Ş	Doğalgaz
E	Şeker Fabrikası A.Ş	Linyit
F	Akü ve Malzemeleri San. A.Ş	Petrokok+doğalgaz
G	Entegre Ağaç San. ve Tic. A.Ş. Kütahya Şubesi	Doğalgaz
H	Toprak San. A.Ş	Linyit
I	Süt Ürünleri Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti. Hisarcık Şubesi	Linyit
J	Altın Çini ve Seramik San. A.Ş	Doğalgaz
K	Ağır Sanayi Malzemeleri İmalat Ve Tic. A.Ş	Doğalgaz
L	İnşaat Taahhüt Tic. A.Ş	Doğalgaz

Çizelge 3.5. (Devam) Çalışma alanında yer alan endüstriyel faaliyetlere yönelik açıklamalar

KOD	Sanayi Tesisi	Kullanılan Yakıt
M	Tekstil Apre ve Boya San.	Doğalgaz
N	Et ve Süt Mamulleri San.	Linyit
O	Emet Bor İşletme Müdürlüğü Borik Asit Üretim Tesisi	Doğalgaz
P	Petrol Enerji Madencilik Doğalgaz Taşımacılık Alkol San. ve Tic. Ltd. Şti.	Fuel-oil
R	Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti	Doğalgaz
S	Enerji Elektrik Üretimi San. Tic. A.Ş. Gediz Şubesi	Doğalgaz
T	Maden ve Kimyasal Ürünler Tur. San. ve Tic. Ltd. Şti	Doğal gaz
U	Gıda ve Taşımacılık San. ve Tic. A.Ş.	Linyit
V	Otomotiv San. ve Tic. A.Ş	Doğalgaz
D	Manyezit San. A.Ş. Tavşanlı İşletmesi	Petrokok+Doğalgaz
Y	Seramik Porselen Turizm A.Ş.	Doğalgaz
Z	Maden, Kimya, Makine, Nakliye, İnşaat, Taahhüt, Akaryakıt San. ve Tic. Ltd. Şti.	Doğalgaz
AB	Geri Dönüşüm	Linyit
AC	Petrol Ürünleri	Fuel-oil
AD	Gıda San. ve Tic. A.Ş	Linyit
AF	Otomotiv San. ve Tic. A.Ş.	Doğalgaz
AG	Madencilik Turizm Enerji Seramik Orman Ür. Elk. Üre. San.ve Tic. A.Ş.	Doğalgaz
AH	Metal San. Tic. Ltd. Şti.	Doğalgaz
AJ	Yün İplik İnşaat Malz. San.ve Tic. Ltd. Şti.	Linyit

Örnekleme kış ve yaz dönemi olarak iki mevsimde gerçekleştirilmiştir. Toplamda değerlendirilmek üzere kayıplar çıkarıldığında, kış döneminde 104 ve yaz döneminde 101 noktada örnekleme gerçekleştirilmiş, örnekleycilerin en kısa sürede arazide belirlenen noktalara yerleştirilmesi için örnekleme ekipleri oluşturulmuştur. Örnekleme noktaları ve örnekleme ekiplerinin çalışma alanları Şekil 3.3'deki gibidir.



Şekil 3.3. Çalışma alanı grupları

Dipnot: Farklı renkteki örnekleme noktaları farklı grupların gittiği noktaları temsil etmektedir.

Yapılan çalışma kapsamında ölçülen UOB'lere etki eden kaynakların belirlenmesi aşamasında örnekleme noktaları ortak özelliklerine göre kırsal, kentsel ve endüstriyel olmak üzere sınıflandırılmıştır.

3.3. Pasif Örnekleme Kampanyaları

Pasif örnekleme kampanyalarının hazırlanması

Pasif örnekleme kampanyaları Tenax®TA tüpleri ile gerçekleştirilmiştir. Tenax tüpü içerisinde 35/60 elek boyutuna sahip Tenax®TA sorbenti bulunmaktadır. Bu sorbent türü termal desorpsiyon uygulamaları için en uygun hidrofobik sorbent türüdür. Tenax tüpü ise paslanmaz çelik malzemesinden olup, boyu 89 mm ve iç yarıçapı 2,5 mm'dir.

Örnekleme noktalarına götürülmeden önce temizlenmesi gerekmektedir. Örnekleme noktaları, bu kapsamda TC-20 (Markes) Şekil 3.4'teki şartlandırma cihazında 335°C'de 30 dakika süreyle azot gazı kullanılarak şartlandırılıp, tüp içerisinde olası kirleticileri tutan sorbentin (Tenax®TA) temizlenmesi sağlanmıştır. Bu cihaz ile 20 adet tüpün eş zamanlı şartlandırılması sağlanabilmektedir.



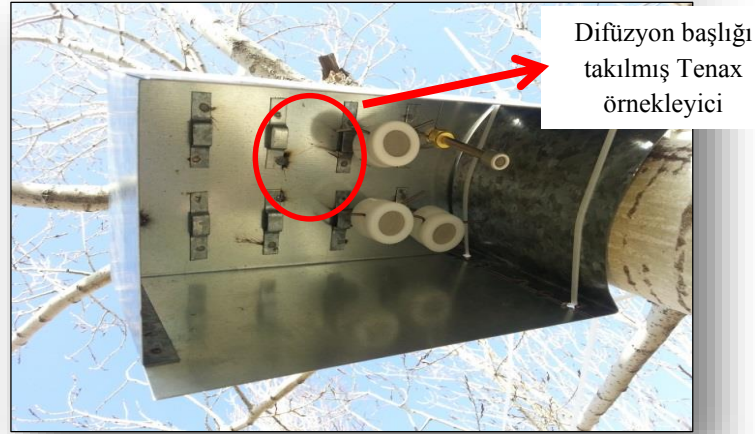
Şekil 3.4. TC-20 şartlandırıcı cihazı

Örnekleyiciler sahaya götürülürken polipropilen malzemeden yapılmış, vida kapaklı, ayakta durabilen falkon tüplerinin içerisine yerleştirilmiştir. Ayrıca, taşınma süresince örneklerin nemden etkilenmesini ve kontaminasyon riskini önlemek amacıyla falkon tüplerinin içerisine silika jel ve aktif karbon eklenmiştir.

Hazırlanan örnek tüpleri ile birlikte, örnekleme sırasında tüpün içinde bulunan sorbent yatağının aşırı toz, rüzgar gibi etkenlerden korunması amacıyla difüzyon başlıkları da örnekleme noktasına götürülmüştür. Örnekleyiciler koruyucuların (shelter) içine yerleştirilerek örnekleme noktalarına yerleştirilmiştir. Saha çalışmalarında kullanılmak üzere örnekleme veri dosyaları hazırlanmış (EK-3) ve örnekleme esnasında doldurulmuştur. Örnekleme noktalarına gidilmeden önce yapılan çalışmalardan biri ise nokta verilerinin koordinatlarının, GPS cihazlarına kaydedilip noktalara kolay şekilde erişim sağlanmasıdır.

Sahada Gerçekleştirilen Örnekleme Çalışmaları

Örnekleme noktasına varıldıktan sonra tenax tüpünün kapağı çıkarılıp, yerine difüzyon başlığı takılarak, koruyucuya takma aparatı ile takılmıştır. Örnekleme noktasına takılan örnekleyiciye ait fotoğraf Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Tenax tüpünün nasıl takıldığını gösteren fotoğraf

Örnekleyciyi yerleştirmek üzere örnekleme noktasına varıldığında, EK-3’de verilen veri dosyasına örnekleycinin yerleştirildiği ve alındığı tarih ve saat kaydedilmiştir. Kaydedilen başlangıç ve bitiş saatleri daha sonra bileşiklerin derişimlerinin hesaplanmasında sn’ye çevrilip kullanılmıştır. Örneklemeyi ya da sonuçları etkileyebileceği düşünülen bir durum varsa, veri dosyasına not düşülmüştür. Pasif örnekleme süreci ile ilgili bilgiler Çizelge 3.6’ de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Kış ve yaz dönemine ait örnekleme bilgileri özeti

	Kış Dönemi	Yaz Dönemi
Örnekleme Tarihi	20 Ocak - 04 Şubat 2014	02 - 16 Haziran 2014
Örnekleme Periyodu	2 Hafta	2 Hafta
Örnekleme Nokta Sayısı	101	104

Örnekleme bittikten sonra yine kapakları kapatılarak falkon tüplerin içerisine konulup soğuk ortamda (+4°C’de) laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvarda ise analiz edilene kadar -18°C’de derin dondurucuda saklanmıştır.

3.4. Örneklerin Analizi (TD-GK-FID)

Tez kapsamında UOB ölçümlerinin analizleri Termal desorber (Markes 9068 N Unity)-FID (Alev iyonlaştırma dedektörlü)–Gas Kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Tenax®TA sorbenti üzerine adsorbe olan UOB'ler termal olarak desorbe olmuştur. Bu amaçla termal desorpsiyon ünitesi kullanılmıştır. Bu sistemde, UOB'ler iki aşamalı bir desorpsiyon ile gaz kromatografi cihazına gönderilmiştir. İlk aşamada, termal desorpsiyon ünitesine yerleştirilen sorbent tüpü belirli bir sıcaklığa (270 °C) kadar ısıtılır ve buharlaşan bileşikler direkt olarak genel amaçlı soğuk kapana (-10 °C) gönderilir (Çizelge 3.7). Soğuk kapan, ön zenginleştirme yaparak daha iyi bir pik çözünürlüğü sağlayabilmek için elektronik olarak soğutulmaktadır. Daha sonra soğuk kapanın sıcaklığı kısa bir sürede tekrar artırılarak (300 °C) kirleticilerin GK cihazına gitmesi sağlanır. Örnek, GK cihazına gönderildikten sonra kapan soğutulur ve bir sonraki örneğin gelmesi için yeniden dengeye gelir. Bu esnada, kapandan uzaklaştırılan örneğin analizi GK cihazında devam eder.

Çalışmada kullanılan GK-FID sistemi ise 2 kolon ve 2 dedektörden oluşan “Dean's switch” sistemini içermektedir. Bu sayede, aynı örnek içerisindeki hafif ve ağır olan UOB'ler tek bir sistemle belirlenebilmektedir. Alumina Plot (HP-AL/S) kapiler kolon (50 m, 0,32 mm, 8 µm) (Agilent Tech., Paolo Alto, USA) C4-C7 bileşiklerinin, DB-1 kapiler kolon (50 m, 0,25 mm, 0,25 µm) (Agilent Tech., Paolo Alto, USA) ise \geq C7 bileşiklerinin analizinde kullanılmıştır. DB-1 apolar kolonda tutulmayan bileşikler ilk 6,5 dakika süresince Alumina Plot kolona (polar) yönlendirilerek ayrımları sağlanır. Sistemde analizler için kullanılan tüm gazlar % 99,999 saflıkta olup, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.

Ekstraksiyon ve analizde kullanılan TD-GK-FID sistemi Şekil 3.6'da gösterilmiştir. TD ve GK fırın programı da Çizelge 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6. UOB analizlerinde kullanılan TD-GK-FID sistemi

Çizelge 3.7. GK-TD-FID cihazının işletim özellikleri

Termal Desorpsiyon Parametreleri		GK-FID Parametreleri	
Prepurge Süresi	3 dak.	DB-1 Kolon	
Desorpsiyon Süresi	5 dak.	Basınç	41,63 psi
Desorpsiyon Sıcaklığı	270 °C	Akış	3,4 ml/dak.
Desorpsiyon Akışı	17 ml/dak.	HP-PLOT kolon	
Soğuk Tuzak (cold trap) Min. Sıcaklık	-10°C	Basınç	22 psi
Soğuk Tuzak (cold trap) Mak. Sıcaklık	300°C	Akış	3,2 ml/dak.
Soğuk Tuzak (cold trap) Akışı	20 ml/dak.	Fırın sıcaklık programı	40°C'de 2 dak. 7 °C /sn artışla 120°C'ye, 3 dak. 7 °C /sn artışla 195°C'ye, 20 dak.

Kalibrasyon tablosu: Tez çalışması kapsamında örneklenmesi planlanan ozon öncül UOB'leri (45 farklı bileşik) içeren —ChemService marka sertifikalı 200 ppm derişimindeki kalibrasyon standardı özel olarak hazırlatılıp temin edildikten sonra kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Özellikle yaz döneminde elde edilen derişim

değerlerinin düşük olmasından dolayı kış dönemi kalibrasyon standartlarının derişimlerinde değişiklik yapılmıştır.

Kış dönemi için hazırlanan kalibrasyon grafiği miktarları; 5, 10, 25, 50, 100 ve 200 ng, yaz kalibrasyon noktaları ise, 1, 5, 10, 25 ve 50 ng'dır.

TD-GK-FID cihazı ile ilgili yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda elde edilen kalibrasyon noktalarına ait 45 bileşimin geliş süreleri ve regresyon katsayıları r^2 değerleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

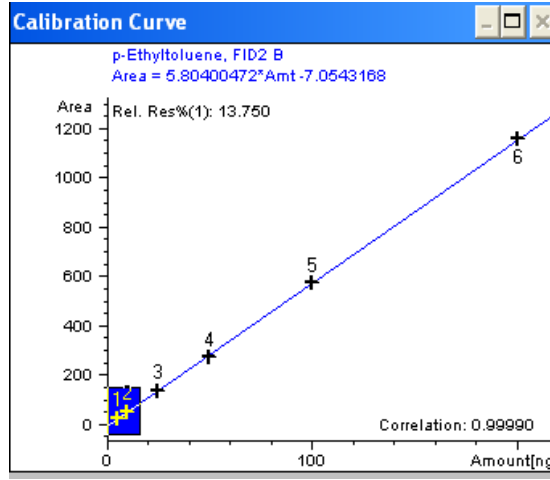
Çizelge 3.8. GK-TD-FID sisteminde UOB'lerin analiz edildiği kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları

BİLEŞİKLER	(Regresyon katsayısı) R^2	Geliş Zamanı(dak.)	BİLEŞENLER	(Regresyon katsayısı) R^2	Geliş Zamanı (dak.)
DB-1 KOLON			HP-PLOT KOLON		
n-Heptan	0,999	6,648	İzopentan	0,994	16,620
Metilsikloheksan	0,999	7,121	1-penten	0,988	16,900
2,3,4-Trimetilpentan	0,999	7,781	n-penten	0,990	17,500
Toluen	0,999	7,882	Izopren	0,994	20,258
2-Metilheptan	0,999	8,153	Trans-2-Penten	0,993	21,205
3-Metilheptan	0,999	8,342	Cis-2-Penten	0,995	21,767
n-Oktan	0,999	9,002	2,2-Dimetilbütan	0,998	22,602
Etilbenzen	0,999	10,303	Sikloheksan	0,999	22,936
m+p-Ksilen	0,999	10,571	Siklopentan	0,998	23,273
Stiren	0,999	11,018	2-Metilpentan	0,997	23,339
o-Ksilen	0,999	11,159	3-Metilpentan	0,998	23,482
n-Nonan	0,999	11,680	n-Hekzan	0,997	24,110
İzopropilbenzen	0,999	12,037	2,3-Dimetilbütan	0,996	24,802
n-Propilbenzen	0,999	12,832	Metilsiklopentan	0,998	27,080
o-Etiltoluen	0,999	13,038	2,4-dimetilpentan	0,999	28,182
p-Etiltoluen	0,999	13,102	2-metilheksan	0,999	28,864
1,3,5-Trimetilbenzen	0,999	13,251	2,3-dimetilpentan	0,976	29,038
1,2,3-Trimetilbenzen	0,999	13,517	3-metilheksan	0,995	29,078
1,2,4-Trimetilbenzen	0,999	13,933	Benzen	0,999	32,054

Çizelge 3.8. (Devam) GK-TD-FID sisteminde UOB'lerin analiz edildiği kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları

BİLEŞİKLER	(Regresyon katsayısı)R ²	Geliş Zamanı(dak.)	BİLEŞENLER	(Regresyon katsayısı)R ²	Geliş Zamanı (dak.)
n-Dekan	0,999	14,428	2,2,4-Trimetilpentan	0,999	34,635
m-Ethiltoluen	0,999	14,710			
m-Dietilbenzen	0,999	15,556			
p-Dietilbenzen	0,999	15,767			
n-Andekan	0,999	17,555			
n-Dodekan	0,999	20,655			

Ayrıca hazırlanan kalibrasyon tablosunda yer alan ait p-etiltoluen bileşiğine ait grafik örnek olarak Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. p-etil toluen için örnek kalibrasyon grafiği

UOB'lerin atmosferik derişimlerinin hesaplanması

Pasif örneklemelelerde atmosferik derişimler, Fick'in 1. Kanunu kullanılarak (denklem (3.1)) hesaplanmaktadır (Harper ve Purnell, 1987, s.214).

$$J = -D \times (dC/dx) \quad (3.1)$$

J : x uzunluğundaki birim alanda gaz akışı ($\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$)

C : Kirletici derişimi ($\mu\text{g m}^{-3}$)

x : Difüzyon yolunun uzunluğu (m)

D : Moleküler difüzyon katsayısı ($m^2 s^{-1}$)

Difüzyon ile gerçekleşen pasif örnekleme yönteminde, örneklerin analizi sonucu elde edilen analit kütleleri (ng), difüzyon katsayısı, örnekleme süresi, difüzyon yolu uzunluğu ve örnekleme alanı hesaba katılarak Fick's yasasına göre (denklem (3.2)) $\mu g m^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

$$Q = \{ [(C_1 - C_0) \times L] / (D \times A \times t) \} \times 10^6 \quad (3.2)$$

Q : Absorplanan kirletici miktarı ($\mu g m^{-3}$)

L : Difüzyon yolu uzunluğu (cm)

A : Örnekleme yüzey alanı (cm^2)

D : Difüzyon Katsayısı ($cm^2 sn^{-1}$)

C_1 : Örnekleme alanının açık ucundaki kirletici derişimi (ng)

C_0 : Başlangıçta örnekleme alanındaki kirletici derişimi (ng)

t : Örnekleme süresi (sn)

Yukarıdaki formülde yer alan difüzyon katsayısı (D) ise denklem (3.3) ile her bir örnekleme bileşik için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Schwarzenbach, vd., 2003, s.801).

$$D_{ia} = 10^{-3} \times \frac{T^{1,75} \times \left[\left(\frac{1}{m_{hava}} \right) + \left(\frac{1}{m_i} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{P \times [V_{hava} + V_i]^2} \quad (3.3)$$

D_i : Bileşik için difüzyon katsayısı ($cm^2 sn^{-1}$)

T: Mutlak sıcaklık (K)

m_{air} : Havanın ortalama molar kütlesi ($28,97 g mol^{-1}$)

m_i : Bileşik için molar kütlesi ($g mol^{-1}$)

P: Gaz fazın basıncı (atm)

V_{air} : Gazların havadaki ortalama molar hacmi ($\sim 20,1 cm^3 mol^{-1}$)

V_i : Bileşik için molar hacmi ($cm^3 mol^{-1}$)

Denklem 3.3, 25 °C sıcaklık ve 1 bar basınçta her bir bileşiğin difüzyon katsayısını vermektedir. Bu difüzyon katsayısını farklı bir sıcaklığa ayarlamak için 3.4 no'lu eşlik kullanılmaktadır.

$$D_T = D_{298} \times (T)^{1,75} \times (298,15)^{-1,75} \quad (3.4)$$

Denklem 3.4 ile difüzyon katsayısı hesabında kullanılan sıcaklık verileri örnekleme süresi boyunca elde edilen saatlik sıcaklık verilerin ortalaması alınarak hesaba katılıp, bu şekilde difüzyon katsayısı örnekleme sıcaklığına ayarlanmıştır. Hesaplama kullanılan diğer bir veri ise örnekleyici uzunluğu denilen örnekleyici difüzyon yolu uzunluğudur ve Tenax®TA tüpünün difüzyon boyu uzunluğu 15 mm ve hesaplamalarda kullanılan tüpün iç çapı da 5 mm' dir.

Örnekleme hızı

Örnekleme çalışmalarında kullanılan Tenax difüzyon tüpleri için ölçümü yapılan 45 UOB'e ait teorik örnekleme hızları hesaplanmıştır. Örnekleme hızları 0,41(n-dodekan) - 0,74 (siklopentan) ml dak⁻¹ arasında değişmektedir. Örnek olması açısından benzen, toluen ve ksilenler için hesaplanan teorik örnekleme hızları, bu difüzyon tüpü için üretici firma tarafından belirlenen deneysel örnekleme hızları ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.8) (Markes, 2016). Çizelge 3.8'den görüldüğü üzere, teorik ve deneysel örnekleme hızları arasında mertbe derecesinde bir farklılık olmadığı, söz konusu farkların ise örnekleme hızlarının belirlenme yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Teorik örnekleme hızlarının belirlenmesinde sadece örnekleyici boyutları ve sıcaklığa bağlı bir parametre olan bileşiğin difüzyon katsayısı dikkate alınırken, deneysel örnekleme hızlarının belirlenmesinde, eş zamanlı ölçümlerin gerçekleştirildiği referans metot sonuçları kullanılmaktadır.

Çizelge 3.9. Çalışmada kullanılan pasif örnekleme tüplerine ait teorik örnekleme hızlarının deneysel örnekleme hızları ile karşılaştırılması

Bileşik	Sorbent	Örnekleme Hızı	Örnekleme Hızı
		(mL dak ⁻¹) (Deneysel)	(mL dak ⁻¹) (Teorik)
Benzen	Tenax®TA	0.20	0.70
Toluen	Tenax®TA	0.32	0.62
Ksilenler	Tenax®TA	0.45	0.57

3.5. Kalite Kontrolü ve Güvenilirlik Çalışmaları

Örneklerin UOB'ler için analizinden önce kalite kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kalite kontrol kapsamındaki çalışmalar ilerleyen bölümlerde özetlenmiştir.

3.5.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik çalışmaları için, 5 defa aynı tüp ve aynı derişimde hazırlanan standart ile analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre de gaz kromatografi kolonunda analitlerin geliş sürelerine ve elde edilen bileşiklerin ng cinsinden değerlerine bakılıp varyans katsayıları (CV, %) hesaplanmıştır. Bileşiklerin geliş sürelerine göre olan CV değerleri 0,0009-1,7448 aralığında, cihazdan elde edilen ng cinsinden sonuçların CV değerleri ise 1,23-7,97 aralığında belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, elde edilen varyans katsayılarının % 10 değerinin altında kaldığı görülmüştür.

3.5.2. Metot dedeksiyon limit belirleme çalışması

Metot dedeksiyon limiti belirlenmesinde, kalibrasyon eğrisinde bulunan en düşük derişimli standardın 7 tekrarlı analizi yapılp standart sapmalarının 3 katı alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen UOB dedeksiyon limit değerleri 0,110-0,988 ng arasında değişmektedir.

3.5.3. Örnek/kör oranları

Tez kapsamında kör örnekleyciler, örnekleme yapılacak tüplerin hazırlandığı şekilde şartlandırıp, falkon tüplere konulup kapatılmıştır ve sahada örnekleme noktaları

gezilirken kapalı şekilde taşınmıştır. Daha sonra laboratuvara getirildiğinde analizleri gerçekleştirilmiş ve derişim hesaplamaları öncesinde örneklerin analiz sonuçlarından kör örneklerin analiz sonuçları çıkarılmıştır. Çizelge 3,10'da, kış ve yaz dönemi örneklemeleri için elde edilen örnek/kör örnek değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.10. Kış ve yaz dönemi örneklemesine ait örnek/kör örnek değerleri

Bileşik	KIŞ DÖNEMİ			YAZ DÖNEMİ		
	Örnek/Kör (ortanca)	Örnek/Kör (ortalama)	Örnek/Kör (standart sapma)	Örnek/Kör (ortanca)	Örnek/Kör (ortalama)	Örnek/Kör (standart sapma)
İzopentan	238,34	224,95	61,40	95,93	102,23	144,02
1-Penten	236,70	272,39	93,83	49,21	69,40	53,09
n-Penten	8,78	9,29	2,32	2,83	3,93	4,38
İzopren	6,26	4,98	2,62	2,51	2,41	0,54
Trans-2-Penten	33,93	34,19	3,70	37,41	220,88	1357,09
Cis-2-Penten	25,40	25,50	2,67	1,93	4,75	28,67
2,2-Dimetilbütan	60,82	67,16	35,89	2,00	8,98	25,45
Sikloheksan	446,78	471,59	141,15	300,41	342,50	2011,93
Siklopentan	431,15	404,05	145,35	250,86	314,79	448,18
2-Metilpentan	220,65	376,62	547,49	166,70	269,03	545,86
3-Metilpentan	154,68	311,45	1078,27	26,88	86,91	283,90
n-Hekzan	4,59	24,46	66,38	1,38	4,29	8,11
2,3-Dimetilbütan	33,09	42,22	63,63	5,28	6,28	3,94
Metilsiklopentan	12,09	12,60	5,64	2,80	2,74	0,90
2,4-Dimetilpentan	120,09	116,01	28,45	29,48	31,95	21,83
2-Metilheksan	27,20	30,02	28,32	13,86	11,88	11,32
2,3-Dimetilpentan	294,59	241,41	75,48	13,86	11,88	11,32
3-Metilheksan	66,06	69,28	42,23	21,84	20,91	13,73
Benzen	15,30	18,73	14,89	30,37	20,74	16,17
n-Heptan	20,40	24,14	18,26	5,81	6,49	3,76
Metilsikloheksan	2,12	2,30	0,63	1,14	1,28	1,11
2,3,4-Trimetilpentan	11,91	22,71	73,77	11,44	13,72	12,56
Toluen	12,94	23,98	27,82	11,05	35,96	145,06

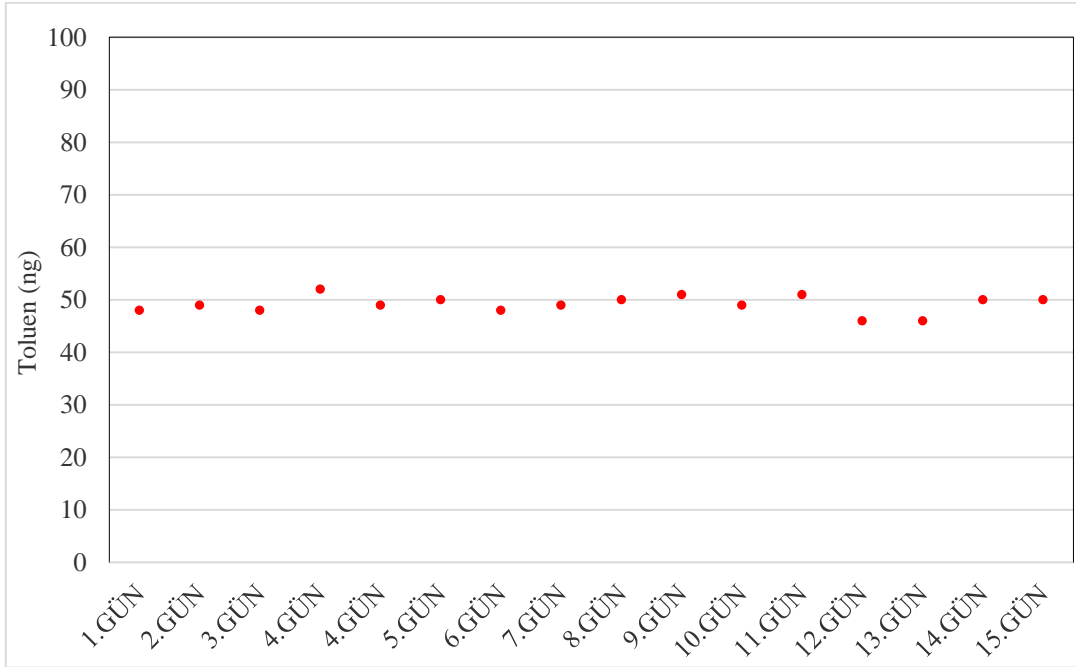
Çizelge 3.10. (Devam) Kış ve yaz dönemi örneklemesine ait örnek/kör örnek değerleri

Bileşik	KIŞ DÖNEMİ			YAZ DÖNEMİ		
	Örnek/Kör (ortanca)	Örnek/Kör (ortalama)	Örnek/Kör (standart sapma)	Örnek/Kör (ortanca)	Örnek/Kör (ortalama)	Örnek/Kör (standart sapma)
2-Metilheptan	5,06	11,78	36,00	1,52	4,00	8,12
3-Metilheptan	5,43	6,78	6,06	1,84	3,32	8,00
n-Oktan	6,72	11,55	19,59	2,25	6,27	23,78
Etilbenzen	15,70	19,46	8,37	5,69	8,36	8,34
m+p Ksilen	9,05	13,71	11,94	3,85	6,66	8,34
o-Ksilen	7,06	10,38	17,93	2,88	4,56	4,92
n-Nonan	3,89	5,60	11,15	1,67	2,21	1,94
İzopropilbenzen	9,30	9,56	4,49	2,79	4,04	6,63
n-Propilbenzen	6,85	7,80	6,87	2,64	3,97	4,99
o-Etiltoluen	3,83	4,57	4,40	1,49	1,95	1,59
p-Etiltoluen	18,68	19,27	14,21	3,78	11,03	11,81
1,3,5-Trimetilbenzen	3,59	7,33	17,12	2,69	5,85	5,63
1,2,3-Trimetilbenzen	3,36	3,87	3,14	1,72	2,41	2,33
1,2,4-Trimetilbenzen	3,55	5,86	12,91	1,85	2,86	2,80
n-Dekan	10,26	46,28	242,83	8,25	25,01	47,55
m-Etiltoluen	3,33	4,49	5,86	7,39	8,47	8,68
m-Dietilbenzen	3,62	4,49	7,30	1,96	9,92	13,93
p-Dietilbenzen	13,83	13,95	4,08	5,83	6,64	5,21
n-Andekan	1,63	6,24	24,08	1,75	9,08	26,49
n-Dodekan	3,49	11,61	27,20	5,06	22,14	56,89

3.5.4. Kalibrasyon kontrolü

Tez kapsamında sahadan toplanan örnekleyicilerin analizleri sırasında hergün örneklerin analizinden önce 50 ng standard hazırlanıp analiz edilerek iç kalite kontrolü yapılmıştır. Örneklerin analizi süresince elde edilen değerler toluen için Şekil 3.8'deki gibidir.

Kalite kontrol çalışmaları dahilinde yapılan bir diğer çalışma ise ticari olarak temin edilen sertifikalı referans standard (SRS) Tenax®TA tüplerinin analizidir. Çalışmada kullanılan SRS tüpü 100 ng benzen, toluen ve o-k silen içermektedir. SRS tüpü analiz edilmiş ve sırasıyla 92,43, 106,24 ve 96,11 ng bulunmuştur.



Şekil 3.8. İç kalite kontrol çalışması (toluen için)

3.5.5. Analitik ölçümlerdeki belirsizliğin hesaplaması

Tez çalışması kapsamında 45 adet UOB'in ön zenginleştirme ve analizi TD-GK-FID sistemi kullanılarak yapılmıştır. Hava örnekleri pasif yöntemle Tenax®TA kullanılarak toplanmış ve UOB'lerin derişimleri belirlenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde UOB derişimlerinin belirlenmesi esnasındaki analitik belirsizlik çalışmaları özetlenmiştir. Örneklemeden kaynaklanan belirsizliğin hesaplanmasına yönelik herhangi bir deneysel çalışma gerçekleştirilmemiştir. Belirsizlik hesaplamalarında literatürde de

yaygın olarak karşımıza çıkan (Karakaş vd.2009, s.1301; Sungur vd., 2014, s.44; Konieczka ve Namieśnik, 2010, s.885) balık kılçığı yaklaşımı kullanılmıştır.

Analitik bir çalışma sonucunda elde edilen değerlerdeki belirsizlik, birçok parametrenin etkisiyle değişebilir. Örnekleme, matriks etkileri ve etkileşimler, çevre koşulları, kullanılan ekipmanlar, referans değerler gibi birçok kaynak belirsizliğin artmasına sebep olmaktadır. Balık kılçığı yaklaşımında sonucun belirsizliğini etkileyen her bir parametre dikkate alınarak tüm belirsizlik kaynakları ayrı ayrı tanımlanarak katkıları hesaplanır ve tüm bu katkıları birleştirilerek tek bir belirsizlik sonucuna ulaşılır (Eurocam, 2007, s.20). Belirsizlik her türlü analitik ölçümde karşımıza çıkan bir kavramdır (Konieczka ve Namieśnik, 2010, s.882).

Çalışma kapsamında izlenen yöntem ve örnekleme sistemine uygun olarak hazırlanan balık kılçığı modeli Şekil 3.9’da verilmiştir. Bu doğrultuda analitik belirsizliği etkileyen parametreler tekrarlanabilirlik, kalibrasyonlardaki analitik sinyal değişimi, kalibrasyon fonksiyonundaki uyum eksikliği ve geri kazanım olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Belirsizlik hesabında kullanılan balık kılçığı diagramı

Şekil 3.9’da verilen balık kılçığındaki parametreler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Tekrarlanabilirlik belirsizliğinin belirlenmesi, u (Rep)

Tekrarlanabilirlik çalışması, gerçekleştirilen tekrarlı analizler arasındaki değişimleri göstermektedir. Her bir UOB için belirlenen derişimde hazırlanan standardın sekiz defa tekrarlı analizi gerçekleştirilmiştir. Bu tekrarlar sonucunda RSD değerleri

kullanılarak denklem 3.4 ile tekrarlanabilirlik çalışmalarından gelen belirsizlikler hesaplanmıştır.

$$u(Rep) = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

$$RSD = \frac{\sigma}{\mu} \quad (3.6)$$

Denklemden verilen RSD, standard sapmanın (σ) ortalamaya bölünmesiyle (μ) elde edilir. n değeri ise tekrarlı yapılan analiz sayısıdır (Sungur, 2014, s.45).

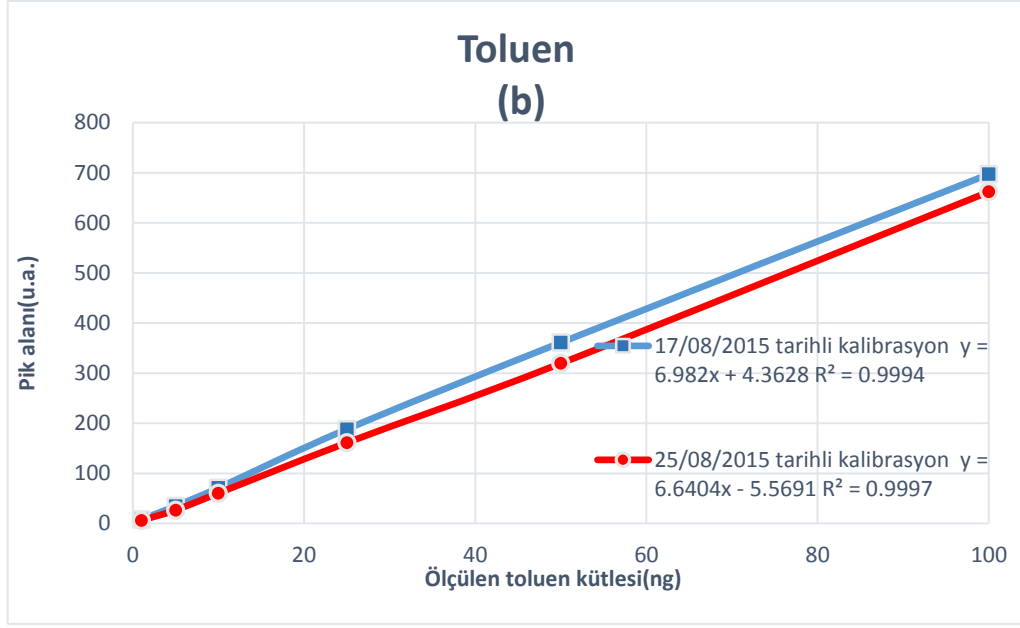
Farklı zamanlarda yapılan kalibrasyonlardaki analitik sinyalin değişiminden kaynaklanan belirsizlik, $u(w_d)$

Kalibrasyon çalışmasının farklı bir tarihte tekrarlanıp bileşenlerin piklerinin alanlarında herhangi bir değişim olup olmasının kontrolüdür. Hazırlanan 2 farklı tarihteki kalibrasyondaki alanların bağıl farkının hesaplanması ile bulunur.

Göreceli belirsizlik farklı periyotta gerçekleştirilen iki kalibrasyon çalışmasından (n ve n-1) denklem (3.7)'ye göre hesaplanması sonucunda elde edilmektedir.

$$u(w_d) = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} x \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \quad (3.7)$$

Denklemden bulunan r_n regresyon denkleminde bulunan pik alanını temsil etmektedir (Plaisance, 2008). 6 noktalı (1-5-10-25-50-100 ng) kalibrasyon çalışması 2 farklı tarihte gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda piklerin alanlarındaki değişime ait hesaplamalar yapılmış ve Şekil 3.10' da toluen bileşiği örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.10. Toluen bileşiğine ait pik alanının kayma miktarlarının gösterimi

Kalibrasyon fonksiyonundaki uyum eksikliğinden kaynaklanan belirsizlik, $u(w_f)$

Tüm kalibrasyon noktalarına en küçük kareler regresyonu uygulanarak kalibrasyon fonksiyonunu elde edilir. Regresyon fonksiyonun uyum eksikliğini değerlendirmek için her bir kalibrasyon standard seviyesi için relatif artık değerler denklem 3.8'deki gibi hesaplanmaktadır:

$$\partial = \left| \frac{m_{reg} - m_{cs}}{m_{cs}} \right| \quad (3.8)$$

Formülde bulunan m_{reg} regresyon formülünden hesaplanan kütleyi, m_{cs} ise kalibrasyon standardının hazırlanan konsantrasyonunu göstermektedir. Kalibrasyon fonksiyon uyumuna göre olan belirsizlik değeri denklem 3.9 ile bulunmaktadır: (Plaisance, 2008, s. 2561).

$$w_f = \frac{\partial_{max}}{\sqrt{3}} \quad (3.9)$$

Denklemden bulunan ∂_{max} değeri tüm standartlar için hesaplanan artık değerler içinde en büyük olanıdır. Bu çalışma kapsamında 6 standard seviyesi için hesaplamalar yapılmıştır.

Geri kazanımdan kaynaklanan belirsizlik, $u(R)$

Geri kazanım çalışmaları kapsamında, belirlenen bir standartta (50 ng) 8 tekrarlı analizler gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım değeri (R), (denklem 3.11) C_{obs}/C_{CRM} oranı ile

bulunmaktadır. Denklemdaki C_{obs} : enjeksiyonu yapılan standardın analiz sonucu gözlenen değeridir, C_{CRM} : ise kullanılan referanslı standardın derişimidir. Geri kazanımdan kaynaklanan belirsizliğin hesabında denklem 3.10 kullanılmıştır (Sungur, 2014, s.45).

$$u(R) = R \sqrt{\left(\frac{u(C_{obs})}{C_{obs}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{CRM})}{C_{CRM}}\right)^2} \quad (3.10)$$

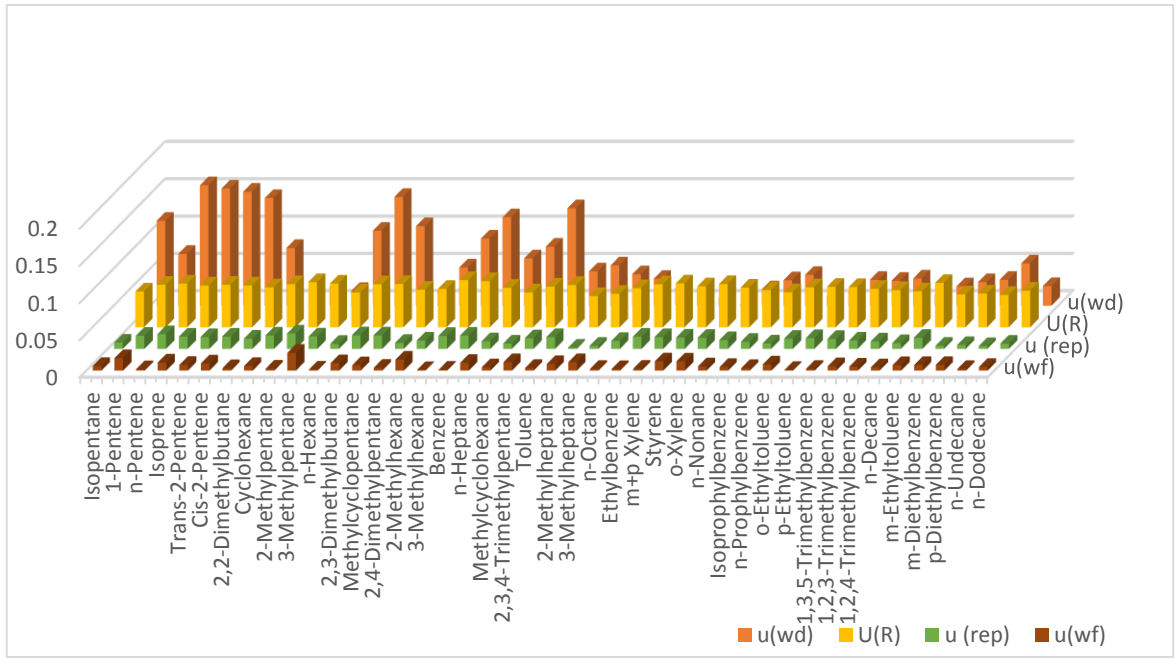
$$R = \frac{C_{obs}}{C_{CRM}} \quad (3.11)$$

$u(C_{obs})$ değeri denklem 3.5 ile bulunmuştur (Sungur, 2014, s.45). $u(C_{CRM})$ değeri ise üretici firma tarafından verilen belirsizlik değeridir (% 4).

45 UOB için etki eden tüm parametrelerin belirsizliklerinin birleşmesiyle elde edilen birleşik belirsizlik formülü kapsama faktörü (k) ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanmıştır (denklem 3.12). Kapsama faktörü genellikle 2 olarak kabul edilmektedir (Konieczka ve Namieśnik, 2010, s.882).

$$\frac{u_{combined}}{ConC} = k \times \sqrt{\left(\frac{u(Rep)}{Rep}\right)^2 + \left(\frac{u(w_d)}{w_d}\right)^2 + \left(\frac{u(w_f)}{w_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2} \quad (3.12)$$

Çalışma kapsamında değerlendirilen herbir UOB için hesaplanan herbir parametrenin belirsizlik verilerinin gösterimi Şekil 3.11' de verilmiştir. Elde edilen genişletilmiş belirsizlik değerleri yüzde olarak (%) EK-4' de verilmiştir. Sonuç olarak analitik prosedürden kaynaklanan genişletilmiş belirsizlik % 15.18 (n-dekan) ile 48.40 (n-penten) arasında değişmektedir.



Şekil 3.11. Her bir bileşik için toplam belirsizliğe etki eden her bir parametrenin katkısı

3.6. Sağlık Riski Belirleme Çalışmaları

Benzen için solunabilir kanser riskinin belirlenmesi

Tez kapsamında yapılan risk değerlendirme çalışması kapsamında, EPA'nın IRIS veri tabanından kanser risk faktörleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, ölçülen 45 bileşik arasından benzen için risk faktörü bulunmuştur. Benzen için kanser risk değeri aşağıdaki formül kullanılarak her bir örnekleme noktası için hesaplanmıştır.

$$\text{Kanser riski: } IUR \cdot C \quad (3.13)$$

IUR: (solunum yolu için birim risk faktörü) ($\mu\text{g m}^{-3}$)

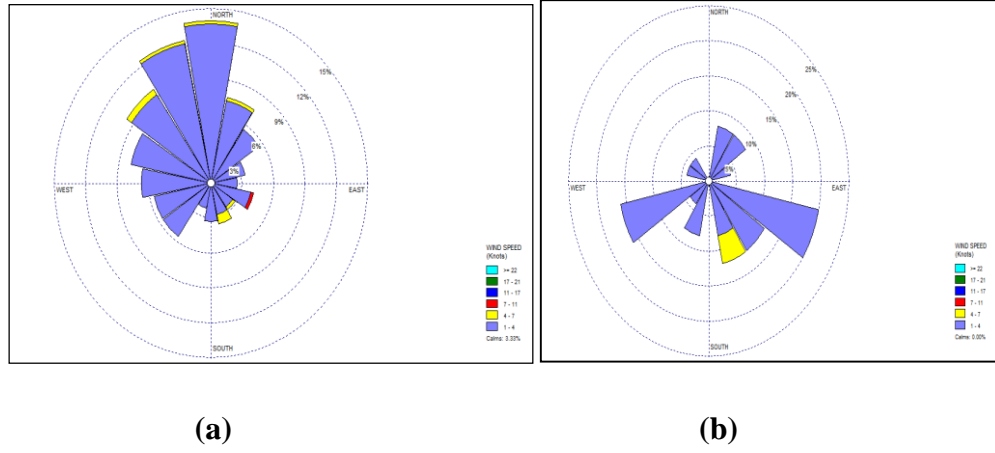
C: Ölçülen benzen derişim değeri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Benzen birim risk faktörü için, EPA IRIS veri tabanında maksimum değer olan $7,8 \cdot 10^{-8}$ $\mu\text{g m}^{-3}$ dikkate alınmış ve hesaplamalar yapılmıştır.

Meteorolojik veriler

UOB'lerin hesaplanmasında sıcaklık verileri kullanılmıştır. Çalışma için kullanılan Kütahya iline ait sıcaklık ortalamaları T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğünden elde edilmiştir (http-1, 2015). Kış pasif örnekleme kampanyasına ait ortalama sıcaklık değeri $4,6^\circ\text{C}$ ve yaz örnekleme dönemine ait ortalama

sıcaklık değeri ise $17,3^{\circ}\text{C}$ 'dir. Ayrıca kirletici seviyelerinin örnekleme süresince rüzgar yönü ile ilişkisini görebilmek için Şekil 3.12'de kış dönemi ve yaz dönemi için rüzgar gülleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, hakim rüzgar yönü kış döneminde doğu – güney doğu yönünde (Şekil 3.12 a), yaz döneminde ise kuzey ve kuzey batı yönündedir (Şekil 3.12 b).



Şekil 3.12. Kış (a) ve yaz (b) örnekleme dönemlerine ait rüzgar gülleri

Ölçümler sırasında elde edilen meteorolojik verilerin özeti çizelge olarak çizelge 3.11' de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Pasif örnekleme dönemi sırasında elde edilen meteorolojik veriler

Parametre		Min.	Maks.	Ortalama
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Kış	-8^{s}	16^{s}	4.5^{s}
	Yaz	7^{s}	27^{s}	17.4^{s}
Toplam global güneş radyasyonu (watt m^{-2})	Kış	10.1^{s}	40974.6^{s}	9200^{s}
	Yaz	10.2^{s}	63485.5^{s}	16916.7^{s}
Rüzgar(ms^{-1})	Kış	0.05^{s}	3.1^{s}	0.8^{s}
	Yaz	0.05^{s}	3.6^{s}	1.0^{s}
Karışma Yüksekliği (m)	Kış	21^{s}	872^{s}	412.30^{s}
	Yaz	9^{s}	3127^{s}	1634.57^{s}

Dipnot: s: saatlik veri

3.7. Partikül Maddenin Radikal Oluşturma Potansiyellerinin Belirlenmesi

Tez kapsamında çalışma bölgesindeki iki aktif istasyonda toplanan partikül maddenin (PM_{2.5}) oksidatif potansiyelleri belirlenmiştir. Partikül maddenin radikal oluşturma potansiyeli direk olarak kirleticilerin sağlık etkileriyle ilişkili olduğundan bu kapsamda tez çalışmasına dahil edilmiştir. Ancak söz konusu partikül madde örnekleri UOB bileşikleri gibi pek çok noktada pasif olarak değil sadece 2 noktada aktif olarak örneklenmiştir. PM_{2.5} örnekleri, 112305 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında uzun araştırmalar sonucunda belirlenen biri kentsel bölgede diğeri kırsal bölgedeki istasyonlarda dichotomous örnekleyici ile kuvars filtreler üzerinde toplanmıştır.

Son yıllarda gerçekleştirilen PM'nin kimyasal kompozisyonunun yapısını aydınlatmaya yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, pek çok çalışma partikül maddenin (PM) çeşitli olumsuz sağlık etkileri olduğuna işaret etmektedir. PM yapısında pek çok organik ve inorganik bileşiği barındıran kompleks bir karışımdır. Öte yandan PM'nin sağlık etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalar nisbeten daha yeni ve daha çok bilinmezi içermektedir. PM solunum yolu ile vücuda alındıktan sonra boyutuna bağlı olarak farklı etkiler göstermektedir. Bu etkilerden bir tanesi ise oksidatif streştir. PM radikal oluşumuna neden olarak hücrelerde oksidatif etki yaratmaktadır (Hellack vd., 2015, s.2; Shi vd., 2003, s.550).

Partikül maddenin reaktif oksijen türlerini (ROT) oluşturma kapasitesinin ölçülmesi, partikül maddenin neden olduğu olumsuz sağlık etkilerini belirlemek açısından umut vericidir. Toksikolojik çalışmalar, ROT oluşumlarının partikül maddenin kimyasal yapısıyla doğrudan veya dolaylı olarak ilişkili olduğunu göstermektedir (Wessels vd., 2010, s.3539; Hellack vd., 2014, s.47).

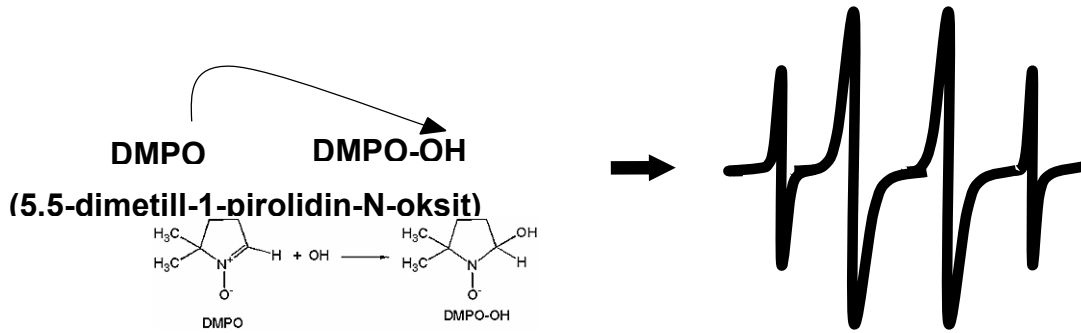
PM'nin sağlık etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalar nisbeten daha yeni ve araştırılması gereken birçok konuyu barındırmaktadır. Partikül maddenin yarattığı tehlike tek bir parametre ile açıklanamaz. Redoks özelliklerinden PM'nin oksidatif potansiyellerinin belirlenmesi risk değerlendirme çalışmaları için bir alternatif olabilir (Perrone vd., 2016, s.105).

Havadaki partikül maddeler özellikle ince partiküller, UOB, ağır metal, PAH, biyolojik bileşen ve karbonlu maddeler gibi birçok zararlı kirleticileri absorbe etmektedir. Hücrelerdeki oksidatif stresin sonucundaki değişiklikler, DNA hasarlarına ve hücre ölümlerine sebep olabilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda PM'nin absorbe ettiği

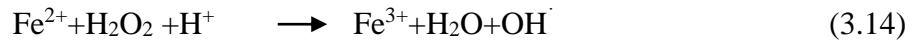
bileşenler, reaktif oksijen türlerinin üretimini uyararak, hücre geçirgenliğini değiştirme potansiyeline sahiptir (Cachon vd., 2014).

Son yıllarda PM'in oksidatif potansiyellerini inceleyen uluslararası ölçekte çalışmalar oldukça yaygınlaşmaya başlamıştır (Cachon vd., 2014; Wessels vd., 2010; Hellack vd., 2014; Chuang vd., 2013).

Bu çalışmada, Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak partikül maddenin reaktif oksijen türleri (ROT) oluşturma kapasitesi belirlenmiştir. Bu yaklaşım, fenton tipi reaksiyon sonucu (denklem 2.1.) H₂O₂ varlığında oluşan OH radikallerinin bir spin tuzağı kullanılarak ölçülmesi temeline dayanır (Shi vd., 2003,550). Şekil 3.13'de OH radikalının gösterimi ve ESR sinyalinin gösterimi verilmiştir (Hellack vd., 2014, s.49).



Şekil 3.13. OH radikalının oluşumu



Toplanan örneklerin analizi Almanya-Duisburg IUTA'da (Institute of Energy and Environmental Technology e.V) (Enerji ve Çevre Teknoloji Enstitüsü) enstitüsünde hava kalitesi ve sürdürülebilir nanoteknoloji bölümü bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Analizler ile ilgili ayrıntılı bilgi 3.7.1. Örneklerin hazırlanması ve analizleri başlığının altında verilmiştir.

PM örneklerinin toplandığı istasyonlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Örnekleme istasyonlarından bir tanesi şehir merkezinde iken diğeri Tavşanlı ilçesindeki kırsal bir bölgededir.

Örnekleme kampanyasına ilişkin bilgiler ise Çizelge 3.12'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.12. Örneklemeye kampanyası özellikleri

Örneklemeye noktası	Örneklemeye Periyodu	Örnek sayısı	Özellikleri
Kentsel (Kütahya)	28.01.2014-14.12.2014	114	Şehir merkezinde kurulu, direk trafik etkisinden uzak
Kırsal (Göbel)	17.01.2014-23.12.2014	111	Kütahya kent merkezinden 70 km uzaklıkta

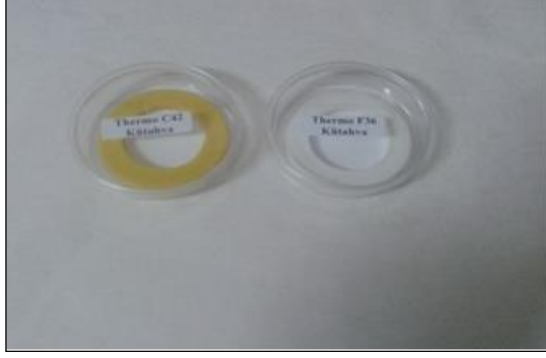
3.7.1. Örneklerin hazırlanması ve analizleri

Bu tez çalışmasında, Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak partikül maddenin ROT oluşturma kapasitesi belirlenmiştir.

Örneklemeye noktalarındaki PM_{2.5} örneklerinin toplandığı kuvars filtreler (Şekil 3.14) analizler olana kadar buzlukta (-20°C'de) saklanmıştır. Yarım filtreler 2 defa ikiye katlanıp 5 ml hacmindeki viallere yerleştirilmiştir (Şekil 3.15). Viallere alınan örneklerin üzerine sırasıyla, deionize su, hidrojen peroksit ve 5,5-dimethylpyrroline-N-oxide (DMPO) eklenmiştir. Vortekste karıştırılan örnekler, inkübe (15 dakika ve 37 °C) edilerek (Şekil 3.16) analize hazır hale edilmiştir.

İnkübasyon işleminden sonra örnekler cam kapilere aktarıldıktan sonra (Şekil 3.17), ESR (Şekil 3.18) cihazının örnek yerleştirme bölgesine yerleştirilip, analizler başlatılmıştır.

Her örnek 3 defa analiz edilmiştir. Analizlere başlamadan önce ve analizler esnasında kalite kontrol çözeltilerinin rutin olarak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. ROT oluşturma potansiyeli, ESR'deki DMPO-OH dörtlü sinyali ile oluşan piklerin genişliğinin hesaplanması ile belirlenmiştir.



Şekil 3.14. Kuvars filtreler



Şekil 3.15. Örneğin vialde yerleştirilmiş hali



Şekil 3.16. İnkübasyon cihazı



Şekil 3.17. Örneğin vialde aktarılması



Şekil 3.18. ESR sistemi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. UOB İle İlgili Değerlendirmeler

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen UOB'lerin ölçüm çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

4.1.1. UOB Verilerinin İstatistiksel Değerlendirilmesi

DeneySEL çalışmalardan sonra elde edilen veriler istatistiksel yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. İlk olarak hem yaz hem de kış örnekleme dönemlerine ait tanımlayıcı istatistikler (belirlenme oranı, geometrik ortalama, ortalama, ortanca, standart sapma) Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelgede çalışma alanında ölçülen herbir UOB için görülme oranı verilmiştir. Kış örnekleme dönemi için bileşiklerin görülme oranları %79-%100, yaz dönemi için görülme oranları ise %69-%100 aralığında değişmektedir.

Kış mevsiminde derişimler incelendiğinde maksimum derişim $81,09 \mu\text{g m}^{-3}$ (n-hekzan), minimum derişim ise $0,00 \mu\text{g m}^{-3}$ (n-heptan ve andekan) olarak elde edilmiştir. Yaz mevsiminde ise, maksimum derişim $51,12 \mu\text{g m}^{-3}$ (n-dodekan) ve minimum derişim $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ (siklopentan, n-hekzan, 2,4-dimetilpetan, 2-metilhekzan, 3-metilhekzan, benzen, h-heptan, metilsiklohekzan, 3-metilheptan, stiren, n-nonan, o-etiltoluen, 1,3,5 trimetilbenzen, 1,2,4 trimetilbenzen, n-dekan, m-dietilbenzen, n-andekan, n-dodekan) şeklindedir.

Kış mevsiminde en yüksek ortalama derişime sahip bileşik 2,3 dimetilpentan ($1,63 \mu\text{g m}^{-3}$) ve en düşük ortalama derişime sahip bileşik ise 2,3,4 terimetilpentan ($0,14 \mu\text{g m}^{-3}$) şeklindedir. Yaz mevsiminde, en yüksek geometrik ortalama n-dodekan ($0,61 \mu\text{g m}^{-3}$) ve en düşük ortalalamaya sahip bileşik ise, trans-2-penten, cis-2-penten, 2,2 dimetilbütan, metilsiklohekzan ($0,02 \mu\text{g m}^{-3}$) bileşikleridir. Çizelge 4.1.'de de görüldüğü üzere, birçok UOB için kış döneminde elde edilen maksimum değerler yaz dönemine nazaran daha yüksek seviyelerdedir.

Çizelge 4.1. Kış (N:101, $\mu\text{g m}^{-3}$) ve yaz (N:104, $\mu\text{g m}^{-3}$) döneminde ölçülen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler

Bileşik	KİŞ ÖRNEKLEME DÖNEMİ							YAZ ÖRNEKLEME DÖNEMİ						
	Belirlenme Oranı (%)	Aritmetik Ortalama	Geometrik Ortalama	Maks.	Min.	Ortanca	Std. Sapma	Belirlenme Oranı (%)	Aritmetik Ortalama	Geometrik Ortalama	Maks.	Min.	Ortanca	Std. Sapma
İzopentan	95	0,57	0,57	0,68	0,001	0,60	0,06	82	0,25	0,25	2,67	0,19	0,23	0,37
1-Penten	100	1,46	1,40	3,22	0,84	1,26	0,47	96	0,36	0,32	1,81	0,21	0,25	0,27
n-Pentene	99	0,90	0,89	2,27	0,66	0,84	0,20	100	0,31	0,23	4,15	0,15	0,19	0,46
İzopren	79	0,43	0,54	0,62	0,52	0,54	0,02	96	0,14	0,15	0,17	0,14	0,15	0,01
Trans-2-Penten	100	0,68	0,68	0,84	0,65	0,67	0,03	99	0,22	0,02	20,84	0,01	0,02	2,03
Cis-2-Penten	99	0,61	0,61	0,69	0,59	0,61	0,02	97	0,09	0,02	7,24	0,01	0,02	0,71
2,2-Dimetilbütan	97	0,55	0,54	2,81	0,46	0,50	0,27	97	0,07	0,02	1,31	0,01	0,02	0,20
Sikloheksan	97	0,35	0,36	0,89	0,31	0,34	0,08	90	0,20	0,18	2,78	0,0003	0,16	0,30
Siklopentan	90	0,26	0,27	0,40	0,0003	0,29	0,04	94	0,71	0,52	14,10	0,10	0,44	1,49
2-Metilpentan	96	1,02	0,76	10,37	0,24	0,60	1,47	97	0,33	0,14	9,43	0,06	0,10	1,10
3-Metilpentan	99	1,21	0,68	30,73	0,56	0,61	4,14	95	0,51	0,09	5,89	0,002	0,06	1,26
n-Hekzan	99	3,70	1,04	81,09	0,37	0,58	10,36	95	0,10	0,09	0,46	0,03	0,08	0,07
2,3-Dimetilbütan	97	0,78	0,65	10,66	0,58	0,60	1,23	95	0,51	0,09	5,89	0,001	0,06	1,26
Metilsiklopentan	99	0,45	0,44	2,54	0,40	0,43	0,21	95	0,10	0,09	0,46	0,03	0,08	0,07
2,4-Dimetilpentan	100	0,93	0,90	2,02	0,37	0,97	0,24	95	0,07	0,07	0,24	0,03	0,07	0,03
2-Metilhekzan	92	0,18	0,18	1,68	0,15	0,16	0,16	98	0,25	0,14	0,56	0,003	0,24	0,17
2,3-Dimetilpentan	96	1,60	1,63	2,05	0,41	1,69	0,25	70	0,07	0,07	0,32	0,004	0,08	0,05
3-Metilhekzan	94	0,54	0,55	3,11	0,50	0,52	0,30	-	-	-	-	-	-	-
Benzen	95	0,72	0,57	2,97	0,14	0,60	0,58	69	0,16	0,19	0,53	0,0003	0,23	0,08
n-Heptan	100	0,53	0,49	4,31	0,40	0,45	0,41	94	0,22	0,19	0,65	0,002	0,20	0,13
Metilsikloheksan	100	0,20	0,19	0,67	0,11	0,17	0,09	99	0,12	0,04	3,33	0,005	0,05	0,34
2,3,4-Trimetilpentan	92	0,24	0,15	7,37	0,11	0,12	0,79	90	0,05	0,02	1,41	0,004	0,02	0,17
Toluen	100	0,99	0,70	8,31	0,26	0,51	1,18	96	0,14	0,13	1,24	0,01	0,11	0,13
2-Metiheptan	96	0,85	0,40	22,58	0,28	0,32	2,84	98	1,47	0,51	61,60	0,02	0,43	6,11

Çizelge 4.1. (Devam) Kış (N:101, $\mu\text{g m}^{-3}$) ve yaz (N:104, $\mu\text{g m}^{-3}$) döneminde ölçülen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler

Bileşik	KIŞ ÖRNEKLEME DÖNEMİ							YAZ ÖRNEKLEME DÖNEMİ						
	Belirlenme Oranı (%)	Aritmetik Ortalama	Geometrik Ortalama	Maks.	Min.	Ortanca	Std. Sapma	Belirlenme Oranı (%)	Aritmetik Ortalama	Geometrik Ortalama	Maks.	Min.	Ortanca	Std. Sapma
3-Metiheptan	100	0,41	0,35	3,79	0,26	0,32	0,44	96	0,23	0,06	4,32	0,01	0,04	0,63
n-Okta	100	0,70	0,47	8,74	0,27	0,38	1,29	90	0,16	0,05	4,58	0,003	0,07	0,58
Etilbenzen	100	0,33	0,31	1,12	0,22	0,27	0,14	98	0,35	0,10	15,29	0,01	0,08	1,57
m+p Ksilen	100	0,77	0,64	6,14	0,37	0,51	0,71	100	0,13	0,09	1,16	0,03	0,08	0,14
Stiren	-	-	-	-	-	-	-	100	0,35	0,20	3,89	0,02	0,17	0,52
o-Ksilen	100	0,35	0,27	6,73	0,17	0,23	0,65	96	0,07	0,02	2,12	0,0001	0,02	0,25
n-Nonan	100	0,40	0,29	9,69	0,20	0,26	0,95	100	0,13	0,08	1,13	0,01	0,07	0,18
Izopropilbenzen	95	0,19	0,20	0,95	0,17	0,19	0,09	98	0,10	0,05	0,87	0,001	0,06	0,16
n-Propilbenzen	100	0,25	0,22	2,61	0,17	0,22	0,24	98	0,07	0,05	1,36	0,03	0,04	0,14
o-Etiltoluen	100	0,27	0,23	3,36	0,07	0,21	0,33	100	0,10	0,07	1,37	0,02	0,06	0,18
p-Etiltoluen	100	0,56	0,40	2,14	0,10	0,55	0,44	99	0,07	0,03	0,85	0,001	0,04	0,12
1,3,5-Trimetilbenzen	100	0,51	0,27	13,52	0,08	0,20	1,36	98	0,30	0,15	1,21	0,04	0,09	0,34
1,2,3-Trimetilbenzen	100	0,21	0,18	2,31	0,11	0,17	0,22	98	0,38	0,16	2,04	0,001	0,14	0,44
1,2,4-Trimetilbenzen	100	0,32	0,21	8,50	0,13	0,17	0,83	95	0,10	0,06	0,93	0,01	0,05	0,16
n-Dekan	100	1,02	0,25	52,58	0,09	0,22	5,39	99	0,12	0,06	1,31	0,001	0,05	0,18
m-Etiltoluen	100	0,28	0,21	4,55	0,11	0,18	0,46	98	0,53	0,14	6,12	0,001	0,17	1,04
m-Dietilbenzen	100	0,20	0,16	4,36	0,09	0,16	0,42	99	0,62	0,31	4,59	0,03	0,53	0,72
p-Dietilbenzen	96	0,22	0,22	0,45	0,19	0,21	0,04	90	0,50	0,11	2,53	0,00	0,07	0,80
n-Andekan	94	1,09	0,17	45,86	0,002	0,15	5,13	97	0,09	0,08	0,86	0,06	0,08	0,08
n-Dodekan	100	1,36	0,49	24,64	0,10	0,32	3,43	73	1,66	0,34	42,60	0,001	0,34	6,21

Benzen, toluen, etilbenzen, m+p ksilen, o-ksilen (BTEK) için kış mevsimi için ortalama değerler (geometrik) sırasıyla, 0,57, 0,70, 0,31, 0,64 ve 0,27 $\mu\text{g m}^{-3}$ 'tür. Yaz mevsiminde ise bu değerler ise sırasıyla 0,19, 0,51, 0,09, 0,20 ve 0,08 $\mu\text{g m}^{-3}$ şeklindedir. Standart sapma değerleri incelendiğinde kış mevsiminde 3-metilpentan, n-hekzan, n-dekan, n-andekan, v.b. bileşiklerin, yaz mevsiminde ise, n-andekan, n-dodekan v.b. bileşiklerin diğer bileşiklere nazaran daha yüksek standart sapma değerine sahip olduğu görölmektedir. Söz konusu bileşikler için elde edilen yüksek standart sapma değerleri, bu bileşiklere yönelik bazı spesifik kaynakların olabileceğinin bir göstergesidir.

İstatistiksel olarak yapılan bir diğer değerlendirme ise, örnekleme nokta özelliklerine göre UOB derişimlerinin değerlendirilmesidir. Daha önce de bahsedildiği üzere, örnekleme noktaları kırsal, kentsel ve endüstriyel olmak üzere 3 sınıf olarak gruplandırılmıştır. 3 ayrı özellikteki örnekleme noktalarına göre yapılan istatistiksel değerlendirme sonuçları kış ve yaz dönemleri için Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kış ve yaz dönemine ait örnekleme nokta özelliklerinin istatistiksel değerleri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Bileşik	KIŞ ÖRNEKLEME DÖNEMİ						YAZ ÖRNEKLEME DÖNEMİ					
	Kırsal Bölge (N=59)		Kentsel Bölge (N=33)		Endüstriyel Bölge(N=9)		Kırsal Bölge (N=59)		Kentsel Bölge (N=33)		Endüstriyel Bölge(N=9)	
	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.
İzopentan	0.59±0.08	0.00-0.64	0,62±0,02	0,59-0,68	0.62±0.02	0,59-0,66	0,21±0,34	0,001-2,67	0,22±0,07	0,001-0,31	0,48±0,66	0,23-2,36
1-Penten	1.27±0.28	0.28-2.98	1,81±0,55	0,89-3,22	0,50±0,43	1,24-2,61	0,25±0,15	0,001-1,30	0,46±0,26	0,001-1,48	0,51±0,47	0,21-1,81
n-Pentene	0.85±0.20	0.66-2.27	1,01±0,17	0,71-1,39	0,96±0,20	0,83-1,48	0,23±0,24	0,15-1,68	0,27±0,15	0,17-1,05	0,76±1,21	0,18-4,15
İzopren	0.54±0.01	0.53-0.57	0,55±0,02	0,53-0,62	0,56±0,01	0,53-0,57	0,14±0,03	0,001-0,17	0,15±0,03	0,002-0,16	0,14±0,05	0,001-0,16
Trans-2-Penten	0.67±0.02	0.65-0.72	0,70±0,03	0,66-0,80	0,71±0,05	0,66-0,84	0,03±0,06	0,001-0,44	0,02±0,01	0,01-0,04	0,03±0,01	0,01-0,06
Cis-2-Penten	0.61±0.02	0.59-0.69	0,63±0,02	0,57-0,11	0,63±0,02	0,60-0,66	0,02±0,01	0,001-0,04	0,02±0,01	0,0003-0,04	0,04±0,03	0,01-0,13
2,2-Dimetilbütan	0.57±0.34	0.46-2.81	0,57±0,11	0,47-1,08	0,53±0,07	0,49-0,73	0,08±0,25	0,0003-1,31	0,05±0,04	0,001-0,18	0,15±0,21	0,01-0,70
Sikloheksan	0.34±0.08	0.31-0.89	0,40±0,06	0,33-0,57	0,35±0,02	0,33-0,42	0,15±0,08	0,001-0,46	0,18±0,09	0,001-0,57	0,33±0,35	0,00-1,26
Siklopentan	0.28±0.04	0.00-0.34	0,32±0,03	0,28-0,40	0,31±0,02	0,28-0,37	-	-	-	-	-	-
2-Metilpentan	1.04±1.87	0.24-10.37	1,14±0,62	0,28-3,06	0,97±0,75	0,31-2,94	0,57±0,64	0,001-4,04	0,48±0,19	0,001-0,97	2,57±4,24	0,42-14,10
3-Metilpentan	1.62±5.40	0.56-30.73	0,68±0,07	0,57-0,86	0,66±0,09	0,56-0,90	0,17±0,27	0,001-1,61	0,32±1,00	0,001-5,97	0,42±0,46	0,08-1,42
n-Hekzan	3.02±7.33	0.37-45.33	5,84±14,94	0,40-81,09	0,68±0,21	0,47-1,16	0,57±1,32	0,001-5,89	0,13±0,14	0,001-0,76	1,60±2,13	0,01-5,76
2,3-Dimetilbütan	0.93±1.61	0.58-10.66	0,64±0,07	0,58-0,95	0,61±0,02	0,58-0,62	0,09±0,07	0,001-0,46	0,10±0,07	0,001-0,31	0,10±0,08	0,04-0,28
Metilsiklopentan	0.47±0.28	0.40-2.54	0,43±0,01	0,41-0,47	0,43±0,01	0,41-0,4	0,07±0,03	0,001-0,24	0,07±0,03	0,001-0,21	0,07±0,02	0,05-0,13
2,4-Dimetilpentan	0.97±0.18	0.41-2.02	0,90±0,31	0,37-2,01	0,88±0,25	0,40-0,45	0,25±0,17	0,001-0,56	0,24±0,19	0,001-0,50	0,27±0,10	0,16-0,40
2-Metilheksan	0.16±0.03	0.15-0.33	0,24±0,27	0,15-1,68	0,20±0,06	0,16-0,36	0,06±0,07	0,0003-0,32	0,07±0,05	0,001-0,20	0,11±0,05	0,07-0,24
2,3-Dimetilpentan	1.69±0.18	0.41-2.05	1,61±0,37	0,41-1,87	1,77±0,05	1,69-1,83	-	-	-	-	-	-
3-Metilheksan	0.57±0.35	0.50-3.11	0,59±0,22	0,51-1,72	0,57±0,07	0,52-0,77	0,13±0,12	0,002-0,40	0,19±0,12	0,001-0,53	0,24±0,05	0,13-0,31
Benzen	0.54±0.24	0.14-1.41	1,18±0,78	0,14-2,97	0,49±0,26	0,16-0,77	0,15±0,07	0,001-0,34	0,30±0,15	0,001-0,64	0,35±0,19	0,13-0,65
n-Heptan	0.53±0.52	0.40-4.31	0,53±0,07	0,43-0,73	0,55±0,20	0,43-1,09	0,06±0,09	0,001-0,43	0,22±0,58	0,001-3,33	0,16±0,14	0,02-0,43
Metilsikloheksan	0.20±0.10	0.11-0.67	0,21±0,08	0,11-0,58	0,18±0,06	0,12-0,34	0,04±0,11	0,001-0,87	0,08±0,24	0,001-1,41	0,04±0,04	0,001-0,14

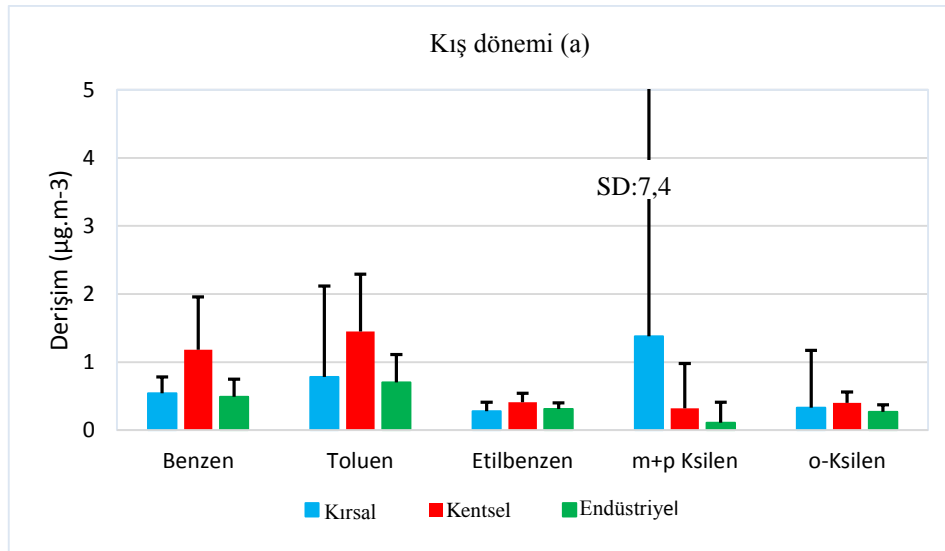
Cizelge 4.2.(Devam)Kış ve yaz dönemine ait örnekleme nokta özelliklerinin istatistiksel değerleri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

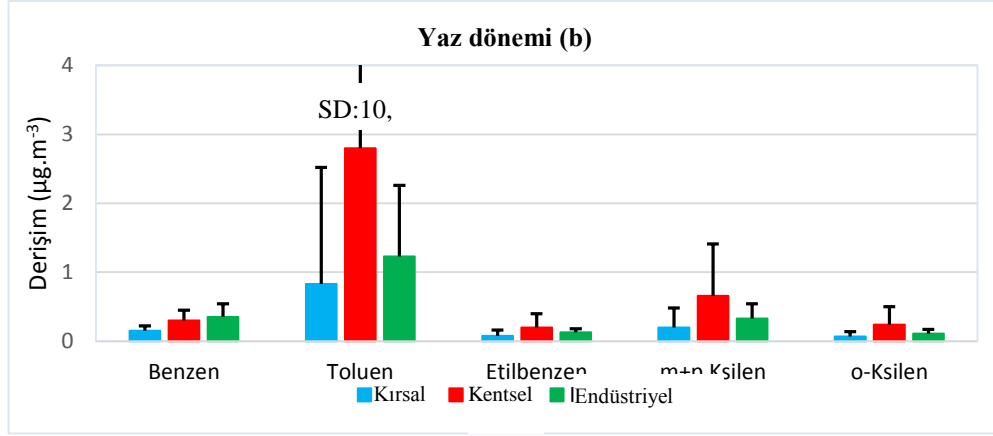
Bileşik	KIŞ ÖRNEKLEME DÖNEMİ						YAZ ÖRNEKLEME DÖNEMİ					
	Kırsal Bölge (N=59)		Kentsel Bölge (N=33)		Endüstriyel Bölge(N=9)		Kırsal Bölge (N=59)		Kentsel Bölge (N=33)		Endüstriyel Bölge(N=9)	
	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.	Ortalama	Min.-Mak.
2,3,4-Trimetilpentan	0.33±1.01	0.11-7.37	0,16±0,10	0,12-0,66	0,13±0,01	0,12-0,16	0,13±0,06	0,01-0,51	0,16±0,20	0,00-1,24	0,15±0,10	0,01-0,41
Toluen	0.78±1.34	0.26-8.31	1,45±0,84	0,29-4,05	0,70±0,41	0,38-1,69	0,83±1,69	0,00-9,36	2,80±10,43	0,02-61,60	1,23±1,03	0,19-3,42
2-Metiheptan	1.13±3.57	0.28-22.58	0,57±1,19	0,29-7,16	0,38±0,11	0,30-0,66	0,22±0,43	0,00-2,15	0,23±0,78	0,00-4,32	0,48±1,00	0,02-3,29
3-Metiheptan	0.48±0.56	0.26-3.79	0,68±0,07	0,57-0,86	0,66±0,09	0,56-0,90	0,08±0,10	0,00-0,57	0,33±0,95	0,00-4,32	0,14±0,19	0,01-0,60
n-Oktan	0.69±1.43	0.27-8.74	0,79±1,19	0,32-7,13	0,43±0,17	0,32-0,87	0,15±0,24	0,00-1,48	0,28±0,85	0,02-5,08	0,28±0,35	0,05-1,23
Etilbenzen	0.28±0.13	0.22-1.12	0,41±0,13	0,25-0,73	0,31±0,09	0,25-0,54	0,08±0,08	0,03-0,50	0,20±0,20	0,04-1,16	0,13±0,05	0,07-0,25
m+p Ksilen	1.38±7.46	0.00-58.00	0,32±0,66	0,00-3,37	0,11±0,30	0,00-0,95	0,20±0,28	0,02-2,00	0,66±0,75	0,05-3,89	0,33±0,21	0,09-0,70
o-Ksilen	0.33±0.84	0.17-6.73	0,40±0,16	0,19-0,78	0,27±0,10	0,18-0,53	0,07±0,07	0,01-0,41	0,24±0,26	0,02-1,13	0,11±0,06	0,03-0,23
Izopropilbenzen	0.21±0.11	0.17-0.95	0,20±0,03	0,18-0,35	0,19±0,01	0,18-0,21	0,05±0,08	0,00-0,59	0,08±0,23	0,03-1,36	0,09±0,10	0,04-0,37
n-Propilbenzen	0.26±0.31	0.17-2.61	0,23±0,06	0,18-0,55	0,23±0,05	0,19-0,35	0,09±0,13	0,02-0,94	0,10±0,13	0,02-0,61	0,06±0,03	0,02-0,11
o-Etiltoluen	0.27±0.42	0.07-3.36	0,29±0,10	0,21-0,77	0,19±0,07	0,09-0,31	0,05±0,07	0,00-0,43	0,08±0,11	0,01-0,61	0,08±0,07	0,02-0,24
p-Etiltoluen	0.48±0.35	0.10-1.92	0,73±0,52	0,12-2,14	0,54±0,40	0,13-1,27	0,24±0,31	0,00-1,07	0,40±0,38	0,04-1,21	0,09±0,05	0,04-0,21
1,3,5-Trimetilbenzen	0.51±1,72	0,08-13,52	0,52±0,60	0,08-2,20	0,50±0,30	0,10-0,87	0,34±0,42	0,00-2,04	0,42±0,48	0,01-1,77	0,64±0,34	0,01-1,18
1,2,3-Trimetilbenzen	0,20±0,28	0,11-13,52	0,22±0,08	0,13-0,61	0,17±0,04	0,12-0,2	0,10±0,18	0,00-0,86	0,11±0,16	0,01-0,93	0,06±0,03	0,01-0,11
1,2,4-Trimetilbenzen	0,32±1,08	0,13-8,50	0,34±0,18	0,14-1,08	0,21±0,10	0,15-0,47	0,10±0,18	0,00-1,31	0,17±0,16	0,01-0,65	0,08±0,06	0,02-0,17
n-Dekan	1,29±6,78	0,09-52,58	0,74±2,55	0,10-15,16	0,26±0,14	0,10-0,54	0,58±1,04	0,00-4,34	0,43±1,07	0,00-6,12	0,73±1,13	0,01-3,61
m-Etiltoluen	0,29±0,58	0,14-4,55	0,27±0,21	0,11-0,36	0,20±0,05	0,15-0,33	0,73±0,88	0,01-4,59	0,47±0,40	0,04-1,38	0,52±0,47	0,04-1,30
m-Dietilbenzen	0,22±0,55	0,09-4,36	0,18±0,05	0,11-0,36	0,15±0,03	0,10-0,19	0,57±0,84	0,00-2,53	0,36±0,60	0,01-1,84	0,95±0,90	0,01-2,20
p-Dietilbenzen	0,22-0,03	0,19-0,34	0,23±0,06	0,19-0,45	0,22±0,02	0,19-0,26	0,10±0,11	0,00-0,86	0,08±0,02	0,06-0,26	0,08±0,03	0,06-0,17
n-Andekan	1,56±6,59	0,00-45,86	0,75±2,29	0,04-13,42	0,25±0,31	0,02-1,05	2,41±6,92	0,00-42,60	0,86±2,66	0,00-15,53	0,92±1,97	0,00-6,35
n-Dodekan	1,48±4,15	0,10-24,64	1,36±2,25	0,14-8,79	0,56±0,69	0,19-2,50	3,43±8,71	0,01-51,12	2,03±4,98	0,01-28,67	1,28±1,85	0,00-5,95

Her iki mevsim için yapılan ayırmada kış döneminde BTEK bileşiklerinden benzen, toluen ve o-ksilen bileşikleri kentsel bölgelerde daha yüksek görülürken, m+p ksilen bileşiği kırsal bölgede daha yüksek değerlerde görülmüştür. Endüstriyel nitelikteki örnekleme noktalarındaki değerler birkaç bileşik hariç kırsal ve kentsel örnekleme noktalarından daha düşük değerlerde gözlenmiştir.

Yaz döneminde ise, BTEK bileşiklerinden benzen bileşiği endüstriyel bölgelerde daha yüksek değerlerde görürülürken, TEK bileşikleri kentsel örnekleme noktalarından daha yüksek görülmektedir. Sayısal değer olarak endüstriyel bölgelerde ölçülen değerler her ne kadar kış döneminde ölçülen değerlerden daha düşük görülsede, kış dönemindeki durumdan farklı olarak endüstriyel bölgelerde ölçülen değerler kırsal bölgelerde ölçülen değerlerden daha yüksek görülmüştür. Bu duruma istisna bileşikler ise n-andekan ve n-dodekan bileşikleri kırsal bölgede daha yüksek değerlerde görülmüştür.

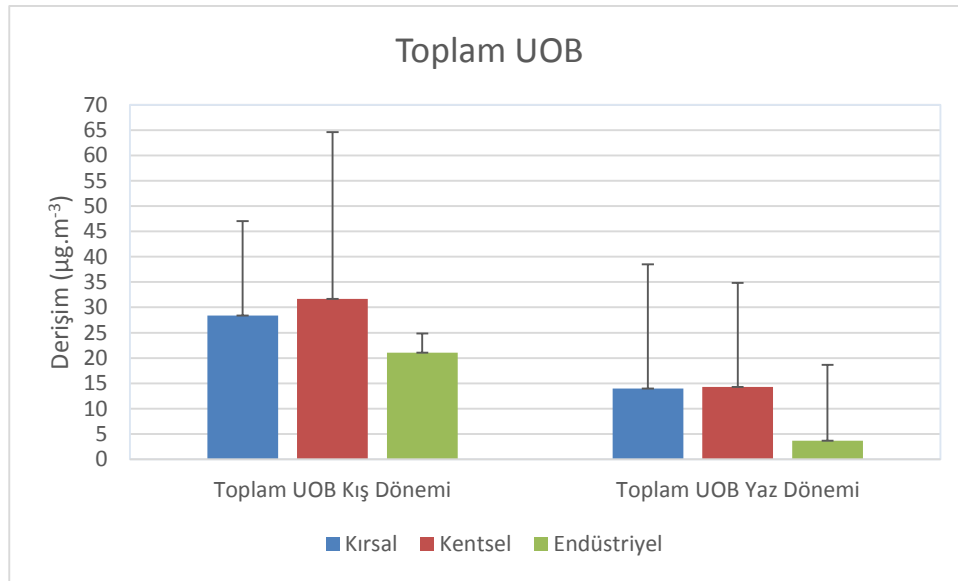
Diğer taraftan BTEK derişimleri için kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarında elde edilen ortalama değerler standart sapma değerleri ile birlikte kış dönemi ve yaz dönemi için Şekil 4.1a.b'de verilmiştir. Kış döneminde kentsel örnekleme noktalarındaki yüksek değerler gözlenmektedir. Yaz döneminde ise kış mevsimine göre kentsel örnekleme noktalarının yanında endüstriyel örnekleme noktalarında da yüksek ortalama değerler görülmektedir. Yazın buharlaşmadan dolayı endüstri kaynaklarından da UOB kirleticilerinin salındığı düşünülmektedir.





Şekil 4.1. Kış dönemi (a) ve yaz dönemi (b) için BTEK'ler için ortalama değerlerinin kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarındaki değişimleri

Diğer taraftan toplam UOB derişimlerinin kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarındaki ortalama derişimleri karşılaştırıldığında, hem kış hem de yaz dönemindeki kentsel örnekleme noktalarındaki toplam UOB değerleri diğer örnekleme noktalarına nazaran daha yüksektir. Kırsal örnekleme noktalarında da elde edilen derişimler kentsel örnekleme noktalarında elde edilen derişimlere yakındır. Endüstriyel örnekleme noktalarında elde edilen toplam UOB derişimleri kışın yaz dönemine göre yüksek elde edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Kış dönemi ve yaz dönemi için toplam UOB için ortalama değerlerinin kırsal, kentsel ve endüstriyel örnekleme noktalarındaki değişimleri

Özellikle BTEK bileşikleri için elde edilen istatistiksel verilerin literatürde pasif örnekleme yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmalarla karşılaştırması Çizelge 4.3'de verilmiştir. Kütahya'da ölçülen derişimlerin ülkemizin diğer bölgelerinde ölçülen derişimlerden düşük olduğu görölmektedir. İzmir ve Kocaeli illerinde Aliağa ve Petkim gibi büyük rafineriler olduğu dikkate alındığında UOB derişimlerin bu illerde daha yüksek ölçülmesi anlaşılabilir. Benzer durum İspanya ve Fransa için de söylenilebilir.

Çizelge 4.3. UOB değerlerinin diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g m}^{-3}\text{I}$)

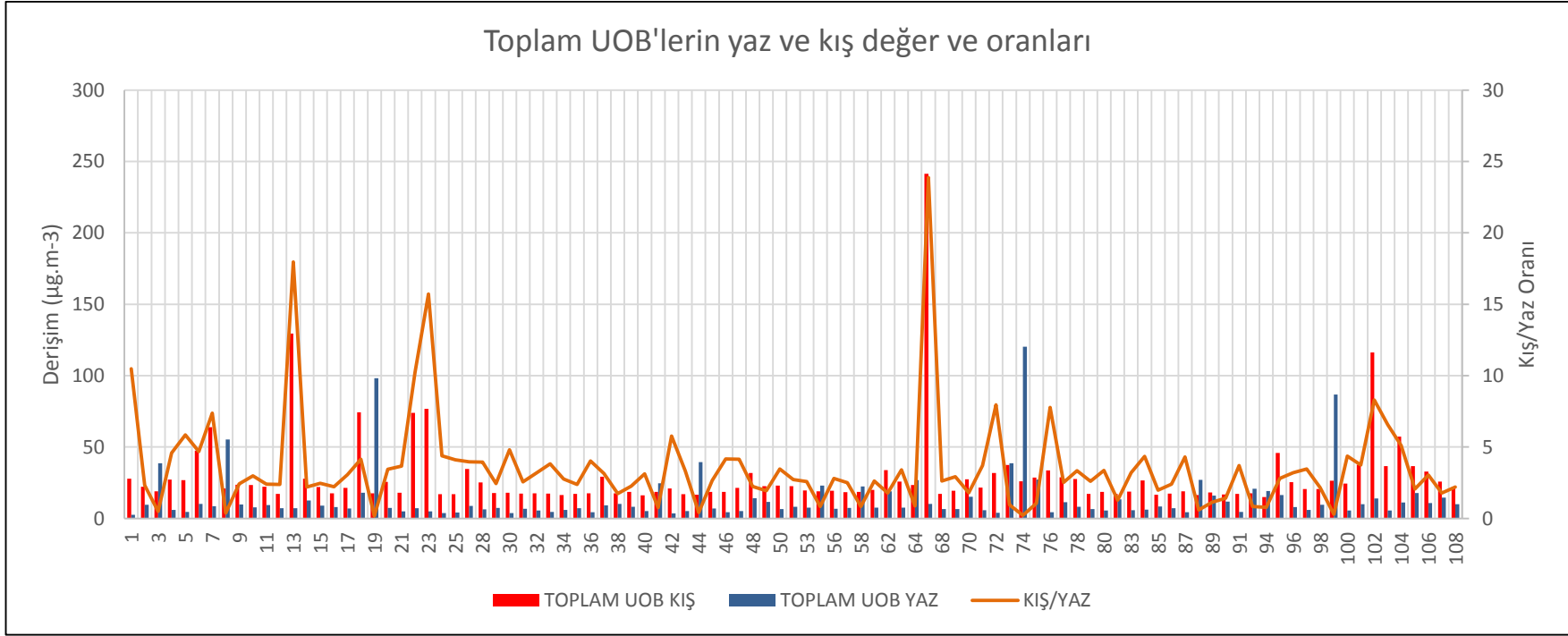
Çalışma Alanı	Çalışma Alanı Özelliği	Benzen		Toluen		Etilbenzen		m+p Ksilen		o-Ksilen		Kaynak
Bu çalışma Kütahya, Türkiye	Kırsal, kentsel ve endüstriyel alan	Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		
		Kırsal	0,15	Kırsal	0,83	Kırsal	0,08	Kırsal	0,20	Kırsal	0,07	
		Kentsel	0,30	Kentsel	2,80	Kentsel	0,20	Kentsel	0,66	Kentsel	0,24	
		Endüstriyel	0,35	Endüstriyel	1,23	Endüstriyel	0,13	Endüstriyel	0,33	Endüstriyel	0,11	
		Kış		Kış		Kış		Kış		Kış		
		Kırsal	0,54	Kırsal	0,78	Kırsal	0,28	Kırsal	1,38	Kırsal	0,33	
		Kentsel	1,18	Kentsel	1,45	Kentsel	0,41	Kentsel	0,32	Kentsel	0,40	
		Endüstriyel	0,14	Endüstriyel	0,70	Endüstriyel	0,31	Endüstriyel	0,11	Endüstriyel	0,27	
Izmir, Aliğa, Türkiye	Endüstriyel alan	Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Civan vd., 2015
			0,31		1,06		0,14		0,26		7,33	
		Kış		Kış		Kış		Kış		Kış		
			1,49		1,74		0,08		0,06		0,63	
Kocaeli, Türkiye	Endüstriyel alan	Yıllık		Yıllık		Yıllık		Yıllık		Yıllık		Pekey vd., 2015
			8,68		30,5		5,05		10,9		6,75	
Izmir, Aliğa, Türkiye	Endüstriyel alan	Yıllık		Yıllık		Yıllık		Yıllık		Yıllık		Dumanoglu vd., 2014
			2,7		7,7		1,6		5,8		1,7	
Kocaeli, Türkiye	Endüstriyel alan	Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Pekey ve Yılmaz, 2011
			2,26		35,51		9,72		36,87		12,46	
Kuzey Fransa	Endüstriyel, kırsal ve kentsel alan	Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Roukos vd., 2009
		Kırsal	1,08	Kırsal	0,51	Kırsal	0,22	Kırsal	0,66	Kırsal	0,22	
		Kentsel	1,24	Kentsel	1,34	Kentsel	0,29	Kentsel	0,69	Kentsel	0,22	
		Endüstriyel	1,55	Endüstriyel	2,10	Endüstriyel	0,56	Endüstriyel	0,82	Endüstriyel	0,32	
		Kış		Kış		Kış		Kış		Kış		
		Kırsal	0,86	Kırsal	1,60	Kırsal	1,66	Kırsal	0,82	Kırsal	0,75	
		Kentsel	1,13	Kentsel	3,70	Kentsel	1,87	Kentsel	1,45	Kentsel	0,88	
		Endüstriyel	1,93	Endüstriyel	10,08	Endüstriyel	3,16	Endüstriyel	2,85	Endüstriyel	1,16	
Navarre, İspanya	Kırsal alan	Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Yaz		Parra vd., 2009
			2,84		13,26		2,15		3,38		2,63	

4.1.2. Toplam UOB derişimlerinin noktasal olarak değerlendirilmesi

Örnekleme noktalarında ölçülen toplam UOB değerlerinin yaz ve kış dönemindeki karşılaştırılması Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, noktaların büyük bir kısmında kış döneminde ölçülen toplam UOB değerleri yaz döneminden daha yüksektir.

Kış dönemi için noktasal bazda değerlendirme yapıldığında, kırsal örnekleme noktası özelliği gösteren 6, 7, 22, 23, 67, 73 numaralı örnekleme noktaları, kırsal, köye yakın ve seraları üstten gören 13 numaralı örnekleme noktası, kırsal bölgede bir kümes çiftliği bahçesi ve bölgenin yakınlarından asit fabrikası mevcut olan 16 numaralı örnekleme noktası, kentsel nitelikteki petrol ofisi yakınında bulunan 18 numaralı örnekleme noktası, nüfusun ve trafiğin diğer bölgelere göre daha yoğun olduğu kentsel bölgedeki bazı noktalarda (95, 101, 102, 103, 104, 105, 106) diğer örnekleme noktalarından daha yüksek toplam UOB değerleri belirlenmiştir.

Yaz döneminde ise, kırsal örnekleme özelliğinde olan 3,19, 41, 73, 74, 75, 88, 93, endüstriyel örnekleme noktalarından olan (Bor tesisi ve anayol yakını) 8 numaralı örnekleme noktası, bölgede bir kümes çiftliği bahçesi ve bölgenin yakınlarından asit fabrikası mevcut olan 16 numaralı örnekleme noktası, Tunçbilek’e yakın bölgede bulunan 64 numaralı ve nüfusun ve trafiğin diğer bölgelere göre daha yoğun olduğu kentsel bölgede bulunan 94, 99, 105 numaralı örnekleme noktaları diğer örnekleme noktalarından daha yüksek toplam UOB değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.3. Toplam ΣUOB_{45} noktasal bazda dağılımları

4.1.3. Alansal ve mevsimsel değişimler

Kış ve yaz dönemlerinde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmaları sonucunda belirlenen UOB derişimlerinin hem mevsimsel, hem de noktasal olarak dağılımları incelenmiştir. Bu kapsamda, Arc-GIS programı kullanılarak kirlilik haritaları hazırlanmıştır. Her iki mevsim için hazırlanan BTEK bileşiklerine yönelik hazırlanan kirlilik haritaları Şekil 4.4-4.8’da örnek olarak verilmiştir.

Şekil 4.4’deki benzen bileşiğine ait kirlilik dağılım haritaları incelenecek olunursa, her iki mevsimde de nokta bazındaki dağılım benzerlik göstermekle birlikte trafik ve nüfus bakımında yoğun bölgelerde (Tavşanlı, Kütahya şehir merkezi, Tunçbilek Termik Santrali bölgesi ve bazı ilçe merkezleri) diğer örnekleme noktalarına nazaran daha yüksek derişim değerleri ölçülmüştür. Söz konusu noktalarda kış mevsiminde ölçülen değerler ise yaz mevsimine göre daha yüksek seviyelerdedir. Termik santral bölgelerinde ölçülen değerler karşılaştırıldığında, kış döneminde Tunçbilek Termik Santrali bölgesinde ölçülen derişim değerleri Seyitömer Termik Santral Bölgesine göre çok daha yüksek seviyelerdeyken, yaz döneminde her iki termik santral bölgesinde birbirine yakın derişim değerleri ölçülmüştür.

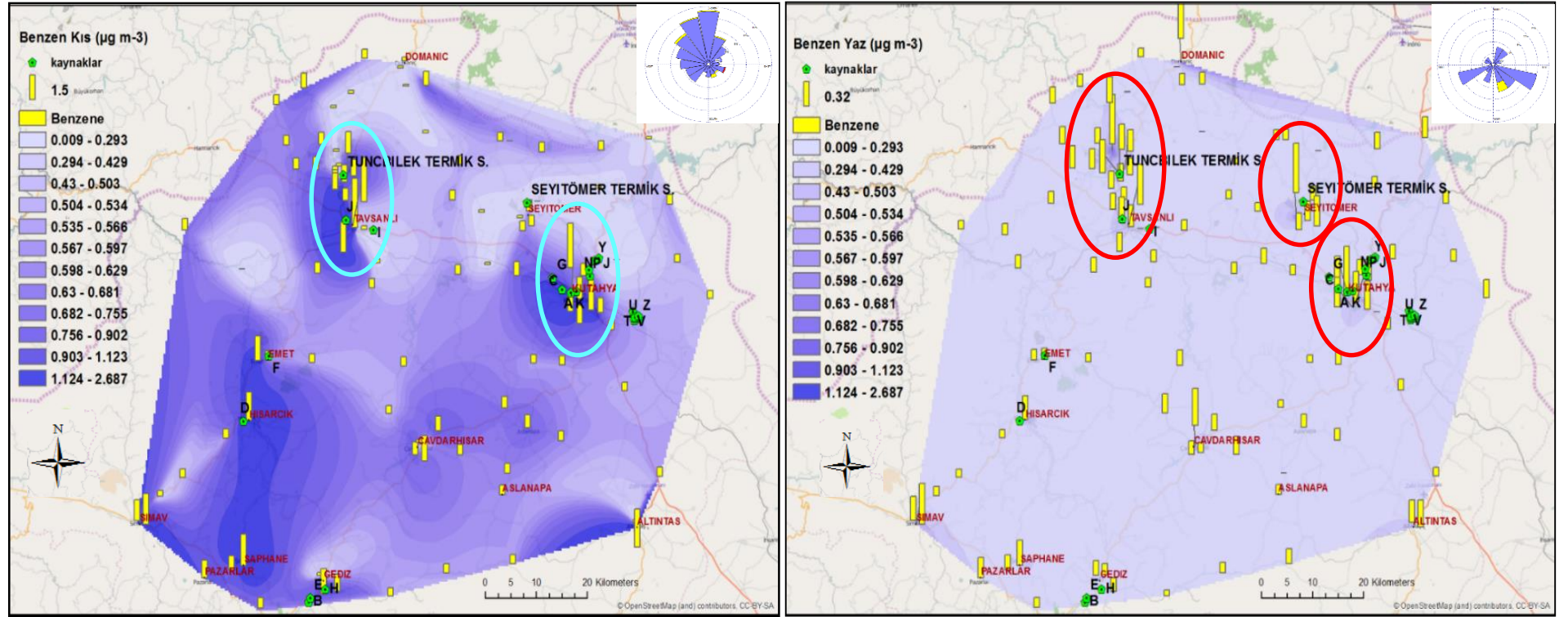
Toluen için hazırlanan dağılım haritaları incelendiğinde (Şekil 4.5), kış ve yaz mevsimlerine ait noktasal dağılımlar birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum, toluen bileşiğinin mevsimsel kaynaklarının farklı olabileceğini göstermektedir. Kış döneminde özellikle şehir ve ilçe merkezi gibi yerleşim bölgelerinde (Kütahya merkez, Tavşanlı, Simav) çok daha yüksek derişim değerleri ölçülmüşken, yaz döneminde ise sadece Çavdarhisar bölgesinde özellikle bir noktada diğer noktalara nazaran çok daha yüksek toluen derişimi ölçülmüştür. Bu durum, yaz mevsiminde örnekleme yapılan dönemde söz konusu noktada boya, tiner, vernik v.b. kimyasalların kullanıldığı aktivitelerin yoğun bir şekilde yapılmış olabileceğini göstermektedir.

Etilbenzen dağılım haritaları incelendiğinde (Şekil 4.6), toluen bileşiğinde olduğu gibi mevsimsel dağılımlar birbirinden farklılık göstermektedir. Kışın şehir ve ilçe merkezlerinde ve ayrıca bazı endüstriyel bölgelerde daha yüksek derişim seviyeleri ölçülmüşken, yazın Kütahya şehir merkezi, Tavşanlı ve Çavdarhisar’da diğer noktalara nazaran daha yüksek derişimler ölçülmüştür. Sadece Tavşanlı bölgesindeki dağılım her iki mevsimde benzerlik göstermektedir.

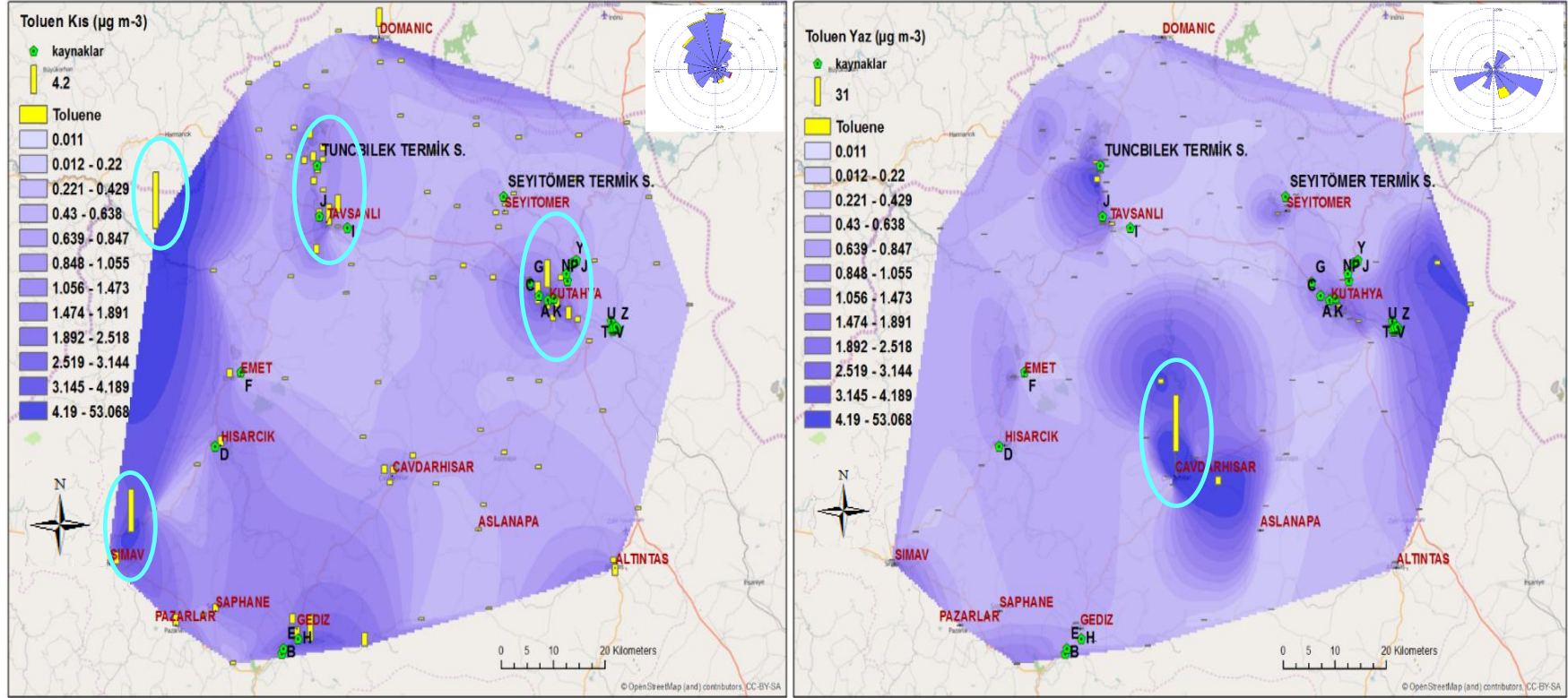
Meta+ para ksilen dağılım haritaları incelendiğinde (Şekil 4.7), her iki mevsimde de özellikle Kütahya Merkez, Tavşanlı, Tunçbilek termik santrali ve ilçe merkezlerinde çok daha yüksek derişimler ölçülmüştür. Yaz döneminde toluen ve etilbenzen bileşiklerine benzer şekilde, özellikle Çavdarhisar bölgesinde oldukça yüksek derişim değerleri ölçülmüştür.

Orto ksilen bileşiminin mevsimsel dağılımları genel olarak m+p ksilen bileşiği ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4.8). Noktasal dağılımı incelenecek olursa, her iki mevsimde de Tavşanlı bölgesi ve Kütahya şehir merkezinde yani nüfusun yoğun olduğu iki bölgede çok daha yüksek değerler ölçülmüştür. Ayrıca, m+p ksilen bileşiminde olduğu gibi yaz döneminde Çavdarhisar bölgesinde kış dönemine nazaran çok daha yüksek o-ksilen derişim değeri söz konusudur.

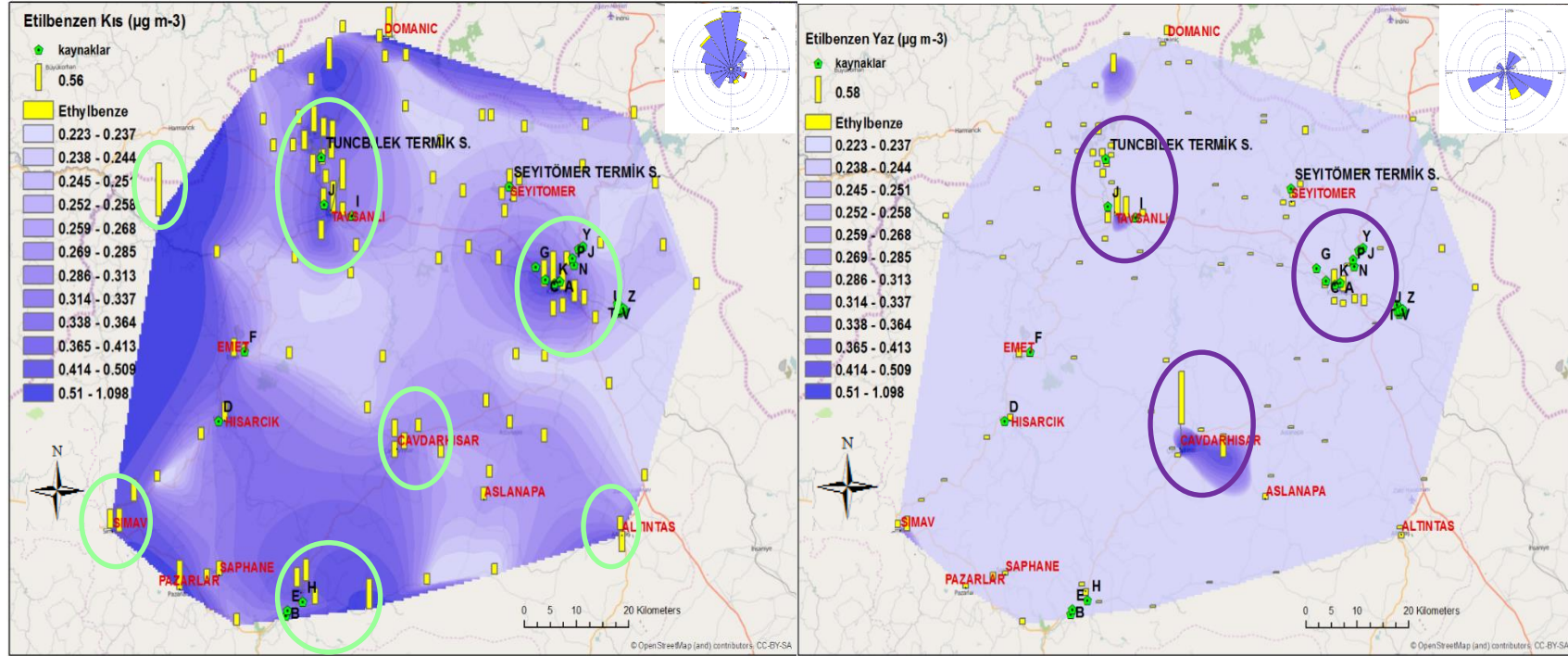
Genel olarak bir değerlendirme yapılacak olursa, özellikle Seyitömer Termik Santrali başta olmak üzere termik santral bölgelerinde belirgin şekilde yüksek UOB seviyeleri ölçülmemiştir. Tunçbilek bölgesinde ölçülen yüksek derişim değerleri ise, termik santralin etkisinden çok bu bölge civarında bulunan yüksek nüfuslu yerleşim yerleri ve Kütahya'yı diğer illere bağlayan ana yollara bağlı yoğun araç trafiği olarak düşünülmektedir. Genel olarak yüksek UOB seviyelerinin ölçüldüğü noktalar; Kütahya il merkezi, Tavşanlı, Tunçbilek, Domaniç, Emet, Hisarcık, Pazarlar, Gediz gibi ilçe merkezlerinde yer almaktadır. Tüm bu bölgelerde ısınma amaçlı olarak kömür kullanılması ve trafik yoğunluğu, UOB'ler için temel kaynaklar olarak dikkat çekmektedir.



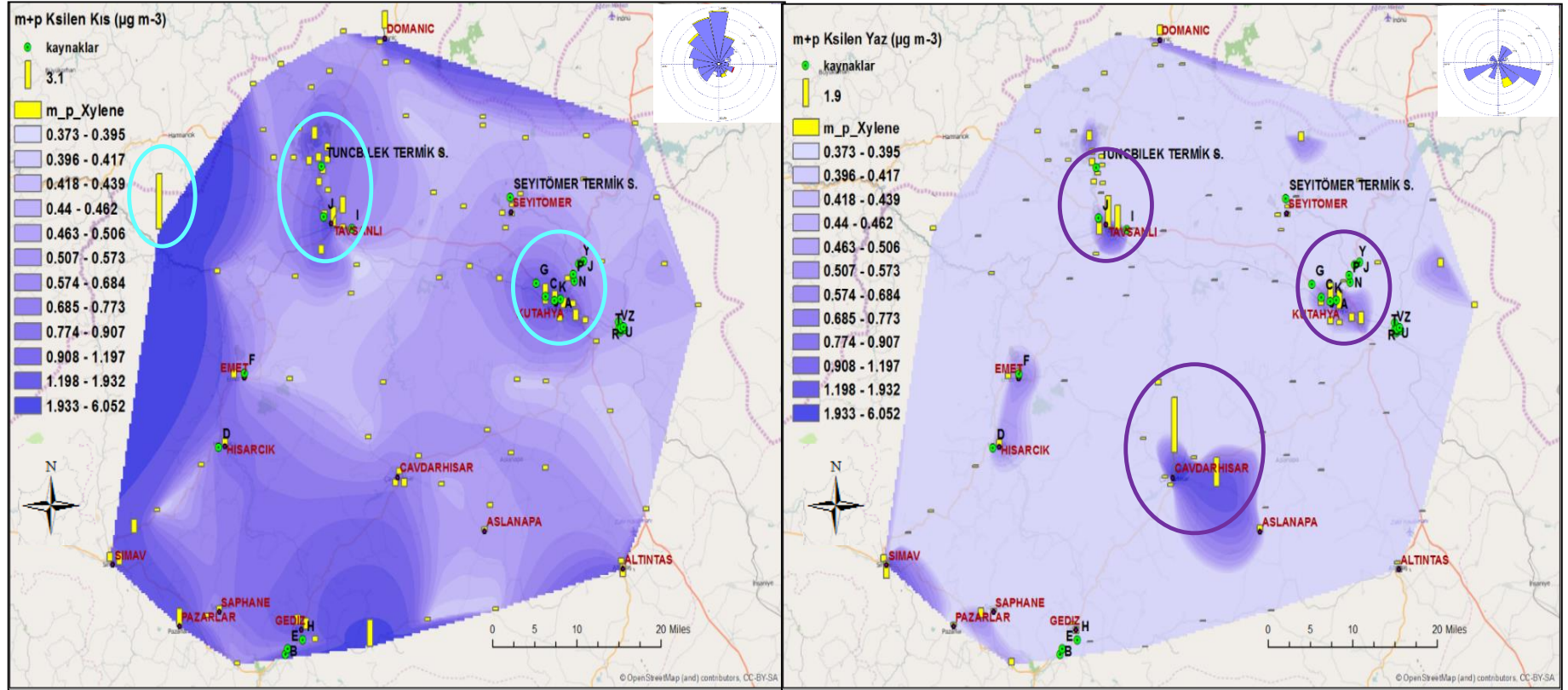
Şekil 4.4. Benzen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları



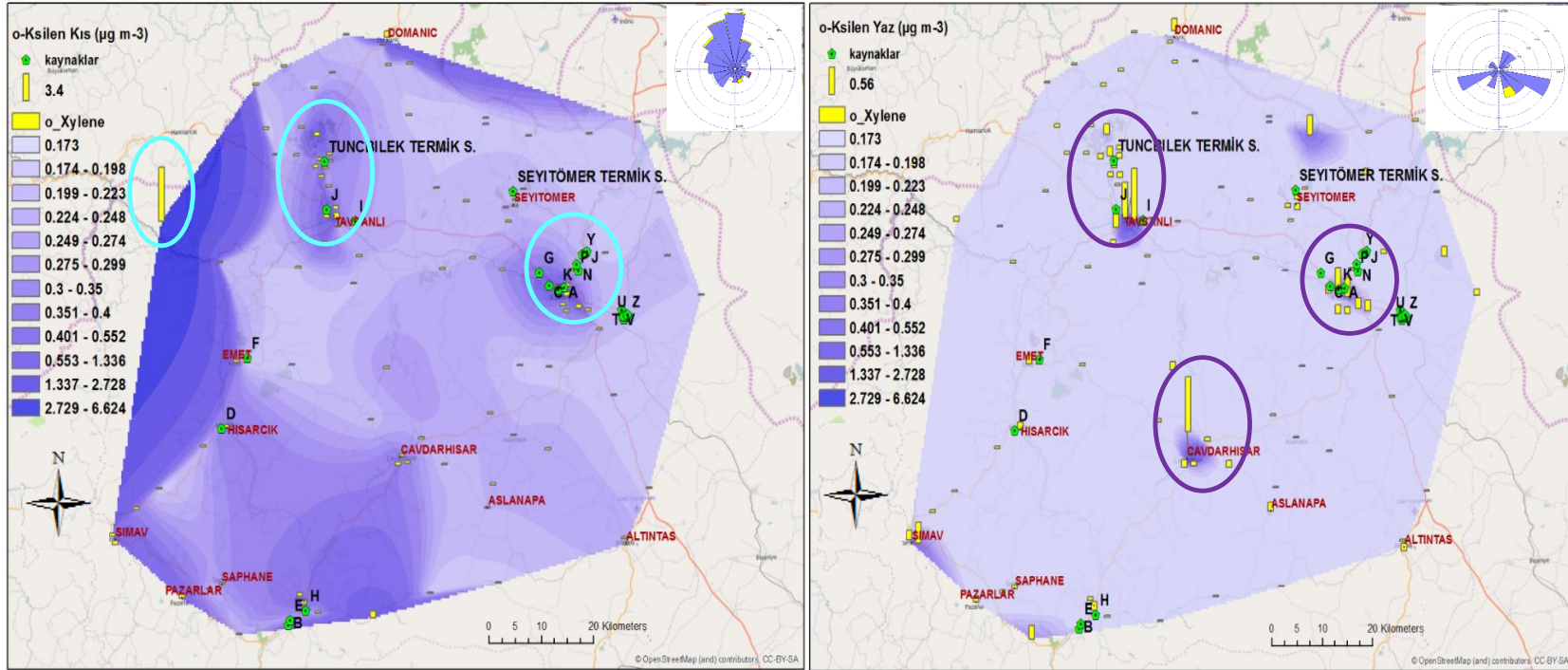
Şekil 4.5. Toluene derişim değeri için kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları



Şekil 4.6. Etilbenzen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları



Şekil 4.7. m+p ksilen derişim değerlerinin kış ve yaz mevsimleri için noktasal dağılımları



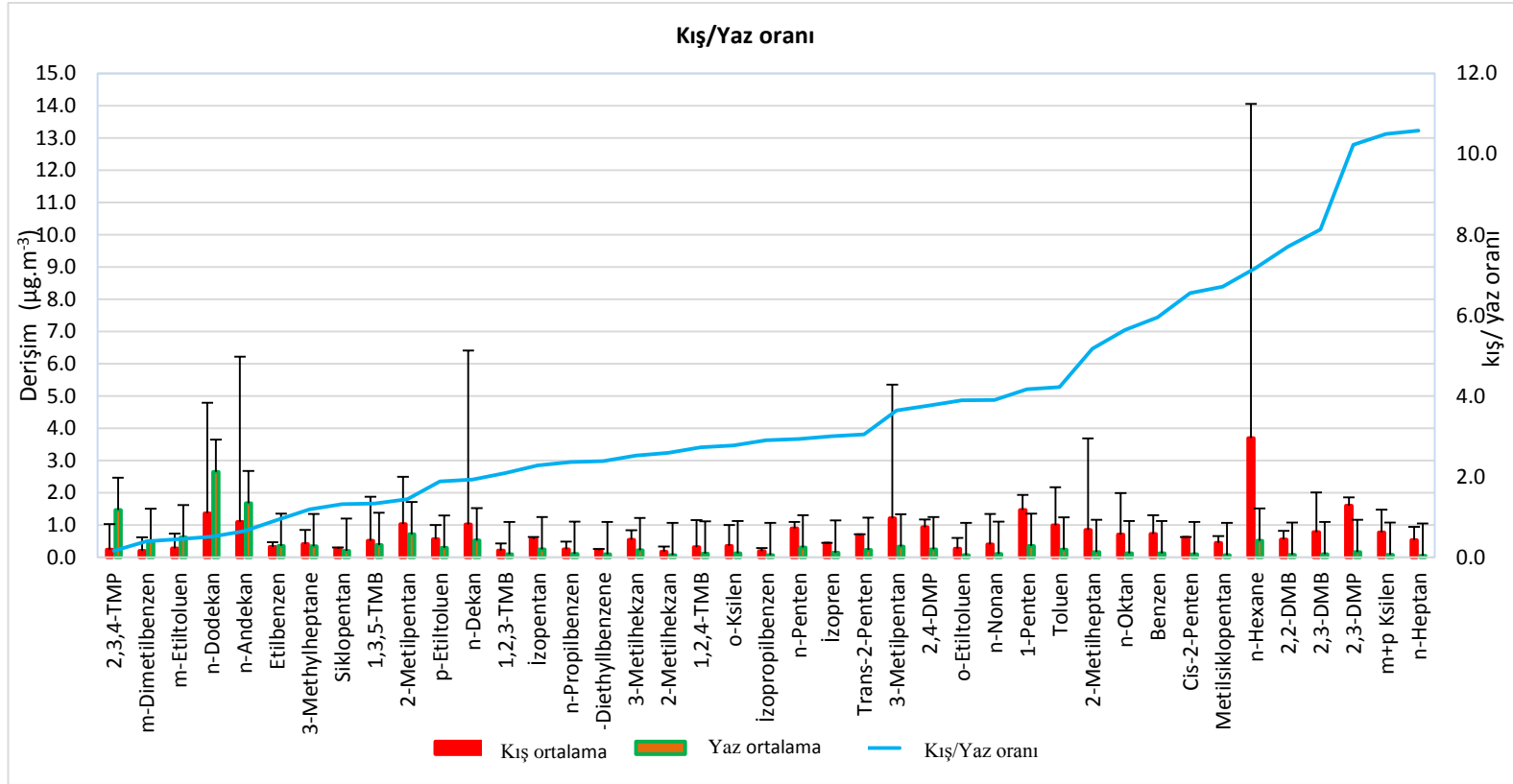
4.1.4. UOB derişimlerinin mevsimsel (Kış/Yaz) oranları

Hava kirletici seviyeleri özellikle kentsel atmosferde mevsimsel bazda önemli değişiklikler gösterebilmektedir. Bu duruma meteorolojik parametreler ve kaynak emisyonları da ayrıca etki etmektedir (Miller vd., 2012, s.306).

Çalışma alanında her bir bileşik için kış ve yaz örnekleme kampanyalarında elde edilen derişim sonuçların ortalamaları kullanılarak kış/yaz oranları hesaplanmıştır ve elde edilen değerler Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, UOB'lerin büyük bir kısmı için kış dönemi ortalama değerleri yaz dönemine nazaran daha yüksektir ve dolayısıyla, kış/yaz oranları da 1'den büyüktür. Ortalama karışma yüksekliği kış döneminde 412,3 m, yaz döneminde ise 1632,6 m'dir (Çizelge 3.11). Yazın derişimlerin düşük olması, bu mevsimde ölçülen karışma yüksekliğinin kış mevsimine göre daha yüksek olmasının da kaynaklanabilir.

BTEK'ler de kış/yaz oranı > 1 olan UOB grubu içerisinde yer almaktadır. Tüm UOB'ler için kış/yaz oranları 0,16 (2,2 dimetilbenzen) - 10,59 (metilsikloheksan) arasında değişiklik göstermektedir.

Civan vd., (2015), s.107 tarafından petrokimyasal bölgede gerçekleşmiş olan UOB ölçümlerine yönelik çalışma sonucunda, tez çalışmasına benzer şekilde kış/yaz değerleri elde edilmiştir. Ölçülen UOB bileşiklerinin büyük çoğunluğu kış değerleri yaz dönemindeki değerlerden daha yüksek elde edilmiştir. Oranlar 0,7 (n-andekan)-5 (dodekan) aralığında değişmektedir. Kış dönemindeki değerlerin yüksek olması, karışma düşük ve ventilasyon katsayısının düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Kış/yaz oranlarının belirlendiği bir diğer çalışma Yurdakul vd., (2013, s.304) tarafından Ankarada bir üniversite kampüsünde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, ölçülen tüm UOB verileri 1 değerinin üzerinde elde edilmiştir. İki gruba ayrılan UOB'ler bir bölümü kış/yaz oranları 2 ile 5 arasında, diğer kısım UOB'ler kış/yaz < 2 şeklindedir. Lee vd., 2002, s.375 yılında yapılan çalışmada da kış/yaz oranları genellikle 1 değerinden yüksektir.



Şekil 4.9. Kış ve yaz döneminde ölçülen UOB'lerin derişim oranları

4.1.5. Toluen/Benzen (T/B) oranları

Bazı UOB derişimlerinin birbirlerine oranı, atmosferdeki kaynakları hakkında bilgi verebilmektedir. Atmosferdeki UOB'ler için en çok kullanılan oran toluen/benzen (T/B) oranıdır. Bu oran trafik emisyon indikatörü olarak kullanılmaktadır (Pekey and Yılmaz 2011, s.218; Miller et al., 2012, s.310).

Toluen ve benzen farklı kaynaklardan atmosfere salınabilmektedir. Toluenin en önemli atmosferik kaynakları, araç emisyonları, endüstriyel aktiviteler ve buharlaşma özelliği gösteren kaynaklardır. Benzenin en önemli atmosferik kaynağı ise araç emisyonlarıdır. Bunun dışında, evsel ısınmadan kaynaklı emisyonların da benzen için önemli kaynak teşkil ettiği bilinmektedir. Bu proje kapsamında her örnekleme noktasında ölçülen mevsimsel toluen ve benzen derişim oranları (T/B) hesaplanmıştır.

Kış dönemi ve yaz dönemine ait T/B oranları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kış ve yaz dönemine ait T/B oranları

Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B
1 [*]	0,73	45 [*]	0,74	96 [*]	0,76	1 [*]	0,0012	45 [*]	1,40	90 [*]	1,95
2 [*]	0,67	46 ^o	0,82	97 [*]	0,87	2 [*]	2,06	46 ^o	1,71	91 [*]	1,44
3 [*]	0,69	47 [*]	0,88	98 [*]	0,82	3 [*]	7,00	47 [*]	1,98	93 [*]	18,76
4 [*]	0,66	48 ^o	9,70	99 [*]	6,32	4 [*]	1,15	48 ^o	1,54	94 [*]	-
5 [*]	0,81	49 ^o	7,02	100 [*]	0,99	5 [*]	1,88	49 ^o	7,77	95 [*]	10,59
6 [*]	0,76	50 [*]	0,82	101 [*]	1,18	6 [*]	1,88	50 [*]	2,05	96 [*]	2,13
7 [*]	0,71	51 [*]	8,07	102 [*]	18,09	7 [*]	1,19	51 [*]	2,55	97 [*]	2,42
8 ^o	0,71	53 ^o	0,76	103	0,90	8 ^o	9,11	52 [*]	3,19	98 [*]	2,61
9 [*]	0,85	55 ^o	0,70	104 [*]	0,81	9 [*]	2,13	53 ^o	2,15	99 [*]	127,80
10 [*]	0,82	56 ^o	0,76	105 [*]	1,28	10 [*]	2,28	55 ^o	4,61	100 [*]	1,31
11 [*]	0,70	57 ^o	-	106 [*]	1,01	11 [*]	4,66	56 ^o	1,35	101 [*]	2,77
12 [*]	0,66	58 ^o	3,26	107 [*]	0,93	12 [*]	1,85	57 ^o	1,07	102 [*]	5,72
13 [*]	19,54	59 [*]	0,99	108 [*]	0,70	13 [*]	1,78	58 ^o	3,47	103 [*]	2,43
14 [*]	0,96	62 [*]	0,99	ortalama	1,89	14 [*]	3,35	59 [*]	1,10	104 [*]	2,38
15 [*]	1,02	63 [*]	9,03			15 [*]	2,35	60 [*]	1,58	105 [*]	6,76
16 [*]	0,55	64 [*]	0,75			16 [*]	1,60	61 [*]	-	106 [*]	3,09
17 [*]	0,57	67 [*]	11,63			17 [*]	1,21	62 [*]	2,98	107 [*]	-
18 [*]	1,53	68 [*]	-			18 [*]	1,73	63 [*]	2,07	108 [*]	3,63
19 [*]	0,70	69 [*]	0,62			19 [*]	10,91	64 [*]	26,69	Ortalama	9,85
20 [*]	1,04	70 [*]	0,68			20 [*]	4,75	65 [*]	2,17		
21 [*]	7,54	71 [*]	1,26			21 [*]	2,61	66 [*]	2,55		
22 [*]	3,78	72 [*]	0,72			22 [*]	0,75	67 [*]	4,33		
23 [*]	3,97	73 [*]	0,75			23 [*]	6,75	68 [*]	2,41		

Çizelge 4.4. (Devam) Kış ve yaz dönemine ait T/B oranları

Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B	Örnekleme noktası	T/B
24*	0,62	74*	0,65			24*	0,67	69*	1,22		
25*	0,62	75*	0,64			25*	0,75	70*	3,80		
26*	0,68	76*	0,72			27*	1,66	71*	1,39		
27*	0,72	77*	0,79			28*	1,10	72*	1,41		
28*	4,90	78*	0,82			29*	7,34	73*	23,57		
29*	0,73	79*	-			30*	3,00	74*	40,20		
30*	0,75	80*	0,76			31*	1,76	75*	1,16		
31*	2,89	81*	0,76			32*	1,57	76*	-		
32*	0,68	83*	3,93			33*	2,56	77*	1,07		
34*	2,55	85*	3,36			35*	2,73	79*	1,29		
35*	3,48	86*	0,81			36*	2,34	80*	1,50		
36*	0,61	87*	1,15			37*	1,85	81*	-		
37*	12,10	88*	-			38*	-	83*	0,81		
38*	4,58	89*	0,77			39*	3,16	84*	1,52		
39*	0,66	90*	2,73			40*	6,09	85*	1,35		
40*	1,31	91*	0,70			41*	1,53	86*	1,19		
41*	3,48	92*	-			42*	2,34	87*	2,37		
42*	0,64	93*	0,73			43*	1,74	88*	1,72		
43*	0,75	94*	1,38			44*	5,71	89*	31,76		
44*	0,72	95*	1,06								

*Kentsel örnekleme noktaları *Kırsal örnekleme noktaları

° Endüstriyel örnekleme noktaları

DİPNOT : - olan hücreler, örneklerin toplanması sırasında ya da analizleri sırasında sorunlardan dolayı iptal olan örnekleme noktalarıdır.

Kış dönemine ait T/B oranları örnekleme noktalarının %74'ünde 1 değerinden düşük ölçülmüştür. Fakat yaz döneminde örnekleme noktalarının çoğunda, toluen değerleri daha yüksek olduğundan T/B oranları da 1 değerinin üzerinde değerde görülmüştür. Genel olarak T/B oranları kış mevsiminde 0,55- 19,54, yaz döneminde ise, 0,67-127,80 arasında değişmektedir. Pekey ve Yılmaz (2011, s.218) yılında Kocaelinde gerçekleştirilen çalışmada da yaz döneminde T/B oranları aralığı benzerlik göstermektedir (1,2-143).

Tüm örnekleme noktaları için hesaplanan ortalama T/B oranları incelenecek olursa, kış döneminde ortalama T/B oranı 2,21, yaz döneminde ise 9,85. Bu değerler de özellikle kış döneminde belirlenen ortalama değerler literatürde yapılan diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Ho vd., 2004; Miller vd., 2012; Hansen ve Palmigren 1996, Bravo vd., 2002).

Özellikle yaz döneminde örnekleme noktalarının yarısında, kış döneminde ise 22 örnekleme noktasında T/B oranları 2'nin üzerindedir. Yurdakul vd., (2013, s.305) yaptığı çalışmada ise bu değer, ortalama $4,3 \pm 3,4$ şeklindedir.

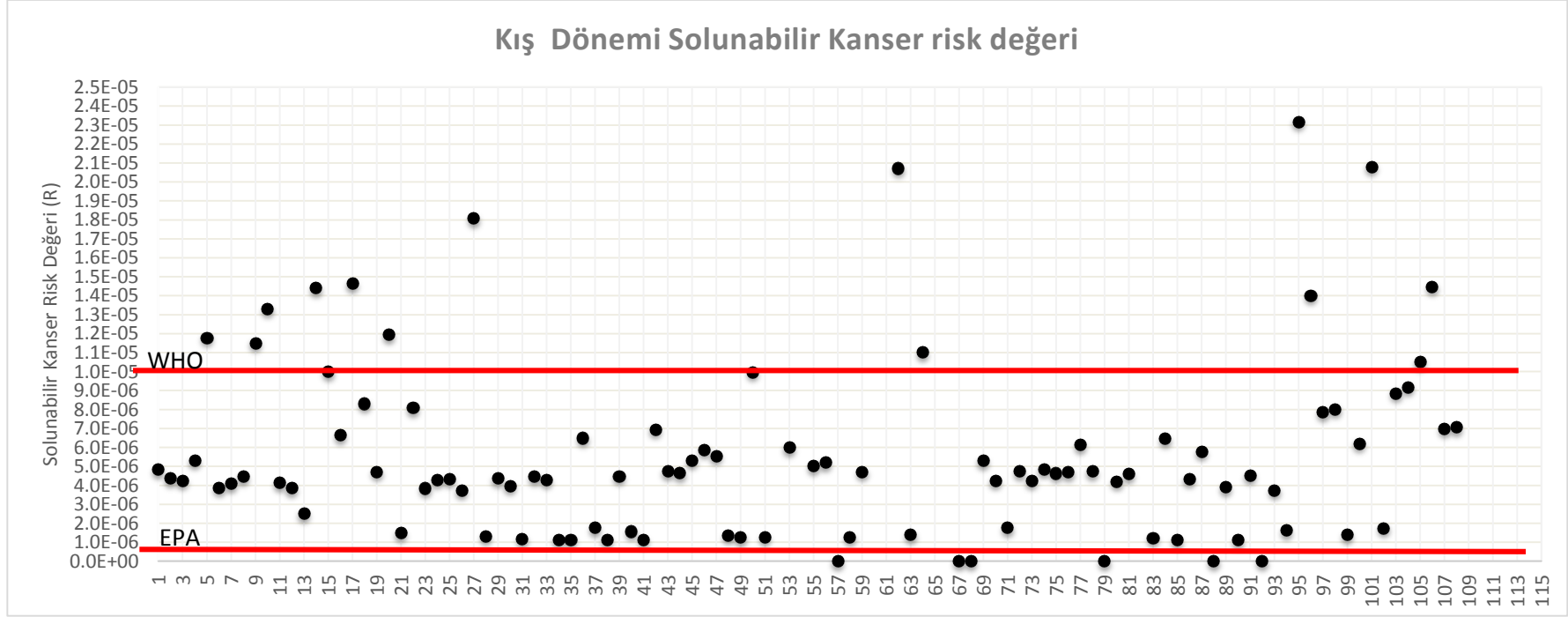
Trafik göstergesi olarak kabul edilen oranın 2 olduğu örnekleme noktaları incelendiğinde (Çizelge 4.5), özellikle kent merkezlerindeki anayol ve köy yolları yakınlarındaki örnekleme noktalarıdır. Yazın özellikle toluen değerleri daha yüksek olduğundan oranlarda nispeten daha yüksek değerlerde görülmüştür.

4.1.6. Benzen için solunabilir kanser risklerinin belirlenmesi

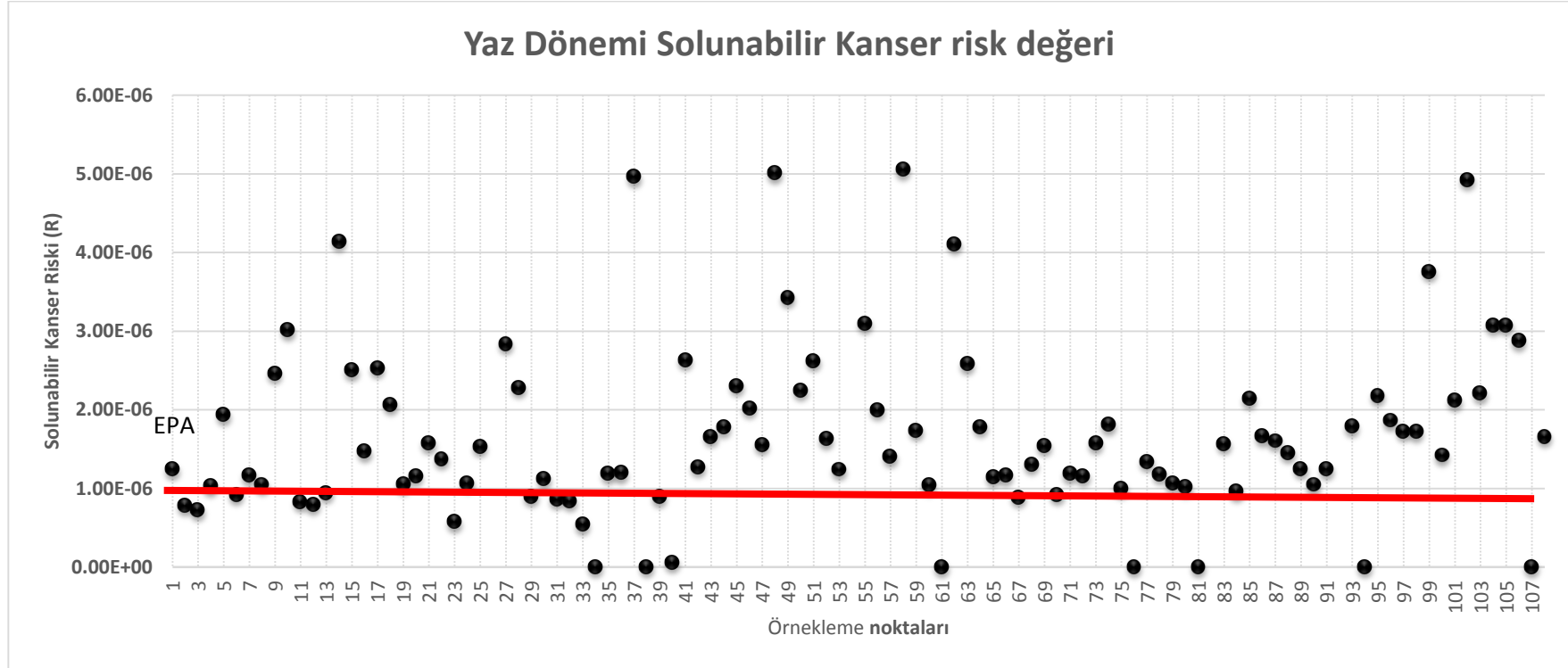
Benzen birim risk faktörü için, EPA IRIS veri tabanında maksimum değer olarak verilen $7,8 \times 10^{-8} \mu\text{g m}^{-3}$ değeri dikkate alınmış ve solunabilir kanser riski hesaplamalarında kullanılmıştır. Hesaplanan risk değerleri kış mevsimi için $5,48 \times 10^{-9}$ – $2,31 \times 10^{-5}$, yaz mevsimi için ise $5,35 \cdot 10^{-9}$ – $5,06 \cdot 10^{-6}$ arasında değişmektedir. EPA tarafından kabul edilebilir risk değeri 1×10^{-6} olarak belirtilmiştir (EPA-IRIS, 2015). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değeri ise 1×10^{-6} – 1×10^{-5} arasındadır (Demirel vd., 2014, s.546).

Şekil 4.10'da yer alan grafiğe göre, kış mevsiminde 95 örnekleme noktasında EPA tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değerinin, 15 örnekleme noktasında da WHO tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değerinin aşıldığı görülmüştür. Şekil 4.11'de verilen grafikte ise, yaz mevsiminde 82 örnekleme noktasında EPA kabul edilebilir risk

değerinin aşıldığı görülmüştür. WHO kabul edilebilir risk değeri aralığı ise hiçbir örnekleme noktasında aşılmamıştır. Dumanoğlu vd., (2014, s.177) gerçekleştirdiği çalışmada belirlenen solunabilir kanser risk değerlerinden benzene için elde edilen sonuçlara bakıldığında, $5,9 \cdot 10^{-6}$ - $1,6 \cdot 10^{-4}$ aralığında değişmektedir.

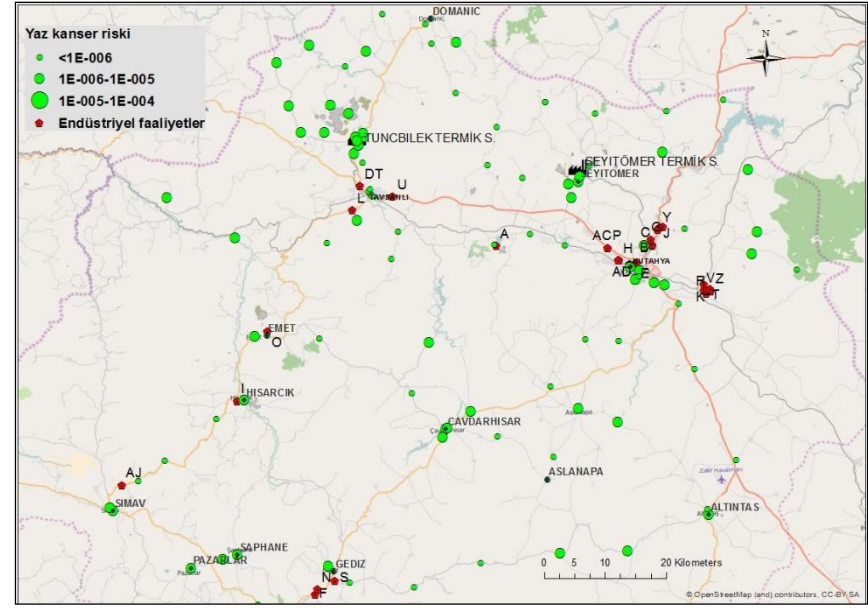
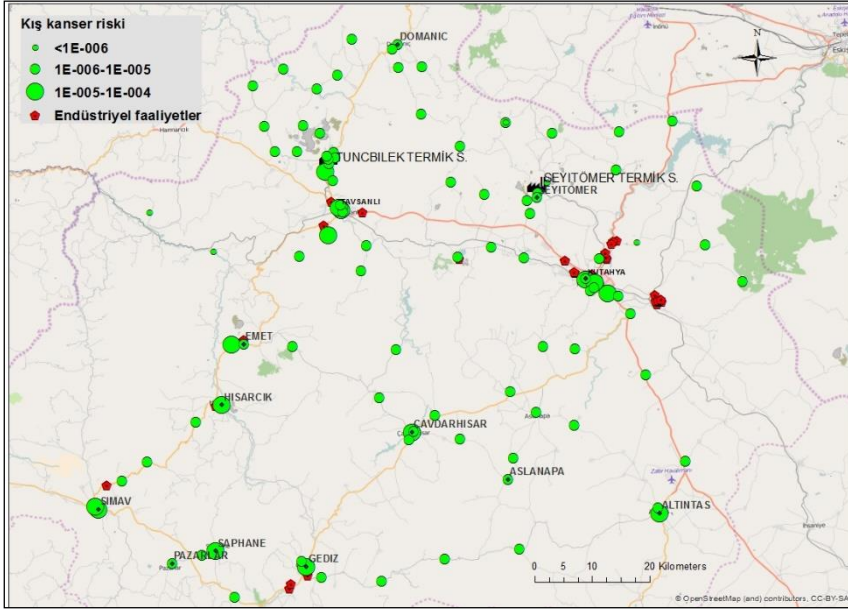


Şekil 4.10. Kış döneminde örnekleme döneminde belirlenen solunabilir kanser risk değerleri



Şekil 4.11. Yaz döneminde örnekleme döneminde belirlenen solunabilir kanser risk değerleri

Kış ve yaz dönemlerinde tüm örnekleme noktaları için hesaplanan kanser riski değerleri kullanılarak hazırlanan sağlık riski haritaları Şekil 4.12a.b' de verilmiştir. Kış dönemi benzen derişimleri yaz dönemine göre daha yüksek olduğu için, mevsimsel bir karşılaştırma yapıldığında kış dönemine ait hesaplanan kanser riski değerleri de yaz mevsiminden daha yüksektir. Her iki mevsimde de, özellikle Kütahya şehir merkezi olmak üzere nüfusun daha yoğun olduğu bölgelerde diğer bölgelere nazaran daha yüksek risk değerleri elde edilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.12. Kış (a) ve yaz (b) dönemlerindeki solunabilir kanser risk haritaları

4.2. PMF Model Sonuçları

Tez kapsamında Kütahya atmosferindeki ölçülen kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesi ve paylaşılması amacıyla her iki mevsim için bir reseptör modellemesi çalışması yapılmıştır. Bu amaçla EPA'nın Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF 3.0v) modelinden yararlanılmıştır. Bu modeli uygulayabilmek için ölçülen bileşiklerin derişimlerinin ve bu bileşiklere ait belirsizlik değerlerinin yer aldığı iki adet giriş dosyası hazırlanması gerekmektedir. Model sonuçlarının doğruluğu açısından bu dosyaların hazırlanmasında kullanılacak yaklaşım oldukça önemlidir. Tez kapsamında gerçekleştirilen pasif örnekleme yöntemi ile ölçülen UOB verilerine ek olarak, aynı kampanyada ölçülen (112Y305 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında) SO₂ ve NO₂ sonuçları da katılarak kaynak ayrıştırma çalışması gerçekleştirilmiştir. SO₂ ve NO₂ bileşiklerinin modele eklenmesinin sebebi bölgede etkisinin incelendiği termik santrallerinin kömür kullanımından kaynaklanan emisyonunun bölgeye olan etkisini daha iyi görebilmek ve kaynak ayrıştırmasını daha iyi yorumlamak içindir. Bu model çalışması verilerin zamansal analizi değil, örnekleme noktalarına karşılık ölçülen değerler olduğundan noktasal/alansal analizi olarak gerçekleştirilmiştir. Noktasal/alansal bazda PMF analiz çalışmalarına örnekler literatürde de yer almaktadır (Dumanoğlu vd., 2014; Civan vd., 2015).

Modele yüklenecek dosyalarda boş hücrenin bulunmaması gerekmektedir. Bu amaçla 1998 yılında Polissar vd. tarafından belirtilen prosedür aşağıdaki şekilde tez kapsamındaki verilere uygulanmıştır.

- Tez çalışması kapsamında hesaplanan UOB, SO₂ ve NO₂ derişimleri doğrudan kullanılmış ve bu verilere karşılık gelen belirsizlik değerleri o gün ölçülen konsantrasyonun %5 ile ilgili bileşiğin metod deteksiyon limitinin toplanmasıyla hesaplanmıştır.

- Eğer derişim verileri arasında eksik olan bir değer varsa bu değer yerine ilgili bileşiğe ait geometrik ortalama değeri kullanılmış ve bu verilere karşılık genel belirsizlik değeri ise geometrik ortalamanın 4 katı olarak hesaplanmıştır.

- Hesaplanan derişim değerleri arasında metod deteksiyon limitinden küçük olan değerler varsa bu veri yerine minimum deteksiyon limitinin yarısı kullanılmıştır. Bu veriye karşılık gelen belirsizlik değeri ise minimum deteksiyon limitinin 5/6'sı olarak hesaplanmıştır.

PMF’te modelin performansını belirleyen en önemli parametrelerden biri Q değerleridir. Model çalıştırıldığında iki farklı Q değeri vermektedir. Bu değerden biri Q_{true} diğeri de Q_{robust} değeridir. Q_{true} değeri tüm veri seti ile gerçekleştirdiği hesaplamayı gösterirken, Q_{robust} değeri bileşiğin ekstrem (pik) değerlerinin olmadığınde elde edilen sonuçtur. Diğer bir Q değeri ise teorik olarak hesaplanan Q değeridir ve denklem 4.1 ile bulunmaktadır.

$$Q_{teorik} = n \times m - p \times (n + m) \quad (4.1)$$

Denklemdaki n modelde kullanılan bileşik sayısını, m örnek sayısını ve p değeri ise modele girilen faktör sayısını ifade etmektedir. EPA’ya göre Q_{true} değerinin Q_{robust} değerine oranı 1,5 değerinden düşük olmalı ve hesaplanan Q_{teorik} değeri Q_{robust} değerinden çok farklı olmamalıdır (EPA, 2008). PMF analizinde diğer önemli noktada, ölçeklendirilmiş kalıntı değerlerdir. Çalışmadaki değerler incelendiğinde ise verilerin ± 3 aralığında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan çalışma öncesinde, bileşiklerin belirlenme yüzdeleri ve örnek/kör oranları incelenmiştir. Bu kapsamda belirlenme oldukça yüzdeleri düşük olduğu veya örnek/kör oranı yeterince yüksek olmadığı için kış döneminde 2,2,4 trimetilpentan, sikloheksan, siklopentan, metilsikloheksan, stiren, 2,3 dimetilpentan bileşikleri, yaz döneminde ise 2,3 dimetilpetan, stiren, metilsiklopentan, 2,2 dimetilbütan, 2,2,4 trimetilpentan, 2,2 dimetilbütan, metilsikloheksan ve sikloheksan bileşikleri veri setinden çıkartılmıştır. Modeli doğru çalıştırmak adına gerçekleştirilen bir diğer çalışma ise sinyal/gürültü (S/N) oranıdır. Bu oran 0,2 ile 2 arasında ise “zayıf” eğer bu oran 0,2’nin altında ise bu bileşikler “kötü” olarak modelde belirlenmektedir (USEPA, 2008). Bu kapsamda hem çalışma süresince metod dedeksiyon altında değer (%50-%70 arası) bileşikler ile S/N oranları 0,2-2 arasında olmalarından dolayı kış döneminde n-heksan bileşiği ve yaz döneminde ise; izopren, siklopentan, 2,4 dimetilbenzen, 2-metilheksan, trans-2-penten, n-heptan, 2-metilheptan, 3 metilheptan, n-oktan, n-nonan, 1,2,3 trimetilbenzen, 1,2,4 trimetilbenzen ve m-dietilbenzen bileşikleri “zayıf” olarak modelde işaretlenmiştir.

PMF model çalışmalarına başlamadan önce kullanılabilecek faktör sayıları ve dağılımların ayrıntılı şekilde incelenmesi için faktör analizi yapılmıştır. Faktör analizi çalışmalarında, kış dönemi için 8 faktör ve yaz dönemi için 9 faktör ayrımı belirlenmiştir.

Yapılan faktör analiz sonuçları da göz önüne alınarak, PMF her iki mevsim için 7-10 faktör aralığında çalıştırılmış ve her bir faktörün fiziksel açıklanabilirliği kontrol edilmiştir. Bu kapsamda her iki mevsim için farklı faktör sayılarıyla yapılan denemelerin ardından 9 faktörle elde edilen sonuçların en anlamlı sonuçlar olduğuna karar verilmiştir. Bu faktördeki kış dönemine ait Q_{robust} değeri 3541, Q_{teorik} değeri ise 2831'dir. Q_{robust}/Q_{teorik} oranı ise 1,25'dir. Yaz dönemine ait Q_{robust} değeri 3210, Q_{teorik} değeri ise 2645'tir. Yaz dönemi için Q_{robust}/Q_{teorik} değeri 1,21 olarak elde edilmiştir.

Kış döneminde çalıştırılan 9 faktörlü çalışma sonucunda elde edilen faktör yükleri açıklanan varyans (%) sonuçlarının grafikleri Şekil 4.13'de ve örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları Şekil 4.14'de verilmiştir.

Kış dönemi için gerçekleştirilen PMF model çalışması sonuçlarına göre, 1.faktörde, izopren bileşiğinin % 80,3'ünü açıklanmıştır. İzopren biyojenik kaynaktan salınan bir UOB'dir (Leung vd., 2010, s.1456). Bu kaynaktan özellikle kırsal bölgelerdeki örnekleme noktalarının katkıları olduğundan bu kaynak biyojenik kaynak olarak belirlenmiştir.

2.faktörde, n-dodekanın %78,7'i ve n-andekan %76,9'u açıklandığı görülmüştür. Ağır hidrokarbonlar ağır vasıta araçların dizel motorlarından salınmaktadır (Civan vd., 2015). Dodekan gibi bileşikler tipik dizel emisyon göstergesi olarak belirtilmektedir (McCarthy vd., 2013,s. 504). Bu sebeple bu faktör dizel egzoz faktörü olarak tanımlanmaktadır.

3.faktörde, p-etiltoluenin %64,1'i, m-etiltoluenin %21,8'i ve 2,3 dimetilbütanın % 20'si açıklanmıştır. Bu faktördeki bileşikler çözücü göstergesi olarak belirtilmektedir (Theloke ve Friedrich, 2007,s.4158). Özellikle yerleşim bölgelerindeki örnekleme yerleşim noktalarının katkısı yüksektir. Bu faktör çözücü faktörü olarak belirlenmiştir.

4.faktörde, yüksek oranla benzenin % 81,9'u bu faktörde açıklanmıştır. Benzenin literatürdeki birçok kaynak belirleme çalışmalarında (Civan vd., 2015; McCarthy vd, 2013; Yurdakul vd, 2013; Guo vd, 2011; ve EPA SPECIATE, 2010 veri tabanında (profil no:4505) benzin yakıtlı araçlardan salındığı belirtilmektedir. Trafik yoğun olduğu Kütahya kent merkezi, ilçe merkezleri, hastaneye yakın olan örnekleme noktalarının bu faktöre katkıları yüksektir. Bu faktör benzinli araç emisyon faktörü olarak belirlenmiştir.

5.faktörde, NO_2 'nin %66,9'u, toluenin %46,2'si, 2 metilheptanın %46,1'i m+p ksilen

% 33,9'u ve 1,2,4-trimetilbenzenin %%31,3 ü açıklanmıştır. Bu faktörde özellikle yoğun nüfusun olduğu, ana caddelere yakın olan yerlerde, Kütahya il merkezinde, oto tamirhanelerinin ve okulların yakınlarında örnekleme noktalarının faktöre katkıları daha yüksek görülmüştür. Diğer ilçe merkezlerindeki örnekleme noktalarının katkıları olan bu faktör benzinli araç emisyon faktörü olarak tanımlanmıştır.

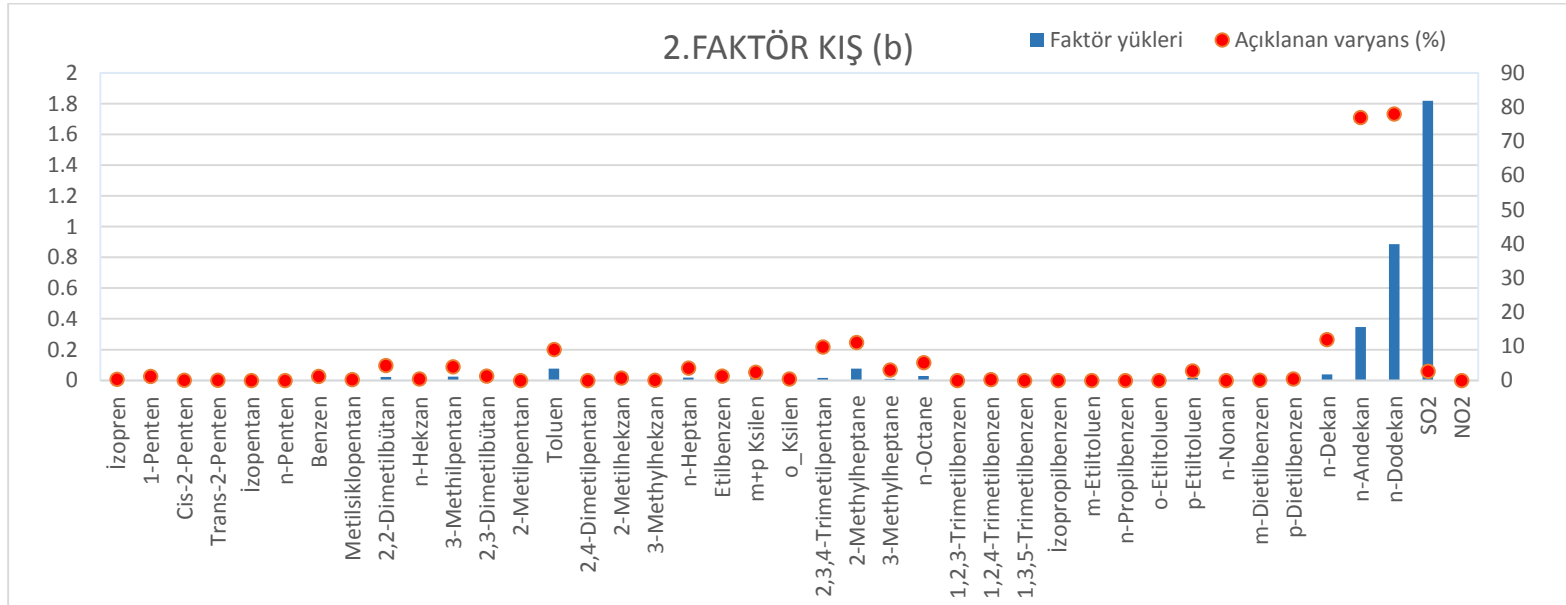
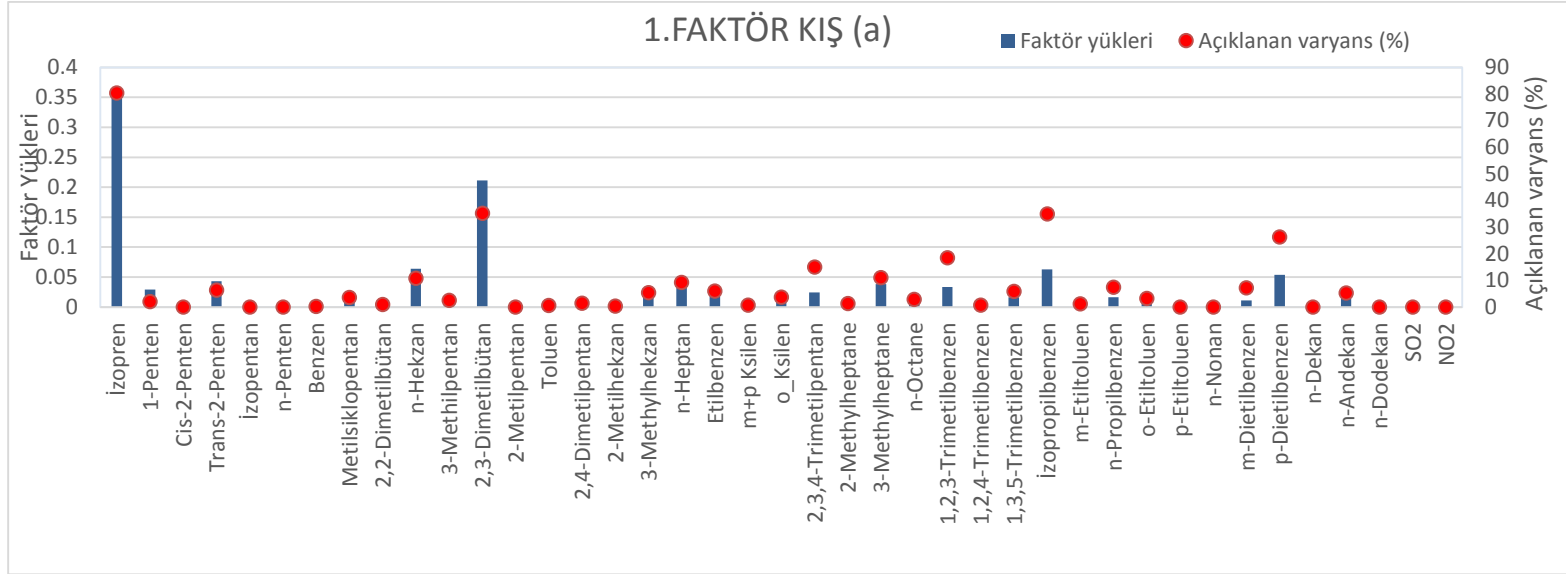
6.faktörde ise, 2-metilpentanın %69,3'ü, bunun yanında n-dekan %33,5'i, ve 2,3,4 trimetilbenzenin %29,7'si açıklanmıştır. 2-metilpentan bileşiği endüstriyel emisyonlarından biri olarak değerlendirilmektedir (Buzcu and Fraser, 2006, s.2386). Ayrıca, bu faktörde petrol ofisine yakın olan örnekleme noktasının ve seraları üstten gören ve Simava yakın örnekleme noktasının yüksek katkıları gözlenmektedir. Bundan dolayı, bu kaynak çözücü kaynağı olarak belirlenmiştir.

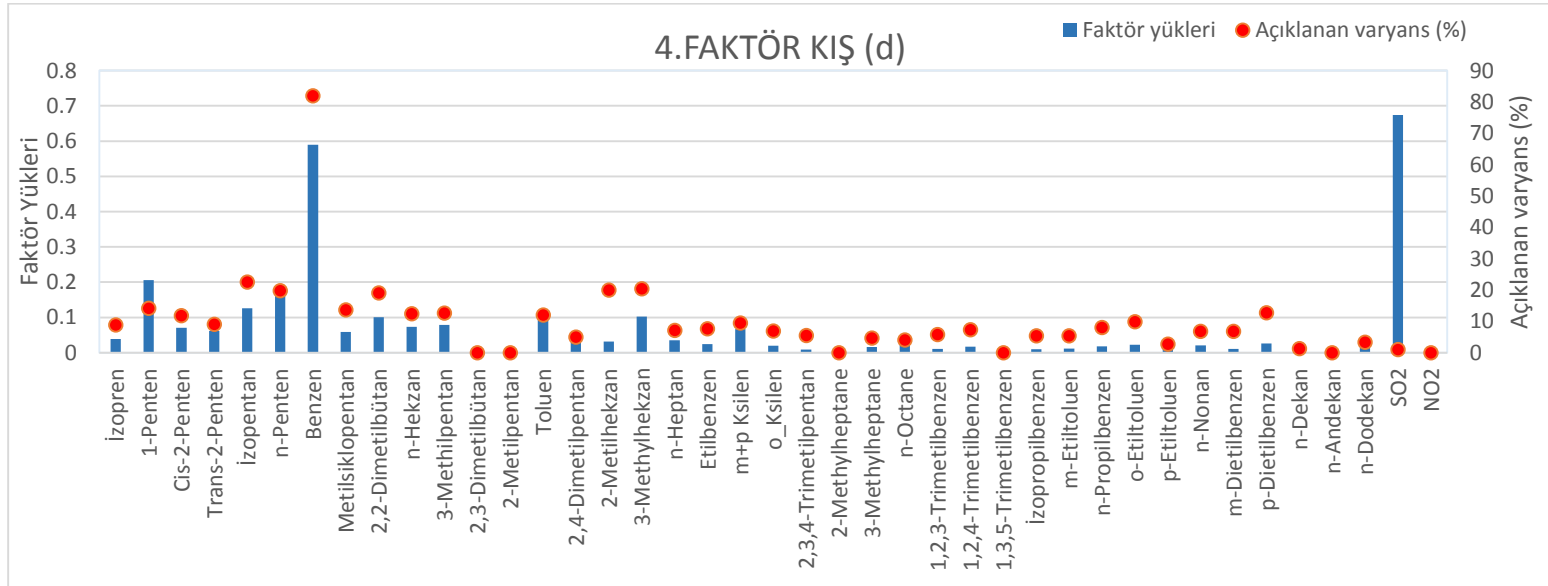
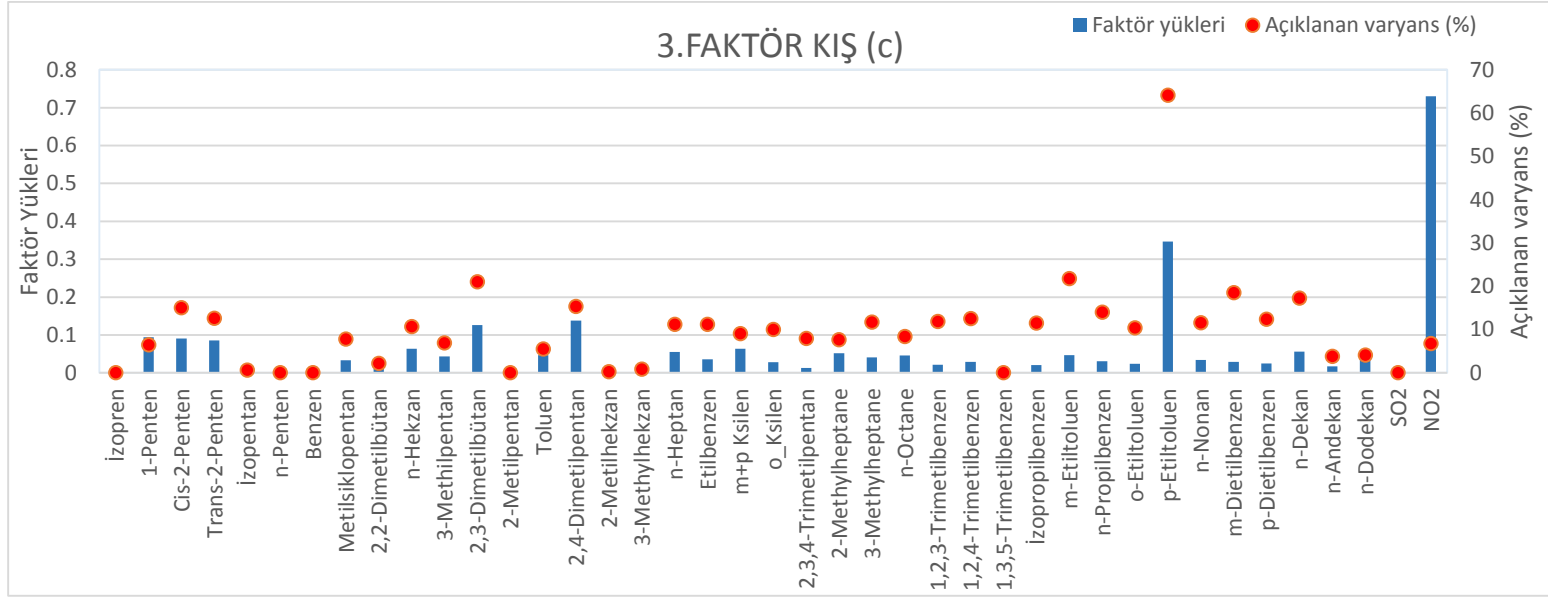
7.faktörde ise SO₂'nin %74,4'ü açıklanmıştır. Özellikle ilçe merkezlerine yakın kırsal örnekleme noktalarının bu faktöre katkısı bulunmaktadır. Kış mevsiminde özellikle kırsal bölgelerde kömür kullanımının daha yüksek olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu faktör özellikle Seyitömer termik santralinin yakınlarında bulunan örnekleme noktalarında daha yüksek değerler görülmüştür. Seyitömer Termik santrali kurulu gücü Tunçbilek termik santralinin kurulu gücünün yaklaşık 2 katı kadardır (600 MW). Bu faktör yanma faktörü olarak belirtilmiştir.

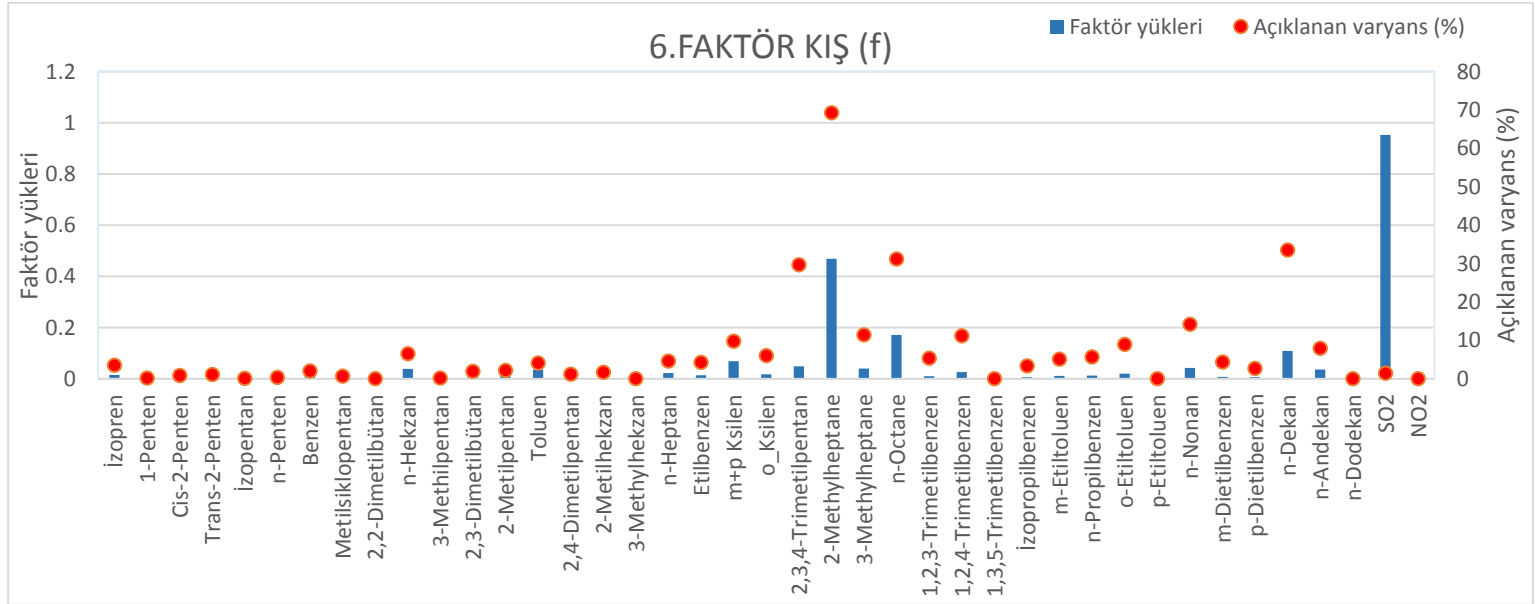
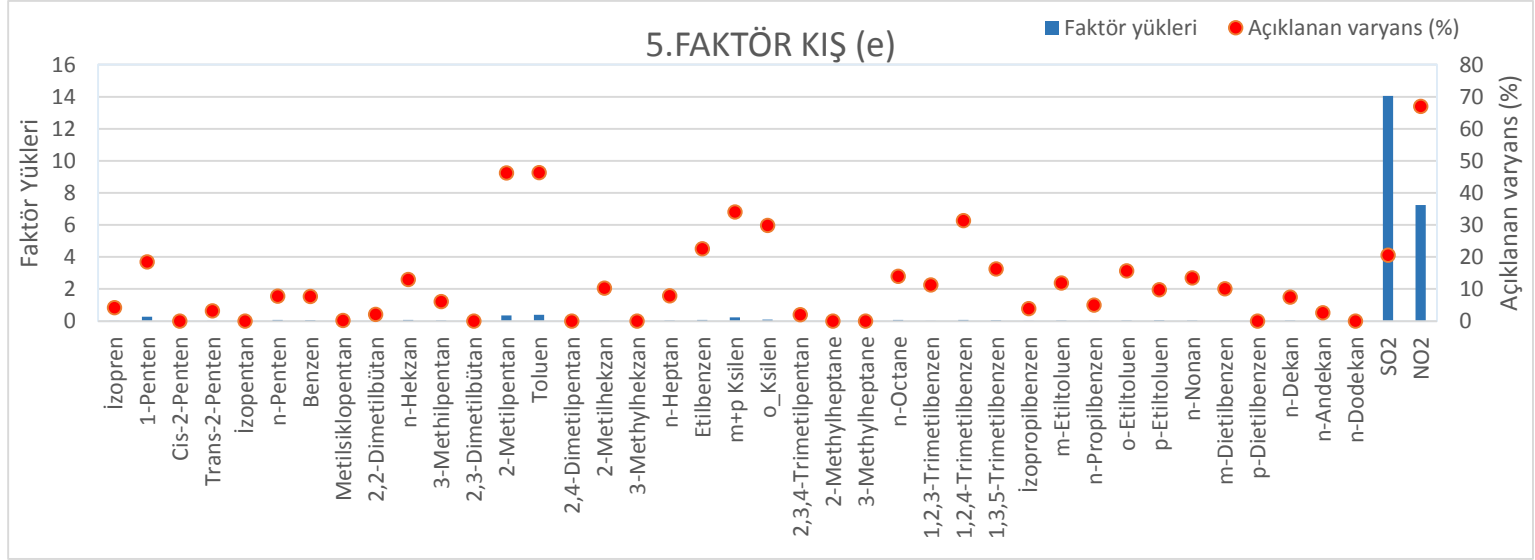
8.faktörde, 3-metilheksanın 70,3'ü, izopentanın %57,3'ü, 2,2 dimetilbütanın %54,9'u, 2-metilheksanın % 52,6'sı ve 2-metilheptanın 51,6'sı açıklanmıştır. Bu faktörde özellikle hafif (düşük moleküler kütleli) bileşikler daha baskındır. Bu faktör de özellikle endüstriyel özellikteki örnekleme noktalarında (Gediz organize sanayi bölgesi yakınları) veya evaporatif kaynakların bulunabileceği (araba sanayisi gibi) örnekleme noktalarının katkıları daha fazla olan faktördür. Bu faktör çözücü kaynak olarak tanımlanmıştır.

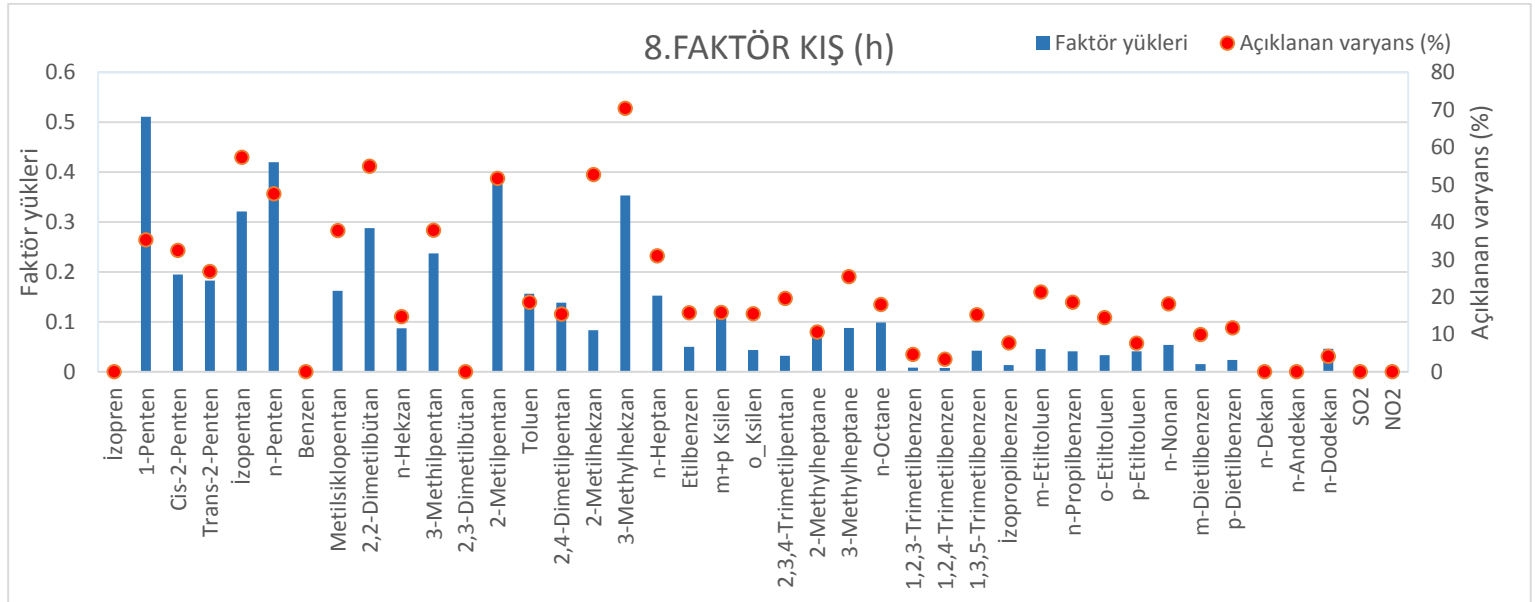
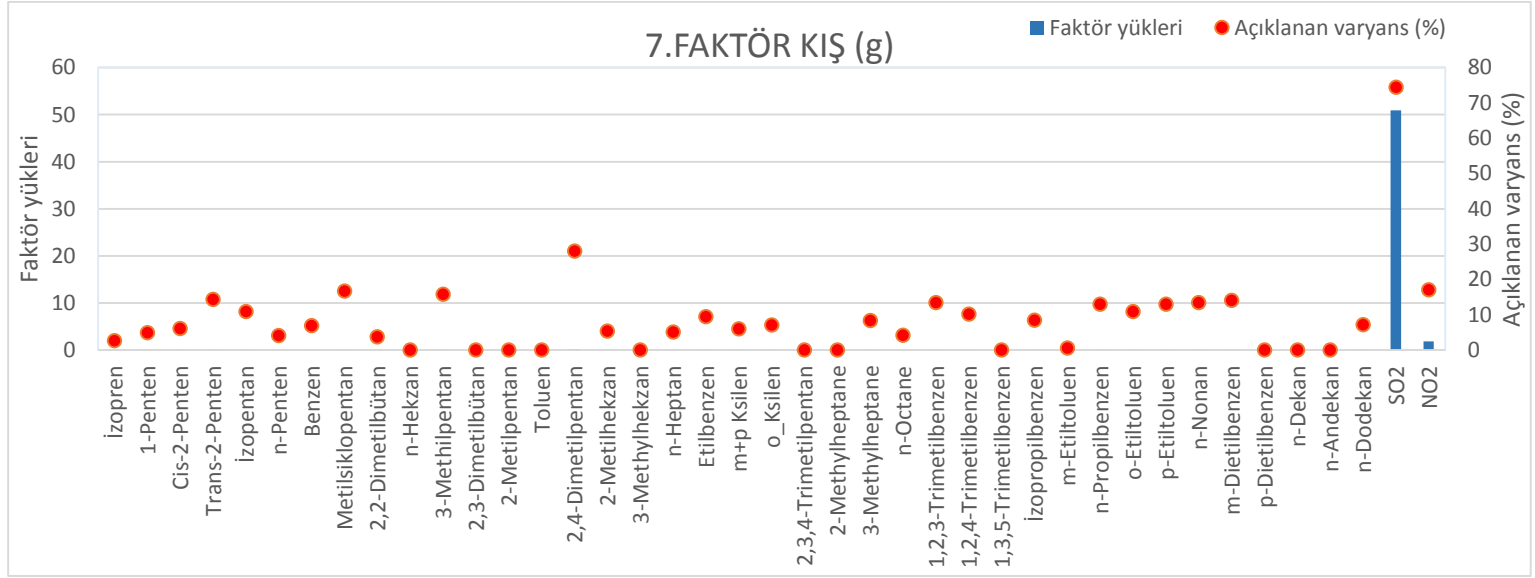
Kış mevsimi için belirlenen sonuncu faktörde ise 1,3,5 trimetilbenzenin %62,6'sı, 2,3 dimetilbütanın 40,7'si açıklanmıştır. 1,3,5-trimetilbenzen bileşiği hem benzin hemde dizel egzoz kaynaklarından da salındığı belirtilmektedir. Aynı şekilde 2,3 dimetilbütan bileşiği de trafik kaynaklı bir UOB'dir. Bu faktörde, ilçe merkezlerindeki örnekleme noktalarında, ana yollara yakın olan yakınlarında örnekleme noktalarının faktöre katkıları daha yüksek görülmüştür. Düşük T/B oranları trafik emisyonları hakkında işaret olarak kullanılmaktadır. Bu

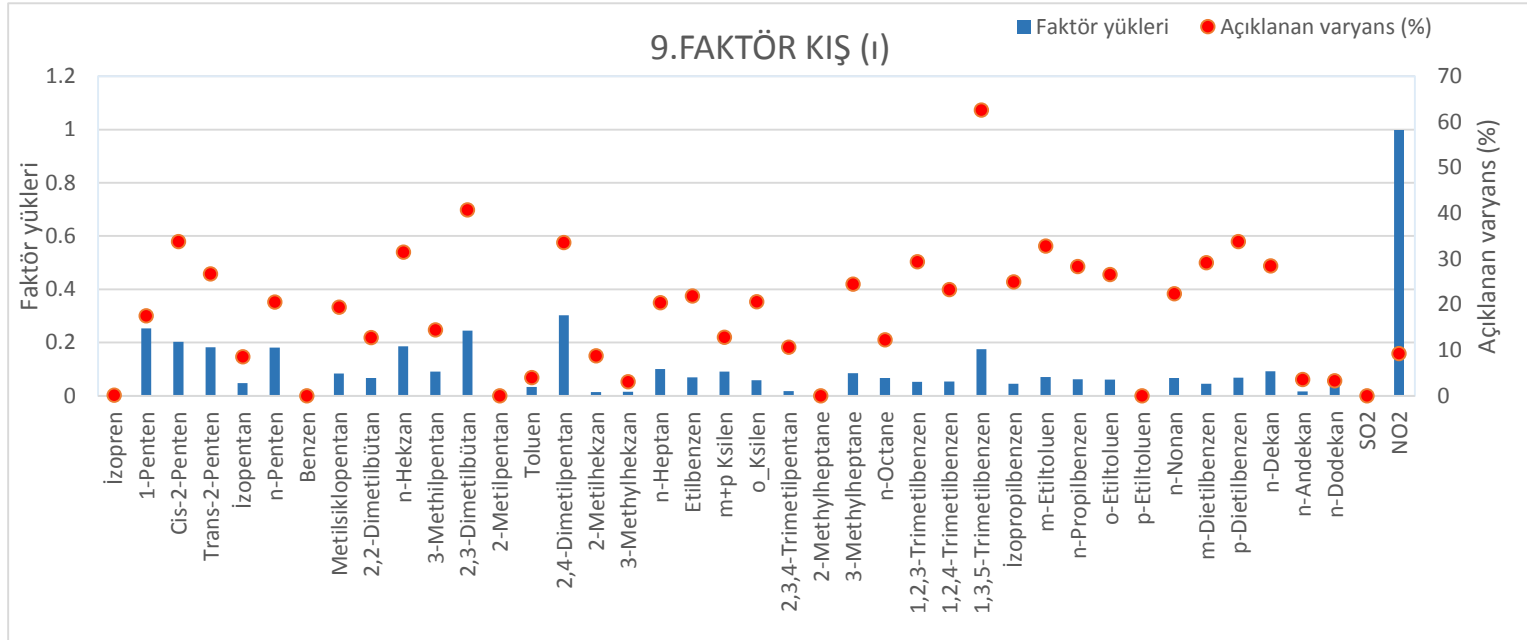
faktörde yüksek katkı gösteren noktalarda bu oran düşüktür. Bu faktör hem dizel hem de benzin emisyonlarını içerdiğinden trafik kaynağı olarak tanımlanmaktadır.



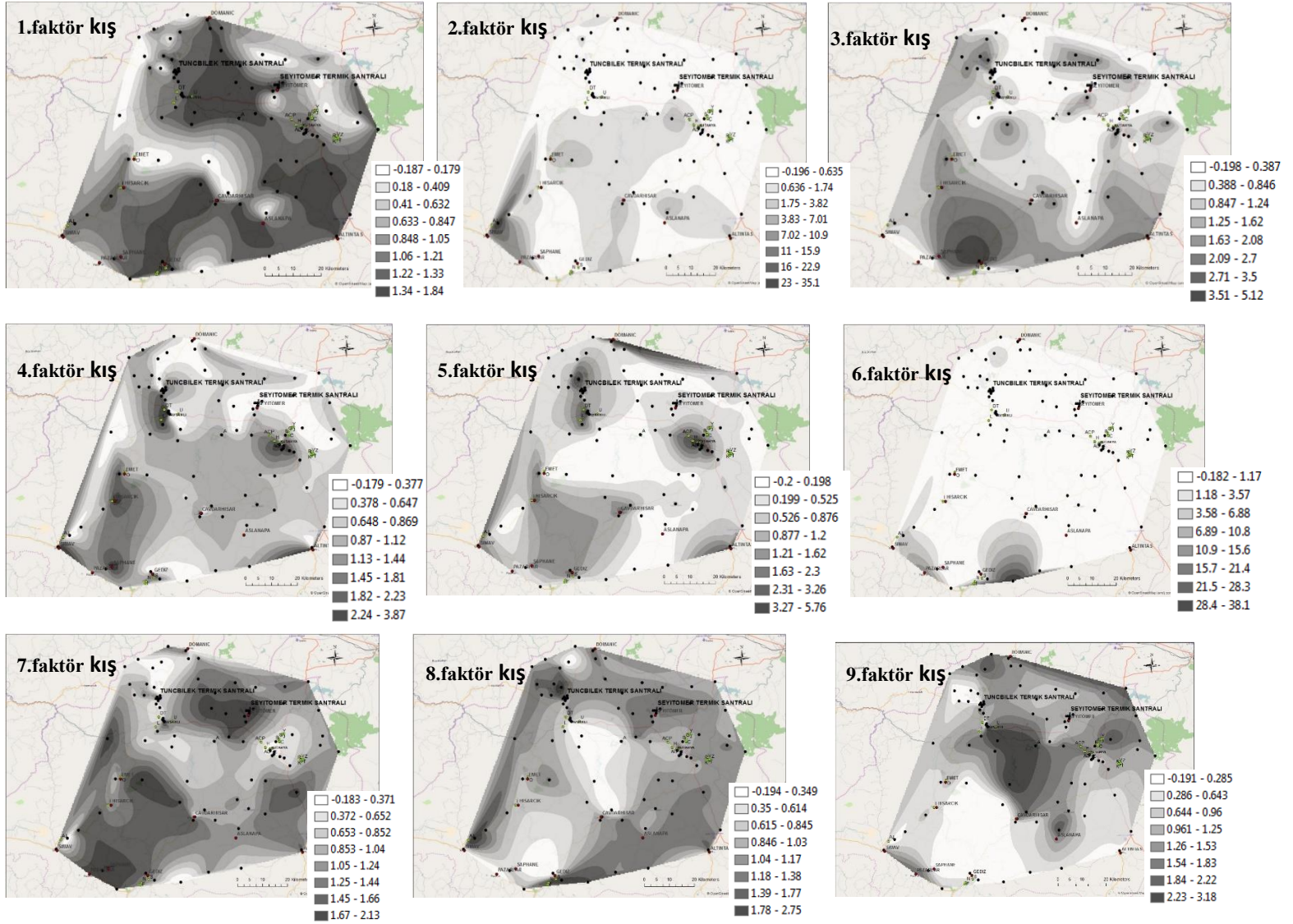








Şekil 4.13. Kış dönemine ait PMF sonuçları (faktör yükleri ve açıklanan varyans)(a-1)



Şekil 4.14. Kış dönemine ait örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları

Benzer şekilde yaz dönemi için de 7, 8, 9 ve 10 faktör ile model çalıştırılmış ve optimum kaynak ayrımı 9 faktör ile elde edilmiştir. Faktör yükleri ve açıklanan varyans değerlerinin grafikleri Şekil 4.15’de ve örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları ise Şekil 4.16’da verilmiştir.

Yaz döneminde gerçekleştirilen PMF model sonuçları incelenecek olunursa, 1.faktörde siklopentanın %85,1’i, izopentanın %79,7’si, 1-pentenin %38,2’si, 2-metilpentanın %22,6’sı ve n-pentenin %20,3’ü açıklanmıştır. Bu bileşikler çözücü kaynağını işaret etmektedir. Bu yüzden bu faktör çözücü kaynağı olarak belirlenmektedir.

2.faktörde, n-dodekanın %68,5’i ve n-andekan %34,0’ü açıklandığı görülmüştür. Ağır hidrokarbonlar ağır vasıta araçların dizel motorlarından salınmaktadır (Civan vd., 2015). Dodekan gibi bileşikler tipik dizel emisyon göstergesi olarak belirtilmektedir (McCarthy vd., 2013, s.504). Bu sebeple bu faktör dizel egzoz faktörü olarak tanımlanmaktadır.

3. faktörde ise SO₂’nin % 80,4’ü, m-dietilbenzenin %22’si, 2-3 dimetilbütanın %21,3’ü ve izoprenin %20,9’u açıklanmıştır. Bu faktörde, yüksek skorlar özellikle bölgedeki iki termik santral bölgesinde yüksek görülmüştür. SO₂ yanma kaynağının göstergesi bir bileşiktir. Bu faktör yanması faktörü olarak tanımlanmaktadır.

4.faktörde, sahip m+p –ksilen bileşiğinin %77,2’i açıklanmıştır. Bu faktörde, yüksek katkılar özellikle ilçe merkezleri, cadde yakınlarındaki örnekleme noktalarında, oto tamirhanelerine yakın olan örnekleme noktalarında ve okullara yakın örnekleme noktalarında görülmüştür. Yazın buharlaşma faktörleri yüksek olmaktadır. Ayrıca yaz/kış oranları bu faktörde yüksek seviyelerde görülmektedir. Bu faktör yakıt buharlaşması faktörü olarak tanımlanmıştır.

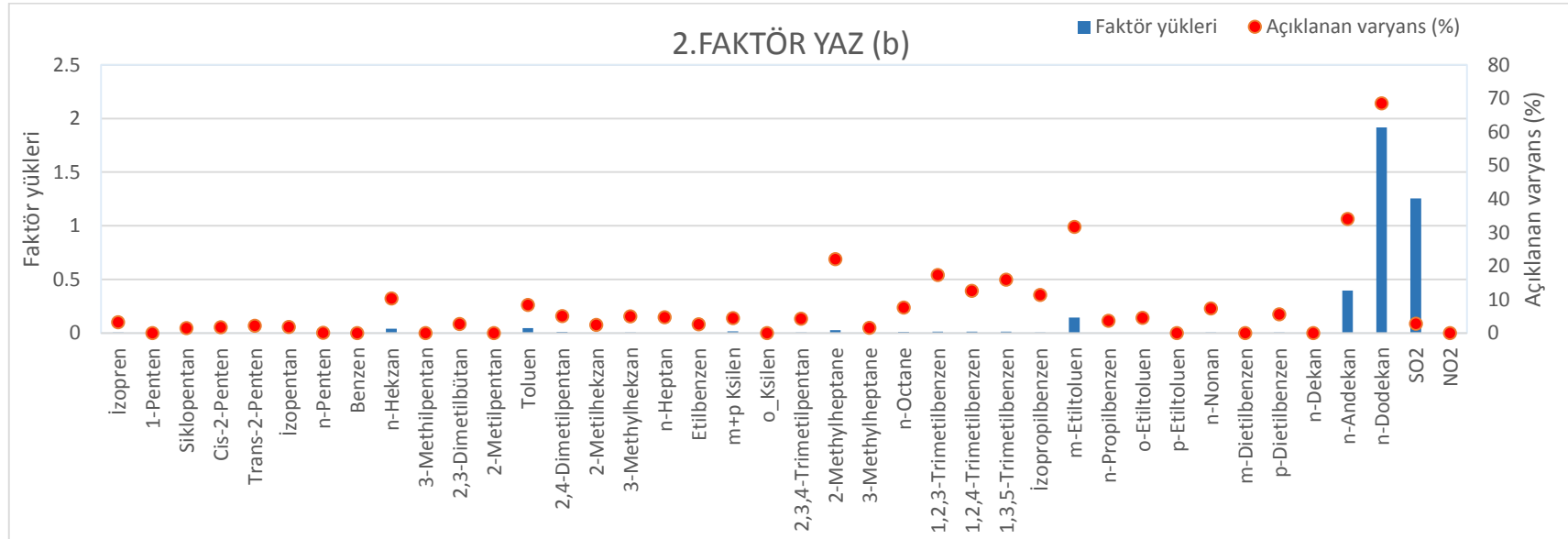
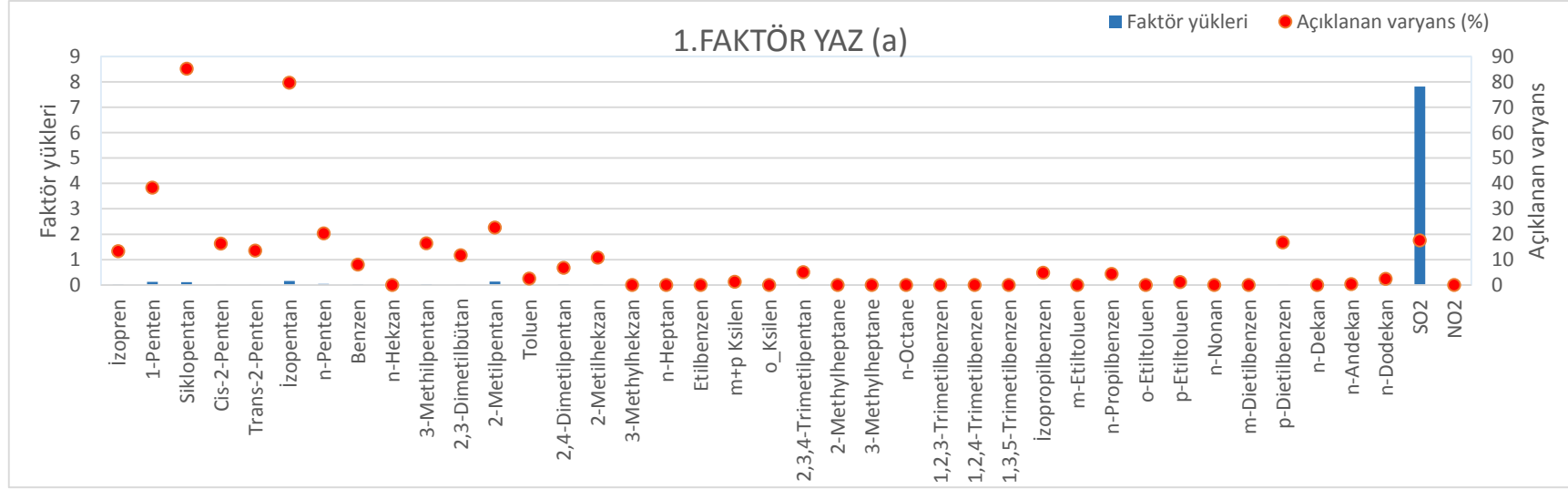
5.faktörde, NO₂’nin %80,4’ü, m-dietilbenzenin %22’si, 2,3 dimetilbütanın %21,3’ü ve izoprenin %20,9’u açıklanmıştır. Özellikle Kütahya il merkezindeki örnekleme noktalarının yüksek katkısı olan bu faktör kış dönemindeki 4. ve 5.faktör gibi benzinli araç emisyonu olarak tanımlanmaktadır.

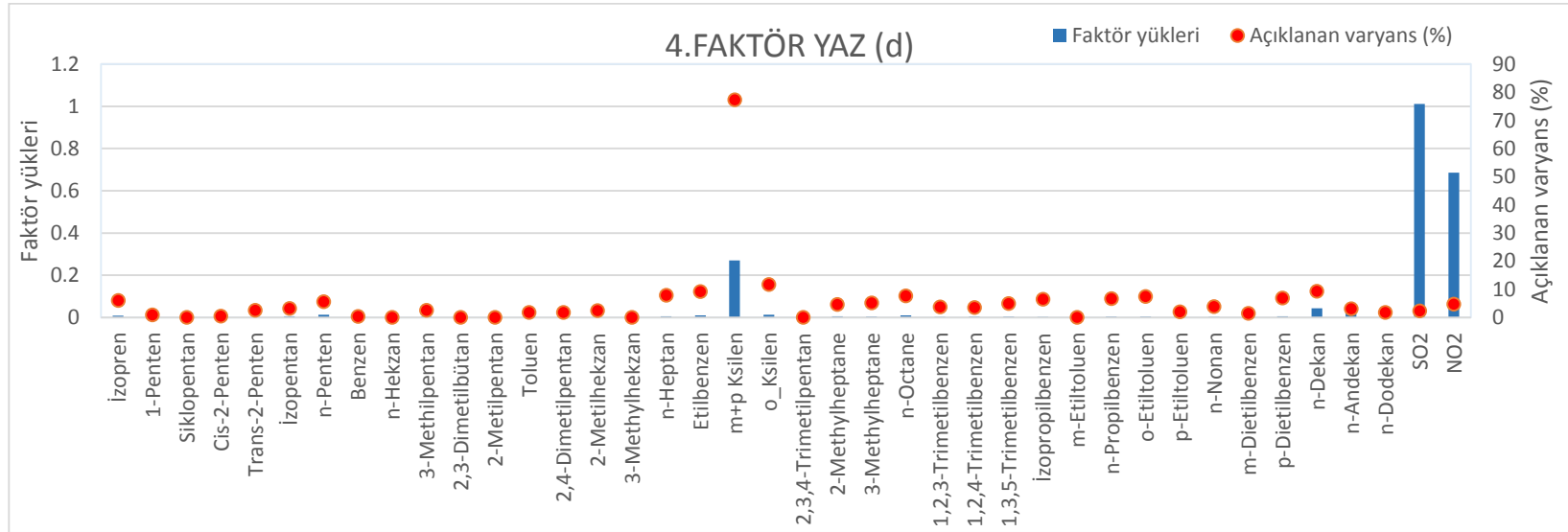
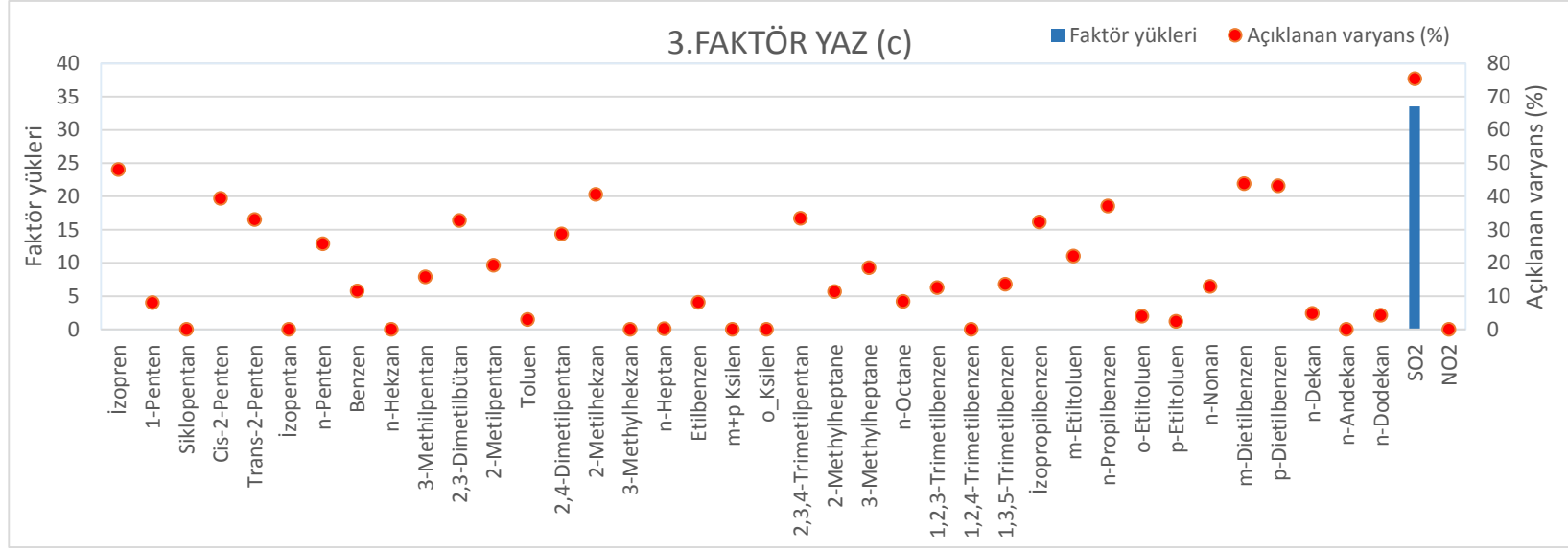
6.faktörde, benzenin %69,8i, 3-metilheksanın %64’ü, toluenin %60,5’i, n-heptanın %59’u, o-ksilenin %54’ü ve etilbenzenin %51’i açıklanmıştır. Bu bileşiklerin yanında 1,2,4 trimetilbenzen, o-etiltoluen ve 1-penten bileşikleri de yüksek değerlerde açıklanma yüzdeleri vardır. Özellikle Kütahya kent merkezi (oto sanayi yakını), termik santral yakınlarındaki örnekleme noktalarının bu faktöre katkıları yüksektir. Bu faktörde benzinli araç emisyonu olarak belirlenmiştir.

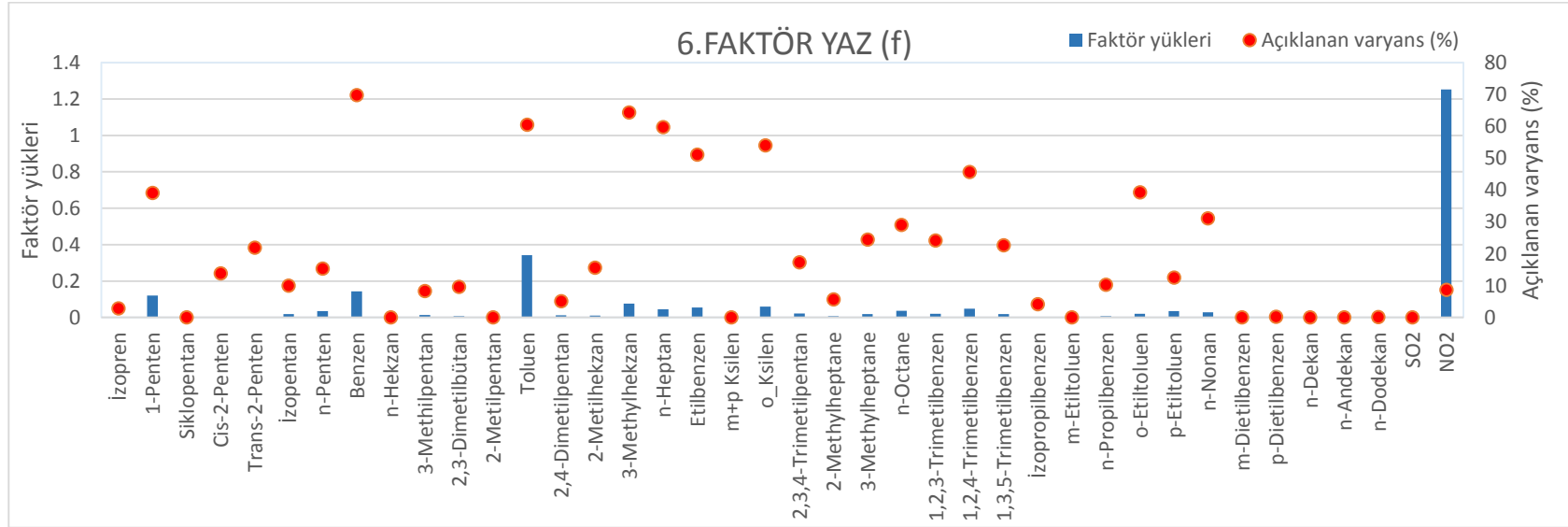
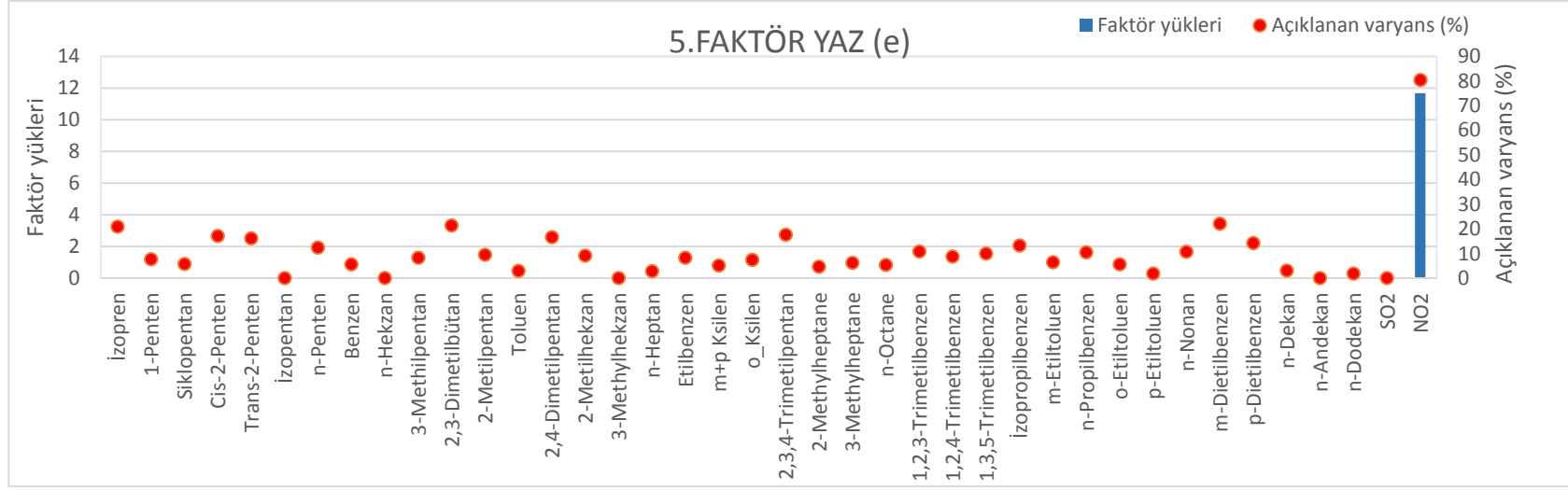
7.faktörde, yüksek yüzdeyle açıklanan bileşikler n-dekan (%76,4) ve n-andekan (62,7)'dir. Dizel motor araç emisyonları çoğunlukla n-dekan ve-n-andekan bileşiklerinin baskın olduğu ağır UOB'ler tarafından salınmaktadır (Xie ve Berkowitz, 2006, s.3071; Dumanoglu vd., 2014). Bu faktör dizel egzoz faktörü olarak tanımlanmıştır.

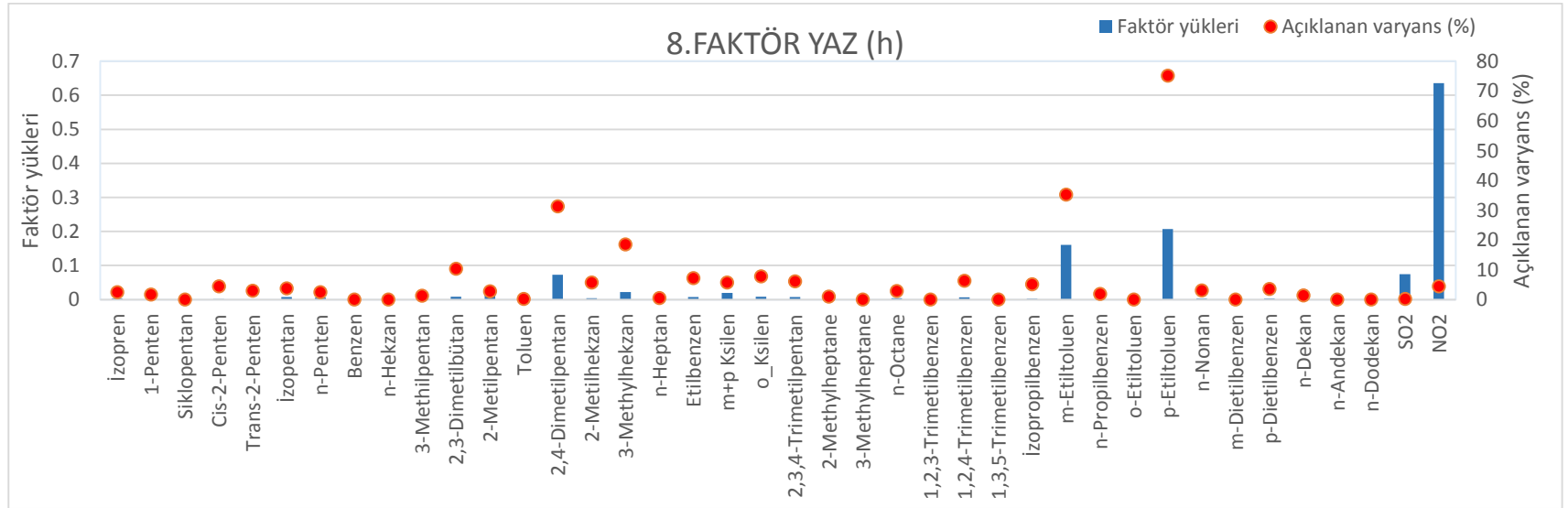
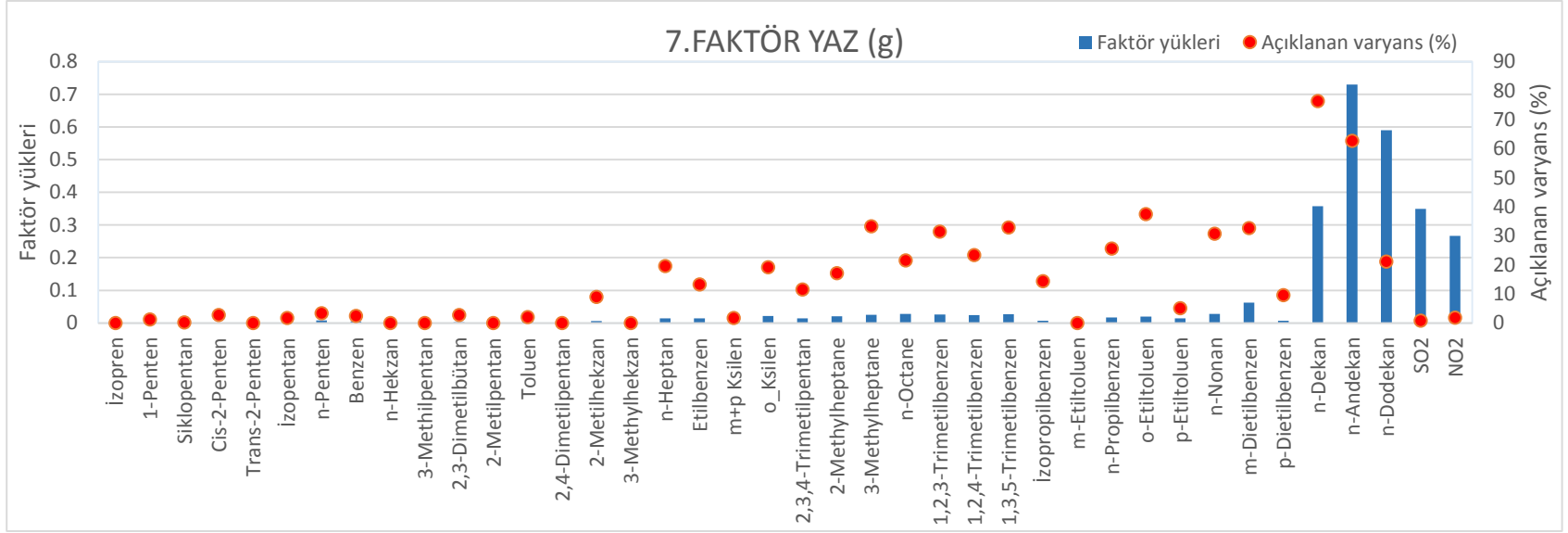
8.faktörde, p-etiltoluen bileşiğinin %75,'i ve m-etiltoluenin %35,1'i açıklanmıştır. Bu faktör incelendiğinde, özellikle ilçe merkezlerindeki örnekleme noktalarının yüksek katkısı görülmüştür. Faktör çözücü faktörü olarak tanımlanmaktadır

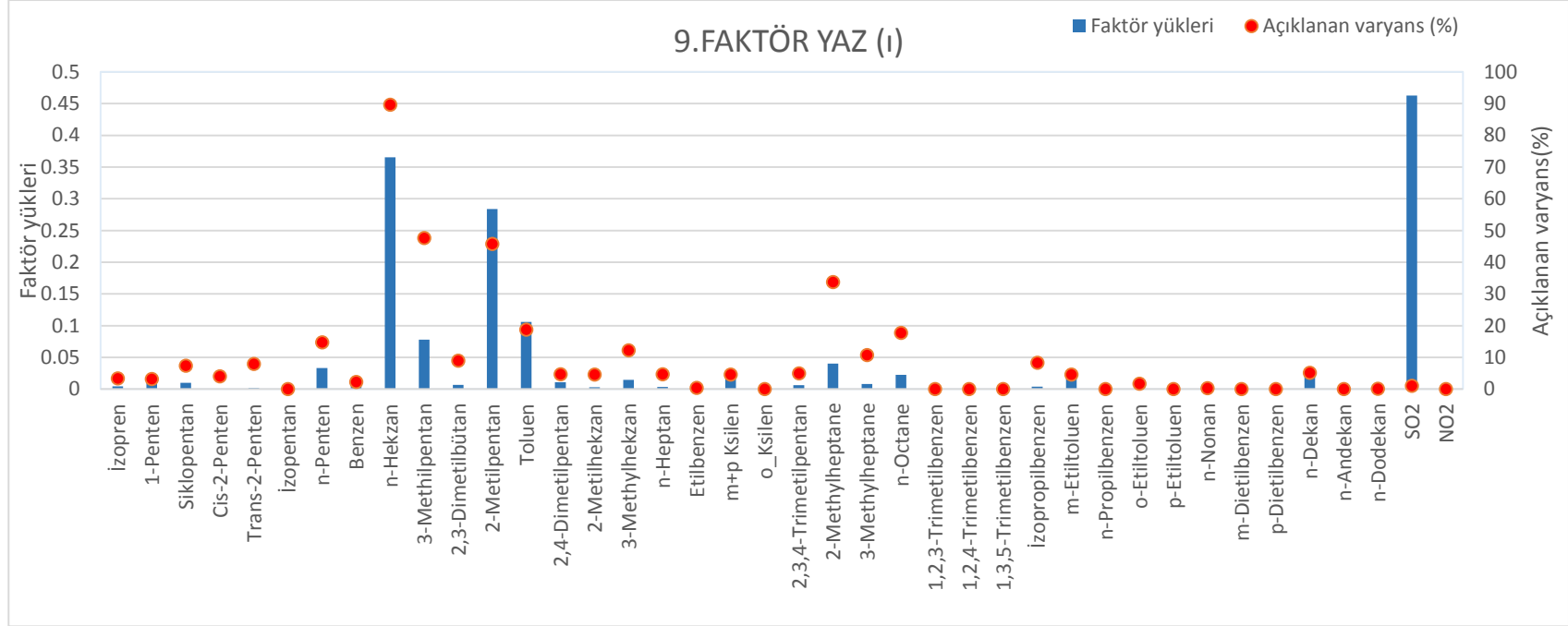
Yaz mevsimindeki son faktör olan 9'da, n-hekzanın %89,7'si, 3-metilpentanın %47,6'sı ve 2-metilpentanın %45,8'i açıklanmıştır. Bu faktör endüstriyel olmayan çözücü faktörü olarak belirtilmiştir.



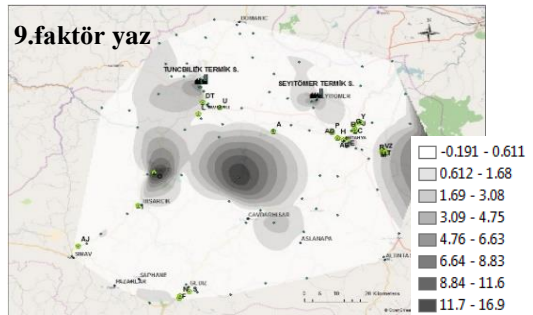
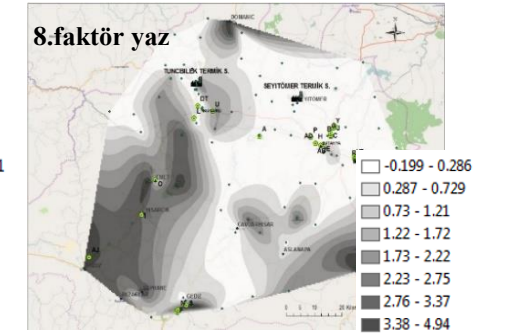
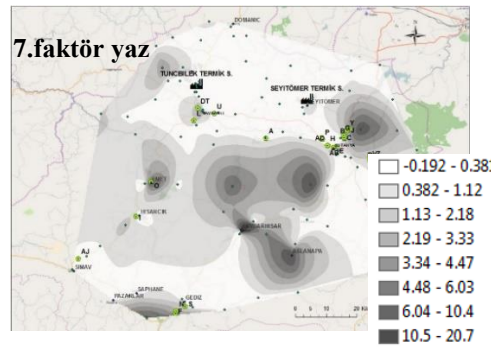
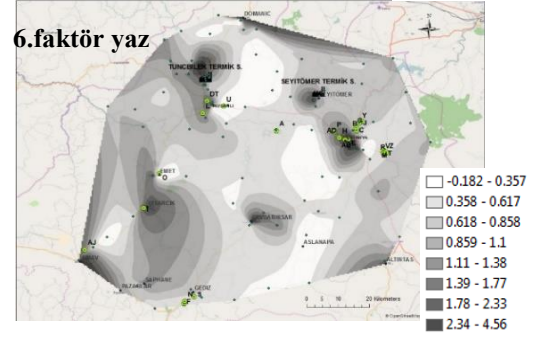
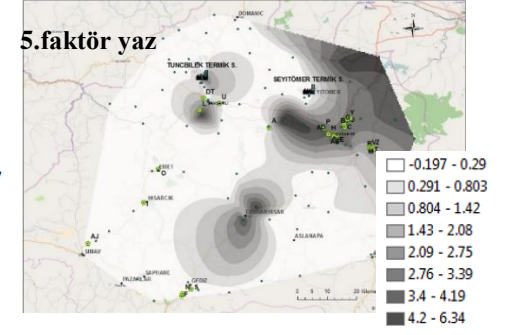
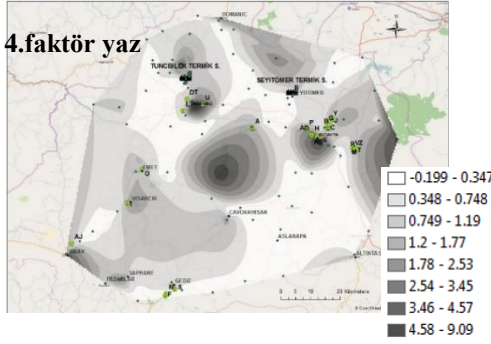
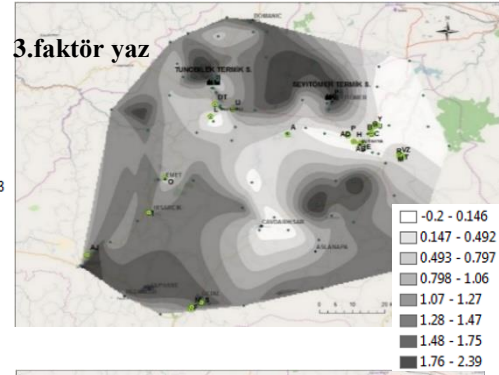
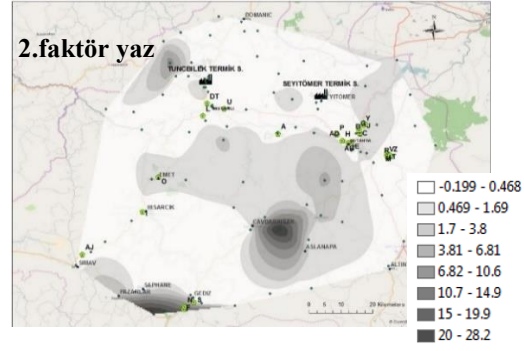
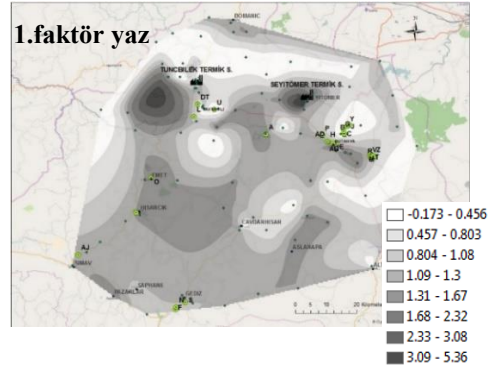






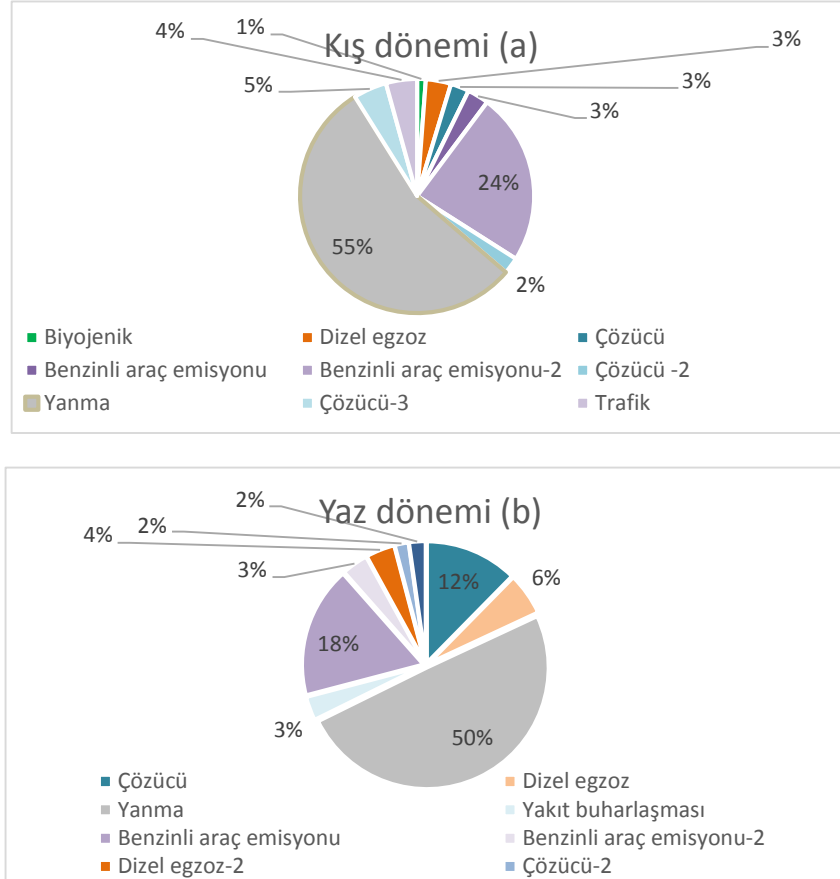


Şekil 4.15. Yaz dönemine ait PMF sonuçları (faktör yükleri ve açıklanan varyans)(a-1)



Şekil 4.16. Yaz dönemine ait örnekleme noktalarının faktör katkı haritaları

Her iki mevsimde kaynakların belirlenmesine yönelik çalışmalar kapsamında kış ve yaz dönemlerine ait faktörlerin (%) katkıları Şekil 4.17 'de kış (a) ve yaz (b) dönemleri için verilmiştir.



Şekil 4.17. Kış döneminde (a) ve yaz döneminde (b) belirlenen faktörlerin yüzde katkıları

Her iki mevsim için belirlenen faktörlerin katkıları (%) olarak verilen Şekil 4.17 incelendiğinde, kış mevsiminde en yüksek katkıyı (%54,8) yanma faktörü oluşturmaktadır. Daha sonra, dizel ve benzinli araç emisyon kaynakları ve çözücü kaynaklar gelmektedir. Yaz döneminde de benzer şekilde en yüksek katkı yanma faktörüdür (%49,6). Daha sonrasında, dizel ve benzinli araç emisyon ve çözücü kaynakları gelmektedir.

Diğer taraftan modelin doğruluğu gözlenen (observed) derişim değerleri ile model tarafından tahmin edilen değerler (predicted) karşılaştırılarak anlaşılabilir. Bu kapsamda bu değerlerin dağılım grafikleri çizildiğinde (EK-5) kış mevsimi için %95, yaz mevsimi için %97 oranında gözlenen değerler model tarafından tahmin edilmiştir.

4.3. Radikal Oluşturma Potansiyeli İlgili Değerlendirmeler

4.3.1. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesi

Elde edilen ROT oluşturma kapasitesi verilerinin istatistiksel değerlendirme kapsamında, verilerin dağılımının normal olup olmadığını anlamak için Kolmogorov Smirnov testi kullanılmış ve her iki istasyon için de verilerin normal dağılmadığı grlmştir. Bu yüzden karşılaştırmalarda non-parametrik testler kullanılmıştır. Tüm verilerin analizi SPSS statistics 22 programı ile gerçekleştirilmiştir.

Kırsal ve kentsel istasyona ait verilerin istatistiksel değerleri (yıllık olarak) izelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. *Kırsal ve kentsel istasyonda llen ROT oluşturma kapasitesi verilerinin istatistiksel gösterimi*

Kırsal						
Bileşik	Ortalama	Min	Mak	Standart Sapma	Ortanca	n
AU/m ³	153.44	-38.07	770.71	134.71	123	111
Kentsel						
Bileşik	Ortalama	Min	Mak	Standart Sapma	Ortanca	n
AU/m ³	177.08	0.06	827.13	133.59	140	114

Kırsal ve kentsel istasyon verileri normal dağılmadığından karşılaştırmalarda ortanca değerleri kullanılmış ve kentsel istasyon verilerinin (ortanca=140 AU m⁻³) kırsal istasyon verilerinden (ortanca=123 AU m⁻³) istatistiksel olarak daha yüksek olduğu grlmştir (p<0.005, Mann-Whitney U testi).

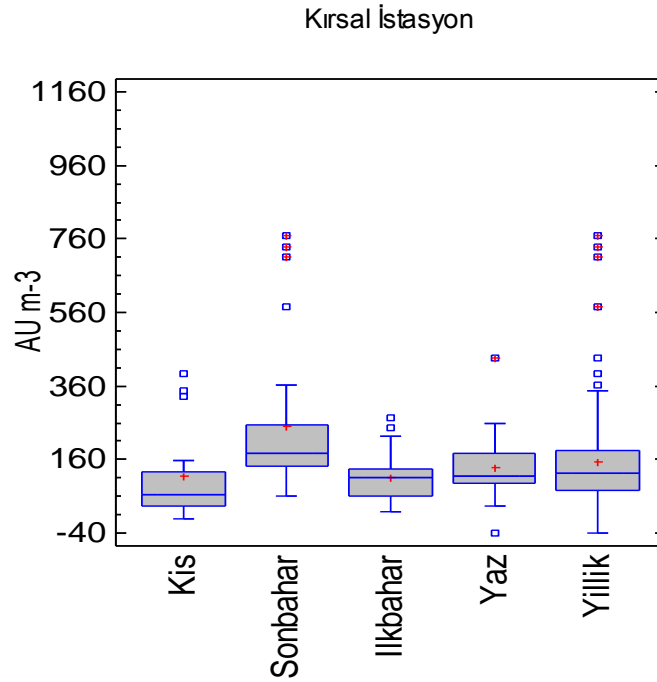
4.3.2. Verilerin zamansal analizi

Verilerin zamansal (mevsimsel) değişikliklerinin gözlenmesi için de incelemeler yapılmıştır. Elde edilen istatistiksel değerler kırsal istasyon için izelge 4.6’da 4 mevsim için verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kırsal istasyonda ölçülen ROT oluşturma kapasitesi verilerinin istatistiksel gösterimi

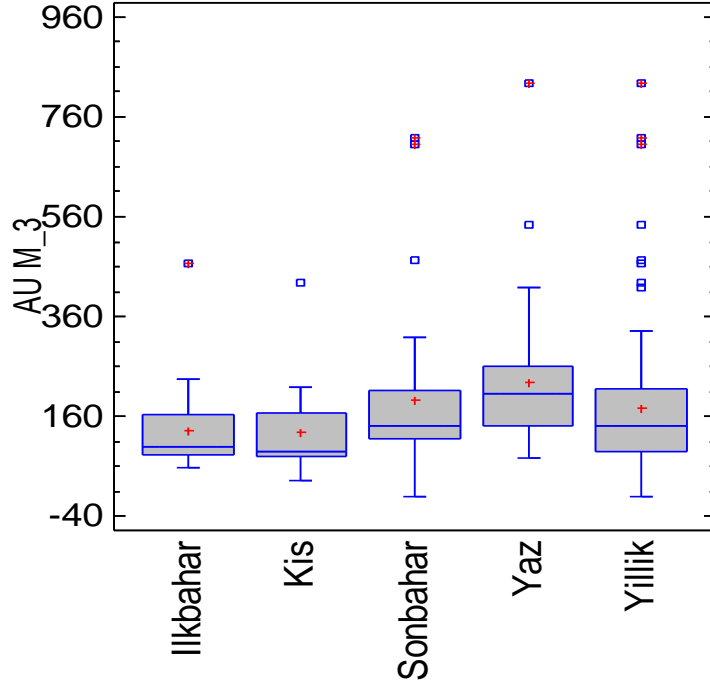
Kırsal	kış			ilkbahar			yaz			Sonbahar		
Bileşik	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma
AU/m ³	26	112.74	103.20	27	109.43	62.75	30	137.35	81.72	28	250.90	194.72
Kentsel	kış			ilkbahar			yaz			Sonbahar		
Bileşik	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma	n	ortalama	Standart sapma
AU/m ³	16	127.60	90.99	31	130.91	79.38	33	228.96	144.10	34	192.12	155.26

Kırsal ve kentsel istasyonlarda ölçülen ROT oluşturma kapasite değerlerinin mevsimsel değişimleri ve yıllık değişimleri görsel olarak sırasıyla Şekil 4.13-4.5’de verilmiştir. Mevsimsel karşılaştırmalar yapıldığında ise kentsel istasyon yaz değerlerinin kırsal istasyon yaz değerlerinden istatistiksel olarak daha yüksek olduğu görülmüştür ($p < 0.005$, Mann-Whitney U testi) (Şekil 4.15). Diğer taraftan aynı istasyonda belirlenen oksidatif potansiyel oluşturma kapasitesi değerleri kış döneminde ölçülen değerlerden daha yüksek elde edilmiştir. Bu farklılık özellikle kentsel bölgelerde daha dikkat çekmektedir. Buna benzer şekilde hüresel bazda ROT oluşturma kapasitesi değerleri dünyanın birçok kentsel bölgelerinde yaz dönemi kış dönemine göre daha yüksek değerlerde bulunmuştur (Saffari vd., 2015, s.287).

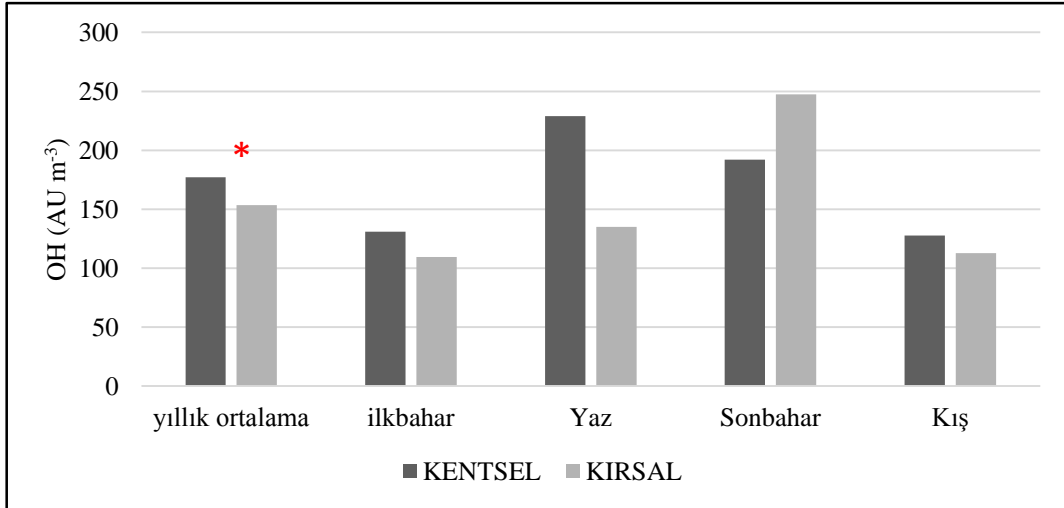


Şekil 4.18. Kırsal istasyonla ait ROT oluşturma kapasitelerinin mevsimsel ve yıllık değişimleri

Kentsel İstasyon



Şekil 4.19. Kentsel istasyonla ait ROT oluşturma kapasitelerinin mevsimsel ve yıllık değişimleri



Şekil 4.20. ROT oluşturma kapasitesinin yıllık ve mevsimsel değişimleri

Diğer taraftan, PM'nin ROT oluşturma kapasitesinin PM_{2.5} kütle derişimleriyle ilişkisi de incelenmiştir. İstasyonlarda aynı günlere ait elde edilen PM_{2.5} kütle derişimleri ROT değerleri ile korelasyon analizleri gerçekleştirilmiş ve her iki istasyon için de anlamlı bir korelasyon görülmemiştir.

Örnekleme yapılan günlere ait örnekleme dönemine ait meteorolojik veriler de elde edilmiştir. Bu kapsamda örnekleme döneminde rüzgar yönünü incelemek için rüzgar gülleri oluşturulmuş. Detaylı rüzgar analizleri gerçekleştirilmese de kentsel istasyon için nispeten daha yüksek değerlerin ölçüldüğü yaz ve sonbahar mevsimlerinde rüzgarın yön değiştirdiği ve termik santrallerin kurulu olduğu yönlerden estiği dikkat çekmektedir. Örnekleme dönemlerine ait rüzgar güllü EK-6' de verilmiştir.

4.3.3. Partikül maddenin radikal oluşturma potansiyellerinin partikül maddenin kimyasal kompozisyonu ile ilişkisi

Birçok ROT oluşturma kapasitesi belirleme çalışmaları kapsamında toplanan örneklerde ayrıca metal ve OC, EC ve TC içeriklerine de bakılmıştır (Yang ve ark., 2015; Janssen ve ark., 2014; Hellack ve ark., 2015; Yang ve ark., 2014). Bu kapsamda bu çalışmada da ROT oluşturma kapasiteleri ile metal içerikleri arasında korelasyon çalışmaları (Sperman' who) gerçekleştirilmiştir ve sonucunda kırsal istasyonda Be, K, Fe, Co, Rb, Cs ve Th metalleri, kentsel istasyon da ise Be, Mg, K, Al, Mn, Fe, Ga, Ge, Rd, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Hf, Tl ve Th metalleri ile anlamlı ilişkilerinin olduğu görülmüştür. Korelasyon tablosu EK-7'da verilmiştir. ESR ile gerçekleştirilen çalışmalarla benzer olarak, K, Fe, Al, Ti, Sr, Mn ve Ba metalleri ile anlamlı korelasyonlar elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, iki tane termik santralin bulunduğu Kütahya merkez ve ilçe sınırlarının da dahil edildiği 120x130 m² lik geniş çalışma alanında UOB'lerin alansal ve mevsimsel dağılımları incelenmiştir. Bu kapsamda eş anlı olarak kırsal, kentsel ve endüstriyel nitelikteki 108 örnekleme noktasında örnekleme Tenax®TA tüpleri kullanılarak pasif örnekleme yöntemi ile kış ve yaz dönemlerinde gerçekleştirilmiştir. Örnekleme süresi 2 haftadır. Örnekler toplanarak GC-FID cihazıyla analiz edilerek sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar ışında kirleticilerin alansal ve mevsimsel değişiklikleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Kaynak belirleme çalışmaları PMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Benzen derişimleri kullanılarak solunabilir kanser riski tahmini yapılmıştır. Diğer taraftan çalışma alanı içinde bulunan kentsel ve kırsal özellikteki bölgeden toplanan PM örneklerinin oksidatif potansiyel oluşturma kapasiteleri ESR kullanılarak incelenmiştir.

Çalışma alanında ölçülen herbir UOB için görülme oranı kış dönemi için %79-%100, yaz dönemi içinse %69-%100 aralığında değişmektedir. UOB'lerin birçoğu için kış döneminde ölçülen değerler yaz dönemine nazaran daha yüksek seviyelerdedir. Önemli UOB'lerden olan BTEK'ler incelendiğinde, benzen, toluen ve o-ksilen bileşikleri kentsel bölgelerde daha yüksek görülürken, m+p ksilen bileşiği kırsal bölgede daha yüksek değerlerde görülmüştür. Endüstriyel nitelikteki örnekleme noktalarındaki değerler birkaç bileşik hariç kırsal ve kentsel örnekleme noktalarından daha düşük değerlerde gözlenmiştir. Yaz döneminde ise, benzen bileşiği endüstriyel bölgelerde daha yüksek değerlerde görürülürken, diğer BTEK bileşikleri kentsel örnekleme noktalarından daha yüksek görülmektedir. Sayısal değer olarak endüstriyel bölgelerde ölçülen değerler her ne kadar kış döneminde ölçülen değerlerden daha düşük görölse de, kış dönemindeki durumdan farklı olarak endüstriyel bölgelerde ölçülen değerler kırsal bölgelerde ölçülen değerlerden daha yüksek görülmüştür. UOB'lerden n-andekan ve n-dodekan bileşikleri kırsal örnekleme noktalarında daha yüksek değerlerde görülmüştür. T/B oranlarının kış mevsiminde 0,55- 19.54, yaz döneminde ise, 0,67-127,80 arasında değişmektedir.

Sonuç olarak bölgede ölçülen UOB'lerde ilgili genel olarak bir değerlendirme yapılacak olursa, özellikle Seyitömer Termik Santrali başta olmak üzere termik santral bölgelerinde belirgin şekilde yüksek UOB seviyeleri ölçülmemiştir. Tunçbilek bölgesinde ölçülen yüksek derişim değerleri ise, termik santralin etkisinden çok bu bölge

civarında bulunan yüksek nüfuslu yerleşim yerleri ve Kütahya'yı diğer illere bağlayan ana yollara bağlı yoğun araç trafiği olarak düşünülmektedir.

PMF model çalışmasında ise UOB verilerine ek olarak aynı aynı proje kapsamında ölçülen SO₂ ve NO₂ verileri de PMF modeline eklenerek, kaynak ayrıştırma çalışması gerçekleştirilmiştir. Bölgede gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları farklı özellikteki örnekleme noktalarını (endüstriyel, kentsel, kırsal) ve tüm il, ilçe sınırlarını içine alan geniş bir bölgede gerçekleştirildiğinden kaynak teşkil edecek birçok kaynağın PMF çalışmasında etkisini gösterdiği görülmektedir. Farklı iki mevsimin etkisini görmek için çalıştırılan modelde, iki mevsimdeki kaynaklar incelendiğinde en büyük katkı her iki mevsimde de SO₂ derişimlerine bağlı olarak yanma kaynağıdır. Daha sonra dizel yakıtların etkisi, benzinli araç emisyonlarının etkisi ve çözücü kaynaklarının etkisi bölgede ölçülen periyottaki UOB, SO₂ ve NO₂ bileşiklerinin başlıca kaynakları olduğu belirlenmiştir.

Kış mevsiminde 95 örnekleme noktasında EPA tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değerinin, 15 örnekleme noktasında da WHO tarafından belirlenen kabul edilebilir risk değerinin aşıldığı görülmüştür. Yaz mevsiminde 82 örnekleme noktasında EPA kabul edilebilir risk değerinin aşıldığı görülmüştür. WHO kabul edilebilir risk değeri aralığı ise hiçbir örnekleme noktasında aşılmamıştır.

Hesaplanan risk değerleri kış mevsimi için $5,48.10^{-9}$ – $2,31.10^{-5}$, yaz mevsimi için ise $5,35.10^{-9}$ – $5,06.10^{-6}$ arasında değişmektedir. EPA ve WHO tarafından kabul edilebilir risk değerine göre değerlendirildiğinde, kış dönemi benzen derişimleri yaz dönemine göre daha yüksek olduğu için, mevsimsel bir karşılaştırma yapıldığında kış dönemine ait hesaplanan kanser riski değerleri de yaz mevsiminden daha yüksektir. Her iki mevsimde de, özellikle Kütahya şehir merkezi olmak üzere nüfusun daha yoğun olduğu bölgelerde diğer bölgelere nazaran daha yüksek risk değerleri elde edilmiştir.

İnsan sağlığı ile ilgili çalışmalardan diğerinde ise, aynı bölge içerisinde seçilen iki farklı özellikteki istasyonlardan toplanan PM örneklerinin oksidatif potansiyel oluşturma kapasiteleri ESR sistemi ile belirlenmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, kentsel istasyon verilerinin kırsal istasyon verilerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Mevsimsel karşılaştırmalar yapıldığında ise kentsel istasyon yaz değerlerinin kırsal istasyon yaz değerlerinden istatistiksel olarak daha yüksek olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen bu çalışma ile termik santral bölgesindeki UOB seviyeleri, muhtemel kaynakları ve bunların sağlıkla olan ilişkileri incelenmiştir. Bölgede ve benzer özellikteki başka yerlerde gerçekleştirilecek yeni çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Çalışma kapsamında, tahminsel bir yaklaşım ile çalışılan il sınırlarda yaşayan halk için sağlık riski tahmini yapılmıştır. Ancak bu risk değerlendirme çalışması daha kompleks bir yaklaşım olan “Monte Carlo Simulasyonu” gibi çalışmalarla desteklenebilir.
- Proje kapsamında UOB bazında özellikle ozon öncül bileşikler kullanılmıştır. Kaynak katkısını gösterebilecek başka UOB bileşikleri de çalışmalara eklenebilir.
- Bu şekilde kirleticilerin alansal dağılımların daha etkili gösterilmesi açısından örnekleme noktalarının birbirlerine olan uzaklıkları daha etkili bir şekilde belirlenebilir.
- Bu çalışma Türkiye’de hava kirliliğinin problem oluşturduğu bir şehir olan Kütahya ili sınırları içerisinde gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde çalışma yapılmayan başka şehirlerin hava kirliliği kalitesinin belirlenmesi için bu tür çalışmalar daha da geliştirilerek gerçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

- Ad-Hoc Working Group on Ozone Directive and Reduction Strategy Development (1999), Ozone Position Paper, European Communities.
- Badjagbo, K., Moore, S. ve Sauve., S. (2007). Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (9), 931-940.
- Bravo, H., Sosa, R., Sánchez, P., Bueno, E., González, L. (2002). Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. *Atmospheric Environment*, 36, 3843-3849.
- Brown, S.G., Frankel, A. ve Hafner, H.R. (2007). Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 41, 227-237.
- Buzcu, B. ve P. Fraser, M. (2006). Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40, 2385-2400.
- Cachon, B.F., Firmin, S., Verdin, A., Ayi-Fanou, L., Billet, S., Cazier, F., Martin P.J., Aissi, F., Courcot, D., Sanni, A., Shirali, P. (2014). Proinflammatory effects and oxidative stress within human bronchial epithelial cells exposed to atmospheric particulate matter (PM_{2.5} and PM_{>2.5}) collected from Cotonou, Benin. *Environmental Pollution*, 185, 340-351.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., Owen, A., Fynes, G. (1999). Emission of volatile organic compounds from coal combustion. *Fuel*, 78, 1527-1538.
- Cheng, W.H., Hsub, S.K. ve Chouc, M.S. (2008). Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control. *Journal of environmental management*, 88, 1485-1494.
- Chuang, H.C., Bérubé, K., Lung, S.C.C., Bai, K.J., Jones, T. (2013). Investigation into the oxidative potential generated by the formation of particulate matter from incense combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 142-150.
- Civan, M.Y., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Kuntasal, Ö.O., Bayram, A., Doğan, G., Yurdakul, S., Andıç, Ö., Müezzinoğlu, A., Sofuoğlu, C.S., Pekey, H., Pekey, B., Bozlaker, A., Odabaşı, M., Tuncel, G. (2015). Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in

- Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. *Atmospheric Environment*, 13, 102-113.
- Currell, G. (2000). *Analytical instrumentation: performance characteristics and quality*. Toronto :John Wiley & Sons LTD.
- Çetin, E., Odabaşı, M. ve Seyfioğlu, R. (2003). Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *the Science of the Total Environment*, 312,103-112.
- Derwent, R.G. (1995). *Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. In R.M. Harrison and R.E. Hester (Eds), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.*
- Diltemiz, S.E. (2010). *Aletli Analiz Laboratuvarı*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Dumanoğlu, Y., Kara, M., Altıok, H., Odabaşı, M., Elbir, T., Bayram, A. (2014). Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment*, 98 , 168-178.
- Durmuşoğlu, E., Taşpınar, F. ve Karademir, A. (2010).Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 1-3, 870-877.
- Edokpolo, B., Yu, Q.J. ve Connell, D. (2015). Health risk characterization for exposure to benzene in servicestations and petroleum refineries environments using human adverseresponse data. *Toxicology Reports*. 2, 917-927.
- EPA (2015), <http://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (Erişim tarihi: 02.06.2016)
- EPA (2016), <http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf> (Erişim tarihi:23.03.2016)
- EPA SPECIATE, (2014) Database 4.4 <https://www3.epa.gov/ttnchie1/software/speciate/> (Erişim tarihi:02.02.2016)
- EPA-IRIS (2015) <http://www.epa.gov/iris/supdocs/0276index.html> (Erişim tarihi: 04.04.2016)
- Fenger, J., (2002). *Air Pollution Science for the 21st Century*. Amsterdam ; Boston : Elsevier.

- Fernández-Martínez, G., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E. (2001) Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations. *Atmospheric Environment*, 35, 5823–5831.
- Garcia, J.P., Beyne, M.S. ve Mouvier, G. (1992). Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations. *Atmospheric Environment*, 9, 1589-1597.
- Guo, H., Cheng, H.R., Linga, Z.H., Louie, P.K.K., Ayoko, G.A. (2011). Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 116–124.
- Harper, M. ve Purnell, C.J. (1987). Diffuse Sampling-A review. *Am.Ind Hyg. Assoc. J*, 48 (3), 214-218.
- Hellack, B., Yang, A., Cassee F. R., Janssen N.A.H., Schins R. P.F., Kuhlbusch, T. A.J., (2014). Intrinsic hydroxyl radical generation measurements directly from sampled filters as a metric for the oxidative potential of ambient particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, 72, 47-55.
- Hellack, B., Quass, U., Beuck, H., Wick, G., Kuttler, W., Schins, R.P.F., Kuhlbusch, T.A.J. (2015). Elemental composition and radical formation potency of PM10 at an urban background station in Germany in relation to origin of air masses. *Atmospheric Environment*, 105, 1-6.
- HKDYD,2008.<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspix?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=hava%20kalitesi>, Official Journal Number:26898 (Erişim tarihi: 05.04.2016).
- Ho, K.F., Lee, S.C., Guo, H., Tsai, W.Y. (2004). Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 322, 155-166.
- http-1 (2015), T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Hava Kalitesi İzleme İstasyonları web sitesi <http://www.havaizleme.gov.tr/Default.ltr.aspx> (Erişim tarihi: 06.01.2016)
- Karakaş, S.Y., Gaga, E.O., Cankur, O., Karakaş, D. (2009). Uncertainty of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based aerosol measurements. *Talanta*, 79, 1298-1305.

- 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, 1889-1920.
- Khanchi, A., Hebbern, A.C., Zhu, J., Cakmak, S. (2015). Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in windsor, Canada. *Atmospheric Environment*, 120, 152-159.
- Kim, E., Brown, S.G., Hafner, H.R. ve Hopke, P.K. (2005). Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*. 39, 5934–5946.
- Konieczka, P. ve Namieśnik, J. (2010) . Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*, 1217,882-891.
- Koppmann, R. (2007), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing, Germany.
- Kumar, A. ve Viden, I. (2007), Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air, *Environ. Monit. Assess.*, 131, 301–321.
- Kütahya İÇDR (2013). Kütahya il Çevre Durum Raporu Kütahya 2013 http://www.csb.gov.tr/db/ced/editorodosya/Kutahya_icdr2013.pdf. (Erişim tarihi: 04.01.2016).
- Lau, A.K.H., Yuan, Z., Yu, J.Z., Louie, P.K.K. (2010). Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 408, 4138–4149.
- Lee , S.C., Chiu, M.Y., Ho , K.F., Zou, S.C., Wang, X. (2002). Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 48, 375-382.
- Leung, D.Y.C., Wong, P., Cheung, B.K.H., Guenther, A. (2010). Improved land cover and emission factors for modeling biogenic volatile organic compounds emissions from Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 44, 1456-1468.
- Li. L., Li, H., Zhang1, X., Wang, L., Xu, L., Wang, X., Yu, Y., Zhang, Y., Cao, G. (2014). Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences*. 2, 214-223.

- Lyu, X.P, Chen. N., Guo, H., Zhang, W.H., Wang, N., Liu, M. (2016). Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China. *Science of the Total Environment*, 541, 200-209.
- Majumdar, D., Dutta, D., 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.
- Markes (2016), Markes Application Note 010 <https://www.markes.com/Resources/Application-notes/Environmental.aspx> (Erişim tarihi: 17.02.2016).
- Markes , (2013), Monitoring Materials and Processes for VOCs at High and Trace Levels, Thermal Desorption Technical Support, http://www.chemshow.cn/UploadFile/datum/1000/impactlabinc_200821593425801129.pdf (Erişim tarihi: 04.03.2016).
- McCharty, M.C., Aklilu, Y.A., Brown, S.G. ve Lyder, D.A. (2013). Source apportionment of volatile organic compounds measured in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*. 81, 504-516.
- Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A. (2012). Multi-season, multiyear concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment*, 61, 305-315.
- Olson, D.A., Hammond, D.A., Seila, R.L., Burke, J.M., Norris, G.A. (2009). Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmospheric Environment*. 43, 5647-5653.
- Parra, M.A, Elustondo, D., Bermejo, R., Santamaría, J.M. (2009). Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Science of the Total Environment*, 407, 999-1009.
- Parra, M.A., González, L., Elustondo, D., Garrigó, J., Bermejo, R., Santamaría, J.M.(2006). Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of the Total Environment*. 370, 157-167.
- Pekey, B. ve 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.

- Pekey, H., Pekey, B., Arslanbaş, D., Bozkurt, Z., Doğan, G., Tuncel, G. (2015). Source Identification of Volatile Organic Compounds and Particulate Matters in an Urban and Industrial Areas of Turkey. *Ekoloji*, 24 (94), 1-9.
- Pérez-Rial, D., López-Mahía, P. ve Tauler, R. (2010). Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometric methods. *Atmospheric Environment*, 44, 5122-5132.
- Perrone, M.G., Zhou, J., Malandrino, M., Sangiorgi, G., Rizzi, C., Ferrero, L., Dommen, J., Bolzacchini, E. (2016). PM chemical composition and oxidative potential of the soluble fraction of particles at two sites in the urban area of Milan, Northern Italy. *Atmospheric Environment*, 128, 104-113.
- Plaisancea, H., Leonardisa, T. ve Gerbolesb, M. (2008). Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler. *Atmospheric Environment*, 42, 2555-2568.
- Polissar., A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103, 19.045-19.057.
- Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F., Marcéa, R.M. (2010). Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta*, 82, 719-727.
- Ras, M.R., Marcé, R.M. ve Borrull, F. (2009). Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Science of the Total Environment*, 407, 4312-4319.
- Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M.J., Xavier Guardino. (2007). Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A*, 1140, 44-55.
- Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N., Plaisance, H. (2009). VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157, 3001-3009.

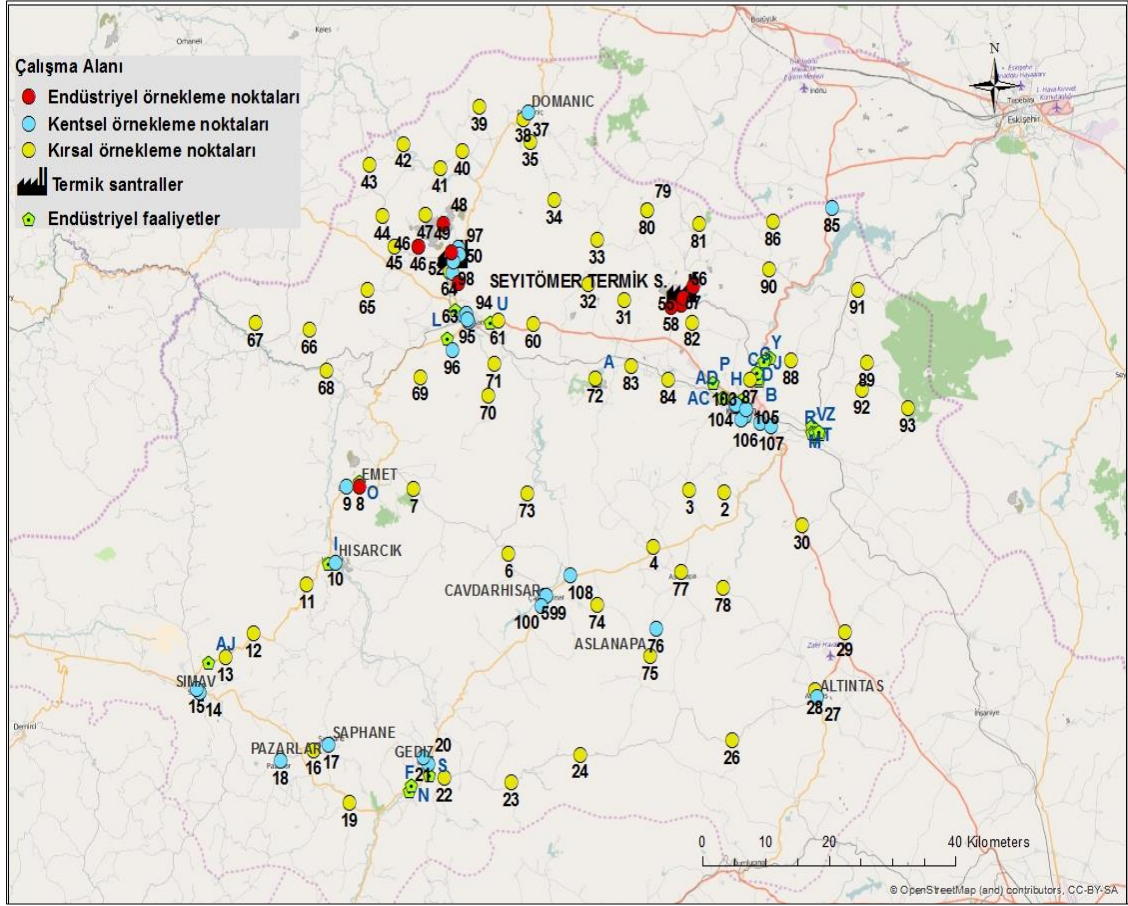
- Saffari, A., Hasheminassab, S., Wang, D., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Sioutas, C. (2015). Impact of primary and secondary organic sources on the oxidative potential of quasi-ultrafine particles (PM_{0.25}) at three contrasting locations in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 120, 286-296.
- Santos, C.Y.M., Azevedo, D.A., ve Neto, F.D.A. (2004). Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 38, 1247-1257.
- Scheepers, P. T. J., Konings, J., Demirel, G., Gaga, E. O., Anzion, R., Peer, P. G. M., Döğeroğlu, T., Örnektekin, S., Van Doorn W. (2010). Determination of exposure to benzene, toluene and xylenes in Turkish primary school children by analysis of breath and by environmental passive sampling. *Science of the Total Environment*. 408 (20), 4863-4870.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003). *Environmental Organic Chemistry*, A John Wiley&Sons. INC Publication, Hoboken.
- Shi, J., Deng, H. , Bai, Z., Kong, S. , Wang , X. , Hao, J. , Han,X., Ninga, P. (2015). Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province. *China Science of the total Environment*, 515-516, 101-108.
- Shi,T., Schins, R.P.F., Knaapen, M., Kuhlbusch, T., Pitz, M., Heinrich, J., Borm, P.J.A., (2003). Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition. *J. Environ. Monit.*, 5, 550–556.
- Singh, R.K., Ramteke, D.S., Juneja, H.D. ve Pandya, G.H. (2013). Ambient Air Quality Monitoring in Terms of Volatile Organic Compounds (VOCs) Occupational Health Exposure at Petroleum Refinery. *International Journal of Environmental Protection*, 3 (7), 22 -32.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., ve Crouch, S.R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*, Thomson Brooks/Cole, Kanada.
- Sofuoğlu, S. C., Aslan, G., İnal, F., Sofuoğlu, A. (2011). An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (1), 38-46.

- Sungur, G.A., Gaga. E.O. ve Karakaş, S.Y. (2014). Estimation of measurement uncertainty of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in the atmosphere using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–electron capture detector, *Journal of Chromatography A*, 13 (25), 40-48.
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, Oliver., Montury, M. (2012). Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *Trends in Analytical Chemistry*. 31, 38-49.
- USEPA 2008, EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide.
- Wang Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., Wu, F. (2012). Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 1, 95-101.
- Wei, W., Cheng, S., Li, G., Wang, G., Wang, H. (2014). Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 89, 358-366.
- Wessels, A., Birmili, W., Albrecht, C., Hellack, B., Jermann, E., Wick, G., Harrison, R.M., Schins, R.P.F. (2010). Oxidant Generation and Toxicity of Size-Fractionated Ambient Particles in Human Lung Epithelial Cells. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3539–3545.
- Woolfenden, E. (2011). Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47 (1), 20-36.
- Wu, C.F., Wu, S.Y., Wu, Y.H., Cullen, C.A., Larson, T.V, Williamson, J., Liu L.J.S. (2009). Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle. *Environmental International*, 35, 516-522.
- Xie, Y., ve Berkowitz, C.M. (2006). The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmospheric Environment*, 40, 3070-3091.
- Yıldız, D. (2014). Kütahya İli İçin Hava Kirliliği Envanterinin Oluşturulması, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

- Yurdakul, S., Civan, M.ve Tuncel, G.(2013). Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research*, 120–121, 298–311.
- Zhang, Z., Wang, X., Zhang, Y., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Wang, Y. (2015). Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks. *Science of the Total Environment*, 511, 792-800.
- Zhu, Y., Yang, L., Chen, J., Wang, X., Xue, L., Sui, X., Wen, L., Xu, C., Yao, L., Zhang, J., Shao, M., Lu, S., Wang, W. (2016). Characteristics of ambient volatile organic compounds and the influence of biomass burning at a rural site in Northern China during summer 2013. *Atmospheric Environment*, 156-165.

EKLER

EK-1. Çalışma alanı örnekleme nokta numaraları



EK-2. Örnekleme noktalarının isimleri

Nokta No	Açıklama	Nokta No	Açıklama
1	Kütahya-Uşak karayolu	55	Seyitömer girişi
2	Sağarlar köyüne yakın	56	Seyitömer girişi
3	Yaylababa köyüne yakın	57	Kül dağının karşısı, Seyitömer Termik Santralinin ön kısmı
4	Karadeğın köyüne yakın	58	Seyitömere yakın
5	Çavdarhisar Orman Şefliği bahçesi	59	Gevrekseydi köyüne yakın
6	Örencik köyüne yakın	60	Devekayası köyüne yakın
7	Çavdarhisar ile Hisarcık arası	61	Tavşanlı
8	Tam karşı tarafında bor tesisi (EMET)	62	Tavşanlı
9	Emet Gülten Dayıoğlu anaokulu (EMET)	63	Tavşanlı Orman İşletme Müdürlüğü
10	Hisarcık Orman Şefliği bahçesi	64	Devlet hastanesi yakını
11	Simava yakın	65	Tunçbilek yakını Kayaarası köyü
12	Gölcük mesire yeri yakını	66	Kargılı köyü yakını
13	Simav girişi	67	Balıkköy yakını
14	Yusuf koyuncu ilkokulu (SİMAV)	68	Değirmisaz köy yakını
15	Simav merkez	69	Başköy yakını
16	Şaphane yolu üzerinde	70	Çakırcak köyü yakını
17	Şaphane yurt binası	71	Karacakaş köyüne yakın
18	Pazarlar, Çok amaçlı lise önü	72	Yağmurlu köyü yakını
19	Gedize yakın	73	Esatlar köyüne yakın
20	Gediz Orman İşletme Şefliği bahçesi	74	Çavdarhisardan, Çamköye yakın
21	Gediz Orman İşletme Şefliği misafirhanesi	75	Çamırdık köyüne yakın
22	Dedeköy köyüne yakın	76	Bezirgan köyüne yakın
23	Karaağaç köyü yakını	77	Aslanapa köyü
24	Çukurören köyü yakını	78	Adaköye yakın
25	Saraycık köyü yakını	79	Körpe köyüne yakın
26	Işıklar köyüne yakın	80	Karsak köyüne yakın
27	Altıntaş Orman işletme bahçesi	81	Körpe köyüne yakın
28	Altıntaş köyüne yakın	82	Andız köyüne yakın
29	Sevdiğin köyü yakını	83	Karaağaç köyü çıkışı
30	Çifteoluklar köyüne yakın	84	Demirciören girişi
31	Kepez köyüne yakın	85	Sobran köyü, anayola yakın
32	İshakçılar köyüne yakın	86	Nusret köyüne yakın
33	Eğriöz köyüne yakın	87	İnköye yakın
34	Elmalı köy yakını	88	Kırkıllı köyü yakını
35	Aksu köyüne yakın	89	İnli köyüne yakın
36	Muratlı köy yakını	90	Soğukçeşme köyüne yakın
37	Domaniç Orman İşletme müdürlüğü bahçesi	91	Fındıkköy yakını

EK-2 (Devam)Örnekleme noktalarının isimleri

38	Domaniç köyüne yakın	92	Kozluca köyüne yakın
40	Saruhan köyü yakını	94	Tavşanlı İstiklal ilkokulu
41	Böcen köyü yakını	95	Milli Egemenlik okulu (Tavşanlı)
42	Karamanlar köyüne yakın	96	Göbel camii
43	Eşen köyüne yakın	97	Tunçbilek Termik Santrali İşletme Müdürlüğü
44	Keles köyüne yakın	98	Atatürk ilkokulu (TAVŞANLI)
45	Derbent köyüne yakın	99	Çavdarhisar 100. Yıl ilkokulu
46	Demirbilek köyüne yakın	100	Çavdarhisar ilkokulu
47	Tunçbilek'e yakın	101	Emine Arıoğul İlkokulu (Çavdarhisar)
48	Tunçbilek yakını	102	Yunusemre ilkokulu (KÜTAHYA)
49	Tunçbilek termik santrali	103	Şehitler ilkokulu (Kütahya)
50	Termik santral lojmanları	104	Mehmetçik İlkokulu
51	Tunçbilek termik santral yakını	105	Linyit ilkokulu (Kütahya)
52	Tavşanlı çıkışı	106	Dumlupınar ilkokulu (Kütahya)
53	Gayipbaba türbesine yakın	107	80. yıl ilkokulu (Kütahya)
54	Tavşanlı merkez	108	Hacıkebir ilkokulu (Çavdarhisar)

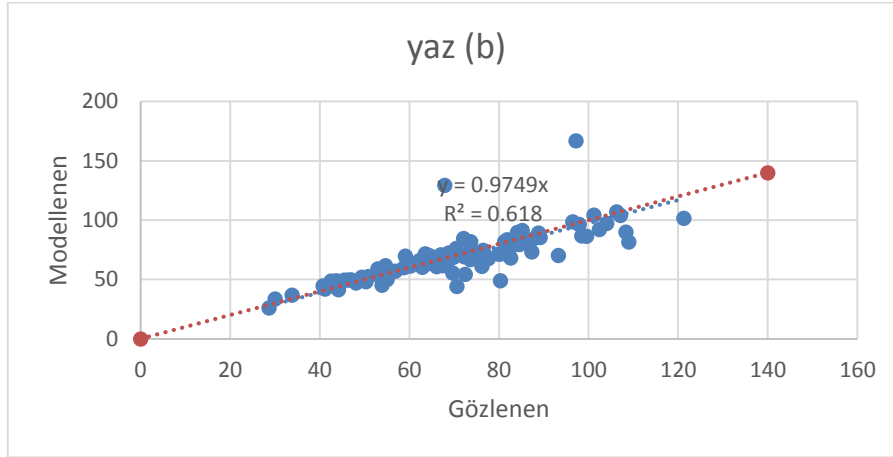
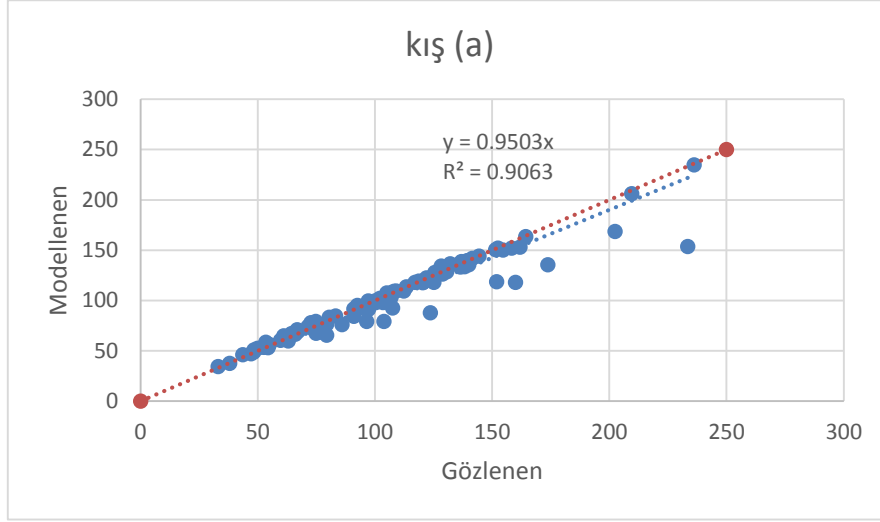
EK-3. Saha çalışmasında kullanılan veri dosyası örneği

Örn. noktası no	Örn. noktası koordinatlar		Pasif örnekleyici no	Örn. başlama tarih ve saati	Örn. bitiş tarih ve saati	Örnekleme noktasının özellikleri (ağaç, direk, okul v.b.)	Bölgede önemli kaynak teşkil edebilecek faktörler	Açıklama
	x	y						
	Önceki:	Önceki:	Tenax tüp no:					
	Sonraki:	Sonraki:	Tenax tüp no:					
	Önceki:	Önceki:	Tenax tüp no:					
	Sonraki:	Sonraki:	Tenax tüp no:					

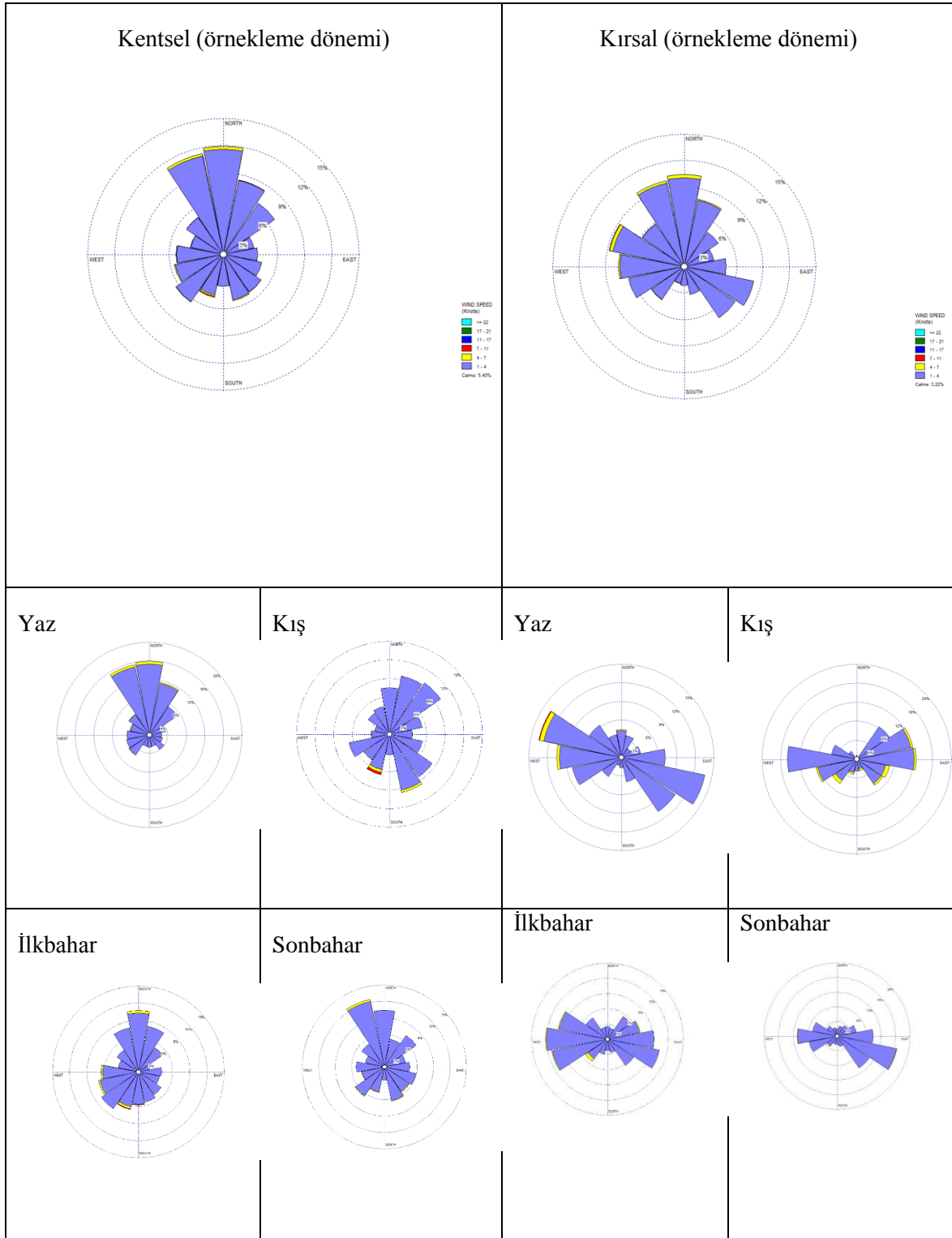
EK-4. Proje kapsamında ölçülen UOB'ler için balık kılıçığı modeli çalışması sonucunda elde edilen genişletilmiş belirsizlik verileri (%)

Bileşikler	Belirsizlik verileri (%)	Bileşikler	Belirsizlik verileri (%)
İzopentan	35,38	Etilbenzen	20,61
1-Penten	32,26	m+p Ksilen	20,41
n-Penten	48,40	Stiren	20,14
İzopren	48,16	o-Ksilen	20,15
Trans-2-Penten	46,75	n-Nonan	18,69
Cis-2-Penten	45,41	İzopropilbenzen	17,51
2,2-Dimetylbutan	29,66	n-Propilbenzen	18,64
Sikloheksan	16,49	o-Etiloluen	19,75
2-Metilpentan	22,05	p-Etiloluen	19,89
3-Metilpentan	23,88	1,3,5-Trimetilbenzen	17,80
n-Hekzan	31,15	1,2,3-Trimetilbenzen	17,72
2,3-Dimetilbutan	46,43	1,2,4-Timetilbenzen	20,98
Metilsiklopentan	38,09	n-Dekan	20,49
2,4-Dimetilpentan	16,91	m-Etiloluen	20,47
2-Metilheksan	25,84	m-Dietilbenzen	15,18
3-Metilheksan	34,41	p-Dietilbenzen	21,61
Benzen	40,00	n-Andekan	17,52
n-Heptan	27,52	n-Dodekan	18,64
Metilsikloheksan	27,62		
2,3,4-Trimetilpentan	42,28		
Toluen	24,53		
2-Metilheptan	21,35		

EK-5. Kış dönemi (a) ve yaz dönemi (b) için ölçülen kirletici değerleri (gözlenen) ile PMF model tahminleri arasındaki değişim grafikleri



EK-6. ROT örneklerinin toplandığı tarihlerdeki rüzgar gülleri profilleri



EK-7. *PM'nin ROT oluşturma potansiyellerinin toplanan örnekte ölçülen metal sonuçları ile belirlenen anlamlı korelasyon tablosu*

Spearman' who korelasyon tablosu

	OP		OP	
	(n=111)		(n=114)	
Metal	Kırsal	Metal	Kentsel	
Be	0,300*	Be	0,354*	
K	0,251*	Mg	0,225*	
Fe	0,243*	Al	0,306**	
Co	0,282*	K	0,257*	
Rb	0,232*	Mn	0,368**	
Cs	0,230*	Fe	0,308**	
Th	0,262*	Ga	0,285**	
		Ge	-0,253*	
		Rd	0,259*	
		Sr	0,321**	
		Ba	0,244*	
		La	0,347**	
		Ce	0,246*	
		Nd	0,372**	
		Hf	-0,280*	
		Tl	0,235*	
		Th	0,233	

*. %95 güven aralığında anlamlıdır (2-tailed).

** . %99 güven aralığında anlamlıdır (2-tailed).

Note: Oksidatif potansiyel