

**ATMOSFERİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN
ÖLÇÜMÜ İÇİN PASİF ÖRNEKLEYİCİ
GELİŞTİRİLMESİ VE KULLANIMI**

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ
Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 080232 ve Proje
No: 080235**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ'in "Atmosferik Uçucu Organik Bileşiklerin Ölçümü İçin Pasif Örnekleyici Geliştirilmesi ve Kullanımı" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 26.06.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU	
Üye	: Prof. Dr. GÜRDAL TUNCEL	
Üye	: Prof. Dr. SERPİL YENİSOY KARAKAŞ	
Üye	: Prof. Dr. MUSTAFA ODABAŞI	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. OZAN DEVRİM YAY	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

ATMOSFERİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ÖLÇÜMÜ İÇİN PASİF ÖRNEKLEYİCİ GELİŞTİRİLMESİ VE KULLANIMI

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU
II. Danışman: Doç. Dr. Eftade E. GAGA
2013, 238 Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, atmosferdeki önemli kirletici bileşenler arasında yer alan Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) örneklenmesi amacıyla pasif örnekleyici geliştirilmiş ve söz konusu örnekleyicinin doğruluk ve güvenilirliğini test etmeye yönelik olarak validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, boyut, tutma ortamı, analiz yöntemi v.b. açılardan en uygun pasif örnekleyici modifikasyonu belirlenmiş ve daha sonra söz konusu örnekleyiciye yönelik saha (gerçek ortam) koşullarında ve laboratuarda kontrollü koşullarda (deney odası) validasyon çalışmaları yapılmıştır. Validasyon çalışmaları kapsamında, pasif örnekleyicilerin performanslarını test etmek üzere hazırlanan Avrupa Standartları (EN 13528–1 ve EN 13528–2) dikkate alınmıştır. Validasyon çalışmalarından elde edilen sonuçların (doğruluk, tekrarlanabilirlik, örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresi, geri kazanım, kör değerler, örnekleme hızı, meteorolojik parametrelerin etkisi v.b.) ilgili standartları sağladığı ve hedeflenen sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Validasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, geliştirilen UOB pasif örnekleyicisinin farklı ortamlarda (tünel, petrol istasyonu, yağlı boya ve vitray çalışmalarının yapıldığı bir ortam v.b.) kullanılabilirliğini test etmek üzere pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen pasif örnekleyici, Türk Patent Enstitüsü tarafından Faydalı Model olarak tescillenmiştir. Söz konusu pasif örnekleyicinin ucuz ve kullanımının pratik olması ve ayrıca ülkemizde üretilebilir durumda olması nedeniyle, UOB örnekleme çalışmalarının daha yaygın hale gelmesinde önemli rol oynayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hava kirliliği, Uçucu Organik Bileşik (UOB), pasif örnekleyici, validasyon.

ABSTRACT

PhD Dissertation

DEVELOPMENT OF A DIFFUSIVE SAMPLER FOR THE MEASUREMENT OF ATMOSPHERIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND USE OF THE SAMPLER

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU
II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eftade E. GAGA
2013, 238 pages**

In this thesis, a diffusive sampler for the sampling of Volatile Organic Compounds (VOCs) which are among the important atmospheric pollutants has been developed and validation studies for the sampler have been carried out in order to test its accuracy and reliability. Firstly, the best diffusive sampler modification was determined considering factors such as size, sampling medium, analytical procedure, etc. and then field and laboratory (exposure chamber) validation studies for the sampler of interest were carried out. The validation studies were performed according to the European Standards (EN 13528–1 and EN 13528–2) prepared for the testing of diffusive sampler performance. The results of the validation studies (accuracy, precision, determination of storage period before and after the sampling, recovery, blank values, uptake rate, the effect of environmental factors, etc.) were in accordance with the related standards and showed that the desired results were achieved. After validation studies were completed, VOC diffusive sampler was used in some sampling studies carried out in different environments (tunnel, petrol station, a university department where oil paint and stained glass studies are performed). The developed diffusive sampler was registered as Utility Model by Turkish Patent Institute. It is expected that the diffusive sampler developed in this thesis is going to have an important role in the widespread monitoring of VOCs since it is cheap and the use of the sampler is practical and also it is producible within the country.

Keywords: Air pollution, Volatile Organic Compound (VOC), diffusive sampler, validation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 080232 nolu “Atmosferik Organik Bileşiklerin Ölçümü İçin Pasif Örnekleyici Geliştirilmesi ve Kullanımı” başlıklı ve 080235 nolu “Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Ölçümünde Kullanılan Pasif Örnekleyicilerin Saha ve Laboratuvar Koşullarında Validasyonu” başlıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışmayı yöneten, çalışma süresince her türlü bilgi ve yardımları ile çalışmama büyük katkı sağlayan danışman hocalarım Sn. Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU ve Sn. Doç. Dr. Eftade GAGA’ya,

Tez izleme jürimde yer alan, tecrübe ve yönlendirmeleri ile bana yol gösteren değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Gürdal TUNCEL ve Sn. Prof. Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ’a ve ayrıca tez savunma jürimde yer alarak düşünce ve önerilerini benimle paylaşan değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Ozan Devrim YAY’a

Gaz Kromatografi (GC)-Kütle Spektrometri (MS) analizleri süresince her türlü yardımını esirgemeyen arkadaşım Araş. Gör. Akif ARI’ya,

Gaz Kromatografi (GC)-Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)-Termal Desorpsiyon (TD) Sisteminin optimizasyon çalışmalarını ve sonrasında analizleri gerçekleştirilen arkadaşım Nesimi AKYOL’a,

Gerek manevi açıdan, gerekse değerli yardımlarından dolayı birlikte çalıştığım Hava Kirliliği Araştırma Grubu üyesi ve aynı zamanda da oda arkadaşım olan Araş. Gör. Hicran ALTUĞ’a ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Halil İbrahim HACIOĞLU ve Elif YILMAZ’a,

Zorlu ve uzun süreç boyunca bana katlanan, inanan, yüreklendiren, manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, her anımda yanımda olan canım eşim Gökhan ÜZMEZ’e

ve

Son olarak bu süreci tamamlayabilmemde ve hayatta vardığım her noktada büyük destek ve katkıları olan, bana olan inançlarını ve sevgilerini hiç eksik etmeyen, maddi ve manevi destekleriyle daima arkamda olan sevgili aileme, anneme, babama ve kardeşlerime

her şey için tüm içtenliğimle sonsuz teşekkür ediyorum.

Hazırladığım çalışmanın konu ile ilgilenen herkese faydalı olması dileğiyle...

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Çalışmanın Önemi	3
2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER (UOB'LER)	4
2.1. UOB'lerin Tanımı ve Genel Özellikleri	4
2.2. UOB'lerin Kaynakları ve Kullanım Alanları	8
2.3. UOB'lerin İnsan Sağlığı ve Ekosistemler Üzerindeki Etkileri	11
2.3.1. İnsan sağlığı üzerindeki etkiler	11
2.3.2. Ekosistemler ve diğer canlılar üzerindeki etkiler	14
2.3.2.1. Troposferik ozon oluşumu	14
2.4. UOB'lerin Örneklem Yöntemleri	17
2.4.1. Pasif örneklem	18
2.4.1.1. Pasif örnekleyici validasyonu ve performans özellikleri	23
2.4.2. Aktif örneklem	25
2.5. UOB'lerin Analiz Yöntemleri	29
2.5.1. Gaz kromatografisi (GC)	29
2.5.1.1. Kütle spektrometresi (MS)	33
2.6. UOB'ler İçin Analiz Öncesi Örnek Hazırlama Yöntemleri	34
2.6.1. Ekstraksiyon yöntemleri	34
2.6.2. Ön zenginleştirme yöntemleri	37

3. LİTERATÜR ÖZETİ	40
4. MATERYAL VE METOT	54
4.1. Saha (Gerçek Ortam) Validasyon Çalışmaları	56
4.1.1. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği çalışma bölgesi (Eskişehir) ve örnekleme noktası	56
4.1.2. UOB'ler için geliştirilen farklı pasif örnekleyici modifikasyonları ...	59
4.1.3. Pasif örnekleyicilerin hazırlanması (Anadolu pasif örnekleyicisi).....	67
4.1.4. Karşılaştırma amaçlı kullanılan ticari pasif örnekleyiciler	69
4.1.5. Aktif örnekleme	70
4.1.5.1. SKC aktif karbon tüpleri	70
4.1.5.2. Tenax TA sorbent tüpleri	74
4.1.6. Örnekleme öncesi ve sonrası tüm örneklerin saklanması.....	76
4.1.7. Örneklerin ekstraksiyon ve analiz işlemleri	76
4.1.7.1. Tutma ortamı aktif karbon olan pasif örnekleyici ve aktif örnekleme tüpleri.....	76
4.1.7.2. Tutma ortamı Tenax TA olan aktif örnekleme tüpleri.....	78
4.1.8. Kullanılan analitik yöntemler	80
4.1.8.1. GC-MS analizleri	80
4.1.8.2. GC-TD-FID analizleri.....	88
4.1.9. Analitik yöntemler için kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları...	92
4.1.9.1. Metot dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirliği	92
4.1.9.2. İç kalite kontrol (Kalibrasyon kontrolü).....	94
4.1.9.3. Örneklerin ekstraksiyonunda kullanılan CS ₂ içerisindeki UOB derişimlerinin incelenmesi	94
4.1.10. Geliştirilen pasif örnekleyicilere yönelik validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları.....	96
4.1.10.1. Kör örnek değerleri.....	97
4.1.10.2. Dedeksiyon limiti	97
4.1.10.3. Tekrarlanabilirlik.....	98
4.1.10.4. Doğruluk (Pasif örnekleme ve referans metot sonuçlarının karşılaştırılması).....	99

4.1.10.5. Geri kazanım oranı	100
4.1.10.6. Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi	100
4.1.10.7.Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresinin belirlenmesi.....	101
4.1.10.8. Pasif örnekleyicilerin farklı ticari örnekleyicilerle karşılaştırılması.....	102
4.1.10.9.Aktif örnekleme çalışmalarında farklı iki adsorbent (aktif karbon ve Tenax) kullanılması ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	102
4.1.10.10. Pasif örnekleyicilerin tekrar kullanılabilirliği	103
4.1.10.11.Pasif örnekleyici örnekleme hızlarının belirlenmesi ve örnekleme hızlarının meteorolojik parametreler ile ilişkisinin incelenmesi	103
4.1.11. UOB derişimlerinin hesaplanması	104
4.2. Laboratuarda Kontrollü Koşullarda (Deney Odası) Validasyon Çalışmaları	106
4.2.1. Deney odası	106
4.2.2. Deney odasında gerçekleştirilen çalışmalar	112
4.3. Validasyonu Gerçekleştirilen Anadolu Pasif Örnekleyicisinin Kullanıldığı UOB Örnekleme Çalışmaları	114
4.3.1. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışması	114
4.3.2. Eskişehir'de bir petrol istasyonu ve çevresinde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması.....	117
4.3.3. Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması.....	119
4.3.4. Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen sonuçların değerlendirilmesi	119
5. BULGULAR	120
5.1. Gerçek Ortam (Saha) Validasyon Çalışmaları.....	120
5.1.1.Teflon pasif örnekleyici validasyon çalışmaları	120

5.1.1.1. Dedeksiyon limiti (Teflon)	121
5.1.1.2. Tekrarlanabilirlik (Teflon)	121
5.1.1.3. Doğruluk (Teflon)	125
5.1.1.4. Geri kazanım oranı (Teflon)	127
5.1.1.5. Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi (Teflon)	128
5.1.1.6. Teflon pasif örnekleyicinin farklı örnekleyici türleriyle karşılaştırılması	129
5.1.2. Anadolu pasif örnekleyicisi için validasyon çalışmaları	131
5.1.2.1. Kör örnek değerleri	131
5.1.2.2. Dedeksiyon limiti	133
5.1.2.3. Tekrarlanabilirlik	136
5.1.2.4. Doğruluk (Pasif örnekleme ve referans metot sonuçlarının karşılaştırılması)	136
5.1.2.5. Geri kazanım oranı	141
5.1.2.6. Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi	141
5.1.2.7. Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresinin belirlenmesi	143
5.1.2.8. Anadolu pasif örnekleyicisinin farklı ticari örnekleyicilerle karşılaştırılması	145
5.1.2.9. Aktif örnekleme çalışmalarında farklı iki adsorbent (aktif karbon ve Tenax) kullanılması ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması	148
5.1.2.10. Pasif örnekleyicinin tekrar kullanılabilirliği	150
5.1.2.11. Pasif örnekleyici örnekleme hızlarının belirlenmesi ve örnekleme hızları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkinin incelenmesi	151
5.2. Laboratuarda Kontrollü Koşullarda (Deney Odası) Validasyon Çalışmaları	166
5.3. Validasyonu Gerçekleştirilen Anadolu Pasif Örnekleyicisinin Kullanıldığı UOB Örnekleme Çalışmaları	187
5.3.1. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışması	187

5.3.2.Eskişehir’de bir petrol istasyonu ve çevresinde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması	191
5.3.3. Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü’nde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması.....	195
5.3.4.Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	198

6. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	218
---------------------------------------	------------

KAYNAKLAR	224
------------------------	------------

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Çalışma kapsamında ele alınan ozon öncül UOB'lerin kimyasal yapıları	7
2.2. (a) USEPA tarafından ABD için, (b) EEA'ya üye ülkeler için belirlenmiş antropojenik UOB kaynakları ve emisyonlara katkı oranları.....	9-10
2.3. UOB/NO _x oranının ozon seviyesine etkisi.....	16
2.4. Pasif örnekleme yönteminin şematik gösterimi.....	20
2.5. Eksenel ve radyal pasif örnekleme diyagramları.....	20
2.6. Günümüzde UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan farklı pasif örnekleme türleri.....	21
2.7. Bir validasyon çalışması sürecinde yer alan aşamalar.....	24
2.8. Aktif örnekleme düzeneği kısımları	26
2.9. Tipik bir gaz kromatografi cihazının kısımları.....	31
2.10. Kolon ve taşıyıcı gaz özellikleri değiştirilerek optimum piklerin elde edilmesi	32
2.11. GC-MS cihazının şematik gösterimi	33
4.1. Tez çalışması süresince gerçekleştirilen çalışma aşamalarının şematik gösterimi	55
4.2. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktası	58
4.3. Davis Vantage Pro2 meteoroloji istasyonu.....	59
4.4. Tez çalışması süresince oluşturulan pasif örnekleme modifikasyonları	60
4.5. “Granül aktif karbon + tel kafes + sabitleyici yüzük” kombinasyonları ile birlikte kullanılan teflon ve delrin malzemeye sahip pasif örnekleme cihazları.....	61
4.6. Anadolu pasif örnekleme cihazı ve parçaları	65
4.7. Örnekleme esnasında pasif örnekleme cihazlarının konumları	65
4.8. Pasif örnekleme cihazı hazırlama - UOB derişimlerinin belirlenmesi çalışmaları arasında gerçekleştirilen tüm aşamalara ait akış şeması	66
4.9. Aktif karbonun tartılması için kullanılan hassas terazinin iç ortamı.....	68
4.10. Örneklerin hazırlanması sürecinde kullanılan laminar flow kabin.....	68
4.11. Pasif örnekleme cihazlarının taşınması esnasındaki konumları.....	68

4.12. 3M OVM 3500 pasif örnekleyci.....	69
4.13. Radiello pasif örnekleyci kısımları ve örnekleme esnasındaki konumu	70
4.14. SKC aktif örnekleme sorbent tüpü	71
4.15. (a) Eş zamanlı gerçekleştirilen aktif ve pasif örnekleme çalışması (b) SKC aktif örnekleme düzeneği pompası	71
4.16. SKC aktif örnekleme pompasının çekiş hızının ayarlanmasında kullanılan Defender 510 kalibratör	72
4.17. SKC aktif karbon tüplerinin 100 mg ve 50 mg kısımlarında toplanan benzen ve toluen yüzdeleri	73
4.18. Aktif örnekleme pompası çekiş hızı değişim yüzdesi.	74
4.19. Markes Tenax TA sorbent tüpü ve şartlandırma ünitesi.....	75
4.20. UOB analizlerinde kullanılan GC-MS cihazı	78
4.21. Tenax TA tüplerinde tutulan UOB analizlerinin gerçekleştirildiği GC- TD-FID sistemi.....	79
4.22. GC-MS cihazında elde edilen kalibrasyon eğrisi örneği	84
4.23. Ozon öncül UOB kalibrasyon standardına ait kromatogram örneği	86
4.24. GC-MS’de analizi yapılmış bir örneğe ait kromatogram	87
4.25. GC-TD-FID sisteminde elde edilen kalibrasyon eğrisi örneği	90
4.26. GC-TD-FID sisteminde analizi yapılmış bir örneğe ait kromatogram.....	91
4.27. Kalibrasyon kontrolü için analiz edilen ara standarda ait toluen derişim değerleri	94
4.28. Örneklerin ekstraksiyonunda kullanılan bazı CS ₂ ’lere ait analiz sonuçları....	95
4.29. Saha validasyon çalışmaları süresince ele alınan parametreler	96
4.30. Deney odası olarak kullanılan iklimlendirme kabini ve bağlantılı kısımları	108
4.31. Deney odasındaki iç kabin ve pasif örnekleycilerin kabin içerisindeki konumları.....	110
4.32. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme (a) giriş, (b) çıkış, (c) dış istasyonu	116
4.33. Eskişehir’de bulunan ve pasif örnekleme çalışması gerçekleştirilen petrol istasyonunun konumu ve çevresinde seçilen örnekleme noktaları	118
5.1. Teflon pasif örnekleyci BTEK tekrarlanabilirlik sonuçları (1 günlük örnekleme periyodu, n=3).....	124

5.2. Teflon pasif örnekleyiciler ile elde edilen BTEK'ler için karşılaştırmalı aktif ve pasif örnekleme sonuçları	126
5.3. Teflon pasif örnekleyici için UOB geri kazanım oranları (n=5)	128
5.4. Teflon pasif örnekleyici için gerçekleştirilen “örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılık testi” sonuçları.....	129
5.5. BTEK'ler için pasif ve aktif örnekleme sonuçları arasındaki korelasyon (Anadolu pasif örnekleyicisi).....	139-140
5.6. Anadolu pasif örnekleyicisi için belirlenen UOB geri kazanım oranları (n=6)	141
5.7. Anadolu pasif örnekleyicisi için gerçekleştirilen örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesine ait sonuçlar	142
5.8. BTEK'ler için örnekleme öncesi saklama süresinin belirlenmesi (Anadolu pasif örnekleyicisi)	143
5.9. Laboratuarda hazırlanan örnekler için örnekleme sonrası farklı saklama sürelerine ait analiz sonuçları (Anadolu pasif örnekleyicisi)	144
5.10. Dış ortam atmosferine maruz kalan örnekler için örnekleme sonrası farklı saklama sürelerine ait analiz sonuçları (Anadolu pasif örnekleyicisi)	145
5.11. Anadolu, 3M OVM 3500 ve Radiello pasif örnekleyici sonuçlarının karşılaştırılması.....	147
5.12. Temizlenmiş Anadolu pasif örnekleyicilerinden alınarak analiz edilen CS ₂ 'lere ait ortalama değerler ile şişesinden alınarak direkt analiz edilen CS ₂ değerleri	150
5.13. Seçilen bazı UOB'ler için sıcaklık ve örnekleme hızı ilişkisi	155
5.14. Seçilen bazı UOB'ler için bağıl nem ve örnekleme hızı ilişkisi.....	158
5.15. Seçilen bazı UOB'ler için rüzgar hızı ve örnekleme hızı ilişkisi	160
5.16. İklimlendirme kabini içerisinde BTEK'ler için elde edilen pasif ve aktif örnekleme sonuçlarının karşılaştırılması.....	167-168
5.17. Benzen için Pareto grafiği	173
5.18. Benzen için (a) örnekleme hızı-nem ve sıcaklık, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri	174

5.19. Toluen için Pareto grafiği	176
5.20. Toluen için (a) örnekleme hızı-nem ve sıcaklık, (b) örnekleme hızı- sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri	177
5.21. Etil benzen için Pareto grafiği	179
5.22. Etil benzen için (a) örnekleme hızı-nem ve sıcaklık, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri	180
5.23. m+p ksilen için Pareto grafiği	182
5.24. m+p ksilen için (a) örnekleme hızı-nem ve sıcaklık, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri	183
5.25. o-ksilen için Pareto grafiği.....	185
5.26. o-ksilen için (a) örnekleme hızı-nem ve sıcaklık, (b) örnekleme hızı- sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri	186
5.27. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışmasında elde edilen Anadolu pasif örnekleycisi-ticari pasif örnekleyci karşılaştırma sonuçları	190-191
5.28. Saha validasyon çalışmaları süresince benzen ve toluen derişimlerinde gözlenen aylık değışimler	207
5.29. Atmosferik UOB'lerin kış/yaz derişim oranları	208
5.30. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği noktada ölçülen UOB'lerin atmosferik profilleri.....	209
5.31. (1) Şehir merkezinde yer alan örnekleme noktası (Aytaç Cad.), (2) Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu.....	211
5.32. (a) Örnekleme noktası 1 ve (b) Örnekleme noktası 2'den elde edilen aylık ortalama UOB derişim değeri.....	212
5.33. Atmosferik BTEK derişimlerinin (a) sıcaklık ve (b) güneş ışığı şiddetine bağlı değışimleri.....	214
5.34. Benzen, toluen ve NO ₂ ile ozon arasındaki korelasyon grafikleri.....	216
5.35. Ozon derişiminin (a) sıcaklık ve (b) güneş ışığı şiddetine bağlı değışimi....	217

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. USEPA tarafından ozon oluşumunda öncül bileşenler olarak tanımlanan bazı UOB'lerin özellikleri	5-6
2.2. Solunum yoluyla maruz kalınan benzen derişim aralıklarının oluşturduğu risk seviyeleri.....	12
2.3. UOB pasif örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan sorbent türleri ve özellikleri.....	23
2.4. UOB örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan pasif ve aktif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	28-29
2.5. Çözücü ekstraksiyonu ve termal desorpsiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	36
3.1. UOB pasif örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan pasif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	42
3.2. UOB pasif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	43-45
3.3. UOB pasif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	48-49
3.4. UOB'lerin örnekleme yönteminin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları	51-53
4.1. Boş delrin pasif örnekleme yönteminin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları	63
4.2. VOC Mix 20 standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizlere ait GC-MS işletim parametreleri	80
4.3. VOC Mix 20 standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizler için düzenlenen SİM parametreleri	81
4.4. VOC Mix 20 standardı ile gerçekleştirilen GC-MS kalibrasyon parametreleri.....	82
4.5. ChemService UOB standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizlere ait GC-MS işletim parametreleri.....	83

4.6. Ozon öncül UOB analizleri için düzenlenen SİM parametreleri.....	84
4.7. Ozon öncül UOB standardı ile gerçekleştirilen GC-MS kalibrasyon parametreleri	85
4.8. GC-TD-FID sisteminde kullanılan işletim parametrelerinin değerleri.....	88
4.9. GC-TD-FID sisteminde UOB'lerin analiz edildiği kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait R ² değerleri.....	89
4.10. GC-MS dedeksiyon limit ve tekrarlanabilirlik değerleri	93
4.11. Deney odası çalışmalarına ait deney seti kombinasyonları	113
5.1. Teflon pasif örnekleyici için dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirlik değerleri.....	122-123
5.2. Temizlenmemiş ve temizlenmiş aktif karbon ile hazırlanan laboratuvar kör örneklerinin karşılaştırılması (teflon örnekleyici).....	127
5.3. Teflon pasif örnekleyici ve farklı örnekleyicilerin karşılaştırılmasına ait sonuçlar (µg/m ³)	130
5.4. Laboratuvar kör örnekleri ortalama değerleri ve eşdeğer günlük derişim değerleri (Anadolu pasif örnekleyicisi)	132
5.5. Saha kör örnekleri ortalama derişim değerleri ve örnek/kör örnek oranları (Anadolu pasif örnekleyicisi)	134
5.6. Anadolu pasif örnekleyicisi için dedeksiyon limit değerleri ve örneklere ait ortalama derişim değerleri (µg/m ³).....	135
5.7. Anadolu pasif örnekleyicisi için farklı örnekleme süresi ve örnekleyici sayısı için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri (CV, %)	137
5.8. Anadolu pasif örnekleyicisi doğruluk (yüzde bağıl hata) değerleri (n=200).....	138
5.9. Anadolu pasif örnekleyicisi ve ticari pasif örnekleyicilere ait karşılaştırmalı sonuçlar (µg/m ³) (n=20)	146
5.10. Karşılaştırma çalışmalarında kullanılan ticari pasif örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik değerleri (CV, %).....	148
5.11. Tenax ve SKC aktif karbon tüpleri ile eş zamanlı gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmalarının karşılaştırılması	149
5.12. UOB'ler için elde edilen ortalama örnekleme hızları (mL/dak.).....	152
5.13. UOB örnekleme hızları ile sıcaklık (T, °C) arasındaki ilişki	154

5.14. UOB örnekleme hızları ile bağıl nem (N, %) arasındaki ilişki.....	157
5.15. UOB örnekleme hızları ile rüzgar hızı (RH, m/sn) arasındaki ilişki.....	159
5.16. Çok değişkenli doğrusal regresyon sonucu örnekleme hızlarının sıcaklık (T), bağıl nem (N) ve rüzgar hızına (RH) bağlı olarak bulunduğu denklemler	162-163
5.17. Deney odası çalışmaları için oluşturulan deney setleri, her bir deney setine ait meteorolojik parametre değerleri ve hesaplanan örnekleme hızları	170-171
5.18. Benzen için varyans analizi tablosu	172
5.19. Toluen için varyans analizi tablosu.....	175
5.20. Etil benzen için varyans analizi tablosu	178
5.21. m+p ksilen için varyans analizi tablosu	181
5.22. o-ksilen için varyans analizi tablosu	184
5.23. Osmangazi Tüneli giriş, çıkış ve dış ortam pasif örnekleme istasyonlarına ait ortalama BTEK derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	188
5.24. Osmangazi Tüneli örnekleme istasyonlarına ait T/B oranları	189
5.25. Petrol istasyonunda eş zamanlı gerçekleştirilen pasif-aktif örnekleme çalışmaları sonucu elde edilen bağıl hata değerleri (%)	192
5.26. Petrol istasyonu ve çevresinde ölçülen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	193
5.27. Anadolu Üniversitesi Resim Bölümü iç ve dış ortam BTEK derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	196
5.28. Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen ortalama UOB derişim değerleri	199
5.29. Çalışma kapsamında ölçülen BTEK'lerin literatürde elde edilen bazı değerlerle karşılaştırılması ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	201
5.30. Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	203-206
5.31. BTEK'ler için örnekleme noktası 1/örnekleme noktası 2 oranları	213

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

Ar	: Argon
As	: Arsenik
°C	: Santigrat
Cd	: Kadmiyum
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetrekare
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
CS ₂	: Karbondisülfür
gr	: Gram
H ₂ O	: Dihidrojen monoksit
HO ₂	: Perhidroksil radikali
He	: Helyum
HP-AL/S	: Alumina Plot
L	: Litre
m ²	: Metre kare
mg	: Miligram
m ³	: Metreküp
mL	: Mililitre
Ne	: Neon
N ₂	: Azot
Ni	: Nikel
NO	: Azot monoksit
NO ₂	: Azot dioksit
NO _x	: Azot oksit
O	: Oksijen atomu
O ₂	: Oksijen
O ₃	: Ozon
OH	: Hidroksil

Pa	: Paskal
Pb	: Kurşun
sn	: Saniye
SO ₂	: Kükürt dioksit
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
W	: Watt

Kısaltmalar:

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BTEK	: Benzen, Toluen, Etil Benzen, Ksilen
CARB	: Carbonyl compounds (Karbonil bileşikleri)
CATFAC	: Controlled Atmosphere Test Facility (Kontrollü Atmosfer Test Çalışmaları)
CFC	: Kloroflorokarbon
CLR	: Calibration Loading Ring
CV	: Coefficient of Variance (Varyans Katsayısı)
DOAS	: Diferansiyel Optik Absorpsiyon Spektroskopisi
EEA	: European Environment Agency (Avrupa Çevre Ajansı)
ECD	: Electron Capture Detector (Elektron Yakalama Dedektörü)
EN	: European Standard (Avrupa Standardı)
FID	: Flame Ionization Detector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
GABIE	: Gas Adsorbent Badges for Individual Exposure (Kişisel Maruziyet İçin Gaz Adsorplayıcı Örnekleyici)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografi)
HAP	: Hazardous Air Pollutants (Zararlı Hava Kirleticiler)
HKDYY	: Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
HPLC	: High-Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
HSDB	: Hazardous Substances Data Bank (Tehlikeli Maddeler Bilgi Bankası)

IC	: Ion Chromatography (İyon Kromatografisi)
ISO/IEC	: International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission
IARC	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MS	: Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
NIOSH	: National Institute for Occupational Safety and Health (İşyeri Güvenliği ve Sağlığı Ulusal Enstitüsü)
ORSA	: Organic Vapor Sampler (Organik Uçucu Örnekleyici)
OVM	: Organic Vapour Monitor (Organik Uçucu Örnekleyici)
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PAN	: Peroksi Asetil Nitrat
PID	: Photo Ionization Detector (Foto İyonizasyon Dedektörü)
PM	: Partikül Madde
ppm	: parts per million (milyonda bir)
ppb	: parts per billion (milyarda bir)
PSL	: Priority Substances List (Öncelikli Maddeler Listesi)
SIM	: Seçilmiş İyon Monitorlama
SPME	: Solid Phase Micro Extraction (Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu)
SR	: Sampling Rate (Örnekleme Hızı)
TCD	: Thermal Conductivity Detector (Termal İletkenlik Dedektörü)
TD	: Termal Desorpsiyon
TEI/TUSAŞ	: Türk Havacılık ve Uzay Sanayi A.Ş.
TL	: Türk Lirası
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
USA	: United States of America (Amerika Birleşik Devletleri)
USEPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
UV	: Ultra Viyole
VOC	: Volatile Organic Compounds (Uçucu Organik Bileşikler)

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde kentsel hava kalitesi hakkında ön değerlendirme yapabilmek, kirliliğin kaynaklarını belirleyebilmek, temiz hava planlarını hazırlayabilmek ve ileriye dönük planlamalar yapabilmek üzere Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (HKDYY 2008) yer alan kükürt dioksit (SO_2), partikül madde (PM), karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), uçucu organik bileşikler (UOB), ozon (O_3), kurşun (Pb) başta olmak üzere arsenik (As), kadmiyum (Cd), nikel (Ni) v.b. ağır metaller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi bazı hava kirleticiler bileşenlerin ölçülmesi gerekmektedir. Bu bileşenler arasında yer alan UOB'ler, insan sağlığına olan toksik ve kanser yapıcı etkileri ve atmosferde güneş ışığı varlığında NO_x bileşikleriyle reaksiyona girerek ozon ve PAN (peroksi asetil nitrat) gibi istenmeyen bileşenlerin oluşumundaki rolleri nedeniyle tehlikeli hava kirleticiler listesinde değerlendirilmektedir (Geng ve ark. 2008; Delgado-Saborit ve ark. 2011; Ling ve ark. 2011; Zhou ve ark. 2011).

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 de, söz konusu eksikliği kapatabilmek üzere ucuz, kolay uygulanabilir ve güvenilir yöntemlerin seçilmesi ve bu yöntemlerin ülkemizde yaygın olarak kullanılabilir hale getirilmesi oldukça önemlidir. Pasif örnekleyicilerin basit, kolay taşınabilir ve ucuz 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 pasif örnekleyicileri avantajlı hale getirmektedir (De Santis ve ark. 1997; Bush ve ark. 2001; Buffoni 2002; Namiesnik ve ark. 2005; Lin ve ark. 2011).

Bu tez çalışmasında, yukarıda bahsedilen eksikliği ortadan kaldırmak amacıyla ve ayrıca referans metotla karşılaştırılabilir nitelikte ve kolay uygulanabilir örnekleyicilerin kullanılmasını sağlamak üzere, UOB'lerin

belirlenmesine yönelik pasif örnekleyici geliştirilmesi ve söz konusu örnekleyicinin doğruluk ve güvenilirliğini test etmeye yönelik olarak validasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda;

- Daha önce NO₂, SO₂ ve ozon gibi inorganik bileşiklerin örneklenmesi amacıyla Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği Araştırma Grubu tarafından geliştirilen pasif örnekleyiciler tutma ortamı, örnekleyici parçaları, analiz yöntemi v.b. açılardan yeniden modifiye edilmiş ve söz konusu örnekleyicilerin kullanılabilirliğini test etmek üzere validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
- Validasyon çalışmaları; gerçek ortam (saha) koşullarında ve laboratuvar ortamında kontrollü koşullarda (deney odası) gerçekleştirilmiştir.
- Validasyon çalışmaları süresince, pasif örnekleyicilerin performanslarını test etmek üzere gerekli prosedürleri belirlemek üzere hazırlanan Avrupa Standartları (EN 13528–1 2000; EN 13528–2 2000) dikkate alınmıştır.
- Validasyon çalışmaları sonrasında, denenen farklı pasif örnekleyici modifikasyonları arasında delrin malzemeye sahip pasif örnekleyici için standartlarda yer alan parametreler açısından (doğruluk, tekrarlanabilirlik, örnekleme öncesi ve sonrası saklama süreleri, geri kazanım, kör değerler, örnekleme hızı, meteorolojik parametrelerin etkisi v.b.) hedeflenen sonuçların sağlandığı görülmüştür.

Bu çalışmanın diğer bir amacı ise, validasyonu gerçekleştirilen UOB pasif örnekleyicisinin farklı ortamlarda kullanılabilirliğinin test edilmesidir. Bu amaca yönelik olarak, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi torna atölyesinde yeni pasif örnekleyiciler yaptırılmak suretiyle mevcut pasif örnekleyici sayısı çoğaltılmıştır. Daha sonra da, Eskişehir kent atmosferi, Bilecik-İstanbul arasında karayolu üzerinde yer alan bir tünel (giriş, çıkış ve dış noktaları), Eskişehir’de bulunan bir petrol istasyonu (istasyon ve çevresindeki farklı noktalar), Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü (atölyeler, ofisler, koridorlar, dış ortam) gibi UOB kaynağı teşkil edebilecek farklı iç ve dış ortamlarda örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

1.2. Çalışmanın Önemi

Bu tez çalışması, validasyonu gerçekleştirilen UOB pasif örnekleyicisinin ülkemizde gerçekleştirilecek geniş çaplı örnekleme çalışmalarında kullanımının yaygın hale gelmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Söz konusu pasif örnekleyicinin tarafımızca geliştirilmesi ve analiz metodunun oturtulması, gerekli validasyon çalışmalarının yapılarak örnekleyicinin farklı örnekleme çalışmalarında kullanılabilirliğinin test edilmiş olması çalışmanın özgünlüğü açısından ayrı bir öneme sahiptir. UOB'lerin örneklenmesi amacıyla yurt dışından temin edilebilecek farklı türlerde ticari pasif örnekleyici (Radiello, Perkin Elmer, 3M OVM v.b.) mevcuttur, ancak söz konusu pasif örnekleyicilerin maliyetleri oldukça yüksektir (> 50 TL/adet) ve çoğunda da analiz fiyatı dahil edilmemiştir. Bu çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyicinin analiz hariç ve dahil maliyetleri ise 25 TL/adet ve 140 TL/adet olarak belirlenmiştir. Söz konusu pasif örnekleyicinin analiz dahil maliyeti bile, bir çok ticari pasif örnekleyicinin analiz hariç maliyetinden daha düşüktür.

Türkiye'de UOB'ler için gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmalarında genel olarak ticari pasif örnekleyiciler kullanılmakta, bu da oldukça büyük maliyet getirmekte ve çok sayıda noktada örnekleme imkanını kısıtlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen ve validasyonu yapılan pasif örnekleyicinin kendi laboratuvarlarımızda hazırlanması, ikincil analizlerin yine kendi laboratuvarlarımızda yapılması ticari pasif örnekleyicilere nazaran daha düşük bir maliyetle örnekleme çalışmalarının sürekliliğinin sağlanabilmesi açısından önem taşımaktadır. Örnekleyicinin gerekli temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilir olması da uygulanan yöntemin diğer bir avantajı olarak görülmektedir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen UOB pasif örnekleyicisi için gerçekleştirilen validasyon çalışmalarının hedeflenen sonuçlara ulaşması sonrasında, söz konusu örnekleyicinin tescillenmesi adına Türk Patent Enstitüsü'ne faydalı model başvurusunda bulunulmuş ve değerlendirme süreci sonrasında Türk Patent Enstitüsü tarafından Faydalı Model Tescil Belgesi verilmesine karar verilmiştir. Pasif örnekleyicinin tescillenmesinden sonra, örnekleyici tarafımızca "Anadolu pasif örnekleyicisi" olarak isimlendirilmiştir.

2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER (UOB'LER)

2.1. UOB'lerin Tanımı ve Genel Özellikleri

Organik bileşikler, kent atmosferlerinde yaygın olarak bulunan hava kirleticilerin geniş bir bölümünü oluşturmaktadır. Genel olarak, en az bir karbon atomu ve bir veya daha fazla hidrojen, halojen (klorür, florür, bromür v.b.), oksijen, kükürt, fosfor, silikon veya azot içeren bileşiklerdir. Karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), organometalik bileşikler gibi bileşikler bu tanımın dışında kalmaktadır. Organik bileşikler, uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan organik bileşikler olmak üzere üç ana grupta incelenmektedir.

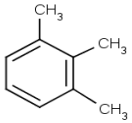
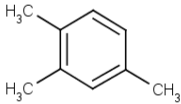
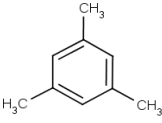
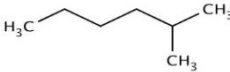
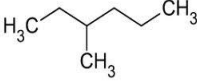
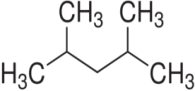
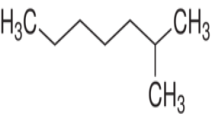
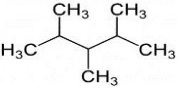
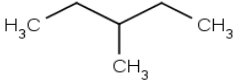
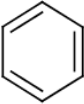
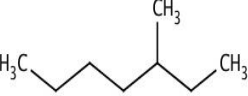
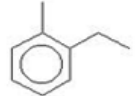
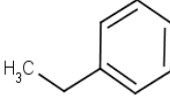
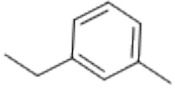
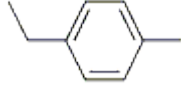
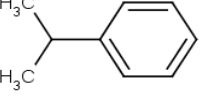
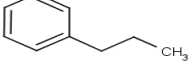
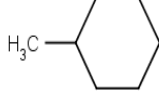
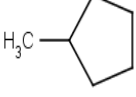
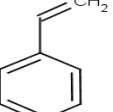
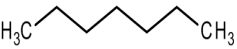
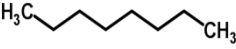
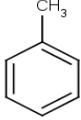
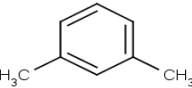
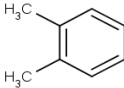
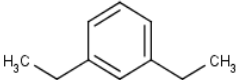
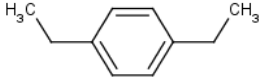
Organik bileşikler arasında yer alan *uçucu organik bileşikler (UOB'ler)*, tüm kentsel ve endüstriyel alanlarda atmosferde yer seviyesinde bulunan önemli hava kirletici bileşenlerdir. Uçucu organik bileşik sınıfına giren çok sayıda bileşik bulunmaktadır. Bileşiklerin uçucu olma özelliği, kaynama noktasının düşmesiyle ters orantılı, buhar basıncıyla doğru orantılıdır. UOB'ler, oda sıcaklığında tamamen buhar fazında olan, 25 °C'de > 10 Pa buhar basıncına sahip ve standart atmosfer basıncında kaynama noktası < 260 °C olan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Koppmann 2007). UOB'ler çoğunlukla karbon ve hidrojenden oluşan bileşiklerdir. Bazı UOB'lerde karbon atomuna klor, flor, brom ve kükürt atomlarından biri veya birkaçı bağlanabilir. Düz veya dallı zincir (alifatik), halkalı (aromatik ve siklik), halojenli veya oksijenlendirilmiş (alkoller, ketonlar, aldehitler, eterler ve esterler) bileşikler dahil olmak üzere çok sayıda yapısal formlarda bulunabilirler (Bardana ve Montanaro 1996; Baek ve ark. 1997). Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından ozon oluşumunda öncül bileşikler olarak tanımlanan ve bir kısmı bu tez çalışması kapsamında da ele alınan UOB'lerin bazı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (HSDB 2010). Şekil 2.1'de ise bu çalışma kapsamında incelenen ozon öncül UOB'lerin kimyasal yapıları yer almaktadır.

Çizelge 2.1. USEPA tarafından ozon oluşumunda öncül bileşenler olarak tanımlanan bazı UOB'lerin özellikleri (HSDB 2010)

Bileşik Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg) (25 °C'de)
1,2,3-Trimetilbenzen*	C ₉ -H ₁₂	120,19	176,12	-25,40	1,69
1,2,4- Trimetilbenzen*	C ₉ -H ₁₂	120,19	168,89	-43,77	2,10
1,3,5- Trimetilbenzen*	C ₉ -H ₁₂	120,19	164,70	-44,80	2,48
1-Penten	C ₅ -H ₁₀	70,13	29,90	-165,20	635,00
2,2,4-Trimetilpentan	C ₈ -H ₁₈	114,22	99,238	-107,45	40,60 (21 °C'de)
2,3,4-Trimetilpentan*	C ₈ -H ₁₈	114,23	113,00	-110,00	50,69 (37,7°C'de)
2,2-Dimetilbütan	C ₆ -H ₁₄	86,18	49,70	-99,90	319,00
2,3- Dimetilbütan	C ₆ -H ₁₄	86,18	57,90	-128,80	235,00
2-Metilpentan	C ₆ -H ₁₄	86,18	60,30	-153,70	400,00 (41,6 °C'de)
3- Metilpentan*	C ₆ -H ₁₄	86,175	63,271	-162,90	190,00
Benzen*	C ₆ -H ₆	78,11	80,10	5,50	94,80
cis-2-Penten	C ₅ -H ₁₀	70,13	36,90	-151,40	495,00
Sikloheksan*	C ₆ -H ₁₂	84,18	80,70	6,47	96,90
Siklopentan	C ₅ -H ₁₀	70,13	49,20	-93,90	317,80
Etilbenzen*	C ₈ -H ₁₀	106,16	136,10	-94,90	9,60
İzopentan (2-Metilbütan)	C ₅ -H ₁₂	72,149	27,80	-159,77	689,00
İzopren (2-metil-1,3-bütadien)	C ₅ -H ₈	68,12	34,00	-145,90	550,00
İzopropilbenzen*	C ₉ -H ₁₂	120,19	152,40	-96,00	4,50
m-Dietilbenzen* (1,3-Dietilbenzen)	C ₁₀ -H ₁₄	134,22	181,10	-83,90	1,20
2 metil hekzan*	C ₇ -H ₁₆	100,20	90,00	-118,00	64,70
3 metil hekzan*	C ₇ -H ₁₆	100,20	91,00	-119,00	61,50
2,4-Dimetilpentan*	C ₇ -H ₁₆	100,20	80,50	-123,00	94,50

Çizelge 2.1. (Devam) USEPA tarafından ozon oluşumunda öncül bileşenler olarak tanımlanan bazı UOB'lerin özellikleri (HSDB 2010)

Bileşik Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg) (25 °C'de)
Metilsikloheksan*	C ₇ -H ₁₄	98,19	100,90	-126,60	46,00
Metilsiklopentan*	C ₆ -H ₁₂	84,16	71,80	-142,50	138,00
m-Ksilen*	C ₈ -H ₁₀	106,16	139,07	-47,40	8,29
n-Dekan	C ₁₀ -H ₂₂	142,28	174,10	-29,70	1,43
n-Heptan*	C ₇ -H ₁₆	100,2	98,50	-90,60	46,00
n-Hekzan	C ₆ -H ₁₄	86,17	68,70	-94,30	153,00
n-Nonan*	C ₉ -H ₂₀	128,26	150,80	-53,50	4,45
n-Oktan*	C ₈ -H ₁₈	114,23	125,67	-56,76	14,10
n-Pentan	C ₅ -H ₁₂	72,15	36,10	-129,70	514,00
n-Propilbenzen*	C ₉ -H ₁₂	120,19	159,20	-99,50	3,42
n-Undekan	C ₁₁ -H ₂₄	156,31	195,90	-25,60	0,412
o-Ksilen*	C ₈ -H ₁₀	106,16	144,50	-25,20	6,61
p-Dietilbenzen* (1,4-dietilbenzen)	C ₁₀ -H ₁₄	134,22	183,70	-42,83	1,03
p-Ksilen*	C ₈ -H ₁₀	106,16	138,23	13,25	8,84
Stiren*	C ₈ -H ₈	104,15	145,00	-31,00	6,40
Toluen*	C ₇ -H ₈	92,14	110,60	-94,90	28,40
trans-2-Penten	C ₅ -H ₁₀	70,13	36,30	-140,20	506,00
2-Metil heptan*	C ₈ -H ₁₈	114,23	116,00	-108,90	40,00
3-Metil heptan*	C ₈ -H ₁₈	114,23	118,00	-121,00	37,50 (37,7°C'de)
o-Etil tolue*	C ₉ -H ₁₂	120,19	152,40	-17,00	10,34
(2-etil tolue)					
p-Etil tolue*	C ₉ -H ₁₂	120,19	162,00	-62,00	210 (44,9 °C'de)
(4-etil tolue)					

						
1,2,3 trimetil benzen	1,2,4 trimetil benzen	1,3,5 trimetil benzen	2 metil hekzan	3 metil hekzan	2,4dimetil pentan	2 metil heptan
						
2,3,4 trimetil pentan	3 metil pentan	Benzen	3 metil heptan	siklo hekzan	o-etil toluen (2-etil toluen)	etil benzen
						
m-etil toluen (3-etil toluen)	p-etil toluen (4-etil toluen)	izopropil benzen	n-propil benzen	metil siklo hekzan	metil siklo pentan	stiren
						
n-heptan	n-nonan	n-oktan	toluen	m-ksilen	p-ksilen	o-ksilen
						
1,3 dietil benzen (m-dietil benzen)			1,4 dietil benzen (p-dietil benzen)			

Şekil 2.1. Çalışma kapsamında ele alınan ozon öncül UOB'lerin kimyasal yapıları

2.2. UOB'lerin Kaynakları ve Kullanım Alanları

Son yıllarda petrokimya ve ilişkili endüstrilerdeki gelişmeler sonucu, birçok farklı türde UOB günlük hayatta oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte, UOB'lerin oluşumuna ve atmosfere verilmesine neden olan çok sayıda kaynak bulunmaktadır. Söz konusu bu kaynaklar, insan faaliyetlerine dayalı yani antropojenik kaynaklar ve doğal kaynaklar olmak üzere temel iki grup altında toplanmaktadır.

UOB'lerin en yaygın kaynakları;

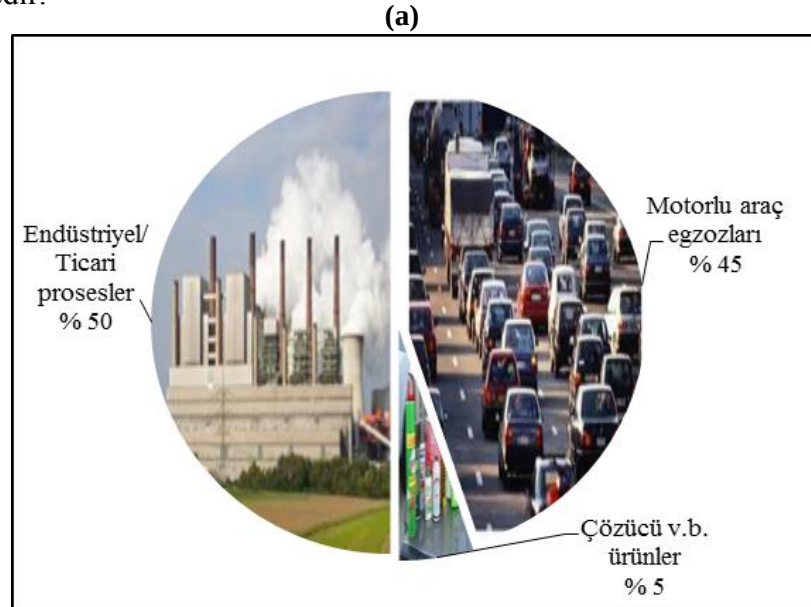
- Fosil yakıtlarla çalışan motorların egzozları,
- Petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve aktarılması,
- Çözücülerin ve benzinin buharlaşması,
- Petrol rafinasyonu,
- Katı atık düzenli depolama sahaları,
- Atık su arıtma tesislerinden yayılan emisyonlar ve buharlaşma,
- Kimyasal madde üretimi esnasında oluşan buharlaşma kayıpları,
- Evlerde kullanılan kimyasallar,
- Kuru temizleme sıvıları,
- Sigara dumanı ve
- Çam ormanları, hayvan ve bitkilerden kaynaklanan emisyonlar

şeklinde sıralandırılabilir.

Antropojenik kaynaklar: UOB'ler evsel ve endüstriyel aktiviteler sonucu ya üretilir ya da tüketilirler. Düşük sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaşma özelliğine sahip olduklarından dolayı, doldurma ve boşaltma işlemleri esnasında yüksek seviyelerde UOB'ler atmosfere yayılabilmektedir. UOB'lerin en önemli dış ortam antropojenik kaynakları; araç egzozları, benzin ve çözücülerin buharlaşması, kimyasal madde üretimi, petrol rafinasyonu, doğalgaz ve sıvılaştırılmış petrol gazından (LPG) oluşan kaçak ve sızıntılar, atık giderme sahaları ve atık su arıtma

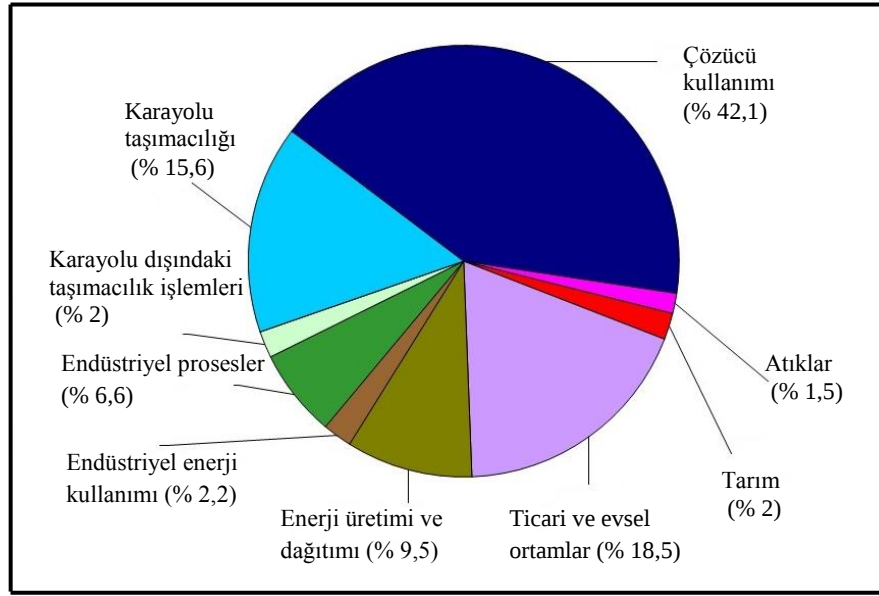
tesislerinde oluşan emisyonlardır (Lincoln ve ark. 1998; Kourtidis ve ark. 1999; Zhao ve ark. 2004; Srivastava ve ark. 2005). Taşıtlardan özellikle yakıt dolumu ve araçların çalışmaları esnasında atmosfere UOB salınımı söz konusu olmaktadır (Broderick 2002).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından yapılmış hesaplamalara göre Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) atmosfere verilen UOB'lerin % 45'i ulaşım aktivitelerinde kullanılan motorlu araç egzozlarından kaynaklanmaktadır. Geri kalan % 55'i ise çözücü üretimi ve kullanımı, endüstriyel/ticari prosesler gibi kaynaklardan atmosfere verilmektedir (Bkz. Şekil 2.2a) (<http-1>). Avrupa Çevre Ajansı'na (EEA) üye ülkelerde gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda yapılmış hesaplamalara göre ise dış ortam UOB emisyonlarına farklı antropojenik kaynakların katkı oranları (2010 yılı için) Şekil 2.2b'deki gibi belirlenmiştir. Şekil 2.2b'den görüldüğü üzere, atmosferik UOB'lerin % 50'ye yakını (% 42,1) çözücü kullanımından kaynaklanmaktadır. Çözücü kullanımından sonra en büyük katkıyı taşımacılık işlemleri ve endüstriyel/ticari/evsel prosesler sağlamaktadır (<http-2>). Söz konusu kaynakların UOB emisyonlarına katkı oranları ülkelere göre değişiklik gösterse de, en çok katkı oranına sahip kaynakların aynı olduğu (taşımacılık (egzoz emisyonları), çözücü kullanımı ve endüstriyel/ticari prosesler) görülmektedir.



Şekil 2.2. (a) USEPA tarafından ABD için; (b) EEA'ya üye ülkeler için belirlenmiş antropojenik UOB kaynakları ve emisyonlara katkı oranları (<http-1>, <http-2>)

(b)



Şekil 2.2. (Devam) (a) USEPA tarafından ABD için; (b) EEA'ya üye ülkeler için belirlenmiş antropojenik UOB kaynakları ve emisyonlara katkı oranları (http-1, http-2)

Genellikle insanlar zamanlarının büyük çoğunluğunu iç ortamlarda geçirdikleri için, iç ortam hava kalitesi de en az dış ortam hava kalitesi kadar önemlidir. Birçok UOB'e iç ortam atmosferinde de rastlanmaktadır. En önemli iç ortam UOB kaynakları bina yapı malzemeleri (boya, vernik, yapıştırıcı, inşaat malzemeleri), temizlik malzemeleri (sabun, deterjan, şampuan), ofis ürünleri ve makineleri (yazıcı, fotokopi), mobilyalar, parfüm, deodorant gibi kozmetik ürünleri olarak sıralandırılabilir (Adgate ve ark. 2004; Sexton ve ark. 2007; D'Souza ve ark. 2009). Ayrıca, dış ortam havası da iç ortam UOB'leri için önemli bir kaynak teşkil etmektedir. Bina içerisinde gözlenen UOB'lerin çeşidi ve derişimi binadan binaya değişim göstermektedir. UOB'ler hemen hemen her ortamda az veya çok miktarda bulunabilir. UOB'lerin iç ortamdaki seviyeleri, olası insan aktiviteleri kadar kaynaklarının bulunma yoğunluğuna bağlı olarak da değişebilmektedir. Yeni veya tadilat yapılmış binalarda, bina malzemelerinden kaynaklanan UOB emisyonları bir süre boyunca en yüksek seviyelerde ortama yayılır, ancak aylar sonra UOB seviyeleri düşmeye başlar. Bina malzemelerinin kimyasal veya fiziksel dekompozisyon ile (ozon, UV ışınları v.b. etkenler

yoluyla) eskimesi sonucunda söz konusu malzemelerden ortama verilen ikincil emisyonlar belirli bir süre boyunca veya bazen sürekli olarak salınabilmektedir.

Doğal kaynaklar: Atmosferdeki doğal kaynaklı UOB emisyonlarının önemli bir miktarı ağaçlardan ve yeşil bitkilerden kaynaklanmaktadır (Seinfeld ve Pandis 1998; Heinsohn ve Kabel 1999). Söz konusu bileşenler, bilim adamlarının ormanların üzerinde oluşan mavi duman tabakasının içeriği hakkında araştırmalar yapmaya başlamasıyla keşfedilmiştir. Bitkiler, güneş ışığı varlığında gerçekleştirdikleri biyolojik aktiviteler sonucunda fotosentez ürünlerinin yanı sıra önemli miktarlarda UOB'ler de atmosfere verirler. Bitki örtüsü tarafından salınan biyojenik kökenli UOB'ler *biyojenik UOB'ler* olarak adlandırılır ve bu bileşenler isopren, terpenler, alkanlar, alkenler, karboniller, alkoller, esterler, eterler ve asitleri içermektedir. Biyojenik UOB'ler içerisinde atmosfere verilen en yaygın türler ise isopren ve monoterpenlerdir (Seinfeld ve Pandis 1998; Kesselmeier ve Staudt 1999; Calfapietra ve ark. 2008). Özellikle isopren birçok antropojenik UOB'den daha reaktiftir ve atmosferde çeşitli oksidantların oluşumunda önemli rol oynamaktadır.

2.3. UOB'lerin İnsan Sağlığı ve Ekosistemler Üzerindeki Etkileri

2.3.1. İnsan sağlığı üzerindeki etkiler

UOB'lerin insan sağlığı üzerinde çeşitli etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bileşiğin türüne, derişimine ve maruziyet süresine bağlı olarak etki dereceleri de değişiklik göstermektedir. Bazı bileşenler hem toksik hem kanserojenik özelliğe sahiptir. USEPA tarafından birçoğu UOB olan 185 bileşen, zararlı hava kirletici (HAP) olarak tanımlanmıştır. Kanada Çevre Koruma Ajansı'nın Çevre ve Sağlık Bakanlığı tarafından oluşturulmasını istediği Öncelikli Maddeler Listesinde (PSL) de birçoğu UOB olan 25 toksik bileşik yer almaktadır.

UOB'lere maruziyet, akut (kısa süreli) ve kronik (uzun süreli) sağlık etkileri oluşturmaktadır. UOB'ler genel olarak baş ağrısı, göz ve mukozalarda tahriş, bitkinlik ve astım semptomlarını içeren ve "hasta bina sendromu" olarak

tanımlanan rahatsızlıklara yol açmaktadır (Guo ve ark. 2003; Hinwood ve ark. 2007).

UOB'ler arasında, taşıdıkları sağlık riskleri nedeniyle en fazla dikkat çekenler; benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stirendir. Benzen ve toluen sağlık etkileri açısından daha da ön plana çıkmaktadır. Solunum yoluyla vücuda alınan benzen, akciğerler tarafından kolayca absorbe edilir. Bu bileşenin en önemli sağlık etkisi ise kansere sebep olmasıdır. Bu nedenle de, insanlar üzerinde kanser etkisine sahip bileşenlerin yer aldığı ve USEPA tarafından "A" risk grubu olarak nitelendirilen bileşen grubu içerisinde yer almaktadır. Farklı aralıklarda maruz kalınan benzen derişimlerinin yarattığı kanser riski seviyeleri Çizelge 2.2'de yer almaktadır (http-3). Ayrıca, USEPA tarafından bir insanın ömrü boyunca solunum yoluyla $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 (http-3).

Çizelge 2.2. Solunum yoluyla maruz kalınan benzen derişim aralıklarının oluşturduğu risk seviyeleri (http-3)

Benzen Derişimi Aralığı ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Risk Seviyesi
13,0 - 45,0	E-4 (10.000 kişide bir)
1,3 - 4,5	E-5 (100.000 kişide bir)
0,13 - 0,45	E-6 (1.000.000 kişide bir)

Toluen ise, kanser riski taşımayan bileşenlerin oluşturduğu "D" risk grubu içerisinde yer alan bir UOB'dir. Toluenin en önemli sağlık etkisi, merkezi sinir sistemi üzerindeki akut ve kronik etkileridir. Kanada İşçi Sağlığı ve Güvenliği Merkezi tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda (http-4), 50 ppm seviyesinde toluene maruz kalındığında vücutta hafif bir uyuşukluk ve baş ağrısı meydana geldiği belirlenmiştir. 50-100 ppm derişim aralığındaki maruziyetlerde burun, boğaz ve solunum yollarında tahrişlerin olduğu ortaya çıkmıştır. 100 ppm seviyelerinde yorgunluk, bitkinlik, baş dönmesi; 200 ppm üzerindeki seviyelerde

sarhoşluk hali, hissizlik ve kusma; 500 ppm üzerindeki maruziyetlerde ise sersemlik hali ve hareketlerde koordinasyon bozukluğu olduğu görülmüştür. Çok daha yüksek derişim seviyeleri ise (> 1000 ppm) bilinç kaybı ve ölümle sonuçlanabilmektedir. Ayrıca, toluenin büyüme bozuklukları ve doğum anormalliklerine de sebep olduğu bilinmektedir.

Etil benzen de kanser riski açısından “D” grubunda yer almaktadır. Sağlık etkileri solunum yolu etkileri (boğaz tahriş v.b.), göz tahriş, nörolojik etkiler (baş dönmesi v.b.) şeklinde ve daha çok akut olarak görülmektedir (http-5).

Ksilenler kanser riski açısından “D” grubunda yer almaktadır. Tüm ksilen izomerleri aynı sağlık etkilerine sahiptir. Akut olarak bu bileşenlere maruz kalınması sonucunda burun ve boğaz tahriş, mide bulantısı ve kusma gibi mide ve bağırsak rahatsızlıkları, göz tahriş ve nörolojik etkiler görülmektedir. Akut olarak deri yoluyla temas edildiğinde, cilt tahriş ve ciltte kuruluk etkileri ortaya çıkmaktadır. Kronik olarak ksilenlere maruz kalındığında ise, baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, konsantrasyon ve koordinasyon bozukluğu gibi nörolojik etkiler görülmektedir (http-6).

Sağlık etkisi açısından dikkat çeken UOB’lerden birisi de stirendir. Bu bileşene akut olarak maruz kalınması durumunda ksilenlerde olduğu gibi solunum yolu rahatsızlıkları, göz tahriş, mide ve bağırsak rahatsızlıkları gibi etkiler ortaya çıkmaktadır. USEPA tarafından stiren için belirlenmiş bir kanser riski grubu bulunmamaktadır, ancak bu bileşen, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı’nın (IARC) kanser riski muhtemel bileşenler olarak nitelendirdiği 2B grubu içerisinde yer almaktadır (http-7).

Benzen ve stiren dışında kanser yapıcı etkiye sahip başka UOB’ler de bulunmaktadır. 1,3-bütadien, formaldehit, diklorometan, 1,4-diklorobenzen, 1,1-dikloroetan, 1,2-dikloroetan, asetaldehit, vinilklörür, naftalen, 1,2-dikloropropan, karbontetraklorür, trikloroetilen, kloroform ve trihalometanlar söz konusu bileşenler arasında yer almaktadır.

2.3.2. Ekosistemler ve diğer canlılar üzerindeki etkiler

Birçok kaynaktan atmosfere verilen UOB'ler, insan sağlığı üzerindeki etkilerinin yanı sıra diğer canlıların yaşamı ve atmosferin doğal bileşimi üzerinde de doğrudan veya dolaylı olarak olumsuz etkilere sahiptir (Cape ve ark. 2003; Pinto ve ark. 2010). UOB'lerin hayvanlar üzerindeki etkileri, insanlar üzerinde görülen etkilerle benzerlik göstermektedir. Bu bileşenlerin ekosistemler üzerindeki en çok bilinen etkileri ise sucul ekosistemler üzerindedir. Atmosferdeki UOB'lerin yüzey sularında çökmesiyle oluşan birikim, sucul ortamlarda yaşayan canlılarda üreme azalmasına, erken ve gelişmemiş bebek doğumlarına ve gelişme bozukluklarına neden olmaktadır. UOB'lerin bitkiler üzerindeki etkileri ise, başta ozon olmak üzere fotokimyasal oksidantların oluşumundaki rollerine bağlı olarak daha çok dolaylı etkiler şeklinde ortaya çıkmaktadır.

2.3.2.1. Troposferik ozon oluşumu

UOB'lerin azot oksitler (NO_x) ile fotokimyasal olarak tepkimeye girmesi sonucu, başta ozon olmak üzere bazı aldehitler ve peroksiasetil nitratlar (PAN) gibi birincil fotokimyasal yükseltgen bileşikler oluşmaktadır (Ad-Hoc 1999). Ozon oluşum reaksiyonlarında UOB'ler yakıt olarak rol oynamakta, NO_x 'ler ise tam olarak tüketilmedikleri için katalizör olarak görev yapmaktadır. Ozon oluşum fotokimyası özet bir şekilde 2.1–2.5 nolu tepkimeler ile gerçekleşmektedir (Ad-Hoc 1999).

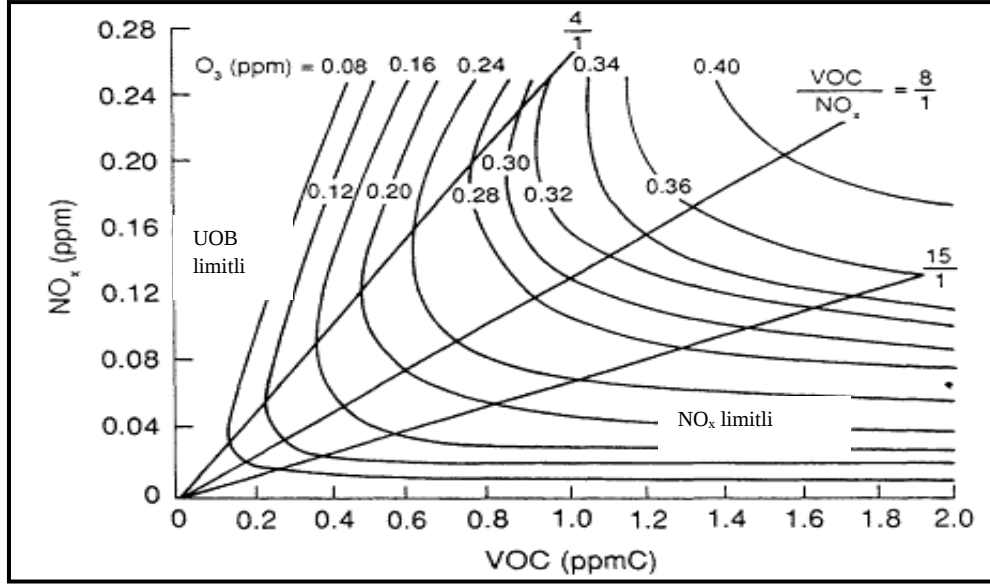


(Net ozon oluşum tepkimesi)

Tepkimelerde $h\nu$, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli ve güneş ışığı tarafından sağlanan uygun dalga boyundaki fotonun enerjisidir. UOB'ler ve

karbonil bileşikleri (CARB), oksidasyon aşamalarında rol oynamaktadır. OH ve HO₂, ozon oluşum tepkimelerinde önemli role sahip kısa ömürlü radikallerdir. Ozon da tersinir olarak OH oluşumu açısından az miktarda istenen bir bileşendir. OH radikali ozon oluşumundaki anahtar bileşen olup UOB-OH etkileşimi, zincir tepkime mekanizmasını başlatır. NO_x ve UOB'ler arasında OH için bir rekabet oluşur. Yüksek UOB/NO_x oranı durumunda OH UOB'ler ile, düşük UOB/NO_x oranı durumunda ise NO_x'ler ile tepkimeye girer.

Ozon, NO_x ve UOB arasındaki tepkimeler karmaşık ve lineer olmayan fotokimyasal tepkimelerdir. UOB ve NO_x bileşenlerinin atmosferik derişimlerinin oranı, ozon oluşumunun anlaşılması ve ozon kontrolüne yönelik gerçekleştirilecek çalışmalar açısından önemlidir. Özellikle şehir atmosferinde ortama verilen yüksek NO derişimleri ozonu kullanarak NO₂ oluşumunu sağlamaktadır. Bu bir ozon tüketim prosesidir. Yüksek NO₂ derişimleri nitrik asit ve benzeri ürünleri oluşturup UOB'lerin oksitlenme prosesini değiştirerek net ozon oluşumunu engellemektedir. Bu reaksiyonlardan dolayı düşük UOB/NO_x oranlarında NO_x miktarındaki azalma ozon artışına neden olmaktadır. Bu durum, UOB limitli (VOC limited) rejim olarak ifade edilir. Bu yüzden yerel ozon kirliliğindeki pik değerleri azaltmada UOB'lerin emisyon kontrolü daha etkilidir. Kentsel bölgelerden uzak noktalara taşınan hava kütleğinde UOB/NO_x oranı fotokimyasal reaksiyonlara, meteorolojik proseslere ve yeni emisyonların oluşumuna bağlı olarak değişmektedir. NO_x derişimlerinin azalması UOB'lerden daha hızlıdır ve bu durum UOB/NO_x oranının artmasına neden olmaktadır. Arka plan istasyonlarda yüksek UOB/NO_x oranlarında gerçekleşen reaksiyonlar NO_x'lerin limitli duruma gelmesine (NO_x limited) neden olur ve NO_x azalmaları böyle durumlarda ozon derişimlerinin azalmasında daha etkilidir. Şekil 2.3'de de görüldüğü üzere, böylesi bir rejimde UOB miktarındaki bir artışın ozon seviyelerine etkisi çok düşükken, NO_x seviyelerindeki bir artış ozon seviyelerinde de önemli artışa neden olacaktır. UOB limitli rejimlerde de bu durumun tersi geçerlidir (Finlayson-Pitts ve Pitts Jr. 1993).



Şekil 2.3. UOB/NO_x oranının ozon seviyesine etkisi (Finlayson-Pitts ve Pitts Jr. 1993)

Karbon monoksit (CO) bileşiği de ozon oluşumuna neden olan fotokimyasal tepkime döngüsünde yer alan önemli bir bileşiktir ve yer aldığı tepkimeler (2.6-2.11) aşağıda verilmiştir (Hewitt ve Jackson 2003):



Tepkimelerde yer alan *M*, yüksek enerjili O atomundan dolayı açığa çıkan fazla enerjiyi uzaklaştıran başka bir molekül (genellikle N₂ ya da O₂) ya da bu tepkimenin oluşmasına olanak sağlayan bir aerosol yüzeyidir.

Tüm ozon oluşum tepkimeleri incelendiğinde, güneş enerjisinin etkisiyle gerçekleşen fotolitik tepkimelerin ozon oluşumunda oldukça önemli olduğu görülmektedir.

2.4. UOB'lerin Örnekleme Yöntemleri

Örnekleme, bilinen hacimdeki hava içerisinde bulunan kirletici bileşen ya da bileşenlerin uygun bir ortamda tutulmasıdır. Örneklenen hava hacmi içindeki kirletici bileşen miktarı, kütleli derişim (mg/m^3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) veya hacimsel derişim (ppm, ppb) cinsinden ifade edilir.

Doğru ve güvenilir bir örnekleme işlemi gerçekleştirebilmek için aşağıda belirtilen hususlar önem taşımaktadır:

- Örneklenecek bileşen türleri,
- Örnekleme gerçeleştirileceğı ortam (iç ortam, dış ortam, iş yeri ortamı, kişisel örnekleme),
- Örnekleme noktası sayısı,
- Örneklenecek bileşenler için kaynak teşkil edebilecek faktörler,
- Örnekleme süresi,
- Örnekleme gerçeleştirildiğı (meteorolojik, fiziksel v.b.)
- Kullanılacak örnekleme ve analiz yöntemleri,
- Örnekleme ve analiz yöntemlerinin kalite kontrolü ve güvenilirliğı.

Atmosferde bulunan kirletici bileşenler, aralarında gerçeleşen kimyasal reaksiyonlar ve atmosferik koşullardan etkilenmektedir. Bu durum, kirletici bileşenlerin hangi bölgelerde daha yoğun ve kirliliğe sebep olduklarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu noktada, mümkün olduğı kadar sık periyotlarda ve çok sayıda noktada hava kalitesi örnekleme çalışmalarının yapılması oldukça önem kazanmaktadır.

Atmosferdeki UOB'lerin örnekleme gerçeleştirilmesinde kullanılan farklı örnekleme yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler pasif örnekleme, aktif örnekleme, on-line otomatik analizörler, kimyasal absorplama ve diferansiyel optik absorpsiyon spektroskopisi (DOAS) olarak sıralandırılabilir. Uygulanacak örnekleme yönteminin seçilmesi gerçeleştirilecek çalışmanın amacı, örneklenecek UOB türleri, mevcut ekonomik koşullar, insan gücü v.b. faktörlere bağılıdır. En yaygın kullanılan UOB örnekleme yöntemleri ise pasif ve aktif örnekleme yöntemleridir.

Bu bölümde, söz konusu örnekleme yöntemlerine ait detaylı açıklamalar yer almaktadır.

2.4.1. Pasif örnekleme

UOB'lerin örneklenmesinde kullanılan en yaygın örnekleme yöntemlerinden biri pasif örneklemedir. Pasif örnekleme yöntemi, (1) iç ortam, (2) dış ortam, (3) iş yeri ortamı ve (4) kişisel örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pasif örnekleycilerin diğer örnekleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında bazı avantaj ve dezavantajları söz konusudur. Başlıca avantajları; boyutunun küçük ve kullanımının kolay olması, ucuz olması, işletiminin kolay olması, herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmaması, yoğun insan gücü gerektirmemesi, zaman ağırlıklı derişimlerin elde edilmesi (hava hacminin önemi yoktur), uzun süreli ve çok sayıda farklı noktalarda eş zamanlı örnekleme çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi şeklinde belirtilebilir. Anlık derişim değışimlerinin belirlenmesinde düşük hassasiyetli olması, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında ön zenginleştirme işleminin daha az efektif olması, otomasyon için uygun olmaması, dış ortam sıcaklık ve rüzgar hareketlerine performans bağımlılığının yüksek olması v.b. faktörler de pasif örnekleycilerin dezavantajları olarak söylenebilir.

Pasif örnekleyciler, atmosferden gaz örneklerini herhangi bir aktif hava hareketine gereksinim olmadan, moleküler difüzyon kontrolündeki bir hızda toplayabilme özelliğine sahip ekipmanlardır. Böylelikle herhangi bir elektrik gücü veya pompa gereksinimi duyulmaksızın atmosferdeki kirletici gazlar, moleküler difüzyon yoluyla belli bir hızda örnekleycinin kapalı ucunda yer alan sorbent üzerinde tutulmaktadır.

Pasif örnekleme yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.4'de yer almaktadır. Moleküler difüzyona dayalı olarak gerçekleşen pasif örnekleme yöntemi, I. Fick Yasasıyla ifade edilmektedir. Buna göre, L difüzyon yoluyla t süresinde toplanan bileşen miktarının (Q) diferansiyel olarak zamana bağlı değışimi 2.12 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{D \times A}{L} \times (C_0 - C_a) \quad (2.12)$$

Eşitlikte;

Q : adsorplanan bileşen miktarı (μg),

t : örnekleme süresi (sn),

A : difüzyon yolunun kesit alanı (cm²),

D : kirletici bileşenin difüzyon katsayısı (cm²/sn),

L : difüzyon yolunun toplam uzunluğu (cm),

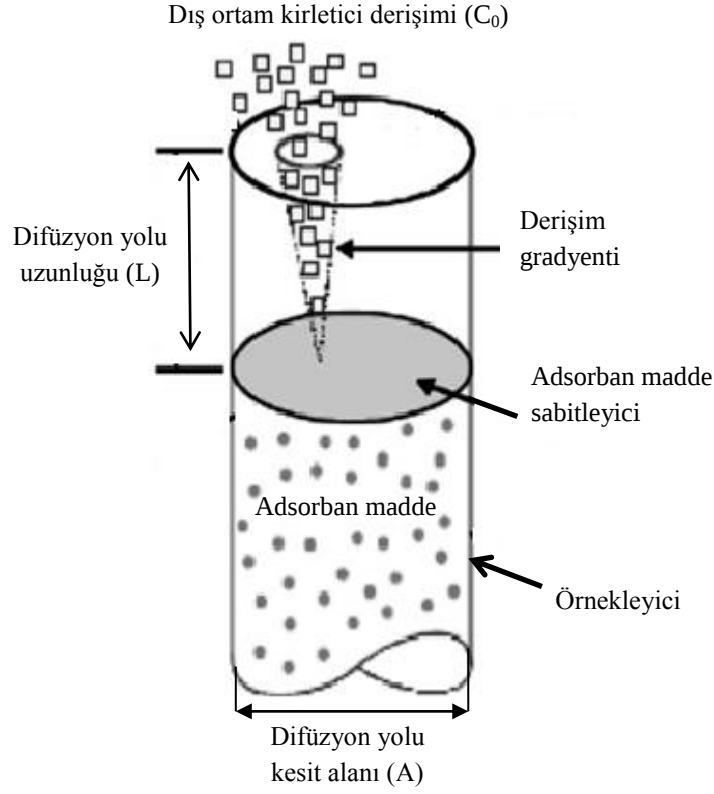
C₀ : örneklenen ortamdaki kirletici bileşen derişimi (μg/m³) ve

C_a : adsorban madde üzerindeki bileşen derişimidir (μg/m³).

Adsorban madde üzerindeki bileşen derişiminin başlangıçta sıfır olduğu (C_a=0) kabul edilerek 2.12 nolu diferansiyel denklem çözüldüğünde, 2.13 nolu eşitlik elde edilmektedir (Gorecki ve Namiesnik 2002):

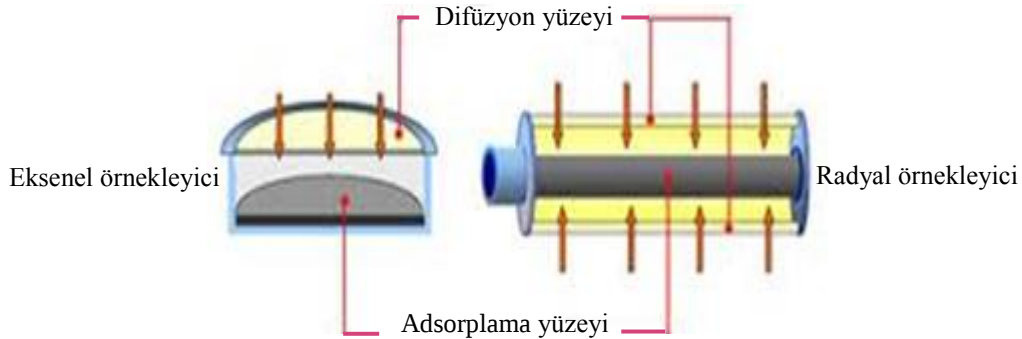
$$C_0 = Q \times \frac{L}{D \times A \times t} \quad (2.13)$$

Difüzyon yolu uzunluğu, örnekleyci kesit alanı ve difüzyon katsayısı bir örnekleme sistemi için sabittir ve (DxA)/L oranı örnekleme hızı (SR) olarak ifade edilmektedir.



Şekil 2.4. Pasif örnekleme yönteminin şematik gösterimi (Kumar ve Viden 2007)

Difüzyon prosesinin yön ve doğrultusuna bağlı olarak aksel (axial) ve radyal (radial) olmak üzere 2 farklı pasif örnekleyci türü mevcuttur (Woolfenden 2010). Aksel pasif örnekleycilerde gaz moleküllerinin difüzyonu, örnekleyci tabanında bulunan tutma ortamına doğru tek yön ve doğrultuda gerçekleşmektedir. Radyal pasif örnekleycilerde ise, difüzyon prosesi örnekleyci uzunluğu boyunca ve tüm örnekleyci yüzeyinden gerçekleşmektedir (Bkz. Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Aksel ve radyal pasif örnekleyci diyagramları (http-8)

Ayrıca, pasif örnekleyiciler örnekleyici geometrisi esas alınarak *badge* ve *tüp* olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. L/A (difüzyon yolu uzunluğu/örnekleyici kesit alanı) oranı 1’den büyük olduğu durumda tüp, bu oran 1’den küçük olduğu durumda ise badge tip örnekleyici olarak adlandırılmaktadır. Tüp şeklindeki pasif örnekleyicilerin örnekleme hızları, badge örnekleyici örnekleme hızlarının 1/100’i kadardır (Oury ve ark. 2006).

Günümüzde UOB’lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilmiş ve piyasada mevcut farklı ticari pasif örnekleyiciler bulunmaktadır. Şekil 2.6’da, farklı tipteki UOB pasif örnekleyicileri için örnekler gösterilmektedir. Bu örnekleyicilerden 3M OVM 3500 (3M, Neuss, Germany), ORSA 5 (Drägerwerk AG, Lübeck, Germany), SKC-Ultra (SKC Inc., Eighty Four, USA), GABIE (Tecora, Rue la Fontaine, France) ve Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, USA) gibi örnekleyiciler eksenel özellik gösterirken, Radiello pasif örnekleyicisi (Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS (Padova, Italy)) ise radyal özelliğe sahiptir. Eksenel örnekleyicilerden 3M OVM ve SKC badge tip, ORSA ve Perkin Elmer ise tüp şeklinde pasif örnekleyici özelliği göstermektedir. Tek radyal pasif örnekleyici olan Radiello ise tüp şeklinde bir örnekleyicidir.



Şekil 2.6. Günümüzde UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan farklı pasif örnekleyici türleri

Şekil 2.6’da örnekleri gösterilen UOB pasif örnekleyicilerinin boyut ve geometrileri dışında, tutma ortamı olarak içerdikleri sorbentler de farklılık göstermektedir. UOB pasif örnekleyicilerinde tutma ortamı olarak kullanılan çok sayıda sorbent türü bulunmaktadır. Çizelge 2.3’de, UOB pasif örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan sorbentler ve özellikleri verilmiştir (Kumar ve Viden 2007; Ras ve ark. 2009; Krol ve ark. 2010). UOB pasif örnekleme çalışmalarında sorbent seçimi, örneklenecek bileşenin uçuculuğu (buhar basıncı), sorbentin hedef bileşiği adsorplama ve desorplama kapasitesine bağlıdır. Uygun sorbent seçiminde kritik olan noktalar şu şekilde sıralandırılabilir (Kumar ve Viden 2007): (i) kullanılacak olan sorbent hedef bileşenlere yönelik olmalıdır, (ii) sorbent üzerinde tutulan hedef bileşenler için kapasite aşımı (breakthrough) problemi olmamalıdır, farklı sorbentlerin birlikte kullanılması kapasite aşımı probleminin önlenmesinde önemli bir çözümdür, (iii) bazı sorbentler bozunma özelliği gösterebilir ve bu durum da adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, (iv) örnekleme öncesi ve sonrasında sorbent kontaminasyonu olmamalıdır (sorbentin saklama süresince kararlılığı), (v) sorbentin nem tutması önlenmelidir, bu durum kromatografik analizlerde olumsuz etkiler yaratabilir, (vi) analiz öncesinde ekstraksiyon işlemi sırasında sorbent, üzerinde tutulan bileşenleri etkin bir şekilde desorbe edebilmelidir, (vii) kullanılacak sorbent türü, hem örnekleme hem de analiz yöntemini belirlemektedir. Özellikle kullanılacak sorbentin yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri adsorplama kapasitesini doğrudan etkilediğinden dolayı, yüzey alanı büyük ve mikrogözenek hacmi küçük olan sorbentler daha çok tercih edilmektedir.

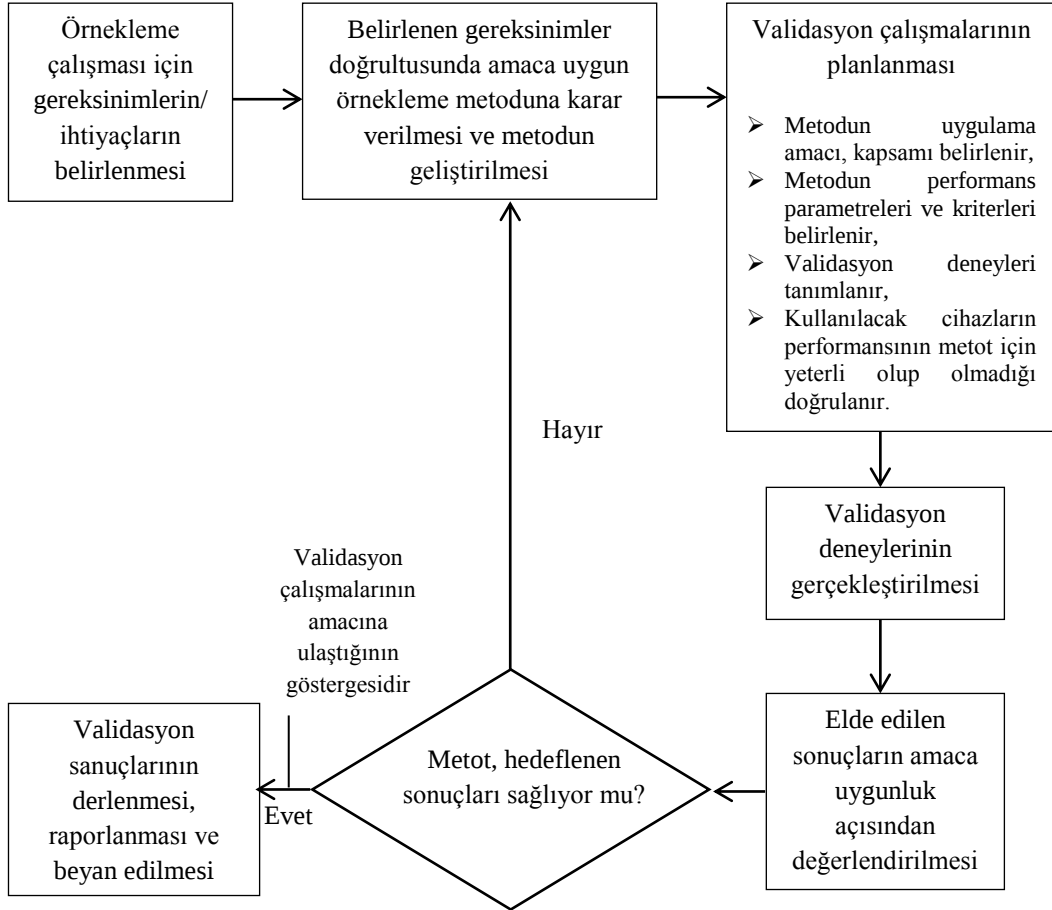
Çizelge 2.3. UOB pasif örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan sorbent türleri ve özellikleri (Kumar ve Viden 2007; Ras ve ark. 2009; Krol ve ark. 2010)

Sorbent türü	Yüzey alanı (m ² /g)	Sorbent içeriği	Sorbentin dayanıklılık gösterdiği maksimum sıcaklık (°C)	Sorbentin adsorplayabildiği UOB aralığı
Gözenekli organik polimerler				
Tenax TA	35	Poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit) + % 23grafitize karbon	350	n-C6 – n-C26
Tenax GC	19-30		350	n-C6 – n-C14
Tenax GR	35		350	n-C7 – n-C30
Chromosorb 106	700-800	Polistiren	225-250	n-C5 – n-C12
Grafit siyah karbon				
Carbotrap	100	Grafitize siyah karbon (Yüzey alanı grafitizasyon derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir)	>400	n-C5/6 – n-C14
Carbotrap C	12		>400	n-C8 – n-C20
Carbopack C	12		>400	n-C1 – n-C10
Carbopack X	240		>400	n-C3/4 – n-C6/7
Carbograph 5	560		>400	n-C3/4 – n-C8
Karbon moleküler elek				
Carboxen 1000	> 1200	Polivinilklorür v.b. organik polimerlerin pirolizi sonucu oluşur	>400	n-C2 – n-C3
Carbosieve G	910		225	Etan – n-C5
Carbosieve S III	800		>400	Etan – n-C5
Aktif karbon	>1000	Bitkisel karbonun düşük sıcaklıkta oksidasyonu ile oluşur	400	Alifatik ve aromatik UOB’ler

2.4.1.1. Pasif örnekleyici validasyonu ve performans özellikleri

Pasif örnekleyicilerin örnekleme çalışmalarında kullanılabilmesi için, bir takım performans özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özellikler bilindiği takdirde, örnekleyicinin amaçlanan örnekleme işlemi için uygun olup olmadığına karar verilebilir. Bir pasif örnekleyicinin hedeflenen bileşen/bileşenlerin örneklenmesinde kullanılabilirliğinin onaylanması için önceden validasyon

çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Validasyon, bir metodun veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı sonuçlarla kanıtlanmasıdır (ISO/IEC 17025 2005). Bir validasyon çalışması sürecinde yer alması gereken aşamalar Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bir validasyon çalışması sürecinde yer alan aşamalar

Şekil 2.7’den de görüldüğü üzere, validasyon çalışmaları sürecinde metodun performansını belirlemek için birtakım deneyler gerçekleştirilir. Söz konusu deneyler sırasında ele alınacak validasyon parametreleri metodun uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenmelidir. Bir pasif örnekleme metodu validasyonu esnasında ele alınması gereken temel performans parametreleri aşağıda yer almaktadır:

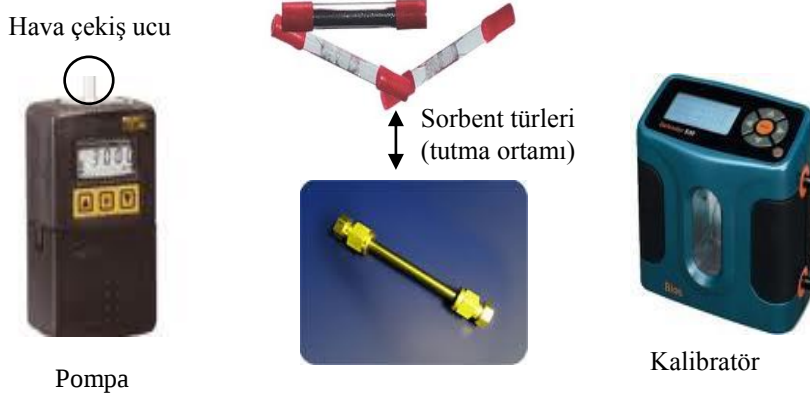
- Kör (blank) değeri,
- Desorpsiyon (ekstraksiyon) verimliliği,
- Tekrarlanabilirlik,
- Doğruluk (standart metotlarla uyum),
- Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresi,
- Örnekleme hızı,
- Derişim seviyesi ve örnekleme süresi etkisi,
- Meteorolojik parametrelerin (sıcaklık, nem, rüzgar hızı, ışık şiddeti v.b.) etkisi.

Validasyon çalışmaları sonrasında söz konusu parametreler için elde edilen sonuçlar ilgili standartlarda yer alan değerler ile karşılaştırılarak, örnekleyicinin amaçlanan örnekleme çalışması için uygun olup olmadığına karar verilir. Bu husus, örnekleme öncesi belirlenmesi gereken en önemli hususlardan biridir.

2.4.2. Aktif örnekleme

Aktif örnekleme sisteminin ana bileşenlerini; örnekleme probu veya girişi, pompa, tutma ortamı ve akış kontrol ve/veya akış ölçüm ekipmanı oluşturur (Bkz. Şekil 2.8). Örnekleme sistemini oluşturan bileşenler, örneklenmesi amaçlanan maddelerin herhangi bir fiziksel ya da kimyasal değişime uğramasını engelleyecek nitelikte materyaller kullanılarak tasarlanmış olmalıdır. Örnekleme esnasında belirli miktarda sorbent, cam veya paslanmaz çelik tüplere doldurulur. Belli hacimdeki hava bu tüplerden geçirilerek örnekleme işlemi gerçekleştirilir ve hedef kirleticilerin sorbent üzerinde tutunması sağlanır. Kirletici bileşenlerin derişimlerinin belirlenebilmesi için, toplanan örnekler analiz edilir. Kullanılacak pompanın örnekleme öncesi, belirlenen örnekleme hızına göre kalibre edilmesi gerekmektedir. Derişim değerlerinin hesaplanabilmesi için, örneklenen hava hacminin kesin olarak bilinmesi gerekmektedir. Pompa çekiş hızı (mL/dakika veya L/dakika) ile örnekleme süresi çarpılarak istenen süre içinde örneklenen hava hacmi hesaplanır. Aktif örnekleme yönteminde örnekleme hızı ve süresi en önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin belirlenmesinde, kullanılan sorbent

türü ve miktarı, kirletici bileşenin ortamdaki derişimi v.b. faktörler dikkate alınır. Yüksek hacimde hava örneklerinin örneklenmesine imkan sağlamasının yanı sıra, aktif örneklemenin en önemli avantajlarından birisi de birden fazla adsorbanın seri halde kullanılmasına bağılı olarak örnekleme veriminin artmasının sağlanmasıdır (Kumar ve Viden 2007).



Şekil 2.8. Aktif örnekleme düzeneği kısımları

UOB aktif örnekleme çalışmalarında sorbent tüpleri, kanister ve örnekleme torbaları (Tedlar bag) gibi farklı toplama ortamları kullanılmaktadır.

Sorbent tüpleri: UOB aktif örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan tutma ortamlarından biri sorbent tüpleridir. Örnekleme için en uygun sorbent/sorbentlerin seçiminde Bölüm 2.4.1’de belirtilen kriterler dikkate alınmalıdır. Kullanılan sorbent üzerinde toplanan bileşen miktarı; ortam koşulları (sıcaklık, nem, rüzgar hızı, derişim v.b.), sorbent miktarı ve uzunluğu, örnekleme hızı v.b. parametrelere bağılıdır (Kumar ve Viden 2007). Bu tip örnekleme yöntemlerinde en önemli husus; kullanılan sorbentte kapasite aşımı (breakthrough) veya geri difüzyon (back diffusion) sorunlarıyla karşılaşmamak için doğru örnekleme süresi ve debisinin belirlenmesi ve ayrıca analiz süresince uygun ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilerek yüksek geri kazanımların sağlanabilmesidir. UOB aktif örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan sorbentler pasif örnekleme çalışmalarına benzer olarak; Tenax (TA, GR), Chromosorb 106 gibi gözenekli polimerler, kömür, petrol, hindistan cevizi ve

odun bazlı aktif karbon ve Carbotrap (B, C), Carbopack (B, C, X), Carbosieve S III, Carboxen (1000, 1001), Carbograph (1, 5) gibi karbon içerikli sorbentlerdir (Kumar ve Viden 2007). Aktif örnekleme çalışmalarında, örnekleme tüpü içerisine sadece bir sorbent türü yerleştirilerek örnekleme çalışması gerçekleştirmenin yanı sıra, daha geniş karbon aralığına sahip UOB'lerin örneklenmesine imkan sağlamak, kapasite aşımı (breakthrough) problemlerini minimize etmek ve örnekleme verimini artırmak amacıyla, birden fazla sorbent türü aynı anda tüp içerisine yerleştirilerek sorbent yatakları oluşturulabilir.

Kanister ve plastik örnekleme torbaları (Tedlar bag): Atmosferde eser miktarlarda bulunan organik bileşiklerin ölçümünde, tüm havanın belli hacimlerdeki konteynerlerde toplanarak örneklenmesi yöntemi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında en çok kullanılan konteynerler paslanmaz çelik kanister ve esnek plastik örnekleme torbalarıdır.

Kanister ile gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında, örneklenecek hava daha önceden temizlenmiş vakumlu silindir metal ekipman içerisinde toplanmaktadır. Söz konusu ekipmanların başlangıç maliyetleri plastik örnekleme torbaları ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Anlık örnekleme ve zaman ağırlıklı örnekleme olmak üzere iki şekilde örnekleme yapılabilir. Örnekler pompa ile basınçlandırılarak (aktif) veya atmosfer basıncının altında (pasif) olmak üzere farklı koşullarda toplanabilmektedir (Ras ve ark. 2009).

Plastik torbalar (Ör: Tedlar bag) ise ucuz ve kullanımlarının kolay olmasının yanı sıra geniş hacim aralığına (500 mL-100 L) sahiptir. Örnekleme torbalarıyla iki farklı şekilde örnekleme gerçekleştirilebilir. İlkinde, pompa yoluyla teflon boru bağlantısıyla örnekleme torbasına havanın gönderilmesi sağlanır. İkinci yöntemde ise, örnekleme torbası, torbanın içini negatif basınçla doldurmak amacıyla pompayla tamamen boşaltılmış şırınga şeklindeki bir tüp içerisine yerleştirilmektedir. Tüp pistonu çekilerek örnek alınırken, pistonun itilmesiyle hava sistemden uzaklaştırılır. Plastik örnekleme torbaları, çoğunlukla kirli bölgelerde yapılan örnekleme veya eser miktarda bulunan gaz bileşenlerinin göreceli olarak daha yüksek olduğu durumlarda kullanılmaktadır

(Kumar ve Viden 2007). Bu yöntemi kullanmanın dezavantajı ise, örneklerin 24-48 saatten daha fazla bekleme sürelerinde kararlılığını kaybetmesidir (Ras ve ark. 2009).

Atmosferdeki UOB'lerin örneklenmesinde en çok kullanılan yöntemler olan ve aynı zamanda bu tez çalışması süresince de kullanılan pasif ve aktif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. UOB örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan pasif ve aktif örnekleme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Krol ve ark. 2010)

Örnekleme Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Pasif örnekleme	- Yapısı basit ve boyutu küçüktür (kolay taşınabilir), - Elektrik bağlantısı ve çekiş pompasına ihtiyaç yoktur, - Yoğun insan gücü gerektirmez, - Ortalama zaman ağırlıklı derişimler belirlenebilir (hava hacmi önemsizdir), - Uzun süreli örnekleme için uygundur, - Eş zamanlı olarak çok sayıda noktada örnekleme imkanı sağlar.	- Kısa süreli derişim derişimlerine hassasiyeti düşüktür, - Otomasyon için uygun değildir, - Diğer yöntemlere göre örneğin zenginleştirme işlemi daha az etkilidir.
Aktif örnekleme	- Çok daha etkili ön zenginleştirme söz konusudur, - Yüksek hava hacminde örnekler toplanabilir, - Birden fazla sorbent kullanılarak çok daha fazla sayıda bileşen toplanabilir, - Çok daha kısa süreli örnekleme için uygundur.	- Yapısal olarak daha karmaşık ve maliyetlidir, - Elektrik bağlantısı ve çekiş pompasına ihtiyaç vardır, - Ekipmanlar düzenli bakım/kalibrasyon gerektirir, - Ekipmanların örnekleme noktalarına taşınması kolay değildir.

2.5. UOB'lerin Analiz Yöntemleri

2.5.1. Gaz kromatografisi (GC)

Atmosferdeki UOB'lerin Bölüm 2.4'de bahsedilen örnekleme yöntemlerinden biri kullanılarak gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları sonrasında, bileşenlerin atmosferik derişimlerinin belirlenebilmesi için analizlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. UOB'ler karmaşık yapılara sahip bileşenlerdir ve aynı örnek içerisindeki farklı UOB'leri birbirinden ayırabilecek ve atmosferde karşılaşılabilecek düşük derişimleri ölçebilecek analiz yöntemlerinin uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz kromatografisi (GC), UOB analizlerinde kullanılan en önemli analiz yöntemidir. Söz konusu teknik, bileşenleri bir kolon yardımıyla ayıran önemli analitik tekniklerden bir tanesidir.

Kromatografi, çeşitli maddelerin hareketli faz yardımıyla sabit bir faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanmaktadır. Bu yolla, birbirinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkansız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür. Kromatografi, günümüzde son derece duyarlı ve etkin bir ayırma yöntemi olarak kullanılmaktadır. En önemli avantajları; analizi gerçekleştirilecek örnek karışımından hiçbir bileşenin kaybolmaması ve başka bir maddenin etkisiyle kimyasal reaksiyon oluşumunun söz konusu olmamasıdır.

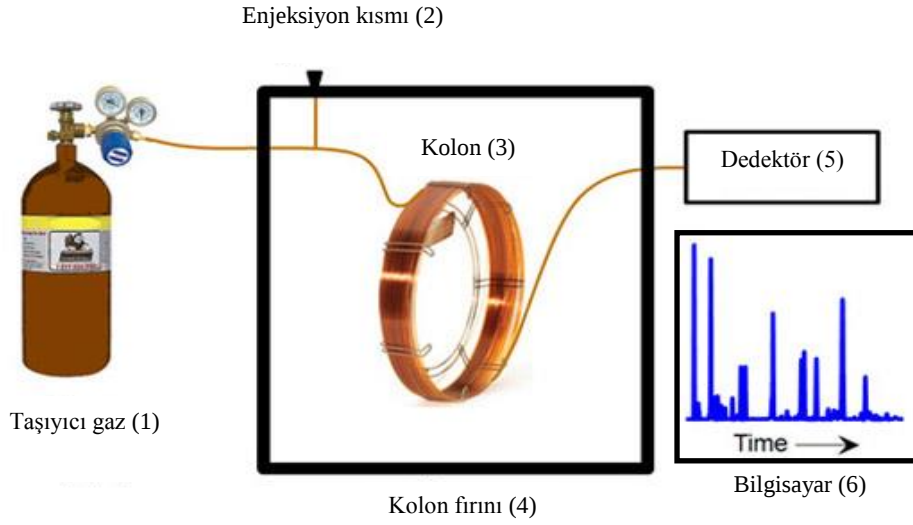
Kromatografi, ayrılma mekanizmalarına göre (adsorpsiyon, partiyon, iyon değiştirme kromatografisi v.b.), uygulama biçimine göre (düzlemsel ve kolon kromatografisi) ve faz tiplerine göre (sıvı ve gaz kromatografisi) sınıflandırılmaktadır (Skoog ve Leary 1992). Kromatografi, iki faz sisteminden oluşmaktadır. Örnek içerisindeki bileşenler iki faz arasında dağılmıştır. Bir faz sabittir ve sabit faz olarak isimlendirilir, diğer faz hareketlidir ve hareketli faz olarak isimlendirilir. Bütün kromatografik ayrılmalar, bir numunenin sabit fazı teşkil eden bir kolondan geçirilerek ilgili dedektöre iletilmesi esasına dayanır. Hareketli fazın gaz (veya buhar) olduğu bütün kromatografik yöntemler "gaz kromatografisi" olarak isimlendirilmektedir. Gaz kromatografisi, buhar fazına getirilmiş bir bileşik karışımını, taşıyıcı gaz ile sabit bir faz üzerinden geçirmek

suretiyle ayırmayı sağlayan bir prosestir. *Gaz-katı* ve *gaz-sıvı* kromatografisi olmak üzere iki tür gaz kromatografisi mevcuttur. Gaz-katı kromatografisi, örnek içindeki bileşenlerin sabit katı faz üzerinde fiziksel olarak adsorplanmasına dayalı bir ilerleme gösterdiği kromatografi türüdür. Gaz-sıvı kromatografisi ise, analitin inert bir katı yüzeyinde sabitlenmiş sıvı faz ile hareketli gaz faz arasında paylaşılması esasına dayanmaktadır (Skoog ve Leary 1992).

Gaz kromatografisinin diğer kromatografi türlerine göre avantajlı yönleri; yüksek duyarlılık, hızlı ayırım, aynı anda miktar belirleme imkanı sağlaması olarak sayılabilir. Gaz kromatografisinde ayrılmaları istenen bileşenler ile hareketli faz arasında herhangi bir etkileşim olmaz. Hareketli fazın görevi sadece maddeleri taşımaktır. Hareketli faz olarak He, Ne, Ar ve N₂ gibi inert gazlar kullanılır.

Gaz kromatografi cihazı, genel olarak 6 kısımdan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 2.9). Bunlar:

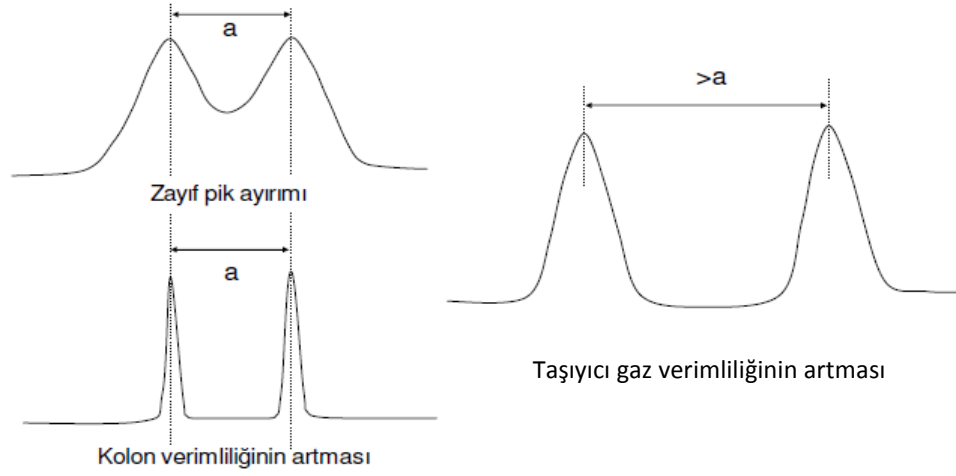
1. Taşıyıcı gazın basıncını ve akışını ayarlayan kısım,
2. Numune enjekte etme kısmı,
3. Sabit faz veya ayırma kolonu kısmı,
4. Isıtma kısmı (kolon fırını),
5. Dedektör kısmı ve
6. Dedektör değerlerini grafiğe geçiren kısım (bilgisayar).



Şekil 2.9. Tipik bir gaz kromatografi cihazının kısımları (http-9)

Gaz kromatografi cihazında, ilk olarak örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Hemen ardından sıcaklığı programlanabilen bir fırın içerisine yerleştirilmiş olan kolon gelmektedir. Sıvı örnekler bir şırıngayla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilirler. Numune içindeki maddeler, helyum, azot gibi özel bir gazla sabit faz olan kolon içerisinden sürüklenirler. Kolon çıkışına yerleştirilen bir dedektörden sinyal izlenir ve bu sinyal madde miktarı ve derişimine bağlıdır. Elektronik sinyal her bir maddeye ait olan piklerden meydana gelen ve kromatogram adı verilen grafik halinde bir elektronik kaydedicide gözlenir. Gaz kromatografisi yönteminde incelenen maddeler için belli sıcaklıktaki alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasından yararlanarak nitel analiz yapılabilir. Ancak, birçok bileşen için tek bir kolonla birbirine yakın alıkonma süreleri elde edilebileceğinden, sonuçların güvenilir olması için birkaç değişik kolon kullanmakta yarar vardır. Bir maddenin alıkonma süresi, belli bir kolon için, belli sıcaklıkta ve belli taşıyıcı gaz akış hızında sabit bir değerdir. Bu sebeple de, bir iç standart maddesinin analiz örneğine eklenmesi ve sonuçların bu maddeye bağlı olarak belirtilmesi daha çok tercih edilen bir yoldur. Gaz kromatografisi yönteminde nicel analiz ise kromatogramdaki piklerin altlarında kalan alanların hesaplanması ile veya pik yüksekliğinin ölçülmesi ile yapılır. Elde edilen piklerin ayrılımları, yükseklik ve genişlikleri kolon ve taşıyıcı gaz özellikleri ile ilgilidir.

Söz konusu parametreler değiştirilerek optimum pikler elde edilebilir (Bkz. Şekil 2.10)



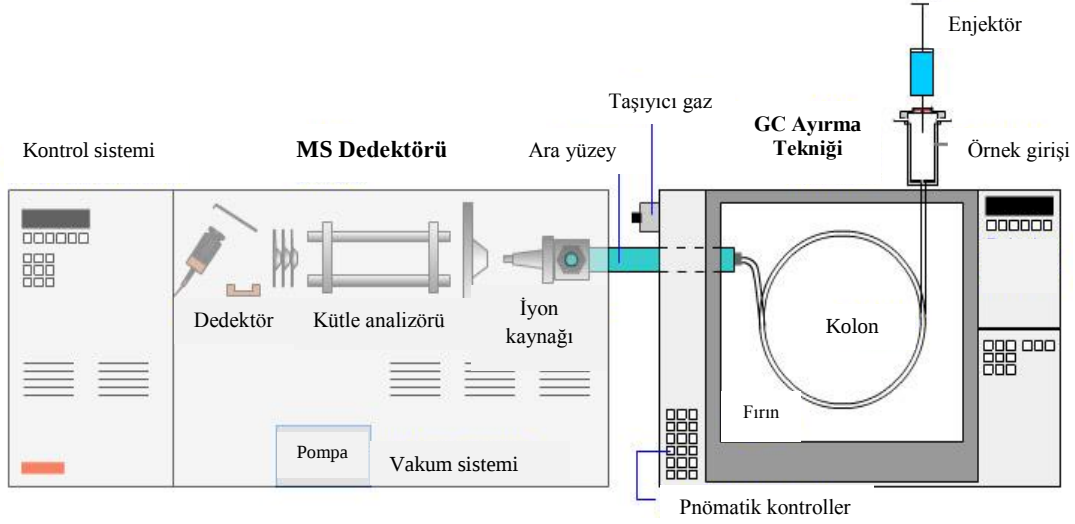
Şekil 2.10. Kolon ve taşıyıcı gaz özellikleri değiştirilerek optimum piklerin elde edilmesi
(Skoog ve Leary 1992)

Gaz kromatografi cihazında genel olarak paslanmaz çelik, saf bakır, alüminyum, teflon, cam ve eritilmiş silikadan yapılmış kolonlar kullanılmaktadır. Kolon, katı bir destek malzemesi üzerine kaplanmış sıvı faz içermektedir. Kolon sıcaklığı önemli bir parametredir ve bu nedenle kolon bir fırın içerisine yerleştirilmiş durumdadır. Bunun nedeni; kolon sıcaklığı, analizi gerçekleştirilecek örneğin ortalama kaynama noktasının üzerinde olmalıdır. Üreticiler özellikle UOB'lerin analizine yönelik olarak EPA'nın öngördüğü metotlara uygun kolonlar üretmekte ve söz konusu bileşikler için bu kolonların kullanımını önermektedir. UOB analizleri için uygun olan kolonlardan bazıları; Rtx-VMS, Rtx-VGC, Rtx-VRX, DB-VRX, DB-624, HP-624, HP-VOC kolonlarıdır.

Gaz kromatografisinde, kütle spektrometresi (MS), alev iyonizasyon dedektörü (FID), elektron yakalama dedektörü (ECD), fotoiyonizasyon dedektörü (PID), termal iletkenlik dedektörü (TCD) gibi farklı dedektör türleri kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılan dedektörlerden biri olan ve aynı zamanda bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizlerde de kullanılan MS dedektörü hakkında gerekli açıklamalar Bölüm 2.5.1.1'de verilmiştir.

2.5.1.1. Kütle spektrometresi (MS)

UOB analizlerinde en yaygın kullanılan dedektörlerden biri kütle spektrometresidir (MS). MS, gaz kromatografisi dedektörleri arasında en güçlü olan dedektördür. Şekil 2.11’de, gaz kromatografi (GC)-kütle spektrometri (MS) cihazının kısımları ver almaktadır.



Şekil 2.11. GC-MS cihazının şematik gösterimi (<http-10>)

Kütle spektrometresinde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılıp kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının oranlarına (kütle/yük) göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu denir. Bir maddenin kütle spektrumunun elde edilebilmesi için, önce gaz fazına geçirilmesi, daha sonra da iyonlaştırılması gerekir. Gaz kromatografi kolonundan gaz, bir ara yüzeyden geçirilerek kütle spektrometresinin iyonlaşma bölgesine girer. Taşıyıcı gaz ve bileşenler ard arda 10^{-5} tor dolaylarında vakum altındaki bölgede iyon kaynağı tarafından iyonlaştırılır. İyonlaştırmada değişik sistemler kullanılmaktadır. Elektron bombardımanı, kimyasal iyonlaştırma, hızlı atom bombardımanı örnek olarak verilebilir. İyonlaştırma bölgesinde meydana gelen fragmanlar veya moleküler iyonlar bir kütle analizörüne girerler. Kütle analizörüne giren iyonlar burada m/z (kütle-yük oranı) değerlerine göre sıralanırlar. Sistemde, kromatogram alıkonma zamanlarını belirler, kütle analizörü ise piklerden karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar. Analizörden

geçen iyonlar daha sonra dedektöre ulaşırlar. En yaygın kullanılan analizör, gaz anyon ve katyonların elektrik ve manyetik alan vasıtasıyla uzun süre tutulmasını sağlayan kuadropol analizörüdür. İyonizasyon ve kütle analizi aynı yerde gerçekleşir. Ayrılan iyonlar bir iyon dedektörüyle ölçülür. Kullanımı en yaygın olan dedektör, sürekli dinod tip bir iyon dedektörü olan elektron multipliyeridir.

Her maddenin kütle spektrumu ve tüm maddeleri kapsayan kromatogram olmak üzere dedektörde iki tür sinyal elde edilir. Kütle spektrumu kalitatif analizde kullanılır. Kütle spektrometresinin kromatografide bu şekilde kalitatif analiz yapma olanağı vermesi en büyük avantajıdır. Sistemde ayrıca her maddeye ait toplam iyon şiddeti de gözlenir. Bu toplam iyon şiddetleri kromatogram üzerinde bileşenlerin alıkonma zamanlarına göre gösterilir.

2.6. UOB'ler İçin Analiz Öncesi Örnek Hazırlama Yöntemleri

2.6.1. Ekstraksiyon yöntemleri

Çevresel ortamlardaki UOB derişimleri çoğunlukla düşük seviyelerde bulunmaktadır ve bu nedenle doğru ve güvenilir verilerin elde edilebilmesi için örnekleme stratejisi kadar kullanılan analitik yöntem de çok önemlidir. Katı sorbentler üzerinde adsorplamaya dayalı gerçekleştirilen UOB örnekleme çalışmaları sonrasında adsorplanan bileşenlerin desorpsiyonunun sağlanması amacıyla ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmektedir ve en yaygın kullanılan ekstraksiyon yöntemleri çözücü ekstraksiyonu ve termal desorpsiyon yöntemidir (Ras ve ark. 2009). Örneklemede Porapak Q gibi gözenekli polimerler, aktif karbon ve silika jel sorbent olarak kullanıldığında çözücü ekstraksiyonu, Tenax, Chromosorb gibi gözenekli organik polimerler, Carboxen gibi moleküler elek sorbentler kullanıldığında termal desorpsiyon yöntemi uygulanır. Aşağıda her iki yöntem ile ilgili kısa açıklamalar yer almaktadır:

Çözücü ekstraksiyonu: Çözücü ekstraksiyonunda, analitler karbondisülfür (CS_2), dikloro metan, asetonitril gibi uygun bir çözücü ile adsorban maddeden

ekstrakte edilirler. Genellikle, pasif örnekleme çalışmalarından elde edilen örnekler için uygulanan analiz öncesi bir işlemdir. Analiz öncesi çözücü ekstraksiyonu gerektiren örnekleme çalışmalarında en yaygın kullanılan adsorban aktif karbon ve çözücü CS₂'dir. Aktif karbon, yüksek adsorplama kapasitesinden dolayı, C₂-C₄ aralığında karbon sayısına sahip uçuculuğu çok yüksek UOB'ler de dahil olmak üzere geniş aralıkta UOB'lerin örneklenmesi için uygun bir adsorbandır. Bu adsorbanda toplanan tüm UOB'ler de, çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile çok yüksek verimlerde (> % 90) desorbe edilebilmektedir.

Termal desorpsiyon: Termal desorpsiyon yöntemi, gaz kromatografik analizlerle uyumlu olarak çalışan ve çözücü kullanımı gerektirmeyen bir yöntemdir. Örnekleme esnasında adsorban madde üzerinde toplanan bileşenlerin ısıtılarak desorbe edilmesi esasına dayanır. Bu yöntemde önemli olan nokta, örneğin, adsorplanan bileşenlerin geri kazanımlarını maksimize edecek ancak kimyasal içeriğini değiştirmeyecek sıcaklıkta ısıtılmasıdır. Kromatogramda oluşacak piklerin daha yüksek çözünürlükte ve daha düzgün şekillerde olabilmesi ve ayrıca tutulan UOB'leri daha derişik hale getirebilmek için, termal desorpsiyon işlemi sonrasında ve gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilecek analiz öncesinde soğuk kapan (cold trap), kriyojenik kapan (cryogenic trap) v.b. uygulamalar gerçekleştirilmektedir.

Çözücü ekstraksiyonu ve termal desorpsiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.5'de verilmiştir (Ras ve ark. 2009; Krol ve ark. 2010).

Çizelge 2.5. Çözücü ekstraksiyonu ve termal desorpsiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları
(Ras ve ark. 2009; Krol ve ark. 2010)

	Avantajlar	Dezavantajlar
Çözücü ekstraksiyonu	▪ Ucuzdur, ▪ Özel bir ekipman gerektirmez, ▪ Daha uzun sorbent yatakları, daha yüksek akış hızları ve daha büyük örnek hacimleri için imkan sağlar, ▪ Örneklerin tekrarlı analizleri gerçekleştirilebilir, ▪ Uçuculuğu çok yüksek UOB'lerin (C2-C4) yüksek verimlerde desorpsiyonuna imkan sağlar, ▪ Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşenler için de uygundur.	▪ Çözücüler toksik olabilir, ▪ Çözücüler içerdikleri safsızlıklar nedeniyle girişim kaynağı olabilir, ▪ Sorbent yatağının yeniden kullanılabilmesi için rejenere edilmesi gerekir, ▪ Örneklerin seyreltilmesine neden olur.
Termal desorpsiyon	▪ Örnek hazırlama aşaması yoktur, ▪ Sorbent yeniden kullanılabilir, ▪ Otomasyon kolaylığı vardır, ▪ Çözücü girişi yoktur, ▪ Düşük UOB seviyeleri ölçülebilir, ▪ Analiz süresi daha kısadır, ▪ Çok daha düşük dedeksiyon limit değerleri (LOD) sağlar.	▪ Ekipmanın maliyeti yüksektir, ▪ Yüksek sıcaklık gerektirir, ▪ Analitler yüksek sıcaklıkta bozunabilir ve uçucu olmayan/uçuculuğu çok düşük bileşikler yok olabilir, ▪ Sıcaklığa dayanıklı sorbentlerin kullanımını gerektirir, ▪ Split örnek toplanmadıkça, örneğin tekrarlı analiz imkanı yoktur, ▪ Kullanılan sorbentlerin UOB adsorplama kapasitesi genel olarak düşük/orta olduğu için ve ayrıca uygun oldukları karbon aralıkları çok geniş olmadığı için çoklu sorbent yatakları kullanıldığı durumda, sorbentlerin en uygun desorpsiyon sıcaklıkları farklılık gösterebilir.

2.6.2. Ön zenginleştirme yöntemleri

Analiz öncesi gerçekleştirilen farklı örnek hazırlama yöntemleri bulunmaktadır ve söz konusu yöntemlerin en önemli amacı, UOB'ler için ön zenginleştirme işlemidir. Ön zenginleştirme işlemleri, örnekleme ile eş zamanlı olarak veya örnekleme sonrası laboratuarda gerçekleştirilebilir. UOB'ler için kullanılan ön zenginleştirme işlemleri; kriyojenik tutma (cryogenic trapping), çözücü ekstraksiyonu, katı sorbentler üzerinde ön zenginleştirme, katı faz mikro ekstraksiyonuna (SPME) dayalı yöntemler ve membran ekstraksiyonu şeklinde sınıflandırılabilir (Demeestere ve ark. 2007).

Kriyojenik ön zenginleştirme: Kriyojenik öz zenginleştirme işlemi, hava örneklerindeki UOB'lerin analizinde yaygın olarak kullanılan ön zenginleştirme işlemlerinden biridir. Bu yöntemde, hava örnekleri kanister içerisinde veya katı sorbent içerikli bir örnekleme yöntemiyle toplandıktan sonra, analiz öncesi örnek içerisindeki bileşenler, içerisinde cam boncukların bulunduğu soğutulmuş tüpten geçirilmektedir. Kriyojenik ön zenginleştirme işleminde kriyojenik akışkanların (sıvı azot, sıvı oksijen v.b.) yardımıyla (-150) °C - (-170) °C arasında sıcaklık değerlerine ulaşabilmektedir (Demeestere ve ark. 2007). Son zamanlarda kriyojenik ön zenginleştirme sağlayabilmek üzere peltier soğutucular kullanılmaktadır ve bu sistemlerle (+10) °C - (-30) °C sıcaklık aralığında çalışabilmektedir (Demeestere ve ark. 2007). Su buharının uzaklaştırılması veya kontrolü bu yöntemde oldukça önemli bir husustur.

Katı sorbentler üzerinde ön zenginleştirme: UOB'lerin katı sorbentler üzerinde ön zenginleştirme işleminin yapılması, en iyi örnek hazırlama tekniklerinden biridir. Bu işlemde önemli olan, kullanılacak sorbentin türü ve özelliğidir. Sorbentler üzerinde gerçekleştirilen UOB ön zenginleştirme işleminde genellikle termal desorpsiyon sistemi ile bileşenlerin desorpsiyonu sağlanır. Kriyojenik ön zenginleştirme veya katı faz mikro ekstraksiyonu yöntemleri ile karşılaştırıldığında en önemli dezavantajı, önemli bir sıcaklık direnci gerektirmesi ve ayrıca termal desorpsiyon tüplerinin oldukça uzun difüzyon yoluna sahip olmasıdır (Demeestere ve ark. 2007). Bundan dolayı, desorpsiyon işlemi yavaş

gerçekleşmekte ve yüksek pik çözünürlüğü elde edebilmek için ayırma işlemi öncesi analitlerin tekrar odaklama (refocusing) işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu durum, sorbent tüplerinin/tutucularının boyut olarak küçültülmesi ve kısaltılması konusunu günümüzde önemli bir hale getirmektedir.

Katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) da çözücü gerektirmeyen, hızlı ve basit bir ön zenginleştirme yöntemidir. Örnekleme, ekstraksiyon ve ön zenginleştirme işlemlerinin bütünleşmiş bir şekilde gerçekleştirilmesine olanak sağlayan bir sistemdir. SPME, gaz kromatografi sistemlerine monte haldeki kapalı vial veya headspace ünitelerine doğrudan konulmuş sıvı veya gaz örneklerden analiz edilecek bileşenlerin çok küçük partiküllü silika elyaf yardımıyla ayrılması tekniğidir.

Çözücü ekstraksiyonu: UOB'lerin uygun bir sıvı içerisinde çözünerek ön zenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesi için impinger, denuder gibi ekipmanlar kullanılmaktadır. İmpinger, örneklenecek bileşenler için uygun bir toplama sıvısı ile doldurulan, özel olarak tasarlanmış cam şişelerdir. Bazı durumlarda, impinger şişesi ağzına dağıtıcı yerleştirilir veya binlerce küçük delik oluşturulur. Böylelikle havanın yayılarak, içerisindeki bileşenlerin absorplayıcı sıvı ile daha iyi temas etmesi sağlanır. Örneklenen bileşenler, örnekleme süresince absorplayıcı sıvı içerisinde fiziksel olarak çözmek veya kimyasal olarak reaksiyona girmek suretiyle tutulur. Denuderde ise, absorplayıcı sıvı filmi, silindirik bir tüpün iç duvarlarından sürekli olarak aşağı doğru bir akış gösterirken, örneklerin içerisinde bulunduğu hava akışı da sıvı akışına ters yönlü olarak gerçekleşir. Bu yöntemlerle gerçekleştirilen ön zenginleştirme işleminin etkisi sınırlı olmakla birlikte, ekstraksiyon çözücüsünün analiz edilen bileşen pikleriyle çakışma olasılığı mevcuttur. İmpinger ve denuder ortamlarında gerçekleştirilen ekstraksiyon yönteminin avantajları ise kullanılabilen çözücü sayısının çok olması ve ayrıca sıvı fazda gerçekleşebilecek kimyasal reaksiyonların geniş bir aralığa sahip olmasıdır. Örneğin, ortama türevlendirme (derivatization) kimyasalları eklenerek, reaksiyon sonucu oluşan analitler daha sonraki ayırım ve/veya dedeksiyon aşamaları için daha uygun bileşenlere dönüştürülebilmektedir. Bu duruma örnek olarak, atmosferik karbonil bileşiklerinin en yaygın kullanılan türevlendirme kimyasalı olan 2,4-

dinitrofenilhidrazin (DNPH) ile reaksiyonu sonucu hidrazonların oluşması ve bu bileşenlerin de yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ultraviyole (UV) görünür veya floresans dedeksiyonu ile analiz edilmesi verilebilir (Demeestere ve ark. 2007).

Membran ekstraksiyonu: UOB analizleri için ön zenginleştirme işlemlerinden biri olan membran ekstraksiyonunun temel avantajları gelişmiş seçicilik, minimum çözücü kullanımı ve otomasyon potansiyeline sahip olmasıdır (sürekli, çevrim içi ekstraksiyon işlemlerine olanak sağlar ve ayrıca eser miktardaki UOB'lerin örnek matrisi içerisinde kolayca ayrılmasını sağlar) (Demeestere ve ark. 2007; Ras ve ark. 2009). Bu nedenlerden dolayı, hava örneklerinde UOB'lerin belirlenmesi çalışmalarında membran ekstraksiyon yöntemi özellikle sürekli örnekleme çalışmaları için oldukça uygun bir yöntemdir (Ras ve ark. 2009). Bu yöntemde, örnek içerisindeki analitler tekli veya çoklu membran sistemi içerisinde verici bir fazdan alıcı bir faza transfer edilirler. Söz konusu sistemde ayırma işlemi, gözenek içermeyen ve çözücü emdirilmiş gözenekli membranlar arasında gerçekleşir. Örnek, sürekli olarak membran boyunca veya membran üzerinden geçerken, örnek içerisindeki analitler de membranın seçicilik özelliğine bağlı olarak membranın içerisinde geçerler. Örnek içerisindeki diğer matris ve karışımlar ise böylelikle elimine edilmiş olur. Membran ekstraksiyonu yöntemi, özellikle uzun süreli örnekleme çalışmalarının gerçekleştirildiği pasif örnekleyciler için de uygun bir yöntemdir. Permeasyon pasif örnekleycileri, geleneksel pasif örnekleycilerin sahip olduğu tüm avantajları sağlayabilmektedir ve ayrıca örnekleme tüpleri v.b. diğer örnekleyciler kadar etkin bir şekilde kullanılabilir (Demeestere ve ark. 2007).

Görüldüğü üzere, UOB'lere yönelik olarak farklı spesifikasyon ve kısıtlamalara sahip örnekleme ve analiz öncesi örnek hazırlama yöntemleri bulunmaktadır. Kullanılan analitik yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte, atmosferde çoğunlukla eser miktarlarda bulunan ve tayin edilebilen UOB sayısı da artış göstermektedir. Bu durumda, UOB ölçüm çalışmalarında tayin edilecek UOB'ler için en uygun örnekleme ve örnek hazırlama/analiz yönteminin seçilmesi çok daha önem kazanmaktadır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Pasif örnekleme yönteminin ve UOB pasif örnekleycilerinin tarihsel gelişimi: Örnekleme çalışmalarında pasif yöntemlerin ilk olarak kullanılması, 1853 yılında İsviçreli araştırmacı Schoenbein'in atmosferik ozon seviyelerinin belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirdiği çalışma ile başlamıştır (Krol ve ark. 2010). Pasif örnekleme yöntemine yönelik diğer bir uygulama ise Gordon ve Lowe tarafından 1927 yılında atmosferdeki CO seviyelerinin belirlenmesine yönelik yarı kantitatif olarak gerçekleştirilen bir çalışmadır (Rose ve Perkins 1982). Kantitatif ve bilimsel olarak gaz veya buhar difüzyonu prensibine dayalı ilk pasif örnekleme girişimi, 1973 yılında Palmes ve Gunnison tarafından SO₂ için geliştirilen tüp şeklindeki pasif örnekleycinin iş yeri ortamında kullanılması ile gerçekleşmiştir (Palmes ve Gunnison 1973). Yapılan bu çalışma, daha sonraki yıllarda farklı bileşenler için aynı tekniğe dayalı birçok pasif örnekleycinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu tarihten itibaren özellikle endüstriyel uygulamalar oldukça yaygınlaşmıştır. Daha sonra da, endüstriyel özellik taşımayan iç ve dış ortam örnekleme çalışmalarında ve ayrıca kişisel örnekleme çalışmalarında pasif örnekleme yönteminin kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir.

UOB'lerin örneklenmesinde pasif örnekleme yöntemi ilk olarak 1981 yılında iş yeri ortamı örnekleme amacıyla geliştirilen *Perkin-Elmer* tüp örnekleycisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (IUPAC 1993). Bu örnekleycide tutma ortamı olarak Porapak Q sorbenti kullanılmış ve termal desorpsiyon yöntemi ile örnekteki bileşenlerin desorpsiyonu sağlanmıştır. Dolayısıyla, *Perkin-Elmer* örnekleycisi termal desorpsiyon yönteminin kullanımına uygun olarak tasarlanmış ilk pasif örnekleycisi olarak nitelendirilebilir (Namiesnik ve ark. 2005). Bu örnekleyci daha sonra dış ortam ve kişisel örnekleme çalışmalarında da yaygın olarak kullanılır duruma gelmiştir. 1982 yılında *3M OVM* badge pasif örnekleycisi üretilmiştir ve bu tarihten itibaren ticari olarak da temin edilebilen örnekleyci iş yeri ortamı, iç ortam, dış ortam ve kişisel örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Namiesnik ve ark. 2005; Kot-Wasik ve ark. 2007). 1983 yılında *EPA/Monsanto* badge pasif örnekleycisi klorlu hidrokarbonların dış ortam örnekleme çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş, daha sonra da iç ve dış ortam örnekleme çalışmalarında kullanılmaya

başlanmıştır. Bu pasif örnekleyicide tutma ortamı olarak Porapak R kullanılmış ve analiz öncesi termal desorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. 1996 yılında *Radiello* radyal pasif örnekleyicisi üretilmiş ve patenti alınarak ticari olarak satılmaya başlanmıştır (Namiesnik ve ark. 2005). Bu pasif örnekleyici de iş yeri ortamı, iç ortam, dış ortam ve kişisel örnekleme çalışmalarında kullanılmak için uygun bir pasif örnekleyicidir. 2000 yılında da *Analyst* pasif örnekleyicisi iş yeri ortamı, iç ortam, dış ortam ve kişisel örnekleme çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş ve üretilmiştir (Namiesnik ve ark. 2005). Bu örnekleyiciler dışında UOB'lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen *ORSA 5* (iç ortam, dış ortam ve kişisel maruziyet çalışmaları), *GABIE* (iş yeri ortamı örnekleme), *SKC* (iç ortam ve iş yeri ortamı örnekleme) gibi farklı pasif örnekleyiciler de bulunmaktadır (Kot-Wasik ve ark. 2007).

Yaygın olarak kullanılan UOB pasif örnekleyicileri ve özellikleri, söz konusu örnekleyiciler ile gerçekleştirilen gerçek ortam (saha) validasyon ve örnekleme çalışmaları: UOB pasif örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan ve yukarıda da bahsedilen bazı pasif örnekleyiciler ile bu çalışma kapsamında geliştirilen UOB pasif örnekleyicisinin özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.1'de verilmiştir (Oury ve ark. 2006; Partyka ve ark. 2007; Krol ve ark. 2010). Çizelge 3.1'de yer alan pasif örnekleyiciler ile bunların dışındaki diğer UOB pasif örnekleyicilerinin validasyonunun (saha+laboratuar) gerçekleştirildiği ve ayrıca farklı ortamlarda (iç ortam, dış ortam, iş yeri ortamı, kişisel maruziyet) örnekleme gerçekleştirmek amacıyla kullanıldıkları çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur. Çizelge 3.2'de, farklı UOB pasif örnekleyicileri için gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları ve örnekleyicilerin kullanıldığı örnekleme çalışmalarına yönelik bazı literatür çalışmaları yer almaktadır. Örnekleme çalışmalarının çoğunda Perkin-Elmer, 3M OVM, Radiello, ORSA 5 Draeger, SKC, Shibata gibi ticari pasif örnekleyiciler kullanılmıştır. Tutma ortamı aktif karbon olan pasif örnekleyicilerde tutulan UOB'lerin analiz öncesi CS₂ ekstraksiyonu ile, Tenax, Chromosorb, Carbograph gibi sorbent içeren pasif örnekleyicilerde tutulan UOB'lerin ise termal desorpsiyon yöntemiyle desorbe olmaları sağlanmıştır. Analiz esnasında GC ile birlikte kullanılan en yaygın dedektörlerin ise MS ve FID olduğu görülmektedir (Çizelge 3.1 ve 3.2).

Çizelge 3.1. UOB pasif örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan pasif örnekleyiciler ile bu çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyicinin özellikleri (Oury ve ark. 2006; Partyka ve ark. 2007; Krol ve ark. 2010)

Pasif örnekleyici	3M OVM 3500	GABIE	ORSA 5	Radiello	Perkin Elmer	Bu çalışmada geliştirilen ve validasyonu yapılan pasif örnekleyici
Pasif örnekleyici türü	Badge	Badge	Tüp	Tüp	Tüp	Badge
Difüzyon kesit alanı (cm ²)	7,07	7,1	0,88	19,3	0,2	3,14
Difüzyon yolu uzunluğu (cm)	0,9	0,7	0,5	0,5	1,5	2,5
Difüzyon yönü	Eksenel	Eksenel	Eksenel	Radyal	Eksenel	Eksenel
Tutma ortamı (adsorbent)	Aktif karbon+floropolimer	Aktif karbon	Aktif karbon	Carbograph 4/ Aktif karbon	Tenax TA	Aktif karbon
Adsorbent miktarı (mg)	180	550	300-400	350 / 530	250	200
Adsorbentin spesifik yüzey alanı (m ² /gr)	>1000	>1000	>1000	129 / >1000	24,1	>1000
Ekstraksiyon/ Desorpsiyon yöntemi	Çözücü ekstraksiyonu	Çözücü ekstraksiyonu	Çözücü ekstraksiyonu	Termal desorpsiyon / Çözücü ekstraksiyonu	Termal desorpsiyon	Çözücü ekstraksiyonu
Analiz yöntemi	GC-FID, GC-MS, GC-ECD	GC-FID	GC-FID, GC-ECD	GC-FID, GC-MS	GC-FID	GC-MS

Çizelge 3.2. UOB pasif örnekleyicileri ile gerçekleştirilen saha validasyon ve örnekleme çalışmalarını içeren bazı literatür çalışmaları

Örnekleme ve/veya Validasyon Ortamı	Pasif Örnekleyici	Tutma Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
Açık ortam	Yeni geliştirilmiş pasif örnekleyici (paslanmaz çelik, 1,2*3,5 (iç çap) cm)	Tenax GC	Termal desorpsiyon	GC-ELCD-PID, GC-ECD-PID	Lewis ve ark. 1985
Açık ortam	Radiello, Perkin Elmer	Carbotrap-B	Termal desorpsiyon	GC-FID	Bates ve ark. 1997
Açık ortam	Perkin-Elmer tüp	Serdolit®AD-4	Termal desorpsiyon	GC-FID	Ballach ve ark. 1999
Evsel iç ve dış ortam	3M OVM 3500, Drager	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-ECD-FID (çift kolon)	Begerow ve ark. 1999
Açık ortam	Yeni geliştirilmiş pasif örnekleyici (paslanmaz çelik, 160*4 (iç çap) mm)	Carboxen 1000, Carbosieve G, Carbosieve S III, Carbotrap B, Aktif karbon	Termal desorpsiyon	GC-MS	Uchiyama ve ark. 1999
Açık ortam	Analyst	Aktif karbon	Benzil alkol ekstraksiyonu	GC-FID	Bertoni ve ark. 2001
Evsel iç ve dış ortam	3M OVM 3500	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Schneider ve ark. 2001
Ofset baskı aktiviteleri	Perkin Elmer	Tenax GR, Carbosieve SIII	Termal desorpsiyon	GC-MS	Batterman ve ark. 2002
Evsel iç ve dış ortam	3M OVM 3500	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Son ve ark. 2003
Petrol rafinerisi bölgesi	Analyst	Aktif karbon	Benzil alkol	GC-FID	De santis ve ark. 2004
Açık ortam	Shibata tüp örnekleyici	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Yamada ve ark. 2004
Açık ortam	3M OVM 3520	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Mukarjee ve ark. 2004

Çizelge 3.2. (Devam) UOB pasif örnekleyicileri ile gerçekleştirilen saha validasyon ve örnekleme çalışmalarını içeren bazı literatür çalışmaları

Örnekleme ve/veya Validasyon Ortamı	Pasif Örnekleyici	Tutma Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
Açık ortam	Radiello	Carbograph 4	Termal desorpsiyon	GC-MS	Bruno ve ark. 2005
Açık ortam	SKC-Ultra, Radiello	Carbopack X, Carbograph 5	Termal desorpsiyon	GC-FID	Strandberg ve ark. 2005
Petrol istasyonları	Yeni geliştirilmiş pasif örnekleyici (cam, 67,6*10,6 (iç çap) mm)	TENAX TA	Termal desorpsiyon	GC-FID	Thammakhet ve ark. 2006
Araç içi ve petrol istasyonları	Yarı geçirgen membran (SPMD)	Triolein	Headspace	GC-MS	Esteve-Turrillas ve ark. 2007
Çalışma ortamı ve dış ortam	3M OVM 3500	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Tovalin-Ahumada ve Whitehead 2007
Açık ortam	Shibata tüp örnekleyici	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS, GC-ECD	Kume ve ark. 2008
Kişisel örnekleme, ev, ofis ve okullarda iç ve dış ortam	Radiello	Carbograph 4	Termal desorpsiyon	GC-FID	Pekey ve Arslanbaş 2008
Trafik yoğun caddeler (trafik arterlerindeki yenilenmenin etkisi)	Radiello	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Buczynska ve ark. 2009
Açık ortam	Perkin Elmer	Tenax TA	Termal desorpsiyon	GC-MS	Parra ve ark. 2009
Endüstriyel bölge	Radiello	Carbograph 4	Termal desorpsiyon	GC-FID (kantitatif analiz)-MS (kalitatif analiz)	Roukos ve ark. 2009

Çizelge 3.2. (Devam) UOB pasif örnekleyicileri ile gerçekleştirilen saha validasyon ve örnekleme çalışmalarını içeren bazı literatür çalışmaları

Örnekleme ve/veya Validasyon Ortamı	Pasif Örnekleyici	Tutma Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
İş yeri ortamı	1. Yarı geçirgen membran (SPMD) 2. Radiello	1.Triolein 2. Aktif karbon	1. Headspace 2.CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Ly-Verdu ve ark. 2010
Açık ortam	Gradko örnekleme tüpü	Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-FID (çift kolon-çift dedektör)	Pekey ve Yılmaz 2011
Açık ortam	Perkin Elmer	Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-FID	Vardoulakis ve ark. 2011
Evsel iç ve dış ortam	Markes örnekleme tüpü	Tenax TA	Termal desorpsiyon	GC-MS	Walgraeve ve ark. 2011(a)
Açık ortam	Gradko	Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-FID	Civan ve ark. 2012
Farklı iş yeri ortamları (iç ve dış ortam)	3M OVM 3500	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Lerner ve ark. 2012
Kişisel örnekleme ve dış ortam	3M OVM 3500	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Wu ve ark. 2012

Çizelge 3.2'den görüldüğü üzere, pasif örnekleyici validasyonunu içeren çalışma sayısı daha az olmakla birlikte (Lewis ve ark. 1985; Bates ve ark. 1997; Begerow ve ark. 1999; Uchiyama ve ark. 1999; Bertoni ve ark. 2001; Mukarjee ve ark. 2004; Yamada ve ark. 2004; Bruno ve ark. 2005; Strandberg ve ark. 2005; Thammakhet ve ark. 2006; Civan ve ark. 2012), farklı ortamlardaki (iş yeri ortamı, iç ve dış ortam, kişisel maruziyet) UOB seviyelerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarının sayısı daha fazladır.

Özellikle iş yeri güvenliği ve sağlığı çalışmalarında pasif örnekleme yönteminin kullanımı son zamanlarda oldukça yaygın hale gelmiştir. 3M OVM, GABIE gibi pasif örnekleyiciler iş yeri ortamlarında gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmaları için çok daha uygun örnekleyicilerdir (Oury ve ark. 2006). Özellikle, düşük UOB seviyelerinin gözlendiği iş yeri ortamlarında gerçekleştirilmek istenen örnekleme çalışmalarında bu pasif örnekleyiciler kullanılmaktadır. Kirlilik seviyelerinin daha yüksek olduğu iş yeri ortamlarında ise genellikle 4-8 saat arasında örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Tüp şeklinde olan Radiello pasif örnekleyicisi ise radyal özellik gösterdiği için, örnekleme hızı diğer tüp örnekleyicilerden çok daha fazladır. Örneğin, benzen ve toluen için Perkin Elmer tüpünün örnekleme hızı sırasıyla 0,269 ve 0,318 mL/dak. iken, Radiello benzen ve toluen örnekleme hızları 26,8 ve 30 mL/dak.'dır (Oury ve ark. 2006). Bu nedenle, Çizelge 3.2'den de görüldüğü üzere, bu pasif örnekleyici iş yeri ortamlarında gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında da yaygın olarak kullanılabilir. Perkin Elmer gibi tüp pasif örnekleyiciler ise daha çok UOB derişim seviyelerinin endüstriyel alanlardan 100-10.000 kat daha düşük olduğu çevresel ortamlarda (iç ortam-dış ortam) gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları için uygundur. Bu örnekleyicilerin, kentsel bölgelerdeki UOB örnekleme çalışmalarında kullanımı oldukça yaygındır (Oury ve ark. 2006).

UOB pasif örnekleyicilerine yönelik laboratuarda kontrollü koşullarda (deney odası) validasyon çalışmaları: UOB'lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen pasif örnekleyicilerin farklı atmosferik koşullardaki kullanılabilirliğini test etmeye yönelik olarak gerçekleştirilen laboratuvar validasyon çalışmalarının yer aldığı araştırmalar da literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalarda, laboratuvar ortamında deney odaları kurulmakta ve sıcaklık, nem, rüzgar hızı, kirletici bileşen derişimi v.b. parametrelerin farklı değerleri ile atmosfer koşulları simüle edilmektedir. Böylelikle, validasyonu gerçekleştirilen pasif örnekleyicinin farklı koşullardaki farklı bileşenlere yönelik örnekleme hızları belirlenmekte ve söz konusu koşulların örnekleyici performansı üzerindeki etkileri incelenmektedir. Deney odası çalışmalarından bazıları örnek olarak Çizelge 3.3'de verilmiştir. Çizelge 3.3'den görüldüğü üzere, özellikle BTEK (benzen, toluen, etil benzen ve ksilenler) bileşenlerini örnekleme üzere kullanılan ticari pasif örnekleyiciler için kontrollü koşullarda validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan deney odalarının büyük bir kısmı cam malzemeden yapılmış olmakla birlikte, teflon ve paslanmaz çelik de deney odalarında kullanılan diğer malzemelerdir. Deney odalarının geometrileri ve boyutları birbirinden farklılık göstermektedir. Pasif örnekleyici örnekleme hızı üzerinde etkisi incelenen parametrelerin genel olarak meteorolojik parametreler (sıcaklık, nem, rüzgar hızı), UOB derişim seviyesi ve örnekleme süresi olduğu görülmektedir. Ancak, her bir parametre için çalışılan değerler çalışmaya göre farklılık göstermektedir.

Çizelge 3.3. UOB pasif örnekleyicilerinin laboratuvar koşullarındaki validasyonuna yönelik literatür çalışmaları

Örnekleyici	Tutma Ortamı	İncelenen UOB	Deney Odası	Örnekleme Hızı Üzerinde Etkisi İncelenen Parametreler	Kaynak
Yeni geliştirilmiş pasif örnekleyici (paslanmaz çelik, 1,2*3,5 (iç çap) cm)	Tenax GC	Kloroform, 1,2-dikloroetan, karbon tetraklorür, trikloroetilen, 1,1,2-trikloroetan, tetrakloroetilen, klorobenzen	200 L kapasiteli, iki fanusun birleşmesinden oluşan, cam deney odası	Derişim, örneklem süresi, rüzgar hızı	Lewis ve ark. 1985
Perkin-Elmer	Carbopack C, Carbotrap	Benzen, toluen, etil benzen	3 cm ve 9 cm çaplarında, birbirine bağlı 2 cam tüp	Rüzgar hızı ve yönü, gaz derişimi, örneklem süresi	Bertoni ve ark. 1990
3M OVM 3520	Aktif karbon	Benzen, 1,3-butadien, karbontetraklorür, kloroform, 1,4-diklorobenzen, metilenklorür, stiren, tetrakloroetilen, toluen	Tüm parçaları cam ve teflondan oluşan, alt girişi konik şeklinde bir cam silindir	Sıcaklık, nem, derişim	Chung ve ark. 1999
Perkin-Elmer	Carbopack X	Benzen	Borosilikat camdan yapılmış bir rüzgar tüneli (CATFAC, controlled atmosphere test facility)	Sıcaklık, nem, derişim	Martin ve ark. 2003
- Perkin-Elmer - Radiello	- Carbotrap B - Aktif karbon	BTEK	150 L kapasiteli, cam, paslanmaz çelik ve PTFE kısımlardan oluşan kapalı bir halka	Sıcaklık, nem, rüzgar hızı, derişim, örneklem süresi	Gonzalez-Flesca ve Frezier 2005
Perkin-Elmer	Carbopack X	1,3 butadien, Benzen	CATFAC	Örneklem süresi *Aynı sorbent ve tüpler kullanılarak aynı deney odası içerisinde aktif örneklem yoluyla da örneklemeler yapılmıştır.	Martin ve ark. 2005

Çizelge 3.3. (Devam) UOB pasif örnekleyicilerinin laboratuvar koşullarındaki validasyonuna yönelik literatür çalışmaları

Örnekleyici	Tutma Ortamı	İncelenen UOB	Deney Odası	Örnekleme Hızı Üzerinde Etkisi İncelenen Parametreler	Kaynak
Radiello	Carbograph	BTEK	35 L kapasiteli camdan yapılmış silindir (50 cm uzunluk, 30 cm çap)	Sıcaklık, nem, rüzgar hızı, derişim, örneklem süresi	Pennequin-Cardinal ve ark. 2005(a)
Radiello	Carbograph	BTEK	35 L kapasiteli camdan yapılmış silindir (50 cm uzunluk, 30 cm çap)	Derişim, örneklem süresi	Pennequin-Cardinal ve ark. 2005(b)
• SKC-Ultra • Radiello	Carbopack X, Carbograph 5	1,3 butadien, benzen	1000*90*70 mm boyutlarında teflon deney odası	Nem, rüzgar hızı, derişim, örneklem süresi	Strandberg ve ark. 2005
• GABIE • 3M OVM 3500 • Perkin-Elmer • Radiello	• Aktif karbon • Aktif karbon • Tenax TA • Carbograph 4	BTK	70 L kapasiteli şeffaf PVC silindir	Derişim, örneklem süresi	Oury ve ark. 2006
Radiello	Carbograph 4	Benzen	51 L kapasiteli cam halka tüp (74*88 cm ² ve iç çap 15 cm)	Nem, sıcaklık, derişim, örneklem süresi	Plaisance ve ark. 2008
Perkin Elmer	Carbopack-X, -Z, -B, Tenax TA	i-bütan, n-bütan, i-pentan, n-pentan, n-hekzan, benzen, tolüen, m-ksilen	CATFAC	Sorbent türü, nem	Martin ve ark. 2010
Radiello	Carbograph 4	BTEK, 1,3-bütadien, aldehitler, hidrojen sülfür	100 L kapasiteli yarı silindirik ve teflon malzemeye çevrenilmiş deney odası	Deneysel örneklem hızlarının yayınlanmış örneklem hızları ile karşılaştırılması yapılmıştır	Mason ve ark. 2011
Radiello	Carbograph 4	BTEK, etanol, aseton	51 L kapasiteli cam halka tüp (74*88 cm ² ve iç çap 15 cm)	Nem, sıcaklık, derişim	Roukos ve ark. 2011
Markes örneklem tüpü	Tenax TA	Limonen, toluen, etil asetat, hekzan	Polimetilmetaakrilat (19 cm çap ve 40 cm uzunluk)	Nem, sıcaklık, derişim, örneklem süresi	Walgraeve ve ark. 2011(b)

UOB'ler için gerçekleştirilen aktif örnekleme çalışmaları: Pasif örneklemenin yanı sıra, UOB'lerin örneklenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan diğer bir yöntem ise aktif örnekleme yöntemidir. Aktif örnekleme çalışmalarının çoğu USEPA (United States Environmental Protection Agency), ASTM (American Society for Testing and Materials), NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) gibi referans metotlara dayalı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında da, validasyonu gerçekleştirilen pasif örnekleycinin doğruluk ve güvenilirliğini belirleyebilmek üzere, pasif örnekleycilerle eş zamanlı olarak UOB'lerin adsorplanmasını içeren D 3686-08 kodlu ASTM referans metoduna (ASTM 2007a) göre aktif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda gerçekleştirilmiş bazı UOB aktif örnekleme çalışmaları örnekleme ortamı, örnekleme metodu, kullanılan sorbent, analiz öncesi örnek hazırlama işlemi ve analiz yöntemi gibi özellikleri dikkate alınarak Çizelge 3.4'de verilmiştir. Çizelge 3.4'den görüldüğü üzere, UOB'lere yönelik aktif örnekleme çalışmaları sorbent adsorpsiyonu veya kanister yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kanister veya tutma ortamı olarak Tenax, Carboxen, Carboxen, Chromosorb v.b. sorbentlerin kullanıldığı örnekleme çalışmaları sonrasında analiz öncesi termal desorpsiyon ve beraberinde farklı ön zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır. Aktif karbon tüpleri ile gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları sonrasında örneklerde toplanan UOB'lerin desorpsiyonu ise çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Pasif örnekleme çalışmalarında olduğu gibi aktif örnekleme çalışmalarında da, örneklerin analizlerinde GC cihazı ile birlikte MS ve FID dedektörleri kullanılmaktadır.

Literatürdeki UOB'lerin örneklenmesine yönelik çalışmalar değerlendirildiğinde, pasif örnekleme yönteminin diğer örnekleme yöntemlerine göre çeşitli avantajlarından dolayı son zamanlarda kullanımının daha da yaygınlaştığı ve yapılan çalışma sayısının arttığı görülmektedir.

Çizelge 3.4. UOB’lerin örneklenmesinde aktif örnekleme yönteminin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları

Örnekleme Ortamı	Örnekleme Metodu	Toplama Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
Deney odası (Nem, sıcaklık, örnekleme süresi gibi faktörlerin metot performansına etkisinin belirlenmesi)	Sorbent adsorpsiyonu	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Saalwaechter ve ark. 1977
Evsel atık yakma tesisi, atık depoalam tesisi, atıksu arıtma tesisi	Sorbent adsorpsiyonu	Carbotrap C Carbotrap B Carbosieve S-III	Termal desorpsiyon	GC-FID	Leach ve ark. 1999
Açık ortam	Sorbent adsorpsiyonu	GDX-102 (polymerbead)	Termal desorpsiyon	GC-MS GC-FID	Liu ve ark. 2000
Açık ortam	Kanister ve multisorbent adsorpsiyonu birleşimi	Carbosieve S-III Carbotrap Carbotrap C	Termal desorpsiyon + kriyojenik ön zenginleştirme	GC-MS	Tolnai ve ark. 2000
Açık ortam	Multisorbent adsorpsiyonu	Carbotrap B Carboxen 1000 Carboxen 1001	Termal desorpsiyon	GC-PID-ELCD	Yamamoto ve ark. 2000
Açık ortam	SUMMA kanisteri	-	Termal desorpsiyon ve öncesinde üç aşamalı ön zenginleştirme işlemi (cam boncuklar üzerinde soğutma, ısıtarak Tenax TA üzerinde tekrar soğutma, ısıtarak silika kapiler kolon üzerinde kriyojenik soğutma)	GC-MS	Koga ve ark. 2001
Açık ortam	Sorbent adsorpsiyonu	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Muezzinoglu ve ark. 2001
Açık ortam	SUMMA kanisteri	-	Kriyojenik ön zenginleştirme	GC-MS	Lee ve ark. 2002

Çizelge 3.4. (Devam) UOB'lerin örneklenmesinde aktif örnekleme yönteminin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları

Örnekleme Ortamı	Örnekleme Metodu	Toplama Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
İş yeri ortamı	Multisorbent adsorpsiyonu	Carbopack B Carbopack C Carbosieve S-III	Termal desorpsiyon + kriyojenik ön zenginleştirme	GC-MS	Wu ve ark. 2004
Açık ortam	Multisorbent adsorpsiyonu	Tenax GR Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-MS	Fernandez-Villarrenaga ve ark. 2004
İç (ev, ofis) & dış (petrol istasyonu) ortam	Multisorbent adsorpsiyonu	Tenax TA Carbopack B	Kısayol termal desorpsiyonu (SPTD)	GC-MS	Kuntasal ve ark. 2005
İş yeri ortamı	Multisorbent adsorpsiyonu	Tenax TA Chromosorb 106 Carbotrap	Termal desorpsiyon	GC-MS	Volden ve ark. 2005
İç ortam (araç, otobüs, tren, ev, ofis, restoran, bar) ve dış ortam	SUMMA kanisteri	-	Kriyojenik ön zenginleştirme, çoklu trap, termal desorpsiyon	GC-MS	Hinwood ve ark. 2006
İş yeri ortamı	Sorbent adsorpsiyonu	Aktif karbon	Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE)-Asetonitril (ekstraksiyonu)	GC-FID	Campos-Candel ve ark. 2007
Açık ortam	Sorbent adsorpsiyonu	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-MS	Elbir ve ark. 2007
Açık ortam	Sorbent adsorpsiyonu	Aktif karbon	CS ₂ ekstraksiyonu	GC-FID	Khoder 2007

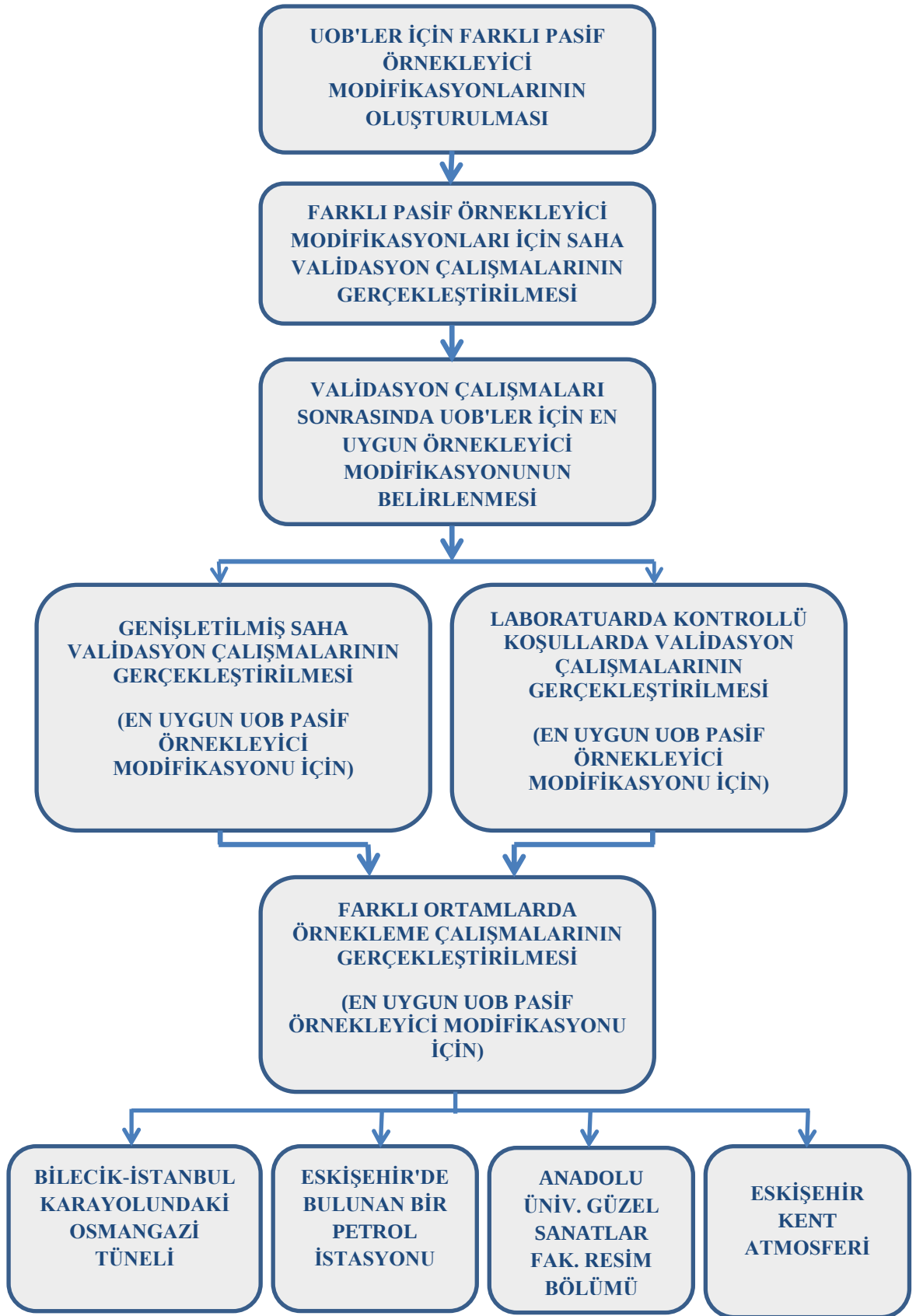
Çizelge 3.4. (Devam) UOB’lerin örneklenmesinde aktif örnekleme yönteminin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları

Örnekleme Ortamı	Örnekleme Metodu	Toplama Ortamı	Analiz Öncesi Örnek Hazırlama	Analiz Metodu	Kaynak
Tünel ortamı	Sorbent adsorpsiyonu	Tenax TA	Termal desorpsiyon	GC-FID	Murena 2007
Açık ortam	“Perkin-Elmer ozon precursor” sistemi (çekilen havanın direkt olarak termal desorpsiyon ünitesine gönderilmesi)	-	Termal desorpsiyon	GC-FID (çift kolon-çift dedektör)	Qin ve ark. 2007
Açık ortam	S-CAN kanister	-	Kriyojenik + Tenax trap	GC-MS	Hoshi ve ark. 2008
İç ortam (Restoran)	Sorbent adsorpsiyonu	Carbopack X	Termal desorpsiyon	GC-MS	Vainitalo ve ark. 2008
Açık ortam	Multisorbent adsorpsiyonu	Tenax TA Carbograph 1	Termal desorpsiyon-soğuk kapan (cold trap)	GC-MS	Ras ve ark. 2010
İç ve dış ortam (ilkokul)	Sorbent adsorpsiyonu	Tenax TA	Termal desorpsiyon	GC-MS	Sofuoglu ve ark. 2011
Açık ortam (Üniversite kampusu)	Sorbent adsorpsiyonu	Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-FID	Civan ve ark. 2012
Evsel katı atık bertaraf tesisleri	Multisorbent adsorpsiyonu	Tenax TA Carboxen 1000	Termal desorpsiyon + kriyojenik ön zenginleştirme	GC-MS	Rodriguez-Navas ve ark. 2012
Açık ortam (Üniversite kampusu)	Sorbent adsorpsiyonu	Chromosorb 106	Termal desorpsiyon	GC-FID (çift kolon-çift dedektör)	Yurdakul ve ark. 2013

4. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında, UOB'lerin örneklenmesi amacıyla pasif örnekleyici geliştirilmesi ve geliştirilen pasif örnekleyicinin doğruluk ve güvenilirliğini test etmek için validasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, farklı pasif örnekleyici modifikasyonları geliştirilmiş ve söz konusu örnekleyiciler için gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları sonrasında en uygun örnekleyici modifikasyonuna karar verilmiştir. Daha sonra, uygunluğuna karar verilen pasif örnekleyici için genişletilmiş saha validasyon çalışmaları ve ayrıca laboratuarda kontrollü koşullarda (deney odası) validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Validasyonu gerçekleştirilen pasif örnekleyicinin UOB'ler için kaynak teşkil edebilecek farklı ortamlarda gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında kullanılması da çalışmanın diğer bir amacı olarak belirlenmiştir. Söz konusu validasyon (saha ve laboratuvar) ve örnekleme çalışmalarına ait detaylı açıklamalar bu bölümde yer almaktadır.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ve yukarıda bahsedilen tüm çalışma aşamaları (saha ve laboratuvar validasyon çalışmaları ve örnekleme çalışmaları) Şekil 4.1'de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Tez çalışması süresince gerçekleştirilen çalışma aşamalarının şematik gösterimi

4.1. Saha (Gerçek Ortam) Validasyon Çalışmaları

4.1.1. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği çalışma bölgesi (Eskişehir) ve örnekleme noktası

Çalışma Bölgesi: Tez çalışması kapsamında yer alan saha validasyon çalışmaları Eskişehir ilinde gerçekleştirilmiştir. Eskişehir, coğrafi olarak İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeybatısında yer alan bir ildir. Kuzeyde Karadeniz, kuzeybatıda Marmara, batı ve güneybatıda Ege Bölgesi ile komşudur. Eskişehir ilinin topoğrafik yapısını, Sakarya ve Porsuk havzalarındaki düzlükler ile bunları çevreleyen dağlar oluşturur. Bu tez çalışmasının gerçekleştirildiği kentsel alana bakıldığında ise, Eskişehir kent merkezinin büyük bir kısmının topoğrafik yapı itibarıyla çukurda kaldığı görülmektedir. Eskişehir, İç Anadolu, Batı Karadeniz ve Akdeniz iklimlerinin etki alanı içinde olması nedeniyle, kendine özgü bir iklime sahiptir. Coğrafi şartları, yükseltileri, yeryüzü şekilleri ve denize olan uzaklığı gibi nedenlerle ilde genellikle sert ve karasal iklim hakim olup, kışlar çok soğuk, parçalı bulutlu ve kar yağışlı, yazlar sıcak, az bulutlu, açık ve yağışsız geçer. Özellikle sert geçen kışlar evsel ısınma ihtiyacının artması nedeni ile mevsimsel hava kirliliği sorunlarının yaşanmasında önemli rol oynamaktadır.

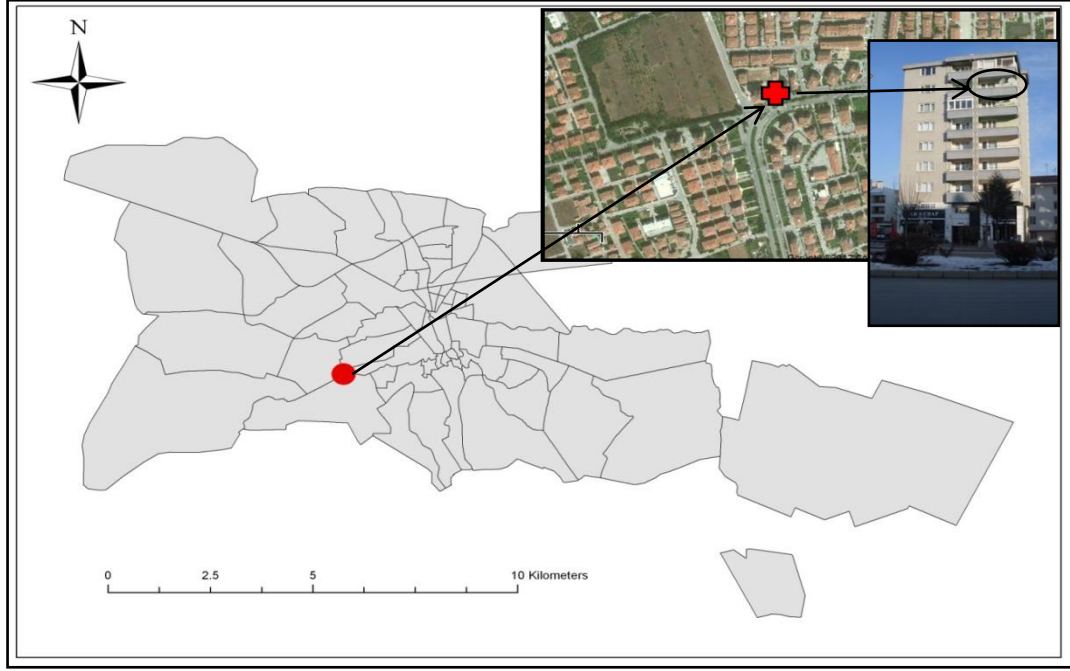
Sosyo-ekonomik gelişmişlik açısından Türkiye'nin önde gelen illerinden biri olan Eskişehir'de hava kirliliğine sebep olabilecek temel kaynaklar; endüstri, ulaşım ve evsel ısınma olarak sıralandırılabilir. Eskişehir, Türkiye'nin en büyük Organize Sanayi Bölgeleri'nden birine sahiptir. Organize Sanayi Bölgesi'nde üretimde olan 396, proje ve inşaat aşamasında olan 124 kuruluş bulunmaktadır (http-11). Başlıca sanayi ürünleri; şeker, bisküvi, lokomotif, un, yapı elemanları, tuğla, kiremit ve çimentodur.

Eskişehir'de sanayi tesislerinde yakıt tüketimi olarak 1995 yılında doğalgaz kullanımına geçilmiştir (Döğeroğlu ve ark. 2010) ve o yıldan itibaren tüm endüstriyel tesislerde doğalgaz kullanılmaya devam edilmektedir. Konutlarda ise 1997 yılında doğalgaz kullanılmaya başlanmış (Döğeroğlu ve ark. 2010) ve hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Konutların yarısından fazlası yakıt olarak doğalgaz

kullanmaktadır ve doğalgaz kullanan konut sayısı gün geçtikçe artış göstermektedir.

Şehir içi taşımacılıkta belediye ve halk otobüsleri, minibüsler, taksi dolmuş ve servis araçları kullanılmaktadır. Büyükşehir Belediyesi'nin verilerine göre, Eskişehir'de günlük toplam yolculuk sayısı 656.000 olarak belirlenmiştir. Günlük yolculukların % 50'si (330.200) motorlu araçlarla, % 48,2'si (315.900) yaya olarak ve geriye kalan % 1,8'i de (9.900) bisiklet ile gerçekleştirilmektedir (Döğeroğlu ve ark. 2010). Yolculukların amaçlarına göre dağılımına bakıldığında, toplam yolculukların % 60'ından fazlasının iş ve okullara yapılan yolculuklar olduğu anlaşılmaktadır. Eskişehir'de şehir içi ulaşımın büyük bir kısmı (> % 50) raylı sistem (tramvay) ile sağlanmaktadır. 2004 yılı sonunda toplu taşımacılıkta tramvay kullanımına geçilmesi ve kent merkezindeki otobüs, dolmuş v.b. diğer toplu taşıma araçlarına ait hatların sayısının azaltılması, başta NO₂ olmak üzere trafik kaynaklı kirletici bileşen seviyelerinde önemli düşüşler sağlamıştır. Özellikle trafiğin yoğun olduğu bölgelerde 2004 yılından 2005 yılına geçiş sürecinde NO₂ derişim değerlerinde yaklaşık olarak % 45 oranında bir azalma görülmüştür (Altug ve ark. 2007; Özden ve ark. 2008). Ancak, raylı sistemin kapasitesinin yetersiz olması nedeni ile zamanla otobüslerin tekrar kent merkezi trafiğine dahil edilmesi, NO₂ gibi trafik kaynaklı kirletici bileşen seviyelerinde yeniden artışa neden olmuştur.

Validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktası: UOB'lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen farklı pasif örnekleyci modifikasyonlarına yönelik saha validasyon çalışmaları Eskişehir'de tek bir noktada gerçekleştirilmiştir. Söz konusu nokta, şehrin güney batısında yer alan ve trafik yoğunluğu ~16.000 araç/gün olan Atatürk Bulvarı üzerinde bulunan bir apartmanın 6. katında yer almaktadır (Bkz. Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktası

Şekil 4.2'deki noktada saha validasyon çalışmaları ile ilgili ilk denemelere Mart 2009'da başlanmış ve söz konusu çalışmalar Ocak 2012'ye kadar devam etmiştir. Bu süreç içerisinde, UOB pasif örnekleyicilerine yönelik farklı modifikasyonlar denenmiş ve söz konusu örnekleyiciler için validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Validasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara bağlı olarak en uygun pasif örnekleyici modifikasyonu belirlenmiş ve bu örnekleyici ile genişletilmiş validasyon çalışmaları sürdürülmüştür. Bu kapsamda, farklı validasyon parametreleri (doğruluk, tekrarlanabilirlik, örnekleme süreleri açısından örnekleyicinin keni içinde tutarlılığı, dedeksiyon limiti v.b.) ele alınmış, farklı örnekleme süreleri (1 gün-1 ay) için çalışmalar yapılmış, ticari pasif örnekleyiciler ile karşılaştırma yapmak suretiyle performans testleri gerçekleştirilmiş, pasif örnekleyici örnekleme hızları belirlenmiş ve pasif örnekleyici performansının meteorolojik parametrelere bağlı değişimi incelenmiştir. Örnekleyici performansının meteorolojik koşullara bağlı değişimini incelemek amacıyla da çalışmaların gerçekleştirildiği binanın çatısına Davis Vantage Pro2 meteoroloji istasyonu kurulmuş ve bu istasyondan alınan veriler kullanılmıştır (Bkz. Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Davis Vantage Pro2 meteoroloji istasyonu

4.1.2. UOB'ler için geliştirilen farklı pasif örnekleyici modifikasyonları

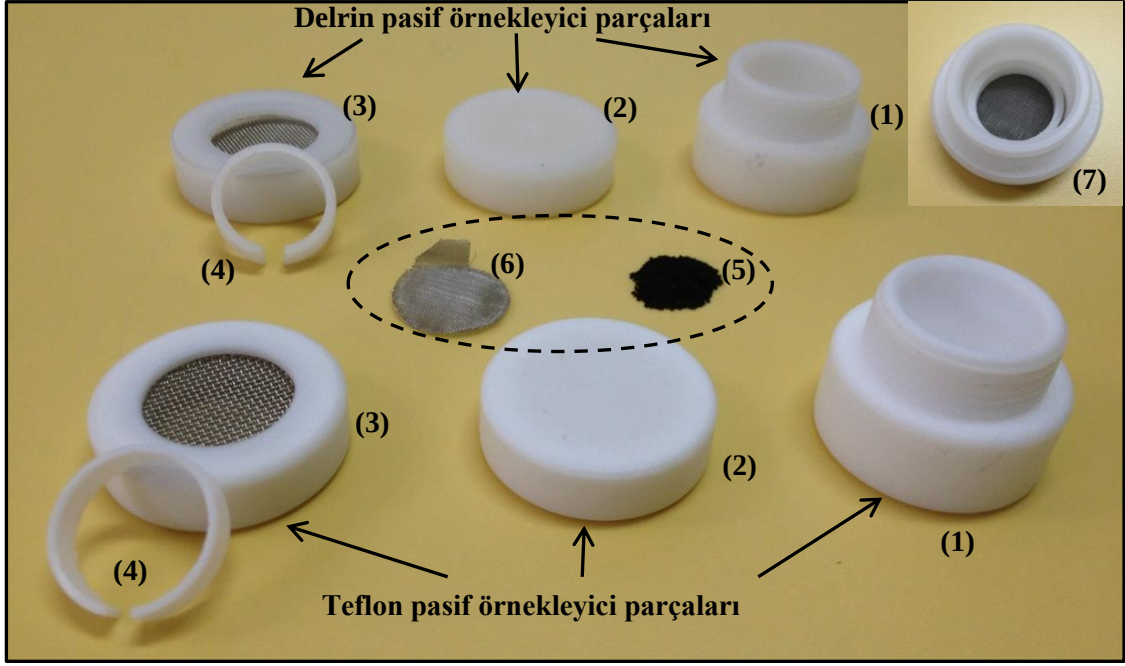
Bölüm 4.1.1’de bahsedildiği üzere, UOB’lerin örneklenmesi amacıyla farklı pasif örnekleyici modifikasyonları oluşturulmuş ve bu örnekleyicilere yönelik dış ortam koşullarında validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, UOB’ler için en uygun pasif örnekleyiciye karar verilmiş ve söz konusu örnekleyici ile validasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.4’de, tez çalışması süresince ele alınan pasif örnekleyici modifikasyonları ve bu örnekleyiciler ile yaşanan sorunlara bağlı olarak bazı kısımlarının değiştirilme nedenleri yer almaktadır.



Şekil 4.4. Tez çalışması süresince oluşturulan pasif örnekleyici modifikasyonları

UOB'lerin örneklenmesi amacıyla kullanılması planlanan pasif örnekleyiciler için öncelikli olarak laboratuarda mevcut ve daha önce NO₂, ozon gibi inorganik bileşiklerin örneklenmesi amacıyla geliştirilmiş bazı pasif örnekleyiciler denenmiştir. Söz konusu örnekleyicilerin tutma ortamı, tutma ortamı sabitleyicisi v.b. kısımları değiştirilerek örnekleyiciler modifiye edilmiş ve UOB'lerin örneklenmesi için uygun hale getirilmişlerdir (Bkz. Şekil 4.4). Öncelikle, inert bir malzeme olması ve UOB'ler için herhangi bir girişim kaynağı teşkil etmemesi açısından pasif örnekleyici malzemesi olarak teflon malzeme seçilmiştir. Laboratuarda mevcut ve daha önce NO₂'nin örneklenmesi amacıyla geliştirilmiş olan 2,5 cm uzunluğunda ve 2 cm iç çapında teflon pasif

örnekleyiciler ile validasyon çalışmalarına başlanmıştır. Örnekleyicilerde tutma ortamı olarak aktif karbon kullanılmış ve örnekleyici içerisine yerleştirilen aktif karbon, tel kafes ve teflon yüzükle sabitlenmiştir. Şekil 4.5’de, söz konusu örnekleyiciye ait kısımlar (1-6) ve hazırlanmış bir örnekleyici görüntüsü (7) verilmiştir.



Şekil 4.5. “Granül aktif karbon+tel kafes+sabitleyici yüzük” kombinasyonları ile birlikte kullanılan teflon ve delrin malzemeye sahip pasif örnekleyiciler

Teflon pasif örnekleyiciler kullanılarak gerçekleştirilen validasyon çalışmaları esnasında; (a) tutma ortamı olan aktif karbonun teflon malzeme ile temas ettiğinde yüksek oranda elektriklenmenin görülmesi, (b) elektriklenmeye bağlı olarak aktif karbonun tartılması, örnekleyici içerisine yerleştirilmesi ve örnekleme sonrası ekstraksiyonu esnasında etrafa saçılması nedenlerinden dolayı pasif örnekleyici için teflon malzeme ve aktif karbonun birlikte kullanımının uygun olmadığı görülmüştür. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, validasyon çalışmalarına başka malzemeden yapılmış pasif örnekleyiciler ile devam edilmiştir. Bu aşamada, laboratuarda mevcut olan ve daha önce NO₂, ozon gibi inorganik bileşenlerin örneklenmesi amacıyla kullanılan cam ve delrin pasif örnekleyicilerin UOB’ler için uygun modifikasyona getirilmesi düşünülmüştür.

Ancak, cam örnekleyicilerin kırılğan özelliğinden dolayı delrin örnekleyiciler üzerine yoğunlaşmıştır. Delrin, plastik malzeme olması nedeniyle kırılğanlık gibi bir dezavantajı bulunmamaktadır. Ayrıca, içerik olarak polioksimetilen özelliğe sahip olup, yüksek sıcaklık değerlerine, neme, farklı çözücü ve kimyasallara, darbe ve aşınmalara karşı dayanıklılığı yüksek bir malzemedir. Delrin malzemeye sahip pasif örnekleyici, teflon pasif örnekleyici ile aynı boyutlara sahiptir (2,5 cm uzunluk ve 2 cm iç çap). Şekil 4.5’de görüldüğü üzere, örnekleyicinin diğer kısımları da teflon örnekleyicide kullanılan kısımlar ile aynıdır ((1) örnekleyici gövdesi, (2) örnekleyicinin taşınması esnasında kullanılan kapalı kapak, (3) örnekleme esnasında kullanılan tel kafesli kapak, (4) aktif karbon ve üzerine yerleştirilen tel kafesi sabitleyici yüzük, (5) aktif karbon ve (6) aktif karbon üzerine yerleştirilen tel kafesi). Bu örnekleyicide de tutma ortamı olarak granül aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbonun örnekleyici tabanında sabitlenmesi amacıyla da teflon örnekleyicilerde kullanılan tel kafes kullanılmaya devam edilmiştir (Bkz. Şekil 4.5). İki örnekleyici kombinasyonu arasındaki tek fark, örnekleyicilerin malzemelerinin farklı olmasıdır.

Delrin malzemeye sahip pasif örnekleyicinin UOB örneklemeleri için uygunluğunu test etmeden önce, delrin malzemenin yapısı itibariyle UOB’ler için girişim oluşturup oluşturmadığı test edilmiştir. Bu amaçla, metanol ile temizlenmiş ve içi boş 5 adet delrin örnekleyici içerisine ekstraksiyon çözültisi olan 1,5 mL karbon disülfür (CS_2) eklenerek 30 dakika çalkalayıcıda ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Örneklerin analiz sonuçları, ekstraksiyonda kullanılan CS_2 ’nin analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Bkz. Çizelge 4.1). Çizelge 4.1’den görüldüğü üzere, hem direkt şişeden alınarak analiz edilen CS_2 içerisinde, hem de aynı şişeden alınan ve delrin örnekleyici içerisinde ekstraksiyonda kullanılan CS_2 içerisinde 14 UOB’ın hiç biri gözlenmemiştir. Geri kalan diğer 15 UOB için ise, delrin örnekleyicilerden elde edilen örnekler içerisindeki bileşen miktarları ile şişeden alınan CS_2 içerisinde bulunan bileşen miktarları birbirine oldukça yakındır (tüm bileşenler için $< \% 10$ ve bileşenlerin $\% 60$ ’ı için ise $< \% 5$ fark söz konusudur). Eşleşmiş-t testi uygulandığında, boş delrin örnekleyici içerisinden alınarak analiz edilen CS_2 ile şişesinden alınarak analiz edilen CS_2 sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı

görülmüştür ($p<0,05$). Bu durum da delrin malzemenin UOB'ler için girişim açısından herhangi bir kaynak teşkil etmediğini göstermektedir. Bu nedenden dolayı, çalışmanın ilerleyen kısımlarında delrin malzemeye sahip pasif örnekleyiciler için validasyon çalışmalarına devam edilmiştir.

Çizelge 4.1. Boş delrin pasif örnekleyici içerisinden alınan CS₂ ile şişeden alınarak analiz edilen CS₂'nin analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Bileşen	CS ₂ (ppb) (n=5)	Delrin+CS ₂ (ppb) (n=5)
2 metil hekzan	1,92±0,10	1,94±0,12
siklohekzan	T.E.	T.E.
2,4 dimetilpentan	3,50±0,11	3,58±0,15
metil siklopentan	17,62±0,12	17,64±0,14
3 metil hekzan	3,87±0,12	3,97±0,13
benzen	3,10±0,10	3,35±0,11
3 metil pentan	T.E.	T.E.
n-heptan	4,67±0,10	4,68±0,10
metil siklo hekzan	1,19±0,10	1,31±0,09
2,3,4 trimetil pentan	T.E.	T.E.
2-metil heptan	T.E.	T.E.
3-metil heptan	T.E.	T.E.
toluen	9,07±0,11	9,77±0,10
n-oktan	2,01±0,09	2,21±0,07
etil benzen	2,60±0,11	2,65±0,11
n-nonan	4,52±0,12	4,67±0,12
m+p ksilen	14,18±0,06	14,70±0,10
o-ksilen	3,45±0,08	3,63±0,12
stiren	7,79±0,12	7,95±0,14
izoproil benzen	4,40±0,10	4,79±0,06
n-propil benzen	T.E.	T.E.
1,3,5 trimetil benzen	T.E.	T.E.
o-etil tolue	T.E.	T.E.
1,2,3 trimetil benzen	T.E.	T.E.
m-etil tolue	T.E.	T.E.
p-etil tolue	T.E.	T.E.
1,2,4 trimetil benzen	T.E.	T.E.
m-dietil benzen	T.E.	T.E.
p-dietil benzen	T.E.	T.E.

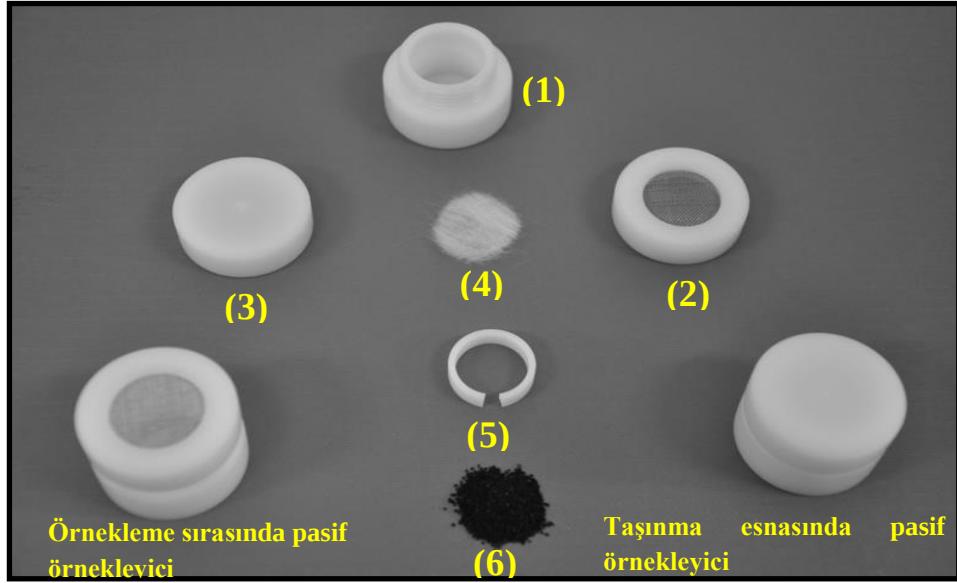
T.E. Söz konusu bileşen örnek içerisinde tespit edilememiştir.

Delrin malzemenin UOB girişimi açısından herhangi bir kaynak teşkil etmediği belirlenmiştir. Bu örnekleyici kombinasyonu için dikkat edilmesi gereken diğer bir önemli husus ise, örnekleyici tabanına yerleştirilen granül aktif karbonun dökülmemesi ve sabit kalması için üzerine yerleştirilen tel kafesin örnekleyici tabanına tam olarak oturmuş olması gerekmektedir. Ancak, validasyon çalışmalarında kullanılmak üzere çok sayıda tel kafesin düzgün olarak ve örnekleyici iç çapına eşit olacak şekilde kesilmesi, malzemesinin metal ve sert olmasından dolayı zor olmuştur. Bu nedenle, granül aktif karbonun örnekleyici tabanında dökülmeden kalabilmesi için alternatifler düşünülmüş ve cam yününün denenmesine karar verilmiştir. Cam yünü sert bir yapıya sahip olmadığından dolayı delrin malzemedan yapılmış yüzükle sabitlenmiştir.

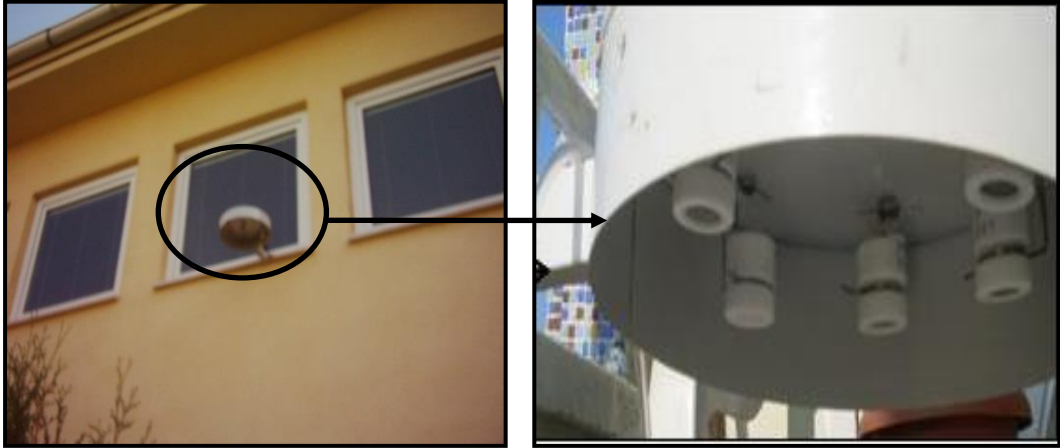
“Delrin pasif örnekleyici + granül aktif karbon + cam yünü + delrin yüzük” kombinasyonu kullanıldığında daha önce yaşanan sıkıntıların ortadan kalktığı görülmüştür ve çalışmanın bu aşamasına kadar denenen pasif örnekleyiciler içerisinde UOB’ler için en uygun örnekleyicinin söz konusu örnekleyici modifikasyonu olduğuna karar verilmiştir. Pasif örnekleyiciye tarafımızca “*Anadolu pasif örnekleyicisi*” ismi verilmiştir ve çalışmanın devam eden kısmında Anadolu pasif örnekleyicisi ile daha geniş kapsamlı saha validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saha validasyon çalışmaları Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında gerçekleştirilmiş olup, bu süre boyunca ≈ 1300 pasif örnekleyici kullanılmıştır. Saha validasyon çalışmalarının tamamlanması sonrasında, söz konusu örnekleyici için laboratuvar validasyon çalışmaları ve farklı ortamlarda yapılan örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anadolu pasif örnekleyicisi; (1) örnekleyici gövdesi, (2) örnekleme esnasında rüzgar hızı etkisini minimize etmek amacıyla kullanılan paslanmaz çelik tel kafesli kapak, (3) örnekleyicilerin örnekleme noktasına ve örnekleme sonrası laboratuara taşınmaları esnasında kullanılan kapalı kapak, (4) tutma ortamı olan granül aktif karbonun örnekleyici tabanında dökülmeden kalmasını sağlayan cam yünü, (5) cam yünü aktif karbon üzerinde sabitleyen yüzük ve (6) aktif karbon kısımlarından oluşmaktadır (Bkz. Şekil 4.6). Örnekleyicinin tel kafesli kapak, kapalı kapak ve cam yünü sabitleyici yüzük gibi diğer plastik kısımları da örnekleyici gövdesi gibi delrin malzemedan üretilmiştir.

Örnekleme esnasında ağızlarında tel kafesli kapak takılı olan pasif örnekleyciler, yağmur, rüzgar, güneş v.b. meteorolojik parametrelerin örnekleyci performansı üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek amacıyla tel çubuklar kullanılarak ağız kısmı aşağıya doğru olacak şekilde koruyucu malzemeler (shelter) içerisine de yerleştirilmiştir (Bkz. Şekil 4.7).

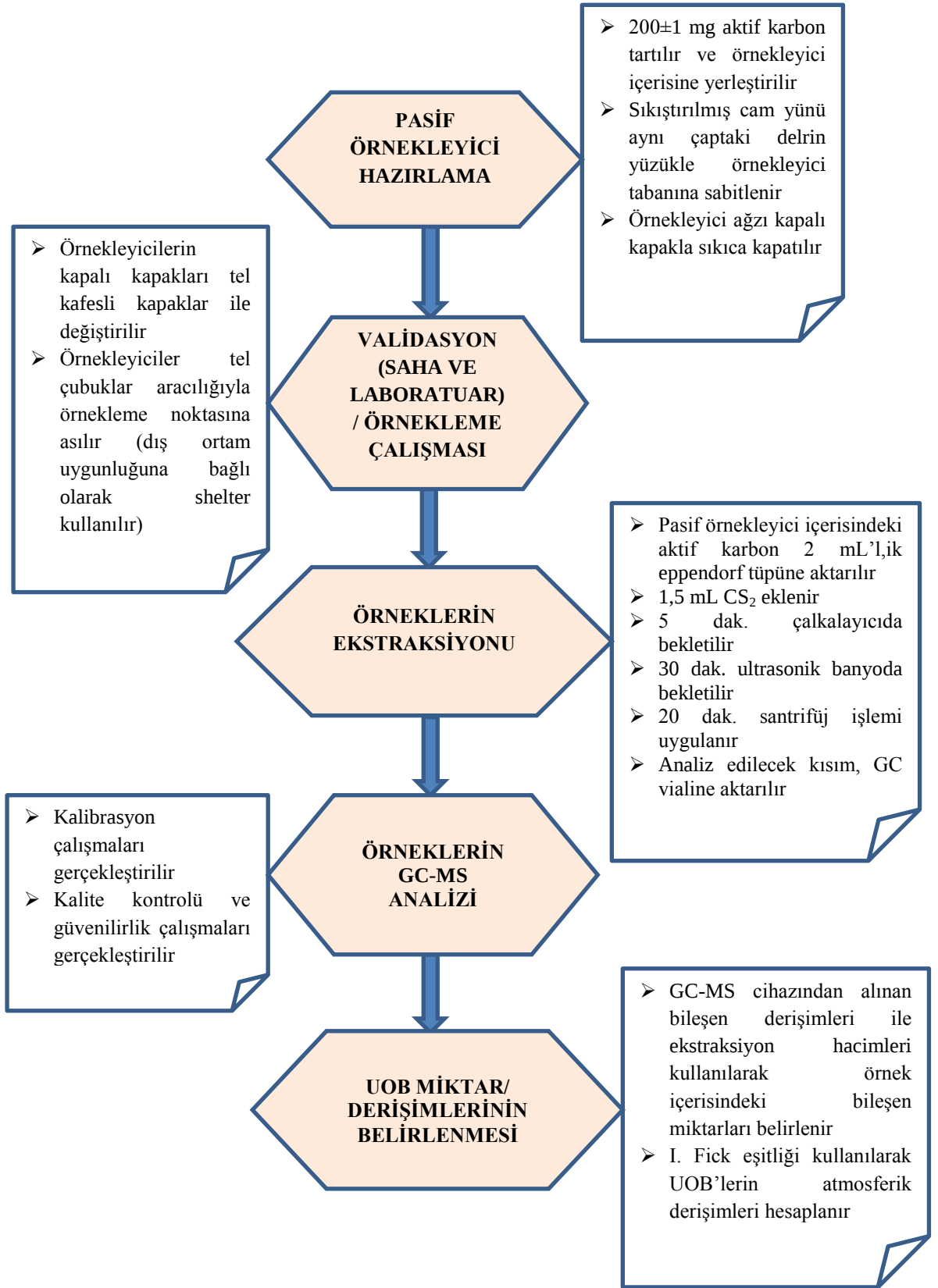


Şekil 4.6. Anadolu pasif örnekleycisi ve parçaları



Şekil 4.7. Örnekleme esnasında pasif örnekleycilerin konumları

Bu bölümde anlatılan Anadolu pasif örnekleycisinin hazırlanması aşamasından örnekleme sonrası derişim değerlerinin elde edilmesine kadar gerçekleştirilen tüm aşamalar Şekil 4.8’de şematik olarak özetlenmiştir. Her bir aşamaya ait detaylı bilgiler ise Bölüm 4.1.3’den itibaren verilmiştir.



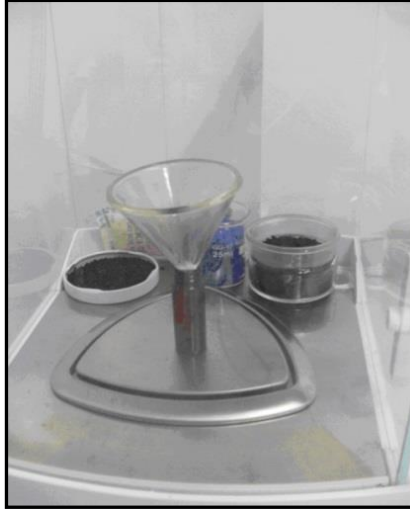
Şekil 4.8. Pasif örnekleyici hazırlama - UOB derişimlerinin belirlenmesi çalışmaları arasında gerçekleştirilen tüm aşamalara ait akış şeması

4.1.3. Pasif örnekleyicilerin hazırlanması (Anadolu pasif örnekleyicisi)

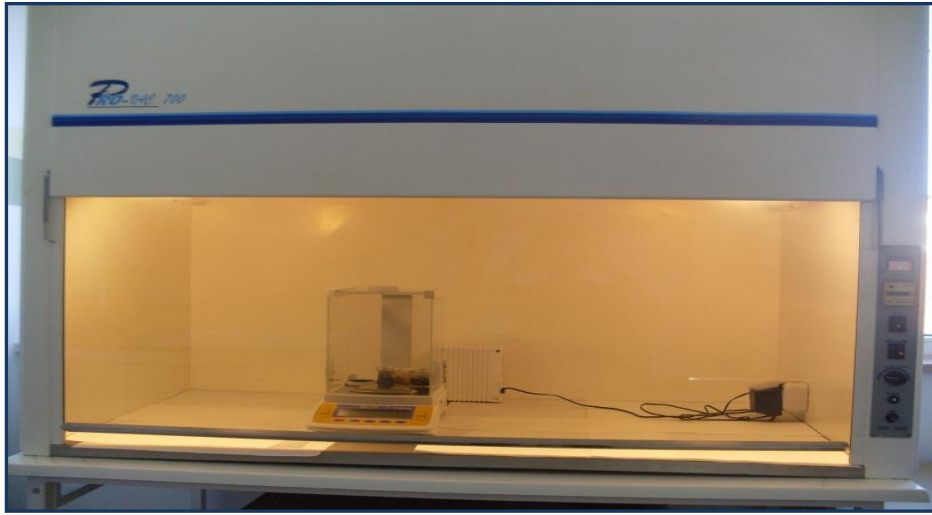
Pasif örnekleyicilerin hazırlanmasında tutma ortamı olarak granül aktif karbon kullanılmıştır. 18–35 mesh boyut aralığına sahip 200 ± 1 mg aktif karbon (Merck, 18-35 mesh ASTM) 4 basamaklı hassas terazide (Sartorius) tartılarak örnekleyici içerisine yerleştirilmiştir. Aktif karbon üzerine yerleştirilen 2 cm çapındaki sıkıştırılmış cam yünü ise aynı çaptaki yüzükle örnekleyici tabanına sabitlenmiştir. Daha sonra da örnekleyici ağzı kapalı kapakla sıkıca kapatılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamalarında aktif karbonun tartılması amacıyla kullanılan hassas terazi içerisine hem silika jel, hem de aktif karbon yerleştirilerek mümkün olan en temiz hava ortamı yaratılmaya çalışılmıştır (Bkz. Şekil 4.9). Tartımlar sonrası, örnekler çeker ocak içerisinde kapalı ortamda hazırlanmıştır. Ancak, daha sonraki tüm örnek hazırlama çalışmalarına, örneklerin hazırlanması süresince gerçekleşebilecek kontaminasyonları önlemek amacıyla temiz oda ortamı sağlayan Pro-Vac 700 laminar flow kabin (Bkz. Şekil 4.10) içerisinde devam edilmiştir. Örneklerin hazırlanması aşamasında özellikle UOB kontaminasyonlarını önlemek amacıyla, laminar flow kabinde hepa filtrelerin önüne aktif karbon filtre yerleştirilmesi sağlanmıştır.

Laminar flow kabin içerisinde hazırlanan örnekleyiciler, ağızları kapalı bir şekilde örnekleme noktasına ve ayrıca örnekleme sonrası laboratuara taşınırken içerisinde cam yünüyle ayrılmış aktif karbon ve silika jel bulunan cam kavanozlara yerleştirilmiştir (Bkz. Şekil 4.11). Cam kavanozlar da buz kasetlerinin bulunduğu taşıyıcı kaplar içerisinde taşınmıştır.



Şekil 4.9. Aktif karbonun tartılması için kullanılan hassas terazinin iç ortamı



Şekil 4.10. Örneklerin hazırlanması sürecinde kullanılan laminar flow kabin



Şekil 4.11. Pasif örnekleyicilerin taşınmaları esnasındaki konumları

4.1.4. Karşılaştırma amaçlı kullanılan ticari pasif örnekleyiciler

UOB'lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen pasif örnekleyici performansının test edilmesi amacıyla, *3M OVM 3500* ve *Radiello* ticari pasif örnekleyicileri kullanılmıştır.

3M OVM 3500 pasif örnekleyici: 3M OVM 3500 pasif örnekleyicisi, ~ 9 gr. ağırlığında ve ped şeklinde tek bir aktif karbon sorbent yüzeyine sahip “badge” tip eksenel bir pasif örnekleyicidir. Aktif karbon yüzeyinin üst kısmında membran şeklinde koruyucu bir bariyer kapak bulunmaktadır (Bkz. Şekil 4.12). Örneklem süresi dışında, örnekleyici teneke kutusu içerisinde muhafaza edilmektedir. Geniş aralıktaki organik gaz ve buharların örneklenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Örneklem süresi, bileşen derişimi ve ortam koşullarına bağlı olmakla birlikte iş yeri ortamı maruziyetlerinde 15 dakika - 8 saat arasında değişmektedir.



Şekil 4.12. 3M OVM 3500 pasif örnekleyici

Radiello pasif örnekleyici: Radiello pasif örnekleyicisi, adsorbent madde içeren silindirik adsorplama kartuşu, bu kartuşun içerisine yerleştirildiği silindirik bir difüzif gövde ve söz konusu gövdenin örneklem noktasına yerleştirilmek üzere takıldığı bir askılıktan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 4.13). Adsorplama kartuşu, 100 mesh gözenekliliğe sahip 5,8 mm çapında paslanmaz çelik malzemeden yapılmış silindirik bir yapıya sahiptir. İçerisinde 35-50 mesh boyut aralığında 530 ± 30 mg aktif karbon bulunmaktadır. Aktif karbon üzerinde adsorplanan UOB'ler

örnekleme sonrası CS₂ ekstraksiyonu ile desorbe edilmektedir. Adsorplama kartuşunun içerisine yerleştirildiği difüzif gövde ise 60 mm uzunluğunda ve 16 mm çapındadır. 1,7 mm kalınlığında mikro gözenekli polietilen malzemeden yapılmıştır ve ortalama gözenekliliği $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 'dir. Önerilen örnekleme süresi, bileşen derişimi ve ortam koşullarına bağılı olarak 8 saat-30 gün arasında değişmektedir.

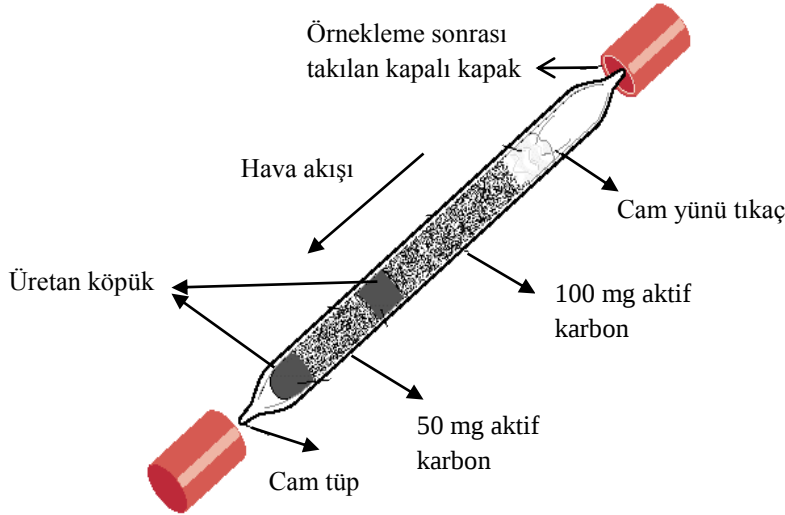


Şekil 4.13. Radiello pasif örnekleyci kısımları ve örnekleme esnasındaki konumu

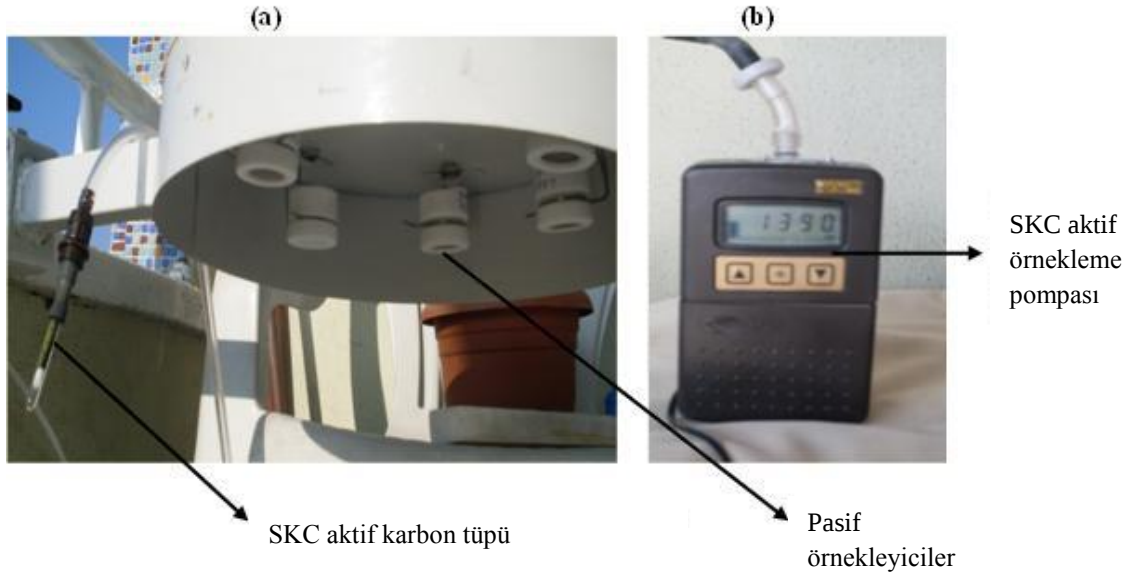
4.1.5. Aktif örnekleme

4.1.5.1. SKC aktif karbon tüpleri

Saha validasyon çalışmaları kapsamında pasif örnekleycilerin doğruluk değerlerinin belirlenmesi, pasif örnekleyci örnekleme hızlarının hesaplanması v.b. çalışmalar kapsamında referans bir metotla karşılaştırma yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, pasif örnekleycilerle eş zamanlı olarak UOB'lerin adsorplanması esasına dayalı D 3686-08 kodlu ASTM metoduna (ASTM 2007a) göre aktif örnekleme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar, 100 ve 50 mg olmak üzere 2 kısımdan oluşan ve Şekil 4.14'de detaylı olarak gösterilen SKC aktif karbon tüpleri ve ayrıca çekiş hızı ayarlanabilir özellikte SKC AirChek 2000 aktif örnekleme pompası kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 4.15).



Şekil. 4.14. SKC aktif örnekleme sorbent tüpü



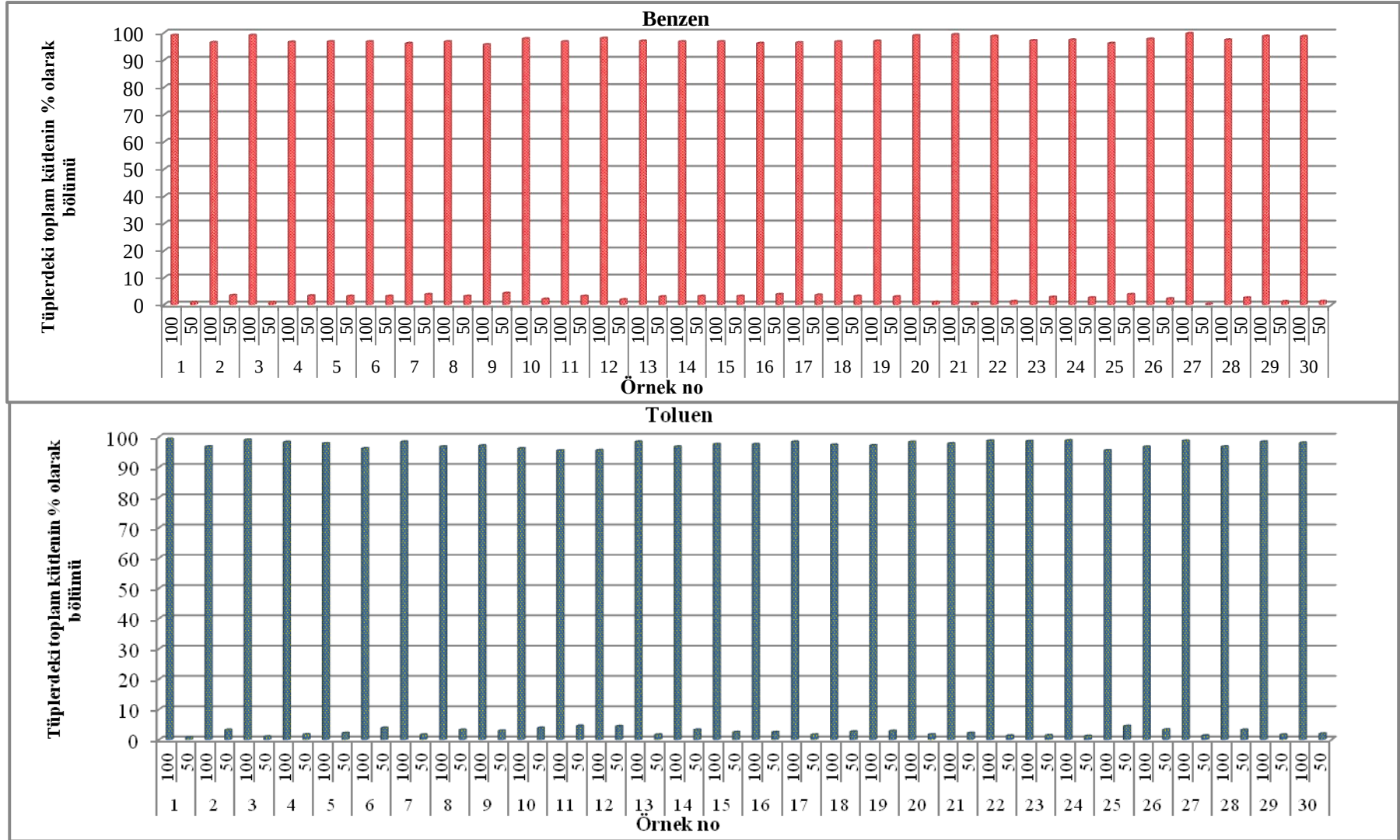
Şekil 4.15. (a) Eş zamanlı gerçekleştirilen aktif ve pasif örnekleme çalışması
(b) SKC aktif örnekleme düzeneği pompası

Pompanın çekiş hızı DryCal® (kuru piston) teknolojisine göre çalışan Bios Defender 510 model kalibratör ile ayarlanmıştır (Bkz. Şekil 4.16). Pompa sürekli olarak çalıştırılmış ve 12 saatlik periyotlarda (sabah ve akşam) örnekleyciler değiştirilmiştir. Örnekleme öncesinde aktif karbon tüplerinin iki ucu kınılarak pompaya uygun şekilde bağlanmıştır.



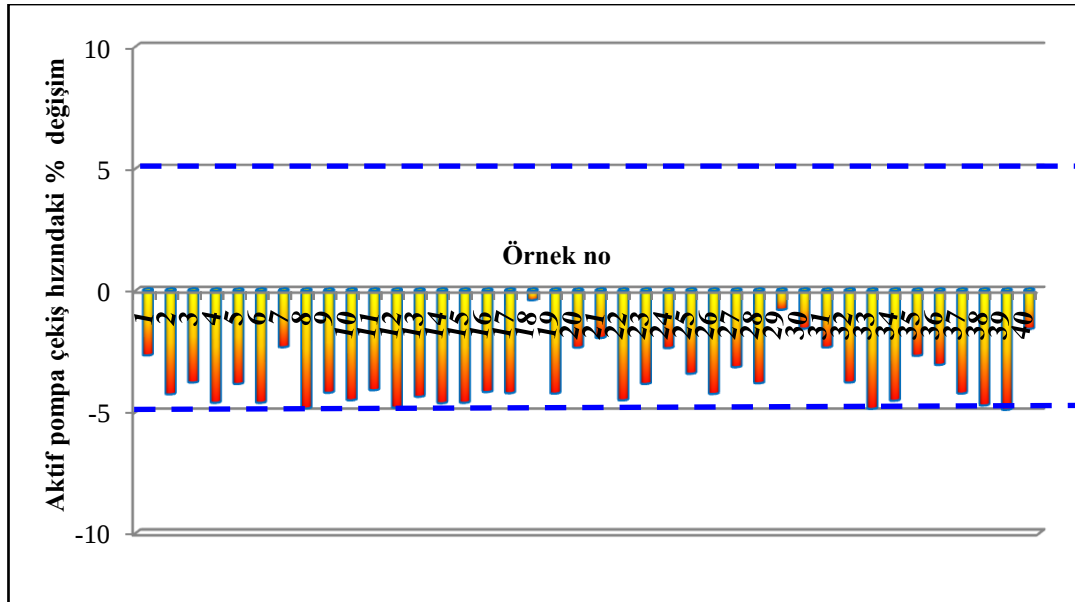
Şekil 4.16. SKC aktif örnekleme pompası çekiş hızının ayarlanmasında kullanılan Defender 510 kalibratör

Kapasite aşımı (Breakthrough) testleri: Aktif örnekleme çalışmaları kapsamında farklı debilerle (25, 50, 100 mL/dak.) deneme çalışmaları gerçekleştirilmiş, her bir örnekte 100 ve 50 mg'lık kısımlar ayrı ayrı analiz edilerek “kapasite aşımı” testleri yapılmıştır. ”Kapasite aşımı” testlerinde, her tüpteki 100 mg ve 50 mg'lık kısımlarda ölçülen UOB yüzdeleri belirlenmiştir. Bunun için, her tüpte toplanan toplam bileşen kütlesi 100 olarak kabul edilmiş ve her iki kısımda toplanan kütlelerin bu yüzdenin ne kadarı olduğu hesaplanmıştır. Kapasite aşımı problemi görülmemesi, örnekleme başlangıcı ve sonrasındaki pompa çekiş hızı değişiminin ASTM metodunda (ASTM 2007a) izin verilen değer aralığında ($\pm$ % 5) olması, pasif örnekleme ile uyumlu sonuçlar elde edilmesi nedenlerinden dolayı 25 mL/dak. debi ile aktif örnekleme çalışmalarının gerçekleştirilmesi uygun görülmüştür. Söz konusu debi ile gerçekleştirilen kapasite aşımı testlerinde tüm UOB'ler için 50 mg'lık kısımlarda toplanan bileşen miktarları, toplam tutulan miktarların % 5'inden daha düşük elde edilmiştir. Atmosferde en çok görülen UOB'ler olan benzen ve toluen için 100 ve 50 mg'lık aktif karbon kısımlarında elde edilen bileşen yüzdeleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Aslında, 50 mg'lık kısımda ölçülen UOB kütleleri 100 mg'lık kısımdan kaçan UOB molekülleri değil, ekstraksiyonda kullanılan CS₂ içeriğinden gelen UOB molekülleridir. CS₂ içerisindeki UOB değerleri çıkarıldığında 50 mg'lık kısımlarda hiçbir UOB görülmemiştir.



Şekil 4.17. SKC aktif karbon tüplerinin 100 mg ve 50 mg kısımlarında toplanan benzen ve toluen yüzdeleri

Örnekleme öncesi ve sonrası pompa çekiş hızı değişimi: Her bir aktif örnekleme çalışması öncesi pompa çekiş hızı 25 mL/dak. civarında ayarlanmış, 12 saat sonra SKC örnekleme tüpleri değiştirilirken pompa debisi kalibratör ile okunarak kaydedilmiş ve ikinci 12 saatlik örnekleme için yeniden ~ 25 mL/dak. değerine ayarlanmıştır. İkinci 12 saatin sonunda aktif örnekleme tüpü alındığında pompa çekiş hızı yeniden okunup kaydedilmiştir. ASTM metoduna (ASTM 2007a) göre, örnekleme periyodu öncesi ve sonrasında kaydedilen debi değerleri arasındaki fark için izin verilen aralık $\pm \% 5$ 'dir. Şekil 4.18'den görüldüğü üzere, çalışmalar süresince aktif pompa çekiş hızı değişimi $\% 5$ 'i aşmamıştır ve değerlerdeki değişim genel olarak düşüş şeklinde gözlenmiştir.

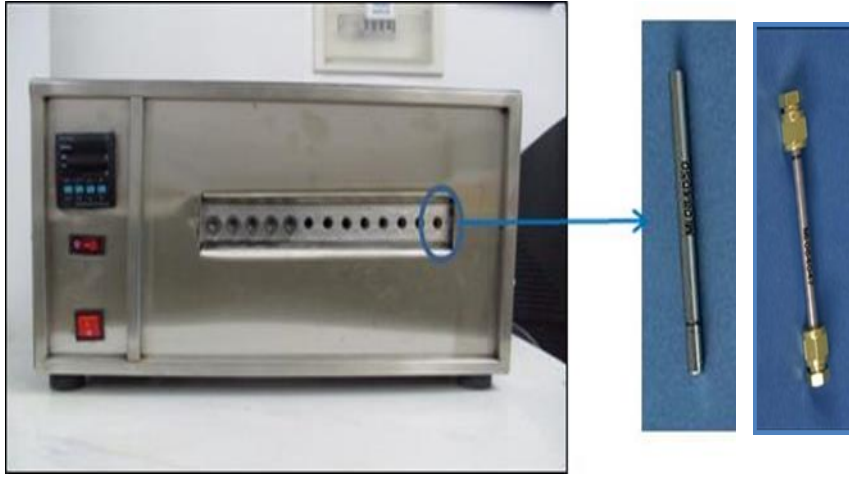


Şekil 4.18. Aktif örnekleme pompası çekiş hızı değişim yüzdesi

4.1.5.2. Tenax TA sorbent tüpleri

Aktif örnekleme çalışmalarında kullanılan SKC aktif karbon tüplerine alternatif olarak Tenax TA sorbent tüpleri de kullanılmıştır. Söz konusu tüplerle gerçekleştirilen örneklemeler sonrasında ekstraksiyon v.b. herhangi bir ön işlem uygulanmadan direkt olarak termal desorpsiyon sistemi ile analiz gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma kapsamında, hem validasyonu gerçekleştirilen Anadolu pasif örnekleycisinin iki farklı aktif örnekleme tüpü ile karşılaştırılması,

hem de iki farklı sorbent türünün (aktif karbon ve Tenax) kendi aralarında karşılaştırılması planlanmıştır. Bu amaçla da eş zamanlı örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 89 mm uzunluk*6,4 mm dış çap*5 mm iç çap boyutlarında Markes paslanmaz çelik tüplerin (Bkz. Şekil 4.19) içerisinde 35/60 elek boyutunda Tenax TA sorbenti yer almaktadır. Tenax TA, termal desorpsiyon uygulamaları için uygun hidrofobik bir sorbent türüdür. Bu nedenle “termal desorber tüpü” olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 4.19. Markes Tenax TA sorbent tüpü ve şartlandırma ünitesi

Örnekleme sonrasında analizi yapılan tüplerin yeni bir örneklemeye hazır hale getirilmesi için temizlenmeleri (şartlandırılması) gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak TEI/TUSAŞ Motor Sanayi A.Ş. atölyelerine bir şartlandırma ünitesi yaptırılmıştır (Bkz. Şekil 4.19). Şartlandırma işleminde, tüpler şartlandırma fırınına yerleştirilmiş (Fırına bir seferde 13 tüp koymak mümkün olabilmektedir) ve fırın 300 °C ye ayarlanmıştır. Bu süre zarfında tüplerden 100 mL/dak. hava akış hızında yüksek saflıkta azot geçirilmiştir. 4–5 saat şartlandırma işleminden sonra tüpler kapakları kapatılarak yeniden kullanılmak üzere korunaklı kaplara alınmış ve örnekleme işlemine kadar buzdolabında (+4 °C) saklanmıştır.

4.1.6. Örneklemeye öncesi ve sonrası tüm örneklerin saklanması

Hazırlanan pasif örnekleyiciler örneklemeye noktasına götürülene kadar ağızları kapalı bir şekilde Şekil 4.11’de gösterilen kavanozlar içerisinde buzdolabında (+4 °C) saklanmıştır.

Örneklemeye sonrasında ise, pasif örnekleyicilerin örneklemeye süresince ağzına takılmış olan tel kafesli kapakları kapalı kapaklarla değiştirilmiş ve daha sonra laboratuara götürülmek üzere özel saklama kaplarına yerleştirilmiştir. 3M OVM 3500 pasif örnekleyicilerin ağızlarındaki membran bariyer kapaklar çıkarılarak, kapalı kapakları takılmış ve teneke kutuların içerisine yerleştirilmiştir. Radiello pasif örnekleyicilerin aktif karbon kartuşu ise satın alınırken içerisinde bulunduğu cam tüplere konulmuştur. Örneklemeye öncesinde her iki ucu kırılan aktif karbon tüpleri örneklemeye sonrasında kapalı kapaklarıyla, Tenax TA sorbent tüpleri de paslanmaz çelik kapakları ile sıkıca kapatılmıştır. Tüm örnekleyiciler ve örneklemeye tüpleri ekstraksiyon ve analiz işlemi gerçekleştirilene kadar derin dondurucuda (-18 °C) muhafaza edilmiştir.

4.1.7. Örneklerin ekstraksiyon ve analiz işlemleri

4.1.7.1. Tutma ortamı aktif karbon olan pasif örnekleyici ve aktif örneklemeye tüpleri

Tutma ortamı aktif karbon olan pasif örnekleyici ve aktif örneklemeye tüplerinde tutulan tüm UOB’lerin ekstraksiyonu karbon disülfür (CS₂) ile gerçekleştirilmiştir. 3M OVM 3500 ve Radiello pasif örnekleyicilerin ekstraksiyon işlemleri teknik dökümanlarında verilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. SKC aktif örneklemeye tüpleri içerisinde yer alan aktif karbonda tutulan UOB’ler ise ASTM D 3687–07 (ASTM 2007b) metoduna göre ekstrakte edilmiştir.

Anadolu pasif örnekleyicisi ve 3M OVM 3500 örnekleyiciler içerisindeki aktif karbonda tutulan bileşenler 1,5 mL CS₂ (ReagentPlus, redistilled, ≥ % 99,9, low benzene, Sigma-Aldrich) ile, Radiello içerisindeki aktif karbonda tutulan bileşenler ise aynı özellikteki 2 mL CS₂ ile ekstrakte edilmiştir. Aktif örneklemeye

tüpleri içerisindeki 50 ve 100 mg'lık kısımlar ayrı olarak 1 mL CS₂ ile ekstrakte edilmiş ve her iki kısım için de aynı şekilde ayrı işlemler uygulanmıştır.

Anadolu pasif örnekleyicileri ve SKC aktif karbon tüpleri içerisindeki granül aktif karbondaki tutulan UOB'lerin ekstraksiyon işlemleri 2 mL'lik Eppendorf santrifüj tüpleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. UOB'lerin iyi bir şekilde desorbe olması için örnekler çalkalayıcı (Nüve SL 350) üzerinde 5 dakika, ultrasonik banyoda (Elma Transsonic) 30 dakika bekletilmiştir. Ultrasonik banyoda sıcaklık artışı önlemek amacıyla içine buz kasetleri yerleştirilmiştir. Daha sonra tüpler, gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazına analiz için yerleştirilecek örneklerde bulunabilecek aktif karbon parçacıklarını en aza indirebilmek için -5 °C'de 20 dakika süreyle 10.000 rpm hızla santrifüj edilmiştir (Centurion Scientific K3 Series).

3M OVM 3500 örnekleyicilere ait ekstraksiyon işlemleri örnekleyici içerisinde gerçekleştirilmiştir. CS₂, örnekleyicilerin koruma kapağından enjekte edilmiştir ve daha sonra örnekleyiciler çalkalayıcı üzerinde 30 dakika bekletilmiştir.

Radiello pasif örnekleyici kartuşu içerisinde bulunan aktif karbondaki tutulan UOB'lerin ekstraksiyonu ise örnekleme sonrası içerisine yerleştirildiği cam tüp içerisinde yapılmıştır. Kartuş çıkarılmadan, 2 mL CS₂ cam tüp içerisine enjekte edilmiştir ve örnekler 30 dakika süresince çalkalayıcı üzerinde bekletilmişlerdir.

Ekstraksiyon işlemleri sonrasında, tüm örneklerin analizleri gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS (Agilent 6890N GC-Agilent 5973 inert MS)) cihazında (Bkz. Şekil 4.20) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20. UOB analizlerinde kullanılan GC-MS cihazı

Ekstraksiyon işlemleri sonrasında, Anadolu pasif örnekleyicileri ve tüm parçaları (aktif karbon ve cam yünü hariç) yeniden kullanılmak üzere önce sıcak deterjanlı suyla yıkanarak durulanmış ve sonrasında 2 saat boyunca ultrasonik banyoda metanol ile temizlenmiştir. Daha sonra da etüvde 80 °C’de 8 saat boyunca kurutulmuştur. 3M OVM 3500 pasif örnekleyiciler ve Radiello pasif örnekleyici kartuşları tek kullanımlık olmakla birlikte, Radiello pasif örnekleyici difüzif gövdesi, içerisine yeni bir kartuş yerleştirmek suretiyle yeniden kullanılabilir. Ancak, örneklenen ortamın kirli olmasına bağlı olarak ortamdaki toz ve partikül maddeler difüzif gövdenin gözeneklerinde tıkanıklıklara neden olabilmektedir. Bu durumda, deterjanlı su içerisinde 20 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulup daha sonra iyice durulanıp saf sudan geçirilerek açık ortamda kurutulması gerekmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen 4-5 yıkama işleminden sonra yeni difüzif gövdelerin kullanılması önerilmektedir.

4.1.7.2. Tutma ortamı Tenax TA olan aktif örnekleme tüpleri

Tenax TA tüplerinde toplanan örnekler, Gaz Kromatografi Cihazı (Agilent 6890) - Termal Desorpsiyon Ünitesi (Markes Unity 2) - Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) sisteminde (Bkz. Şekil 4.21) analiz edilmiştir. 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 bileşenler direkt olarak genel amaçlı soğuk kapana (cold trap) (-10 °C) gönderilir. Daha sonra soğuk kapanın sıcaklığı kısa bir sürede tekrar artırılarak (250 °C) kirleticilerin GC cihazına gitmesi sağlanır. Örnek, GC cihazına gönderildikten sonra kapan soğutulur ve bir sonraki örneğin gelmesi için yeniden dengeye gelir. Bu esnada, kapandan uzaklaştırılan örneğin analizi GC cihazında devam eder. Çalışmada kullanılan GC-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. Polar UOB'ler Alumina Plot kapiler kolonda, apolar UOB'ler ise DB1 kapiler kolonda daha etkin tutulmaktadır.



Şekil 4.21. Tenax TA tüplerinde tutulan UOB analizlerinin gerçekleştirildiği GC-TD-FID sistemi

4.1.8. Kullanılan analitik yöntemler

4.1.8.1. GC-MS analizleri

VOC Mix 20 standardı:

UOB analizleri GC-MS cihazında DB 624 UOB kolonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada örneklenmesi planlanan öncelikli UOB'ler, ozon oluşumunda rol alan ve ozon öncül olarak nitelendirilen UOB'lerdir. Söz konusu bileşenleri içeren UOB kalibrasyon standardı piyasada hazır olarak mevcut olmadığından ve özel olarak hazırlanması gerektiğinden dolayı, tez çalışmasının ilk aşamalarında teflon örnekleyicilere yönelik gerçekleştirilen validasyon çalışmaları sürecinde, kalibrasyon çalışmaları için piyasada hazır olarak satılan 200 ppm derişimindeki VOC Mix 20 standardı kullanılmıştır. Söz konusu standart içerisinde bulunan 41 adet UOB'in analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen birtakım denemeler sonrasında söz konusu UOB'lerin analizlerini yaparak derişimlerini belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir veri analiz metodu hazırlanmıştır. Çizelge 4.2'de, analizlerin gerçekleştirildiği GC-MS cihazı işletim parametreleri yer almaktadır.

Çizelge 4.2. VOC Mix 20 standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizlere ait GC-MS işletim parametreleri

GC kolonu	60 m x 250 µm x 1,40 µm nominal film kalınlığı, DB 624, kapiler kolon
Liner	Deaktif edilmiş cam pamuklu splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1,5 mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	250°C
Fırın sıcaklığı	40°C (5 dak), 8°C/dak ile 180°C'ye, 30°C/dak ile 250°C'ye (0,17 dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi quadropol sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

GC-MS’de daha hassas analizler yapabilmek için Seçilmiş İyon Monitorlama (SİM) modunda çalışılmıştır. Birbirlerine yakın zamanlarda dedektöre ulaşan bileşikler belirlenmiş ve kromatogram üzerinde bu bileşikler zaman ekseninde 21 gruba ayrılmıştır. Her bir seçilen zaman aralığı için, o aralıkta dedektöre ulaşan bileşiklere ait iyonlar cihaza tanıtılmış ve bu sayede olası girişim yapabilecek diğer bileşiklerin kromatogramdan çıkartılması sağlanmıştır. Her bir UOB için ana iyon ve yardımcı (yan) iyonlar seçilmiştir. Seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. SİM pencereleri oluşturulduktan sonra da UOB standardı kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişim aralığı, her bir UOB için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait R^2 değerleri Çizelge 4.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. VOC Mix 20 standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizler için düzenlenen SİM parametreleri

SİM Penceresi	Zaman Periyodu (dak)	Monitorlanan İyonlar (m/z)
1	0-12,6	61, 64, 83, 97, 99
2	12,6-12,9	39, 75, 110
3	12,9-13,7	77,78
4	13,7-14,4	95, 130, 132
5	14,4-15,4	47, 62, 63, 83, 85, 93, 174, 176
6	15,4-16,6	91, 92
7	16,6-17,2	61, 83, 97
8	17,2-17,6	164, 166
9	17,6-18,5	107, 109, 127, 129
10	18,5-20	77, 91, 106, 112, 114, 117, 131, 133
11	20-20,2	78, 91, 104, 106
12	20,2-20,6	171, 173, 175
13	20,6-20,9	105, 120
14	20,9-21,5	39, 49, 75, 77, 83, 85, 91, 156, 158
15	21,5-22	63, 91, 105, 120, 126, 128
16	22-22,6	91, 105, 119, 120, 134
17	22,6-22,8	91, 105, 134
18	22,8-23,4	91, 119, 134, 146, 148
19	23,4-24,2	91, 92, 146, 148
20	24,2-24,9	75, 155, 157
21	24,9-34,83	128, 145, 180, 182, 223, 225, 227

Çizelge 4.4. VOC Mix 20 standardı ile gerçekleştirilen GC-MS kalibrasyon parametreleri

UOB'ler	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Çalışma Aralığı (ppb)	R ²
Triklorometan	83, 64	12,085	1-500	0,999
1,1,1-Trikloroetan	97, 99, 61	12,441	1-500	0,999
1,1-Dikloropropen	75, 39, 110	12,712	1-500	0,999
Benzen	78, 77	13,085	1-500	0,998
Trikloroeten	130, 132, 95	14,152	1-500	0,999
1,2-Dikloropropan	63, 62	14,550	1-500	0,998
Dibromometan	174, 93, 176	14,769	1-500	0,999
Bromodiklorometan	83, 85, 47	14,997	1-500	0,999
Toluen	91, 92	16,363	1-500	0,997
1,1,2-Trikloroetan	97, 83, 61	17,054	1-500	0,997
Tetrakloroeten	166, 164	17,337	1-500	0,998
Dibromoklorometan	129, 127	17,788	1-500	0,996
1,2-Dibromoetan	107, 109	18,030	1-500	0,999
Klorobenzen	112, 77, 114	18,884	1-500	0,999
1,1,1,2-Tetrakloroetan	131, 133, 117	19,010	1-500	0,999
Etilbenzen	91, 106	19,034	1-500	0,999
m+p Ksilen	91, 106	19,237	1-500	0,999
o- Ksilen	91, 106	19,976	1-500	0,999
Stiren	104, 78	20,011	1-500	0,999
Tribromometan	173, 171, 175	20,398	1-500	0,996
İzopropilbenzen	105, 120	20,639	1-500	0,999
1,1,2,2-Tetrakloroetan	83, 85	21,172	1-500	0,999
Bromobenzen	77, 156, 158	21,278	1-500	0,999
1,2,3-Trikloropropan	75, 39, 49	21,290	1-500	0,999
Propilbenzen	91, 77	21,402	1-500	0,999
1,3,5-Trimetilbenzen	105, 120	21,703	1-500	0,997
2-Klorotoluen	91, 126, 128	21,801	1-500	0,999
4- Klorotoluen	91, 126, 63	21,801	1-500	0,999
tert.-Butilbenzen	119, 134, 91	22,335	1-500	0,999
1,2,4-Trimetilbenzen	105, 120	22,419	1-500	0,999
sec-Butilbenzen	105, 134, 91	22,739	1-500	0,999
4-İzopropiltoluen	119, 134, 91	22,966	1-500	0,999
1,3-Diklorobenzen	146, 148	22,985	1-500	0,998
1,4-Diklorobenzen	146, 148	23,127	1-500	0,999
n-Bütilbenzen	91, 92	23,624	1-500	0,998
1,2-Diklorobenzen	146, 148	23,728	1-500	0,999
1,2-Dibromo-3-kloropropan	157, 155, 75	24,797	1-500	0,998
1,2,4-Triklorobenzen	180, 182, 145	25,820	1-500	0,999
Hekzakloro bütadien	225, 223, 227	26,000	1-500	0,998
Naftalen	128, 127	26,151	1-500	0,998
1,2,3-Triklorobenzen	180, 182	26,452	1-500	0,999

Chem Service ozon öncül UOB standardı:

Tez çalışması kapsamında örneklenmesi planlanan ozon öncül UOB'leri içeren "ChemService" marka sertifikalı 200 ppm derişimindeki kalibrasyon standardı özel olarak hazırlatılıp temin edildikten sonra, *Anadolu pasif örnekleyicisi* ile gerçekleştirilen validasyon çalışmaları süresince tüm kalibrasyon çalışmaları söz konusu standart kullanılarak yapılmıştır. Analizlere DB 624 kolonu ile devam edilmiştir. Farklı sıcaklık programlarının denemeleri yapılmış ve en uygun sıcaklık programı belirlenmiştir. Söz konusu standart içerisinde bulunan 29 adet UOB'in analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.5'de, analizlerin gerçekleştirildiği GC-MS cihazı işletim parametreleri yer almaktadır.

Çizelge 4.5. ChemService UOB standardı ile hazırlanan kalibrasyon kullanılarak gerçekleştirilen analizlere ait GC-MS işletim parametreleri

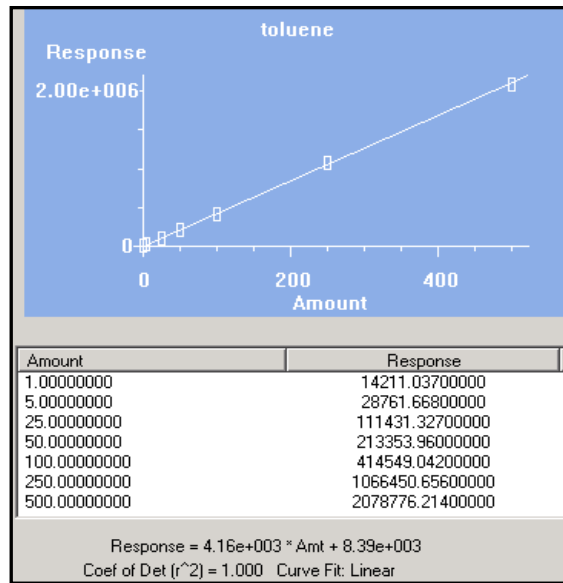
GC Kolonu	60 m x 250 µm x 1,40 µm nominal film kalınlığı, DB 624, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1,8 mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	250°C
Fırın sıcaklığı	35°C (5 dak), 10°C/dak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

"Seçilmiş İyon Monitorlama" (SİM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 11 ayrı SİM penceresinde gruplandırılmıştır. Seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. Ozon öncül UOB analizleri için düzenlenen SİM parametreleri

SİM Penceresi	Zaman Periyodu (dak)	Monitorlanan İyonlar (m/z)
1	9,50-10,30	56,57,86
2	10,30-11,30	56,57,69,84,85
3	11,30-12,20	56,57,69,70,71,84,85
4	12,20-13,10	56,57,71,77,78
5	13,10-13,90	55,83,98
6	13,90-16,50	57,70,71,84,85,91,92,99,114
7	16,50-17,70	57,85,91,106
8	17,70-18,90	91,103,104,105,106,120
9	18,90-19,60	91,105,120
10	19,60-20,40	105,120
11	20,40-27,00	105,119,120,134

GC cihazının işletilmesi ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için ChemStation yazılımı kullanılmış ve bu yazılım kullanılarak her bir UOB için 1-500 ppb aralığında 7 noktali kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan standart içerisindeki her bir UOB için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait R^2 değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmektedir. Toluene için elde edilmiş bir kalibrasyon eğrisi örneği ise Şekil 4.22’de verilmiştir.

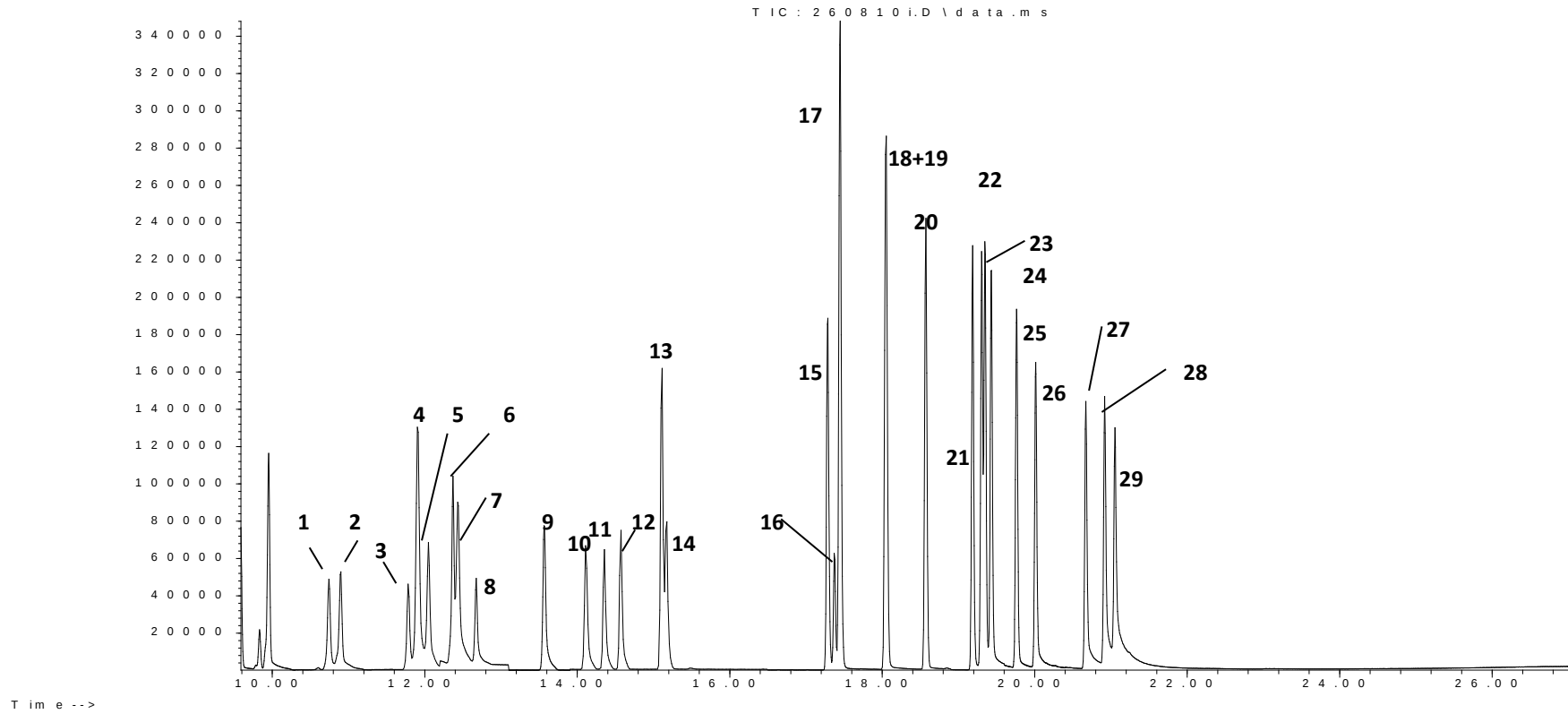


Şekil 4.22. GC-MS cihazında elde edilen kalibrasyon eğrisi örneği

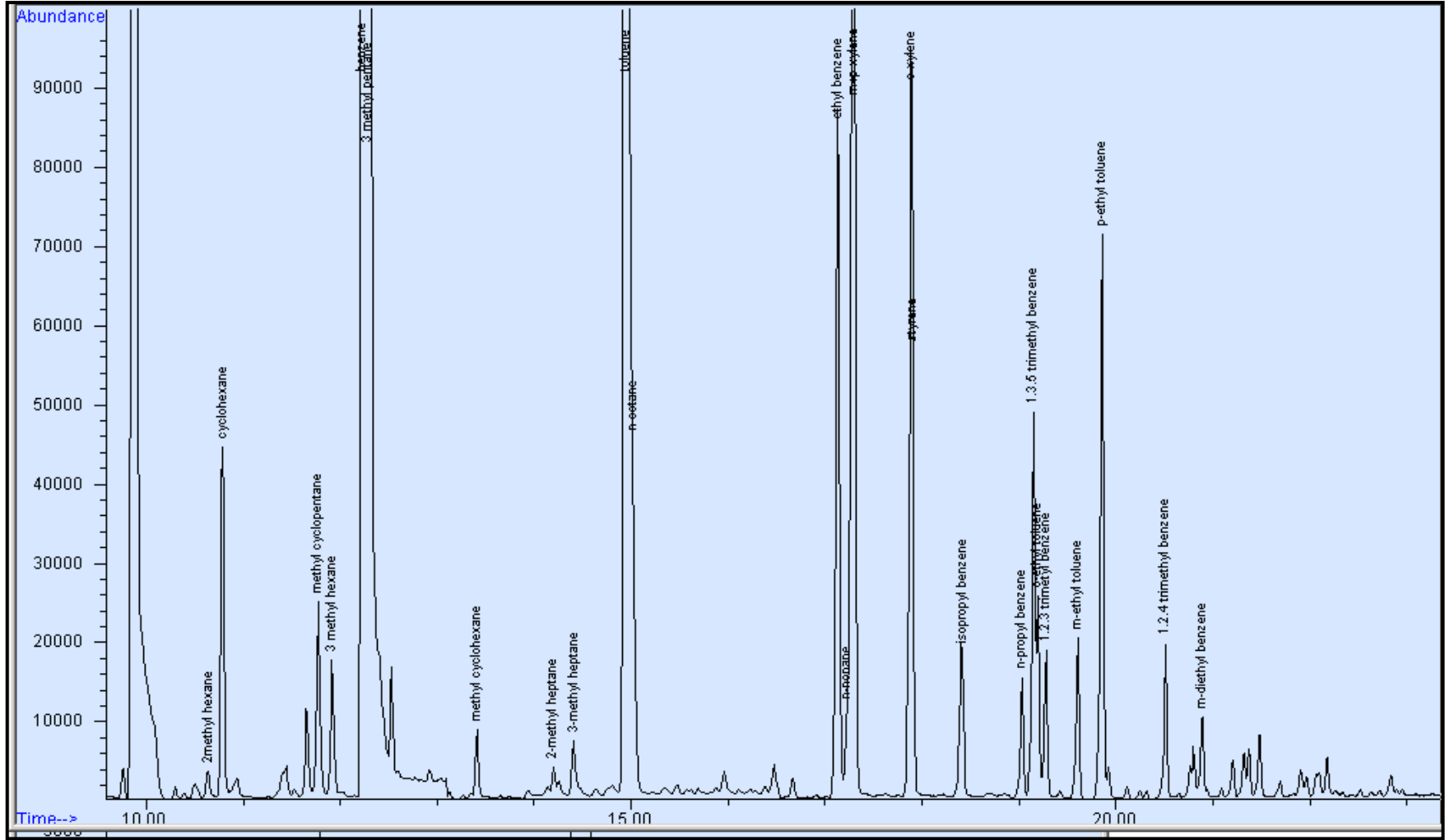
Çizelge 4.7. Ozon öncül UOB standardı ile gerçekleştirilen GC-MS kalibrasyon parametreleri

UOB	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	R ²
2 metil hekzan	57,85	10,735	1
siklo hekzan	56,84,69	10,886	1
2,4 dimetil pentan	57,85,56	11,780	1
metil siklopentan	56,69,84	11,905	1
3 metil hekzan	71,70,57	12,056	1
benzen	78,77	12,367	1
3 metil pentan	57,56	12,430	1
n-heptan	57,71	12,657	1
metil siklo hekzan	83,98,55	13,564	1
2,3,4 trimetil pentan	71,70,57	14,102	0,999
2-metil heptan	57,99,70	14,351	1
3-metil heptan	85,57,84	14,569	1
toluen	91,92	15,107	1
n-oktan	85,57,114	15,169	1
etil benzen	91,106	17,282	1
n-nonan	57,85	17,368	1
m+p ksilen	91,106	17,448	1
o-ksilen	91,106	18,040	1
stiren	104,103	18,051	1
izoproil benzen	105,120	18,570	1
n-propil benzen	91,120	19,183	1
1,3,5 trimetil benzen	105,120	19,300	0,998
o-etil tolue	105,120	19,346	0,998
1,2,3 trimetil benzen	105,120	19,429	1
m-etil tolue	105,120	19,760	1
p-etil tolue	105,120	20,010	1
1,2,4 trimetil benzen	105,120	20,668	1
m-dietil benzen	119,134	20,921	0,999
p-dietil benzen	119,134	21,053	0,999

Tipik bir kalibrasyon kromatogramı Şekil 4.23’de, analizi yapılmış bir örneğe ait kromatogram ise Şekil 4.24’de örnek olarak gösterilmiştir.



(1) 2 metil heksan, (2) siklo heksan, (3) 2,4 dimetil pentan, (4) metil siklo pentan, (5) 3 metil heksan, (6) benzen, (7) 3 metil pentan, (8) n-heptan, (9) metil siklo heksan, (10) 2,3,4 trimetil pentan, (11) 2 metil heptan, (12) 3 metil heptan, (13) toluen, (14) n-oktan, (15) etilbenzen, (16) n-nonan, (17) m+p ksilen, (18) o-ksilen, (19) stiren, (20) izopropilbenzen, (21) n-propil benzen, (22) 1,3,5 trimetil benzen, (23) o-etil toluen, (24) 1,2,3 trimetil benzen, (25) m-etil toluen, (26) p-etil toluen, (27) 1,2,4 trimetil benzen, (28) m-dietil benzen, (29) p-dietil benzen



Şekil 4.24. GC-MS’de analizi yapılmış bir örneğe ait bir kromatogram

4.1.8.2. GC-TD-FID analizleri

Bölüm 4.1.7.2’de bahsedildiği üzere, termal desorber (TD) tüpünde toplanan UOB’ler TD sisteminde yapılan iki aşamalı bir desorpsiyon ile GC cihazına gönderilmiştir. İlk aşamada, adsorbent üzerinde toplanan kirleticiler 10 dakika boyunca 270 °C’de desorbe edilerek -10 °C’deki soğuk kapana gönderilmektedir. Soğuk kapan, ön zenginleştirme yaparak daha iyi bir pik çözünürlüğü sağlayabilmek için elektronik olarak soğutulmaktadır. Daha sonra soğuk kapan aniden ısıtılarak sıcaklığı hızlı bir şekilde 250 °C’ye çıkarılır ve gaz halindeki bileşenler Dean’s Switch sistemini içeren GC cihazına gönderilir. Dean’s Switch sistemi, 2 kolon (Alumina Plot, DB-1) ve 2 dedektörden (FID 1, FID 2) oluşan bir sistemdir. 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 ≥ C₇ bileşiklerinin analizinde kullanılmıştır. DB-1 apolar kolonda tutulmayan bileşenler 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. GC-TD-FID sisteminin optimize edilmiş olan işletim özellikleri ise Çizelge 4.8’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.8. GC-TD-FID sisteminde kullanılan işletim parametrelerinin değerleri

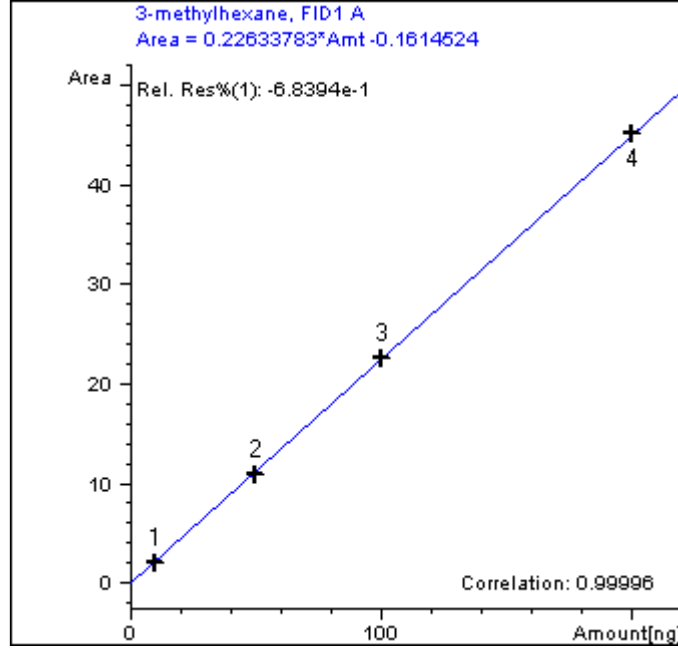
Termal Desorpsiyon Parametreleri:		GC-FID Parametreleri:	
<i>Prepurge Süresi</i>	: 3 dak.	DB-1 Kolonu	Basınç : 41,63 psi
<i>Desorpsiyon Süresi</i>	: 5 dak.		Akış : 3,4 mL/dak.
<i>Desorpsiyon Sıcaklığı</i>	: 270 °C		
<i>Desorpsiyon Akışı</i>	: 31 mL/dak.	HP-PLOT Kolonu	Basınç : 22 psi
<i>Soğuk Kapan (cold trap) Min. Sıcaklık</i>	: -10 °C		Akış : 3,2 mL/dak.
<i>Soğuk Kapan (cold trap) Mak. Sıcaklık</i>	: 250 °C	Fırın Sıcaklık Programı	40 °C’de 2 dak.
<i>Soğuk Kapan (cold trap) Desorpsiyon Süresi</i>	: 3 dak.		7 °C/sn artışla 120 °C’ye, 3 dak.
<i>Soğuk Kapan (cold trap) Akışı</i>	: 30 mL/dak.		7 °C/sn artışla 195 °C’ye, 20 dak.

Kalibrasyon çalışmaları: Gaz Kromatografi cihazı, “ChemService” sıvı kalibrasyon standardı (200 ppm) ile kalibre edilmiştir. 10–200 ng aralığında metanol içerisinde hazırlanan kalibrasyon standart çözeltilerinin her biri TD ünitesinin üzerinde bulunan özel bir aparatla (calibration loading ring, CLR) temiz Tenax TA tüpünün içerisine enjekte edilmiştir ve daha sonra tüp analiz edilmek üzere TD ünitesine yerleştirilmiştir. GC cihazının işletilmesi ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için ChemStation yazılımı kullanılmış ve bu yazılım kullanılarak her bir UOB için 4 noktalı kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Analiz edilen her bir örnekteki bileşen miktarı (ng) kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon standardı içerisindeki bileşiklerin analiz edildikleri kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait R^2 değerleri Çizelge 4.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. GC-TD-FID sisteminde UOB’lerin analiz edildiği kolon, geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait R^2 değerleri

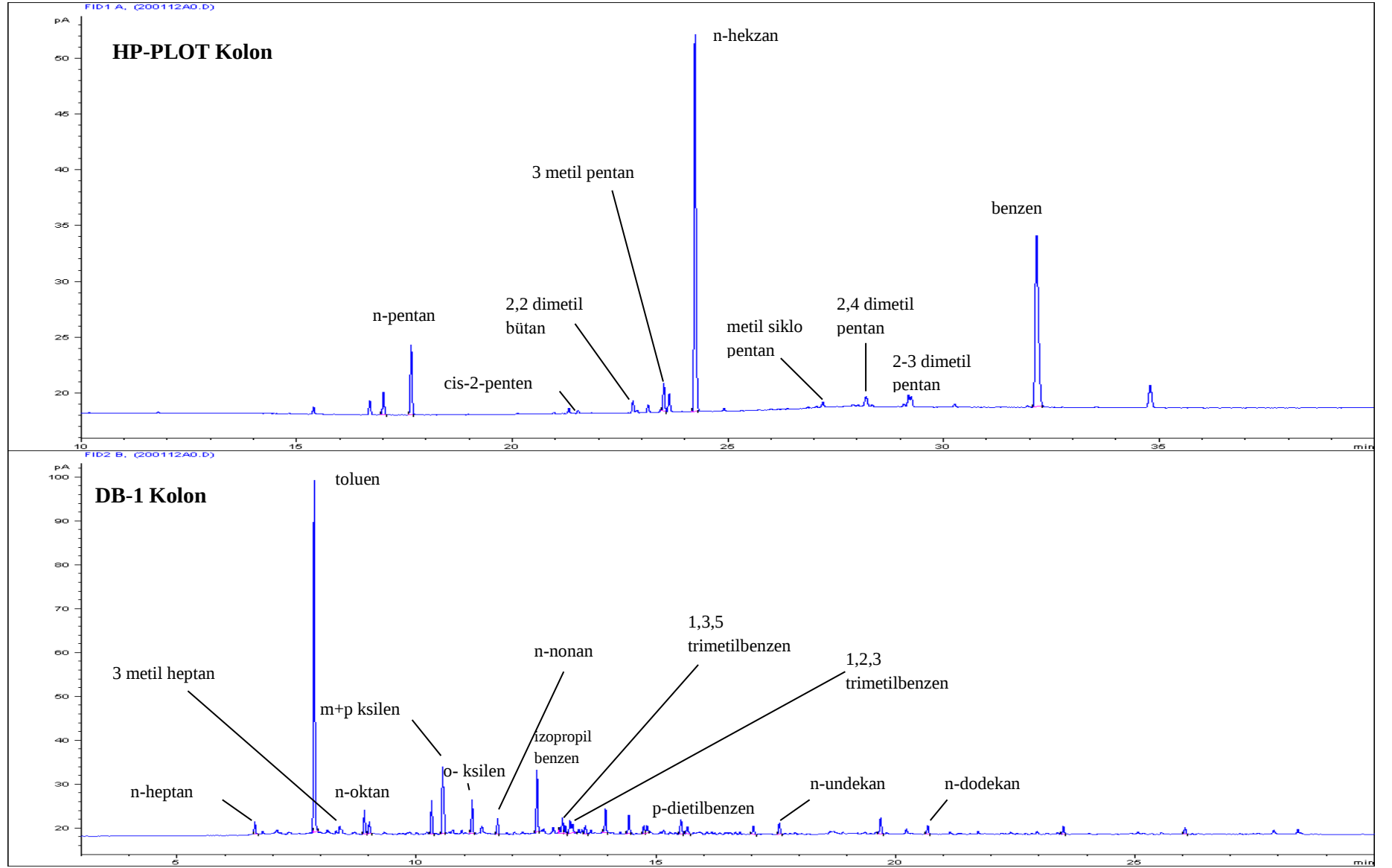
DB-1 Kolunu			HP-PLOT Kolunu		
UOB	Geliş Zamanı (dak.)	R^2	UOB	Geliş Zamanı (dak.)	R^2
n-heptan	6,655	0,997	İzopentan	16,643	0,995
Metil sikloheksan	7,131	0,996	1-Penten	16,964	0,999
2,3,4, trimetilpentan	7,796	0,998	n-Pentan	17,604	0,998
Toluen	7,896	0,998	İzopren	20,301	0,996
2-Metilheptan	8,169	0,997	trans-2-Penten	21,252	0,997
3-Metilheptan	8,358	0,998	cis-2-penten	21,802	0,996
n-Oktan	9,022	0,998	2,2 dimetilbütan	22,737	0,995
Etilbenzen	10,327	0,996	Sikloheksan	23,085	0,995
m+p ksilen	10,583	0,995	Siklopentan	23,385	0,999
Stiren	11,034	0,996	2-Metilpentan	23,454	0,999
o-ksilen	11,174	0,996	3-Metilpentan	23,580	0,997
n-nonan	11,706	0,997	n-Hekzan	24,201	0,996
İzopropilbenzen	12,061	0,996	2,3 dimetilbütan	24,836	0,995
n-propilbenzen	12,861	0,996	Metilsiklopentan	27,146	0,995
o-etiltoluen	13,060	0,996	2,4 dimetilpentan	28,279	0,997
p-etiltoluen	13,118	0,996	2-metil hekzan	29,009	0,997
1,3,5-Trimetilbenzen	13,269	0,996	2,3 dimetilpentan	29,129	0,995
1,2,3-Trimetilbenzen	13,539	0,996	3-metil hekzan	29,187	0,999
1,2,4-Trimetilbenzen	13,959	0,996	Benzen	32,123	0,997
n-Dekan	14,448	0,995	2,2,4 trimetilpentan	34,746	0,998
m-etiltoluen	14,762	0,996			
m-Dietilbenzen	15,590	0,996			
p-Dietilbenzen	15,795	0,997			
n-Undekan	17,593	0,996			
n-Dodekan	20,689	0,996			

GC-TD-FID sisteminde elde edilmiş örnek bir kalibrasyon eğrisi Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25. GC-TD-FID sisteminde elde edilen kalibrasyon eğrisi örneği

Analizi yapılmış bir örneğe ait kromatogram ise Şekil 4.26’da örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.26. GC-TD-FID sisteminde analizi yapılmış bir örneğe ait kromatogram

4.1.9. Analitik yöntemler için kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları

Validasyon ve örnekleme çalışmalarına yönelik gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen veri setinin güvenilirliği açısından, kullanılan analitik yöntemler için gerçekleştirilen kalite kontrolü ve güvenilirlik çalışmaları önemli bir aşamadır. Daha önce de belirtildiği üzere, UOB pasif örnekleycilerinin validasyonu süresince analizler GC-MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden, GC-MS cihazı ile gerçekleştirilen analizlerin kalite kontrolü ve güvenilirliğine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

4.1.9.1. Metot dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirliği

Kalibrasyon kontrollerinin ardından GC-MS cihazı için UOB dedeksiyon limit değerleri belirlenmiştir. Dedeksiyon limit değerlerinin hesaplanması için, kalibrasyon eğrisinde kullanılan en düşük derişimli standardın 10 tekrarlı analizi yapılmış ve analizlerin sonucunda elde edilen değerlerin standart sapması 3 ile çarpılarak bileşenler için dedeksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. 29 UOB için elde edilen cihaz dedeksiyon limit değerleri 0,11–0,61 ppb arasında değişmektedir. 24 saatlik bir örnekleme süresi dikkate alınarak dedeksiyon limit değerleri atmosferik derişim değerlerine dönüştürüldüğünde 0,01-0,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında elde edilmiştir. Cihazın tekrarlanabilirliği ise varyans katsayısı (CV) olarak % 1,20–4,93 arasında değişmektedir. Her bir bileşen için elde edilen cihaz dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirlik değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Ayrıca, her analiz seti öncesinde, kalibrasyon kontrolünü sağlamak amacıyla hazırlanan ve kalibrasyon eğrisinin orta seviyesinde yer alan bir ara standardın (100 ppb) 10 tekrarlı analizi yapılmıştır. Her bir UOB için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri % 0,95 -3,22 arasında değişmektedir (Bkz. Çizelge 4.10). Çizelge 4.10'dan da görüldüğü üzere, analizi yapılan standardın derişim değerinin artmasına bağlı olarak daha iyi tekrarlanabilirlik değerleri (daha düşük CV değerleri) elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. GC-MS dedeksiyon limit ve tekrarlanabilirlik değerleri

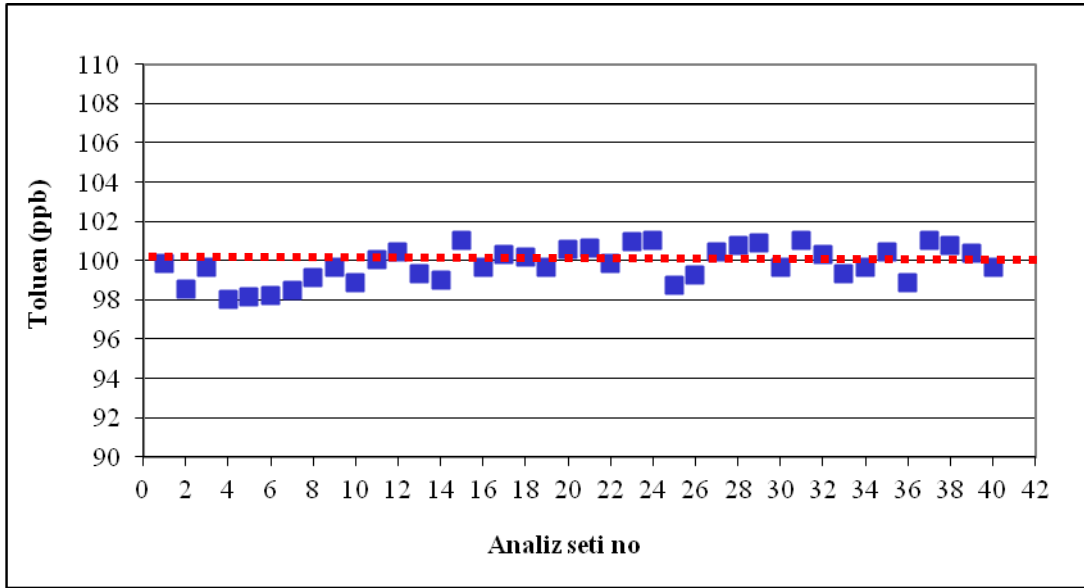
UOB	Dedeksiyon Limiti (ppb)	Tekrarlanabilirlik* (CV, %) (n=10)	Tekrarlanabilirlik** (CV, %) (n=10)
2 metil hekzan	0,43	3,11	1,71
siklohekzan	0,39	2,85	1,86
2,4 dimetilpentan	0,43	4,93	3,22
metil siklopentan	0,25	1,81	1,10
3 metil hekzan	0,31	3,76	1,49
benzen	0,61	1,39	1,02
3 metil pentan	0,43	3,88	1,25
n-heptan	0,38	2,80	1,59
metil siklo hekzan	0,11	3,40	1,79
2,3,4 trimetil pentan	0,26	4,72	2,13
2-metil heptan	0,61	3,91	1,23
3-metil heptan	0,53	3,42	2,22
toluen	0,47	2,74	2,07
n-oktan	0,15	2,43	1,21
etil benzen	0,24	2,00	1,64
n-nonan	0,37	2,20	1,68
m+p ksilen	0,11	1,20	0,95
o-ksilen	0,15	1,39	1,10
stiren	0,11	2,72	1,87
izoproil benzen	0,12	2,22	1,91
n-propil benzen	0,15	1,83	1,25
1,3,5 trimetil benzen	0,16	3,50	3,06
o-etil toluen	0,11	3,07	1,08
1,2,3 trimetil benzen	0,16	2,79	1,05
m-etil toluen	0,15	3,22	1,57
p-etil toluen	0,17	2,88	1,63
1,2,4 trimetil benzen	0,17	1,98	1,36
m-dietil benzen	0,17	1,62	1,51
p-dietil benzen	0,18	1,42	1,30

* Kalibrasyon eğrisindeki en düşük derişime sahip standardın 10 tekrarlı analizine ait tekrarlanabilirlik değerleri

**Kalibrasyon eğrisinin orta seviyesinde yer alan bir ara standardın 10 tekrarlı analizine ait tekrarlanabilirlik değerleri

4.1.9.2. İç kalite kontrol (Kalibrasyon kontrolü)

Her bir analiz setinde örneklerin analizine başlamadan önce, kalibrasyon kontrolü yapmak amacıyla kalibrasyon eğrisinin orta seviyesinde yer alan bir ara standardın (100 ppb) analizi yapılmıştır. Kalibrasyonun güvenilir olması için kabul edilebilir kriter; ara standardın analizi sonucu elde edilen derişim değerinin kalibrasyon standardının (100 ppb) $\pm \% 30$ 'u olmasıdır. Çalışma süresince analiz edilen ara standartların kalibrasyon standardı olan 100 ppb değerinin $\pm \% 10$ 'unu aşmadığı gözlenmiştir (bileşiklerin $\sim \% 90$ 'ı için bu değer $\leq \pm \% 5$). Şekil 4.27'de, ara standart çözeltisi için analiz setlerinden elde edilen toluen derişim değerleri örnek olarak verilmiştir. Kalibrasyonun güvenilirliği test edildikten sonra örneklerin analizi gerçekleştirilmiştir.

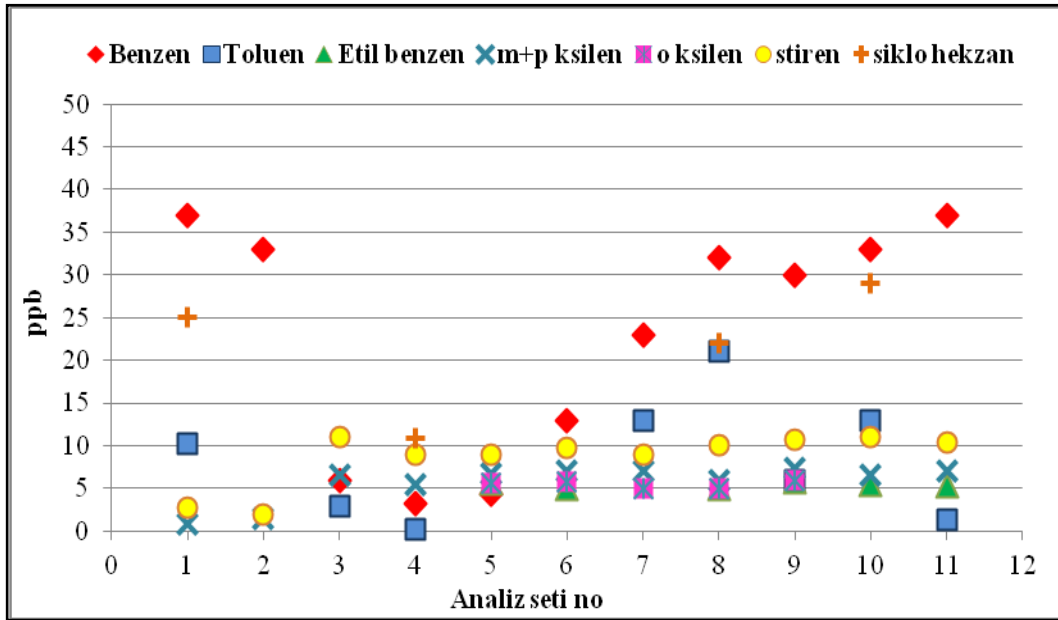


Şekil 4.27. Kalibrasyon kontrolü için analiz edilen ara standarda ait toluen derişim değerleri

4.1.9.3. Örneklerin ekstraksiyonunda kullanılan CS₂ içerisindeki UOB derişimlerinin incelenmesi

Örneklerin ekstraksiyonunda 100 mL'lik şişelerde bulunan CS₂ kullanılmıştır. Her yeni CS₂ şişesi açıldığında, içerisindeki CS₂'nin analizi de gerçekleştirilmiştir. CS₂, başta benzen olmak üzere BTEK (benzen, toluen, etil benzen, ksilenler) içeriği açısından örneklere pozitif girişim yapabilmektedir. Her

ne kadar bileşen derişimlerinin hesaplanması aşamasında, örnek derişiminden kör örneklerin derişimleri çıkarılarak CS₂'den gelen girişim etkisi engellenmiş olursa da farklı şişelerdeki CS₂ içeriğindeki derişim değerleri de farklılık göstermektedir ve ayrıca zaman zaman başta benzen veya toluen olmak üzere yüksek UOB derişimlerine rastlanabilmektedir. Bu durum örneklerin analiz sonuçlarına da yansımaktadır. Örneklerde yüksek bileşen derişimleri ile karşılaşıldığında bu durumun CS₂'den kaynaklanıp kaynaklanmadığına karar verilmesi açısından CS₂ analizleri önem taşımaktadır. Ekstraksiyonlarda kullanılan bazı CS₂'ler içerisindeki UOB derişim değerleri Şekil 4.28'de yer almaktadır. CS₂'ler içerisinde gözlenen en yüksek derişimler genel olarak benzene aittir ve hemen hemen tüm CS₂'ler içerisinde bu bileşene rastlanmıştır. BTEK'ler dışında stiren, siklo hekzan gibi UOB'lerin de CS₂'ler içerisinde yer alan bileşikler olduğu gözlenmiştir. Belirlenen UOB miktarlarının kör örneklerde görülen UOB miktarlarıyla benzer olduğu görülmüştür. Örneklerde ölçülen UOB miktarları ise, ekstraksiyon çözeltisi olan CS₂ içerisindeki UOB miktarlarından en az 10 kat daha fazla bulunmuştur.



Şekil 4.28. Örneklerin ekstraksiyonunda kullanılan bazı CS₂'lere ait analiz sonuçları

4.1.10. Geliştirilen pasif örnekleyicilere yönelik validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları

Daha önce de belirtildiği üzere, bu tez çalışmasının temel amacı, UOB'lerin örneklenmesi amacıyla pasif örnekleyici geliştirilmesi ve geliştirilen pasif örnekleyicilerin doğruluk ve güvenilirliğini test etmeye yönelik olarak validasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesidir. Validasyon ve performans değerlendirme çalışmalarında ele alınan parametreler Şekil 4.29'da şematik olarak gösterilmiştir. Her bir parametrenin değerlendirilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalara ait açıklamalar ise Bölüm 4.1.10.1-4.1.10.11'de yer almaktadır. Saha validasyon çalışmaları, tek noktada ve pasif örnekleyicilerin performanslarını test etmek üzere gerekli prosedürleri belirlemek üzere hazırlanan Avrupa Standartları (EN 13528-1 2000; EN 13528-2 2000) dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. Saha validasyon çalışmaları süresince ele alınan parametreler

4.1.10.1. Kör örnek değerleri

Saha validasyon çalışmaları kapsamında laboratuvar ve saha kör örnekleri ayrı olarak değerlendirilmiştir.

Laboratuvar kör örnekleri: Örnekleyicilerin hazırlanması aşamasında havayla gerçekleşebilecek olası temasa bağlı olarak tutma ortamında oluşabilecek derişim etkisini görmek amacıyla laboratuvar kör örnekleri hazırlanmıştır. EN 13528-2 (2000) standardına göre, yeni hazırlanan altı tekrarlı kör örneklerin ortalaması alınarak kör değerler belirlenmektedir. Bu amaca yönelik olarak, 200 mg aktif karbon tartılarak (6 tekrarlı olacak şekilde) örneklerin tabi tutulduğu ekstraksiyon ve analiz işlemlerinden geçirilmiştir. Analiz sonuçları ekstraksiyonda kullanılan CS₂ içerisindeki bileşen değerleriyle karşılaştırılmıştır. Böylelikle, hazırlanan örneklerde görülen bileşen miktarlarının ne kadarının örnek hazırlama aşamasından, ne kadarının da ekstraksiyonda kullanılan CS₂'den kaynaklandığı belirlenmiştir.

Saha kör örnekleri: Pasif örnekleyicilerin taşınması ve örnekleme esnasında örnekleyici ağzı dışındaki noktalardan gerçekleşen hava sızmasına bağlı olarak oluşabilecek derişim etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, örnekleme süresi boyunca aynı örnekleme noktasında test örnekleyicileri ile birlikte ağzı kapalı olarak bırakılan saha kör örnekleyicileri kullanılmıştır. Test örnekleyicilerin analizi sonrası elde edilen derişim değerlerinden kör örnekleyici değerleri çıkarılarak elde edilen sonuçlar ölçüm sonuçları olarak dikkate alınmıştır. Ayrıca, pasif örnek ve kör örnek derişim değerleri kullanılarak örnek/kör örnek oranları hesaplanmıştır.

4.1.10.2. Dedeksiyon limiti

Pasif örnekleme metodu dedeksiyon limiti, kör örneklerin standart sapmasının 3 katı şeklinde ifade edilmektedir (EN 13528-2 2000; Bruno ve ark. 2005; Pennequin-Cardinal ve ark. 2005b; Roukos ve ark. 2011). Bu çalışmada da,

tüm saha kör örneklerine ait değerlerin standart sapması hesaplanarak üç katı alınmış ve pasif örnekleyici dedeksiyon limit değerleri belirlenmiştir.

4.1.10.3. Tekrarlanabilirlik

Validasyon çalışması kapsamında ele alınan parametrelerden biri de örnekleyicilerin tekrarlanabilirliğidir. Tekrarlanabilirlik, aynı örnekleme noktasına yerleştirilen birden fazla örnekleyici sonuçları arasındaki sapmanın, dolayısıyla örnekleyici sonuçlarının birbiri ile olan tutarlılığının bir göstergesidir. Pasif örnekleyicilere ait tekrarlanabilirlik değeri 4.1 nolu eşitlik ile verilen varyans katsayısı (CV, %) şeklinde hesaplanmıştır.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.1)$$

Eşitlikte; s , aynı noktaya ait örnekleme sonuçlarının standart sapmasıdır ve 4.2 nolu eşitlikle belirtilen varyans değerinin karekökü ($\sqrt{v}$) olarak ifade edilmektedir.

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (4.2)$$

Eşitlikte; n , örnekleme noktasındaki örnekleyici sayısı, x , her bir örnekleyiciye ait kirlenici bileşen derişimi ve $\bar{x}$, örnekleyici sonuçlarının aritmetik ortalamasıdır ve 4.3 nolu eşitlik ile bulunmaktadır.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (4.3)$$

Aktif örnekleme sonuçları ile karşılaştırma yapmak amacıyla günlük olarak gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmaları esnasında, örnekleme noktasına paralel 3 pasif örnekleyici yerleştirilmiş ve söz konusu örnekleyiciler için 1

günlük tekrarlanabilirlik değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, (i) eş zamanlı yerleştirilen örnekleyici sayısının ve (ii) örnekleme süresinin örnekleyici tekrarlanabilirliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, belirli dönemlerde günlük örneklemlerdeki örnekleyici sayısı artırılarak 6'ya çıkarılmıştır. Örnekleme süresinin uzatılmasının tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisini görmek amacıyla da, günlük gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarının yanı sıra, bazı dönemlerde örnekleme noktasına 6 pasif örnekleyici yerleştirilerek bir haftalık örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir örnekleme periyodu için pasif örnekleyiciye ait tekrarlanabilirlik değerleri varyans katsayısı (CV) olarak belirlenmiş ve seri halde gerçekleştirilen örnekleme periyotlarına ait tekrarlanabilirlik değerlerinin ortalaması alınmıştır.

4.1.10.4. Doğruluk (Pasif örnekleme ve referans metot sonuçlarının karşılaştırılması)

Validasyon çalışmasında ele alınan diğer bir parametre, pasif örnekleyicinin doğruluk değeridir. Doğruluk, pasif örnekleyiciler ile elde edilen derişim değerlerinin, bilinen, doğruluğu kanıtlanmış ve örnekleyiciler ile aynı noktada uygulanan bir referans metot değerine yakınlığının göstergesidir. Çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyicilerin doğruluk değeri 4.4 nolu eşitlik ile % bağıl hata olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Doğruluk (\% bağıl hata)} = \frac{X - X_{ref.}}{X_{ref.}} \times 100 \quad (4.4)$$

Eşitlikte; $x_{ref.}$, referans metot kirlетici bileşen derişimini ve x , pasif örnekleyici ile elde edilen kirlетici bileşen derişimini ifade etmektedir.

Pasif örnekleyicilerle elde edilen ölçüm sonuçlarını karşılaştırmak üzere, eş zamanlı olarak ASTM D 3686–08 (2007a) standart örnekleme metoduna göre aktif hava örnekleme yapılmıştır. Pasif örnekleyiciler ile günlük örneklemler gerçekleştirilirken, aktif örnekleme çalışmaları “kapasite aşımı” çalışmaları sonrasında belirlenen 12 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiştir. 2 adet 12 saatlik

örnekleme sonucundan 1 günlük derişim değeri elde edilerek pasif örnekleme sonucuyla karşılaştırılmış ve pasif örnekleme doğruğuk değeri % bağıl hata olarak hesaplanmıştır.

4.1.10.5. Geri kazanım oranı

Örneklerin ekstraksiyon v.b. işlemlerden geçerek GC-MS analizine hazır hale gelmeleri esnasında meydana gelebilecek kayıpları tespit etmek için geri kazanım oranları belirlenmiştir. Bunun için, 1 ppm kalibrasyon standardı hazırlanarak örnekleme içerisinde bulunan 200 mg aktif karbon üzerine 50 µL enjekte edilmiştir. Aynı şekilde hazırlanan 6 adet pasif örnekleme içerisi, ağızları kapalı bir şekilde 1 gün süresince iç ortamda bekletilerek daha sonra analizleri gerçekleştirilmiş ve her bir UOB için geri kazanım oranları hesaplanmıştır. EN 13528-2 (2000) standardına göre, her bir bileşen için geri kazanım oranı $\geq$ % 75 olmalıdır.

4.1.10.6. Örnekleme içerisinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi

Pasif örnekleme içerileri ile uzun örnekleme periyodunda gerçekleştirilen örnekleme sonuçlarının kısa periyotlu örnekleme serilerine ait ortalama değeri ile uyumlu sonuç verip vermediğini, diğeri bir deyişle pasif örnekleme içerisinin maruz kalabileceği maksimum örnekleme süresini test etmek üzere çalışmalar gerçekleştirilmiştir. *Teflon örnekleme içerileri* denendiği validasyon çalışmaları sürecinde, örnekleme noktasına bir, üç, altı ve on iki günlük örnekleme içerileri 3 test örnekleme içerisi + 1 kör örnekleme içerisi şeklinde yerleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında 12 adet 1 günlük, 4 adet 3 günlük, 2 adet altı günlük örnekleme sonuçlarına ait ortalama değeri 1 adet 12 günlük örnekleme sonucuyla karşılaştırılması yapılmıştır. *Anadolu pasif örnekleme içerileri* için ise günlük, haftalık, onbeş günlük ve bir aylık örnekleme içerileri 3 test örnekleme içerisi + 1 kör örnekleme içerisi şeklinde yerleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında 30 adet 1 günlük, 4 adet 1 haftalık ve 2 adet 2 haftalık örnekleme sonuçlarına ait ortalama değeri 1 aylık örnekleme

sonucuyla karşılaştırması yapılmış ve pasif örnekleyici için maksimum örnekleme süresi belirlenmiştir.

4.1.10.7. Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresinin belirlenmesi

Örnekleme öncesi saklama süresinin belirlenmesi (raf ömrü, shelf life):

Örnekleme öncesi saklama süresinin belirlenmesi EN 13528-2 (2000) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bunun için, Bölüm 4.1.3’de belirtilen pasif örnekleyici hazırlama işlemine göre 3’er örnekleyiciden oluşan 5 set pasif örnekleyici hazırlanmıştır. Bu setlerden ilki hazırlanır hazırlanmaz analiz edilmiş, diğer setler ise buzdolabına yerleştirilmiştir. 2. set 15 gün, 3. set 1 ay, 4. set 2 ay ve 5. set 3 ay sonra analiz edilmiştir. EN 13528-2 (2000) standardına göre, belirlenen saklama süreleri sonrasında gerçekleştirilen analizlerden elde edilen sonuçların, hazırlanır hazırlanmaz analizi gerçekleştirilen örnekleyicilere ait sonuçların $\leq \% 5$ ’i olmalıdır.

Örnekleme sonrası saklama süresinin belirlenmesi (örneklerin kararlılığı): Örnekleme sonrası saklama süresinin belirlenmesinde iki yol izlenmiştir. İlkinde, içerisinde belli miktarda bileşenlerin bulunduğu örnekler laboratuvarda hazırlanmıştır. Bunun için, EN 13528-2 (2000) standardına göre 6 örnekleyici+3 kör örnekleyiciden oluşan 5 set hazırlanmıştır. 2 ppm standarttan her bir örnek üzerine 50 µL (0,1 µg) eklenmiş ve tüm örnekler derin dondurucuya yerleştirilerek -18 °C’de bekletilmiştir. 1. set örnekler bir gün içerisinde analiz edilirken, 2. set örnekler 3 gün, 3. set örnekler 7 gün, 4. set örnekler 15 gün ve 5. set örnekler 30 gün sonra analiz edilmişlerdir.

İkinci yol olarak ise, laboratuvarda hazırlanan ve derişimi bilinen bir standardı örnekleyici içerisine enjekte etmek yerine, örnekler dış ortam (gerçek ortam) koşullarındaki UOB derişimlerine maruz bırakıldıktan sonra analiz edilmişlerdir. Bunun için 3 örnekleyici+1 kör örnekleyiciden oluşan 5 set hazırlanmıştır. Örneklerin hepsi 1 hafta dış ortam koşullarında örneklemeye maruz bırakılmışlardır. 1. set örnekler laboratuvara getirildikten sonra 1 gün içerisinde analiz edilmişlerdir. Diğer setlere ait örnekler, derin dondurucuda -18

°C’de bekletilmiştir. 2. set örnekler 3 gün, 3. set örnekler 7 gün, 4. set örnekler 15 gün ve 5. set örnekler de 30 gün sonra analiz edilmişlerdir.

EN 13528-2 (2000) standardına göre, bekleme süresi sonrasında elde edilen geri kazanım oranındaki izin verilebilir değişim, saklama öncesinde elde edilen değer $\pm \% 5$ ’i olmalıdır.

4.1.10.8. Pasif örnekleyicilerin farklı ticari örnekleyicilerle karşılaştırılması

Çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyicilerin performanslarını test etmek üzere, 3M OVM 3500, Radiello, Draeger gibi farklı ticari pasif örnekleyiciler kullanılmıştır. Bunun için, günlük ve eş zamanlı olarak gerçekleştirilen pasif ve aktif örnekleme çalışmalarına ait bazı örnekleme periyotlarında örnekleme noktasına ticari pasif örnekleyiciler de yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara eşleşmiş-t testi uygulanarak, validasyonu gerçekleştirilen pasif örnekleyici sonuçları ile ticari pasif örnekleyicilere ait sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı test edilmiştir.

4.1.10.9. Aktif örnekleme çalışmalarında farklı iki adsorbent (aktif karbon ve Tenax) kullanılması ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Aktif karbon ve Tenax, aktif ve pasif UOB örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan adsorbentler arasında yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında, pasif örnekleyicilerin karşılaştırıldığı aktif örnekleme çalışmalarında SKC aktif karbon tüpleri kullanılmıştır. Ancak, Tenax tüpleri de laboratuarda mevcut olduğundan ve söz konusu tüplerle toplanan örneklerin analizleri termal desorpsiyon sistemiyle gerçekleştirildiğinden dolayı, iki farklı adsorbentin ve ayrıca iki farklı analiz yönteminin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bunun için, pasif örnekleyicilerle eş zamanlı olarak Tenax ve aktif karbon tüpleriyle aktif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmalar, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu girişinde 15 gün süreyle 8 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her bir örnekleme periyodunda, aktif örnekleme tüplerinin yanına 3 pasif örnekleyici+1 kör örnekleyici yerleştirilmiştir. Eş zamanlı gerçekleştirilen örnekleme sonuçlarına

eşleşmiş-t testi uygulanarak (i) *Anadolu pasif örnekleyici* - aktif karbon içeren aktif örnekleme tüpü, (ii) *Anadolu pasif örnekleyici* - Tenax içeren aktif örnekleme tüpü ve (iii) aktif karbon içeren aktif örnekleme tüpü - Tenax içeren aktif örnekleme tüpü sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı test edilmiştir.

4.1.10.10. Pasif örnekleyicilerin tekrar kullanılabilirliği

Çok sayıda pasif örnekleyicinin kullanıldığı saha çalışmaları planlandığında ve ayrıca atık azaltımı açısından ele alındığında, pasif örnekleyicilerin temizlendikten sonra yeniden kullanılabilir olması önemli ve aynı zamanda ekonomik bir husustur (örnekleyici maliyetini düşürmektedir). Bir pasif örnekleyicinin yeniden kullanılabilmesi için, temizleme işleminden sonra örnekleyici parçalarında kontaminasyona sebep olabilecek herhangi bir analit, safsızlık v.b. bulunmaması gerekmektedir. Validasyonu gerçekleştirilen *Anadolu pasif örnekleyicisinin* tüm plastik kısımları temizleme işleminden sonra yeniden kullanılabilir. Çalışma süresince, örneklerin ekstraksiyon işlemleri tamamlandıktan sonra örnekleyicinin tüm parçaları sıcak deterjanlı suyla yıkanmış ve durulandıktan sonra 2 saat süreyle ultrasonik banyoda metanol ile temizlenmiştir. Daha sonra da etüvde 80 °C’de 8 saat boyunca kurutulmuştur. Örnekleyicinin söz konusu temizleme işlemlerinden sonra yeniden kullanılabilirliğini test etmek üzere, 20 adet temizlenmiş boş örnekleyici içerisine ekstraksiyon çözültisi (CS₂) konularak ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır ve daha sonra da analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarıyla, ekstraksiyonda kullanılan ve şişesinden direkt alınan CS₂ analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

4.1.10.11. Pasif örnekleyici örnekleme hızlarının belirlenmesi ve örnekleme hızlarının meteorolojik parametreler ile ilişkisinin incelenmesi

Pasif örnekleyici örnekleme hızının deneysel olarak belirlenmesi, örnekleyici validasyonuna yönelik diğer bir çalışmadır. Örnekleme hızlarının hesaplanması için, günlük periyotlarda eş zamanlı olarak aktif ve pasif örnekleme

çalışmaları yapılmıştır. UOB'lerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen Anadolu pasif örnekleyicisinin her bir bileşen için örnekleme hızı, ASTM D 3686-08 (2007a) referans örnekleme metoduna göre gerçekleştirilen aktif örnekleme sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. 12 saatlik periyotlarda gerçekleştirilen aktif örnekleme çalışmaları sonucunda elde edilen derişim değerleri, pasif örneklemenin yapıldığı günlük örnekleme periyoduna denk gelen süre için ortalama olarak alınmış ve böylece pasif örneklemenin gerçekleştirildiği süre boyunca aktif örnekleme verileri de elde edilmiştir. Pasif örneğin analizi sonucu GC-MS'den elde edilen kütle değeri (Q), aktif örnekleme sonucu elde edilen ortalama derişim değeri (C) ve örnekleme süresi (t), Fick kanununu açıklayan 2.13 nolu eşitlikte yerine konulmuş ve böylelikle eşitlikte teorik örnekleme hızını ifade eden “ $D \times A/L$ ” değerinin yerine deneysel örnekleme hızı “mL/dak.” olarak hesaplanmıştır.

Örnekleme hızları hesaplandıktan sonra, meteorolojik parametrelerle değişip değişmediği, eğer değişiyor ise bu değişimin ne şekilde olduğu belirlenmiştir. Eş zamanlı aktif ve pasif örnekleme çalışmaları farklı mevsimlerde gerçekleştirildiğinden dolayı, farklı meteorolojik koşullara ait örnekleme hızları elde edilmiştir. Meteorolojik parametre olarak, literatürde en çok üzerinde durulan sıcaklık, rüzgar hızı ve bağıl nem ele alınmıştır. Bu parametrelere ait değerler, validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği noktaya kurulan Davis Vantage Pro2 meteoroloji istasyonundan sağlanmıştır. Her bir bileşen için elde edilen örnekleme hızının her bir meteorolojik parametreye bağılı değişimi lineer regresyon analizi ile, üç meteorolojik parametreye birden bağılı değişimi ise çoklu lineer regresyon çalışması ile belirlenmiştir.

4.1.11. UOB derişimlerinin hesaplanması

Validasyon çalışmaları gerçekleştirilen pasif örnekleyiciler (teflon ve delrin (Anadolu pasif örnekleyicisi)): UOB'lerin atmosferik derişimlerinin hesaplanmasında Bölüm 2.4.1'de verilen 2.13 nolu eşitlik kullanılmıştır. Her bir örnekteki analiz edilen bileşen miktarları (Q), analiz sonucu cihazdan elde edilen ekstraksiyon çözeltisi içerisindeki bileşenin derişim değeri (ppb) ile analiz edilen

örnek hacmi (μL) çarpılarak belirlenmiştir. L (difüzyon yolunun toplam uzunluğu) 2,5 cm ve A (difüzyon yolunun kesit alanı) 3,14 cm^2 'dir. D (kirlетici bileşenin difüzyon katsayısı), sıcaklıkla değişen bir parametre olduğundan, örnekleme periyodunda ölçülen sıcaklık değerine (T, K) bağlı difüzyon katsayısı (D_T , cm^2/sn) 4.5 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır. Örnekleme süresi (sn) ise gerçekleştirilen çalışmanın amacına bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

$$D_T = D_{298} \times (T)^{1,75} \times (298,15)^{-1,75} \quad (4.5)$$

3M OVM 3500 pasif örnekleyciler: GC-MS analizi sonucu elde edilen derişimler atmosferik derişimlere 4.6 nolu eşitlik yardımıyla dönüştürülmüştür.

$$C (\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W \times A}{r \times t} \quad (4.6)$$

Eşitlikte;

C : Kirlетici derişimi, mg/m^3

W : Kirlетici kütlesi, μg (analiz sonucu cihazdan elde edilen ekstraksiyon çözeltisi içerisindeki bileşenin derişim değeri (ppb) ile ekstraksiyon sonrası analiz edilen örnek hacmi (μL) çarpılarak belirlenmiştir)

A : Her bir kirlетici için belirlenmiş örnekleme hızı ve molekül ağırlığıyla ilgili katsayı ($A = 1000/\text{SR}(\text{örnekleme hızı, cm}^3/\text{dak.})$)

r : Geri kazanma faktörü

t : Örnekleme süresi, dakika

Radiello pasif örnekleyciler: GC-MS analizi sonucu elde edilen derişimler atmosferik derişimlere 4.7 nolu eşitlik yardımıyla dönüştürülmüştür.

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m (\mu\text{g})}{Q_k \left(\frac{\text{mL}}{\text{dak}} \right) \times t (\text{dak})} \times 1.000.000 \quad (4.7)$$

Eşitlikte;

C : Kirlетici derişimi, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

m : Kirletici kütlesi, μg ((analiz sonucu cihazdan elde edilen ekstraksiyon çözeltisi içerisindeki bileşenin derişim değeri (ppb) ile ekstraksiyon sonrası analiz edilen örnek hacmi (μL) çarpılarak belirlenmiştir)

Q_k : K sıcaklığında örnekleme hızı (mL/dak), $Q_k=Q_{298} \times (K/298)^{1,5}$

t : Örnekleme süresi, dakika

Aktif örnekleme tüpleri: Aktif karbon ve Tenax TA içeren aktif örnekleme tüpleri ile gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları sonrasında, her bir kirletici bileşenin atmosferik derişimi 4.8 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m (\mu\text{g})}{V (\text{m}^3)} \quad (4.8)$$

Eşitlikte;

C : Kirletici derişimi, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

m : Kirletici kütlesi, μg (Aktif karbon tüpleri için; analiz sonucu cihazdan elde edilen bileşenin derişim değeri (ppb) ile analiz edilen örnek hacmi (μL) çarpılarak belirlenmiştir. Tenax tüpleri için, analiz sonucu cihazdan elde edilen bileşen miktarıdır)

V :Örneklenen hava hacmi, m^3 [(pompanın örnekleme debisi (mL/dak.) x örnekleme süresi (dak.))/1000000]

4.2. Laboratuarda Kontrollü Koşullarda (Deney Odası) Validasyon Çalışmaları

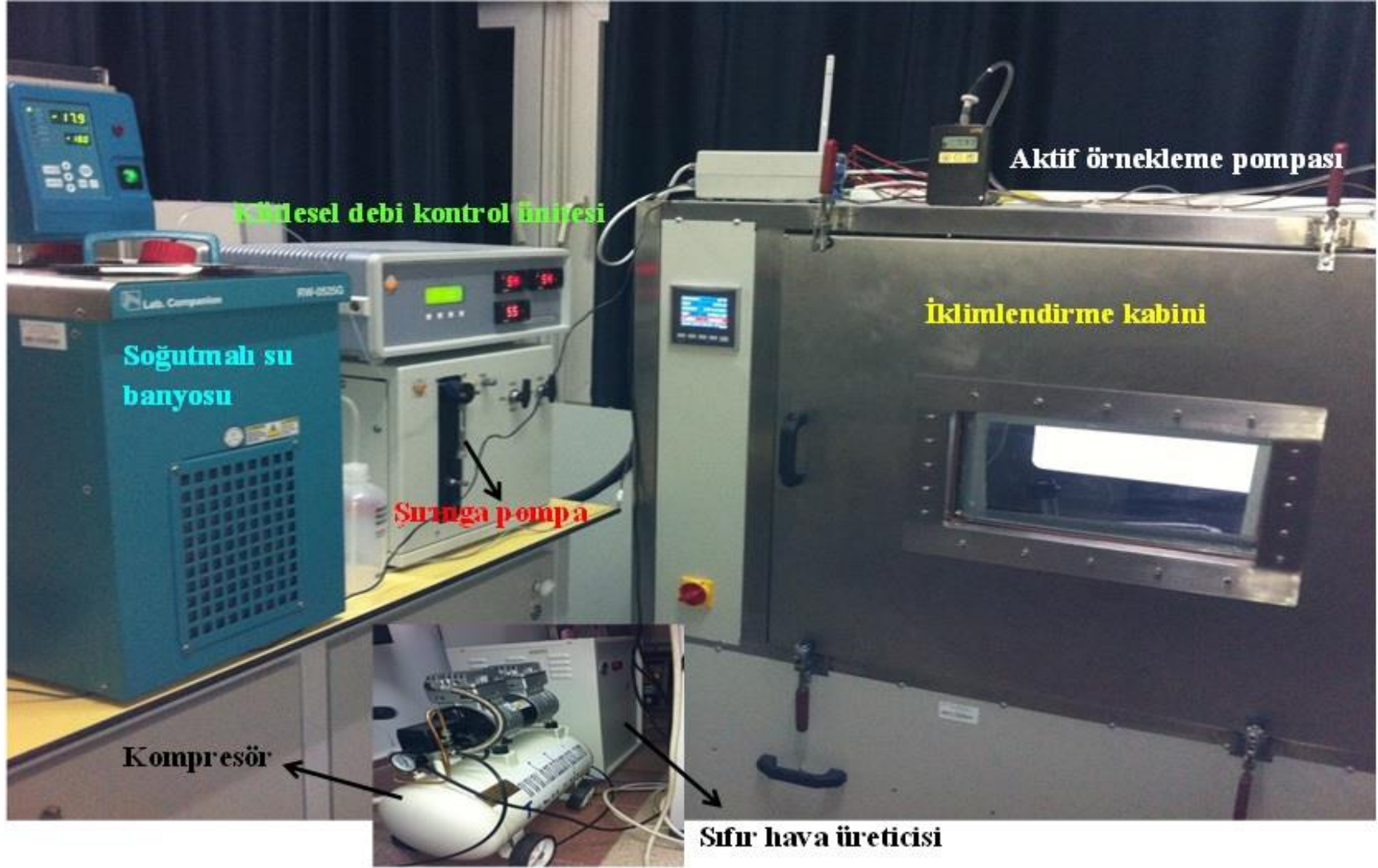
4.2.1. Deney odası

Şekil 4.1’de belirtildiği üzere, bu tez çalışması kapsamında amaçlanan çalışmalardan biri de, laboratuarda atmosfer ortamının simüle edildiği koşullarda (deney odası) validasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesidir. Bu kapsamda, belirlenen farklı meteorolojik koşullarda pasif örnekleyciler örneklemeye maruz bırakılmış ve örnekleme sonrasında pasif örnekleycilerden elde edilen sonuçlar

ve eş zamanlı olarak iklimlendirme kabini içerisinde hava örnekleme gerçekleştirilerek suretiyle uygulanan aktif örnekleme çalışmalarına ait sonuçlar kullanılarak pasif örnekleme hızları hesaplanmıştır. Çalışılan meteorolojik parametreler sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti olarak belirlenmiştir. UOB derişimi ve örnekleme süresi sabit tutulmuştur. Örnekleme çalışmaları sonrasında, söz konusu meteorolojik parametrelerin pasif örnekleme hızları ve dolayısıyla örnekleme performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Validasyon çalışmaları, temel kısımları aşağıda belirtilen ve Şekil 4.30'da gösterilen deney odasında gerçekleştirilmiştir.

- İklimlendirme kabini ve iç kabin,
- Kütle akış kontrollü UOB derişimi üretme sistemi: Kütlesel debi kontrol ünitesi, seyreltme havası (sıfır hava) üreticisi, kompresör, UOB kaynağı (şırınga pompa, soğutmalı su banyosu),
- UOB aktif örnekleme düzeneği.



Şekil 4.30. Deney odası olarak kullanılan iklimlendirme kabini ve bağlantılı kısımları

İklimlendirme kabini ve iç kabin: Deney odası bir büyük kabin ve bu kabin içerisine yerleştirilmiş olan bir iç kabin olmak üzere iki adet kabin içermektedir. Büyük olan iklimlendirme kabini 300 litre iç hacminde olup, paslanmaz çelik malzemeden üretilmiştir. Validasyon deneyleri kapsamında ele alınan meteorolojik parametrelerin arasında yer alan sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti bu iklimlendirme kabininden sağlanmıştır ve söz konusu parametreler için çalışma aralıkları sırasıyla (-10)-(+50) °C (± 1 °C hassasiyet) ve 0-1000 W/m² (± 10 W/m²)’dir. Kabin içerisinde ısıtma işlemi rezistanslı ısıtıcılar ile, soğutma işlemi ise buzdolaplarında olduğu gibi CFC (kloroflorokarbon) içermeyen soğutma gazı ile sağlanmıştır. Kabinde ayarlanabilir dijital emniyet termostatu yer almaktadır. Kabinin ön kapağında içerinin gözlenmesini sağlayan üç kat temperli camdan yapılmış gözetleme penceresi bulunmaktadır. Kabinin iç arka yüzeyi de içeride aydınlatmanın sağlanabilmesi için çift katlı camdan yapılmıştır. Ayarlanan derişimde gazı kabin içerisine verebilmek ve kabin içerisindeki UOB derişimini sürekli ölçebilmek amacıyla kabin üzerinde gaz giriş ve çıkış noktaları yer almaktadır.

Deney odasında yer alan diğer bir kabin ise, büyük kabinin içerisine yerleştirilmiş durumda olan, yaklaşık 70 L iç hacmine sahip ve paslanmaz çelik malzemeden yapılmış daha küçük bir kabindir. Tüm örnekleme çalışmaları bu kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Pasif örnekleyciler kabinin tavanına monte edilmiş, takılıp çıkarılabilen ve eş zamanlı 15 adet örnekleyci asılabilecek kapasitede olan bir askılığa asılmışlardır (Bkz. Şekil 4.31). Büyük kabindeki gaz giriş ve çıkış bağlantılarından bu kabine bağlantı yapılmıştır. Kabinin ön kapağında büyük kabinde olduğu gibi cam pencere bulunmaktadır ve ayrıca arkası da büyük kabinin aydınlatmasından faydalanabilmek üzere camdan yapılmıştır. Çalışma kapsamında ele alınan diğer bir meteorolojik parametre olan nem bu kabinden sağlanmıştır. Bunun için, kabinin tabanına yerleştirilen bir nem tepsisi kullanılmıştır. Tepsi üzerinde yer alan fan ayarına bağlı olarak içerideki nem yüzdesi değiştirilebilmektedir. Ancak, sistemde kurutma düzeneği bulunmadığından dolayı, ortam nemi ile % 90 nem aralığında çalışılabilmektedir. Ayrıca, kabin içerisinde yer alan bir hava kanalı ve ayarlanabilir bir fan sistemi yardımıyla, oluşturulan nemin kabin içerisinde homojen olarak dağılması

sağlanmıştır. Kabin içerisine yerleştirilmiş sıcaklık ve nem sensörleri ile bu iki parametre sürekli olarak ölçülmüştür.

Pasif örnekleyicileri kabin tavanına asma aparatı



Şekil 4.31. Deney odasındaki iç kabin ve pasif örnekleyicilerin kabin içerisindeki konumları

Kütle akış kontrollü UOB derişimi üretme sistemi: Kabin içerisinde hedeflenen UOB derişimini sağlayabilmek amacıyla kütle akış kontrollü UOB derişimi üretme sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, kütleli debi kontrolcü (Terralab), sıfır hava üretici (Peak Scientific), kompresör (Tech Air-SLG30), şırınga pompa (Terralab) ve soğutmalı su banyosundan (Lab. Companion-RW-0525G) oluşmaktadır. Sıfır hava üreticisinden sağlanan sıfır hava, kütleli debi kontrolcü ile istenen debiye ayarlanmış ve içerisine şırınga pompa ile eklenen ve buharlaştırılan UOB standardı ile birlikte ısıtmalı paslanmaz çelik hat içerisinde iklimlendirme kabinine verilmiştir. Özellikle atmosferde en çok karşılaşılan UOB'ler olan benzen ve toluenin kent atmosferinde gözlenen derişim değerlerini ($3-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sağlayabilmek için 0,8 ppm sıvı UOB standardı (GC-MS kalibrasyon çalışmalarında kullanılan ozon öncül UOB standardı) hazırlanarak 0,625 $\mu\text{L}/\text{s}$ hızla şırınga pompa sistemi ile sıcaklığı $55 \pm 1^\circ\text{C}$ civarında tutulan ısıtma odasına gönderilmiştir. Burada buharlaşarak gaz fazına geçen standart $2 \pm 0,02 \text{ L}/\text{dak.}$ debi ile kabine verilen sıfır hava ile birleşip, $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de tutulan ısıtmalı hat ile kabin içerisine gönderilmiştir. 2 $\text{L}/\text{dak.}$ olarak ayarlanan sıfır hava debisi ile sistemin kabin içerisine sağladığı debi arasındaki fark çalışma süresince $\pm \% 1$ 'i geçmemiştir. Sıvı UOB standardı ise deneyler süresince içerisindeki UOB'lerin uçmaması için -15°C 'de soğutmalı su banyosu içerisinde tutulmuştur. Kabinde herhangi bir kaçak veya sızdırma problemi olup olmadığını takip etmek amacıyla, zaman zaman kabin çıkışına akış ölçer bağlanıp içeriye verilen hava akışı ile çıkışından ölçülen hava akışı karşılaştırılmıştır. Giriş ve çıkış hava debileri arasındaki farkların $\% 10$ 'u geçmediği görülmüştür.

UOB aktif örnekleme düzeneği: İklimlendirme kabini içerisinde sağlanan UOB derişimlerinin ölçülmesi ve ayrıca pasif örnekleyci örnekleme hızlarının hesaplanabilmesi amacıyla, validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği süre boyunca kabin çıkışından aktif örnekleme yoluyla hava çekişi yapılmıştır. Bunun için, kabin çıkışına SKC aktif karbon tüpleri (Bkz. Bölüm 4.1.5.1) yerleştirilmiş ve pasif örnekleme çalışmaları ile eş zamanlı olarak 8 saatlik periyotlarda $100 \pm 1 \text{ mL}/\text{dak.}$ debide hava örnekleme gerçekleştirilmiştir. Her örnekleme periyodu

sonrasında, toplanan pasif ve aktif örneklerin ekstraksiyon ve analizleri birlikte yapılmıştır (Bkz. Bölüm 4.1.7.1 ve 4.1.8.1).

4.2.2. Deney odasında gerçekleştirilen çalışmalar

Deney odasındaki validasyon çalışmaları $3\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ derişim seviyesinde ve 8 saatlik örnekleme periyotlarında gerçekleştirilmiştir (UOB derişim seviyesi ve örnekleme süresi sabit tutulmuştur). Sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleme hızları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerden sıcaklık ve nem, literatürde gerçekleştirilen deney odası çalışmalarında en çok ele alınan meteorolojik parametreler arasında yer almaktadır (Martin ve ark. 2003; Pennequin-Cardinal ve ark. 2005a; Pennequin-Cardinal ve ark. 2005b; Plaisance ve ark. 2008; Roukos ve ark. 2011). Güneş ışığı ise, UOB'lerin yer aldığı atmosferik fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde rol oynayan en önemli parametrelerden biridir. Güneş ışığı şiddetinin artması, fotokimyasal reaksiyonların hızının artmasında etkili olmaktadır. Ayrıca, UOB'lerin atmosferdeki seviyeleri fotokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, güneş ışığı şiddeti de sıcaklık ve nem parametreleri ile birlikte deney odası çalışmalarına dahil edilmiştir.

Deney odasında gerçekleştirilen validasyon çalışmaları kapsamında sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin yüksek ve düşük değerleri dikkate alınarak deney tasarımı yöntemi uygulanmıştır. Böylelikle, ele alınan parametrelerin örnekleme hızları üzerinde tekli ve birlikte oluşturdıkları etkiler minimum deney sayısı ile değerlendirilebilmiştir. Parametrelere ait belirlenen değerler EN 13528-2 (2000) standardında belirtilen aralıkta seçilmiştir. 3 faktörlü 2 düzeyli deney tasarımı için $2^3=8$ deney tasarlanmış ve her bir deney iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.11'de kombinasyonları verilen deney setleri için deney çalışmaları gerçekleştirilmiş ve örnekleme hızları hesaplanmıştır. Daha sonra da, Statgraph 15 istatistik programı kullanılarak, belirlenen parametrelerin örnekleme hızları üzerindeki tekli ve birlikte etkileri incelenmiştir.

Çizelge 4.11. Deney odası çalışmalarına ait deney seti kombinasyonları

Set 1	Sıcaklık: düşük	Nem: düşük	Güneş ışığı şiddeti: düşük
Set 2	Sıcaklık: düşük	Nem: düşük	Güneş ışığı şiddeti: yüksek
Set 3	Sıcaklık: düşük	Nem: yüksek	Güneş ışığı şiddeti: düşük
Set 4	Sıcaklık: düşük	Nem: yüksek	Güneş ışığı şiddeti: yüksek
Set 5	Sıcaklık: yüksek	Nem: düşük	Güneş ışığı şiddeti: düşük
Set 6	Sıcaklık: yüksek	Nem: düşük	Güneş ışığı şiddeti: yüksek
Set 7	Sıcaklık: yüksek	Nem: yüksek	Güneş ışığı şiddeti: düşük
Set 8	Sıcaklık: yüksek	Nem: yüksek	Güneş ışığı şiddeti: yüksek

Sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti için belirlenen yüksek ve düşük değerler aşağıda yer almaktadır:

Sıcaklık: *Düşük: 5 °C*
Yüksek: 30 °C

Nem: *Düşük: % 25*
Yüksek: % 80

Güneş ışığı şiddeti: *Düşük: 100 W/m²*
Yüksek: 800 W/m²

Ayrıca, gerçekleştirilen deneyler süresince pasif örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik ve doğruluk değerleri de belirlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik: Her deney setinde kabin içerisine 6 pasif örnekleyici+2 kör örnekleyici yerleştirilmiştir ve tüm UOB'ler için ortalama tekrarlanabilirlik değerleri (CV) belirlenmiştir.

Doğruluk: Her deney setinde, pasif örnekleyicilerle elde edilen derişim değerleri, kabin içerisinde aktif olarak ölçülen derişim değerleriyle karşılaştırılmış ve tüm UOB’ler için doğruluk değerleri (yüzde bağıl hata (%)) belirlenmiştir.

4.3. Validasyonu Gerçekleştirilen Anadolu Pasif Örnekleyicisinin Kullanıldığı UOB Örneklemeye Çalışmaları

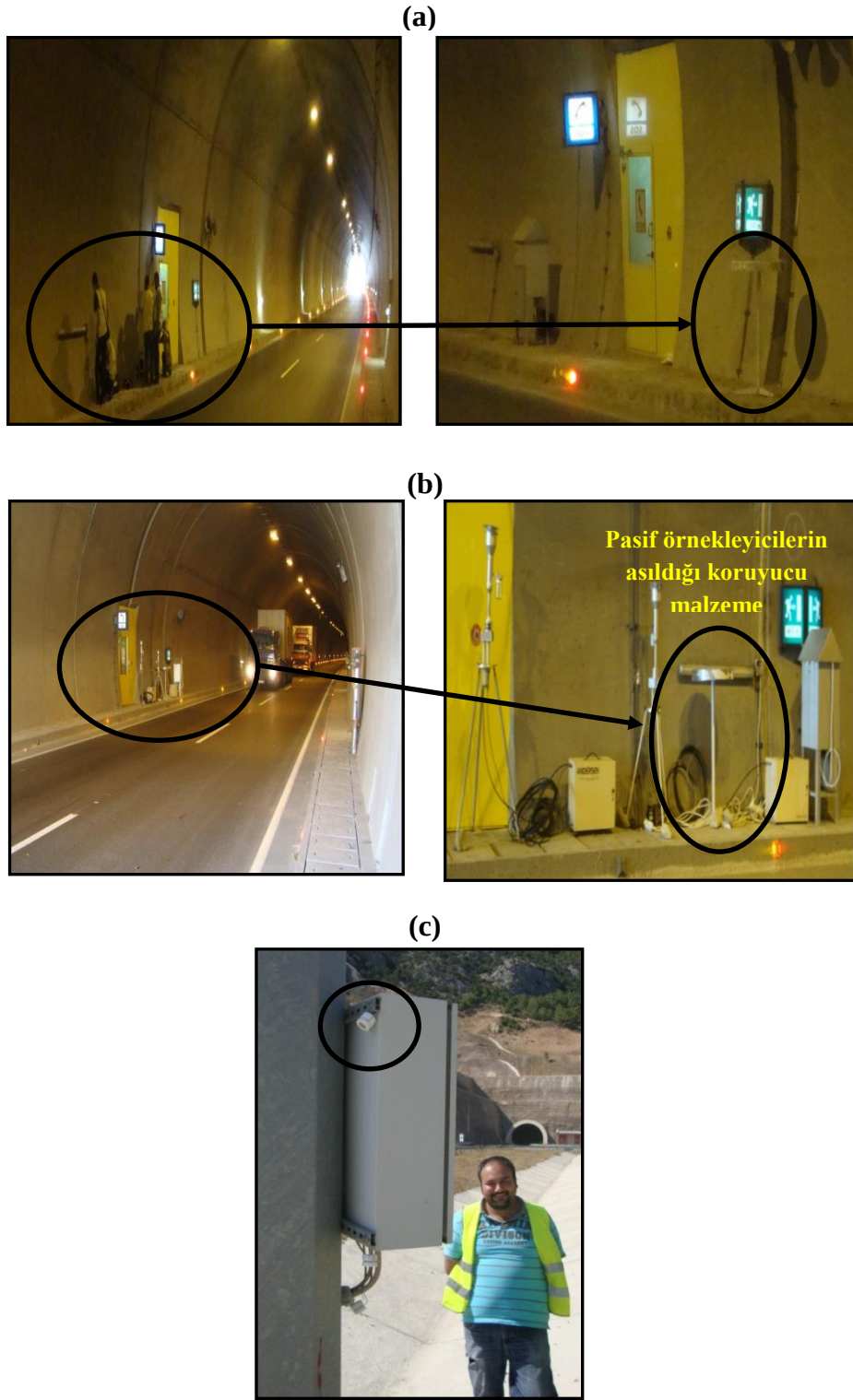
UOB pasif örnekleyici validasyon çalışmaları tamamlandıktan ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda *Anadolu pasif örnekleyicisinin* kullanılabilirliği onaylandıktan sonra, söz konusu pasif örnekleyici, farklı özelliklerdeki noktalarda gerçekleştirilen pasif örneklemeye çalışmalarında kullanılmıştır. Bunun için, öncelikle pasif örnekleyici sayısının Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi torna atölyesinde çoğaltılması sağlanmıştır. Daha sonra da, UOB kaynağı teşkil edebilecek özellikte seçilen üç farklı ortamda örneklemeye çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Örneklemeye noktaları, Bilecik-İstanbul arasında karayolu üzerinde yer alan bir tünel (giriş, çıkış ve dış noktaları), Eskişehir’de bulunan bir petrol istasyonu (istasyon ve çevresindeki farklı noktalar) ve Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü’dür (atölyeler, ofisler, koridorlar, dış ortam). Ayrıca, yaklaşık bir yıl süren saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen sonuçlar kullanılarak trafiği yoğun bir cadde üzerinde bulunan ve kentsel özellik taşıyan validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği noktadaki UOB’lerin atmosferik seviyeleri, oranları ve mevsimsel değişimleri incelenmiştir.

Bu bölümde söz konusu örneklemeye çalışmalarına ait açıklamalar yer almaktadır.

4.3.1. Osmangazi Tüneli pasif örneklemeye çalışması

Bu çalışma kapsamında geliştirilen ve validasyonu yapılan Anadolu pasif örnekleyicisi, “Kırsal, Kentsel ve Tünel Ortamlarında Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH) ve Uçucu Organik Bileşikler (UOB): Derişimleri, Kaynakları, Emisyon Faktörleri ve PAH’ların Gaz Partikül Dağılımları” başlıklı Bilimsel

Araştırma Projesi kapsamında gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında kullanılmıştır. Söz konusu pasif örnekleme çalışmaları, Bilecik-İstanbul karayolu üzerinde bulunan $\approx 2,5$ km (2470 m) uzunluğundaki Osmangazi Tüneli'nin girişinde, çıkışında ve dış ortamında (Bkz. Şekil 4.32) 17-28 Ağustos 2011 tarihleri arasında her gün sabah (08.00-11.00) ve öğleden sonra (14.00-16.30) olmak üzere iki periyotta gerçekleştirilmiştir. Tünel şefliğinden alınan araç sayısı verileri doğrultusunda, söz konusu periyotlarda tünelden geçen toplam araç sayısının sabah periyodu için 365-708 arasında, öğleden sonra periyodu için 608-1190 arasında değiştiği gözlenmiştir. Giriş istasyonu için tünel girişinden itibaren 330. metrede bulunan nokta (Bkz. Şekil 4.32(a)), çıkış istasyonu olarak tünel çıkışına yaklaşık 50 m mesafede bulunan nokta (Bkz. Şekil 4.32(b)) seçilmiştir. “Dış ortam örnekleme noktası” olarak seçilen nokta ise, tünel girişine 100 m mesafede yer almaktadır (Bkz. Şekil 4.32(c)). Anadolu pasif örnekleycisinin performansını test etmek amacıyla, belirlenen örnekleme periyotlarında bazı örnekleme istasyonlarına eş zamanlı olarak ticari pasif örnekleyciler (Radiello, 3M OVM 3500) de yerleştirilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Tünel pasif örnekleme çalışmasında kör örnekleyciler ile birlikte toplam olarak 90 adet pasif örnekleyci (72 adet örnekleyci + 18 adet kör örnekleyci) kullanılmıştır.



Şekil 4.32. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme (a) giriş, (b) çıkış, (c) dış istasyonu

4.3.2. Eskişehir’de bir petrol istasyonu ve çevresinde gerçekleştirilen pasif örneklemeye çalışması

Bu çalışma kapsamında geliştirilen Anadolu pasif örnekleyicisi ile gerçekleştirilen diğer bir örneklemeye çalışması, bir lisans bitirme tezi (Dolmacı 2012) kapsamında gerçekleştirilen ve sonuçları Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi’nde yayınlanan (Dolmacı ve ark. 2013) bir çalışmadır. Söz konusu çalışma, Eskişehir ilinde Kütahya yolu üzerinde bulunan bir petrol istasyonu ve çevresinde seçilen 38 farklı noktada gerçekleştirilmiştir. Kör örnekleyiciler ile birlikte toplam 48 adet pasif örnekleyici (38 örnekleyici + 10 kör örnekleyici) kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, petrol istasyonu ve çevresindeki UOB derişim seviyelerini ve dağılımlarını belirlemektir. Harita üzerinde 64 tane 100 metre x 100 metre gritler oluşturulmuş ve seçilen noktaların bu gritler içerisinde homojen olarak dağılmasına dikkat edilmiştir (Bkz. Şekil 4.32). Seçilen 38 noktada, 1-5.12.2011 tarihleri arasında 4 gün süreyle UOB örnekleme gerçekleştirilmiştir. Her bir UOB için elde edilen derişim değeri incelenerek, petrol istasyonlarının UOB’ler için önemli bir kaynak teşkil edip etmediği ve ayrıca petrol istasyonu dışında bölgede kaynak teşkil edebilecek başka faktörlerin olup olmadığı değerlendirilmiştir. Ayrıca, elde edilen derişim değeri ile toluen/benzen oranları hesaplanmıştır.



Şekil 4.33. Eskişehir’de bulunan ve pasif örnekleme çalışması gerçekleştirilen petrol istasyonunun konumu ve çevresinde seçilen örnekleme noktaları

4.3.3. Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması

Bu çalışmada geliştirilen Anadolu pasif örnekleycisinin kullanıldığı diğer bir örnekleme çalışması, bir lisans bitirme tezi kapsamında Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir (Can 2013). Söz konusu çalışmada, 20-27 Aralık 2012 tarihleri arasında Resim Bölümü'nde bulunan atölyeler, öğretim üyesi odaları, konferans ve gösteri salonları, koridorlar olmak üzere 16 adet iç ortam ve 4 adet dış ortamı kapsayan toplam 20 noktada 7 günlük pasif örnekleme çalışması yapılmıştır. Aynı noktaya yerleştirilen tekrarlı örnekleyciler ve kör örnekleyciler ile birlikte toplam olarak 38 adet pasif örnekleyci (33 örnekleyci + 5 kör örnekleyci) kullanılmıştır.

Örnekleme çalışmaları sonrasında bileşenlerin iç ve dış ortam derişim değerleri hesaplanmıştır. Böylelikle, örnekleme yapılan noktalarda öğrencilerin ve çalışan personelin maruz kaldığı derişim değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, iç ortam derişim seviyelerindeki değişimler incelenerek, örnekleme noktalarında bileşenler için kaynak teşkil edebilecek malzeme ve aktiviteler değerlendirilmiştir.

4.3.4. Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Anadolu pasif örnekleycisi için Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları süresince yaklaşık 250 günlük örnekleme verisi üretilmiştir. Bu veriler kullanılarak, UOB'lerin atmosferik seviyeleri, mevsimsel değişimleri ve oranları incelenmiştir. Ayrıca, UOB, NO₂ ve ozon arasındaki ilişkileri incelemeye yönelik olarak, farklı noktalarda eş zamanlı pasif örnekleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bunun için tarafımızca daha önce geliştirilmiş olan NO₂ ve ozon pasif örnekleycileri (Özden 2005) kullanılmıştır. Üç bileşen türünün eş zamanlı olarak örneklenmesinin nedeni; ozonun NO_x ve UOB'lerin güneş ışığı varlığında gerçekleştirdikleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ikincil bir bileşen olmasıdır. Dolayısıyla, söz konusu bileşikler “ozon öncül bileşikler” olarak adlandırılmaktadır.

5. BULGULAR

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen validasyon (saha ve laboratuvar) ve örnekleme çalışmalarına ait tüm sonuçlar kapsamlı bir şekilde sunulmuştur.

5.1. Gerçek Ortam (Saha) Validasyon Çalışmaları

Bölüm 4.1.2’de bahsedildiği üzere, çalışma süresince UOB pasif örnekleycisi olarak farklı örnekleyci modifikasyonları geliştirilmiş ve geliştirilen pasif örnekleycilerin uygunluğunu test etmek üzere gerçek ortam (saha) koşullarında validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen pasif örnekleycilerin validasyon çalışmalarına ait sonuçlar detaylı olarak bu bölümde verilmiştir. Teflon örnekleyci için elde edilen sonuçların ilgili standartları (EN 13528–1 2000; EN 13528–2 2000) sağlamadığı görülmüş ve sonrasında, incelenen parametre sayısı artırılarak en uygun UOB pasif örnekleycisi olarak karar verilen *Anadolu pasif örnekleycisi* için daha kapsamlı validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Teflon pasif örnekleyci validasyon çalışmaları

Atmosferdeki UOB’lerin örneklenmesi için pasif örnekleyci geliştirilmesi çalışmalarına laboratuvarda mevcut olan ve daha önce NO₂ bileşiğinin örneklenmesi amacıyla geliştirilen teflon pasif örnekleyci kullanılarak başlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, söz konusu örnekleycinin tutma ortamı ve diğer bazı kısımları (tutma ortamını sabitlemek için kullanılan tel elek v.b.) modifiye edilmiştir. Teflon pasif örnekleyci için gerçekleştirilen validasyon çalışmaları, VOC Mix 20 UOB standardı içerisinde bulunan 41 adet UOB için gerçekleştirilmiştir. Saha validasyon çalışmaları kapsamında dedeksiyon limiti, tekrarlanabilirlik, doğruluk (referans metot ile karşılaştırma), geri kazanım oranı, örnekleme süreleri açısından örnekleycinin kendi içinde tutarlılığı v.b. parametreler ele alınmış ve ayrıca farklı pasif örnekleycilerle karşılaştırma

çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Bölüm 5.1.1.1-5.1.1.6'da verilmiştir.

5.1.1.1. Dedeksiyon limiti (Teflon)

Teflon pasif örnekleyici kullanılarak gerçekleştirilen 1 günlük örnekleme çalışmalarında, aynı örnekleme periyoduna ait saha kör değerlerinin standart sapması hesaplanarak üç katı alınmış ve pasif örnekleyici için dedeksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. Örneklenen UOB'ler için hesaplanan dedeksiyon limit değerlerinin $0,05-5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ortalama $1,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$) arasında değiştiği görülmüştür (Bkz. Çizelge 5.1). Yüksek dedeksiyon limit değerleri, aynı bileşen için bazı körlerde elde edilen miktarların birbirinden farklılık göstermesiyle bağlantılıdır. Bu durumun ise, örnekleyicilerin hava sızdırmazlığının iyi bir şekilde sağlanamamasına bağlı olarak, taşınmaları sırasında kontamine olması veya tutma ortamı olan aktif karbonun tartılması, örnekleyici içerisine yerleştirilmesi ve örnekleme sonrası ekstraksiyonu esnasında teflon malzemede oluşan elektriklenmeye bağlı olarak aktif karbon saçılımlarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5.1.1.2. Tekrarlanabilirlik (Teflon)

Validasyon çalışmaları esnasında, aktif örnekleme ile karşılaştırma çalışmaları süresince günlük olarak eş zamanlı 3 pasif örnekleyici yerleştirilmiştir. Şekil 5.1'de, atmosferde en çok rastlanan UOB'ler olan BTEK'ler için 3 tekrarlı pasif örnekleyicilere ait karşılaştırmalı sonuçlar yer almaktadır. Şekil 5.1'den de görüldüğü üzere, eş zamanlı örnekleme maruz kalan 3 pasif örnekleyiciye ait sonuçlar birbirinden oldukça farklı çıkmıştır. Tekrarlanabilirlik değerleri varyans katsayısı (CV) olarak % 15-35 arasında değişmektedir. Tüm değerler, pasif örnekleyici tekrarlanabilirliği için izin verilen değer olan % 15'in üzerinde elde edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, aktif karbonun örnekleyici malzemesi olan teflon ile temas ettiğinde elektriklenme kuvvetinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak da, aktif karbonun tartılması, örnekleyici içerisine

yerleştirilmesi ve örnekleme sonrası ekstraksiyonu esnasında saçılmalar gözlenmiştir. Bu durumun, tekrarlı örnekler için farklı sonuçlar elde edilmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, örnekleyici sayısı ve örnekleme süresi arttırılarak teflon pasif örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik değerleri tekrar hesaplanmıştır. 10 günlük süre boyunca eş zamanlı olarak 10 adet örnekleyici ile örnekleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1’de, örnekleyiciler için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri yer almaktadır. 10 günlük örnekleme maruz kalan örnekleyiciler için elde edilen tekrarlanabilirlik değerlerinin, 1 günlük örnekleme maruz kalan örnekleyiciler için elde edilen değerlerden daha iyi olduğu (daha düşük CV değerleri) görülmüştür. Örnekleme süresinin ve örnekleyici sayısının artmasına bağlı olarak, örnekleyici tekrarlanabilirliği de artmıştır. Ancak, buna rağmen, elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri > % 15 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. Teflon pasif örnekleyici için dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirlik değerleri

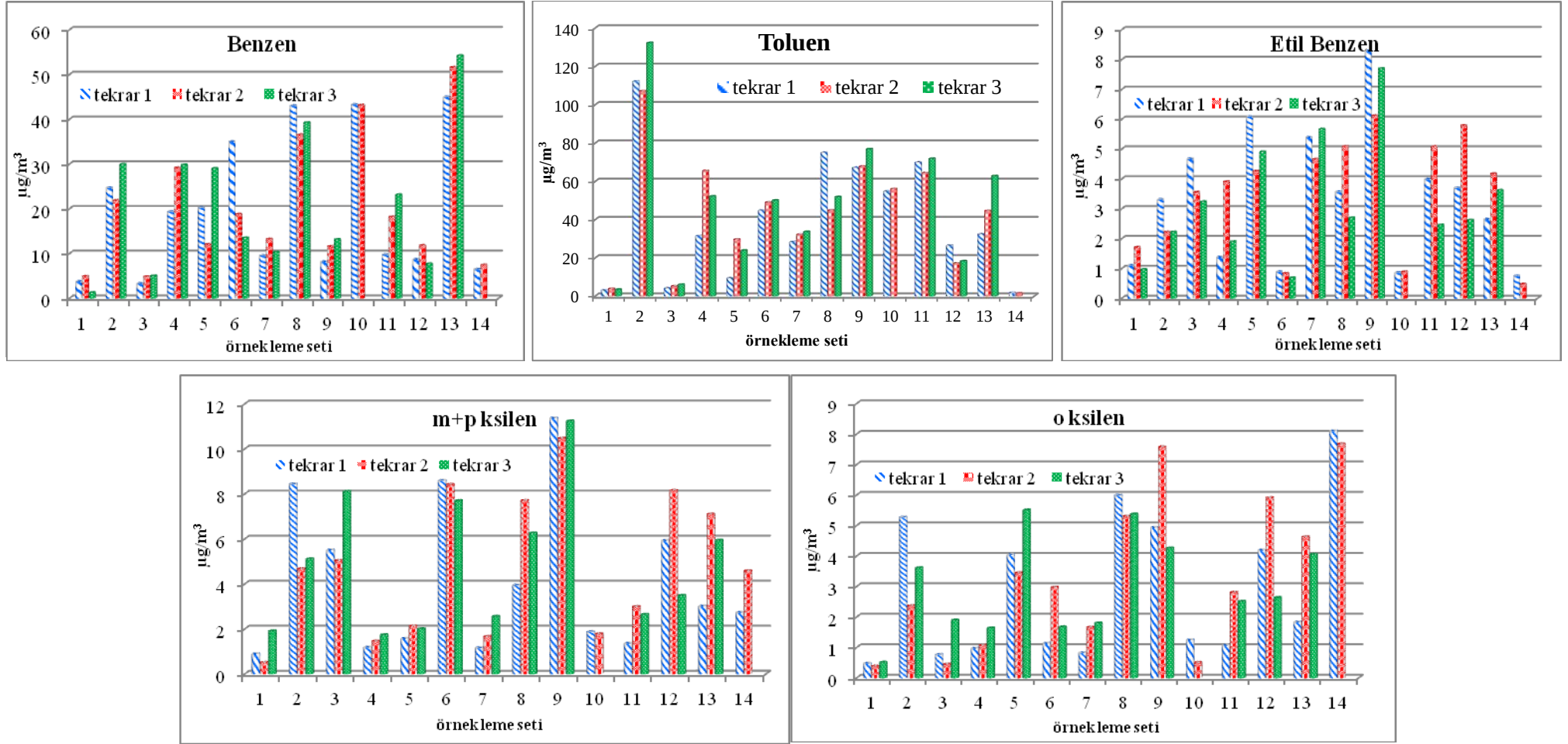
UOB	Dedeksiyon Limiti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tekrarlanabilirlik* (CV,%) (n=10)	Tekrarlanabilirlik** (CV,%) (n=3)
Triklorometan	-	18,67	20,05
1,1,1-Trikloroetan	-	21,23	25,00
1,1-Dikloropropen	-	26,33	27,19
Benzen	4,12	24,09	24,68
Trikloroeten	4,36	16,21	18,82
1,2-Dikloropropan	-	23,43	25,60
Dibromometan	-	18,56	19,45
Bromodiklorometan	-	17,78	19,77
Toluen	5,00	17,67	24,91
1,1,2-Trikloroetan	-	25,89	27,90
Tetrakloroeten	0,20	25,62	31,32
Dibromoklorometan	1,71	9,30	15,34
1,2-Dibromoetan	-	19,66	22,00
Klorobenzen	0,09	23,87	31,08
1,1,1,2-Tetrakloroetan	-	23,55	27,90
Etilbenzen	2,89	24,90	37,09

Çizelge 5.1. (Devam) Teflon pasif örnekleyci için dedeksiyon limiti ve tekrarlanabilirlik değerleri

UOB	Dedeksiyon Limiti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tekrarlanabilirlik* (CV, %) (n=10)	Tekrarlanabilirlik** (CV, %) (n=3)
o- Ksilen	1,18	35,00	47,00
Stiren	0,42	30,12	46,30
Tribromometan	1,47	23,64	38,89
1,1,2,2-Tetrakloroetan	-	16,77	18,66
Bromobenzen	-	20,10	22,56
1,2,3-Trikloropropan	-	19,69	22,67
Propilbenzen	1,61	23,61	39,87
2-Klorotoluen	-	18,67	20,43
1,3,5-Trimetilbenzen	0,49	30,56	49,00
4- Klorotoluen	-	26,00	28,13
tert.-Butilbenzen	-	19,55	21,78
1,2,4-Trimetilbenzen	1,79	31,25	45,68
sec-Butilbenzen	0,16	19,86	29,64
1,3-Diklorobenzen	-	20,54	22,78
p-İzopropiltoluen	3,71	30,45	46,05
1,4-Diklorobenzen	3,22	29,51	44,40
n-Bütilbenzen	0,22	31,62	47,58
1,2-Diklorobenzen	-	27,66	30,33
1,2-Dibromo-3-kloropropan	-	17,55	19,48
1,2,4-Triklorobenzen	-	16,44	18,67
Hekzakloro bütadien	-	19,23	23,88
Naftalen	0,18	24,13	40,10
1,2,3-Triklorobenzen	-	18,79	25,45

* 10 günlük örnekleme periyodu için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri

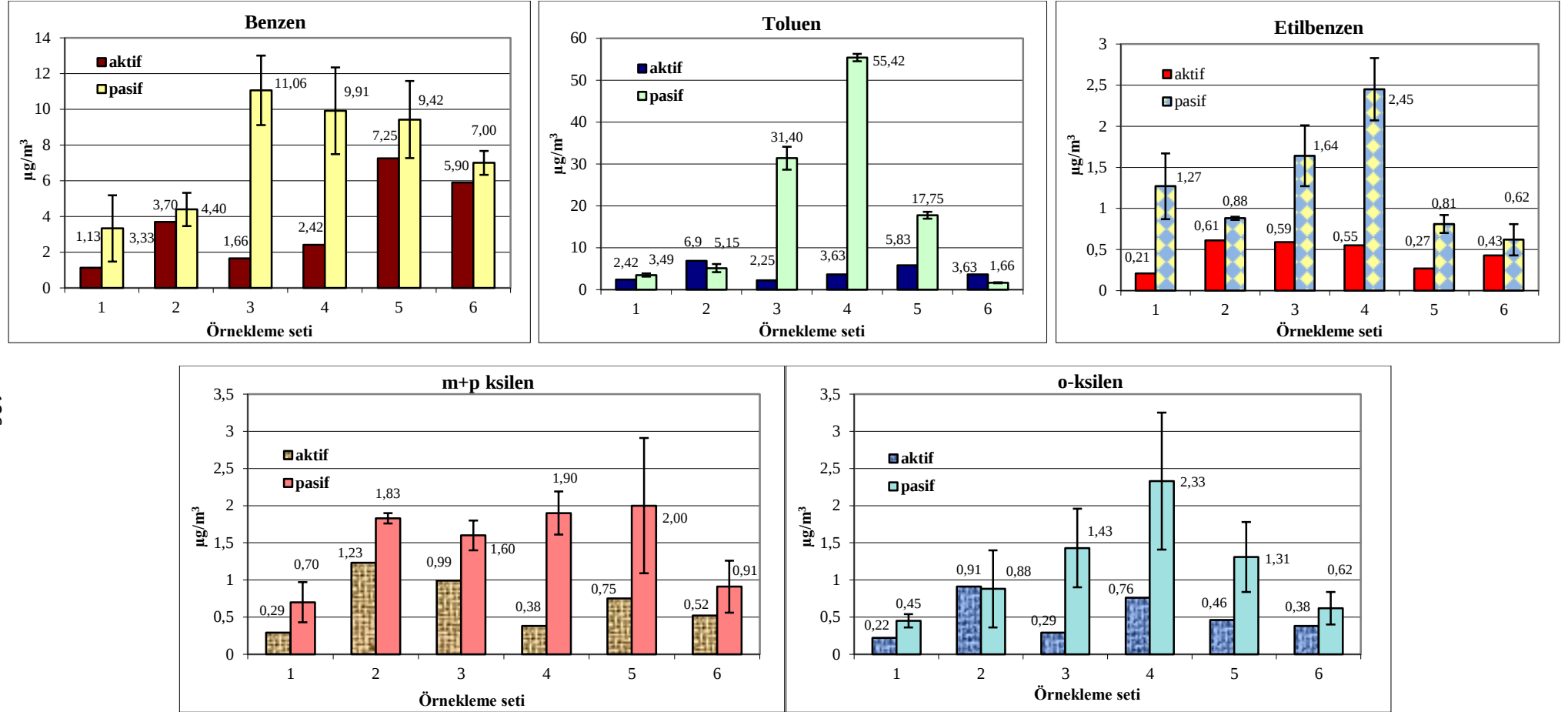
**1 günlük örnekleme periyodu için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri



Şekil 5.1. Teflon pasif örnekleyci BTEK tekrarlanabilirlik sonuçları (1 günlük örnekleme periyodu, n=3)

5.1.1.3. Doğruluk (Teflon)

Teflon pasif örnekleyici ölçüm doğruluğunu test etmek üzere eş zamanlı olarak gerçekleştirilen aktif örnekleme sonuçları ile karşılaştırıldığında, iki metot arasında iyi bir uyum olmadığı görülmüştür. Genel olarak, pasif örneklemeye oranla aktif örnekleme yöntemi ile çok daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu durumun nedeni olarak ilk önce, aktif örnekleme için ayarlanan hava çekiş debisinin örnekleme süresince düzenli olarak kontrol edilememesi ve buna bağlı olarak da debide meydana gelen düşüşler olarak düşünülmüştür. Ancak, sağlanan debi kontrolüne rağmen iki metot arasındaki uyumsuzluğun devam ettiği gözlenmiştir. Şekil 5.2’den görüldüğü üzere, pasif örnekleyicilerle elde edilen derişim değerleri aktif örnekleme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında oldukça yüksek seviyelerdedir. Eş zamanlı gerçekleştirilen pasif ve aktif örnekleme karşılaştırma çalışmaları esnasında farklı örnekleme periyotlarında da (1-5 gün) örnekleme yapılmıştır, ancak örnekleme süresinin azaltılmasının veya arttırılmasının iki metot sonuçları arasındaki yüksek farkı (yüzde bağıl hata $\geq$ % 30) değiştirmedeği görülmüştür. Pasif örnekleme sonuçlarının aktif örnekleme ile elde edilen derişim değerlerine kıyasla yüksek çıkması farklı sebeplere dayandırılabilir. Validasyon çalışmalarının ilk dönemlerinde, örnekleyicilerle birlikte yerleştirilen kör örneklerde yüksek bileşen derişimleri ölçülmüştür. Bu nedenle, örneklerin taşınma sırasında kontamine olabileceği düşünülmüş ve daha sonraki çalışmalarda korumalı taşımalar gerçekleştirilmiştir. Buna rağmen yüksek saha kör değerleri gözlenmeye devam edilmiştir. Söz konusu nedenin taşımadan değil, örneklerin hazırlanmasından kaynaklanabileceği ve özellikle aktif karbonun kontamine olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla, laboratuvar kör örnekleri hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Laboratuvar kör örneklerinde de saha kör örneklerine yakın derişim değerleri elde edilmiştir. Daha sonra, aktif karbon 300 °C’de 5 saat tutularak temizlenmiş, desikatörde bekletilmiş ve tekrar laboratuvar kör örnekleri hazırlanarak analiz edilmiştir. Özellikle, benzen ve toluen derişim seviyelerinin oldukça düştüğü görülmüştür. Temizlenmemiş ve temizlenmiş aktif karbon ile hazırlanan laboratuvar kör örneklerine ait GC-MS cihazından elde edilen ortalama değerler Çizelge 5.2’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 5.2. Teflon pasif örnekleyiciler ile elde edilen BTEK'ler için karşılaştırmalı aktif ve pasif örnekleme sonuçları

Çizelge 5.2. Temizlenmemiş ve temizlenmiş aktif karbon ile hazırlanan laboratuvar kör örneklerinin karşılaştırılması (teflon örnekleyici)

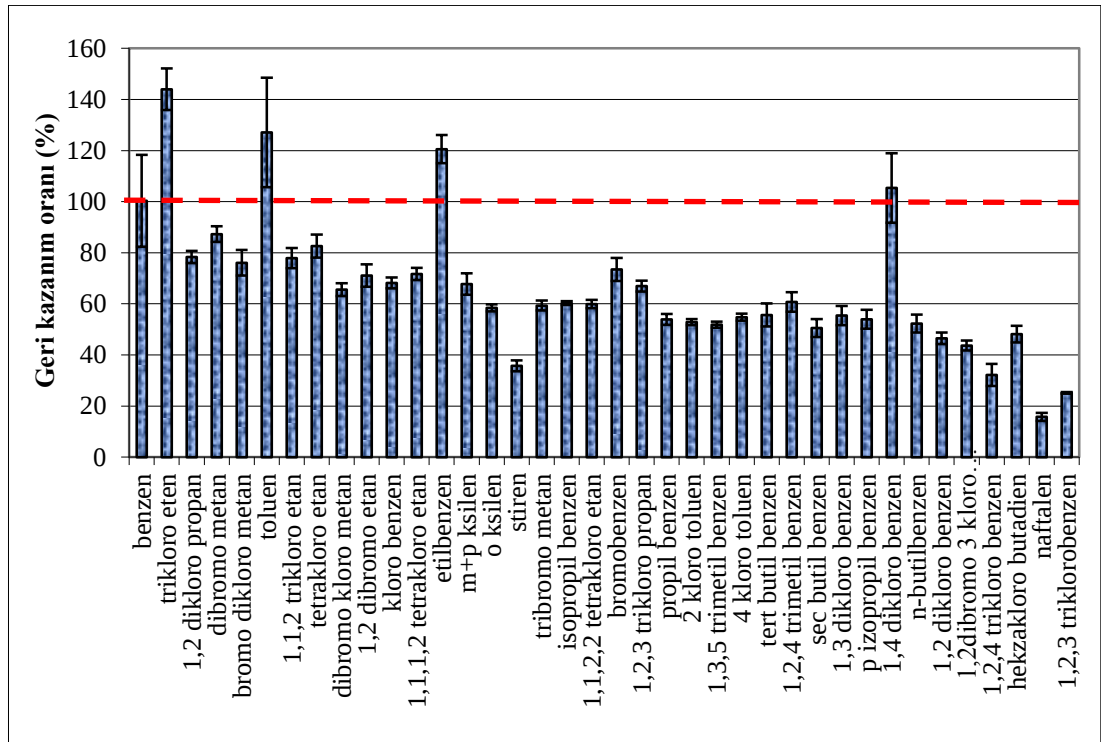
Bileşen	Temizlenmemiş aktif karbon	Temizlenmiş aktif karbon ile
	ile elde edilen GC-MS analiz değerleri (ppb)	elde edilen GC-MS analiz değerleri (ppb)
Benzen	87±4	5±0,32
Toluen	2069±7	10±0,40
Etil benzen	55±3	5±0,27
m+p ksilen	29±4	6±0,40
o-ksilen	15±3	5±0,25

Bu aşamadan sonra gerçekleştirilen validasyon çalışmaları için hazırlanan tüm örneklerde temizlenmiş aktif karbon kullanılmasına rağmen, pasif örnekleyicilerle elde edilen derişim değerleri aktif örnekleyicilere kıyasla yüksek seviyelerde elde edilmeye devam etmiştir. Temizlenmiş aktif karbon ile örneklerin hazırlandığı ortam koşullarının da kontaminasyona neden olmaması için, temiz hava koşullarının sağlandığı bir ortam oluşturmak üzere “laminar flow kabin” kullanılmasına karar verilmiştir. Bu durum da sonuçları değiştirmemiştir. Pasif örnekleyici için teflon malzeme ve aktif karbonun birlikte kullanımının uygun olmadığı görülmüştür. Bu sonuç, farklı pasif örnekleyici arayışlarına neden olmuştur.

5.1.1.4. Geri kazanım oranı (Teflon)

Geri kazanım oranlarını belirlemek üzere, 10 ppm UOB standardı hazırlanarak örnekleyici kapağı içerisine oturtulmuş fiber glass filtre kağıdına 50 µL enjekte edilmiştir. Böylelikle, standart içerisindeki bileşenlerin örnekleyici uzunluğu boyunca tutma ortamı olan aktif karbona doğru difüzyonu sağlanmıştır. Aynı şekilde hazırlanan 5 adet pasif örnekleyici, ağızları kapalı bir şekilde yaklaşık 1 gün süresince iç ortamda bekletilerek daha sonra analizleri

gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşen için 0,5 µg VOC Mix 20 içeren örneklerin geri kazanım oranları Şekil 5.3’de gösterilmiştir. Trikloroeten, toluen ve etil benzen için $\geq \% 100$ geri kazanım oranı elde edilirken, stiren, 1,2 diklorobenzen, 1,2 dibromo 3 kloro propan, 1,2,4 trikloro benzen, heksakloro butadien, naftalen ve 1,2,3 triklorobenzen için elde edilen oranların $\% 50$ ’nin altında olduğu görülmektedir.

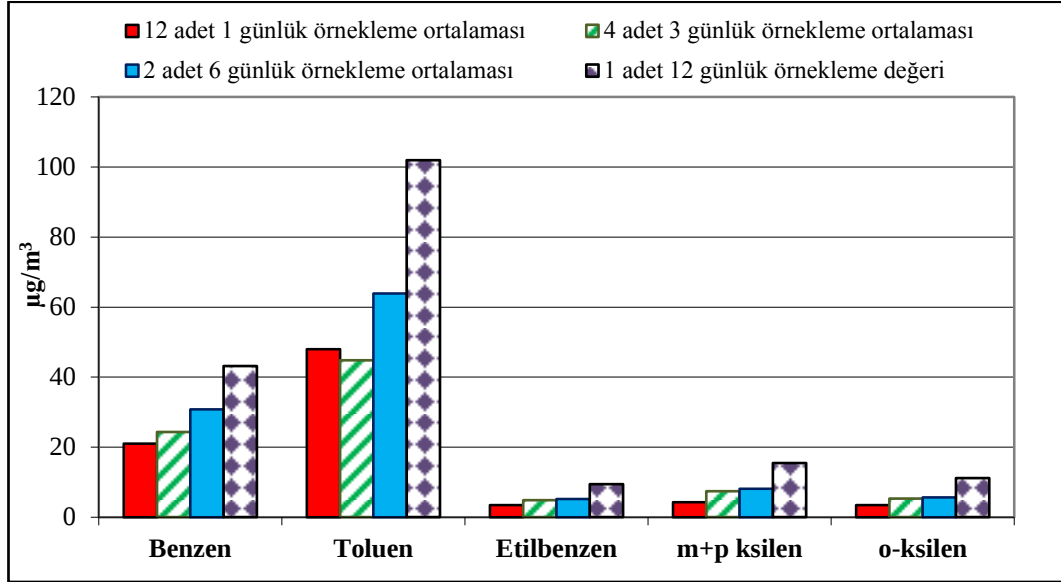


Şekil 5.3. Teflon pasif örnekleyici için UOB geri kazanım oranları (n=5)

5.1.1.5. Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi (Teflon)

Teflon pasif örnekleyici için gerçekleştirilen “örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi” çalışmalarında, örnekleme noktasına bir, üç, altı ve on iki günlük örnekleyiciler 3 test örnekleyici + 1 kör örnekleyici şeklinde yerleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında 12 adet 1 günlük, 4 adet 3 günlük, 2 adet altı günlük örnekleme sonuçlarına ait ortalama değerlerin 1 adet 12 günlük örnekleme sonucuyla karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 5.4’den görüldüğü üzere, örnekleme süresi uzamasına rağmen, örnekleyicilerde tutulan bileşen

miktarlarında ve dolayısıyla derişim değerlerinde bileşenlerin desorpsiyonuna bağlı herhangi bir azalma söz konusu değildir. Buradan, söz konusu örnekleyicilerin yaklaşık iki haftalık örneklemeler için uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 5.4. Teflon pasif örnekleyici için gerçekleştirilen “örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılık testi” sonuçları

5.1.1.6. Teflon pasif örnekleyicinin farklı örnekleyici türleriyle karşılaştırılması

Teflon pasif örnekleyici sonuçları ile farklı pasif örnekleyicilere ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bunun için, örnekleme noktasına eş zamanlı olarak 3 adet (i) tutma ortamı granül aktif karbon olan teflon pasif örnekleyici, (ii) tutma ortamı aktif karbon filtre kağıdı olan teflon pasif örnekleyici, (iii) 3M OVM 3500, (iv) ORSA-5 Draeger (daha önce kullanılmış boş örnekleyicinin içerisine pasif örnekleyicilerin hazırlanmasında kullanılan granül aktif karbon yerleştirilmiştir) ve ayrıca (v) aktif örnekleme sorbent tüpü (SKC) yerleştirilmiş ve 2 günlük bir örnekleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.3’den görüldüğü üzere, 3M OVM, içerisine temizlenmiş aktif karbon yerleştirilen Draeger örnekleyici ve aktif örnekleme sonuçları birbirine oldukça yakın elde edilmiştir. Draeger pasif örnekleyici ile teflon pasif örnekleyiciler içerisinde tutma ortamı olarak aynı aktif karbon kullanılmasına rağmen, teflon örnekleyicilerle elde edilen derişim

değerleri 3–4 kat daha fazla çıkmıştır. Bu durumda, teflon örnekleyiciler ile daha yüksek değerlerin elde edilmesinin sebebinin aktif karbonun kirlenmesine bağlı olmadığı söylenebilir. İçerisine aktif karbon filtre kağıdı yerleştirilen teflon örnekleyiciler ile çok daha yüksek değerler elde edilmiştir. Örneklerin hazırlanması öncesi, filtre kağıdı yaklaşık 3 saat süreyle etüvde 200 °C’de bekletilmesine rağmen, saha kör örneğine ait derişim değeri oldukça yüksek çıkmıştır. Gerçekleştirilen temizleme işleminin aktif karbon filtre kağıdının temizlenmesi için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu durum da, oldukça yüksek derişim değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

Çizelge 5.3. Teflon pasif örnekleyici ve farklı örnekleyicilerin karşılaştırılmasına ait sonuçlar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Bileşen	3M OVM 3500	Draeger örnekleyici + granül aktif karbon	Teflon örnekleyici + granül aktif karbon	Teflon örnekleyici + aktif karbon filtre kağıdı	Aktif örnekleme tüpü (SKC)
Benzen	10,55±0,06	10,32±0,10	32,96±5	63,41±5	10,12±0,10
Toluen	8,96±0,10	11,69±0,09	44,46±6	454,09±10	11,37±0,15
Etil benzen	0,89±0,03	1,07±0,05	4,23±0,7	61,97±6,8	1,21±0,08
m+p ksilen	1,42±0,04	1,50±0,04	6,42±0,9	53,12±7,6	2,01±0,06
o- ksilen	1,09±0,06	1,04±0,05	4,57±0,8	62,44±7,4	1,47±0,03

Bölüm 5.1.1’de teflon pasif örnekleyici validasyon çalışmaları kapsamında ele alınan birçok parametrenin ilgili standartları (EN 13528–1 2000; EN 13528–2 2000) sağlamadığı görülmüştür. Bu nedenle, çalışmanın daha sonraki aşamalarında örnekleyici malzemesi, tutma ortamı sabitleyicisi v.b. kısımların değiştirilmesi yoluyla geliştirilen ve tarafımızca *Anadolu pasif örnekleyicisi* olarak isimlendirilen delrin malzemeye sahip pasif örnekleyici için validasyon çalışmaları, ele alınan parametre sayısı artırılarak daha kapsamlı bir şekilde tekrarlanmıştır.

5.1.2. Anadolu pasif örnekleyicisi için validasyon çalışmaları

Teflon pasif örnekleyiciye yönelik olarak Bölüm 5.1.1’de verilen validasyon sonuçlarının büyük bir kısmı EN 13528–1 (2000) ve EN 13528–2 (2000) standartlarını sağlamamaktadır. Bu nedenle, farklı pasif örnekleyici modifikasyonları için gerçekleştirilen denemeler sonrasında, “Delrin pasif örnekleyici + aktif karbon + cam yünü + sabitleyici yüzük” parçalarını içeren pasif örnekleyicinin en uygun modifikasyon olduğu görülmüş ve tez çalışmasının geri kalan kısmında bu örnekleyici ile validasyon çalışmalarına daha kapsamlı bir şekilde devam edilmiştir. Validasyon çalışmalarında hedeflenen sonuçlara ulaşılması sonrasında söz konusu örnekleyiciye tarafımızca “*Anadolu pasif örnekleyicisi*” ismi verilmiştir. Validasyon çalışmaları ozon öncül UOB’ler için (ChemService UOB standardı) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm validasyon sonuçları Bölüm 5.1.2.1-5.1.2.11 arasında detaylı olarak yer almaktadır.

5.1.2.1. Kör örnek değerleri

Laboratuvar kör örnekleri: EN 13528-2 (2000) standardına göre, yeni hazırlanan altı tekrarlı kör örneklerin ortalaması alınarak kör değerler belirlenmiştir. İlgili standarda göre, her bir bileşen için elde edilen kör değeri, düşük derişimli bölgelerde gerçekleştirilen örneklemler sonrası elde edilen bileşen miktarının üçte birinden daha düşük olmalıdır. Kör örneklere ait ortalama bileşen miktarları (μg) ve 1 günlük eşdeğer atmosferik derişim değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bileşenlerin yarısından çoğuna (19 adet) hiçbir kör örnekte rastlanmazken, diğer kısmına (10 adet) ait miktarlar da Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu gibi şehir merkezine oranla daha düşük UOB seviyelerinin görüldüğü noktada elde edilen bileşen miktarlarının 1/3’nün çok daha altındadır. Kör örneklerin tekrarlanabilirliği ise varyans katsayısı olarak (CV) $\leq \% 10$ elde edilmiştir.

Çizelge 5.4. Laboratuvar kör örnekleri ortalama değerleri ve eşdeğer günlük derişim değerleri
(Anadolu pasif örnekleycisi)

Bileşen	Ortalama miktar (µg) (n=6)	Eşdeğer derişim (µg/m ³)
2 metil hekzan	-	-
siklohekzan	0,0005±0,0002	0,06
2,4 dimetilpentan	0,0007±0,0005	0,08
metil siklopentan	-	-
3 metil hekzan	0,0009±0,0003	0,10
benzen	0,0026±0,0005	0,28
3 metil pentan	-	-
n-heptan	-	-
metil siklo hekzan	0,0005±0,0002	0,05
2,3,4 trimetil pentan	-	-
2-metil heptan	-	-
3-metil heptan	-	-
toluen	0,0010±0,0008	0,12
n-oktan	-	-
etil benzen	0,0006±0,0002	0,09
n-nonan	-	-
m+p ksilen	0,0003±0,00003	0,03
o-ksilen	0,0003±0,0001	0,03
stiren	0,0002±0,0001	0,02
izoproil benzen	-	-
n-propil benzen	-	-
1,3,5 trimetil benzen	-	-
o-etil toluen	-	-
1,2,3 trimetil benzen	-	-
m-etil toluen	-	-
p-etil toluen	-	-
1,2,4 trimetil benzen	-	-
m-dietil benzen	-	-
p-dietil benzen	-	-

Saha kör örnekleri: Laboratuvar kör örneklerinde olduğu gibi, saha kör örneklerinde de bazı UOB'ler hiç görülmemiştir. 29 bileşenden 19 tanesi hiçbir kör örnekte gözlenmemiştir ve söz konusu bileşenlerin tamamı laboratuvar kör örneklerinde de görülmeyen bileşiklerdir. Kör örneklerde rastlanan 10 bileşene ait ortalama derişim değerleri ve pasif örnek/kör örnek oranları Çizelge 5.5'de verilmiştir. Çizelge 5.5'den görüldüğü üzere, UOB'lerin örneklerde ölçülen derişimleri kör örneklerde ölçülen derişim değerlerinden en az 10 kat daha yüksektir. Saha ve laboratuvar kör örnek derişim değerleri karşılaştırıldığında, saha kör örnek UOB derişim değerlerinin çok fazla olmamakla birlikte laboratuvar kör örneklerine nispeten biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum da kontaminasyon riskinin laboratuvardaki aktivitelerden ziyade örneklerin alana götürölüp getirilirken oluştuğunu göstermektedir.

5.1.2.2. Dedeksiyon limiti

Saha kör örneklerinden elde edilen değerlerin standart sapması alınarak 3 ile çarpılmış ve UOB'ler için pasif örnekleyici dedeksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. 29 bileşenden 19 tanesi hiçbir saha kör örneğinde gözlenmemiştir (Bkz. Çizelge 5.6). Söz konusu bileşenler için pasif örnekleyici dedeksiyon limiti hesaplanamadığından dolayı, bu bileşenler için GC-MS cihazı dedeksiyon limit değerleri verilmiştir. Diğer 10 adet UOB için elde edilen 1 günlük pasif örnekleyici dedeksiyon limit değerleri 0,01-0,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir (Bkz. Çizelge 5.6). Elde edilen dedeksiyon limit değerlerini ortalama UOB derişim değerleriyle karşılaştırabilmek amacıyla, çalışma süresince ölçülen ortalama derişim değerleri de Çizelge 5.6'da verilmiştir. Görüldüğü üzere, örnek değerleri dedeksiyon limit değerlerinden 10-101 kat aralığında daha fazla elde edilmiştir.

Çizelge 5.5. Saha kör örnekleri ortalama derişim değeri ve örnek/kör örnek oranları
(Anadolu pasif örnekleycisi)

Bileşen	Saha kör örneği ortalama derişim değeri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Örnek/kör örnek
2 metil hekzan	-	-
siklohekzan	$0,07\pm 0,004$	10,5
2,4 dimetilpentan	$0,08\pm 0,003$	15,1
metil siklopentan	-	-
3 metil hekzan	$0,11\pm 0,02$	25,8
benzen	$0,30\pm 0,03$	37,5
3 metil pentan	-	-
n-heptan	-	-
metil siklo hekzan	$0,07\pm 0,003$	27,1
2,3,4 trimetil pentan	-	-
2-metil heptan	-	-
3-metil heptan	-	-
toluen	$0,19\pm 0,02$	51,0
n-oktan	-	-
etil benzen	$0,09\pm 0,004$	20,7
n-nonan	-	-
m+p ksilen	$0,05\pm 0,003$	22,4
o-ksilen	$0,05\pm 0,003$	27,1
stiren	$0,04\pm 0,002$	13,7
izopropil benzen	-	-
n-propil benzen	-	-
1,3,5 trimetil benzen	-	-
o-etil toluen	-	-
1,2,3 trimetil benzen	-	-
m-etil toluen	-	-
p-etil toluen	-	-
1,2,4 trimetil benzen	-	-
m-dietil benzen	-	-
p-dietil benzen	-	-

Çizelge 5.6. Anadolu pasif örnekleyicisi için dedeksiyon limit değerleri ve örneklere ait ortalama derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Bileşen	Dedeksiyon limiti	Ortalama UOB derişimi
2 metil hekzan	0,04*	0,71±0,21
siklohekzan	0,04	0,98±0,35
2,4 dimetilpentan	0,05	0,53±0,13
metil siklopentan	0,03*	0,44±0,11
3 metil hekzan	0,04	0,55±0,17
benzen	0,11	3,91±2,14
3 metil pentan	0,04*	0,48±0,27
n-heptan	0,05*	0,69±0,14
metil siklo hekzan	0,03	0,65±0,17
2,3,4 trimetil pentan	0,02*	0,11±0,05
2-metil heptan	0,06*	0,80±0,20
3-metil heptan	0,05*	0,71±0,16
toluen	0,08	8,11±3,39
n-oktan	0,02*	0,37±0,18
etil benzen	0,03	1,67±0,85
n-nonan	0,05*	1,41±0,20
m+p ksilen	0,02	1,89±0,91
o-ksilen	0,02	1,43±0,70
stiren	0,01	0,45±0,24
izopropil benzen	0,02*	0,33±0,17
n-propil benzen	0,02*	0,29±0,16
1,3,5 trimetil benzen	0,02*	0,46±0,21
o-etil tolue	0,01*	0,40±0,13
1,2,3 trimetil benzen	0,02*	0,38±0,17
m-etil tolue	0,02*	0,37±0,16
p-etil tolue	0,02*	0,59±0,14
1,2,4 trimetil benzen	0,02*	0,46±0,20
m-dietil benzen	0,02*	0,45±0,21
p-dietil benzen	0,02*	0,53±0,24

*GC-MS dedeksiyon limit değerleri

5.1.2.3. Tekrarlanabilirlik

Anadolu pasif örnekleyicisi için tekrarlanabilirlik değerlerini belirlemek amacıyla 2 farklı çalışma yapılmıştır. İlk çalışmada, aynı noktaya aynı örnekleme periyodunda yerleştirilen örnekleyici sayısının etkisini incelemek üzere, 3 ve 6 tekrarlı örnekleyiciler ile 1 günlük örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın diğer aşamasında ise, örnekleme süresinin tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 6 adet örnekleyici tekrarı kullanılarak günlük ve haftalık periyotlarda örneklemler yapılmıştır (Bkz. Çizelge 5.7). Çizelge 5.7’den görüldüğü üzere, örnekleme süresinin ve her bir örnekleme periyodunda kullanılan örnekleyici sayısının artması (örnekleme süresinin 1 günden 1 haftaya, paralel örnekleyici sayısının 3’den 6’ya çıkarılması) örnekleyici tekrarlanabilirliğini artırmaktadır. Eşleşmiş-t testi sonuçları, her bir parametrenin (örnekleme süresi ve örnekleyici tekrarı) tekrarlanabilirlik üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$). 1 günlük örnekleme periyodunda ve 3 tekrarlı örnekleyici ile gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarına ait tekrarlanabilirlik değerlerinin de (CV, %) kabul edilebilir değer olan % 15’in altında olduğu görülmüştür.

5.1.2.4. Doğruluk (Pasif örnekleme ve referans metot sonuçlarının karşılaştırılması)

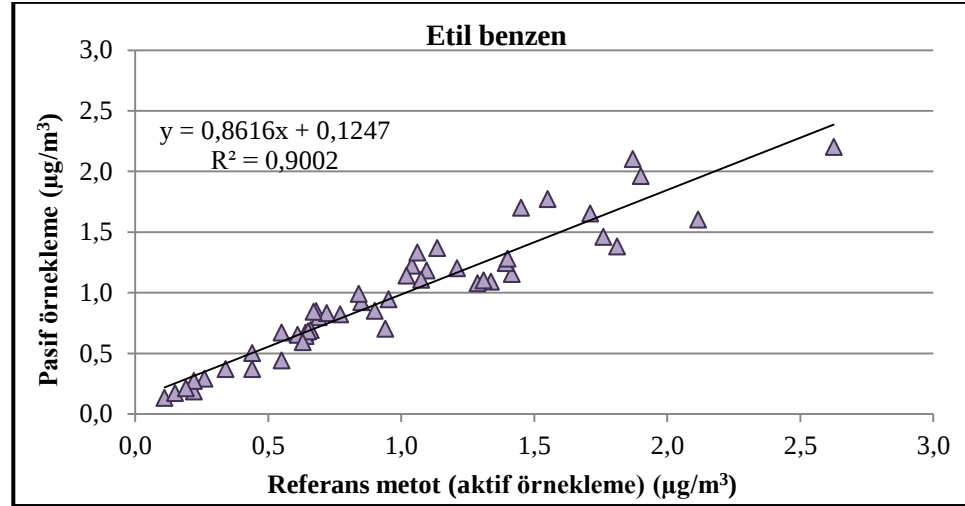
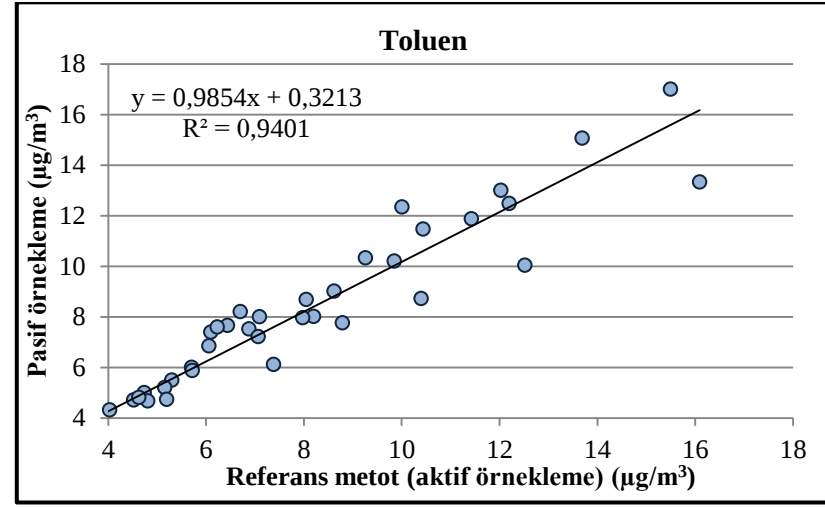
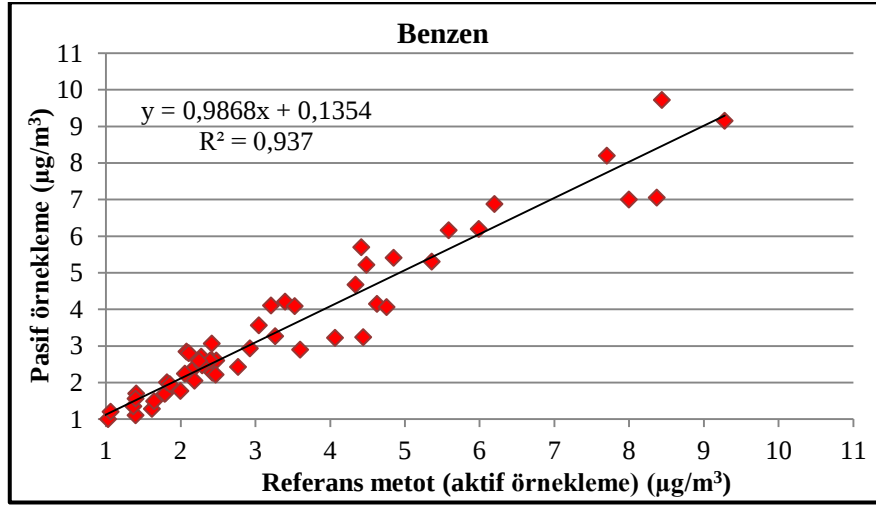
Anadolu pasif örnekleyicisi ile elde edilen sonuçların eş zamanlı olarak uygulanan D 3686–08 kodlu ASTM referans metoduna (ASTM 2007a) ait sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Tüm bileşenler için “yüzde bağıl hata” olarak hesaplanan doğruluk değerlerinin EN 13528-2 (2000) standardında yer alan $\leq \% 30$ değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 5.8). Çizelge 5.8’den görüldüğü üzere, BTEK’ler için elde edilen yüzde bağıl hata değerleri $< \% 15$ ’dir. BTEK’ler için aktif ve pasif örnekleme sonuçları arasındaki korelasyonu gösteren grafikler ise örnek olarak Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.5’den görüldüğü üzere, aktif ve pasif örnekleme sonuçları oldukça yüksek korelasyonlar göstermektedir ($R^2 \geq 0,90$). Çalışma kapsamında ölçülen diğer UOB’ler için elde edilen R^2 değerleri de $> 0,75$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.7. Anadolu pasif örnekleyicisi için farklı örnekleme süresi ve örnekleyici sayısı için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri (CV, %)

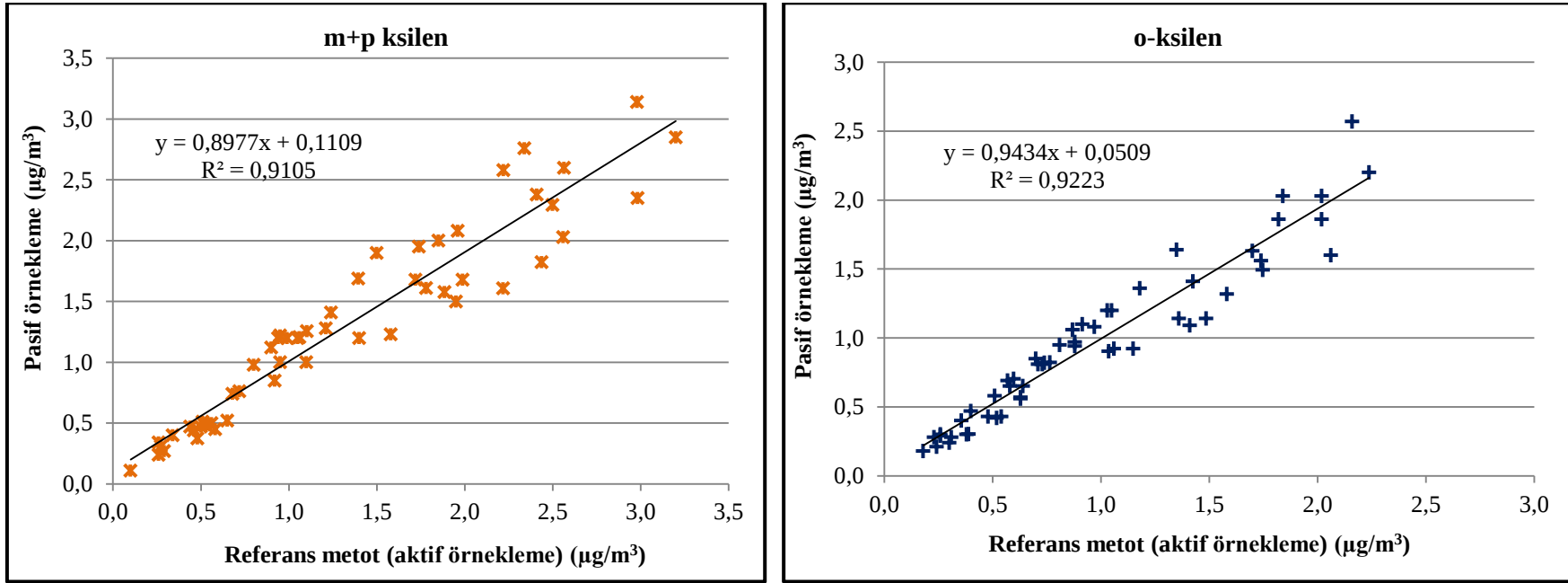
Bileşen	1 günlük örnekleme		Paralel 6 pasif örnekleyici	
	Paralel 3 pasif örnekleyici	Paralel 6 pasif örnekleyici	1 günlük örnekleme	1 haftalık örnekleme
2 metil hekzan	12,1±2,4	10,2±2,0	10,2±2,0	8,3±1,8
siklohekzan	9,6±1,4	8,4±1,2	8,4±1,2	6,5±1,0
2,4 dimetilpentan	11,8±2,2	10,6±1,9	10,6±1,9	9,8±1,5
metil siklopentan	10,5±1,5	8,6±1,2	8,6±1,2	7,5±1,0
3 metil hekzan	12,9±1,4	11,1±1,2	11,1±1,2	7,6±1,0
benzen	11,6±1,7	9,1±1,5	9,1±1,5	7,4±1,2
3 metil pentan	12,3±2,6	9,5±2,0	9,5±2,0	8,8±1,7
n-heptan	10,5±1,5	8,3±1,4	8,3±1,4	7,3±1,1
metil siklo hekzan	9,3±1,7	7,1±1,5	7,1±1,5	5,3±1,3
2,3,4 trimetil pentan	13,9±2,3	11,0±2,0	11,0±2,0	8,7±1,8
2-metil heptan	14,7±2,5	12,0±2,1	12,0±2,1	9,4±1,9
3-metil heptan	9,0±1,8	7,1±1,5	7,1±1,5	5,0±1,3
toluen	8,5±1,9	7,0±1,7	7,0±1,7	5,9±1,4
n-oktan	7,8±1,8	6,8±1,5	6,8±1,5	5,5±1,5
etil benzen	11,1±2,0	10,5±1,8	10,5±1,8	5,9±1,6
n-nonan	12,4±1,9	10,2±1,7	10,2±1,7	7,0±1,5
m+p ksilen	13,0±1,8	11,1±1,5	11,1±1,5	8,8±1,2
o-ksilen	11,5±1,8	9,4±1,8	9,4±1,8	8,8±1,4
stiren	12,6±2,3	11,8±1,9	11,8±1,9	7,9±1,7
izoproil benzen	13,0±2,1	10,3±2,0	10,3±2,0	7,7±1,8
n-propil benzen	12,7±2,3	11,0±2,0	11,0±2,0	8,8±1,6
1,3,5 trimetil benzen	9,4±1,7	7,5±1,5	7,5±1,5	5,9±1,5
o-etil toluen	13,8±2,6	10,0±2,3	10,0±2,3	7,6±2,0
1,2,3 trimetil benzen	12,5±2,2	10,3±1,8	10,3±1,8	6,2±1,4
m-etil toluen	13,3±2,3	10,7±2,0	10,7±2,0	8,3±1,6
p-etil toluen	9,8±1,9	8,6±1,6	8,6±1,6	7,9±1,4
1,2,4 trimetil benzen	11,0±2,0	9,0±1,8	9,0±1,8	7,7±1,6
m-dietil benzen	9,4±1,6	7,5±1,5	7,5±1,5	6,3±1,2
p-dietil benzen	10,0±1,8	8,1±1,5	8,1±1,5	6,6±1,4

Çizelge 5.8. Anadolu pasif örnekleycisi doğruluk (yüzde bağıl hata) değerleri (n=200)

Bileşen	Yüzde bağıl hata (%)	Bileşen	Yüzde bağıl hata (%)
2 metil hekzan	15,4±7,61	n-nonan	14,0±8,20
siklohekzan	15,2±9,50	m+p ksilen	13,8±8,10
2,4 dimetilpentan	15,4±6,11	o-ksilen	13,7±6,52
metil siklopentan	15,4±9,30	stiren	15,4±7,48
3 metil hekzan	15,3±8,34	izoproil benzen	10,7±5,70
benzen	12,5±7,76	n-propil benzen	12,4±7,04
3 metil pentan	15,2±9,00	1,3,5 trimetil benzen	14,0±8,00
n-heptan	15,5±9,30	o-etil tolüen	10,3±6,03
metil siklo hekzan	14,9±8,25	1,2,3 trimetil benzen	9,8±6,98
2,3,4 trimetil pentan	15,8±7,29	m-etil tolüen	11,4±7,13
2-metil heptan	9,5±5,29	p-etil tolüen	12,8±6,92
3-metil heptan	15,2±7,70	1,2,4 trimetil benzen	9,4±6,11
tolüen	11,2±7,90	m-dietil benzen	13,5±7,06
n-oktan	14,3±5,00	p-dietil benzen	12,9±7,24
etil benzen	13,2±7,00		



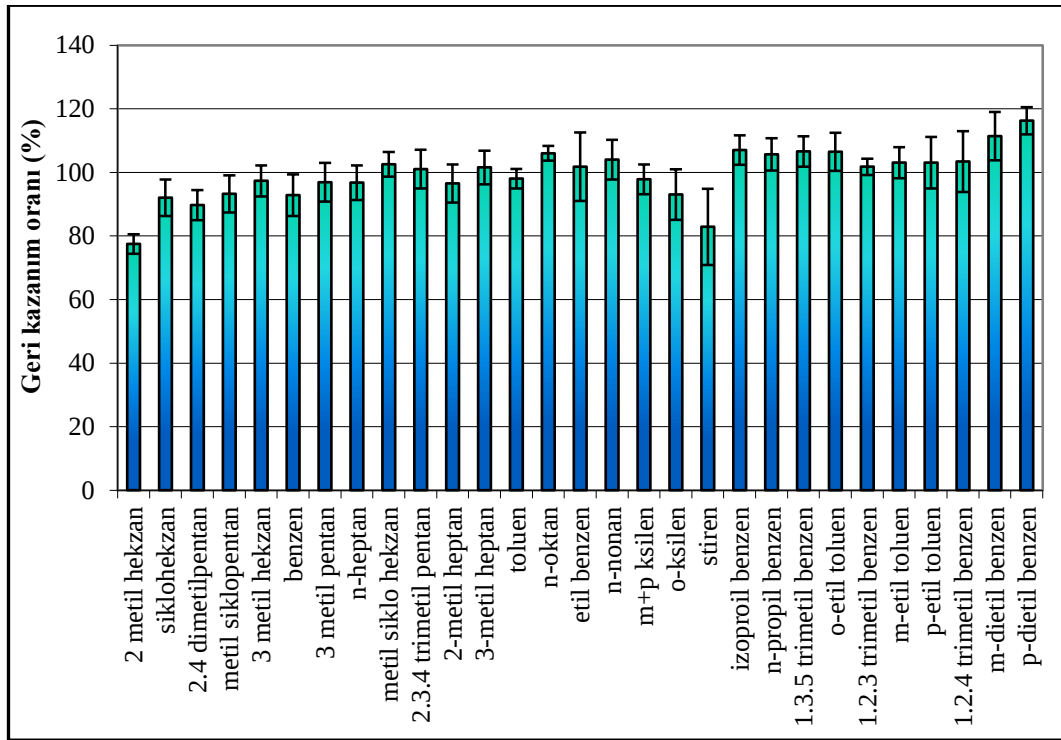
Şekil 5.5. BTEK'ler için pasif ve aktif örnekleme sonuçları arasındaki korelasyon (Anadolu pasif örnekleme)



Şekil 5.5. (Devam) BTEK'ler için pasif ve aktif örnekleme sonuçları arasındaki korelasyon (Anadolu pasif örnekleycisi)

5.1.2.5. Geri kazanım oranı

Her bir UOB için elde edilen geri kazanım oranları % 80–110 arasında değişmektedir (Bkz. Şekil 5.6). 3 bileşen (2 metil hekzan, 2,4 dimetil pentan ve stiren) dışındaki tüm bileşenlerin geri kazanım oranları $\geq$ % 90 olarak bulunmuştur. EN 13528 (2000) standardına göre, çözücü desorpsiyonuna dayalı pasif örnekleme çalışmalarında elde edilen geri kazanım oranları $\geq$ % 75 olmalıdır. Bu çalışmada tüm bileşenlere ait geri kazanım oranlarının bu değerin üzerinde olduğu görülmektedir.

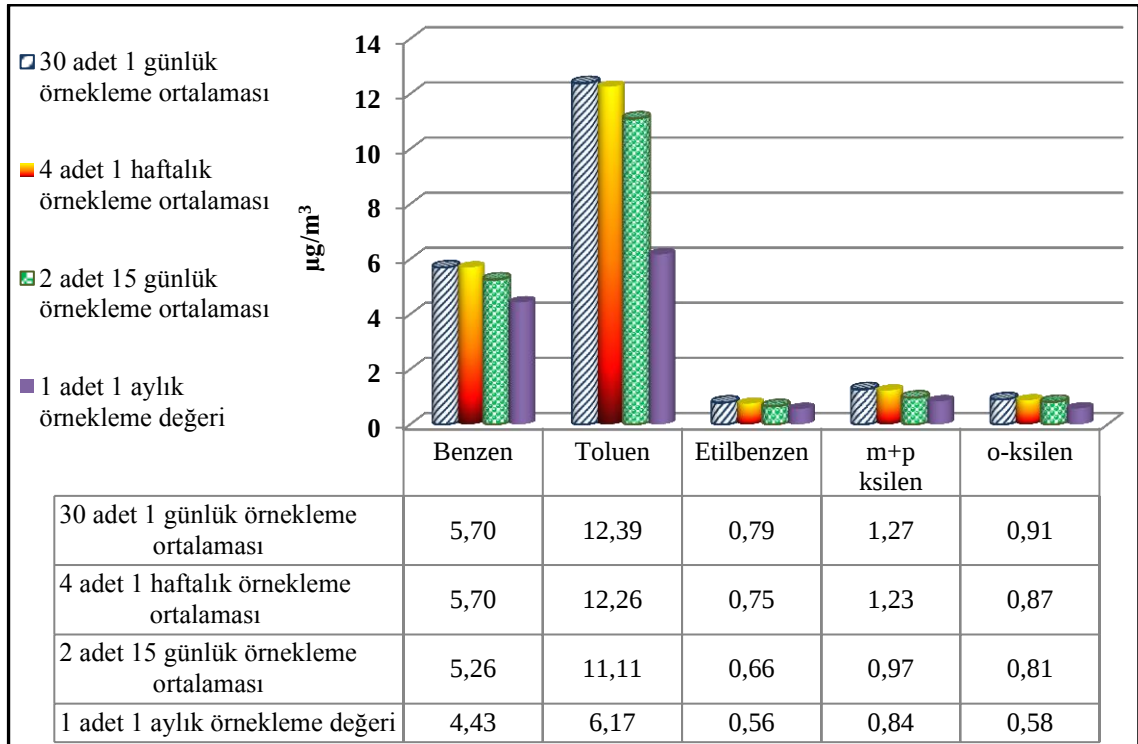


Şekil 5.6. Anadolu pasif örnekleycisi için belirlenen UOB geri kazanım oranları (n=6)

5.1.2.6. Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi

Anadolu pasif örnekleycisinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, bir gün, bir hafta, on beş gün ve bir ay süreyle örnekleme gerçekleştirilecek şekilde örnekleme noktasına 3 test örnekleyci + 1 kör örnekleyci yerleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında 30 adet 1 günlük, 4 adet bir haftalık, 2 adet on beş günlük örnekleme

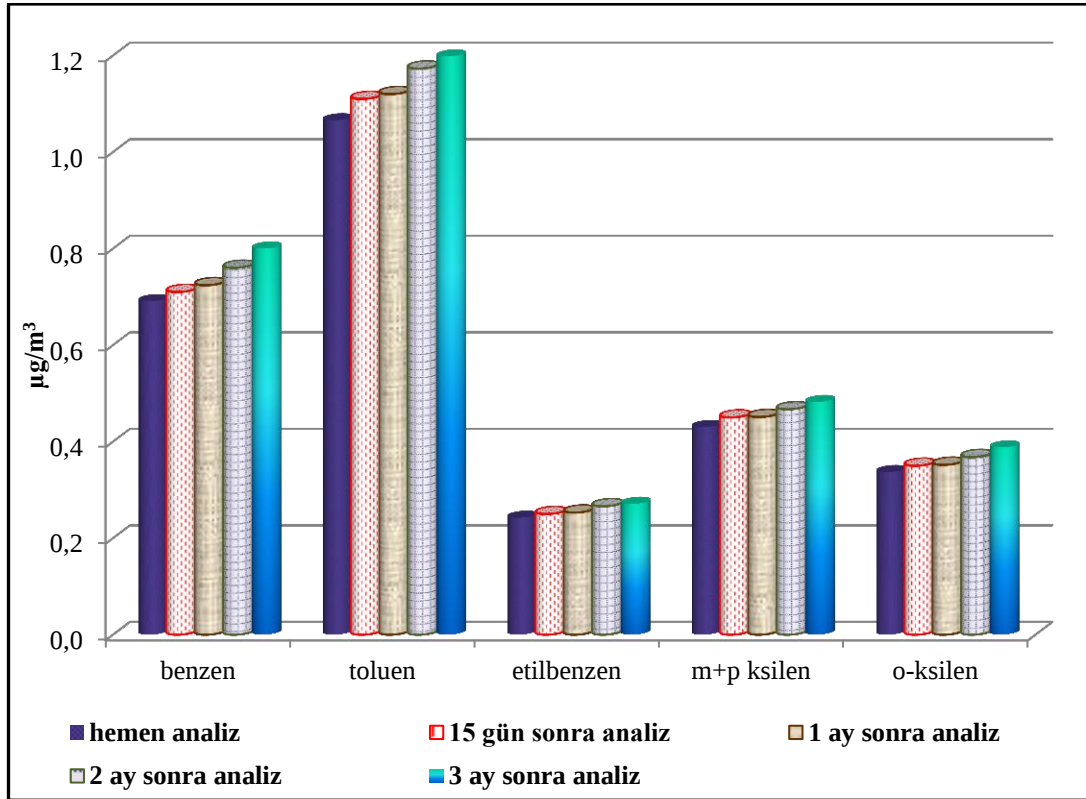
sonuçlarına ait ortalama değerlerin 1 adet 30 günlük örnekleme sonucuyla karşılaştırılması yapılmıştır. Örneklenen bileşenler için 30 adet 1 günlük örnekleme çalışmalarından elde edilen ortalama derişim değeri ile 4 adet 1 haftalık örnekleme çalışmalarından elde edilen ortalama derişim değeri birbirine oldukça yakınken, örnekleme süresi uzamasına bağlı olarak derişim değerlerindeki düşüşün arttığı ve özellikle 1 aylık örnekleme çalışması sonrasında elde edilen derişim değerinin diğer örnekleme periyotlarına oranla çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, örnekleme süresi uzadıkça, bileşenlerin tutma ortamında adsorplanırken bir yandan da desorbe olarak tutma ortamından uzaklaşmalarına bağlanabilir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, pasif örnekleyciler ile bir haftalık örnekleme periyoduna kadar gerçekleştirilecek örnekleme sürelerinde daha doğru ve güvenilir derişim değerleri elde edilecekken, on beş gün ve daha uzun sürelerde gerçekleştirilecek örnekleme çalışmalarının örneklenen bileşenlere ait daha düşük derişim değerlerinin elde edilmesine neden olacağı görülmüştür. Şekil 5.7’de örnek olarak BTEK’ler için karşılaştırma sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.7. Anadolu pasif örnekleycisi için gerçekleştirilen örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının test edilmesine ait sonuçlar

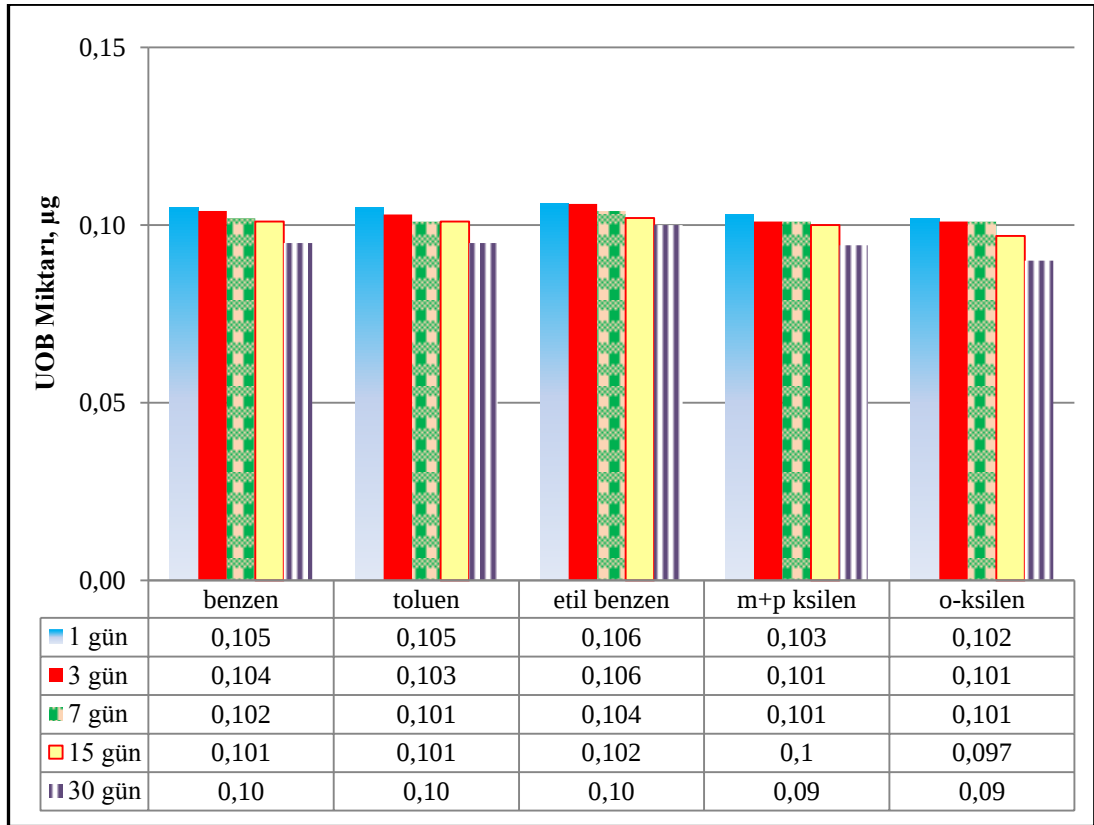
5.1.2.7. Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresinin belirlenmesi

Örnekleme öncesi saklama süresi (shelf life): Örnekleme öncesi saklama süresinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan ve her biri 3 örnekleyiciden oluşan 5 set pasif örnekleyicinin 1. seti örnekler hazırlandıktan hemen sonra analiz edilirken, diğer örnekleyici setleri buzdolabına yerleştirilmiştir. Daha sonra sırayla 15 gün, 1 ay, 2 ay ve 3 ay sonra analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm UOB'ler için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; 15 gün ve 1 ay boyunca buzdolabında saklanan örnekleyicilere ait derişim değerleri, hemen analizi yapılan örnekleyicilerden elde edilen derişim değerlerinin $\leq \% 5$ 'i iken, 2 ay ve 3 ay sonra gerçekleştirilen analiz sonuçlarının farkları ise sırasıyla $\% 8-10$ ve $\% 12-16$ arasında elde edilmiştir. Bu durumda, hazırlanmış pasif örnekleyicilerin örnekleme öncesi maksimum 1 ay süreyle buzdolabında saklanabileceği sonucuna varılmaktadır. BTEK'lere ait analiz sonuçları örnek olarak Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



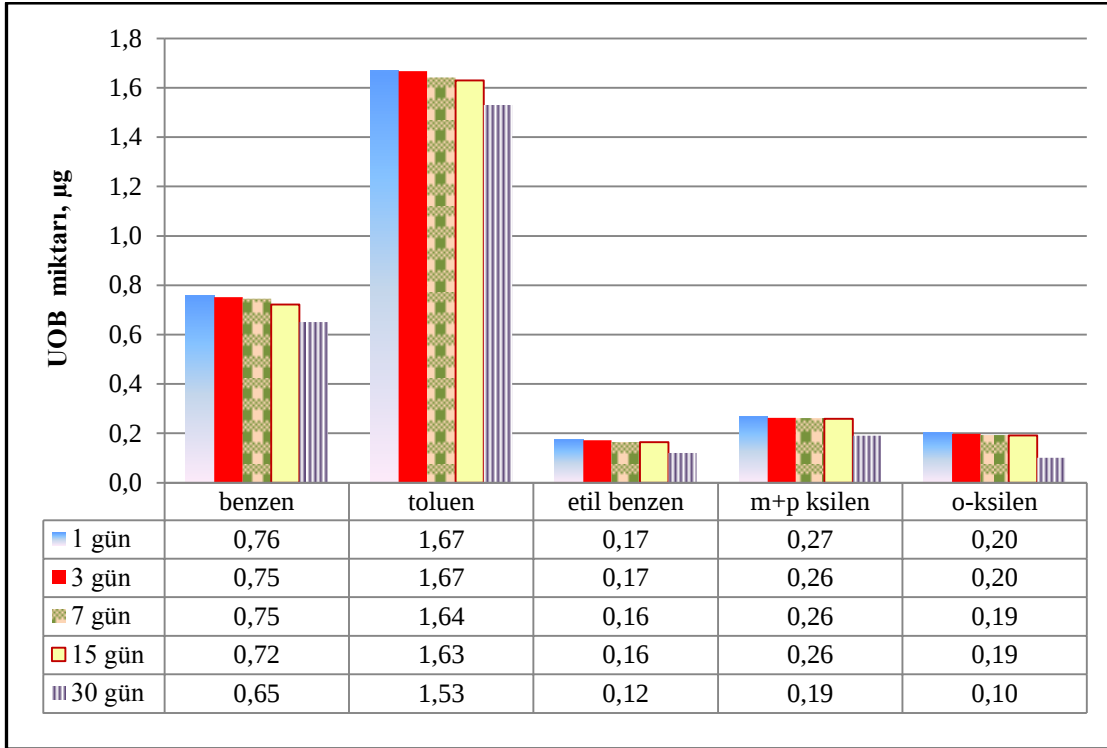
Şekil 5.8. BTEK'ler için örnekleme öncesi saklama süresinin belirlenmesi (Anadolu pasif örnekleyicisi)

Örnekleme sonrası saklama süresi: Örnekleme sonrası saklama süresinin belirlenmesi amacıyla laboratuarda hazırlanmış 5 set örneğin 1, 3, 7, 15 ve 30 gün derin dondurucuda bekletildikten sonra analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşenler için 15 gün bekleme sonrası gerçekleştirilen analiz sonuçlarındaki değişim EN 13528-2 (2000) standardında bekleme süresi sonrasında izin verilebilir değişim olan $\pm \% 5$ 'i aşmamaktadır. Ancak, 30 gün bekleme süresi sonrası $\% 10$ 'u geçen farklar gözlenmiştir. Şekil 5.9'da sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.9. Laboratuarda hazırlanan örnekler için örnekleme sonrası farklı saklama sürelerine ait analiz sonuçları (Anadolu pasif örnekleyicisi)

Ayrıca, dış ortamda 1 hafta örnekleme maruz bırakılan 5 set örnekleyici için de örnekleme sonrası aynı süreleri içeren saklama koşulları sağlanmıştır. Laboratuarda hazırlanan örnekler için elde edilen sonuçların benzeri dış ortam koşullarına maruz kalmış örnekler için de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, pasif örnekleyicilerin örnekleme sonrasında analizleri gerçekleşene kadar derin dondurucuda ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) 15 gün süreyle saklanabileceği belirlenmiştir. BTEK'ler için elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Dış ortam atmosferine maruz kalan örnekler için örnekleme sonrası farklı saklama sürelerine ait analiz sonuçları (Anadolu pasif örnekleycisi)

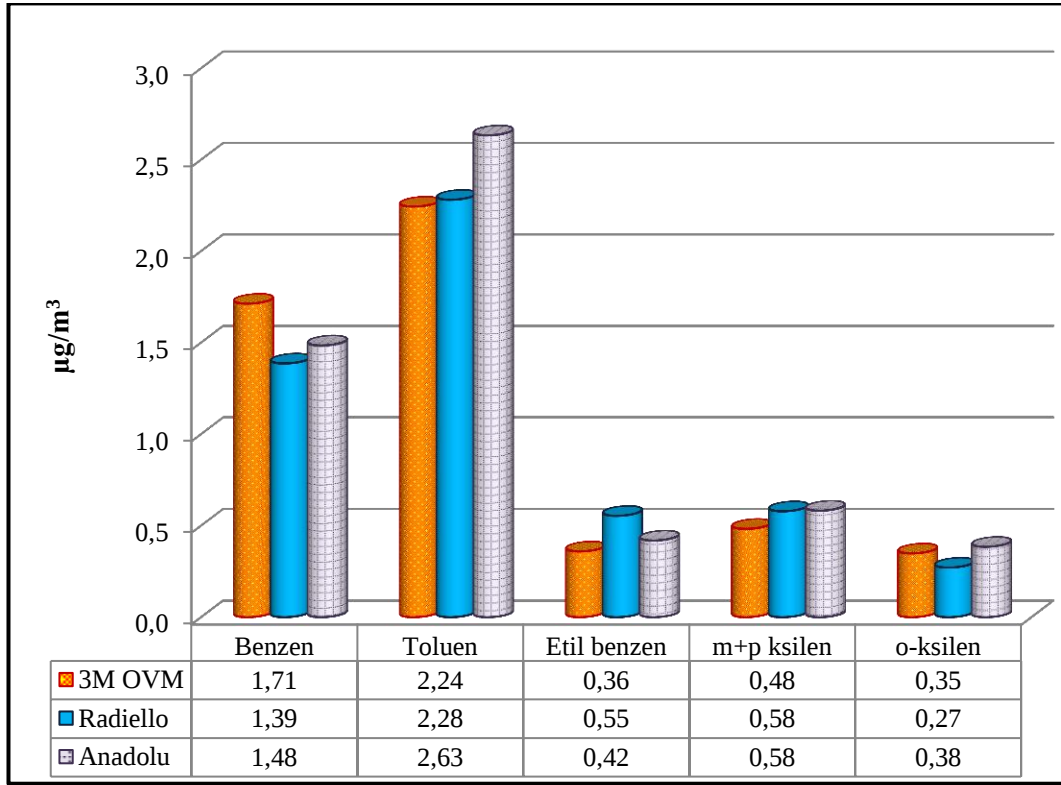
5.1.2.8. Anadolu pasif örnekleycisinin farklı ticari örnekleycilerle karşılaştırılması

Pasif örnekleme sonuçlarının performansını test etmek üzere, Anadolu pasif örnekleycisiyle eş zamanlı olarak 3M OVM 3500 ve Radiello ticari pasif örnekleycileri ile de örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir örnekleyci türü için belirlenen ortalama derişim değerleri Çizelge 5.9'da yer almaktadır. *Anadolu/3M OVM 3500* pasif örnekleyci sonuçlarına ait derişim oranları 0,9-1,2 arasında, *Anadolu/Radiello* pasif örnekleyci sonuçlarına ait derişim oranları ise 0,8-1,4 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 5.9. Anadolu pasif örnekleyicisi ve ticari pasif örnekleyicilere ait karşılaştırmalı sonuçlar
($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (n=20)

Bileşen	Anadolu pasif örnekleyici	3M OVM 3500	Radiello
2 metil hekzan	1,21±0,31	1,11±0,20	1,34±0,21
siklohekzan	0,93±0,21	0,85±0,11	0,78±0,15
2,4 dimetil pentan	1,87±0,60	1,90±0,31	1,97±0,33
metil siklopentan	0,82±0,24	0,91±0,15	1,025±0,34
3 metil hekzan	1,27±0,22	1,15±0,15	1,36±0,10
benzen	1,48±0,39	1,71±0,44	1,39±0,28
3 metil pentan	0,85±0,12	0,92±0,13	0,75±0,11
n-heptan	1,46±0,43	1,24±0,10	1,12±0,31
metil siklohekzan	0,87±0,32	0,74±0,18	0,70±0,18
2,3,4trimetil pentan	0,13±0,06	0,14±0,04	0,10±0,04
2 metil heptan	3,85±1,37	3,20±0,81	3,40±0,61
3 metil heptan	1,76±0,80	1,83±0,33	1,80±0,31
toluen	2,63±0,35	2,24±0,29	2,28±0,51
n-oktan	1,88±0,86	1,90±0,20	2,07±0,40
etilbenzen	0,42±0,10	0,36±0,05	0,55±0,16
n-nonan	2,17±1,12	1,97±0,66	1,90±0,40
m+psilen	0,58±0,17	0,48±0,04	0,58±0,14
o- ksilen	0,38±0,10	0,35±0,03	0,27±0,05
stiren	0,50±0,17	0,56±0,09	0,56±0,07
izopropil benzen	0,64±0,23	0,7±0,10	0,59±0,09
n-propil benzen	0,59±0,19	0,60±0,08	0,52±0,06
1,3,5 trimetil benzen	0,76±0,15	0,82±0,09	0,77±0,10
o-etil toluen	0,63±0,24	0,67±0,10	0,59±0,12
1,2,3 trimetil benzen	0,62±0,21	0,57±0,08	0,64±0,07
m-etil toluen	0,58±0,18	0,53±0,11	0,60±0,09
p-etil toluen	1,24±0,55	1,03±0,20	1,10±0,11
1,2,4 trimetil benzen	0,60±0,23	0,63±0,09	0,65±0,09
m-dietil benzen	0,55±0,14	0,51±0,07	0,49±0,06
p-dietil benzen	0,68±0,22	0,74±0,09	0,70±0,08

Şekil 5.11’de ise BTEK’ler için karşılaştırma sonuçları verilmiştir. *Anadolu-3M OVM 3500* sonuçları ile *Anadolu-Radiello* sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek üzere eşleşmiş-t testi uygulanmıştır. Uygulanan eşleşmiş-t testi sonucunda, Anadolu örnekleyici sonuçları ile 3M OVM ve Radiello pasif örnekleyici sonuçları arasında % 95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.



Şekil 5.11. Anadolu, 3M OVM 3500 ve Radiello pasif örnekleyici sonuçlarının karşılaştırılması

Karşılaştırma çalışmaları esnasında, her örnekleme periyodunda Anadolu pasif örnekleyiciler üçer adet, ticari pasif örnekleyiciler ise sayılarının sınırlı olmasından dolayı ikişer adet olacak şekilde yerleştirilmiştir. Ticari pasif örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik değerleri de ayrıca hesaplanmıştır. İki tekrarlı örneklere ait tekrarlanabilirlik değerleri BTEK’ler için Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Karşılaştırma çalışmalarında kullanılan ticari pasif örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik değerleri (CV, %)

Bileşen	3M OVM 3500	Radiello
Benzen	6,70	3,2
Toluen	3,50	9,65
Etil benzen	3,90	10,66
m+p ksilen	4,86	6,04
o ksilen	4,96	8,11

5.1.2.9. Aktif örnekleme çalışmalarında farklı iki adsorbent (aktif karbon ve Tenax) kullanılması ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Aktif karbon ve Tenax, aktif ve pasif örnekleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan adsorban maddeler arasında yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında, pasif örnekleyicilerin karşılaştırıldığı aktif örnekleme çalışmalarında SKC aktif karbon tüpleri kullanılmıştır. Ancak, Tenax tüpleri de elimizde mevcut olduğundan ve söz konusu tüplerle toplanan örneklerin analizleri termal desorpsiyon sistemiyle gerçekleştirildiğinden dolayı, iki farklı adsorban maddenin ve ayrıca iki farklı analiz yönteminin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bunun için, Anadolu pasif örnekleyicileriyle eş zamanlı olarak Tenax ve aktif karbon tüpleriyle aktif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda 15 gün süreyle 8 saatlik periyotlarda örnekleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11'de yer almaktadır.

Çizelge 5.11'den görüldüğü üzere, Tenax ve aktif karbon sorbentlerinin kullanıldığı aktif örnekleme çalışmalarında hem iki sorbente ait sonuçlar, hem de pasif örnekleme ile elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakın elde edilmiştir. (i) Tenax ile gerçekleştirilen aktif örnekleme - pasif örnekleme, (ii) aktif karbon ile gerçekleştirilen aktif örnekleme - pasif örnekleme ve (iii) Tenax-aktif karbon sorbentleri ile gerçekleştirilen aktif örnekleme sonuçlarına uygulanan eşleşmiş t testleri, elde edilen sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar olmadığını göstermiştir ($p < 0,05$).

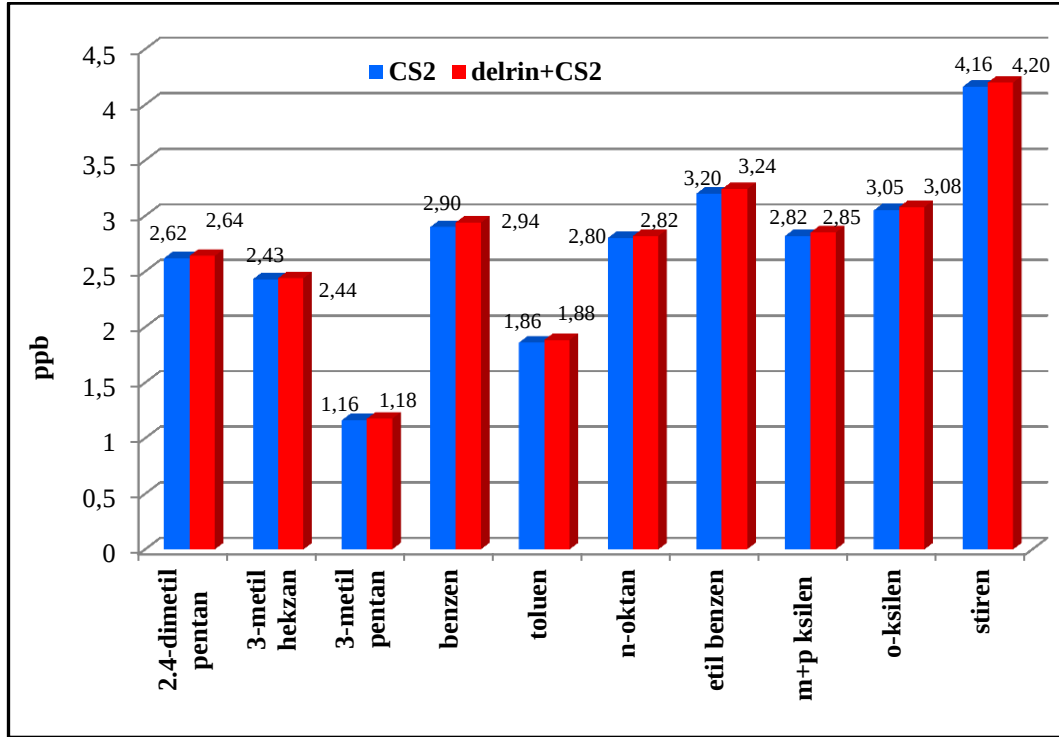
Çizelge 5.11. Tenax ve SKC aktif karbon tüpleri ile eş zamanlı gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışmalarının karşılaştırılması

Bileşen	Aktif Örnekleme (Tenax) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, n=15)	Aktif Örnekleme (Aktif karbon) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, n=15)	Pasif Örnekleme (Anadolu pasif örnekleyicisi) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, n=45)
2 metil hekzan	0,11±0,10	0,18±0,15	0,15±0,13
siklohekzan	0,22±0,21	0,31±0,22	0,28±0,21
2,4 dimetil pentan	0,78±0,61	0,71±0,60	0,70±0,58
metil siklopentan	0,39±0,21	0,41±0,30	0,36±0,20
3 metil hekzan	0,13±0,11	0,15±0,10	0,11±0,08
benzen	2,43±1,31	2,45±1,23	2,65±1,36
3 metil pentan	0,28±0,20	0,31±0,25	0,29±0,22
n-heptan	0,80±0,66	0,87±0,71	0,83±0,70
metil siklohekzan	0,48±0,31	0,47±0,35	0,44±0,29
2,3,4trimetil pentan	0,59±0,41	0,63±0,51	0,60±0,48
2 metil heptan	0,90±0,73	0,87±0,62	0,90±0,74
3 metil heptan	0,52±0,42	0,50±0,39	0,55±0,43
toluen	2,87±2,44	2,78±2,21	2,73±2,00
n-oktan	0,30±0,20	0,38±0,25	0,34±0,29
etilbenzen	0,28±0,24	0,27±0,17	0,24±0,14
n-nonan	0,19±0,11	0,18±0,10	0,16±0,11
m+psilen	0,30±0,24	0,25±0,24	0,24±0,20
o- ksilen	0,24±0,21	0,21±0,20	0,18±0,11
stiren	0,52±0,38	0,49±0,31	0,50±0,35
izopropil benzen	0,63±0,41	0,63±0,45	0,60±0,39
n-propil benzen	0,26±0,10	0,30±0,23	0,31±0,20
1,3,5 trimetil benzen	0,39±0,25	0,37±0,28	0,41±0,31
o-etil toluen	0,35±0,21	0,31±0,20	0,34±0,24
1,2,3 trimetil benzen	0,40±0,30	0,38±0,21	0,42±0,25
m-etil toluen	0,33±0,11	0,28±0,15	0,30±0,18
p-etil toluen	0,46±0,28	0,52±0,31	0,48±0,25
1,2,4 trimetil benzen	0,29±0,11	0,33±0,16	0,27±0,14
m-dietil benzen	0,46±0,28	0,49±0,21	0,51±0,30
p-dietil benzen	0,35±0,20	0,38±0,23	0,40±0,25

Üç yöntemle de elde edilen UOB derişim değerlerine ait standart sapmaların yüksek olması, örnekleme çalışmalarının gerçekleştirildiği dönemlere ait koşulların (trafik yoğunluğu, meteorolojik koşullar v.b.) her bir örnekleme periyodunda farklılık göstermesi ve ölçülen derişim değerlerinin söz konusu koşullara bağlı olarak örnekleme çalışmaları süresince farklı değerlere ulaşması ile açıklanabilir.

5.1.2.10. Pasif örnekleycinin tekrar kullanılabilirliği

Anadolu pasif örnekleycisinin tekrar kullanılabilirliğini test etmek üzere, Bölüm 4.1.10.10'da belirtilen temizleme işlemine tabi tutulan 20 adet pasif örnekleycinin analizlerine ait ortalama sonuçlar ile ekstraksiyonda kullanılan ve şişesinden direkt alınarak analiz edilen CS₂'ye ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her iki analiz sonucunda da bileşenlerin yarısından fazlasına ($\approx$ % 66) rastlanmamıştır. Bileşenlerin geri kalan % 34'üne ait karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 5.12'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına ait farklar < % 1,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.12. Temizlenmiş Anadolu pasif örnekleycilerinden alınarak analiz edilen CS₂'lere ait ortalama değerler ile şişesinden alınarak direkt analiz edilen CS₂ değerleri

5.1.2.11. Pasif örnekleyici örnekleme hızlarının belirlenmesi ve örnekleme hızları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkinin incelenmesi

Tez çalışması kapsamında belirlenen parametrelerden biri de, her bir UOB için pasif örnekleyici örnekleme hızıdır. Anadolu pasif örnekleyicisine yönelik gerçekleştirilen validasyon çalışmaları süresince tüm UOB'ler için hesaplanan ortalama örnekleme hızları Çizelge 5.12'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere, örnekleme hızları $5,94 \pm 2,17$ mL/dak. (n-heptan) ile $10,08 \pm 3,58$ mL/dak. (sikloheksan) arasında değişmektedir. Her bir UOB için belirlenen örnekleme hızının büyük veya küçük olması, o bileşiğin adsorbana gösterdiği ilgiye bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Meteorolojik parametrelerin pasif örnekleyici örnekleme hızları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Pennequin-Cardinal ve ark. 2005b; Plaisance ve ark. 2008; Roukos ve ark. 2011). Bu çalışma kapsamında, pasif ve aktif örnekleme sürelerince kesintisiz ve eş zamanlı olarak çalışan Davis Pro2 meteoroloji istasyonundan alınan sıcaklık, nem ve rüzgar hızı verileri kullanılarak UOB örnekleme hızlarının dış ortam meteorolojik koşullarına bağlı değişimi incelenmiştir. Çalışma süresince sıcaklık için $(-6,3) ^\circ\text{C} - 25 ^\circ\text{C}$; nem için % 35 - % 88 ve rüzgar hızı için $0,75 \text{ m/sn} - 3,4 \text{ m/sn}$ arasında değerler kaydedilmiştir. Daha sonra da, meteorolojik parametre değerleri ve ölçülen UOB derişim değerleri kullanılarak regresyon analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.12. UOB'ler için elde edilen ortalama örnekleme hızları (mL/dak.)

UOB	Örnekleme Hızı (mL/dak.)
2 metil hekzan	9,59±3,55
siklohekzan	10,08±3,58
2,4 dimetilpentan	8,87±4,17
metil siklopentan	7,32±2,13
3 metil hekzan	8,70±3,95
benzen	9,21±4,17
3 metil pentan	9,65±2,80
n-heptan	5,94±2,17
metil siklo hekzan	7,28±2,91
2,3,4 trimetil pentan	7,39±3,94
2-metil heptan	7,95±4,59
3-metil heptan	7,43±2,62
toluen	9,26±4,50
n-oktan	7,19±2,72
etil benzen	9,06±4,50
n-nonan	6,92±2,06
m+p ksilen	7,79±3,56
o-ksilen	7,90±3,70
stiren	6,49±3,49
izoproil benzen	7,17±2,11
n-propil benzen	6,86±2,01
1,3,5 trimetil benzen	6,83±3,33
o-etil tolue	7,09±2,20
1,2,3 trimetil benzen	6,89±2,16
m-etil tolue	7,06±2,60
p-etil tolue	7,20±3,10
1,2,4 trimetil benzen	6,76±2,14
m-dietil benzen	7,27±3,06
p-dietil benzen	6,98±2,84

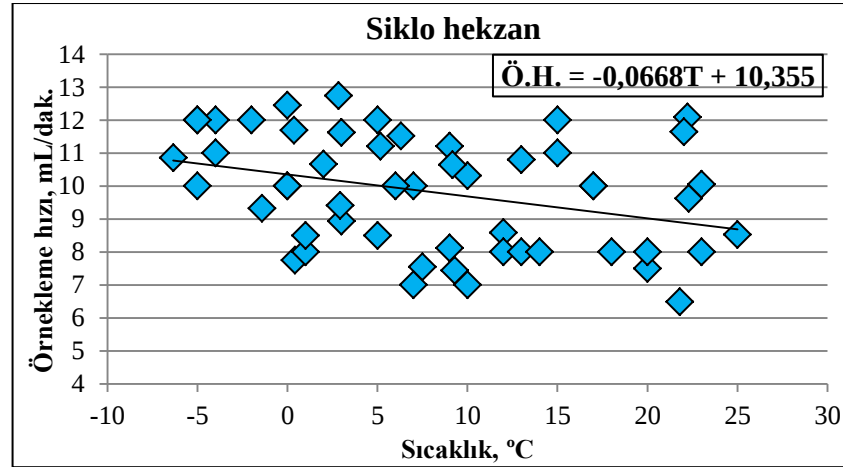
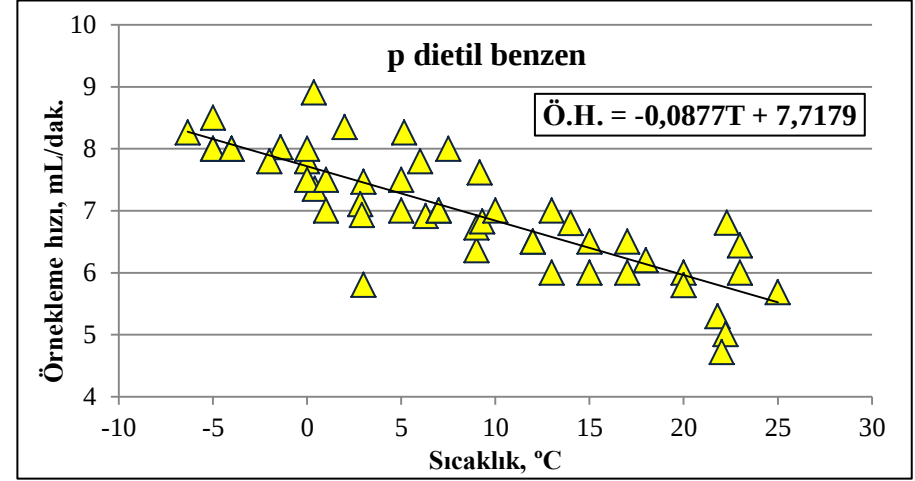
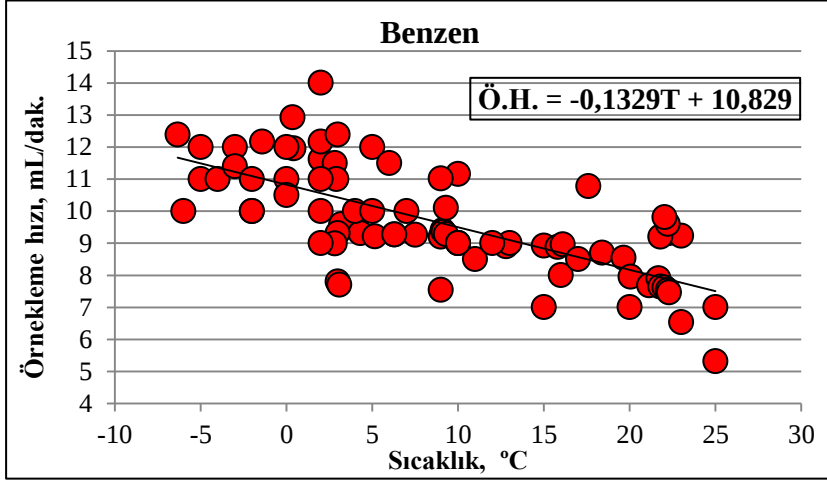
Örnekleme hızları ve sıcaklık arasındaki ilişkinin incelenmesi: Her bir

UOB için elde edilen örnekleme hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki Çizelge 5.13’de verilmiştir. Çizelgede birinci kolon UOB’leri, ikinci kolon örnekleme hızı ile sıcaklık arasındaki regresyon denklemini, üçüncü kolon aradaki ilişkinin tesadüfi olması olasılığını, dördüncü kolon örnekleme hızı ile sıcaklık arasındaki korelasyon sabitini ve beşinci kolon da her UOB için örnekleme hızının varyansının sıcaklık tarafından açıklanan bölümünü göstermektedir. 29 UOB örnekleme hızından 26 tanesinin sıcaklık ile ters ilişki gösterdiği görülmektedir. Bunlar arasında; dört UOB’e ait örnekleme hızının (o-ksilen, 1,2,3 trimetil benzen, m-dietil benzen, p-dietil benzen) 0,99 güvenilirlik sınırında, yedi tanesinin (benzen, metil sikloheksan, 2,3,4 trimetil pentan, toluen, etilbenzen, m+p ksilen, m-etil toluen) 0,95 güvenilirlik sınırında ve bir tanesinin de (1,2,4 trimetil benzen) 0,90 güvenilirlik sınırında istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. 3 metil heptan ($p=0,13$) ve n-propil benzen ($p=0,16$) için elde edilen p değerleri dikkate alındığında, söz konusu bileşenlere ait örnekleme hızlarının da 0,90 güvenilirlik sınırında istatistiksel olarak sıcaklıkla ilişkili olduğu kabul edilebilir. Burada çıkan sonuç, 14 UOB örnekleme hızının sıcaklıkla istatistiksel olarak anlamlı negatif bir ilişki gösterdiğiidir.

Seçilen bazı bileşikler için elde edilen korelasyon grafikleri Şekil 5.13’de yer almaktadır. Örnekleme hızları ile sıcaklık arasındaki negatif ilişki Şekil 5.13’de de görülmektedir.

Çizelge 5.13. UOB örnekleme hızları ile sıcaklık (T, °C) arasındaki ilişki

	Regresyon denklemleri	P	r	Ö.H. varyansının sıcaklık ile açıklanan bölümü (%)
2 metil hekzan	Ö.H.=10,420- 0,070xT	0,27	-0,23	5,2
sikloheksan	Ö.H.=10,355 - 0,067xT	0,60	-0,11	1,17
2,4 dimetil pentan	Ö.H.=9,638 - 0,0084xT	0,91	-0,03	0,08
metil siklopentan	Ö.H.=7,574 + 0,052xT	0,27	0,25	6,3
3 metil hekzan	Ö.H.=9,403 - 0,030xT	0,51	-0,13	1,8
benzen	Ö.H.=10,829 - 0,133xT	0,04	-0,51	25
3 metil pentan	Ö.H.=11,038 - 0,036xT	0,67	-0,1	1,1
n-heptan	Ö.H.=5,748 + 0,007xT	0,82	0,05	0,25
metil sikloheksan	Ö.H.= 7,934 - 0,065xT	0,02	-0,45	20,8
2,3,4trimetil pentan	Ö.H.=8,577 - 0,134xT	0,04	-0,41	17
2 metil heptan	Ö.H.= 8,150 - 0,030xT	0,45	-0,15	2,4
3 metil heptan	Ö.H.=8,202 - 0,079xT	0,13	-0,30	9,4
toluen	Ö.H.=9,560 - 0,168xT	0,03	-0,55	35
n-oktan	Ö.H.=7,751 - 0,022xT	0,68	-0,08	0,72
etilbenzen	Ö.H.=8,885 -0,135xT	0,04	-0,45	20
n-nonan	Ö.H.= 6,935 - 0,047xT	0,26	-0,22	5,3
m+pksilen	Ö.H.= 7,638 - 0,056xT	0,04	-0,40	20
o- ksilen	Ö.H.= 7,577 - 0,095xT	0,01	-0,34	16,1
stiren	Ö.H.=6,515 - 0,017xT	0,64	-0,09	0,92
izopropil benzen	Ö.H.=7,466 - 0,027xT	0,38	-0,18	3,4
n-propil benzen	Ö.H.= 7,430 - 0,039xT	0,16	-0,28	8,3
1,3,5 trimetil benzen	Ö.H.= 6,762 + 0,004xT	0,89	0,03	0,08
o-etil tolue	Ö.H.=7,529 - 0,035xT	0,20	-0,26	6,8
1,2,3 trimetil benzen	Ö.H.=7,418 - 0,056xT	0,01	-0,47	21,5
m-etil tolue	Ö.H.= 7,481 - 0,044xT	0,05	-0,38	14,7
p-etil tolue	Ö.H.= 7,716 - 0,016xT	0,67	-0,09	0,8
1,2,4 trimetil benzen	Ö.H.= 7,133 - 0,045xT	0,1	-0,34	11
m-dietil benzen	Ö.H.= 8,047 - 0,097xT	0,009	-0,5	25,8
p-dietil benzen	Ö.H.= 7,718 - 0,088xT	0,0009	-0,68	38,9



Şekil 5.13. Seçilen bazı UOB'ler için sıcaklık ve örnekleme hızı ilişkisi

Örnekleme hızları ve bağıl nem arasındaki ilişkinin incelenmesi:

UOB'ler için hesaplanan örnekleme hızları ile atmosferik bağıl nem arasındaki ilişki Çizelge 5.14'de gösterilmiştir. UOB örnekleme hızlarından 24 tanesinin bağıl nem ile doğru orantılı bir ilişki gösterdiği görülmektedir. Bunlar arasında; sekiz UOB'e ait örnekleme hızının (benzen, metil sikloheksan, 2,3,4 trimetil pentan, 2 metil heptan, 3 metil heptan, n-nonan, m+p ksilen, o-ksilen) 0,99 güvenilirlik sınırında, bir tanesinin (etil benzen) 0,95 güvenilirlik sınırında ve dört tanesinin de (toluen, 1,3,5 trimetil benzen, 1,2,3 trimetil benzen, m-dietil benzen) 0,90 güvenilirlik sınırında istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. n-oktan ($p=0,13$) ve o-etil tolue (n) ($p=0,18$) örnekleme hızları için elde edilen p değerleri dikkate alındığında, bu bileşenlere ait örnekleme hızlarının da 0,90 güvenilirlik sınırında bağıl nem ile ilişkili olduğu kabul edilebilir. Burada çıkan sonuç, 15 UOB'ye ait örnekleme hızının bağıl nem ile istatistiksel olarak anlamlı pozitif bir ilişki gösterdiğidir. Örnekleme hızı ve bağıl nem arasındaki korelasyon, seçilmiş UOB'ler için Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, örnekleme hızları ile nem arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır.

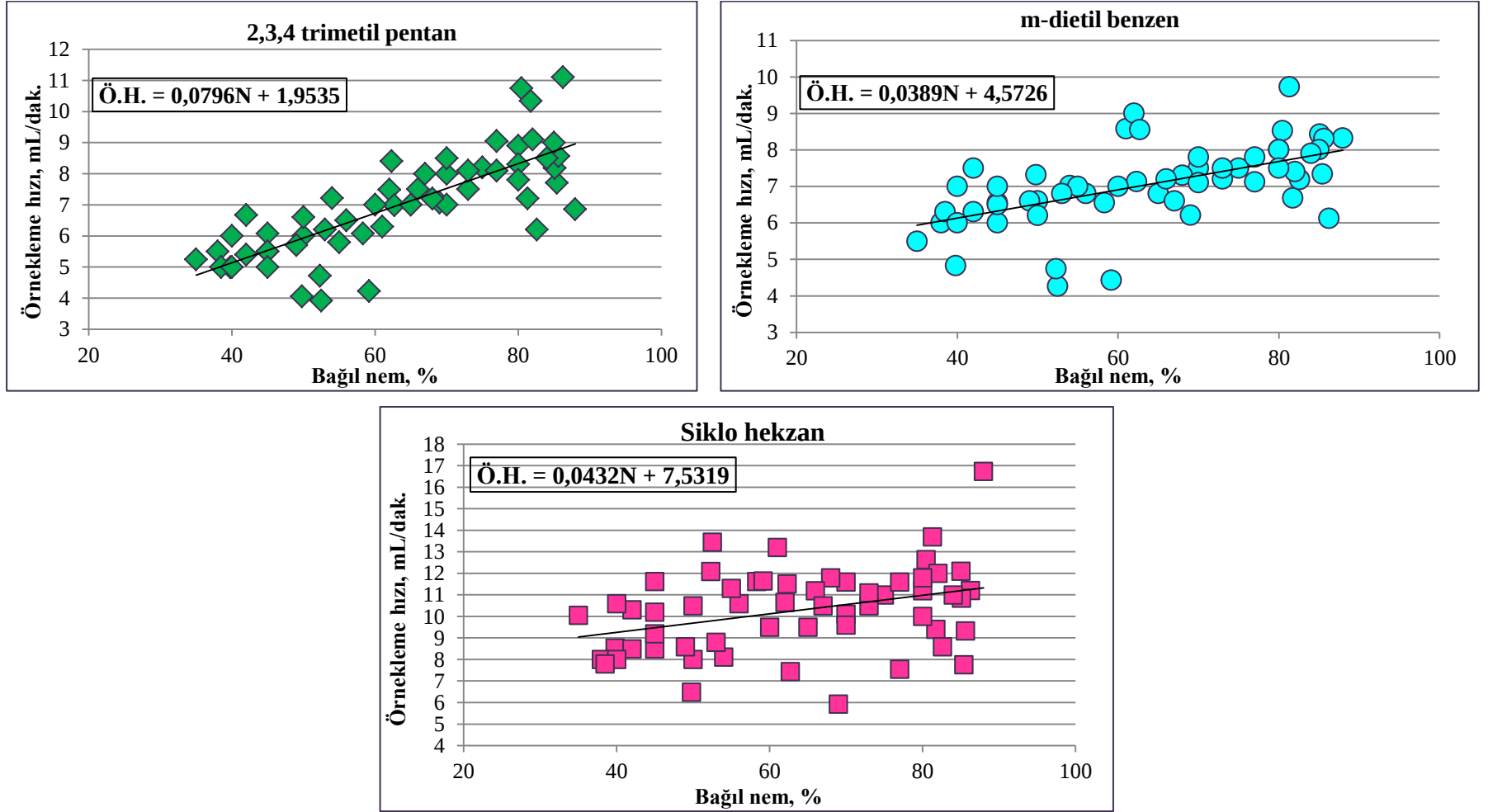
Örnekleme hızları ile rüzgar hızı arasındaki ilişkinin incelenmesi:

UOB'ler için hesaplanan örnekleme hızları ile rüzgar hızı arasındaki ilişki Çizelge 5.15'de gösterilmiştir. Bağıl nemin örnekleme hızlarına etkisinde olduğu gibi, rüzgar hızında da örnekleme hızları rüzgar hızı arttıkça artmaktadır. UOB örnekleme hızlarından 25 tanesinin rüzgar hızı ile doğru orantılı bir ilişki gösterdiği görülmektedir. Bunlar arasında; bir UOB'e ait örnekleme hızının (2 metil heptan) 0,99 güvenilirlik sınırında, dört tanesinin (benzen, tolue (n), n-oktan, o- ksilen) 0,95 güvenilirlik sınırında ve dört tanesinin de (3 metil heptan, m+pksilen, m-etil tolue (n), p-dietil benzen) 0,90 güvenilirlik sınırında istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. n-heptan ($p=0,19$) ve etil benzen ($p=0,13$) örnekleme hızları için elde edilen p değerleri dikkate alındığında, bu bileşenlere ait örnekleme hızlarının da 0,90 güvenilirlik sınırında rüzgar hızı ile ilişkili olduğu söylenebilir. Burada çıkan sonuç, 11 UOB'ye ait örnekleme

hızının rüzgar hızı ile istatistiksel olarak anlamlı pozitif bir ilişki gösterdiği. Örneklem hızı ve rüzgar hızı arasındaki korelasyon, seçilmiş UOB'ler için Şekil 5.15'de gösterilmiştir. İki parametre arasında pozitif bir ilişki olduğu şekilden de görülmektedir.

Çizelge 5.14. UOB örneklem hızları ile bağıl nem (N, %) arasındaki ilişki

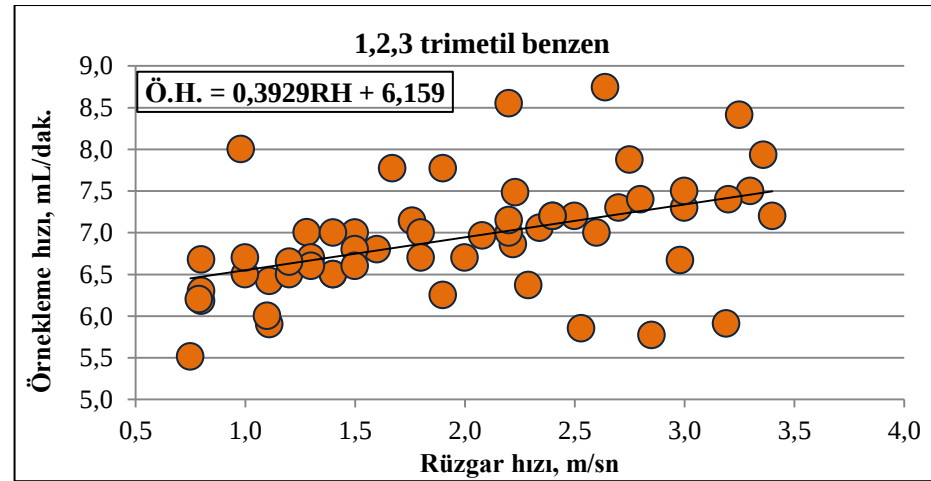
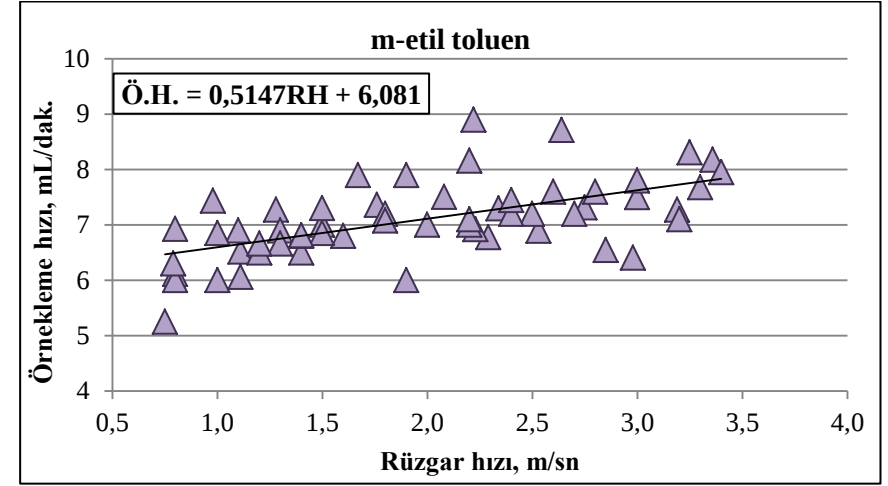
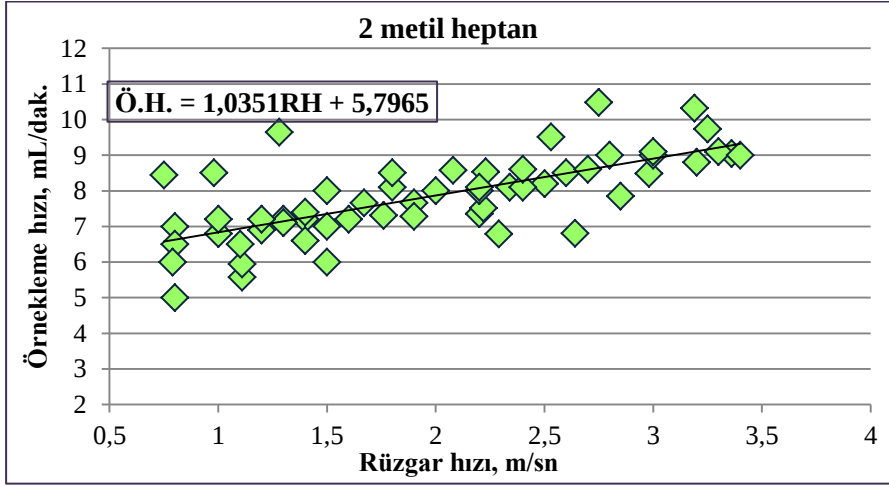
	Regresyon denklemleri	P	r	Ö.H. varyansının nem ile açıklanan bölümü (%)
2 metil hekzan	Ö.H.=9,199 +0,009xN	0,79	0,06	0,31
siklohekzan	Ö.H.=7,532 +0,043xN	0,57	0,13	1,36
2,4 dimetil pentan	Ö.H.=10,614 - 0,016xN	0,62	-0,10	1,04
metil siklopentan	Ö.H.=9,890 - 0,028xN	0,27	-0,25	6,31
3 metil hekzan	Ö.H.=9,328 - 0,003xN	0,91	-0,02	0,06
benzen	Ö.H.=4,835 + 0,056xN	0,003	0,57	32,25
3 metil pentan	Ö.H.=9,109 +0,025xN	0,57	0,13	1,85
n-heptan	Ö.H.=5,290+0,0078xN	0,65	0,10	1,05
metil siklohekzan	Ö.H.=6,284 + 0,017xN	0,29	0,21	4,7
2,3,4trimetil pentan	Ö.H.=1,954 + 0,080xN	0,001	0,62	37,8
2 metil heptan	Ö.H.=4,167 + 0,057xN	0,003	0,57	32,3
3 metil heptan	Ö.H.=3,025 + 0,069xN	0,01	0,50	25,1
toluen	Ö.H.=5,102 + 0,026xN	0,08	0,37	17,43
n-oktan	Ö.H.=4,735 + 0,043xN	0,13	0,31	9,7
etilbenzen	Ö.H.=5,868 +0,026xN	0,05	0,42	14,6
n-nonan	Ö.H.=3,350 + 0,064xN	0,006	0,55	30,2
m+pksilen	Ö.H.=2,378 + 0,065xN	0,008	0,49	23,9
o- ksilen	Ö.H.=4,052 +0,086xN	0,002	0,52	27,6
stiren	Ö.H.=7,179 - 0,012xN	0,54	-0,13	1,66
izopropil benzen	Ö.H.=6,486 + 0,011xN	0,49	0,14	2,03
n-propil benzen	Ö.H.=6,254 + 0,013xN	0,39	0,18	3,28
1,3,5 trimetil benzen	Ö.H.=5,460 + 0,023xN	0,08	0,35	12,4
o-etil toluen	Ö.H.= 5,921 + 0,020xN	0,18	0,28	7,8
1,2,3 trimetil benzen	Ö.H.= 5,460 + 0,023xN	0,08	0,35	12,34
m-etil toluen	Ö.H.=6,542 + 0,0085xN	0,51	0,14	1,89
p-etil toluen	Ö.H.=8,740 - 0,018xN	0,39	-0,17	3,19
1,2,4 trimetil benzen	Ö.H.=5,967 + 0,012xN	0,43	0,17	2,75
m-dietil benzen	Ö.H.=4,573 + 0,039xN	0,07	0,37	13,5
p-dietil benzen	Ö.H.=3,808 + 0,048xN	0,001	0,61	37,7



Şekil 5.14. Seçilen bazı UOB'ler için bağıl nem ve örnekleme hızı ilişkisi

Çizelge 5.15. UOB örnekleme hızları ile rüzgar hızı (RH, m/sn) arasındaki ilişki

	Regresyon denklemleri	P	r	Ö.H. varyansının rüzgar hızı ile açıklanan bölümü (%)
2 metil hekzan	Ö.H.= 10,372 - 0,278xRH	0,69	-0,08	0,66
sikloheksan	Ö.H.= 11,124 - 0,346xRH	0,60	-0,11	1,21
2,4 dimetil pentan	Ö.H.= 8,613 +0,467xRH	0,48	0,14	2,11
metil siklopentan	Ö.H.= 7,924 + 0,058xRH	0,91	0,02	0,06
3 metil hekzan	Ö.H.= 8,481 +0,327xRH	0,51	0,14	1,89
benzen	Ö.H.= 5,769 +1,028xRH	0,05	0,34	13,60
3 metil pentan	Ö.H.= 11,808 - 0,562xRH	0,53	-0,15	2,37
n-heptan	Ö.H.= 4,792 + 0,479xRH	0,19	0,29	8,62
metil sikloheksan	Ö.H.= 7,749 - 0,186xRH	0,57	-0,11	1,40
2,3,4trimetil pentan	Ö.H.= 6,487 + 0,456xRH	0,54	0,13	1,62
2 metil heptan	Ö.H.= 5,797 + 1,035xRH	0,008	0,52	26,50
3 metil heptan	Ö.H.= 5,422+ 1,030xRH	0,07	0,37	13,30
toluen	Ö.H.= 5,770 + 1,174xRH	0,03	0,49	18,00
n-oktan	Ö.H.= 5,317 + 1,101xRH	0,05	0,39	14,90
etilbenzen	Ö.H.= 7,645 + 0,757xRH	0,13	0,31	9,58
n-nonan	Ö.H.= 5,867 + 0,336xRH	0,48	0,15	2,40
m+pkilen	Ö.H.= 5,906 + 1,160xRH	0,06	0,52	24,74
o- ksilen	Ö.H.= 5,733+ 1,164xRH	0,04	0,44	15,00
stiren	Ö.H.= 5,555 + 0,397xRH	0,33	0,20	4,00
izopropil benzen	Ö.H.= 6,410 + 0,402xRH	0,24	0,25	6,00
n-propil benzen	Ö.H.= 7,097+0,00021xRH	0,99	0,00	0,00
1,3,5 trimetil benzen	Ö.H.= 6,364 + 0,281xRH	0,30	0,21	4,51
o-etil toluen	Ö.H.=7,014 + 0,104xRH	0,73	0,07	0,5
1,2,3 trimetil benzen	Ö.H.=6,159 + 0,393xRH	0,30	0,21	4,5
m-etil toluen	Ö.H.= 6,081 + 0,515xRH	0,08	0,35	12,20
p-etil toluen	Ö.H.= 6,793 + 0,384xRH	0,37	0,19	3,50
1,2,4 trimetil benzen	Ö.H.= 6,472 + 0,135xRH	0,66	0,09	0,84
m-dietil benzen	Ö.H.= 7,010 + 0,097xRH	0,82	0,04	0,21
p-dietil benzen	Ö.H.= 5,793 + 0,563xRH	0,08	0,35	12,3



Şekil 5.15. Seçilen bazı UOB'ler için rüzgar hızı ve örnekleme hızı ilişkisi

Şimdiye kadar elde edilen sonuçlar ele alındığında, UOB'lerin hepsi meteorolojik parametrelerle aynı derecede korelasyon göstermemektedir. UOB'ler farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bileşenlerdir. Dolayısıyla, meteorolojik parametrelerle değişimlerinin de farklı olması beklenen bir durumdur. UOB'lerden 9 bileşene (2 metil hekzan, siklohekzan, 2,4 dimetil pentan, metil siklopentan, 3 metil hekzan, 3 metil pentan, stiren, izopropil benzen, p-etil toluen) ait örnekleme hızı hiç bir meteorolojik parametre ile korelasyon göstermezken, 6 UOB'e ait (BTEK'ler ve p-dietil benzen) örnekleme hızları ise her üç parametre ile de istatistiksel olarak anlamlı korelasyon göstermiştir.

Örnekleme hızlarının meteorolojik parametrelerin bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı regresyon eşitliği ile belirlenmesi: UOB örnekleme hızları tek bir meteorolojik parametreye bağlı değildir, dolayısı ile sıcaklık, bağıl nem veya rüzgar hızı için basit bir lineer regresyon ile elde edilecek örnekleme hızlarının hesaplanmasında diğer meteorolojik parametrelerin etkisi gösterilmemiş olacaktır. Bu nedenle, sıcaklık, bağıl nem ve rüzgar hızının bağımsız değişkenler, örnekleme hızının ise bağımlı değişken olarak kullanıldığı çok değişkenli regresyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, her UOB'e ait örnekleme hızı bir regresyon denklemi ile tanımlanmıştır. Böylelikle, örnekleme periyotlarına ait sıcaklık, bağıl nem ve rüzgar hızı değerleri regresyon denkleminde yerine konularak her bir UOB için örnekleme hızı hesaplanabilmektedir. Yapılan çok değişkenli regresyon çalışması sonucu elde edilen UOB örnekleme hızlarına ait regresyon denklemleri Çizelge 5.16'da verilmiştir. Çok değişkenli regresyon çalışmasında “stepwise (adım adım seçme) regresyon” yöntemi uygulanmıştır ve bu nedenle Çizelge 5.16'da yer alan regresyon denklemlerinde, örnekleme hızları üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip meteorolojik parametreler denklemlere dahil edilmiştir.

Çizelge 5.16. Çok değişkenli doğrusal regresyon sonucu örnekleme hızlarının sıcaklık (T), bağıl nem (N) ve rüzgar hızına (RH) bağlı olarak bulunduğu denklemler

Bileşen	Regresyon denklemi	R ²
2 metil hekzan	$13,838 - 0,133xT - 0,044xN$	0,12
siklohekzan	$9,823 + 0,024xN - 0,475xRH$	0,13
2,4 dimetil pentan	$12,956 - 0,093xT - 0,063xN + 0,749xRH$	0,11
metil siklopentan	$8,829 + 0,023xT - 0,020xN + 0,174xRH$	0,12
3 metil hekzan	$11,911 - 0,092xT - 0,046xN + 0,520xRH$	0,10
benzen	$4,128 - 0,075xT + 0,086xN + 0,063xRH$	0,48
3 metil pentan	$10,032 + 0,033xN - 0,704xRH$	0,10
n-heptan	$2,899 + 0,046xT + 0,024xN + 0,425xRH$	0,12
metil siklohekzan	$9,650 - 0,097xT + 0,022xN$	0,34
2,3,4trimetil pentan	$1,428 - 0,069xT + 0,107xN$	0,58
2 metil heptan	$1,644 - 0,088xT + 0,098xN + 0,648xRH$	0,48
3 metil heptan	$2,177 + 0,060xN + 0,706xRH$	0,31
toluen	$5,900 - 0,122xT + 0,075xN + 0,120xRH$	0,47
n-oktan	$1,634 + 0,079xN + 0,089xRH$	0,35
etilbenzen	$9,712 - 0,152xT + 0,096xN + 0,038xRH$	0,39

Çizelge 5.16. (Devam) Çok değişkenli doğrusal regresyon sonucu örnekleme hızlarının sıcaklık (T), bağıl nem (N) ve rüzgar hızına (RH) bağlı olarak bulunduğu denklemler

Bileşen	Regresyon denklemi	R ²
n-nonan	$3,849 + 0,041 \times N$	0,34
m+psilen	$1,990 - 0,058 \times T + 0,088 \times N + 0,814 \times RH$	0,46
o- ksilen	$4,100 - 0,076 \times T + 0,086 \times N + 0,045 \times RH$	0,45
stiren	$10,859 - 0,10 \times T - 0,061 \times N + 0,665 \times RH$	0,20
izopropil benzen	$6,410 + 0,402 \times RH$	0,16
n-propil benzen	$7,430 - 0,039 \times T$	0,11
1,3,5 trimetil benzen	$2,959 - 0,059 \times T + 0,048 \times N + 0,715 \times RH$	0,24
o-etil toluen	$5,921 + 0,0199 \times N$	0,18
1,2,3 trimetil benzen	$6,118 - 0,056 \times T + 0,029 \times N$	0,31
m-etil toluen	$5,060 - 0,092 \times T + 0,036 \times N + 0,580 \times RH$	0,29
p-etil toluen	$4,310 - 0,116 \times T + 0,073 \times N + 0,208 \times RH$	0,15
1,2,4 trimetil benzen	$7,133 - 0,045 \times T$	0,18
m-dietil benzen	$3,940 - 0,097 \times T + 0,077 \times N$	0,26
p-dietil benzen	$3,770 - 0,089 \times T + 0,073 \times N + 0,050 \times RH$	0,49

Literatürde meteorolojik parametrelerin UOB pasif örnekleyici performansı üzerindeki etkilerini araştırmaya yönelik olarak gerçekleştirilen bazı çalışmalar (Martin ve ark. 2003; Pennequin-Cardinal ve ark. 2005b; Plaisance ve ark. 2008; Roukos ve ark. 2011) incelendiğinde, her bir parametrenin pasif örnekleyici hızları üzerinde farklı şekilde etkili olduğu (pozitif veya negatif olarak) görülmektedir. Bu durum, hem örneklenen bileşenlerin, hem de kullanılan adsorbanların farklı olması ile ilişkilidir. Martin ve ark. (2003) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Carbopack X ve Chromosorb 106 sorbentleri için sıcaklık ve nem parametrelerinin benzen pasif örnekleyici örnekleme hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Carbopack X için sıcaklığın 10 °C'den 32 °C'ye çıkarılması örnekleme hızında önemli bir değişiklik yaratmazken, nemin % 50'den % 90'a çıkarılması örnekleme hızında % 50'lik bir düşüşe neden olmuştur. Chromosorb için ise, Carbopack X için elde edilen sonuçların tersi bir durum söz konusu olmuştur. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak benzen örnekleme hızında bir azalış gözlenmiştir (ters yönlü bir etki söz konusudur). Bu durumun, söz konusu bileşen için sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen geri difüzyon prosesine bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, söz konusu sorbent için, nem parametresinin örnekleme hızı üzerinde sıcaklıktan daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Pennequin-Cardinal ve ark. (2005b) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, atmosferik sıcaklık, nem ve rüzgar hızının BTEK'ler için Radiello pasif örnekleyici örnekleme hızları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Söz konusu çalışmada, örneğin benzen için, örnekleme hızının rüzgar hızındaki artışa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Özellikle, rüzgar hızı 3 m/sn'ye yaklaştığında, etkin difüzyon yolu uzunluğunun ksalmasına bağlı olarak örnekleme hızında % 15-20 oranında artışlar görülmüştür. Aynı çalışmada, sıcaklığın örnekleme hızları üzerindeki etkisinin bileşene bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Örneğin, benzen için 1 °C sıcaklık artışına bağlı olarak örnekleme hızında % 0,6 düşüş elde edilmiştir. Atmosferik bağıl nemin ise, diğer parametrelere oranla örnekleme hızı üzerinde önemli etkisi olmadığı belirtilmiştir. Plaisance ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, benzen örnekleme hızının sıcaklık artışıyla önemli derecede düştüğü görülmüştür. Roukos ve ark. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, örneklenen bileşenin özelliğine bağlı olarak sıcaklığın örnekleme

hızları üzerinde farklı şekilde etkilere sahip olduğu belirtilmiştir. Bazı UOB'ler için sıcaklık artışıyla birlikte örnekleme hızlarının da artış göstermesi, sıcaklık artışına bağlı olarak difüzyon katsayısının ve dolayısıyla da örnekleme hızının artması ile ifade edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak örnekleme hızında düşüşün görülmesi ise, örneklenen bileşenin adsorban madde yüzeyindeki kısmi basıncının sıcaklık artışıyla artması ve buna bağlı olarak da adsorplanan bileşen miktarı ve örnekleme hızının düşmesi ile açıklanmıştır.

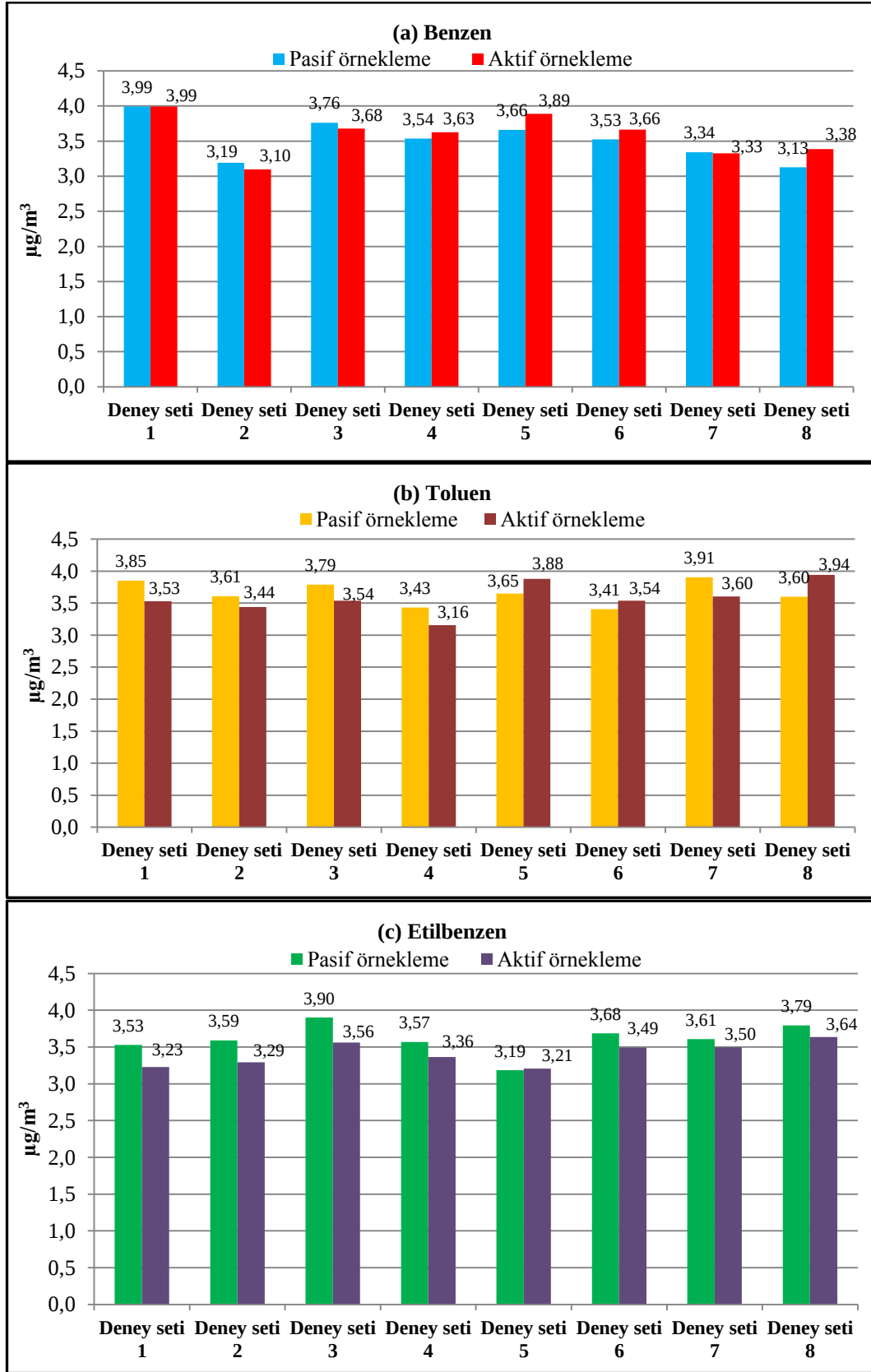
Bu tez çalışması kapsamında Anadolu pasif örnekleyicisi için elde edilen sonuçlar da literatürde elde edilen sonuçlarla genel olarak benzerlik göstermektedir. İncelenen UOB'lerin $\approx$ % 90'ı için sıcaklık ve örnekleme hızı arasında negatif bir ilişki bulunmuştur. Bu durumun, tutma ortamında adsorplanan bileşenlerin örnekleme süresince gerçekleşen sıcaklık artışına bağlı olarak bir yandan da desorbe olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Sıcaklıkta gözlenenin aksine, UOB'lerin büyük bir kısmı ($\approx$ % 83) için örnekleme hızları nem arttıkça artmaktadır. Bu durumun, UOB molekülleri ile adsorban madde arasındaki mekanizmanın nem ile değişmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, nem ve sıcaklık parametrelerinin kolineer olması durumu da söz konusudur. Sıcaklık artışına bağlı olarak nem azalmakta ve böylece sıcaklık artışıyla ters orantılı olarak, nemin azalmasıyla da doğru orantılı olarak örnekleme hızlarında düşüş görülmektedir. Bağlı nemin örnekleme hızlarına etkisinde olduğu gibi, rüzgar hızı arttıkça örnekleme hızları da artmaktadır ($\approx$ % 86 UOB için). Ancak, rüzgar hızı ile örnekleme hızları arasındaki ilişkilerin, sıcaklık ve bağlı neme oranla daha zayıf olduğu söylenebilir. Bu durumun, örnekleme çalışmaları süresince pasif örnekleyicilerin ağızına paslanmaz çelik tel elekli kapak takılması ve ayrıca tüm pasif örnekleyicilerin shelter "koruyucu ekipman" içerisinde örnekleme noktasına asılmasından ve buna bağlı olarak da, rüzgar hızının örnekleme hızlarını artırıcı etkisinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca, UOB'lerin hepsi meteorolojik parametrelerle aynı derecede korelasyon göstermemektedir. Bu, normal bir sonuçtur. UOB'ler, farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bileşenlerdir. Bu nedenle, meteorolojik parametrelerle değişimlerinin de farklı olması beklenen bir durumdur.

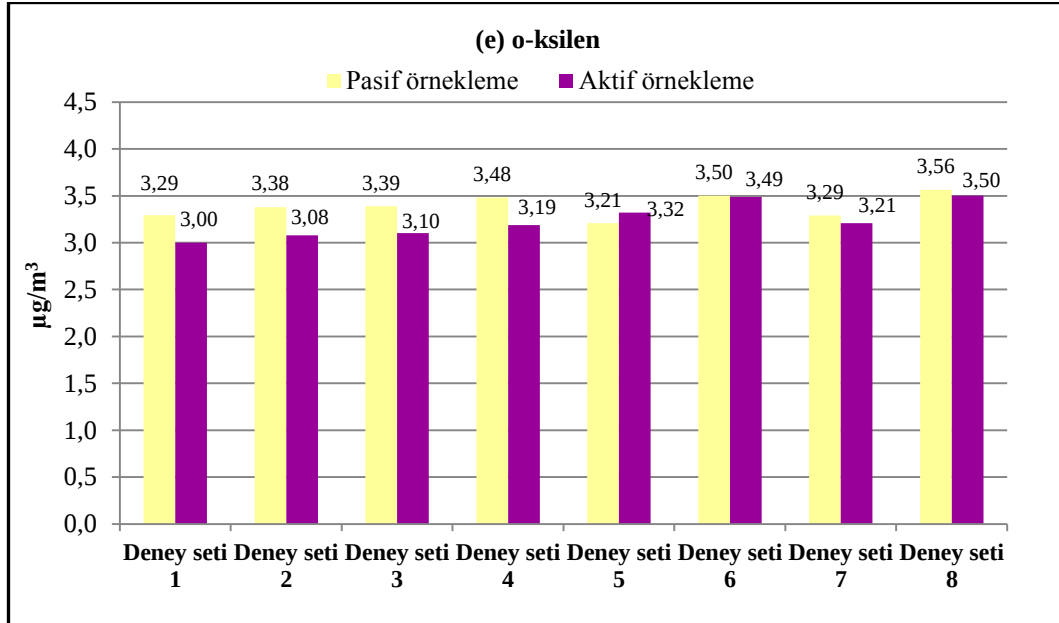
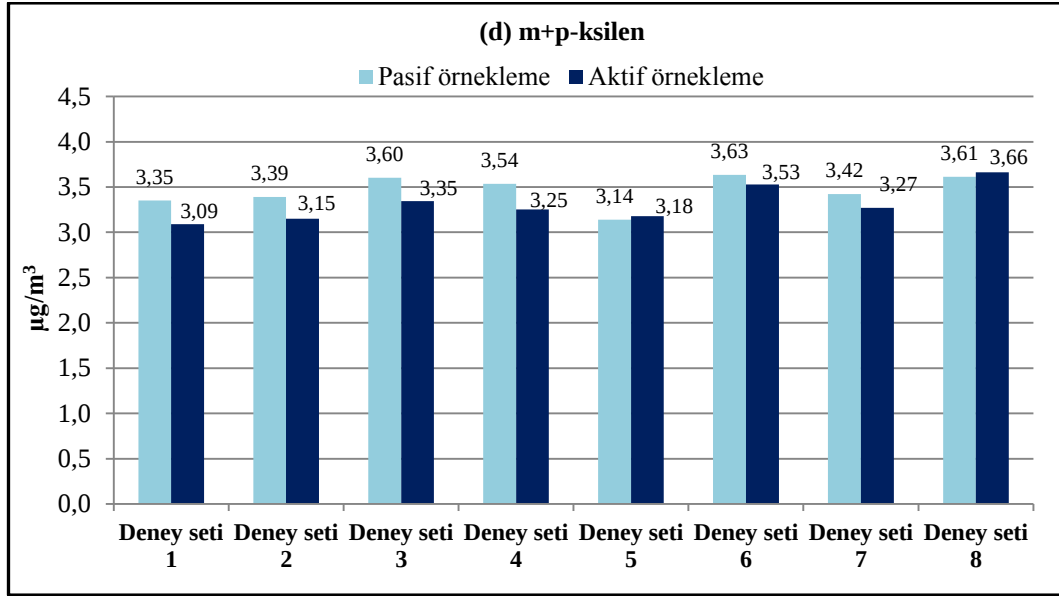
5.2. Laboratuarda Kontrollü Koşullarda (Deney Odası) Validasyon Çalışmaları

Sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti gibi bazı meteorolojik parametrelerin bu çalışma kapsamında geliştirilen Anadolu pasif örnekleyicisi performansı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, söz konusu parametrelerin farklı değerlerini içeren deney setleri oluşturulmuş, her bir deney seti için örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve pasif örnekleyici örnekleme hızları hesaplanmıştır. Literatürde gerçekleştirilen deney odası çalışmaları incelendiğinde, söz konusu çalışmaların genellikle BTEK bileşenleri için gerçekleştirildiği görülmüştür (Pennequin-Cardinal ve ark. 2005a; Pennequin-Cardinal ve ark. 2005b; Plaisance ve ark. 2008; Roukos ve ark. 2011). Dolayısıyla, bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen laboratuvar validasyon çalışmalarında da BTEK'ler için örnekleme hızları hesaplanmış ve meteorolojik parametrelerin söz konusu bileşenlere ait örnekleme hızları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Belirlenen üç parametrenin (sıcaklık, bağıl nem, güneş ışığı şiddeti) pasif örnekleyici örnekleme hızı üzerindeki tekli ve birlikte etkilerini incelemek amacıyla deney tasarımı yöntemi uygulanmış ve bu kapsamda $2^3=8$ deney seti tasarlanmıştır. Her deney seti, iki tekrarlı olacak şekilde ve 8 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Kabin içerisine 6 pasif örnekleyici + 2 kör örnekleyici yerleştirilmiştir ve eş zamanlı olarak pasif ve aktif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Pasif ve aktif örnekleme sonuçlarının karşılaştırılması: Her deney setinde, pasif örnekleyicilerle elde edilen derişim değerleri, kabin içerisinde aktif olarak ölçülen derişim değerleriyle karşılaştırılmıştır. Ortalama pasif ve aktif örnekleme sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekil 5.16'dan, her bir bileşen için elde edilen aktif ve pasif örnekleme sonuçlarının oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Her bir bileşen için hesaplanan yüzde bağıl hata (%) değerleri benzen için % 0,05–7,57, toluen için % 3,72–9,07, etil benzen için % 0,67–9,55, m+p ksilen için % 1,26–8,70 ve o-ksilen için % 0,32–9,77 arasında bulunmuştur.



Şekil 5.16. İklimlendirme kabini içerisinde BTEK'ler için elde edilen pasif ve aktif örnekleme sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 5.16 (Devam) İklimlendirme kabini içerisinde BTEK'ler için elde edilen pasif ve aktif örnekleme sonuçlarının karşılaştırılması

Tekrarlanabilirlik: Her deney setinde kabin içerisine paralel olarak yerleştirilen 6 adet pasif örnekleyiciye yönelik tekrarlanabilirlik değerleri (CV, %) her bileşen için hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik değerleri benzen için % 0,69–2,72, toluen için % 1,55–3,84, etil benzen için % 1,67–3,65, m+p ksilen için % 0,72–3,90 ve o-ksilen için % 1,13–2,05 arasında elde edilmiştir.

Farklı meteorolojik koşullarda gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları:

Deney tasarımı uygulaması ile belirlenen 8 adet deney seti, her deney setine ait sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti değerleri ve BTEK'lere yönelik hesaplanan pasif örnekleyici örnekleme hızları Çizelge 5.17'de verilmiştir. Çizelge 5.17'den görüldüğü üzere, her bir bileşen için sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleyici örnekleme hızları üzerindeki etkileri negatif (ters yönlü) ve bağıl nemin örnekleme hızları üzerindeki etkisi pozitif olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 5 °C'den 30 °C'ye çıkmasına bağlı olarak örnekleme hızlarında düşüş gözlenmiştir. Güneş ışığı şiddeti için de benzer durum söz konusudur. Işık şiddeti değerinde 100 W/m²'den 800 W/m²'ye yükselme olduğunda, örnekleme hızları da ters orantılı olarak düşüş göstermiştir. Bağıl nem için ise tam tersi bir durum söz konusudur. Bağıl nem değerinin % 25'den % 80'e çıkarılması, tüm bileşenler için örnekleme hızlarında artışa neden olmuştur.

Çizelge 5.17'de belirtilen meteorolojik parametrelerin farklı değerleri için oluşturulan deney setlerine ait sonuçlar Statgraphics programında analiz edilmiş ve her bir BTEK için meteorolojik parametrelerin örnekleme hızları üzerindeki tekli ve birlikte (ikili ve üçlü) etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeleri bu bölümde detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.17. Deney odası çalışmaları için oluşturulan deney setleri, her bir deney setine ait meteorolojik parametre değerleri ve hesaplanan örnekleme hızları

Deney seti	Sıcaklık (°C)	Bağıl nem (%)	Güneş ışıĒı şiddeti (W/m ²)	BTEK'ler	Örnekleme hızları (mL/dak.)
Sıcaklık: Düşük Bağıl nem: Düşük Güneş ışıĒı şiddeti: Yüksek	5±1	25±10	800±10	Benzen	6,78±0,14
				Toluen	6,65±0,15
				Etilbenzen	6,03±0,17
				m+p ksilen	6,12±0,11
				o-ksilen	6,16±0,12
Sıcaklık: Düşük Bağıl nem: Yüksek Güneş ışıĒı şiddeti: Yüksek	5±1	80±5	800±10	Benzen	7,03±0,15
				Toluen	7,17±0,16
				Etilbenzen	6,53±0,10
				m+p ksilen	6,43±0,12
				o-ksilen	6,33±0,10
Sıcaklık: Yüksek Bağıl nem: Düşük Güneş ışıĒı şiddeti: Yüksek	30±1	25±10	800±10	Benzen	6,50±0,17
				Toluen	5,80±0,16
				Etilbenzen	5,63±0,10
				m+p ksilen	5,60±0,10
				o-ksilen	5,56±0,18
Sıcaklık: Yüksek Bağıl nem: Yüksek Güneş ışıĒı şiddeti: Yüksek	30±1	80±5	800±10	Benzen	6,79±0,11
				Toluen	6,55±0,13
				Etilbenzen	5,91±0,13
				m+p ksilen	5,83±0,11
				o-ksilen	5,77±0,14

Çizelge 5.17. (Devam) Deney odası çalışmaları için oluşturulan deney setleri, her bir deney setine ait meteorolojik parametre değerleri ve hesaplanan örnekleme hızları

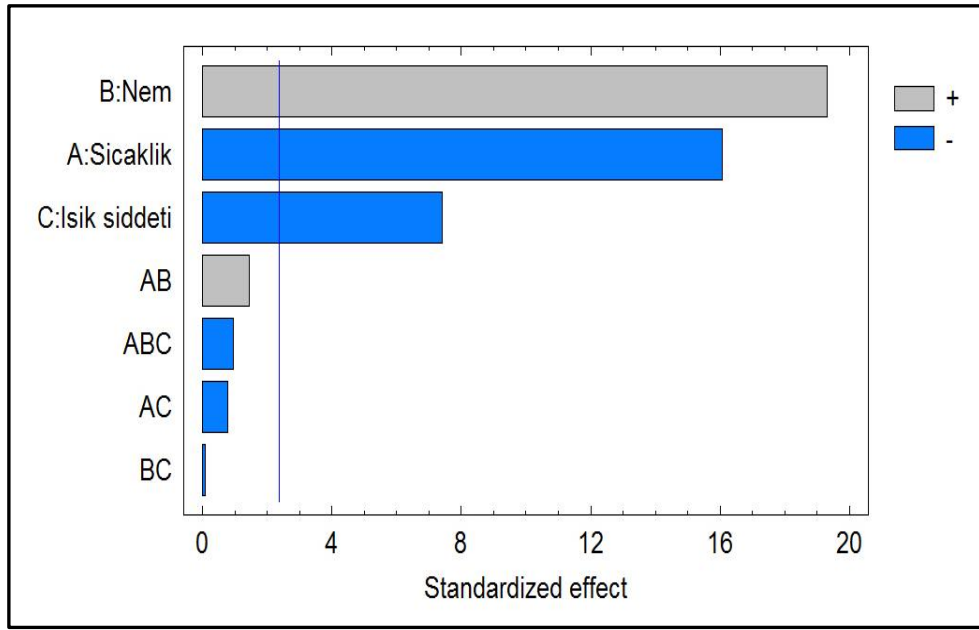
Deney seti	Sıcaklık (°C)	Bağıl nem (%)	Güneş ışığı şiddeti (W/m ²)	BTEK'ler	Örnekleme hızları (mL/dak.)
Sıcaklık: Düşük Bağıl nem: Düşük Güneş ışığı şiddeti: Düşük	5±1	25±10	100±10	Benzen	6,87±0,12
				Toluen	6,67±0,10
				Etilbenzen	6,47±0,10
				m+p ksilen	6,27±0,10
				o-ksilen	6,20±0,11
Sıcaklık: Düşük Bağıl nem: Yüksek Güneş ışığı şiddeti: Düşük	5±1	80±5	100±10	Benzen	7,12±0,14
				Toluen	7,30±0,16
				Etilbenzen	6,58±0,10
				m+p ksilen	6,47±0,11
				o-ksilen	6,51±0,13
Sıcaklık: Yüksek Bağıl nem: Yüksek Güneş ışığı şiddeti: Düşük	30±1	80±5	100±10	Benzen	6,93±0,10
				Toluen	6,68±0,11
				Etilbenzen	6,02±0,14
				m+p ksilen	5,94±0,16
				o-ksilen	5,86±0,19
Sıcaklık: Yüksek Bağıl nem: Düşük Güneş ışığı şiddeti: Düşük	30±1	25±10	100±10	Benzen	6,61±0,14
				Toluen	5,90±0,12
				Etilbenzen	5,88±0,10
				m+p ksilen	5,76±0,12
				o-ksilen	5,64±0,10

Benzen: Benzen için gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde, % 95 güven düzeyinde her bir meteorolojik parametrenin örnekleme hızları üzerindeki sadece tekli etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Söz konusu parametreler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; 1) nem (B), 2) sıcaklık (A) ve 3) güneş ışığı şiddeti (C) şeklinde sıralanmaktadır. İkili ve üçlü etkileşimler için elde edilen p değerleri ise $> 0,05$ olarak bulunmuştur. Benzen için elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.18’de yer almaktadır.

Çizelge 5.18. Benzen için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalaması	F	P
A:Sıcaklık	0,223256	1	0,223256	258,58	0,0000
B:Nem	0,322056	1	0,322056	373,01	0,0000
C:Işık şid.	0,0473063	1	0,0473063	54,79	0,0001
AB	0,00180625	1	0,00180625	2,09	0,1913
AC	0,00050625	1	0,00050625	0,59	0,4689
BC	0,00000625	1	0,00000625	0,01	0,9346
ABC	0,00075625	1	0,00075625	0,88	0,3805
Hata	0,00604375	7	0,000863393		
Toplam	0,658144	15			

Şekil 5.17’de verilen Pareto grafiğinden nem, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleme hızı üzerinde tekli etkilerinin önemli olduğu görülmektedir. Nemin etkisi pozitif yönde, sıcaklık ve güneş ışığı şiddetinin etkisi ise negatif yöndedir. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da çoklu (ikili ve üçlü) etkileşimler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; “sıcaklık ve nem (AB)” ($p=0,19$), “sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti (ABC)” ($p=0,38$), “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti (AC)” ($p=0,47$) ve sonrasında da “nem ve güneş ışığı şiddeti (BC)” ($p=0,93$) şeklinde sıralandırılabilir.

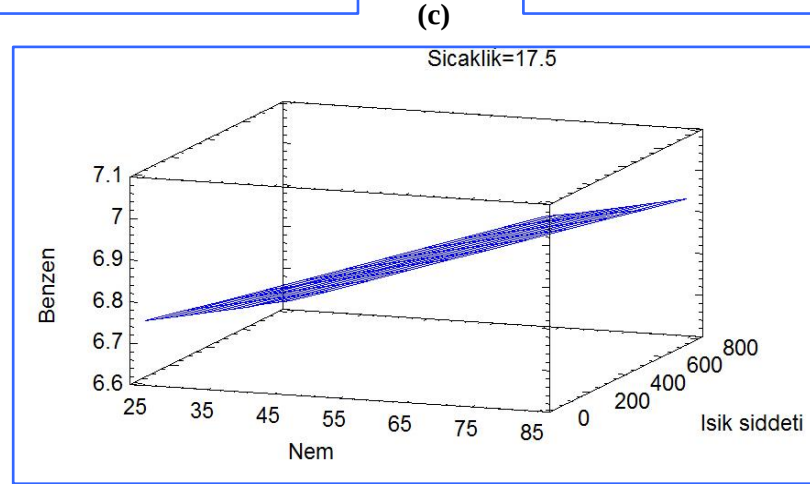
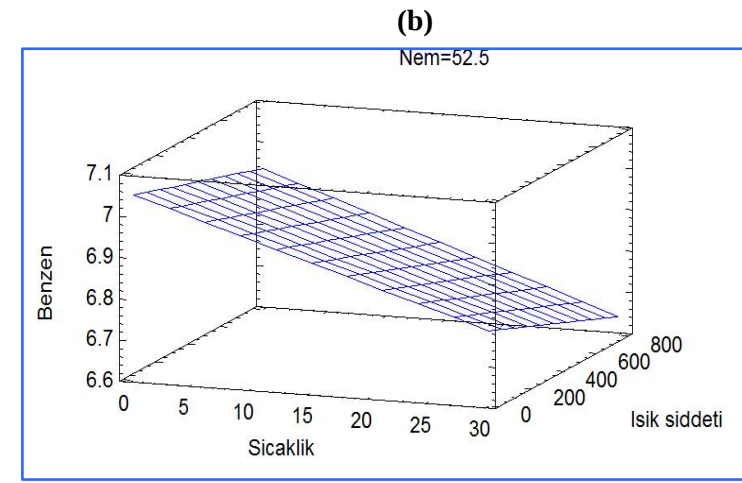
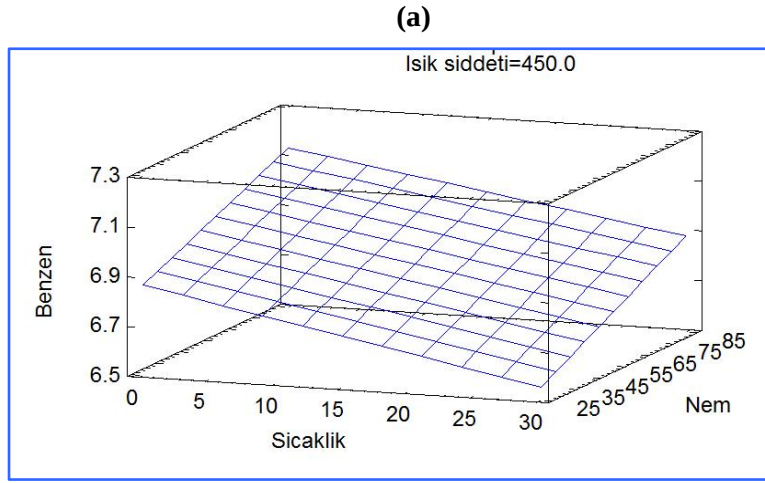


Şekil 5.17. Benzen için Pareto grafiği

Benzen örnekleme hızı için elde edilen ve tüm parametreleri ve etkileşimlerini içeren regresyon denklemi ise şu şekildedir:

$$\text{Benzen örnekleme hızı (mL/dak.)} = 6,91213 - 0,0118933 \times A + 0,00357333 \times B - 0,000246 \times C + 0,0000686667 \times A \times B + 0,00000186667 \times A \times C + 0,0000012 \times B \times C - 7,33333 \times 10^{-8} \times A \times B \times C$$

Örnekleme hızı ve meteorolojik parametrelerin birlikte yer aldığı cevap yüzeyi eğrileri (response surface plot) ise Şekil 5.18’de verilmiştir. Şekil 5.18’de, örnekleme hızının (a) nem ve sıcaklık ile, (b) sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti ile, (c) nem ve güneş ışığı şiddeti ile birlikte değişimini gösteren yüzey eğrilerinden görüldüğü üzere, benzen örnekleme hızı sıcaklık ve güneş ışığı şiddetiyle azalmakta, nem ile artmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve güneş ışığı şiddetinin düşük olduğu durumlarda, benzen örnekleme hızı daha yüksek değerlere sahip olmaktadır. Özellikle nem ve sıcaklık parametrelerinin etkileri Şekil 5.18’den daha belirgin görülmektedir.

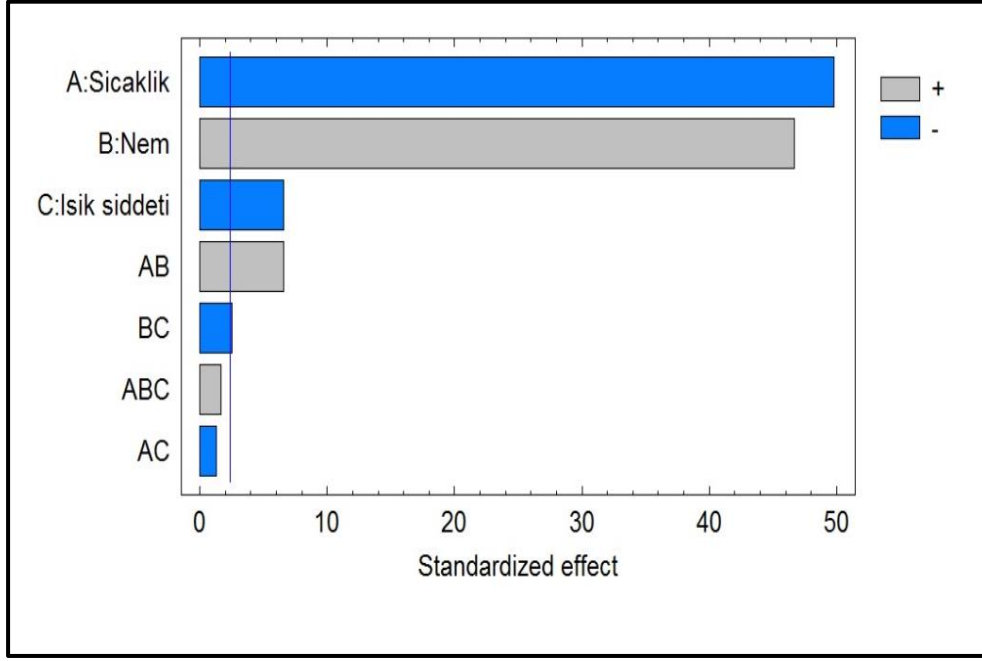


Şekil 5.18. Benzen için (a) örnekleme hızı-sıcaklık ve nem, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri

Toluen: Toluen için varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde, örnekleme hızları üzerinde % 95 güven düzeyinde 1) her bir meteorolojik parametrenin tekli etkilerinin (A, B, C), 2) sıcaklık ve nemin ikili etkisinin (AB), 3) nem ve güneş ışığı şiddetinin ikili etkisinin (BC) istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Söz konusu parametreler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; 1) sıcaklık (A), 2) nem (B), 3) güneş ışığı şiddeti (C), 4) sıcaklık-nem, 5) nem-ışık şiddeti şeklinde sıralandırılabilir. Şekil 5.19’da verilen Pareto grafiğinde söz konusu etkiler görülmektedir. Nemin etkisi pozitif yönde, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti etkisi negatif yöndedir. Her üç parametrenin birlikte etkisi (ABC) ($p=0,14$) ve “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti” parametrelerinin ikili etkisi (AC) ($p=0,23$) için elde edilen p değerleri $> 0,05$ olarak bulunmuştur. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da söz konusu etkileşimler (ikili ve üçlü) etki derecelerinin büyüklüğüne göre; “sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti (ABC)” ve “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti (AC)” şeklinde sıralandırılabilir. Toluen için elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.19’da yer almaktadır.

Çizelge 5.19. Toluen için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalaması	F	P
A:Sıcaklık	2,03776	1	2,03776	2483,45	0,0000
B:Nem	1,78891	1	1,78891	2180,17	0,0000
C:Işık şid.	0,0351563	1	0,0351563	42,85	0,0003
AB	0,0351562	1	0,0351562	42,85	0,0003
AC	0,00140625	1	0,00140625	1,71	0,2318
BC	0,00525625	1	0,00525625	6,41	0,0392
ABC	0,00225625	1	0,00225625	2,75	0,1412
Hata	0,00574375	7	0,000820536		
Toplam	3,95064	15			

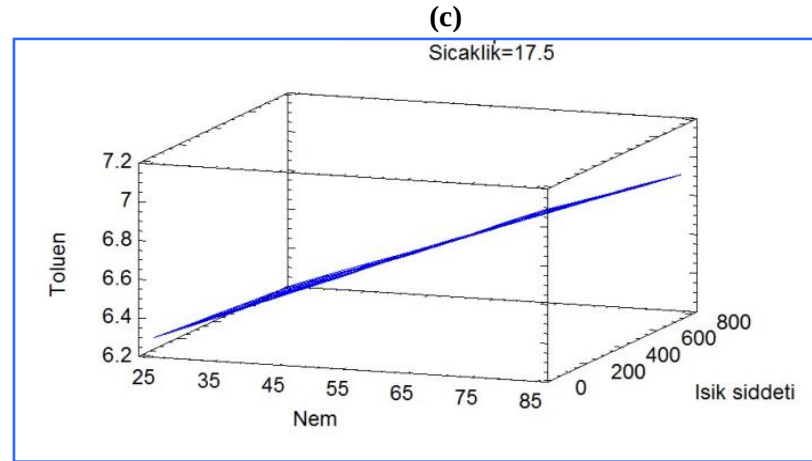
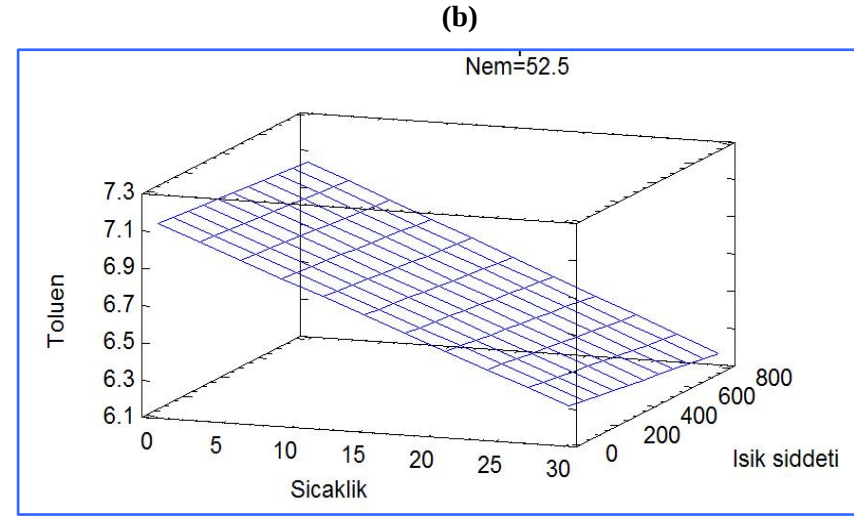
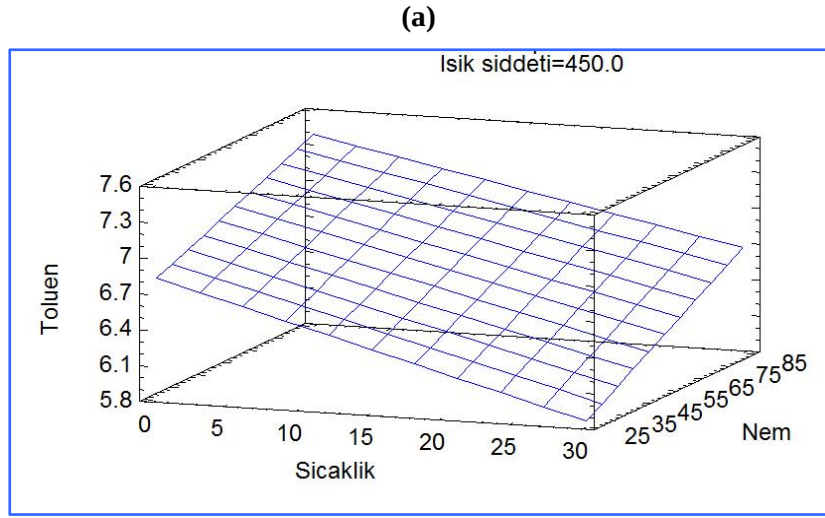


Şekil 5.19. Toluen için Pareto grafiği

Toluen örnekleme hızı için elde edilen ve tüm parametreleri ve etkileşimlerini içeren regresyon denklemi şu şekildedir:

$$\text{Toluen örnekleme hızı (mL/dak.)} = 6,58667 - 0,0296667 \times A + 0,0115067 \times B + 0,0000966667 \times C + 0,0000553333 \times A \times B - 0,00000933333 \times A \times C - 0,00000463333 \times B \times C + 1,26667 \times 10^{-7} \times A \times B \times C$$

Örnekleme hızı ve meteorolojik parametrelerin birlikte yer aldığı cevap yüzey eğrileri (response surface plot) Şekil 5.20’de verilmiştir. Şekil 5.20’de, örnekleme hızının (a) nem ve sıcaklık ile, (b) sıcaklık ve ışık şiddeti ile, (c) nem ve ışık şiddeti ile birlikte değişimini gösteren cevap yüzey eğrilerinden görüldüğü üzere, toluen örnekleme hızı sıcaklık ve ışık şiddetiyle azalmakta, nem ile artmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve ışık şiddetinin düşük olduğu durumlarda, benzen örnekleme hızı daha yüksek değerlere sahip olmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve ışık şiddetinin düşük olduğu durumlarda, toluen örnekleme hızı daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Sıcaklık ve nem değerlerindeki belirgin değişimler, örnekleme hızında da belirgin değişimlere neden olmaktadır.

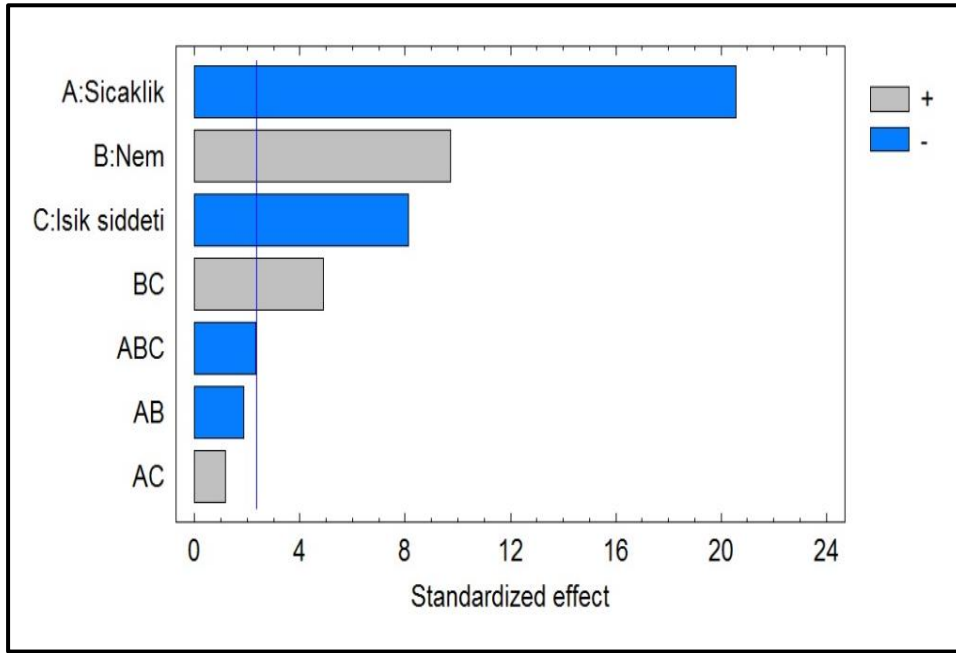


Şekil 5.20. Toluene için (a) örnekleme hızı-sıcaklık ve nem, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri

Etil benzen: Etil benzen için gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde, örnekleme hızları üzerinde % 95 güven düzeyinde 1) her bir meteorolojik parametrenin tekli etkilerinin (A, B, C) ve ayrıca 2) nem ve güneş ışığı şiddetinin ikili etkisinin (BC) istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Söz konusu parametreler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; 1) sıcaklık (A), 2) nem (B), 3) güneş ışığı şiddeti (C) ve 4) nem-güneş ışığı şiddeti ikili etkisi (BC) şeklinde sıralanmaktadır. Şekil 5.21’de yer alan Pareto grafiğinden görüldüğü üzere, nemin etkisi pozitif yönde, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti etkisi negatif yöndedir. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da çoklu (ikili ve üçlü) etkileşimler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; “sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti (ABC)” ($p = 0,052$), “sıcaklık ve nem (AB)” ($p = 0,10$) ve “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti (AC)” ($p = 0,27$) şeklinde sıralandırılabilir. Etil benzen için elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.20’de yer almaktadır.

Çizelge 5.20. Etil benzen için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalaması	F	P
A:Sıcaklık	1,17181	1	1,17181	422,95	0,0000
B:Nem	0,262656	1	0,262656	94,80	0,0000
C:Işık şid.	0,182756	1	0,182756	65,96	0,0001
AB	0,00950625	1	0,00950625	3,43	0,1064
AC	0,00390625	1	0,00390625	1,41	0,2738
BC	0,0663063	1	0,0663063	23,93	0,0018
ABC	0,0150062	1	0,0150062	5,42	0,0528
Hata	0,0193937	7	0,00277054		
Toplam	1,80289	15			

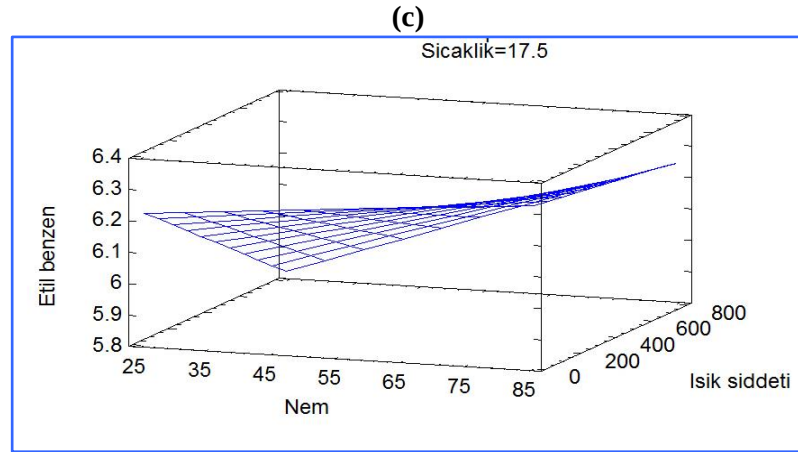
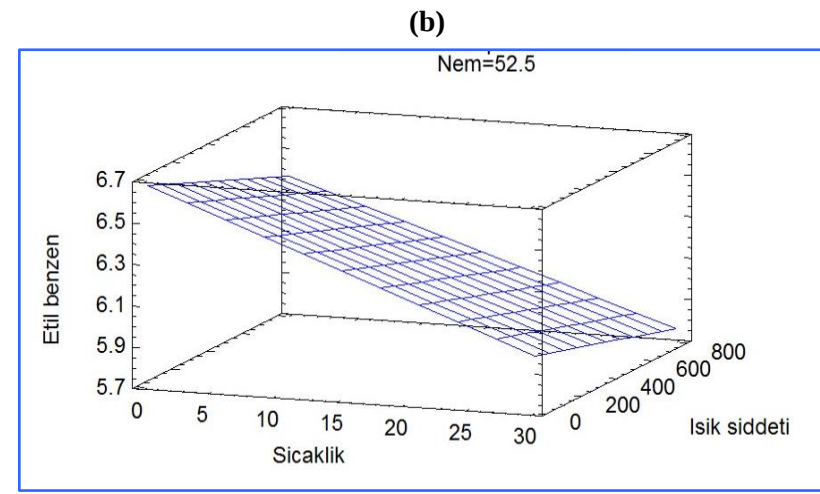
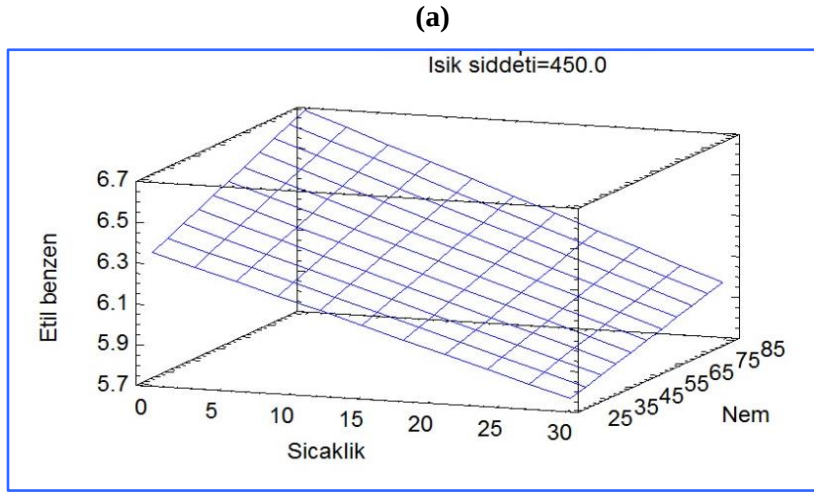


Şekil 5.21. Etil benzen için Pareto grafiği

Etil benzen örnekleme hızı için elde edilen ve tüm parametreleri ve etkileşimlerini içeren regresyon denklemi şu şekildedir:

$$\text{Etil benzen örnekleme hızı (mL/dak.)} = 6,91433 - 0,0301333 \times A - 0,00245667 \times B - 0,00123 \times C + 0,000114667 \times A \times B + 0,0000213333 \times A \times C + 0,0000143 \times B \times C - 3,26667 \times 10^{-7} \times A \times B \times C$$

Etil benzen örnekleme hızı ve meteorolojik parametrelerin birlikte yer aldığı cevap yüzey eğrileri (response surface plot) ise Şekil 5.22’de verilmiştir. Şekil 5.22’de, örnekleme hızının (a) nem ve sıcaklık ile, (b) sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti ile, (c) nem ve güneş ışığı şiddeti ile birlikte değişimini gösteren cevap yüzey eğrilerinden görüldüğü üzere, etil benzen örnekleme hızı sıcaklık ve güneş ışığı şiddetiyle azalmakta, nem ile artmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve ışık şiddetinin düşük olduğu durumlarda, etil benzen örnekleme hızı da daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

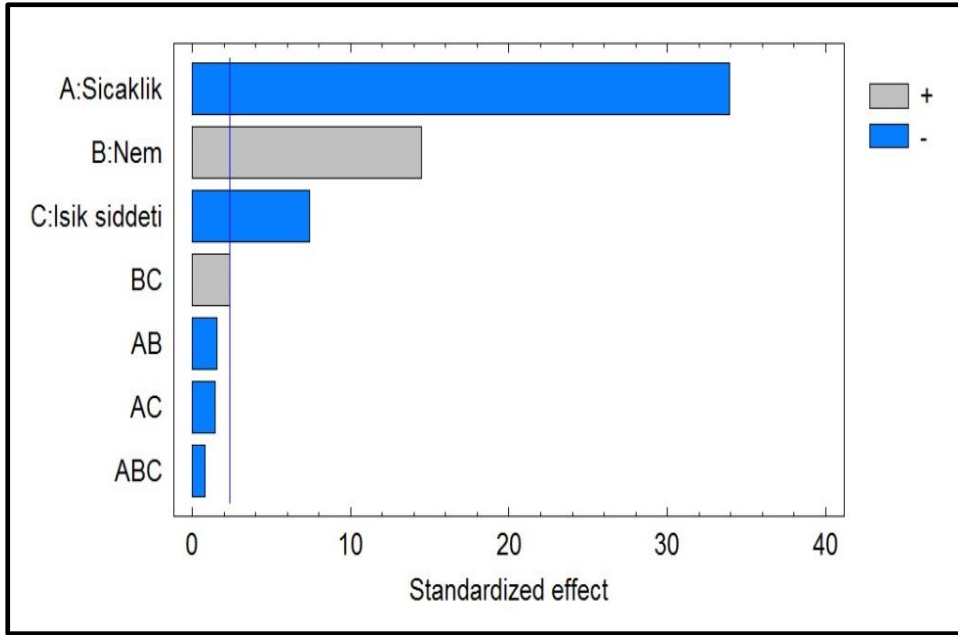


Şekil 5.22. Etil benzen için (a) örnekleme hızı-sıcaklık ve nem, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri

m+p ksilen: m+p ksilen için varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde, % 95 güven düzeyinde örnekleme hızları üzerinde her bir meteorolojik parametrenin sadece tekli etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Söz konusu parametreler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; 1) sıcaklık (A), 2) nem (B) ve 3) güneş ışığı şiddeti (C) şeklinde sıralanmaktadır. İkili ve üçlü etkileşimler için elde edilen p değerleri ise $> 0,05$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.23’de verilen Pareto grafiğinden nem, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleme hızı üzerinde tekli etkilerinin önemli olduğu görülmektedir. Nem etkisi pozitif yönde, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti etkisi ise negatif yöndedir. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da çoklu (ikili ve üçlü) etkileşimler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; “nem ve güneş ışığı şiddeti (BC)” ($p=0,051$), “sıcaklık ve nem (AB)” ($p=0,16$), “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti (AC)” ($p=0,20$) ve sonrasında da “sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti (ABC)” ($p=0,46$) şeklinde sıralandırılabilir. m+p ksilen için elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.21’de yer almaktadır.

Çizelge 5.21. m+p ksilen için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalaması	F	P
A:Sıcaklık	1,1664	1	1,1664	1149,97	0,0000
B:Nem	0,2116	1	0,2116	208,62	0,0000
C:Işık şid.	0,055225	1	0,055225	54,45	0,0002
AB	0,0025	1	0,0025	2,46	0,1604
AC	0,002025	1	0,002025	2,00	0,2006
BC	0,005625	1	0,005625	5,55	0,0507
ABC	0,000625	1	0,000625	0,62	0,4582
Hata	0,0071	7	0,00101429		
Toplam	1,5136	15			

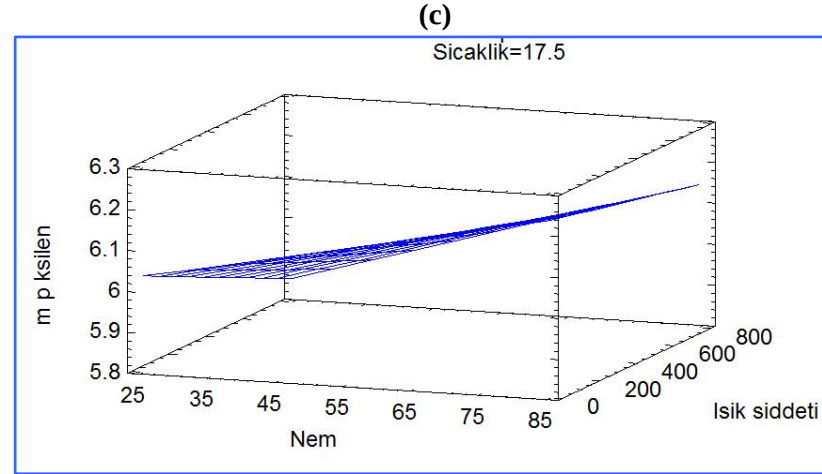
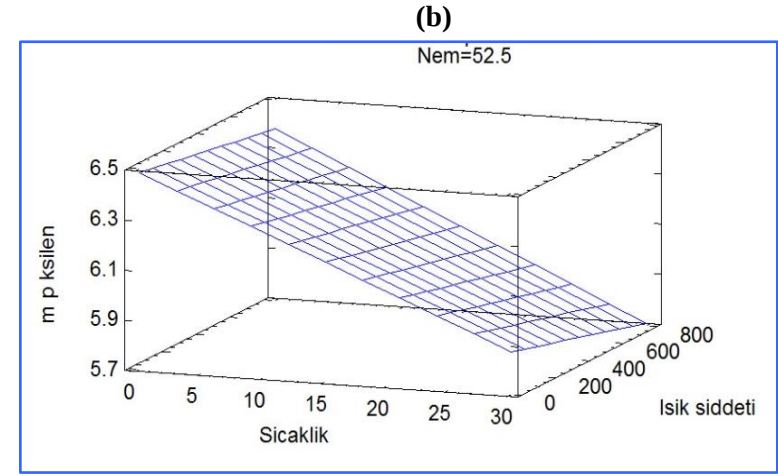
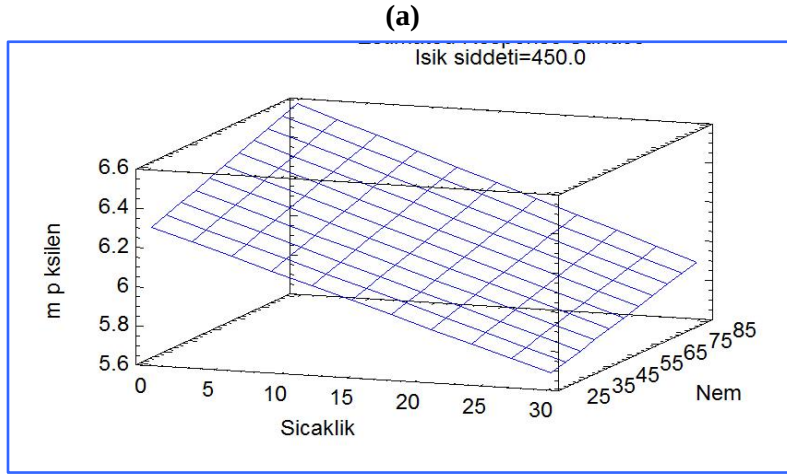


Şekil 5.23. m+p ksilen için Pareto grafiği

m+p ksilen örnekleme hızı için elde edilen ve tüm parametreleri ve etkileşimlerini içeren regresyon denklemi şu şekildedir:

$$\text{m+p ksilen örnekleme hızı (mL/dak.)} = 6,4026 - 0,0197867 \times A + 0,0024 \times B - 0,000355333 \times C + 0,00000333333 \times A \times B - 2,66667 \times 10^{-7} \times A \times C + 0,00000366667 \times B \times C - 6,66667 \times 10^{-8} \times A \times B \times C$$

m+p ksilen örnekleme hızı ve meteorolojik parametrelerin birlikte yer aldığı cevap yüzey eğrileri (response surface plot) ise Şekil 5.24'de verilmiştir. Şekil 5.24'de, örnekleme hızının (a) nem ve sıcaklık ile, (b) sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti ile, (c) nem ve güneş ışığı şiddeti ile birlikte değişimini gösteren cevap yüzey eğrilerinden görüldüğü üzere, m+p ksilen örnekleme hızı sıcaklık ve güneş ışığı şiddetiyle azalmakta, nem ile artmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve ışık şiddetinin düşük olduğu durumlarda, m+p ksilen örnekleme hızının daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

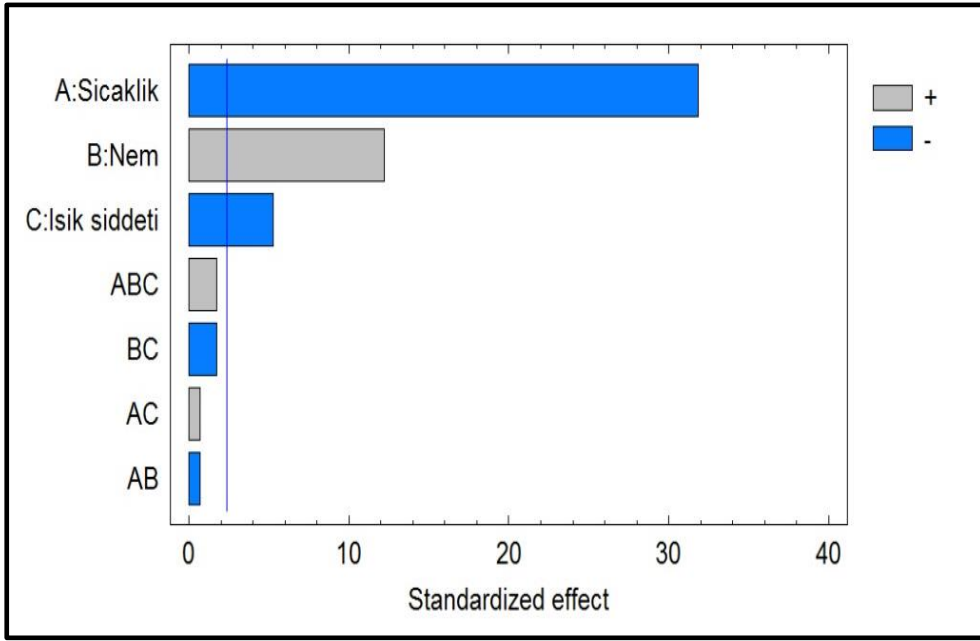


Şekil 5.24. m+p ksilen için (a) örnekleme hızı-sıcaklık ve nem, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri

o-ksilen: o-ksilen için gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde, m+p ksilende olduğu gibi % 95 güven düzeyinde örnekleme hızları üzerinde her bir meteorolojik parametrenin sadece tekli etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Söz konusu parametreler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; 1) sıcaklık (A), 2) nem (B) ve 3) güneş ışığı şiddeti (C) şeklinde sıralanmaktadır. İkili ve üçlü etkileşimler için elde edilen p değerleri $> 0,05$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.25’de verilen Pareto grafiğinden nem, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleme hızı üzerinde tekli etkilerinin önemli olduğu görülmektedir. Nemin etkisi pozitif yönde, sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti etkisi ise negatif yöndedir. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da çoklu (ikili ve üçlü) etkileşimler etki derecelerinin büyüklüğüne göre; “sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti (ABC)” ($p=0,12$), “nem ve güneş ışığı şiddeti (BC)” ($p=0,12$), “sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti (AC)” ($p=0,52$) ve “sıcaklık ve nem (AB)” ($p=0,52$) şeklinde sıralandırılabilir. o-ksilen için elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.22’de yer almaktadır.

Çizelge 5.22. o-ksilen için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalaması	F	P
A:Sıcaklık	1,40423	1	1,40423	1013,36	0,0000
B:Nem	0,207025	1	0,207025	149,40	0,0000
C:Işık şid.	0,038025	1	0,038025	27,44	0,0012
AB	0,000625	1	0,000625	0,45	0,5234
AC	0,000625	1	0,000625	0,45	0,5234
BC	0,004225	1	0,004225	3,05	0,1243
ABC	0,004225	1	0,004225	3,05	0,1243
Hata	0,0097	7	0,00138571		
Toplam	1,80557	15			

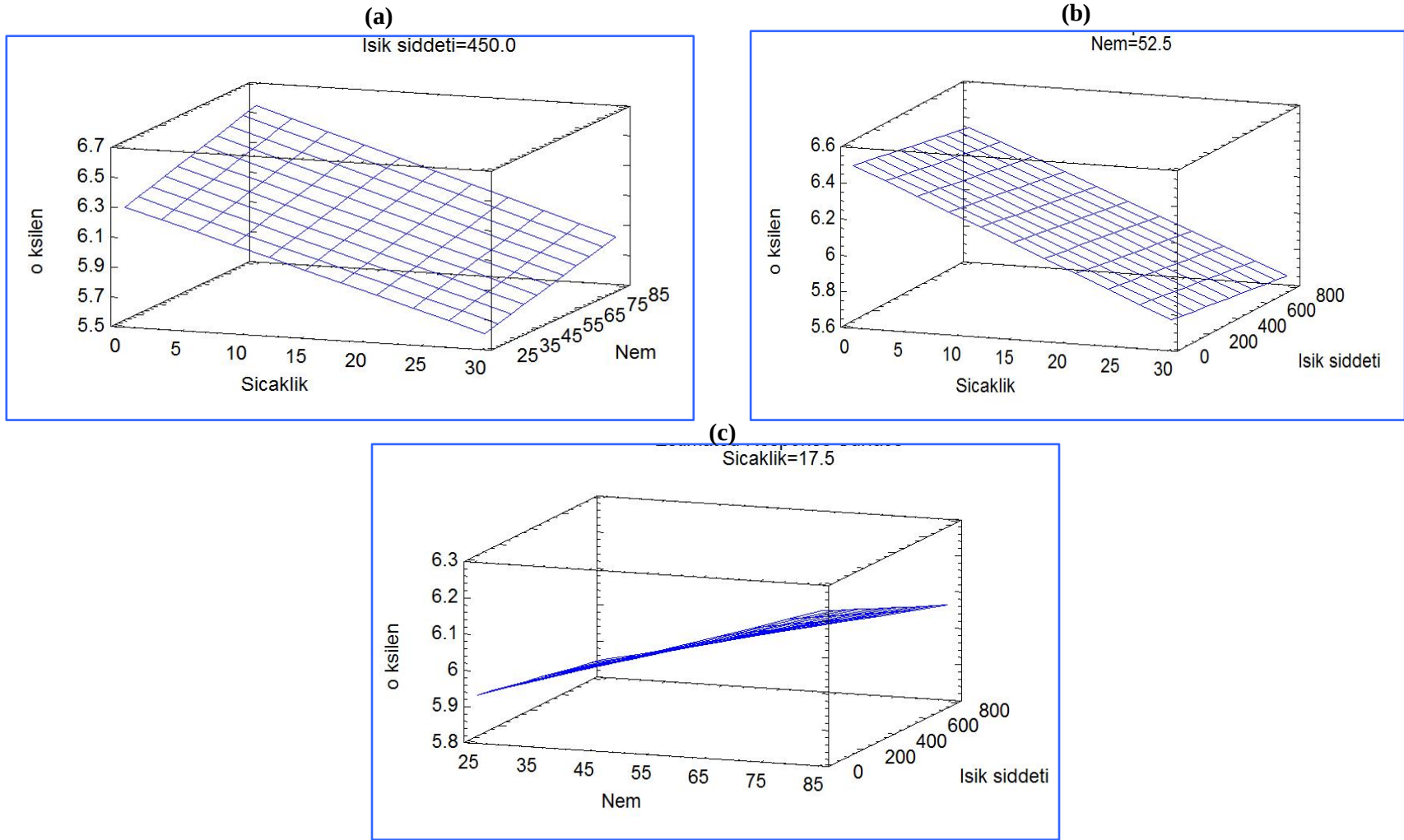


Şekil 5.25. o-ksilen için Pareto grafiği

o-ksilen örnekleme hızı için elde edilen ve tüm parametreleri ve etkileşimlerini içeren regresyon denklemi şu şekildedir:

$$\text{o-ksilen örnekleme hızı (mL/dak.)} = 6,19533 - 0,0192 \times A + 0,00694333 \times B + 0,00003 \times C - 0,000112 \times A \times B - 0,00000666667 \times A \times C - 0,0000052 \times B \times C + 1,73333 \times 10^{-7} \times A \times B \times C$$

o-ksilen örnekleme hızı ve meteorolojik parametrelerin birlikte yer aldığı cevap yüzey eğrileri (response surface plot) Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekil 5.26'da, örnekleme hızının (a) nem ve sıcaklık ile, (b) sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti ile, (c) nem ve güneş ışığı şiddeti ile birlikte değişimini gösteren cevap yüzey eğrilerinden görüldüğü üzere, o-ksilen örnekleme hızı sıcaklık ve güneş ışığı şiddetiyle azalmakta, nem ile artmaktadır. Nemin yüksek, sıcaklık ve ışık şiddetinin düşük olduğu durumlarda, daha yüksek o-ksilen örnekleme hızları elde edilmektedir.



Şekil 5.26. o-ksilen için (a) örnekleme hızı-sıcaklık ve nem, (b) örnekleme hızı-sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti, (c) örnekleme hızı-nem ve güneş ışığı şiddeti cevap yüzey eğrileri

Genel değerlendirme: Tüm bileşenler açısından ele alındığında, sıcaklık, nem ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin her birinin pasif örnekleyici örnekleme hızları üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Sıcaklık ve güneş ışığı şiddetinin etkisi negatif yönde, bağıl nemin ise pozitif yönde bulunmuştur. 5 bileşenin 4'ünde en etkili parametre sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklığı nem ve güneş ışığı şiddeti takip etmektedir. Sıcaklık ve nemin örnekleme hızları üzerindeki etkisi, saha validasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir. Saha validasyon çalışmalarında da örnekleme hızları ile atmosfer nemi arasında doğru orantılı, sıcaklık ile ters orantılı bir ilişki belirlenmiştir. Meteorolojik parametrelerin ikili ve üçlü etkileri ise bileşene bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Benzen, m+p ksilen ve o-ksilen üzerinde istatistiksel olarak anlamlı ikili ve üçlü etkiler söz konusu değilken, “sıcaklık-nem” ve “nem-güneş ışığı şiddeti” etkileşimlerinin toluen örnekleme hızı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkileri bulunmuştur ($p<0,05$).

5.3. Validasyonu Gerçekleştirilen Anadolu Pasif Örnekleyicisinin Kullanıldığı UOB Örnekleme Çalışmaları

Anadolu pasif örnekleyicisinin validasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra kullanıldığı farklı örnekleme çalışmalarına ait sonuçlar Bölüm 5.3.1-5.3.4. arasında verilmiştir.

5.3.1. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışması

UOB derişim değerlerinin belirlenmesi: 17-28 Ağustos 2011 tarihleri arasında Osmangazi Tüneli giriş, çıkış ve dış örnekleme istasyonlarında her gün sabah ve öğleden sonra olmak üzere iki periyotta UOB pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Atmosferdeki temel UOB'ler olan BTEK'ler için her bir örnekleme noktasından elde edilen ortalama derişim değerleri Çizelge 5.23'de verilmiştir.

Çizelge 5.23. Osmangazi Tüneli giriş, çıkış ve dış ortam pasif örnekleme istasyonlarına ait ortalama BTEK derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Benzen	Toluen	Etil benzen	m+p ksilen	o ksilen
Giriş	21,16±7,66	41,01±9,62	10,57±6,20	9,71±5,14	9,23±4,23
Çıkış	31,13±8,96	53,00±10,10	14,80±8,96	13,21±7,14	12,91±4,93
Dış ortam	19,01±7,07	34,25±11,10	8,66±5,78	8,22±3,64	8,96±4,21

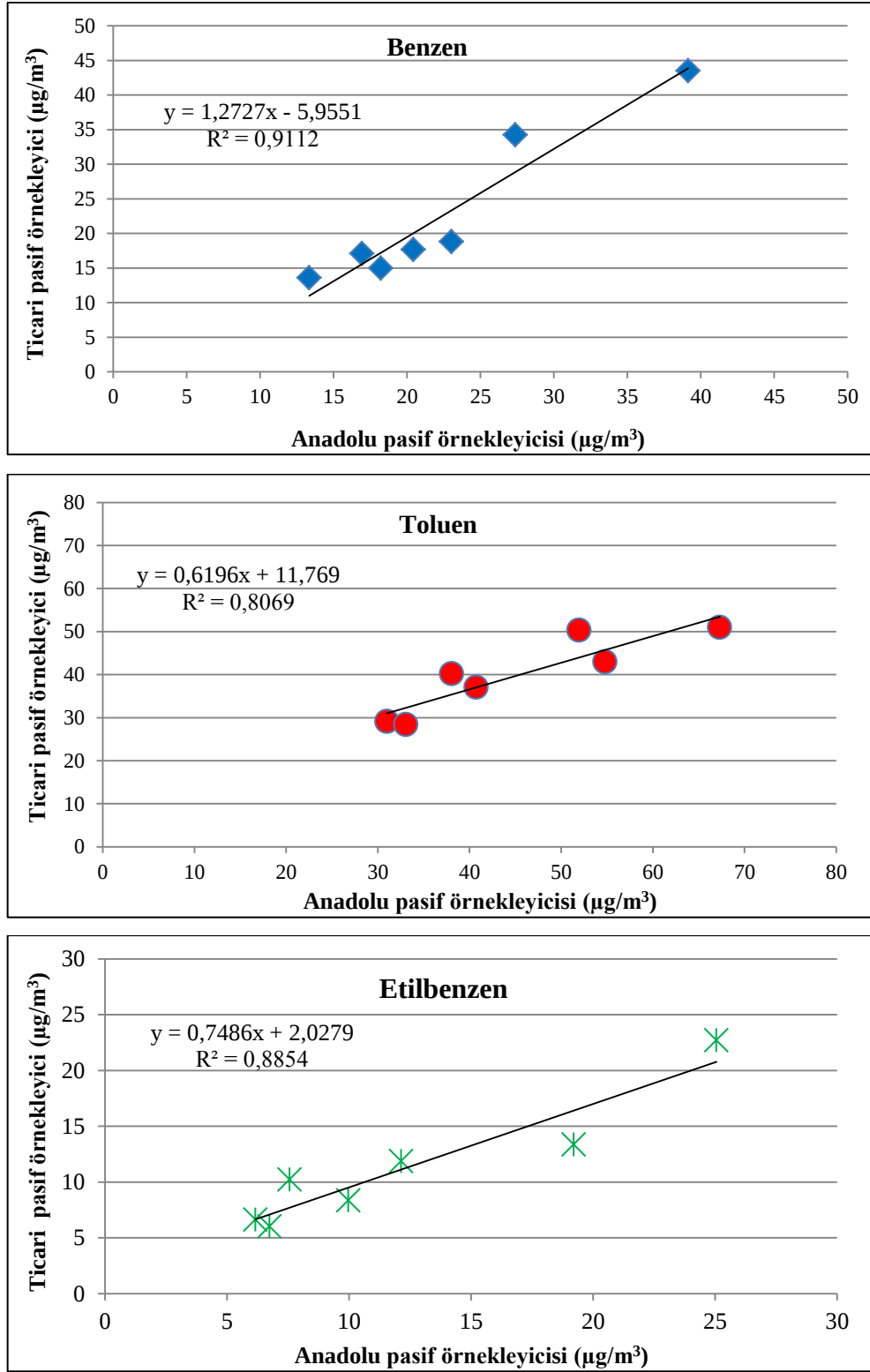
Çizelge 5.23'den görüldüğü üzere, tüm bileşenler için çıkış örnekleme istasyonundan elde edilen derişim değerleri, giriş istasyonundan elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bu durum, araçların hareket yönüne bağlı olarak tünel içerisindeki havanın, giriş noktasından çıkış noktasına doğru taşınması ve söz konusu hava hareketi ile birlikte de çıkış noktasına doğru daha fazla kirletici bileşenin taşınmasına bağlanmaktadır. Dış ortam örnekleme istasyonundan elde edilen daha düşük bileşen derişim değerleri ise dış ortam havasının sağladığı seyrelmeyle ilişkilidir. Sabah ve öğleden sonra periyotlarına ait derişim değerleri karşılaştırıldığında, tüm bileşenler için öğleden sonra elde edilen derişim değerlerinin sabah periyodu sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, genel olarak öğleden sonra periyotlarında tünelden geçen araç sayısının sabah saatlerine oranla daha fazla olması ile ilişkilendirilebilir.

Tüm noktalarda en yüksek derişim değerine sahip bileşen toluendir ve tolueni benzen takip etmektedir. Toluen/Benzen (T/B) oranları incelendiğinde (tüm örnekleme periyotları (sabah-öğleden sonra) ve örnekleme istasyonları (giriş, çıkış, dış) için), tüm T/B oranları > 1 olarak elde edilmiştir. Çizelge 5.24'de, tüm istasyonlar için elde edilen minimum, maksimum ve ortalama T/B oranları yer almaktadır. Üç istasyonda da maksimum oranlar 3'den büyük ve ortalama değerler de 2 civarı elde edilmiştir.

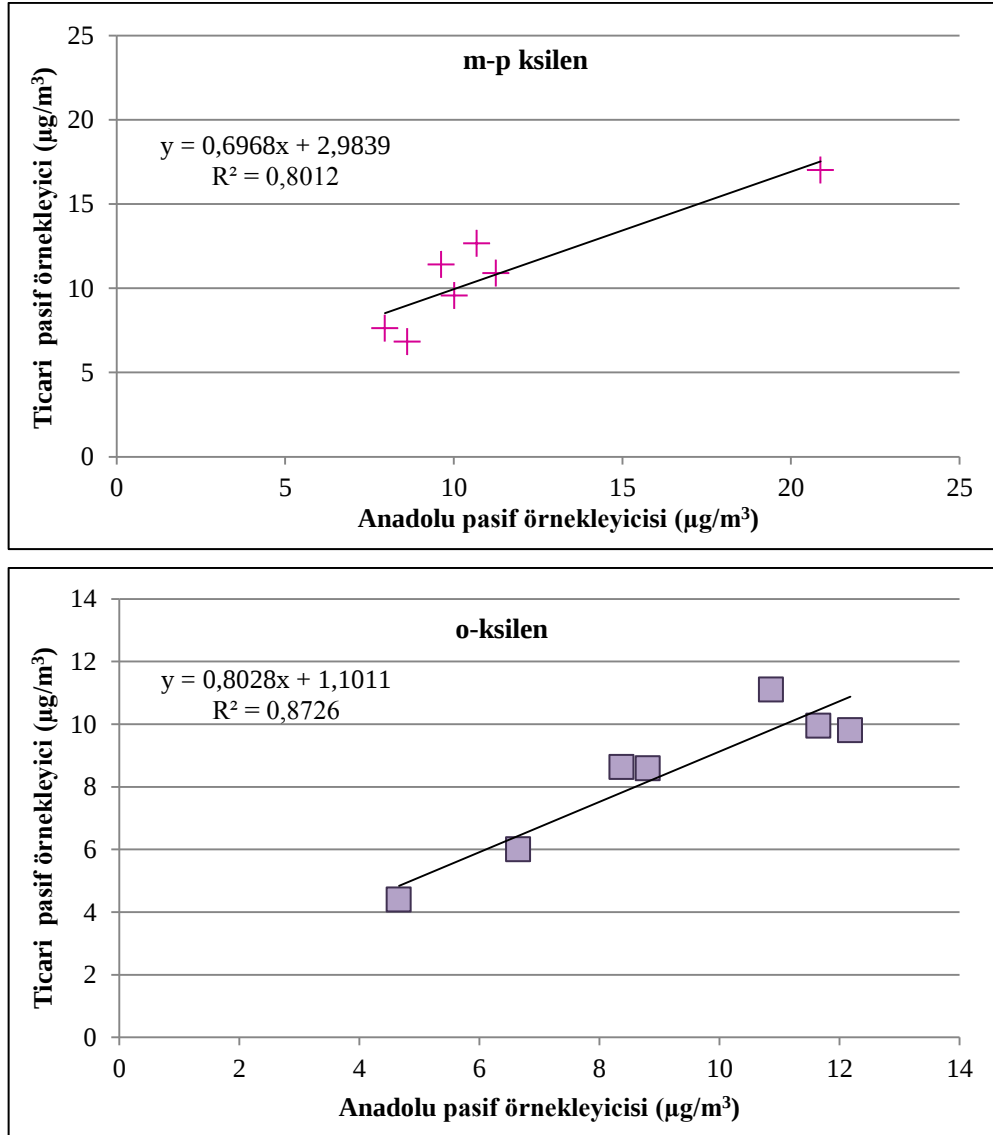
Çizelge 5.24. Osmangazi Tüneli örnekleme istasyonlarına ait T/B oranları

Örnekleme İstasyonu	T/B			
	Min.	Maks.	Ortalama	Standart sapma
Giriş	1,32	3,90	2,12	0,72
Çıkış	1,19	5,35	1,89	0,97
Dış	1,07	3,68	1,94	0,71

Ticari pasif örnekleyciler ile karşılaştırma: Osmangazi Tüneli UOB pasif örnekleme çalışması süresince, belirlenen örnekleme periyotlarında bazı örnekleme istasyonlarına Anadolu pasif örnekleycileriyle eş zamanlı olarak ticari pasif örnekleyciler (Radiello, 3M OVM 3500) de yerleştirilmiştir. BTEK’ler için elde edilen karşılaştırma sonuçları Şekil 5.27’de yer almaktadır. Anadolu pasif örnekleycileri ile elde edilen BTEK derişim değerleri ile ticari pasif örnekleyciler kullanılarak elde edilen BTEK derişim değerleri arasındaki korelasyonların oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 5.27).



Şekil 5.27. Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışmasında elde edilen Anadolu pasif örnekleycisi-ticari pasif örnekleycisi karşılaştırma sonuçları



Şekil 5.27. (Devam) Osmangazi Tüneli pasif örnekleme çalışmasında elde edilen Anadolu pasif örnekleyicisi-ticari pasif örnekleyici karşılaştırma sonuçları

5.3.2. Eskişehir’de bir petrol istasyonu ve çevresinde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması

Pasif örnekleyiciler için doğruluk testi çalışmaları (referans metot ile eş zamanlı örnekleme çalışmaları): Anadolu pasif örnekleyicisinin, UOB seviyelerinin yüksek olduğu bir ortam olan petrol istasyonunda referans metotla uyumunu ve buna bağlı olarak da doğru sonuç verip vermediğini görmek amacıyla, petrol istasyonu içerisinde bir noktada Anadolu pasif örnekleyicileriyle eş zamanlı olarak ASTM D 3686–08 (2007a) standart örnekleme metoduna göre

aktif örnekleme çalışması yapılmıştır. Söz konusu çalışma kapsamında, petrol istasyonu içerisindeki bir noktaya toplam 6 pasif örnekleme yerleştirilmiştir. Örnekleme başlama tarihinden itibaren 2 gün sonra iki örnekleme, 4 gün sonra iki örnekleme ve 6 gün sonra da son iki örnekleme olmak üzere pasif örnekleme farklı örnekleme periyotları sonrasında toplanmıştır. Pasif örnekleme çalışması süresince (6 gün boyunca) 12 saatlik periyotlarla eş zamanlı aktif örnekleme çalışması da kesintisiz olarak sürdürülmüştür. Daha sonra, aynı tarihlerde elde edilen pasif örnekleme ve aktif örnekleme sonuçları karşılaştırılmıştır. Pasif örnekleme sonuçlarının doğruluk değeri EN 13528-2 (2000) standardında öngörüldüğü üzere % bağıl hata olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.25’de yer almaktadır. Çizelge 5.25’den de görüldüğü üzere, tüm bileşenler için % bağıl hata değerleri EN 13528-2 (2000) standardında yer alan % 30 değerinden daha düşük elde edilmiştir ve örnekleme süresinin uzamasına bağlı olarak da bağıl hata değerlerinin düştüğü görülmüştür.

Çizelge 5.25. Petrol istasyonunda eş zamanlı gerçekleştirilen pasif-aktif örnekleme çalışmaları sonucu elde edilen bağıl hata değerleri (%)

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

Petrol istasyonu ve çevresindeki atmosferik UOB derişimlerinin belirlenmesi ve noktasal dağılımlarının incelenmesi: Petrol istasyonu ve çevresindeki 38 noktada 4 gün süreyle atmosferik UOB derişimleri pasif örnekleme yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçülen UOB’lere ait tanımlayıcı istatistikler Çizelge 5.26’da yer almaktadır. Maksimum benzen ve toluen derişim değerleri sırasıyla $8,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $19,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. En yüksek derişim

değerleri, petrol istasyonu sınırları içerisindeki örnekleme noktalarından elde edilmiştir. Benzen ve toluen için elde edilen minimum derişim değerleri ise sırasıyla $0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $1,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür. Siklo hekzan ve p-etil toluen bileşikleri 38 örnekleme noktasından sadece bir tanesinde gözlenmezken (rastlanma oranları % 97), diğer UOB'ler tüm örnekleme noktalarında ölçülmüştür (rastlanma oranları % 100).

Çizelge 5.26. Petrol istasyonu ve çevresinde ölçülen UOB'ler için tanımlayıcı istatistikler ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

UOB	Geometrik Ortalama	Medyan (Ortanca)	Aritmetik Ortalama	Minimum	Maksimum
2-metil hekzan	0,05	0,03	0,08	0,0004	0,38
siklohekzan	0,30	0,53	0,61	0,00	2,43
2,4-dimetil pentan	0,11	0,12	0,15	0,01	0,72
metil siklopentan	0,07	0,08	0,11	0,01	0,52
3-metil hekzan	0,14	0,15	0,18	0,03	0,81
benzen	2,74	2,93	2,99	0,62	8,77
n-heptan	0,24	0,18	0,98	0,02	14,99
metil siklohekzan	0,06	0,06	0,06	0,02	0,26
2-metil heptan	0,05	0,01	0,30	0,01	2,32
3-metil heptan	0,10	0,08	0,17	0,01	0,76
toluen	4,46	4,94	5,24	1,67	19,01
n-oktan	0,38	0,38	0,45	0,04	1,14
etil benzen	0,49	0,50	0,58	0,23	1,98
m+p- ksilen	0,53	0,57	0,68	0,14	2,55
o-ksilen	0,39	0,38	0,45	0,13	1,50
p-etil toluen	0,25	0,26	0,39	0,00	1,62

Tüm örnekleme noktalarından elde edilen ortalama toluen/benzen oranı $1,75 \pm 0,99$ olarak bulunmuştur. Toluen/benzen oranının bilinmesi, trafik kaynaklı emisyonların örnekleme bölgesinde etkili olup olmadığının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Söz konusu oranının ≥ 2 olması, trafik kaynaklı emisyonların ortam atmosferi üzerinde etkili olduğunun bir göstergesidir. Bu çalışma kapsamında toluen/benzen oranı < 2 olarak bulunmuştur, ancak değerin 2'ye yakın olması, örnekleme noktalarının büyük bir kısmında egzoz emisyonlarının etkili olabileceğini göstermektedir. Çalışma bölgesinde hem şehirlerarası bir anayol, hem de tren yolu bulunduğundan dolayı, her iki kaynağın da elde edilen toluen/benzen oranlarında etkili olduğu düşünülmektedir.

UOB'lerin örnekleme yapılan bölgede homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Bu durum, çalışma bölgesinde UOB'ler için farklı kaynakların bulunduğunu göstermektedir ve bölgedeki UOB seviyelerini etkileyebilecek en önemli kaynaklar trafik, tren yolu ve petrol istasyonu olarak sıralandırılabilir. BTEK'ler için hazırlanan noktasal dağılım haritaları, Dolmacı ve ark. (2013) tarafından gerçekleştirilen ve Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi'nde yayınlanan çalışmada yer almaktadır.

Benzen için en yüksek derişim değerleri petrol istasyonu içerisinde elde edilmiştir. Benzen derişim değerlerinin dağılımı incelendiğinde, petrol istasyonu dışında benzen için önemli bir kaynak teşkil edebilecek başka bir nokta olmadığı görülmüştür. Bu durum ise, istasyonda araçlara yakıt dolumu sırasında oluşabilecek buharlaşmaların, yakıt almak için gelen araç emisyonlarının söz konusu bileşen için önemli bir kaynak oluşturduğunu göstermektedir. Ancak, örnekleme süresi boyunca ağırlıklı rüzgar yönünün kuzeybatı olması, rüzgarın esiş yönüne bağlı olarak istasyonun kuzey batısındaki noktalarda da yüksek benzen derişimlerinin gözlenmesine neden olmuştur.

Toluen için en yüksek derişim değerleri benzende olduğu gibi petrol istasyonu içerisinde ölçülmüştür. Petrol istasyonu haricinde, tren yolu yanında bulunan iki noktada da yüksek toluen değerleri gözlenmiştir. Gözlenen yüksek toluen seviyelerinde, bu bölgeden geçen tren emisyonlarının ve/veya örnekleme yapılan süre boyunca söz konusu bölgede toluen için kaynak oluşturabilecek buharlaşma kaynaklı başka faktörlerin etkili olduğu düşünülmektedir. Söz konusu

noktalardan uzaklaştıkça, mesafeyle orantılı olarak toluen seviyeleri de düşüş göstermiştir. Benzen haricindeki diğer BTEK bileşen seviyelerinin de toluenle aynı dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, özellikle petrol istasyonu ve çevresinde benzen ve toluen başta olmak üzere UOB'lerin önemli bir kirletici kaynağı olduğunu göstermiştir.

5.3.3. Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması

Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilen pasif örnekleme çalışması kapsamında, 20-27 Aralık 2012 tarihleri arasında atölyelerde, ofislerde, konferans ve gösteri salonlarında, koridorlarda ve ayrıca dış ortamda olmak üzere farklı noktalarda UOB pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak incelenen UOB'ler BTEK'ler olmuştur. BTEK'ler arasında toluen için elde edilen değerler diğer bileşenlere oranla çok daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. Tolueni yüksek derişim seviyesine göre sırasıyla m+p ksilen, o-ksilen, etil benzen ve benzen bileşikleri takip etmektedir. Her bir örnekleme noktası için elde edilen derişim değerleri Çizelge 5.27'de verilmiştir.

UOB'lerin en yüksek derişim değerleri, yağlı boya ve vitray çalışmalarının gerçekleştirildiği atölye ve ofislerde gözlenmiştir. Atölyeler arası karşılaştırma yapıldığında, 1. sınıf atölyesinin diğer atölyelere oranla daha düşük UOB derişimlerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, diğer atölyelerde yağlı ve sulu boya çalışmaları daha ağırlıklı gerçekleştirilirken, 1. sınıf atölyesinde daha çok kara kalem çalışmalarının gerçekleştiriliyor olmasıdır. Ofisler arası karşılaştırma yapıldığında ise, bir öğretim üyesi odası olan 1 nolu ofiste elde edilen derişim değerleri, lisansüstü öğrencilerinin çalıştığı ve özellikle yağlı boya çalışmalarının çok yoğun bir şekilde gerçekleştirildiği 2 ve 3 nolu ofislerden daha düşük seviyelerde elde edilmiştir. Özellikle vitray atölyesinde ölçülen UOB derişimlerinin (benzen hariç) diğer örnekleme noktalarına göre çok daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.27. Anadolu Üniversitesi Resim Bölümü iç ve dış ortam BTEK derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Örnekleme noktası	Benzen	Toluen	Etil benzen	m+p ksilen	o-ksilen
1. Sınıf Atölyesi	1,29	90,22	3,99	7,08	4,71
2. Sınıf Atölyesi	5,34	382,13	18,89	32,29	15,98
3. Sınıf Atölyesi	1,75	285,11	18,11	30,16	17,5
4. Sınıf Atölyesi	1,47	297,4	14,47	26,24	12,84
Vitray Atölyesi	3,98	999,33	66,06	129,49	76,14
Ofis 1	2,07	94,62	2,85	5,61	3,67
Ofis 2	3,89	155,34	4,42	7,55	3,51
Ofis 3	3,21	260,97	11,68	20,22	9,71
Konferans Salonu	1,13	56,37	1,94	3,28	2,08
Gösteri Odası	1,49	70,82	2,1	3,86	2,25
1.koridor	1,62	74,23	2,25	3,92	2,41
2.koridor	1,18	101,87	3,08	5,42	2,97
3.koridor	1,22	133,27	3,74	6,63	3,67
4.koridor	1,44	85,8	2,9	5,22	3,27
Bölümü bir alt kata bağlayan merdivenler	1,35	69,8	1,59	2,85	1,74
Bölümün bir alt katı	0,94	62,69	1,13	2,15	1,19
İç ortam ortalama	2,09	201,25	9,95	18,25	10,23
İç ortam std. sapma	1,29	235,76	16,13	31,39	18,34
Dış ortam ortalama	1,54	3,58	0,27	0,47	0,31
Dış ortam std. sapma	0,05	0,12	0,01	0,01	0,01

Vitray atölyesinde ölçülen BTEK derişimleri sırasıyla şöyledir; 3,98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (benzen), 999,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (toluen), 66,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (etil benzen), 129,49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (m+p ksilen) ve 76,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (o-ksilen). Görüldüğü üzere, toluen derişim değeri (999,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) diğer BTEK bileşenlerinden 7,5-250 kat aralığında daha yüksektir. Söz konusu yüksek farkın, bu atölyede gerçekleştirilen vitray çalışmalarında toluen içeriği çok daha fazla olan (> %50) tiner, vernik, yapıştırıcı gibi malzemelerin yoğun bir şekilde kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneklemeye çalışmaları süresince kullanılan selülozik ve sentetik tiner malzemelerinin içeriğine ulaşılammakla birlikte, gerçekleştirilen araştırmalar sonucu ticari bir sentetik tinerin genel olarak hacimce > %50 toluen, % 25 ksilen ve % 5 civarında etil benzen içerdiği belirlenmiştir. Söz konusu içeriğe benzer bir tiner kullanımı, vitray atölyesinde gözlenen yüksek derişim değerlerinin kaynağı olarak açıklanabilir. Oldukça yüksek seviyelerde gözlenen toluen derişimleri, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yayınlanan Hava Kalitesi Rehberi'nde (WHO 2000) bir hafta süreyle iş yeri ortamında toluen derişimlerine maruz kalınması durumu için belirlenmiş sınır değeri (260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ile karşılaştırıldığında, ölçülen derişimlerin % 40'ının söz konusu sınır değeri aştığı görülmüştür. Aynı dokümanda, benzen için maruz kalınan derişim değerleri ve buna bağlı olarak oluşacak ömür boyu kanser riskleri ilişkilendirilmiştir. Buna göre, 17, 1,7 ve 0,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ benzen derişimlerine maruz kalınması sonucu oluşacak ömür boyu kanser riskleri sırasıyla 1/10.000, 1/100.000 ve 1/1.000.000 olarak belirlenmiştir. Resim Bölümü'nde ölçülen iç ortam benzen derişimleri 0,89-5,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir ve örneklemeye yapılan noktaların $\approx$ % 63'ünde 1/100.000 (0,89-1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ derişim aralığı için) ve geri kalan % 37'sinde ise 1/10.000 (1,7-17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ derişim aralığı için) kanser riski söz konusudur.

Dış ortam derişim değerleri incelendiğinde ise, benzen dışındaki bileşiklerde en düşük derişim değeri dış ortam için elde edilmiştir. Benzenin birçok iç ortam örneklemeye noktasında elde edilen derişim değerleri ile dış ortam derişim değerleri birbirine oldukça yakındır (Bkz. Çizelge 5.27). Güzel Sanatlar Fakültesi'nin Anadolu Üniversitesi'ne ait büyük bir otoparkın yanında bulunması, otoparka ait araç emisyonlarının Resim Bölümü'nde ölçülen dış ortam UOB seviyeleri üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Özellikle iç ve dış ortam benzen

seviyelerinin birbirine oldukça yakın elde edilmesi ve ayrıca iç ortam benzen seviyelerinin diğer UOB'lere oranla çok daha düşük seviyelerde ölçülmesi, benzen için diğer UOB'ler kadar önemli bir iç ortam kaynağı bulunmadığını göstermektedir. Ayrıca, iç ortamların havalandırılması için pencerelerin açılmasına bağlı olarak iç ortam derişimlerinin dış ortam derişimlerinden de etkilenebileceği düşünülmektedir.

5.3.4. Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

UOB'lerin atmosferik seviyelerinin incelenmesi: Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları süresince pasif örnekleyiciler ile elde edilen ortalama UOB derişim değerleri Çizelge 5.28'de verilmiştir. Ölçülen UOB derişim değerleri $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2,3,4 trimetil pentan) ile $8,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (toluen) arasında değişmektedir. Elde edilen UOB derişim seviyelerinin yüksek olup olmadığını ve dolayısıyla kirlilik kaynağı oluşturup oluşturmadığını değerlendirebilmek amacıyla, derişim değerleri ulusal/uluslararası sınır değerler ve literatürde gerçekleştirilmiş bazı UOB ölçüm çalışmalarına ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (HKDYY 2008) insan sağlığını korumaya yönelik olarak belirlenmiş sınır değeri olan tek UOB benzendir. Benzen için bir yıllık ortalama derişim değerinin $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'den yüksek olmaması gerekmektedir. Avrupa Birliği Direktiflerinde (EU 2008) benzen için verilen sınır değeri de, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (HKDYY 2008) olduğu gibi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür. Bu çalışmada ölçülen ortalama benzen derişimi ise $3,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür ve dolayısıyla sınır değeri olan $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında yer almaktadır.

Çizelge 5.28. Saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen ortalama UOB derişim değerleri

UOB	Ortalama UOB derişimi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2 metil hekzan	0,71 $\pm$ 0,21
siklohekzan	0,98 $\pm$ 0,35
2,4 dimetil pentan	0,53 $\pm$ 0,13
metil siklopentan	0,44 $\pm$ 0,11
3 metil hekzan	0,55 $\pm$ 0,17
benzen	3,91 $\pm$ 2,14
3 metil pentan	0,48 $\pm$ 0,27
n-heptan	0,69 $\pm$ 0,14
metil siklohekzan	0,65 $\pm$ 0,17
2,3,4trimetil pentan	0,11 $\pm$ 0,05
2 metil heptan	0,80 $\pm$ 0,20
3 metil heptan	0,71 $\pm$ 0,16
toluen	8,11 $\pm$ 3,39
n-oktan	0,37 $\pm$ 0,18
etilbenzen	1,67 $\pm$ 0,85
n-nonan	1,41 $\pm$ 0,20
m+psilen	1,89 $\pm$ 0,91
o- ksilen	1,43 $\pm$ 0,70
stiren	0,45 $\pm$ 0,24
izopropil benzen	0,33 $\pm$ 0,17
n-propil benzen	0,29 $\pm$ 0,16
1,3,5 trimetil benzen	0,46 $\pm$ 0,21
o-etil toluen	0,40 $\pm$ 0,13
1,2,3 trimetil benzen	0,38 $\pm$ 0,17
m-etil toluen	0,37 $\pm$ 0,16
p-etil toluen	0,59 $\pm$ 0,14
1,2,4 trimetil benzen	0,46 $\pm$ 0,20
m-dietil benzen	0,45 $\pm$ 0,21
p-dietil benzen	0,53 $\pm$ 0,24

Ayrıca, bu çalışma kapsamında ölçülen bazı UOB'ler (BTEK) literatürde başka şehirler için elde edilmiş değerlerle karşılaştırılmıştır (Bkz. Çizelge 5.29). Eskişehir'de Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında ve Bölüm 4.1.1'de bahsedilen örnekleme noktasında ölçülen BTEK derişim değerlerinin literatürdeki çalışmalarda elde edilen derişim aralıklarında olduğu görülmüştür. Örneğin, bu çalışmada ölçülen ortalama benzen derişimi $3,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür ve başka şehirlerde ölçülen derişimler ise $1,13\text{-}48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Bu çalışmada ortalama toluen derişimi $8,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür. Literatürdeki çalışmalarda ölçülen toluen derişimleri ise $2,52\text{-}137,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında yer almaktadır. Çizelgedeki diğer UOB'ler için de benzer durum geçerlidir.

Daha önce de bahsedildiği üzere, validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği nokta, cadde üzerinde bulunan bir binanın 6. katında yer almaktadır. Ölçülen BTEK seviyelerinin birçok şehre göre daha düşük olmasının nedeni, çalışma noktasının yer seviyesinden oldukça yüksek bir konumda bulunması ve buna bağlı olarak da söz konusu noktada trafik etkisinin azalması olarak belirtilebilir. Ayrıca, örnekleme noktası tamamen yerleşim bölgesi olup, endüstriyel prosesler v.b. UOB kaynağı teşkil edebilecek aktivitelerin etkisi bulunmamaktadır. Çizelge 5.29'da yer alan Hong Kong, Delhi gibi şehirler nüfusu, araç sayısı ve bunlara bağlı olarak kirletici emisyonları çok daha yüksek şehirlerdir. Dolayısıyla, bu şehirlerde ölçülen UOB derişimleri de diğer şehirlere oranla çok daha yüksek seviyelere sahiptir. Bu çalışmada elde edilen derişim değerlerinden daha yüksek UOB seviyelerinin ölçüldüğü diğer şehirlerde (İzmir, Kocaeli v.b.) ise, yüksek UOB seviyelerinin elde edilme nedeni olarak örnekleme çalışmalarının kaynaklara çok yakın noktalarda (trafik yoğun ana arterler, endüstriyel prosesler v.b.) gerçekleştirilmiş olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.29. Çalışma kapsamında ölçülen BTEK'lerin literatürde elde edilen bazı değerlerle karşılaştırılması ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

UOB	Bu çalışma	Hong Kong, Çin (Lee ve ark. 2002) ¹	İzmir, Türkiye (Elbir ve ark. 2007) ²	Delhi, Hindistan (Hoque ve ark. 2008) ³	Pamplona, İspanya (Parra ve ark. 2009) ⁴	Dunkerque, Fransa (Roukos ve ark. 2009) ⁵	Kocaeli, Türkiye (Pekey ve Yılmaz 2011) ⁶	Ankara, Türkiye (Yurdakul ve ark. 2013) ⁷
Benzen	3,91	15,11	6,86	48	2,84	1,13	2,26	2,18
Toluen	8,11	137,15	14,45	85	13,26	2,52	35,51	7,89
Etilbenzen	1,67	11,65	2,63	7	2,15	1,08	9,72	0,85
m+p ksilen	1,89	22,45	5,19*	30	3,38	1,07	36,87	2,21
o-ksilen	1,43	10,63	4,66**	15	2,63	0,55	12,46	0,41

1: Yerleşim bölgesi (farklı nüfus ve trafik yoğunluğuna sahip), ticari ve endüstriyel bölge, arka plan özelliği taşıyan bölge olmak üzere 5 farklı bölgede gerçekleştirilmiştir.

2: Üniversite kampusu (yarı kentsel) ve trafik yoğun bir cadde yakınında bulunan ve kentsel özellik taşıyan örnekleme noktası olmak üzere 2 adet noktada gerçekleştirilmiştir.

3: Üniversite kampusu, ticari bölge, endüstriyel bölge ve hastanelerin yoğun olarak bulunduğu bölge olmak üzere 4 farklı bölgede gerçekleştirilmiştir.

4: Emisyon kaynaklarına çok yakın (işlek caddeler v.b) ve emisyon kaynaklarından uzak (park v.b.) noktalarda bulunan 40 adet örnekleme noktasında gerçekleştirilmiştir.

5: Kırsal, kentsel ve endüstriyel özellik taşıyan 52 adet örnekleme noktasında gerçekleştirilmiştir.

6: Endüstriyel bölge, yerleşim bölgesi ve otobanlarda olmak üzere 49 adet örnekleme noktasında gerçekleştirilmiştir.

7: Üniversite kampusunda (ODTÜ kampusu) gerçekleştirilmiştir.

*p-ksilen, **o-m-ksilen

UOB'lerin mevsimsel değişimleri: Saha validasyon çalışmaları esnasında pasif örnekleyiciler ile elde edilen derişim değerleri kullanılarak, UOB derişimlerinin mevsimsel değişimleri incelenmiştir. Tüm UOB'ler için elde edilen derişim değerlerinin kış aylarında yüksek olup yaz aylarına doğru azaldığı görülmüştür. Yaz aylarında karışma yüksekliğinin kış aylarına oranla daha yüksek olması, atmosferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar ve kışa oranla trafik yoğunluğunun nispeten azalması yaz aylarındaki UOB seviye düşüşlerinin nedenleri olarak açıklanabilir. UOB'ler için elde edilen ortalama aylık derişim değerleri Çizelge 5.30'da verilmiştir. Benzen ve toluen derişimlerinde gözlenen aylık değişimler ise örnek olarak Şekil 5.28'de gösterilmiştir.

Ayrıca, çalışma kapsamında örneklenen UOB'lere ait derişimlerin kış/yaz oranları belirlenmiştir (Bkz. Şekil 5.29). Şekil 5.29'dan görüldüğü üzere, UOB derişim oranlarının hepsi >1 olmasına rağmen, değerler birbirinden farklıdır. Bu sonuç da meteorolojik parametrelerin UOB derişimlerini belirleyen tek faktör olmadığını, bu bileşiklerin kaynaklarındaki mevsimsel değişimlerin de elde edilen derişimleri etkilediğini göstermektedir. 14 adet UOB için kış/yaz derişim oranları > 2 olarak elde edilmiştir. Söz konusu bileşikler için özellikle trafik emisyonlarının daha etkili kaynak teşkil ettiği söylenebilir. Kış/yaz oranları < 2 olan UOB'lerin yaz derişim değerleri diğer bileşenlere oranla daha yüksek elde edilmiştir. Bu durum, söz konusu bileşikler için yazın trafik dışında başka kaynakların da etkili olduğunu göstermektedir. UOB'lerin araç emisyonları dışındaki önemli kaynakları endüstriyel aktiviteler, buharlaşma özelliği gösteren kaynaklar (boya, matbaa işlemleri v.b.) ve evsel ısınma olarak sıralandırılabilir. Yaz mevsiminde evsel ısınma söz konusu olmadığından ve ayrıca endüstriyel aktiviteler de yaz ve kış süresince devam ettiğinden dolayı, yaz aylarında yüksek UOB seviyelerine en çok katkıyı buharlaşabilir özellikteki emisyonların sağladığı söylenebilir. Sıcaklığın artması ile birlikte buharlaşmalar da artmakta, bu durum da UOB seviyelerini etkilemektedir. Ayrıca, UOB'lerin reaktiflikleri birbirinden farklı olduğundan dolayı, fotokimyasal reaksiyonların etkisi her bir bileşik için aynı değildir. Bu durumun, UOB'lerin özellikle yaz aylarındaki seviyelerinin değişiklik göstermesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.30. Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

UOB	Mart 2011	Nisan 2011	Mayıs 2011	Haziran 2011	Temmuz 2011	Ağustos 2011	Eylül 2011	Ekim 2011	Kasım 2011	Aralık 2011	Ocak 2012
2 metil hekzan	0,81±0,16	0,65±0,15	0,57±0,11	0,48±0,10	0,40±0,15	0,51±0,17	0,69±0,16	0,75±0,15	0,89±0,20	1,00±0,22	1,01±0,25
siklohekzan	1,71±0,30	1,05±0,25	0,88±0,24	0,71±0,27	0,55±0,18	0,62±0,23	0,76±0,20	0,88±0,29	0,95±0,18	1,22±0,20	1,42±0,26
2,4 dimetil pentan	0,68±0,23	0,6±0,20	0,51±0,18	0,47±0,15	0,33±0,15	0,38±0,17	0,41±0,18	0,48±0,20	0,56±0,22	0,65±0,20	0,71±0,22
metil siklopentan	0,58±0,14	0,47±0,10	0,40±0,10	0,35±0,09	0,29±0,07	0,34±0,09	0,33±0,10	0,40±0,12	0,48±0,14	0,51±0,14	0,66±0,17
3 metil hekzan	0,74±0,16	0,63±0,14	0,54±0,15	0,46±0,15	0,31±0,17	0,35±0,18	0,40±0,17	0,47±0,16	0,58±0,18	0,67±0,19	0,85±,20
benzen	5,83±1,50	3,25±1,61	2,15±1,30	2,01±0,82	1,59±0,38	1,72±0,35	2,88±0,42	4,12±0,85	5,10±1,0	6,91±1,16	7,53±1,36
3 metil pentan	0,71±0,22	0,64±0,20	0,42±0,15	0,21±0,09	0,13±0,05	0,15±0,08	0,22±0,10	0,58±0,16	0,62±0,19	0,80±0,21	0,85±0,23
n-heptan	0,87±0,28	0,70±0,25	0,65±0,20	0,58±0,18	0,49±0,15	0,51±0,17	0,58±0,17	0,67±±0,20	0,74±0,24	0,85±0,26	0,91±±0,26

Çizelge 5.30. (Devam) Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

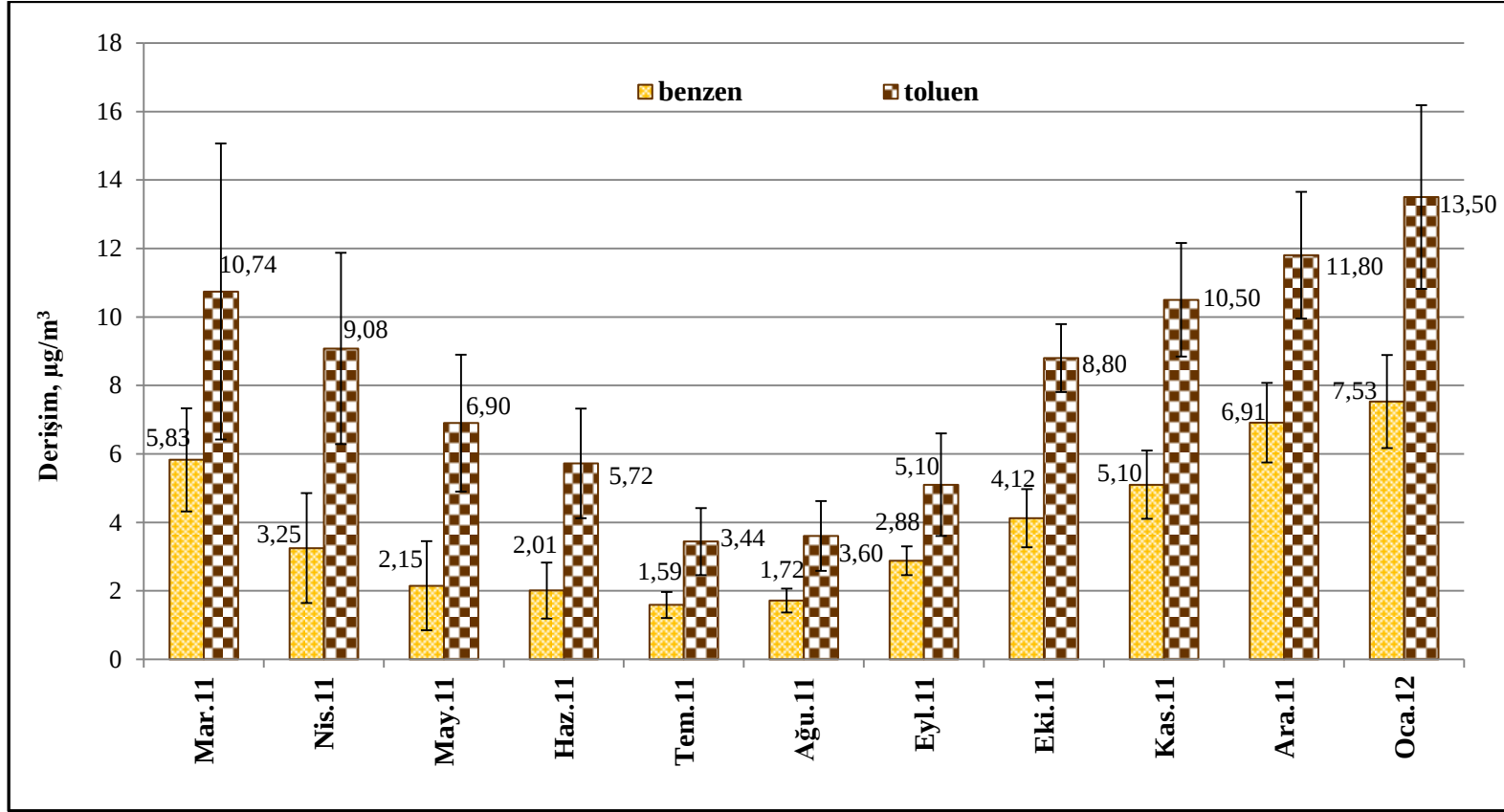
UOB	Mart 2011	Nisan 2011	Mayıs 2011	Haziran 2011	Temmuz 2011	Ağustos 2011	Eylül 2011	Ekim 2011	Kasım 2011	Aralık 2011	Ocak 2012
metil sikloheksan	0,84±0,23	0,79±0,20	0,67±0,19	0,50±0,15	0,40±0,16	0,42±0,18	0,51±0,16	0,65±0,18	0,71±0,20	0,77±0,22	0,89±0,24
2,3,4 trimetil pentan	0,15±0,05	0,10±0,03	0,08±0,04	0,07±0,03	0,06±0,01	0,06±0,03	0,07±0,02	0,09±0,03	0,12±0,04	0,20±0,06	0,21±0,04
2 metil heptan	1,05±0,20	0,94±0,18	0,87±0,15	0,69±0,14	0,51±0,13	0,55±0,15	0,62±0,16	0,75±0,18	0,80±0,20	0,93±0,20	1,10±0,22
3 metil heptan	0,89±0,18	0,80±0,15	0,74±0,16	0,60±0,13	0,48±0,11	0,51±0,14	0,58±0,16	0,64±0,19	0,75±0,20	0,83±0,18	0,95±0,20
toluen	10,74±4,32	9,08±2,80	6,90±2,00	5,72±1,60	3,44±0,98	3,60±1,02	5,10±1,50	8,80±0,99	10,50±1,66	11,80±1,85	13,50±2,68
n-oktan	0,58±0,18	0,44±0,15	0,32±0,11	0,27±0,08	0,10±0,05	0,13±0,06	0,23±0,09	0,38±0,11	0,46±0,19	0,54±0,17	0,63±0,18
etilbenzen	1,25±0,58	1,14±0,21	1,05±0,32	1,00±0,21	0,94±0,10	1,10±0,11	1,22±0,43	1,99±0,18	2,50±0,60	2,95±0,55	3,22±0,72
n-nonan	1,65±0,25	1,59±0,22	1,50±0,20	1,40±0,16	1,10±0,16	1,14±0,18	1,20±0,20	1,31±0,22	1,43±0,18	1,55±0,19	1,68±0,20

Çizelge 5.30. (Devam) Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

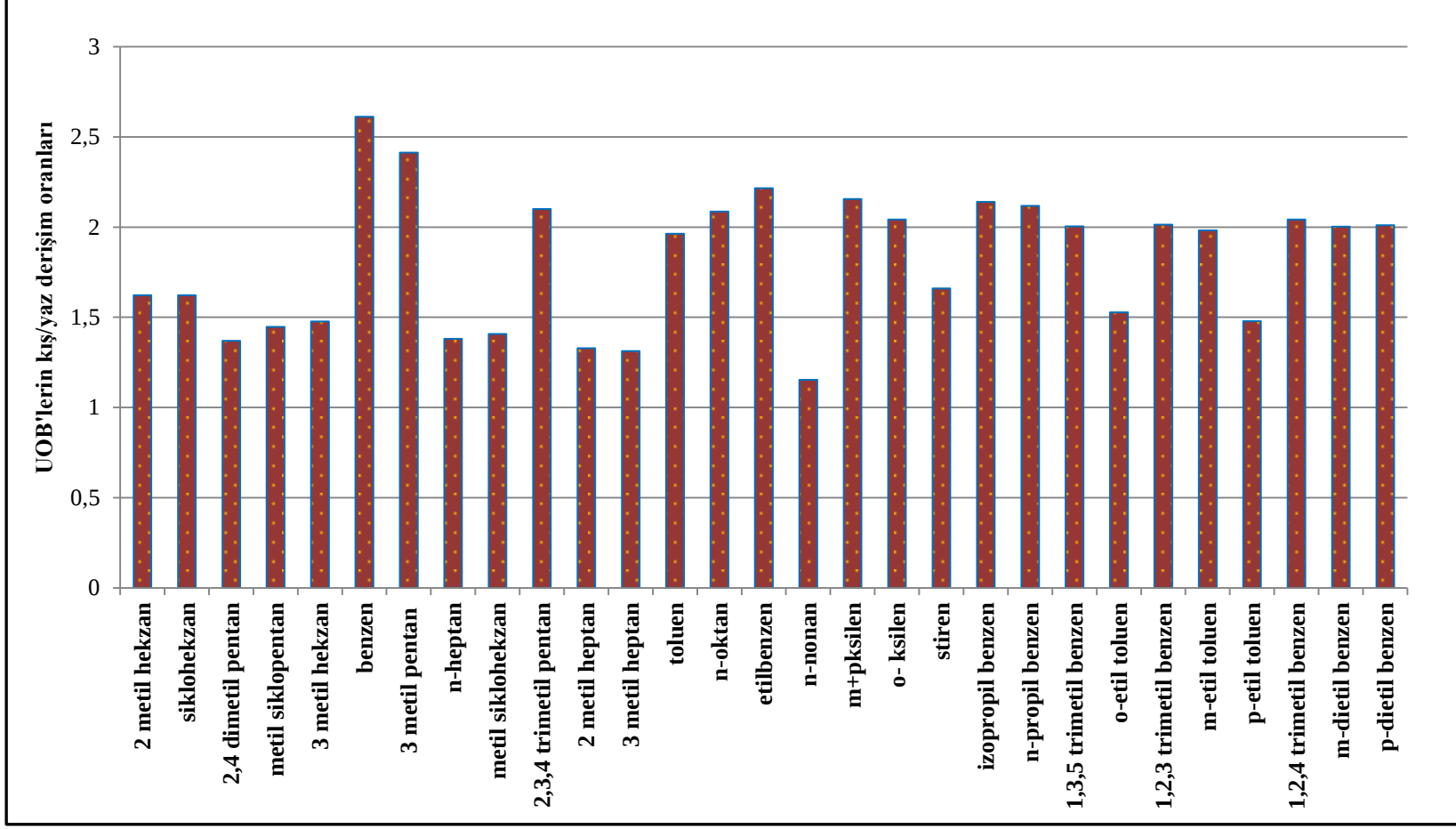
UOB	Mart 2011	Nisan 2011	Mayıs 2011	Haziran 2011	Temmuz 2011	Ağustos 2011	Eylöl 2011	Ekim 2011	Kasım 2011	Aralık 2011	Ocak 2012
m+pkşilen	1,68±0,65	1,20±0,34	1,15±0,30	1,10±0,27	0,98±0,20	1,05±0,26	1,95±0,40	2,20±0,29	2,95±0,56	3,02±0,48	3,50±0,61
o- ksilen	1,27±0,54	1,18±0,16	1,10±0,15	0,96±0,17	0,82±0,10	0,85±0,12	0,93±0,20	1,27±0,27	2,00±0,25	2,68±0,31	2,72±0,35
stiren	0,86±0,18	0,70±0,16	0,56±0,15	0,38±0,13	0,11±0,05	0,14±0,07	0,17±0,06	0,35±0,10	0,46±0,15	0,55±0,18	0,63±0,19
izopropil benzen	0,56±0,15	0,40±0,10	0,31±0,11	0,23±0,10	0,10±0,04	0,12±0,06	0,13±0,05	0,27±0,09	0,39±0,14	0,51±0,19	0,57±0,18
n-propil benzen	0,49±0,13	0,35±0,10	0,28±0,11	0,18±0,09	0,08±0,03	0,11±0,05	0,15±0,07	0,20±0,09	0,36±0,11	0,45±0,15	0,53±0,14
1,3,5 trimetil benzen	0,68±0,17	0,55±0,15	0,40±0,11	0,30±0,10	0,15±0,08	0,20±0,09	0,28±0,09	0,45±0,17	0,58±0,20	0,68±0,18	0,75±0,19
o-etil toluen	0,51±0,12	0,47±0,10	0,43±0,11	0,35±0,08	0,15±0,04	0,20±0,07	0,34±0,10	0,41±0,12	0,48±0,15	0,52±0,17	0,55±0,14
1,2,3 trimetil benzen	0,59±0,18	0,40±0,15	0,30±0,09	0,21±0,06	0,18±0,04	0,20±0,08	0,26±0,10	0,34±0,13	0,46±0,15	0,53±0,15	0,68±0,17

Çizelge 5.30. (Devam) Mart 2011-Ocak 2012 tarihleri arasında elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

UOB	Mart 2011	Nisan 2011	Mayıs 2011	Haziran 2011	Temmuz 2011	Ağustos 2011	Eylül 2011	Ekim 2011	Kasım 2011	Aralık 2011	Ocak 2012
m-etil toluen	0,50±0,18	0,42±0,15	0,30±0,10	0,22±0,08	0,16±0,04	0,19±0,06	0,23±0,09	0,39±0,13	0,43±0,15	0,55±0,17	0,64±0,17
p-etil toluen	0,71±0,15	0,60±0,13	0,52±0,12	0,45±0,09	0,40±0,07	0,42±0,10	0,50±0,13	0,61±0,15	0,69±0,18	0,75±0,20	0,80±0,18
1,2,4 trimetil benzen	0,65±0,13	0,51±0,10	0,42±0,10	0,30±0,08	0,18±0,04	0,20±0,06	0,27±0,9	0,51±0,13	0,62±0,15	0,67±0,13	0,75±0,16
m-dietil benzen	0,64±0,16	0,55±0,13	0,40±0,10	0,31±0,09	0,15±0,04	0,18±0,08	0,28±0,10	0,45±0,15	0,58±0,13	0,69±0,16	0,76±0,14
p-dietil benzen	0,76±0,15	0,64±0,12	0,44±0,10	0,27±0,08	0,18±0,03	0,20±0,06	0,43±0,09	0,58±0,12	0,68±0,14	0,75±0,13	0,85±0,17

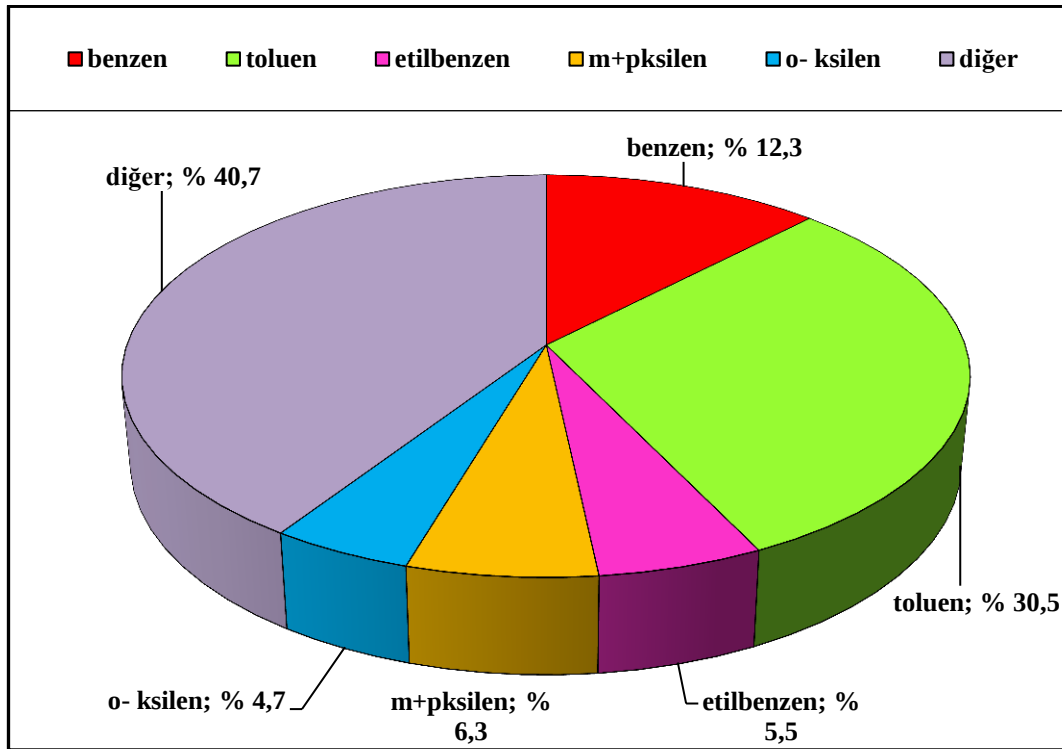


Şekil 5.28. Saha validasyon çalışmaları süresince benzen ve toluen derişimlerinde gözlenen aylık değışimler



Şekil 5.29. Atmosferik UOB'lerin kış/yaz değişim oranları

UOB'lerin atmosferdeki profilleri: Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktasından elde edilen UOB derişim değerleri kullanılarak atmosferdeki UOB profilleri belirlenmiştir (Bkz. Şekil. 5.30). UOB profilleri hesaplanırken, örneklenen UOB'lerin derişimleri toplanmış ve bu toplama her bir UOB'nin katkısı hesaplanmıştır. Bu işlem her bir örnek için ayrı ayrı yapıldıktan sonra, her UOB için ortalama değerler hesaplanarak Şekil 5.30 oluşturulmuştur.



Şekil 5.30. Saha validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği noktada ölçülen UOB'lerin atmosferik profilleri

Atmosferik UOB'lere en yüksek katkıyı yapan bileşenin tolue olduğu görülmüştür. Toluenin toplam UOB'lere katkısı $\approx$ % 31 civarındadır. Tolueni % 12,3'lik katkı ile benzen takip etmektedir. Etilbenzenin katkısı % 5,5, m+pksilenin katkısı % 6,3 ve o-ksilenin katkısı % 4,7 olarak belirlenmiştir. Diğ bütün UOB'lerin toplam katkısı % 41 civarındadır.

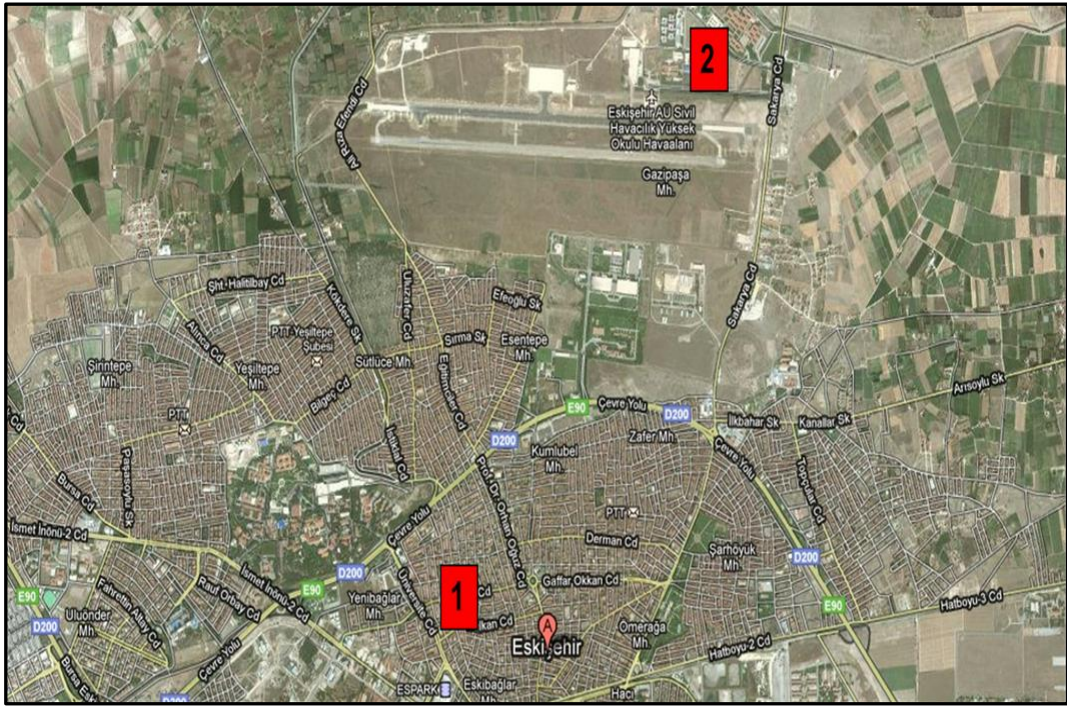
Toluen/benzen oranları: Bazı UOB derişimlerinin birbirlerine oranı, UOB'lerin atmosferdeki kaynakları hakkında bilgi verebilmektedir. Atmosferdeki UOB'ler için en çok kullanılan oran toluen/benzen (T/B) oranıdır. Toluen ve benzen farklı kaynaklardan atmosfere salınabilmektedir. Toluenin en önemli kaynakları, araç emisyonları, endüstriyel aktiviteler ve ayrıca buharlaşma özelliği gösteren kaynaklardır (Lee ve ark. 2002; Yurdakul ve ark. 2013). Benzenin en önemli atmosferik kaynağı ise araç emisyonlarıdır (Hoque ve ark. 2008; Yurdakul ve ark. 2013). Evsel ısınmadan kaynaklı emisyonların da benzen için önemli bir kaynak teşkil ettiği bilinmektedir (Elbir ve ark. 2007). Literatürde yer alan çalışmalarda T/B oranının trafiğin etkisi altındaki yerlerde 2 civarında olduğu, ancak trafik dışındaki diğer faktörlerin etkisiyle bu oranın arttığı bilinmektedir (Lee ve ark. 2002; Elbir ve ark. 2007; Hoque ve ark. 2008; Roukos ve ark. 2009; Yurdakul ve ark. 2013).

Validasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği örnekleme noktasında ölçülen benzen ve toluen değerlerinden ortalama T/B oranı hesaplanmış ve bu değer $2,22 \pm 0,50$ olarak bulunmuştur. Bu değere bakılarak, örnekleme çalışmalarının gerçekleştirildiği noktadaki UOB'ler için en etkili kaynağın trafik olduğu söylenebilir ki, söz konusu nokta cadde üzerinde bulunmaktadır. Mevsimsel T/B oranları incelendiğinde, kış mevsimine ait ortalama T/B oranı $1,91 \pm 0,18$ iken, yaz mevsiminde bu oran artarak $2,48 \pm 0,55$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, örnekleme noktasında her iki mevsimde de UOB derişimlerinin büyük ölçüde araç emisyonları tarafından belirlendiğini göstermektedir. Yaz mevsiminde T/B oranının biraz daha artması, havaların ısınmasıyla birlikte buharlaşma sonucu atmosfere salınan toluen emisyonlarının etkisine bağlanabilir.

Trafik yoğunluğu farklı noktalardaki UOB seviyelerinin karşılaştırılması:

UOB'ler temel olarak trafik kaynaklı bileşenler olduğu için, UOB derişim seviyelerinin trafik yoğunluğu farklı noktalardaki derişimlerini incelemek amacıyla pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, biri şehir merkezinde, diğeri şehir merkezinden daha uzakta bulunan iki örnekleme noktası seçilmiştir. Şekil 5.31'de, seçilen noktaların konumları

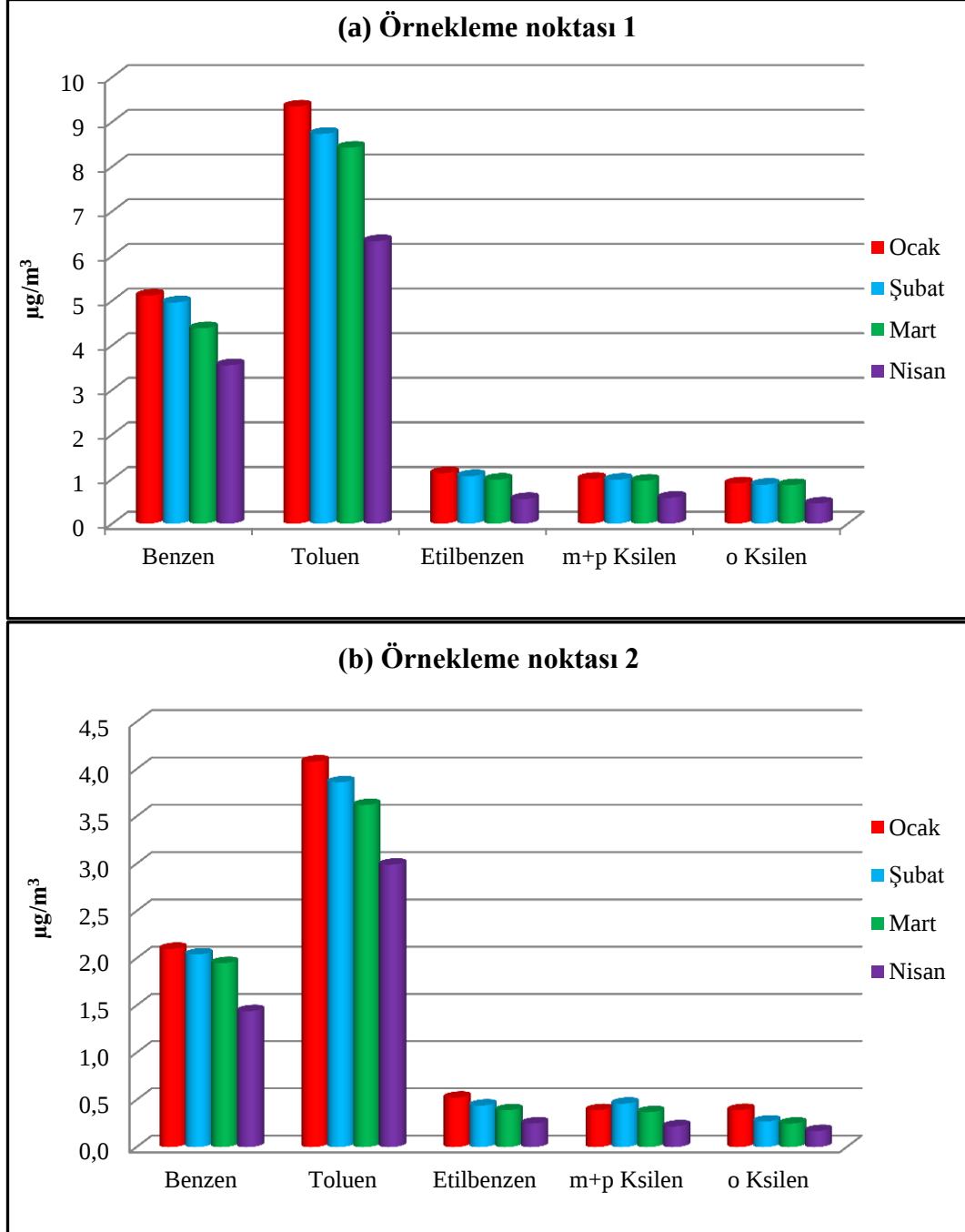
gösterilmiştir. *Örnekleme noktası 1*, şehir merkezinde bulunan ve trafik yoğunluğu ≈ 12.000 araç/gün olan bir cadde üzerinde bulunmaktadır. *Örnekleme noktası 2* ise, şehir merkezinden 8 km uzaklıkta bulunan Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda Mühendislik Fakültesi binasının arkasında yer almaktadır. Örnekleme noktasının bulunduğu yerden geçen günlük araç sayısı yaklaşık olarak 100 adet civarındadır. Görüldüğü üzere, söz konusu nokta oldukça düşük trafik yoğunluğuna sahiptir, ancak Mühendislik Fakültesi otoparkına da yakın bir konumdadır.



Şekil 5.31. (1) Şehir merkezinde yer alan örnekleme noktası (Aytaç Cad.), (2) Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu

Örnekleme çalışmaları Ocak-Nisan 2011 tarihleri arasında kesikli olarak günlük periyotlarda yapılmıştır. Her iki nokta için elde edilen aylık ortalama derişim değerleri Şekil 5.32'de verilmiştir. Çizelge 5.31'de ise, her bir UOB için iki noktaya ait ortalama oranlar yer almaktadır. Örnekleme noktası 1'de elde edilen UOB derişim değerleri, örnekleme noktası 2'de elde edilen derişim değerlerinden en az 2 kat daha yüksek elde edilmiştir. Bu durum, trafik

faktörünün söz konusu bileşenlerin atmosferik seviyeleri üzerinde önemli bir parametre olduğunu doğrulamaktadır.



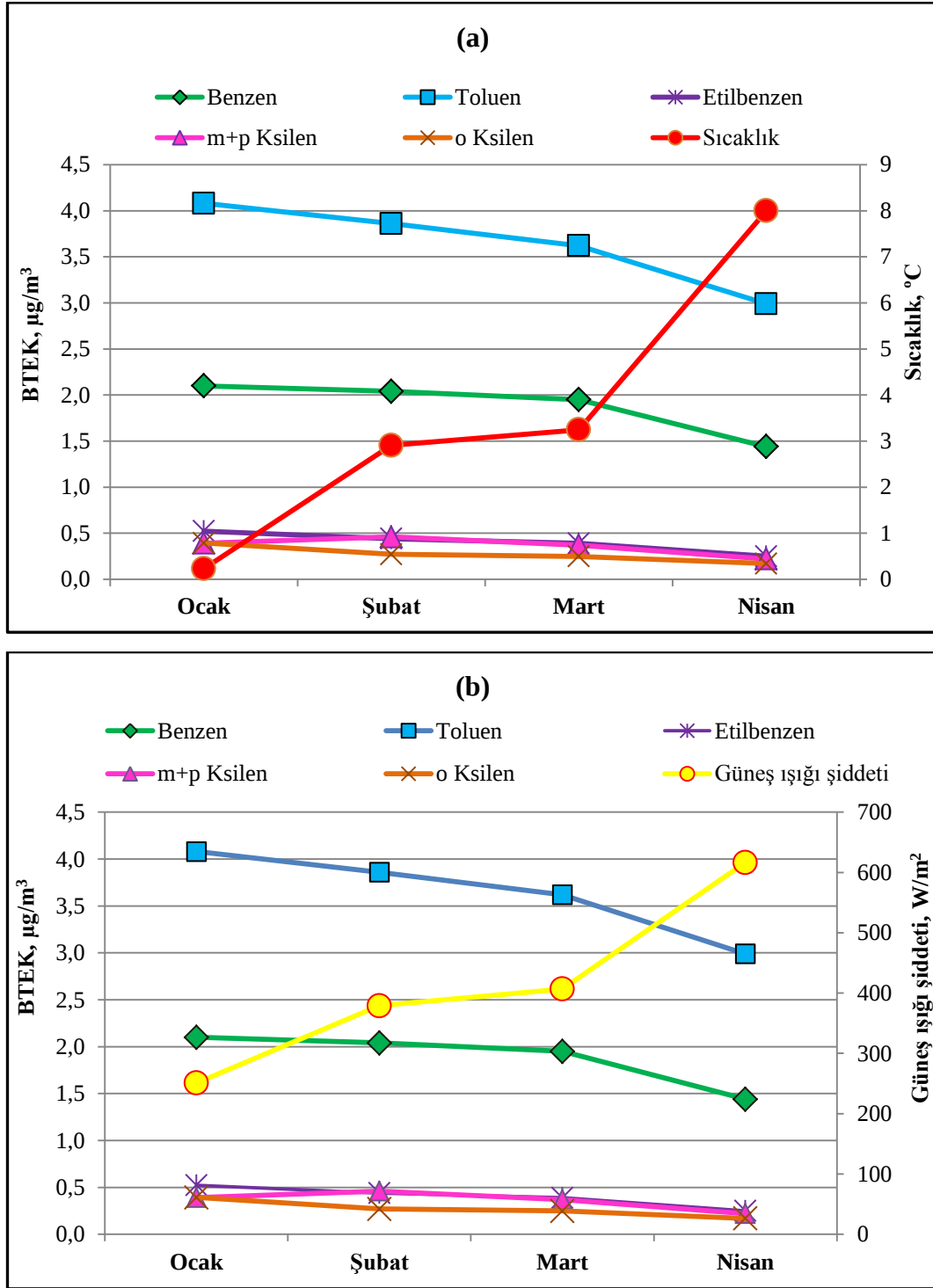
Şekil 5.32. (a) Örnekleme noktası 1 ve (b) Örnekleme noktası 2’den elde edilen aylık ortalama UOB derişim değerleri

Çizelge 5.31. BTEK’ler için örnekleme noktası 1/örnekleme noktası 2 oranları

UOB	Örnekleme noktası 1/Örnekleme noktası 2
Benzen	2,39±0,11
Toluen	2,26±0,10
Etil benzen	2,32±0,17
m+p ksilen	2,44±0,23
o ksilen	2,85±0,53

Şekil 5.32’den görüldüğü üzere, her iki örnekleme noktasında da Ocak ayından Nisan ayına doğru UOB derişimlerinde düşüş söz konusudur. Özellikle de, Mart ayından Nisan ayına geçildiğinde, UOB derişimlerinde % 20-50 arasında azalmalar gözlenmiştir. Bu durum, Nisan ayında bahar mevsiminin başlamasıyla birlikte sıcaklıkların daha da artması ve ayrıca güneş ışığı etkisinin daha çok görülmesine bağlı olarak UOB’lerin tüketildiği atmosferik fotokimyasal reaksiyonların başlamasına bağlanabilir.

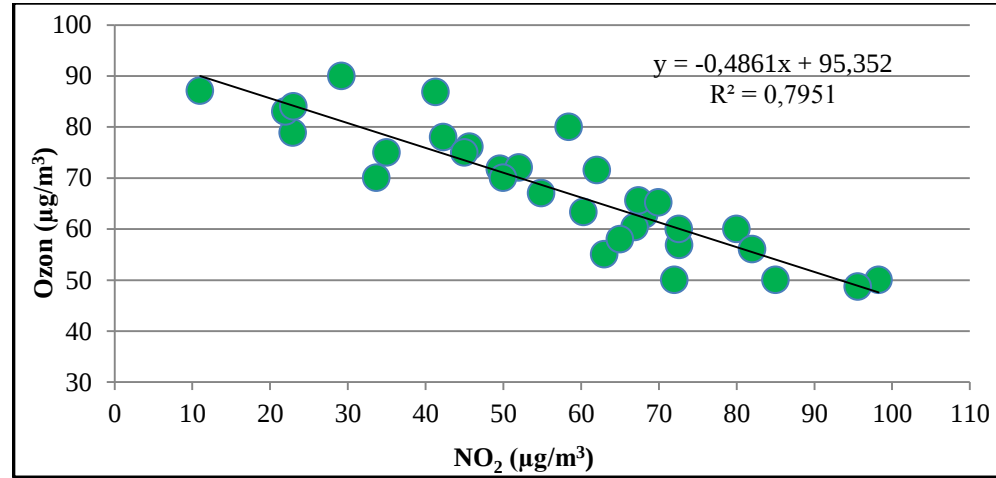
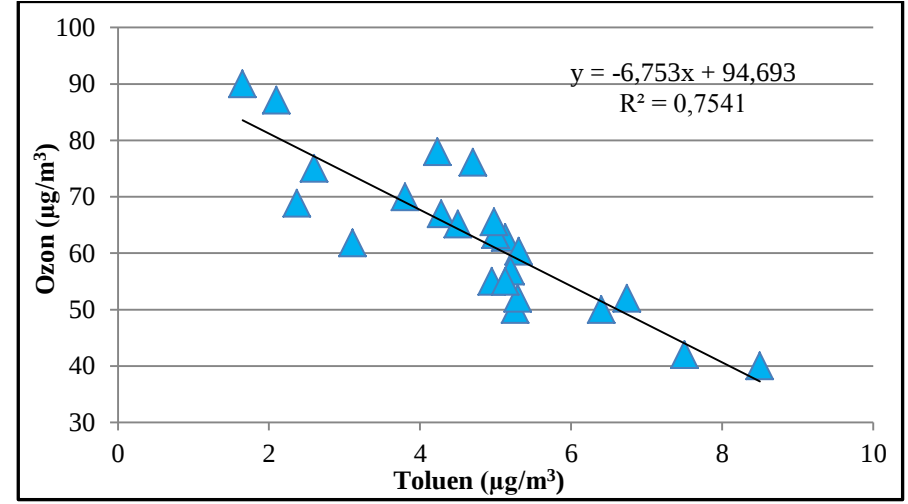
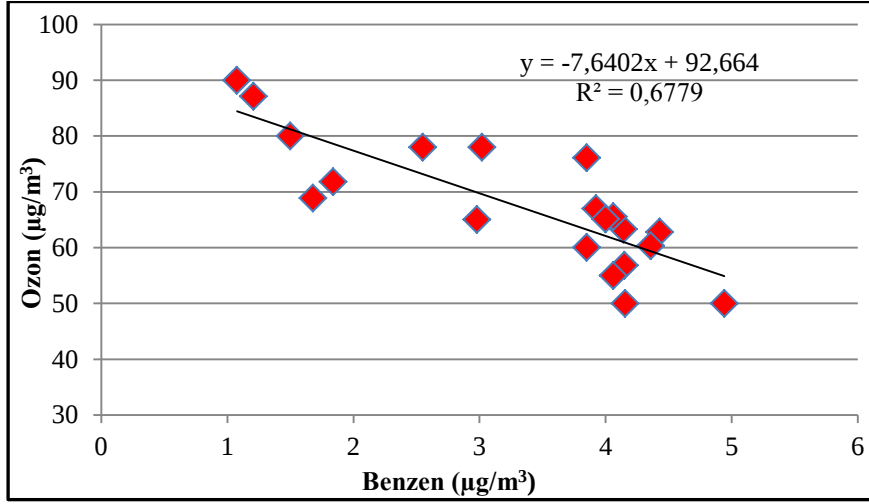
Bilindiği üzere, UOB’ler atmosferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlarda önemli rol alan ve aynı zamanda ozon oluşumunda “öncül bileşen” olarak adlandırılan bir bileşen grubudur. 2 nolu örnekleme noktası, Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü’ne ait bir meteoroloji istasyonunun yanında kurulmuştur. Söz konusu istasyondan alınan sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti verileri kullanılarak, ölçülen UOB derişimlerinin her iki parametreye bağlı değişimleri incelenmiştir (Bkz. Şekil 5.33). Görüldüğü üzere, UOB-sıcaklık ve UOB-güneş ışığı şiddeti arasında ters yönlü bir ilişki söz konusudur. Sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti değerleri arttığında, BTEK derişim değerlerinde azalma gözlenmiştir.



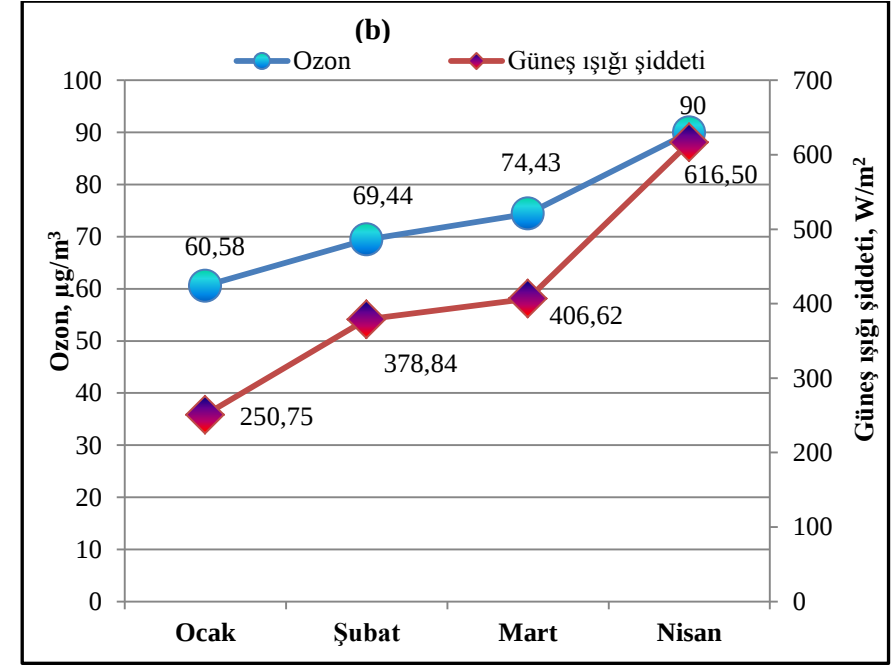
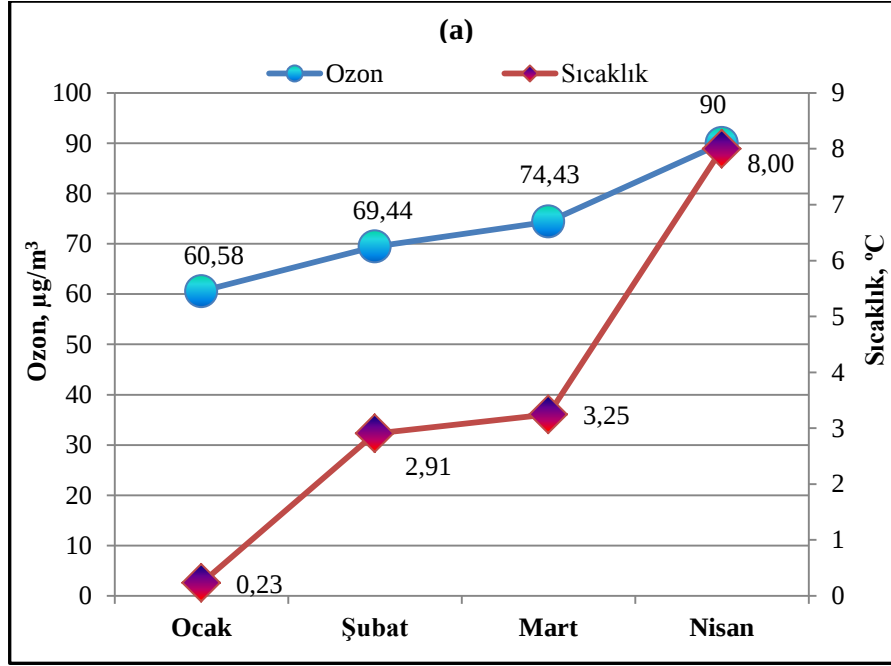
Şekil 5.33. Atmosferik BTEK derişimlerinin (a) sıcaklık ve (b) güneş ışıġı şiddetine baġlı deġişimleri

UOB, NO₂ ve ozon seviyelerinin birlikte değerlendirilmesi: Trafik yoğunluğu farklı noktalarda UOB seviyelerinin karşılaştırılması çalışmaları süresince, bazı örnekleme periyotlarında UOB'lerle birlikte eş zamanlı olarak NO₂ ve ozon pasif örnekleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Ozon, NO_x ve UOB'lerin güneş ışığı varlığında gerçekleştirdikleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ikincil bir bileşendir. Dolayısıyla, daha önce de bahsedildiği üzere söz konusu bileşikler “ozon öncül bileşikler” olarak adlandırılır. Şekil 5.34’de benzen, toluen ve NO₂’nin ozon ile ilişkisini gösteren korelasyon grafikleri yer almaktadır. Görüldüğü üzere, UOB’ler ve ozon arasında ters yönlü bir ilişki söz konusudur. NO₂ ve ozon arasındaki ilişki de UOB’ler ile benzerdir. Ozon derişimleri azalırken benzen, toluen ve NO₂ derişimleri artmış, ozon derişimleri arttığında ise öncül bileşenlerin derişimleri azalmıştır. Ozon fotokimyasal bir bileşen olduğundan dolayı, yüksek ozon derişimleri yüksek güneş ışığı şiddeti ve sıcaklık değerleri ile ilişkilidir. Ozon derişimlerinin artmasıyla orantılı olarak da ozon öncül bileşenlerin (NO_x ve UOB) derişimleri düşüş göstermektedir.

Ozon derişimlerinin sıcaklık ve güneş ışığı şiddetine bağlı olarak değişimini gösteren grafikler Şekil 5.35’de verilmiştir. Söz konusu çalışmalar daha önce de bahsedildiği üzere Ocak-Nisan 2011 ayları arasında gerçekleştirilmiştir. Aylar bazında sıcaklık ve güneş ışığı şiddeti değerlerinde artış olmuş, bu durum ozon derişimlerindeki artışa da yansımıştır. Özellikle Mart ayından Nisan ayına geçişte hem sıcaklık, hem de güneş ışığı şiddetinde keskin artışlar gerçekleşmiş, bu da ozon derişiminin daha fazla artmasına neden olmuştur.



Şekil 5.34. Benzen, toluen ve NO₂ ile ozon arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 5.35. Ozon derişiminin (a) sıcaklık ve (b) güneş ışığı şiddetine bağlı değişimi

6. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Pasif örnekleyiciler basit, kolay taşınabilir ve ucuz olmaları, elektrik gücüne ihtiyaç duyulmaksızın eş zamanlı olarak birden fazla noktada örnekleme imkanı sağlamaları v.b. özelliklerinden dolayı hava kalitesi ölçüm çalışmalarında diğer yöntemlere göre daha fazla kolaylık ve avantaj sağlamaktadır. Ülkemizde ulusal ölçüm ağı kapsamında UOB'lerin ölçümü söz konusu değildir. Yükseköğretim kurumlarındaki araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen UOB ölçümlerinde ise genel olarak yurt dışından temin edilerek satın alınan ticari pasif örnekleyiciler kullanılmaktadır. Söz konusu pasif örnekleyicilerin maliyetleri oldukça yüksektir (> 50 TL/adet) ve çoğunda analiz fiyatı dahil edilmemiştir. Bu durum da çok sayıda noktada örnekleme yapma imkanını kısıtlı hale getirmektedir. Söz konusu eksiklik ve kısıtlamaları ortadan kaldıracı bir amaçla bu tez çalışması kapsamında atmosferik UOB'lerin örneklenmesine yönelik pasif örnekleyici geliştirilmesi, geliştirilen örnekleyicinin validasyonunun gerçekleştirilmesi ve örnekleme çalışmalarında kullanılabilirliğinin test edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında öncelikle, laboratuarda mevcut olan ve daha önce NO_2 , ozon gibi inorganik bileşenlerin örneklenmesi amacıyla geliştirilen bazı pasif örnekleyiciler tutma ortamı ve diğer bazı kısımları, analiz yöntemi v.b. açılardan yeniden modifiye edilmiş ve validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en uygun pasif örnekleyici modifikasyonuna karar verilmiş ve söz konusu örnekleyici için kapsamlı validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Validasyon çalışmaları süresince, pasif örnekleyicilerin performanslarını test etmek üzere gerekli prosedürleri belirlemek üzere hazırlanan Avrupa Standartlarında (EN 13528–1 2000; EN 13528–2 2000) yer alan parametreler dikkate alınmıştır. Ele alınan parametreler; kör değerler, dedeksiyon limiti, tekrarlanabilirlik, doğruluk, örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresinin belirlenmesi, geri kazanım, maksimum örnekleme süresinin belirlenmesi, ticari pasif örnekleyiciler ile karşılaştırma, örnekleme hızının belirlenmesi, meteorolojik parametreler ile örnekleme hızları arasındaki ilişkinin incelenmesi şeklinde sıralandırılabilir.

Validasyon çalışmaları, *saha (gerçek ortam) koşullarında* ve *laboratuvar ortamında kontrollü koşullarda (deney odası)* olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Saha validasyon çalışmaları kapsamında ele alınan parametrelerin ilgili standartları sağladığı görülmüştür ve bu açıdan hedeflenen sonuçlara ulaşılmıştır (Bkz. Bölüm 5.1.2). Pasif örnekleyici performansı literatürde kullanılan bazı pasif örnekleyici performanslarıyla karşılaştırıldığında sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Begerow ve ark. (1999) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 3M OVM 3500 ve ORSA 5 pasif örnekleyicilerine yönelik 4 haftalık örnekleme periyodu için elde edilen dedeksiyon limit değerleri sırasıyla 0,1-0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 0,2-0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasındadır. Radiello pasif örnekleyicisi için BTEK bileşenlerine yönelik elde edilen 8 saatlik dedeksiyon limit değerleri 0,15-0,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir (Roukos ve ark. 2011). Bu çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyici için 24 saatlik dedeksiyon limit değerleri ise 0,01-0,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında elde edilmiştir. Uchiyama ve ark. (1999) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan UOB pasif örnekleyicisi için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri varyans katsayısı (CV) olarak % 4,2–14 arasında bulunmuştur. Bu çalışmada geliştirilen pasif örnekleyici için elde edilen tekrarlanabilirlik değerleri ise % 5,3–13,4 (CV olarak) arasında değişmektedir. Ayrıca, bu çalışmada ele alınan pasif örnekleyici için referans metot ile oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir ve elde edilen sonuçlar ticari pasif örnekleyicilere (3M OVM 3500, Radiello gibi) ait sonuçlar ile karşılaştırılabilir durumdadır. Mukarjee ve ark. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 3M OVM 3500 ile gerçekleştirilen BTEK ölçümlerine yönelik referans metot ile karşılaştırma sonucu elde edilen R^2 değerleri 0,96 (benzen), 0,57 (toluen), 0,92 (etil benzen), 0,95 (m+p-ksilen) ve 0,97 (o-ksilen) olarak bulunmuştur. Radiello UOB pasif örnekleyicisi için teknik dökümanında benzen, toluen ve ksilenler için R^2 değerleri sırasıyla 0,91, 0,95 ve 0,92 olarak verilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen Anadolu pasif örnekleyicisi ile BTEK'lere yönelik elde edilen R^2 değerleri ise 0,94 (benzen), 0,94 (toluen), 0,90 (etil benzen), 0,91 (m+p ksilen) ve 0,92 (o-ksilen)'dir.

Laboratuvar ortamında kontrollü koşullarda (deney odası) gerçekleştirilen validasyon çalışmaları kapsamında sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti parametrelerinin örnekleyici performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Söz konusu

parametrelerin pasif örnekleyici örnekleme hızı üzerindeki ayrı ayrı ve birlikte etkilerini belirlemek amacıyla deney tasarımı yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, tüm bileşenler için her bir parametrenin örnekleme hızları üzerindeki tekli etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p<0,05$). İkili veya üçlü etkiler ise bileşene göre değişiklik göstermiştir. Sıcaklık ve güneş ışığı şiddetinin etkisi negatif yönde, bağıl nemin ise pozitif yönde bulunmuştur. Bu sonuç, saha validasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir (sıcaklık ve bağıl nem için).

Anadolu pasif örnekleyicisi için validasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, söz konusu örnekleyicinin kullanılabilirliğini test etmek üzere farklı ortamlarda örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Örnekleme çalışmalarından biri Bilecik-İstanbul arasındaki karayolu üzerinde yer alan bir tünelde gerçekleştirilmiş ve böylece temel kaynağı trafik olan UOB'lerin, trafik yoğunluğu yüksek ve buna bağlı olarak da yüksek seviyelerin gözlemlendiği bir ortam olan tünelde kullanılması sağlanmıştır. Tünelin bazı noktalarında ticari pasif örnekleyicilerle eş zamanlı olarak gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları sonucunda oldukça yüksek korelasyon sonuçları elde edilmiştir (R^2 değerleri: benzen için 0,91, toluen için 0,81, etil benzen için 0,89, m+p ksilen için 0,80 ve o ksilen için 0,87).

Diğer bir örnekleme çalışması, Eskişehir'de bulunan bir petrol istasyonu ve çevresinde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu petrol istasyonu ve çevresinde UOB'lerin derişim değerleri belirlenmiştir. Benzen ve toluen için maksimum derişim değerleri (benzen: $8,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve toluen: $19,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) petrol istasyonu içerisinde ölçülmüştür. Bölgedeki UOB seviyelerini etkileyebilecek en önemli kaynaklar; trafik, petrol istasyonu, tren yolu ve ayrıca buharlaşabilir özellikteki kaynaklar (özellikle toluen için) olarak belirtilebilir. Petrol istasyonu içerisindeki bir noktada pasif örnekleyiciler ve referans metot ile gerçekleştirilen eş zamanlı örnekleme çalışmaları sonrasında, pasif örnekleme yöntemi ile elde edilen sonuçların referans metot sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Tüm bileşenler için % bağıl hata değerleri EN 13528-2 (2000) standardında yer alan % 30 değerinden daha düşük elde edilmiştir.

Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Resim Bölümü'nde gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlar, özellikle yağlı boya ve vitray çalışmalarının başta toluen olmak üzere birçok UOB için özellikle iç ortamlarda önemli bir kaynak teşkil ettiğini göstermiştir. En yüksek iç ortam UOB derişimleri söz konusu çalışmaların gerçekleştirildiği vitray atölyesinde ölçülmüştür (benzen hariç). Bu noktadan elde edilen toluen derişimi $999,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, benzen derişimi $3,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$, etil benzen derişimi $66,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, m+p ksilen derişimi $129,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve o-ksilen derişimi $76,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur.

Yaklaşık 1 yıl süren saha validasyon çalışmaları süresince elde edilen UOB derişim değerleri kullanarak, söz konusu bileşenlerin mevsimsel değişimleri, oranları, atmosferik profilleri v.b. değerlendirmeler yapılmıştır. Kent atmosferinde en çok görülen bileşenler toluen ve benzen olarak belirlenmiştir. Çalışma süresince elde edilen ortalama toluen/benzen oranı (T/B) $2,22 \pm 0,50$ olarak bulunmuştur. Tüm UOB derişim değerlerinin kış aylarında yüksek olup yaz aylarına doğru azaldığı görülmüştür. Atmosferik UOB'lere en yüksek katkıyı yapan bileşen toluen olarak belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen pasif örnekleyicinin analiz hariç ve dahil maliyetleri sırasıyla 25 TL/adet ve 140 TL/adet olarak belirlenmiştir. Pasif örnekleyicinin kendi laboratuvarımızda hazırlanarak, ikincil analizlerin de yine kendi laboratuvarımızda yapılması ve ayrıca örnekleyicinin gerekli temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilir olması ticari pasif örnekleyicilere nazaran daha düşük bir maliyet sağlamakta, bu da çalışmanın önemini artırmaktadır. Örnekleyicinin ucuz, kolay uygulanabilir olması ve ülke içinde temin edilebilir durumda olması nedeniyle, ülkemizde UOB örnekleme çalışmalarının daha da yaygınlaşmasında önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Söz konusu pasif örnekleyicinin tarafımızca geliştirilmesi ve analiz metodunun oturtulması, gerekli validasyon çalışmalarının yapılarak kullanılabilirliğinin test edilmiş olması çalışmanın amacına ulaşması açısından önemlidir. Geliştirilen UOB pasif örnekleyicisi için gerçekleştirilen validasyon çalışmalarının hedeflenen sonuçlara ulaşması sonrasında, söz konusu örnekleyicinin tescillenmesine karar verilmiş ve Türk Patent Enstitüsü'nden Faydalı Model tescili alınmıştır. Daha sonra da örnekleyiciye tarafımızca "Anadolu pasif örnekleyicisi" ismi verilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen validasyon ve örnekleme çalışmalarına ilave olarak, ileriki dönemlerde yapılması planlanan/öngörülen diğer çalışmalar aşağıda belirtilmiştir:

➤ Bu çalışma, atmosferin simüle edildiği kontrollü koşullarda (deney odası) gerçekleştirilen validasyon çalışmaları açısından başlangıç özelliği taşıyan bir çalışma olmuştur. Laboratuvar validasyon çalışmaları az sayıda parametre (sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti) ve her bir parametre için iki seviye (düşük ve yüksek) belirlenerek gerçekleştirilmiştir. İleriki dönemlerde validasyon çalışmalarının kapsamının genişletilmesi planlanmaktadır. Bunun için, çalışmada incelenen sıcaklık, bağıl nem ve güneş ışığı şiddeti parametrelerine ilave olarak rüzgar hızı, örnekleme süresi, UOB derişimi gibi farklı parametreler de eklenerek çalışılacak parametre sayısı artırılacaktır. Ayrıca, her bir parametre için belirlenecek seviye sayısı da artırılarak (düşük, orta ve yüksek) uygulanacak deney tasarımı yöntemi genişletilecektir. Böylelikle, pasif örnekleyiciler için laboratuvar validasyon çalışmalarının daha detaylı bir şekilde gerçekleştirilmesi sağlanacaktır.

➤ Deney odasında gerçekleştirilecek validasyon çalışmalarının UOB'ler dışındaki başka bileşenler (inorganikler v.b.) için de yapılarak genişletilmesi planlanmaktadır.

➤ UOB'lerin tek bir noktada (validasyon noktası) elde edilen derişim değerleri kullanılarak mevsimsel değişimleri incelenmiştir, ancak noktasal dağılımları incelenmemiştir. UOB'lerin atmosferdeki temel kaynağının trafik olması nedeniyle, bu tez çalışması kapsamında trafik yoğunluğu farklı iki nokta seçilerek bu noktalardaki UOB derişim değerleri karşılaştırılmak suretiyle değerlendirilmiştir. Eskişehir geneli için UOB'lerin noktasal dağılımlarını incelemek amacıyla, şehrin farklı bölgelerinde bulunan en az 30 noktaya pasif örnekleyiciler yerleştirilerek çok noktalı bir pasif örnekleme kampanyası yapılması planlanmaktadır.

➤ UOB'lerin noktasal olarak dağılımlarının incelenmesine yönelik gerçekleştirilecek çok noktalı pasif örnekleme çalışmalarının sadece Eskişehir için değil, başka şehirler için de yapılabileceği öngörülmektedir.

➤ Tez çalışması kapsamında geliştirilen pasif örnekleyici, çalışma süresince iç ortam, dış ortam, iş yeri ortamı gibi farklı ortamlarda gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında kullanılmıştır, ancak bu örnekleyici ile kişisel örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmemiştir. Dolayısıyla, ileriki dönemlerde söz konusu pasif örnekleyicinin kişisel örnekleyici olarak kullanıldığı UOB maruziyet çalışmalarının da gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adgate, J.L., Eberly, E.L., Stroebel, C., Pellizzari, D.E. ve Sexton, K. (2004), “Personal, Indoor, and Outdoor VOC Exposures in a Probability Sample of Children”, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, **14**, 4-13.
- Ad-Hoc Working Group on Ozone Directive and Reduction Strategy Development (1999), *Ozone Position Paper*, European Communities.
- Altug, H., Ozden, O. ve Dogeroglu, T. (2007), “Evaluation of NO_x Pollution in Eskisehir Urban Area (Turkey)”, *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology*, Kos, Greece, Vol.A, pp. 22-29.
- ASTM (American Society for Testing Materials) (2007a), “ASTM D 3686-08 *Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method)*”, Annual Books of ASTM Standards.
- ASTM (American Society for Testing Materials) (2007b), “ASTM D 3687-07 *Standard Practice for Analysis of Organic Compound Vapors Collected by the Activated Charcoal Tube Adsorption Method*”, Annual Books of ASTM Standards.
- Baek, S.O., Kim, Y.S. ve Perry, R. (1997), “Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas-indoor/outdoor relationships”, *Atmos. Environ.*, **31**, 529–544.
- Ballach, J., Greuter, B., Schultz, E. ve Jaeschke, W. (1999), “Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions”, *Sci. Total Environ.*, **243/244**, 203-217.
- Bardana, E.J. ve Montanaro, A. (1996), *Indoor Air Pollution And Health*, Oregon Health Sciences University, Portland, Oregon, USA.
- Bates, M., Gonzalez-Flesca, N., Cocheo, V. ve Sokhi, R. (1997), “Ambient Volatile Organic Compound Monitoring by Diffusive Sampling. Compatibility of High Uptake Rate Samplers with Thermal Desorption”, *Analyst*, **122**, 1481-1484.

- Batterman, S., Metts, T., Kalliokoski, P. ve Barnett, E. (2002), “Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility”, *J. Environ. Monit.*, **4**, 361–370.
- Begerow, J., Jermann, E., Keles, T. ve Dunemann, L. (1999), “Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 399–403.
- Bertoni, G., Canepari, S., Rotatori, M., Fratarcangeli, R. ve Liberti, A. (1990), “Evaluation tests and applications of a double-layer tube-type passive sampler”, *J. Chromatogr.*, **522**, 285-294.
- Bertoni, G., Tappa, R. ve Allegrini, I. (2001), “The Internal Consistency of the 'Analyst' DiffusiveSampler - A Long-Term Field Test”, *Chromatographia*, **54**, 653-657.
- Broderick, B.M. ve Marnane, I.S. (2002), “A comparison of the C2-C9 hydrocarbon compositions of vehicle fuels and urban air in Dublin Ireland”, *Atmos. Environ.*, **36**, 975-986.
- Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., Gennaro, G. ve Rienzo, M. (2005), “Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements”, *Atmos. Environ.*, **39**, 1347–1355.
- Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A.F.L., Kontozova-Deutsch, V., Bencs, L., Naveau, I., Roekens, E. ve Grieken, R.V. (2009), “Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic”, *Atmos. Environ.*, **43**, 311–318.
- Buffoni, A. (2002), “Ozone and nitrogen dioxide measurements in the framework of the National Integrated Programme for the Control of Forest Ecosystems (CONECOFOR)”, *J. Limnol.*, **61 (suppl 1)**, 69–76.
- Bush, T., Smith, S., Stevenson, K. ve Moorcroft, S. (2001), “Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology in the UK”, *Atmos. Environ.*, **35**, 289–296.
- Calfapietra, C., Mugnozza, G.S., Karnosky, D.F., Loreto, F. ve Sharkey, T.D. (2008), “Isoprene emission rates under elevated CO₂ and O₃ in two field-

- grown aspen clones differing in their sensitivity to O₃”, *New Phytol.*, **179**(1), 55–61.
- Campos-Candel, A., Llobat-Estellés, M. ve Mauri-Aucejo, A.R. (2007), “Desorption of BTEX from activated charcoal using accelerated solvent extraction: evaluation of occupational exposures”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**(4), 1517-1523.
- Can, E. (2013), *Resim Bölümü İç Ortam Hava Kalitesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
- Cape, J.N., Fowler, D. ve Davison, A. (2003), “Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs”, *Environ. Int.*, **29**, 201– 211.
- Chung, C.W., Morandi, M., Stock, T.H. ve Afshar, M. (1999), “Evaluation of a Passive Sampler for Volatile Organic Compounds at ppb Concentrations, Varying Temperatures, and Humidities with 24-h Exposures. 1. Description and Characterization of Exposure Chamber System”, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3661-3665.
- Civan, M.Y., Yurdakul, S. ve Tuncel, G. (2012), “Improvement of uptake rate equations depending on meteorological conditions for 25 volatile organic compounds”, *Talanta*, **99**, 720-729.
- De Santis, F., Allegrini, I., Fazio, M.C. ve Pasella, D.P.R. (1997), “Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air”, *Anal. Chim. Acta*, **346**, 127–134.
- De Santis, F., Fino, A., Menichelli, S., Vazzana, C. ve Allegrini, I. (2004), “Monitoring the air quality around an oil refinery through the use of diffusive sampling”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 782–788.
- Delgado-Saborit, J.M., Aquilina, N.J., Meddings, C., Baker, S. ve Harrison, R.M. (2011), “Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations”, *Sci.Total Environ.*, **409**, 478–488.

- Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B. ve Van Langenhove, H. (2007), “Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices”, *J. Chromatogr. A*, **1153**, 130–144.
- Dolmacı, E. (2012), *Petrol İstasyonu ve Çevresindeki Atmosferik Uçucu Organik Bileşik Derişimlerinin Belirlenmesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
- Dolmacı, E., Özden, Ö., Döğeroğlu, T. ve Gaga, E.O. (2013), “Eskişehir’de Bir Petrol İstasyonu Çevresindeki Dış Ortam Uçucu Organik Bileşik (UOB) Derişimlerinin Belirlenmesi”, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, **2**, 36–44.
- Döğeroğlu, T., Altuğ, H. ve van Doorn, W. (2010), *Eskişehir İli Temiz Hava Planı (2011 - 2014)*, “Eskişehir ve İskenderun’da Temiz Hava için Elele” başlıklı Matra Projesi, No: 9s0635.01.
- D’Souza, J.C., Jia, C., Mukherjee, B. ve Batterman, S. (2009), “Ethnicity, housing and personal factors as determinants of VOC exposures”, *Atmos. Environ.*, **43**, 2884-2892.
- Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A. ve Odabasi, M. (2007), “Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey”, *Environ. Monit. Assess.*, **133**, 149–160.
- EN 13528-1 (2000), “Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods. Part 1: general requirements”.
- EN 13528-2 (2000), “Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods. Part 2: specific requirements and test methods”.
- Esteve-Turillas, F.A., Pastor, A. ve Guardia, M. (2007), “Assessing air quality inside vehicles and at filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semipermeable devices”, *Anal. Chim. Acta*, **593**, 108-116.

- EU (European Union) (2008), “Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe”, The European Parliament and The Council of the European Union. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32008L0050:EN:NOT>
- Fernández-Villarrenaga, V., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., Fernandez-Fernandez, E. ve Tomas, X. (2004), “C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air”, *Sci. Total Environ.*, **334–335**, 167–176.
- Finlayson-Pitts, B.J. ve Pitts Jr., J.N. (1993), “Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications”, *Air & Waste*, **43:8**, 1091-1100.
- Geng, F., Tie, X., Xu, J., Zhou, G., Peng, L., Gao, W., Tang, X. ve Zhao, C. (2008), “Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China”, *Atmos. Environ.*, **42**, 6873–6883.
- Gonzalez-Flesca, N. ve Frezier, A. (2005), “A new laboratory test chamber for the determination of diffusive sampler uptake rates”, *Atmos. Environ.*, **39**, 4049–4056.
- Gorecki, T. ve Namiesnik, J. (2002), “Passive Sampling”, *Trend. Anal. Chem.*, **21(4)**, 276-291.
- Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M. ve Cao, J.J. (2003), “Source Characterization of BTEX in Indoor Microenvironments in Hong Kong”, *Atmos. Environ.*, **37**, 73-82.
- Heinsohn, R.J. ve Kabel, R.L. (1999), *Sources and control of air pollution*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Hewitt, C.N. ve Jackson, A.V. (2003), *Handbook of Atmospheric Science-Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd., UK.
- Hinwood, A.L., Berko, H.N., Farrar, D., Galbally, I.E. ve Weeks, I.A. (2006), “Volatile organic compounds in selected micro-environments”, *Chemosphere*, **63**, 421–429.

- Hinwood, A.L., Rodriguez, C., Runnion, T., Farrar, D., Murray, F., Horton, A., Glass, D., Sheppard, V., Edwards, J.W., Denison, L., Whitworth, T., Eiser, C., Bulsara, M., Gillett, R.W., Powell, J., Lawson, S., Weeks, I. ve Galbally, I. (2007), “Risk Factors for Increased BTEX in Four Australian Cities”, *Chemosphere*, **66**, 533-541.
- HKDYY (Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği) (6 Haziran 2008), Sayı: 26898.
<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIlski=0&sourceXmlSearch=Hava+Kalitesi+De%u011ferlendirme+ve+Y%u00f6netimi+Y%u00f6netmeli%u011fi>.
- Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V. ve Balachandran, S. (2008), “Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India”, *Sci. Total Environ.*, **392**, 30-40.
- Hoshi, J., Amano, S., Sasaki, Y. ve Korenaga, T. (2008), “Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo”, *Atmos. Environ.*, **42**, 2383–2393.
- HSDB (2010), *Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, USA*.
- http-1: <http://www.epa.gov/oaqps001/gooduphigh/bad.html>, USEPA, Son revize tarihi: 21.07.2011.
- http-2:<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-non-methane-volatile-organic-compounds-emissions-eea-member-countries-3>, “Sector share of non-methane volatile organic compounds emissions - 2010 (EEA member countries)”, EEA, Son revize tarihi: 20.12.2012.
- http-3:<http://www.epa.gov/iris/subst/0276.htm>, USEPA, Entegre Risk Bilgi Sistemi, Son revize tarihi: 19.01.2000.
- http-4:http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene/health_tol.html, Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Son revize tarihi: 05.12.2008.
- http-5: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/ethylben.html>, (USEPA), Technology Transfer Network Air Toxic Web Site, Son revize tarihi: 06.11.2007.

- http-6: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/xylenes.html>, (USEPA), Technology Transfer Network Air Toxic Web Site, Son revize tarihi: 06.11.2007.
- http-7: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/styrene.html#ref12>, (USEPA), Technology Transfer Network Air Toxic Web Site, Son revize tarihi: 06.11.2007.
- http-8: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/passive-sampling.html>, Sigma-Aldrich Co. LLC., 11.02.2013.
- http-9: http://www.agilent.co.nz/labs/features/2011_101_bio.html, 11.02.2013.
- http-10: http://www.chromacademy.com/resolver-november2010_Understanding_GCMS_part_1.asp, LC/GC's Chromacademy, 11.02.2013.
- http-11: http://www.eskisehir.gov.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=131&Itemid=276, Son Güncelleme tarihi: 29 Ocak 2013.
- ISO/IEC 17025 (2005), "International Standard-General requirements for the competence of testing and calibration laboratories", 2. Basım, 28 sayfa, İsviçre.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), Applied Chemistry Division Commission on Atmospheric Chemistry (1993), "The Use of Diffusive Samplers for Monitoring of Ambient Air", Position Paper on Their Environmental Potential and the Need for Further Research (Technical Report), *Pure & Appl. Chem.*, **65(8)**, 1859-1874.
- Kesselmeier, J. ve Staudt, M. (1999), "Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology", *J. Atmos. Chem.*, **33**, 23-88.
- Khoder, M.I. (2007), "Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo", *Atmos. Environ.*, **41**, 554-566.
- Koga, M., Hanada, Y., Zhu, J. ve Nagafuchi, O. (2001), "Determination of ppt levels of atmospheric volatile organic compounds in Yakushima, a remote south-west island of Japan", *Microchem. J.*, **68(2-3)**, 257-264.

- Koppmann, R. (2007), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd., UK.
- Kot-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. ve Namiesnik, J. (2007), “Advances in passive sampling in environmental studies”, *Anal. Chim. Acta*, **602**, 141–163.
- Kourtidis, K.A., Ziomas, I.C., Rappenglueck, B., Proyou, A. ve Balis, D. (1999), “Evaporative traffic hydrocarbon emissions, traffic CO and speciated HC traffic emissions from the city of Athens”, *Atmos. Environ.*, **33**, 3831–3842.
- Krol, S., Zabiegała, B. ve Namiesnik, J. (2010), “Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation”, *Trend. Anal. Chem.*, **29(9)**, 1101-1112.
- Kumar, A. ve Viden, I. (2007), “Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air”, *Environ. Monit. Assess.*, **131**, 301–321.
- Kume, K., Ohura, T., Amagai, T. ve Fusaya, M. (2008), “Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan”, *Environ. Pollut.*, **153 (3)**, 649-657.
- Kuntasal, O.O., Karman, D., Wang, D., Tuncel, S.G. ve Tuncel, G. (2005), "Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis", *J. Chromatogr. A*, **1099**, 43-54.
- Leach, J., Blanch, A. ve Bianchi, A.C. (1999), “Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant”, *Atmos. Environ.*, **33**, 4309-4325.
- Lee, S.C., Chiu, M.Y., Ho, K.F., Zou, S.C. ve Wang, X. (2002), “Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong”, *Chemosphere*, **48**, 375–382.

- Lerner, J.E.C., Sanchez, E.Y., Sambeth, J.E. ve Porta, A.A. (2012), “Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina”, *Atmos. Environ.*, **55**, 440-447.
- Lewis, R.G., Mulik, J.D., Coutant, R.W., Wooten, G.W. ve McMillin, C.R. (1985), “Thermally Desorbable Passive sampling Device for Volatile Organic Chemicals in Ambient Air”, *Anal. Chem.*, **57**, 214-219.
- Lin, C., Becker, S., Timmis, R. ve Jones, K.C. (2011), “A new flow-through directional passive air sampler: design, performance and laboratory testing for monitoring ambient nitrogen dioxide”, *Atmospheric Pollution Research*, **2**, 1-8.
- Lincoln, R., Boxshall, G. ve Clark, P. (1998), *VOC, in A Dictionary of Ecology, Evolution and Systematics* (2. ed.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, p. 314.
- Ling, Z.H., Guo, H., Cheng, H.R. ve Yu, Y.F. (2011), “Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China”, *Environ. Pollut.*, **159**, 2310-2319.
- Liu, C., Xu, Z., Du, Y. ve Guo, H. (2000), “Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China”, *Atmos. Environ.*, **34**, 4459-4466.
- Ly-Verdu, S., Esteve-Turrillas, F.A., Pastor, A. ve de la Guardia, M. (2010), “Determination of volatile organic compounds in contaminated air using semipermeable membrane devices”, *Talanta*, **80**, 2041–2048.
- Martin, N.A., Marlow, D.J., Henderson, M.H., Goody, B.A. ve Quincey, P.G. (2003), “Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin–Elmer-type pumped and diffusive samplers”, *Atmos. Environ.*, **37**, 871–879.
- Martin, N.A., Duckworth, P., Henderson, M.H., Swann, N.R.W., Granshaw, S.T., Lipscombe, R.P. ve Goody, B.A. (2005), “Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X”, *Atmos. Environ.*, **39**, 1069–1077.

- Martin, N.A., Leming, E.J., Henderson, M.H., Lipscombe, R.P., Black, J.K. ve Jarvis, S.D. (2010), “Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility”, *Atmos. Environ.*, **44**, 3378-3385.
- Mason, J.B., Fujita, E.M., Campbell, D.E. ve Zielinska, B. (2011), “Evaluation of Passive Samplers for Assessment of Community Exposure to Toxic Air Contaminants and Related Pollutants”, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2243–2249.
- Muezzinoglu, A., Odabasi, M. ve Onat, L. (2001), “Volatile Organic Compounds in The Air of Izmir, Turkey”, *Atmos. Environ.*, **35**, 753-760.
- Mukerjee, S., Smith, L.A., Norris, G.A., Morandi, M.T., Gonzales, M., Noble, C.A., Neas, L.M. ve Özkaynak, A.H. (2004), “Field Method Comparison between Passive Air Samplers and Continuous Monitors for VOCs and NO₂ in El Paso, Texas”, *Air & Waste Manage. Assoc.*, **54**, 307-319.
- Murena, F. (2007), “Air quality nearby road traffic tunnel portals: BTEX monitoring”, *J. Environ. Sci.*, **19(5)**, 578-83.
- Namiesnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. ve Wasik, A. (2005), “Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 279-301.
- Oury, B., Lhuillier, F., Protois, J.C. ve Moréle, Y. (2006), “Behavior of the GABIE, 3M 3500, Perkin Elmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs”, *J. Occup. Environ. Hyg.*, **3**, 547–557.
- Özden, Ö. (2005), *Hava Kalitesinin Monitorlanmasında Pasif Örnekleyicilerin Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özden, Ö., Döğeroğlu, T. ve Kara, S. (2008), “Assessment of ambient air quality in Eskişehir, Turkey”, *Environ. Int.*, **34 (5)**, 678–687.
- Palmes, E.D. ve Gunnison, A.F. (1973), “Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **34**, 78-81.

- Parra, M.A., Elustondo, D., Bermejo, R. ve Santamaría, J.M. (2009), “Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain”, *Sci. Total Environ.*, **407**, 999-1009.
- Partyka, M., Zabiegala, B., Namiesnik, J. ve Przyjazny, A. (2007), “Application of Passive Samplers in Monitoring of Organic Constituents of Air”, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **37**, 51–78.
- Pekey, H. ve Arslanbaş, D. (2008), “The relationship between indoor, outdoor and personal VOC concentrations in homes, offices and schools in the metropolitan region of Kocaeli, Turkey”, *Water Air Soil Pollut.*, **191**, 113-129.
- 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”, *Microchem. J.*, **97**, 213–219.
- Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S. ve Galloo, J.C. (2005a), “Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time”, *Talanta*, **65**, 1233–1240.
- Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S. ve Galloo, J.C. (2005b), “Performances of the Radiellos diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates”, *Atmos. Environ.*, **39**, 2535–2544.
- Pinto, D.M., Blande, J.D., Souza, S.R., Nerg, A.M. ve Holopainen, J.K. (2010), “Plant Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ozone (O₃) Polluted Atmospheres: The Ecological Effects”, *J. Chem. Ecol.*, **36**, 22–34.
- Plaisance, H., Leonardis, T. ve Gerboles, M. (2008), “Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler”, *Atmos. Environ.*, **42**, 2555–2568.
- Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X. ve Elles, S. (2007), “C₂–C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics”, *Atmos. Environ.*, **41**, 6018–6032.

- Ras, M.R., Borrull, F. ve Marce, R.M. (2009), “Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples”, *Trend. Anal. Chem.*, **28(3)**, 347-361.
- Ras, M.R., Marcé, R.M. ve Borrull, F. (2010), “Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry”, *Environ. Monit. Assess.*, **161**, 389–402.
- Rodríguez-Navas, C., Forteza, R. ve Cerdà, V. (2012), “Use of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation”, *Chemosphere*, **89(11)**, 1426-1436.
- Rose, V.E. ve Perkins, J.L., (1982), “Passive Dosimetry - State of the Art Review”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **43**, 605-621.
- Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N. ve Plaisance, H. (2009), “VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations”, *Environ. Pollut.*, **157**, 3001–3009.
- Roukos, J., Locoge, N., Sacco, P. ve Plaisance, H. (2011), “Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event”, *Atmos. Environ.*, **45**, 755-763.
- Saalwaechter, A.T., McCammon, C.S., Roper, C.P. ve Carlberg, K.S. (1977), “Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **38:9**, 476-486.
- Schneider, P., Gebefügi, I., Richter, K., Wölke, G., Schnelle, J., Wichmann, H.E., Heinrich, J. ve INGA Study Group (2001), “Indoor and outdoor BTX levels in German cities”, *Sci. Total Environ.*, **267**, 41-51.
- Scott, R.P.W. (2003), *Gas Chromatography Detectors*, Book 4, Chrom-Ed Book Series, <http://www.library4science.com/>.
- Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N. (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics-From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., USA.

- Sexton, K., Mongin, S.J., Adgate, J.L., Pratt, G.C., Ramachandran, G., Stock, T.H. ve Morandi, M.T. (2007), “Estimating Volatile Organic Compound Concentrations in Selected Microenvironments Using Time-Activity and Personal Exposure Data”, *J. Toxicol. Environ. Health A*, **70**, 465-476.
- Skoog, D.A. ve Leary, J.J. (1992), *Principles of Instrumental Analysis*, Fourth Edition, Saunders College Publishing, USA.
- Sofuoglu, S.C., Aslan, G., Inal, F. ve Sofuoglu, A. (2011), “An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools”, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **214**, 36–46.
- Son, B., Breyse, P. ve Yang, W. (2003), “Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea”, *Environ. Int.*, **29**, 79– 85.
- Srivastava, A., Sengupta, B. ve Dutta, S.A. (2005), “Source apportionment of ambient VOCs in Delhi city”, *Sci. Total Environ.*, **343**, 207–220.
- Strandberg, B., Sunesson, A.L., Olsson, K., Levin, J.O., Ljungqvist, G., Sundgren, M., Sällsten, G. ve Barregard, L. (2005), “Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air”, *Atmos. Environ.*, **39 (22)**, 4101-4110.
- Thammakhet, C., Muneesawang, V., Thavarungku, P. ve Kanatharana, P. (2006), “Cost effective passive sampling device for volatile organic compounds monitoring”, *Atmos. Environ.*, **40**, 4589–4596.
- Tolnai, B., Hlavay, J., Moller, D., Prumke, H.-J., Becker, H. ve Dostler, M. (2000), “Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons”, *Microchem. J.*, **67**, 163–169.
- Tovalin-Ahumada, H. ve Whitehead, L. (2007), “Personal exposures to volatile organic compounds among outdoor and indoor workers in two Mexican cities”, *Sci. Total Environ.*, **376(1-3)**, 60-71.
- Uchiyama, S., Asai, M. ve Hasegawa, S. (1999), “A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air”, *Atmos. Environ.*, **33(12)**, 1913-1920.

- Vainiotalo, S., Vaananen, V. ve Vaaranrinta, R. (2008), “Measurement of 16 volatile organic compounds in restaurant air contaminated with environmental tobacco smoke”, *Environ. Res.*, **108**, 280–288.
- Vardoulakis, S., Solazzo, E. ve Lumbreras, J. (2011), “Intra-urban and street scale variability of BTEX, NO₂ and O₃ in Birmingham, UK: Implications for exposure assessment”, *Atmos. Environ.*, **45**, 5069-5078.
- Volden, J., Thomassen, Y., Greibrokk, T., Thorud, S. ve Molander, P. (2005), “Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography”, *Anal. Chim. Acta*, **530**, 263–271.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Van Huffel, K. ve Van Langenhove, H. (2011a), “Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly”, *Atmos. Environ.*, **45(32)**, 5828-5836.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Van Huffel, K. ve Van Langenhove, H. (2011b), “Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions”, *Atmos. Environ.*, **45(32)**, 5872-5879.
- Woolfenden, E. (2010), “Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air, Part 1: Sorbent-based air monitoring options”, *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2674–2684.
- World Health Organization (WHO) (2000), “*Air Quality Guidelines for Europe*”, Second Edition, Copenhagen, WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- Wu, C.H., Feng, C.T., Lo, Y.S., Lin, T.Y. ve Lo, J.G. (2004), “Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS”, *Chemosphere*, **56 (1)**, 71-80.
- Wu, X.M., Fan, Z.T., Zhu, X., Jung, K.H., Ohman-Strickland, P., Weisel, C.P. ve Liou, P.J. (2012), “Exposures to volatile organic compounds (VOCs) and associated health risks of socio-economically disadvantaged population in a “hot spot” in Camden, New Jersey”, *Atmos. Environ.*, **57**, 72-79.

- Yamada, E., Hosokawa, Y., Furuya, Y., Matsushita, K. ve Fuse, Y. (2004), “Simple Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Atmosphere Using Passive Samplers”, *Anal. Sci.*, **20**, 107-112.
- Yamamoto, N., Okayasu, H., Murayama, S., Mori, S., Hunahashi, K. ve Suzuki, K. (2000), “Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system”, *Atmos. Environ.*, **34**, 4441-4446.
- Yurdakul, S., Civan, M. ve Tuncel, G. (2013), “Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability”, *Atmos. Res.*, **120-121**, 298-311.
- Zhao, L., Wang, X.M., He, Q., Wang, H., Sheng, G.Y., Chan, L.Y., Fu, J.M. ve Blake, D.R. (2004), “Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM10, and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China”, *Atmos. Environ.*, **38**, 6177-6184.
- Zhou, J., You, Y., Bai, Z., Hu, Y., Zhang, J. ve Zhang, N. (2011), “Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China”, *Sci. Total Environ.*, **409**, 452-459.