KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOCAELİ ŞEHİR MERKEZİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK (UOB) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ ve RİSK DEĞERLENDİRMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Emrecan ÇÖKELEK

Ana Bilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOCAELİ ŞEHİR MERKEZİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK (UOB) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ ve RİSK DEĞERLENDİRMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Emrecan ÇÖKELEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Ekim 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 20 Kasım 2008

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
(.....)

Üye
Doç. Dr. Aykan KARADEMİR
(.....)

Üye
Yrd. Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN
(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Dünya geneline bakıldığı zaman, gelişmiş ülkelerin tarihlerinde en çok kullanılan toplu taşıma araçları, trenler olmuştur. Avrupa'nın birçok ülkesinde, en ücra köylere bile tren rayları ulaşmaktadır. Bu ülkeler sanayileşmede ipi göğüslemiş ve sanayi devrimleri yapmışlardır. Elbette günümüzde en çok kullanılan ulaşım araçları trenler değil otomobillerdir. Çok gelişmiş bu ülkeler otomobil sanayilerinin de öncüleridir. Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler ise bu dev ülkelerin üretim merkezleridir. Bilindiği üzere ülkemizde de dünya çapında ün yapmış 3 büyük otomobil firmasının fabrikaları bulunmaktadır.

Otomobillerin insan hayatına faydaları tartışılamaz. Birçok işimizi diğer toplu taşıma araçlarına oranla daha hızlı yapmamıza olanak sağlarlar. Eğlence, iş, seyahat, alışveriş yaşantımızın değişilmez parçası olmuşlardır. Fakat her gün kullandığımız bu araçların ekolojik çevreye olan olumsuz etkileri de, insan yaşamına katkıları kadar çoktur. Soluduğumuz hava bu noktada en büyük etkilenen ortamdır. Bu çalışmanın amacı günümüzde, hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olarak kullandığımız otomobillerin, canlı ve cansız çevreye etki eden ve çoğu kez göz ile görünmeyen kötü yanlarını vurgulamaktır.

Bu çalışmam boyunca, benden sabrını ve özverisini esirgemeyen, bana yol göstericilik yapan, çok değerli hocam Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Bölüm Başkan Yardımcısı, Sn. Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU'na, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca hep yanımda olan ve bundan sonrada yanımda olacağına inandığım dostum M. Kemal KORUCU'ya ve asistan arkadaşım Seda ASLAN'a teşekkür ederim. Son olarak, bu günlere gelmemi sağlayan, mutlu ve huzurlu bir yaşam sürebilmem için bir çok fedakarlığa katlanıp, her türlü destekleri ile etrafımı saran sevgili annem Şenay ÇÖKELEK'e, sevgili babam İbrahim ÇÖKELEK'e, sevgili ablalalarım Rahşan ve Rezzan ÇÖKELEK'e sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Emrecan ÇÖKELEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ iv
SEMBOLLER ve KISALTMALAR v
ÖZET vi
İNGİLİZCE ÖZET vii

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER 4
2.1. Hava Kirliliği ve Motorlu Taşıtlar 4
2.2. Motorlu Araçlarda Kirlilik Kaynakları 6
2.3. Uçucu Organik Bileşikler 7
2.3.1. Benzen, toluen, etil benzen ve ksilen 9
2.3.1.1. Benzen 11
2.3.1.2. Toluen 11
2.2.1.3. Etil benzen 13
2.3.1.4. Ksilen 15

BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOD 17
3.1. GC/FID 17
3.1.1. Gaz kromatografisi (GC) 17
3.1.2. Alev iyonizasyon detektörü (FID) 19
3.2. Termal Desorbır (TD) 21
3.3. Adsorben Tüpler 21
3.4. Ortam Havası Aktif Örnekleme Pompası 22
3.5. Deneysel Çalışma 24
3.6. Risk 29
3.6.1. Risk değerlendirmesi 30
3.6.2. Risk hesaplamaları 31

BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME 34

KAYNAKLAR 43
ÖZGEÇMİŞ 45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Araçladan salınan emisyonların kaynakları 7
Şekil 2.2. Benzindeki BTEX oranı 9
Şekil 2.3. Benzinde, BTEX'in diğer bileşenlere oranı 10
Şekil 3.1. TD-GC/FID-7890A Hewlett Peckard 18
Şekil 3.2. GC'nin basit şekli ve fırın kısmı 19
Şekil 3.3. FID'in çalışma prensibi 20
Şekil 3.4. Örnekleme tüpü kesiti 22
Şekil 3.5. Tenax TA numune tüpleri 23
Şekil 3.6. Airlite pompa 23
Şekil 3.7. Anıt park kavşağı (1 nolu nokta) 24
Şekil 3.8. Karakol (2 nolu nokta) 25
Şekil 3.9. Cumhuriyet parkı (3 nolu nokta) 25
Şekil 3.10. Merkez Bankası (4 nolu nokta) 26
Şekil 3.11. Üçyol (5 nolu nokta) 26
Şekil 3.12. İzmit haritası 27
Şekil 3.13. Risk değerlendirmesi 30
Şekil 4.1 Kanserojen bileşikler için risk dağılığımları 39
Şekil 4.2 Kanserojen olmayan bileşikler için risk dağılımları 40
Şekil 4.3 Toplam kanserojen risk dağılım grafiği 41
Şekil 4.4 Toplam kanserojen olmayan risk dağılım grafiği 41

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Motorlu taşıtlardan salınan maddeler 6
Tablo 3.1. Dedektör tipleri ve ölçüm aralıklar..... 19
Tablo 3.2. Thermal desorber için ayarlanan çalışma programı..... 28
Tablo 3.3. GC için geliştirilen fırın ve detektör programına ait metot detayları 29
Tablo 3.4. Çalışmada, bulunan ve hesaplanan kimyasal bileşikler..... 33
Tablo 3.5. Standart parametreler.....33
Tablo 4.1. "1" nolu nokta ölçüm sonuçları 34
Tablo 4.2. "2" nolu nokta ölçüm sonuçları 34
Tablo 4.3. "3" nolu nokta ölçüm sonuçları 35
Tablo 4.4. "4" nolu nokta ölçüm sonuçları 35
Tablo 4.5. "5" nolu nokta ölçüm sonuçları)..... 36
Tablo 4.6. Tüm ölçüm noktalarındaki ortalama değerler..... 36
Tablo 4.7. Tüm noktalardaki alım değerleri..... 37
Tablo 4.8. Kanserojen risk 37
Tablo 4.9. Kanserojenik olmayan risk 38

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

AT	: Averaj maruziyet süresi.
BTEX	: Benzene, Toluene, Ethyl benzene, Xylene
BW	: Vücut ağırlığı (kg)
C	: Konsantrasyon (mg/m^3)
CR	: Kontak oranı (m^3/saat)
ED	: Maruziyet süresi (yıl)
EF	: Maruziyet frekansı (gün/yıl)
EFD	: EF x ED
FID	: Flame ionization detector (Alev Iyonizasyon Detektörü)
GC	: Gas chromotography (Gaz Koromatografisi)
HI	: Tehlike indeksi
I	: Alım (mg/kg x gün)
NOEL	: No observed effect level
PF	: Potansiyel faktör
RfD	: Referans değer
TD	: Thermal desorber
USEPA	: Environmental protection agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
UF	: Belirsizlik faktörü
UOB	: Uçucu organik bileşik
VOC	: Volatile organic compound

KOCAELİ ŞEHİR MERKEZİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK (UOB) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ ve RİSK DEĞERLENDİRMESİ

Emrecan ÇÖKELEK

Anahtar Kelimeler: Hava Kirliliği, Uçucu Organik Bileşikler (UOB), Aktif Örnekleme, GC-FID, Termal Desorber, Risk Değerlendirmesi, @RİSK Programı

Özet: Bu çalışmada, Kocaeli şehir merkezinde (İzmit) trafikten kaynaklanan uçucu organik bileşik (UOB) seviyeleri belirlenmiştir. Bu amaçla şehir merkezinde trafiğin en yoğun olduğu beş farklı kavşak noktası belirlenmiş ve ortam havasından aktif örnekleme yapılmıştır. Örnekleme ve analiz için USEPA Metodu TO-17 takip edilmiştir. Örnekler, aktif karbon içeren Tenax tüplerinde tutulduktan sonra termal desorber üniteli GC-FID kullanılarak laboratuarda analiz edilmiştir. Daha sonra, sonuçlar kullanılarak ölçüm noktalarında çalışan polis memurları için VOC kaynaklı risk değerlendirmesi yapılmıştır. Risk değerlendirmesi kanserojen ve kanserojen olmayan bileşikler için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Son olarak, risk hesaplamasında kullanılan parametrelerin belli bir dağılım sonucu oluşturacağı risk dağılımları da @RİSK 5.0 programı kullanılarak gerçekleştirilen simülasyonlar sonucu belirlenmiştir.

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUND (VOC) LEVELS IN THE CENTER OF KOCAELI AND RISK ASSESSMENT

Emrecan ÇÖKELEK

Key Words: Air Pollution, Volatile Organic Compounds (VOCs), Active Sampling, GC-FID, Thermal Desorber, Risk Assessment, @RISK Software.

Abstract: In this study, volatile organic compound (VOC) levels were measured in the city center of Kocaeli (İzmit). For this purpose, five different intersections having heavy traffic were determined and active sampling were carried out in the ambient air of the study area. Samples were collected and analyzed according to the USEPA Method TO-17. After sampes were collected in Tenax tubes having active carbon, they were analyzed in the laboratory using a system including a Thermal Desorber interfaced to a GC-FID. Then, the measurements were used in order to assess the risks of VOCs for police officiers working in the study area. Risk assessment were performed for both carcinogen and non-carcinogen compounds. In addition, the @RISK 5.0 software was applied to simulate the distribution of risk based on the distribution of parameters used in the risk calculations.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği sorunları, günümüzde dünya geleceğini tehdit eden en büyük tehlikelerden biri olarak görülmektedir. 1800'lerin sonlarında başlayan sanayileşme ve 1900'lerin ortalarında yapılan sanayi devrimleri, dünyanın bu günkü durumuna gelmesine sebep olmuştur. Artık teknolojik gelişim ile nüfus artışı adeta yarış haline girmiş ve tabii ki bunun sonucunda enerji kaynakları hızla tükenmeye ve çevre kirliliği artmaya başlamıştır Artan nüfusun taleplerini karşılamak için yapılan üretimler sonunda çevre kirliliği bazı noktalarda geri dönüşü olmayan durumlara gelmiştir. Küresel ısınma ise geri dönüşü olmayan noktalardan birisidir. Azalan enerji kaynakları ve artan çevre kirliliği bugün bilim adamlarını yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışına itmiştir. Günümüze kadar bu konularda birçok çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda çeşitli raporlar hazırlanmıştır. Bu gün, yapılan en yeni çevre kirliliği çalışması, 2 Şubat 2007 tarihinde Paris'te "Birleşmiş Milletler Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli"nde 2500 bilim adamı tarafından yapılan 6 yıllık araştırmalar sonucu "4.Değerlendirme Raporu" olarak açıklanmıştır;

Rapora göre; "Küresel ısınmadan insanlar sorumludur…"

Raporda bununla beraber, gelecekte dünyayı bekleyen bir çok ekolojik felaket de açıklanmıştır. Bu açıklamalardan bazıları şöyledir;

- Küresel ısınmanın 2100 yılına kadar 1,8 ila 4 derece arasında artış göstereceği raporda belirtilmiştir.

- Rapor, küresel ısınmadan, okyanuslardaki erimeye, önümüzdeki yıllarda daha şiddetli fırtınalar görüleceğinden, sıcaklık dalgalarının daha sık yaşanacağına kadar son derece önemli uyarılar içermiştir.

- Küresel ısınmanın bugün ulaştığı seviyenin ciddiyetine dikkat çeken uzmanlar, "Şimdi bütün şalterler kapatılsa, dünyaya hiç kirli gaz salınmasa bile, bu gelinen ısınma derecesinin etkileri bin yıl sürer" uyarısında bulunmuştur.

Yukarıda da belirtilenlerden anlaşılacağı gibi günümüzde ve gelecekte insanoğlunu tehdit eden ve tehdit edecek en büyük çevre kirliliklerinden birisi "Hava Kirliliği"dir.

Hava kirliliği en basit tanımıyla, atmosferdeki organik ve inorganik maddelerin, canlı ve cansız çevreye zarar verecek düzeye gelmesi olarak açıklanabilir. Havanın doğal bileşimini değiştiren gaz, sıvı veya katı halde bulunabilen kimyasal maddelere hava kirleticileri adı verilmektedir. Gaz dışındaki kirleticiler havada aerosol halde olup, bazıları sis, mist, duman gibi özel adlar ile adlandırılmaktadır.

Hava kalitesindeki kötü yöndeki değişim, çevredeki kirleticilerin artışı ile doğru orantılıdır. Hava kalitesini sabit tutmak, canlı ve cansız çevreyi korumak için bazı sınır değerler belirlenmiştir. Genellikle hava kalitesi sınır değerleri, uzun vadeli sınır değerler (UVS) ve kısa vadeli sınır değerler (KVS) olarak ikiye ayrılır. UVS, ortamdaki düşük konsantrasyonlu kirleticilere uzun süreyle maruz kalınması sonucu oluşan kronik etkiler için verilen üst sınır değerler, KVS ise ortamdaki yüksek konsantrasyondaki kirleticilere kısa süreli maruz kalmalar sonucu oluşan akut etkiler için verilen sınır değerlerdir.

Bölgesel olarak şehirlerdeki hava kirliliğine bakıldığında, kirliliğin yapısı ve içeriği birbirinden farklıdır. Şehirlerdeki hava kirliliğini etkileyen birçok kaynak ve etken vardır. Şehir nüfusu, nüfustaki artış oranı, sanayileşme, trafik yoğunluğu, topografya bunlardan bazılarıdır.

Günümüzde enerji, şehirler için olmazsa olmazlardan birisi haline gelmiştir. Şehirler geliştikçe enerji ihtiyaçları da artmaktadır. Bugün dünyanın en gelişmiş şehirlerindeki günlük enerji ihtiyacı Afrika'nın birçok ülkesinde aylık hatta yıllık enerji ihtiyaçlarına denktir. Bir şehir, ısınmak, aydınlanmak, ulaşım ve üretim için enerjiye ihtiyaç duyar. Bu ihtiyaç en çok ve en verimli olarak fosil yakıtların yakılması ile giderilmektedir. Fosil yakıtların enerji üretimi için kullanılması,

şehirlerde atmosfere birçok kirletici maddenin karışmasına sebep olur. Bu maddelerin en başında kükürt dioksit (SO_2), azot oksitleri (NO_x), karbon monoksit (CO), ozon (O_3), partikül madde (PM) ve kurşun (Pb) gelir. Fosil yakıtları yakma işlemi, bu kirleticilerden SO_2 ve NO_x in temel kaynağını oluşturur. Benzinli motorlu taşıtlar NO_x, CO, ve Pb'nin temel kaynaklarından birini oluşturur. Dizel yakıtlı motorlu taşıtlar ise NO_x, partikül madde ve SO_2 kaynaklarından birisini oluştururlar.

Kurşun temel olarak, yakıt katkı maddeleri, metal ergitme ve pil üretim tesislerinden yayılır, ancak kurşunlu benzin kullanımı kurşun açığa çıkaran en önemli kaynaklardan birisidir.

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde, çok değişik hava kirliliği kaynakları mevcuttur. Hareketli (mobil) ve sabit kaynakların hava kirletici emisyonlarına katkıları şehirler arasında değişiklik göstermekte, motorlu taşıt ve endüstri düzeyi yoğunluğu ve çeşidine göre değişmektedir. Günümüzde trafikteki araç sayısının çok fazla olması trafik yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerde hava kirliliğini arttırmıştır. Bu çalışmada İzmit-Bulvar yolu üzerindeki 4, Üçyol mevkiindeki 1 noktadan alınan hava numunelerinde ki BTEKS konsantrasyonları incelenmiş olup, numune alınan bölgelerdeki görev yapan bir polis memuruna olan riski hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

Hava kirliliğine katkıda bulunan ve mobil kaynak olarak da isimlendirilen motorlu taşıtlar çaşitli özelliklerine göre kirlilik kaynaklarını oluştururlar. Bu özellikler, moturun tipi, yaşı gibi özelliklerdir. Bu bölüm de motorlu taşıtların hava kirliliğine katkılarından ve özelliklerinden bahsedilecektir.

2.1 Hava Kirliliği ve Motorlu Taşıtlar

Yaşadığımız çevrede insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen birçok kirlilik kaynağı vardır. Artan insan nüfusu ile beraber endüstri, var olan ihtiyaçları karşılamak için üretim kapasitesini gün geçtikçe arttırmaktadır. Üretimlerin sonucunda oluşan kirletici maddeler günümüzde çok önemli kirlilik kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu kaynaklar çok çeşitli olup, etkiledikleri canlı ve cansız çevrede değişiklik göstermektedir. Etkilenen canlı çevrelerin başında insanlar gelmektedir.

Hava kirliliği, insanları doğrudan etkileyen, kısa ve uzun vadede canlıları birçok olumsuz duruma maruz bırakan bir çevre kirliliğidir. Hava kirliliğine maruz kalmış bölgelerde endüstriyel toksik maddelere rastlamak mümkündür. Çoğu kez yanma işlemleri sonucunda açığa çıkan toksik madde emisyonları, kirliliğin ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Özellikle yanma reaksiyonlarının olduğu durumlarda, tam yanmanın gerçekleşmemesi hava kirliliğinde sık rastlanabilecek, zararlı bileşenlerin oluşmasına sebep olabilir. Endüstri alanlarına yakın olan yerleşim yerlerinde endüstriden kaynaklanan kirliliği görmek mümkündür fakat yerleşim yerlerindeki hava kirliliğinin tek kaynağının endüstriyel kirlilik olduğunu söylemek pek doğru olmaz. Özellikle şehir merkezlerinde trafikten kaynaklanan kirliliğin de önemli bir yeri bulunmaktadır. Kavşaklar ve trafiğin yoğun olduğu ya da akıcı olmadığı noktalarda muazzam hava kirliliği oluşur.

Günümüzde büyük şehirlerde kullanılan motorlu taşıtların sayısındaki artış hava kirliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Günlük yaşamda birçok işimizi otomobillerle halletmekteyiz. İşe giderken, okula giderken, alış verişe giderken (ve bunun gibi örnekler çoğaltılabilir) hep motorlu araçlar kullanmaktayız. Kullandığımız bu araçlardan, gerek kullandıkları yakıtın cinsine göre, gerekse mekanik donanımından dolayı, bulunduğu ortamlara gaz ve partikül şeklinde hava kirleticileri yayılmaktadırlar. Böyle ortamlarda, motor yakıtlarının yanması veya tam yanmamasından dolayı, zararlı ya da zararsız bileşenlere rastlamak mümkündür. Motorlu araçlardan salınan uçucu organik bileşikler, araçlarda kullanılan yakıtların tam yanamamasından ve yakıtın, aracın değişik kısımlarında buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [1].

Motorun dizaynı, işletme sıcaklığı, hava yakıt oranı (A/F), yakıt sisteminde tortuların bulunması, motor koşulları ve ateşleme/yanma ekipmanları egzoz gazından kaynaklanan uçucu organik bileşik emisyonlarının miktarını belirleyen faktörlerdir [1]. Genellikle kent merkezlerindeki karbonmonoksit (CO) emisyonlarının %70-90'ından, azotoksit (NO_x) emisyonlarının %40-70'inden, hidrokarbon (HC) emisyonlarının yaklaşık % 50'sinden ve şehir bazında kurşun emisyonlarının %100'ünden özellikle motorlu taşıtlar sorumludur. Motorlu araçlarda karbonmonoksit, yakıtın tam olarak yanmaması sonucunda oluşur. Ya da başka bir deyişle karbonun tam olarak oksitlenmemesi sonucu oluşur. Yanma işlemlerinde azotun yanması ile ise azot oksitler (NOx) , aynı şekilde kükürtlü bileşiklerin oksitlenmesiyle sülfürdioksit (SO_2) oluşur [2].

Motorlu taşıtlardan ortama karışan parçacıklar ise yakıta katılan katkı maddelerinden kaynaklanmaktadır [2].

Araçlardan salınan uçucu organik bileşiklerin yarısından fazlası daha yanma işlemi başlamadan önce buharlaşma ile ortama geçmektedir. Oluşan maddeler egzozdan çıkan atık gazdan farklı olarak yanmış madde bileşiklerine sahip değildir. Bunun yerine benzinde ki buharlaşma sıcaklığı en düşük olan çeşitli organik maddeleri içermektedirler [1,2]. Motorlu araçlarda, ortamın yüksek ısıda olması (örneğin yazın yüksek sıcaklıkların olması), motorun çalışması sırasında ki yüksek ısı ve motor

durduktan sonraki motorun çeşitli aksamlarında ki yüksek sıcaklık yakıtın buharlaşarak yanmaya maruz kalmadan ortama salınmasına sebep olur. Tablo 2.1'de bir motorlu araçtan salınan maddelerin bir listesi verilmiştir.

Tablo 2.1: Motorlu taşıtlardan salınan maddeler [2]

Gazlar	**Parçacıklar**
Asetaldehit	Krom III bileşikleri
Aseton	Krom IV bileşikleri
Benzen	Manganez ve bileşikleri
1,3-Bütadien	Nikel ve bileşikleri
Form aldehit	Parçacık 10 µm
Karbonmonoksit	Kadmium bileşikleri
Siklo Hekzan	Kurşun ve bileşikleri
N-Hekzan	Kobalt ve bileşikleri
Nitrojen Oksitler	Bakır ve bileşikleri
Toluen	Çinko ve bileşikeri
Ksilenler	
Etilbenzen	
Sülfürdioksit	
Sitiren	

2.2. Motorlu Araçlarda Kirlilik Kaynakları

Günlük hayatta kullandığımız otomobiller genelde benzinli motorlar ve dizel motorlar olmak üzere 2 tip motor kullanırlar. Bu motorlar bir birinden farklı yakıtlar kullanırlar ve bu yakıtların motor içinde yanmaları sonucu egzozlarından farklı atık gazlar çıkarırlar.

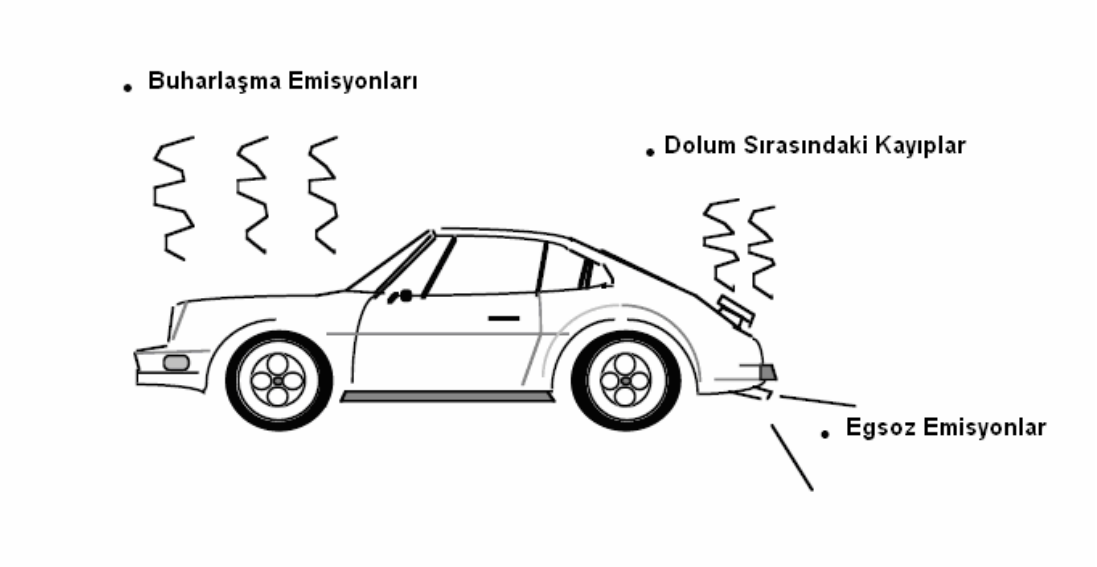
Bir otomobili hava kirleticisi olarak kabul edip kirlilik kaynaklarını sınıflandırırsak aşağıdaki gibi bir sıralamadan bahsedebiliriz.

Benzinli motorlarda;

- Egzoz borusu (kirliklik kaynağının en önemli olanıdır)

- Benzin deposu
- Kartel havalandırma
- Karbüratör
- Fren balataları ve lastikler
- Yakıt dolumu sırasındaki buharlaşmalar

Dizel motorlarda en önemli kirlilik kaynağı ise egzozdur. Bir aracın kirlilik kaynaklarını Şekil 2.1'de görmek mümkündür.



Şekil 2.1: Araçlardan salınan emisyonların kaynakları [3]

Dizel motorlarda kullanılan yakıtın yanma kalitesine göre, egzozda değişik renklerde dumanlar oluşur. Bu dumanlardan siyah duman; uygun yanma koşullarının olmadığı durumlarda oluşur. Tam yanmama sonucunda oluşan yakıt taneciklerinin oluşturduğu bir durumdur. Gri-beyaz duman kaliteli yanma olduğunun göstergesidir. Mavi duman ise motorun yağ yaktığının göstergesidir ve motorun bakıma ihtiyacı olduğunun bir belirtisidir.

2.3 Uçucu Organik Bileşikler

Uçucu organik bileşikler (UOB) kaynama noktaları $50^{o}C$ - $260^{o}C$ arasında olan organik bileşiklerdir. İrritan, nörotoksik ya da kanserojen özellikte olabilirler. Hava kirleticilerinin önemli bir sınıfını teşkil ederler. En az iki karbon atomundan, onun

üzerinde karbon içerebilen bileşiklere kadar geniş bir aralığı kapsayan bu bileşikler parafinler, olefinler ve aromatiklerden oluşurlar. Atmosferde oluşan kimyasal olaylarda, Uçucu Organik Bileşikler büyük rol oynar. Çünkü organik maddeler, atmosferde reaksiyona girsinler ya da girmesinler kimyasal reaksiyonların çekirdeğini oluştururlar.

Uçucu organik bileşiklerin başlıca kaynakları aşağıda sıralanmıştır;

- Fosil yakıtların yakılması
- Motorlu taşıt emisyonları
- Evde kullanılan yakıtlar, aydınlanma
- Petrokimyasal ve sanayi tesisleri
- Solvent, boya gibi çözücülerin buharlaşması
- Atıklar
- Petrol rezervi ve dağıtımı, doğalgaz kullanımı
- Tarımsal faaliyetler
- Yangınlar
- Doğal yaşam emisyonları (ağaç, bitki, hayvan...)
- Atıksu arıtma tesisleri
- Atık bertaraf ve atık yakma alanları

Uçucu Organik Bileşikler yer seviyesi fotokimyasal oksidasyon oluşumunda kritik rol oynarlar çünkü ozon oluşumunun devamlılığı için NO_x miktarının yeterli olduğu yerlerde UOB'ler, oksidasyon oluşum oranını kontrol eden bileşiklerdir.

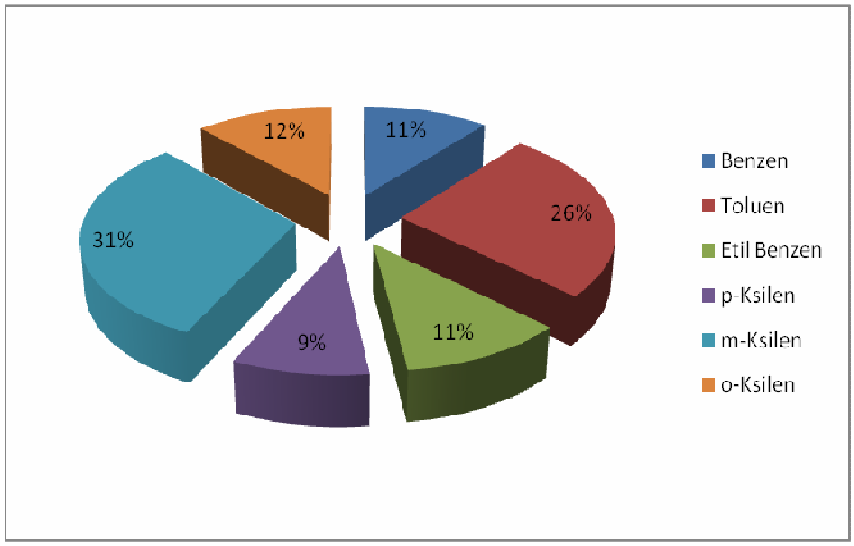
Dış ortam hava kirliliğini oluşturan en önemli faktörler arasında yer alan UOB'lerin diğer etkileri şunlardır; İnsan sağlığını ciddi boyutlarda tehdit ederler. Koku, göz duyularında ve solunum yollarında tahribata yol açarak bazıları uyuşturucu (narkotik) hatta toksik etkide bulunurlar. Uzun süreli taşınımları kara ve su ekosistemine zararlar verir. Bitki ve ağaçlarda epidermal tabakayı etkileyerek fizyolojik ve biyokimyasal hasarlara yol açarlar. Rüzgarlarla taşınarak asit yağmurları halinde bitki örtüsü ve orman tahribatına sebep olurlar. Bina ve yapıların

zamanla aşınmasına sebep olurlar. Karbonmonoksit (CO) kirliliğinde etkilidirler. BTEKS olarak bilinen benzen toluen etilbenzen ve ksilen bu grubun en önemli bileşiklerindendir.

2. 3. 1. Benzen, toluen, etil benzen ve ksilen

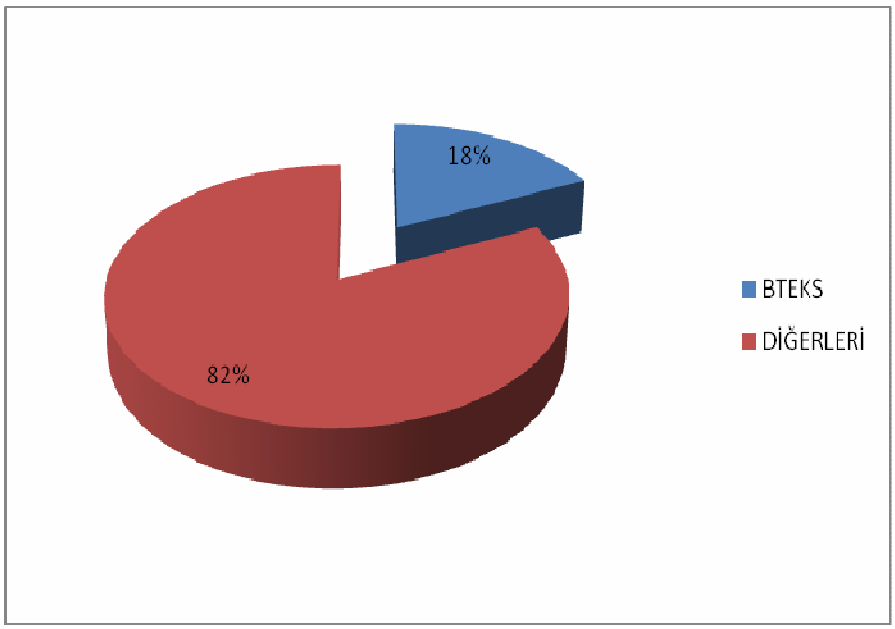
BTEKS kısaltması petrol ürünlerinde bulunan 4 bileşik için kullanılır. Bu bileşikler benzen, tolüen, etil benzen ve ksilendir. Benzen toluen ve ksilen, petrol ürünleri olan, ham petrol, dizel yakıt ve benzinde doğal olarak bulunur. Etil benzen ise daha çok benzin ve uçak yakıtında bulunur. Bunlar daha çok imalat işlerinde kullanılır. Benzen genellikle lastik, naylon, plastik, insektisit (böcek ilacı) ve boya gibi tüketicilerin kullandığı sentetik madde üretiminde kullanılır. Toluen ise boya için solventlerde, kaplamacılıkta, yağlarda, zamklarda ve reçinelerde, etil benze tüketici ürünleri olan plastiklerde, boyalarda, mürekkeplerde ve pestisitlerde kullanılır. Ksilen ise deri ve lastik endüstrisinde, matbaacılıkta solvent olarak kullanılır. BTEKS ifadesi, kirli yerlerde genellikle benzen, toluen, etil benzen ve ksilen in beraber bulunduğunu ifade eder.

BTEKS kirlenmesinin bir nedeni benzin istasyonlarında hatalı bir şekilde kurulan ve korunmayan yer altı tanklarından sızıntı olmasıdır. Diğer sebepler ise yüzeye yanlışlıkla dökmek ve petrol boru hatlarındaki sızıntılardır.



Şekil 2.2 Benzindeki BTEKS oranı

Yukarıda BTEKS'in benzin içindeki dağılımı görülmektedir. Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi ksilen ve toluen en yüksek oranlara sahiptir. Şekil 2.3' de ise BTEKS'in, benzinde bulunan diğer bileşiklere oranı görülmektedir.



Şekil 2.3. Benzinde, BTEKS'in diğer bileşenlere oranı

Çevreye bırakılmış bir BTEKS, uçabilir (buharlaşma), çözünebilir, bir katı parçacığa tutunabilir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Uçmanın oluşması, sıvı halden buharlaşarak havaya geçmesi ile gerçekleşir. BTEKS'in uçması genelde benzin istasyonlarında araçlara yakıt doldururken gerçekleşir.

BTEKS ile beraber yüksek dozlarda akut olarak benzine maruz kalmak, ciltt tahrişi ile beraber, merkezi sinir sistemi bozukluklarına, duyusal bozukluklara ve solunum sisteminde tahrişe sebep olur. Elbette bu dozlar, kirlenmiş sulardan alınanlarla benzer değildir fakat uzayan maruziyet süreleri sonunda benzer etkiler görülebilir. Böbrek, karaciğer ve kan sistemi etkilenir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na göre insanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucu elde edilen verilere göre benzen kanserojendir. İşçilerin çalışma ortamlarında yüksek dozlarda benzen maruz kaldıklarında, benzenin lösemi hastalığını arttırdığı belirlenmiştir.

2.3.1.1. Benzen

Benzen, benzol olarak da bilinen C_6H_6 formüllü organik kimyasal bileşiktir. Renksiz, yanabilir, kokusuzdur. Kanser yapıcıdır ve benzinde kısıtlı olarak katkı maddesi şeklinde kullanılır. İlaç, boya, sentetik kauçuk ve plastik sanayinde çözücü ve ürün öncesi ön madde olarak kullanılır. Benzen ham petrolün yapı taşıdır fakat genelde diğer petrol ürünlerinden sentezlenir ve aromatik hidrokarbondur [4].

Endüstriyel faaliyetler, benzenin ortama karışmasındaki ana kaynaklardır. Benzen havaya topraktan ya da sudan karışabilir. Havada ki diğer maddeler ile tepkimeye girerek birkaç günde parçalanabilir. Benzen havada, yağmur ve kar tanelerine tutunarak yeryüzüne düşebilir. Suda ve toprakta çok yavaş parçalanabilir ve topraktan yer altı sularına geçebilir. Hayvanlarda ve bitkilerde gelişebilir.

Açık havada, sigara dumanı olan alanlarda, otomobil servis istasyonlarında, egzoz dumanın olduğu durumlarda, endüstriyel faaliyetlerin olduğu alanlarda düşük seviyelerde benzen maruz kalabiliriz. Benzen içeren ürünlerden kaynaklanan buharlar, tutkal gibi, mobilya cilası ve deterjanlar maruziyetin sebebi olabilir. Tehlikeli atık sahalarının etrafı ve gaz istasyonları, yüksek seviyede benzen maruz kalmaya sebep olabilir [4,5]. Benzen üreten ya da üretimde benzen kullanan endüstriyel çalışma alanları maruziyetin bir diğer şeklidir.

2.3.1.2 Toluen

Toluen, renksiz, berrak, keskin kokuya sahip bir bileşiktir. Doğada ham petrolün yapısında ve tolu ağacında bulunur. Ham petrol işlenmesi sırasında, kömürden kok kömürü yapımında ve benzin yapım işlemlerinde ortama salınır.

Toluen boya yapımında, boyaları inceltmek için inceltici üretiminde, tırnak cilalarında, tutkal ve yapıştırıcı yapımında ve bunların yanında bazı boya ve vernik inceltme işlemlerinde kullanılır.

Toluen doğal ortama, kendisini içeren maddeler kullanıldığında karışır. Yüzey suları ve yer altı sularına, genelde kaza sonucu dökülerek ya da yer altında bulunan yakıt tanklarından sızıntılar sonucu karışır. Bu durum en çok benzin istasyonlarında görülür. Toluen içeren maddelerin depolandığı, depolama alanları ya da atık yakma tesisine yakın noktalarda ki yerleşim yerlerinin sularında veya toprağında Toluen rastlamak mümkündür. Toluen yayıldığı ortamda fazla uzun süre kalmaz ve hayvanlarda birikime sebep olmaz.

Toluen genellikle, iş ortamlarında havaya karışması ile ya da motorlu taşıt trafiğinin yoğun olduğu durumlarda egzozlardan kaynaklanan gazlar ile maruz kalınmaktadır. Ayrıca benzin istasyonlarında çalışanlar, gaz yağı kullananlar, kalorifer yakıtı ile çalışanlar, boya veya vernik kullananlarda Toluen maruz kalırlar. Toluen içeren maddelerin depolandığı depolama alanlarına yakın yerleşim yerlerinde oturan insanlarda Toluen maruz kalabilir [6,7].

Maruziyetin olduğu durumlarda, maruz kalınan toluen miktarına göre, düşük konsantrasyonlarda; sinir sistemini etkileyebilir, şaşkınlık, halsizlik, sarhoş hareketleri, hafıza kaybı, mide bulantısı, iştahsızlık ve duyma, görme bozuklukları görülebilir. Tabi bu rahatsızlıklar maruziyetin süresi ile alakalı olup sona erdiğinde, belli bir sürede iyileşir.

Yüksek konsantrasyonlardaki maruziyetlerde ise daha ciddi durumlar görülebilir. Yüksek seviyede baş dönmesi, baygınlık, derin uyku ve hatta ölüm bile görülebilir. Bunun yanında yüksek konsantrasyonlardaki toluen böbrekleri de etkileyebilir.

İnsanlar ve hayvanlarda yapılan bilimsel çalışmalarda toluenin kanser etkisi yaptığına dair bir belirti bulunamamıştır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı toluenin kanserojenliği hakkında her hangi bir sınıflandırma yapmamıştır [6].

Toluenin çocuklarda görülen etkileri, yetişkinlerde görülenler ile benzerdir. Hayvanlar üzerinde yapılan bazı çalışmalar, bebeklerde görülen etkilerin, yetişkinlerde görülenlerde biraz daha farklı olduğunu ortaya koymuştur.

Bayanlarda hamilelik boyunca yüksek konsantrasyonlarda toluen bulunun ortamlarda çalışmak ya da bulunmak, bebeğin doğumunda, zihinsel özür, gelişme bozuklukları gibi hastalıklara sebep olabilir. Düşük konsantrasyonlarda maruziyette ise henüz var olan bir etki bilinmemektedir.

Toluenden korunmanın en kolay ve sağlıklı yolu, içeriğinde az bulunan malzemeleri kullanmak ya da kullanılmasının kaçınılmaz olduğu durumlarda ortamı iyi havalandırılmalıdır.

Toluen için kanda, nefeste ve idrar da yapılan birçok test vardır. Eğer yüksek miktarda Toluen maruz kalındıysa, 12 saat için de bu testler yapılmalıdır**.** Çünkü 12 saat sonunda toluen parçalanmaya başlar ve bu süre içinde parçalanmaya başlayan başka bileşiklerde olabilir [6].

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı bu konuda sınır değer belirlemiştir. Bu içme sularında 1mg/L' dir. İşçi sağlığı ve iş güvenliği gereği ise çalışma ortamında toluen miktarı 200 ppm'i geçmemelidir [6,7].

2.3.1.3. Etil benzen

Etil benzen renksiz, kokusu benzine benzeyen sıvı bir maddedir. Doğada asfalt, zift ve petrol ürünlerinde bulunur. Endüstride ise mürekkep, boya ve pestisit gibi maddelerde kullanılır.

Etil benzen birincil olarak, başka bir kimyasal olan sitren yapımında kullanılır. Bunun dışında yakıtlarda, solventlerde ve diğer kimyasal maddelerin yapımında kullanılır.

Etil benzen havaya, toprak ve sudan çok kolay bir biçimde karışabilir. Havaya karışan etil benzen 3 gün içinde diğer kimyasal maddelere parçalanır. Yüzey sularında diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girer. Ayrıca topraktan yer altı sularına taşınabilir ya da toprakta bakteriler tarafından parçalanabilir.

Fabrikalara yakın yerleşim yerlerinde ya da trafiğin çok yoğun olduğu bölgelerde yaşan canlılar, etil benzen yüksek oranda maruz kalabilir. Çünkü etil benzen petrolün, gazın, kömürün yanması ve endüstride kullanılması sonucu havaya karışır. Böylece endüstri alanlarına yakın ya da yoğun trafik olan yerleşim yerlerinde atmosferde bulunur. Genelde içme sularında bulunmamasına rağmen, içme sularına, depolama alanlarına yakın yerlerden ya da benzin tanklarından sızmalar sonucu karışabilir. Ayrıca etil benzen kullanan endüstrilerde çalışmak ya da etil benzen içeren malzemeler kullanmak maruziyeti arttırır.

Kısa süreli, yüksek dozlarda etil benzen maruz kalmak, boğaz ve gözlerde tahrişe sebep olabilir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise baş dönmesi görülebilir. Hayvanlarda üzerinde denenen, uzun vadeli (gün/hafta) düşük konsantrasyonlu testlerde deneklerde işitme sorunu görülmüştür. Daha uzun süren testlerde(ay/yıl) ise böbrekler zedelenmiştir [8].

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (The International Agency for Research on Cancer) etil benzenin insanlarda kansere sebep olabileceğini belirlemiştir [8,9].

Çocuklar ve genç hayvanlar üzerinde yapılmış her hangi bir etil benzen çalışması bulunmamaktadır. Etil benzenin çocuklar üzerindeki etkisinin yetişkinlerdekine benzer olduğu tahmin edilmektedir.

Günümüzde etil benzenin doğum etkileri bilinmemektedir. Fakat hamilelik boyunca etil benzen maruz kalmış anne adayı hayvanların yavrularının, ağırlıklarının normal olması gerekenden az olduğu tespit edilmiştir.

Etil benzen den korunmanın en kolay yolu, etil benzen içeren malzemeleri kullanmamak ve havada yoğun olduğu ortamlarda bulunmamaktır. Eğer etil benzen içeren maddelerin kullanılması kaçınılmaz ise çalışma ortamının iyi bir şekilde havalandırılması maruziyeti azaltır. Evlerde kullanılan ve etil benzen içeren maddelerin kullanımı sırasında solunum yapılmamasında fayda vardır. Ayrıca evlerde kullanılan maddelerin çocukların bol olduğu ortamlardan uzak tutmak çeşitli

kazaları önleyebilir. Bunun bir yöntemi alınana kimyasal maddelerin Orijinal kaplarında saklanması ve çocukların yiyip içemeyeceği şekilde korunmasıdır.

Etil benzen maruz kalmış insanların kanında, idrarında, nefesinde ve vücut dokularında etil benzen rastlanabilir. Etil benzenin vücutta olup olmadığına öğrenmenin en kolay yöntemi, idrar testidir. Fakat maruziyet olduktan bir kaç saat içinde testler yapılmalıdır. Aksi takdirde etil benzen vücutta parçalanabilir. Bu testlerden etil benzen maruz kalınıp kalınmadığı anlaşılabilir fakat ne tür bir sağlık etkisi görüleceği kestirilemez.

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, içme sularında 1 günde 30 ppm ya da 10 günde 3 ppm konsantrasyonlarında çocuklarda herhangi bir olumsuz sağlık etkisi belirlememiştir.

Aynı şekilde ömür boyu 07 ppm'e maruz kalma süresinde de her hangi bir olumsuz sağlık etkisi belirlememiştir. Bunun yanında "İşçi Sağlığı İş Güvenliği Yönetmeliği" işçilerin çalışma ortamlarında günde 8 saatlik ya da haftada 40 saatlik çalışma koşullarında maksimum 100 ppm etil benzen izin vermektedir [8,9].

2.3.1.4. Ksilen

Metilbenzen olarak da bilinen ksilenin, benzende ki metil gruplarının yer değişmesiyle 3 ayrı şekli oluşur. Bunlar; meta-ksilen, orto-ksilen ve para-ksilendir (m-,o- ve p- ksilen). Bunlar ksilenin izomerleridir.

Ksilen renksiz, sıvı, kokulu ve yanma özelliğine sahip bir maddedir. Doğada petrol ve ziftin bünyesinde bulunur. Kimyasa endüstrisi petrolden ksilen üretir. ABD' de üretilen ilk 30 maddeden birisi ksilendir. Ksilen matbacılıkta, lastik ve deri endüstrisinde kullanılır. Bunun yanında temizleme maddesi, boya incelticisi, boyalarda ve vernikte kullanılır. Az miktarda da uçak yakıtlarında ve benzinde bulunur.

Ksilen de diğer bileşikler gibi (benzen, toluen ve etil benzen) çok kolay bir şekilde topraktan ve ya sudan havaya geçebilir. Hava da birkaç gün içinde kendisinden daha az zararlı olan başka kimyasallara dönüşebilir ya da parçalanabilir. Toprak ve suda ise mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir [10]. Sadece ksilen ile kirlenmiş sularda yaşıyan balıklarda su kabuklularında ve diğer hayvanlarda, bitkilerde çok az miktarda ksilen birikimi görülebilir. Ksilen içeren çeşitli maddeleri kulanmak, benzin, boya verniği, cila pas önleyici ve sigara gibi, maruziyeti arttırır. Ayrıca ksilen, solunum bölgelerinde ve deride adsorblanabilir. Genelde ksilen içeren yiyecek ya da sularda, konsantrasyonu çok düşük olabilir. Boyacılar, boya sektörü işçileri, biyomedikal laboratuar çalışanları otomobil yıkama ya da otopark çalışanları metal işçileri, mobilyacılar ksilene maruz kalan çalışanlar arasında gelmektedir.

Düşük seviyelerde ksilene maruz kalınması sonucu insan sağlığında oluşan her hangi bir olumsuz etki saptanmamıştır. Bununla beraber yüksek seviyelerde maruziyet sonucunda ise kısa ve uzun vadeli baş ağrıları, kas yorgunluğu, baş dönmesi, şaşkınlık ve dengesizlik görülebilir. Yüksek konsantrasyonlarda ksilene maruz kalmış insanlarda kısa vadeli deri, göz, burun ve boğaz tahrişi, nefes almada zorluk çekme, akciğer problemleri, reflekslerde yavaşlık, hafıza kaybı, mide bulantısı, karaciğer ve böbreklerde rahatsızlık görülebilir. Daha da yüksek konsatrasyonlarda maruziyet sonucunda ise bilinç kaybı ve ölüm görülebilir [10,11].

3. MATERYAL ve METOD

Çalışmada birçok ekipman kullanılmıştır. Bunlar GC/FID ve bileşenleri, termal desorber, hava pompası, numune tüpleri, soğutucu kaplardır. Bundan sonraki bölümde bunlardan bazıları ayrıntıya girilmeden açıklanmıştır.

3.1 GC/FID

Gaz kromatografisi (GC) ve Alev Iyonizasyon Detektörü (FID) olmak üzere iki kısımdan oluşur.

3.1.1 Gaz kromatografisi (GC)

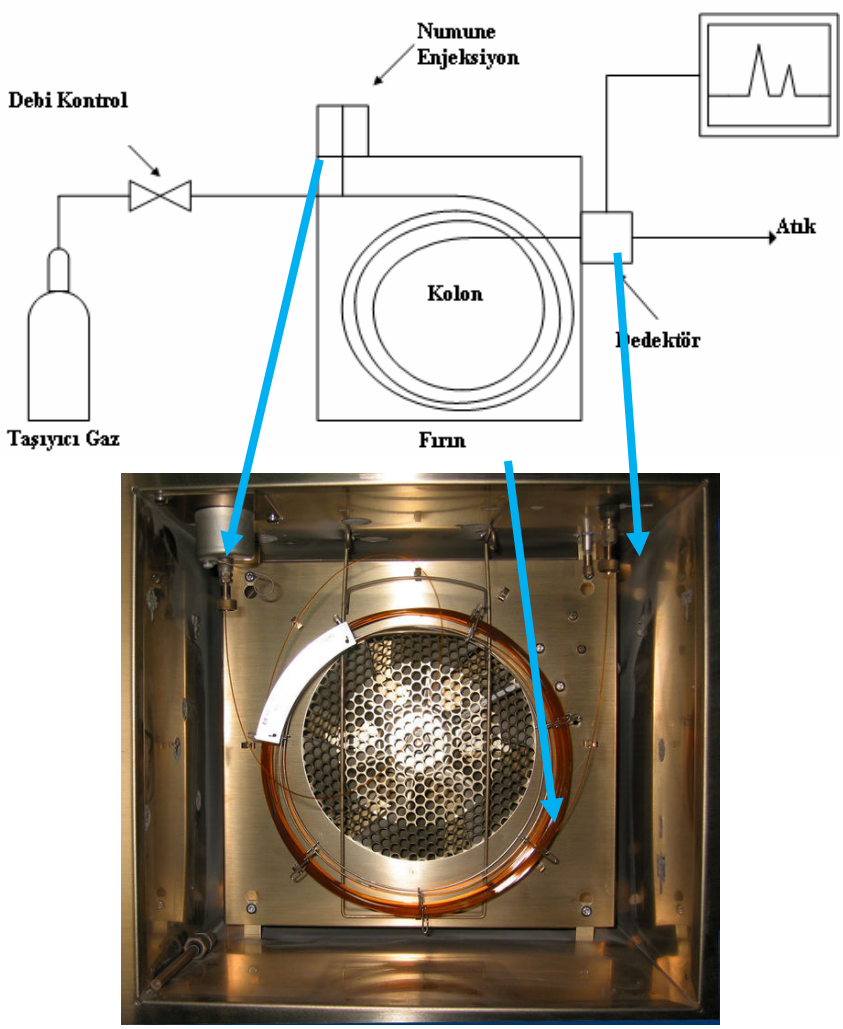
Gaz kromatografileri, bileşiklerdeki gazları ya da gaz halinde bulunan karışımları bir birinden ayırıp, analiz etmek için kullanılan cihazlardır. Katı yüzeylerde tutulan maddeler, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar sayesinde ayırt edilir. Bu bileşikler cihazda bulunan özel ekipmanlar ile spektrum haline getirilir ve spektrumda bulunan her bir pik, ayrı maddeyi temsil eder.

Gaz kromatografilerinde yukarıda bahsettiğimiz bileşikleri yüzeyde tutmak için çeşitli kolonlar kullanılır. Bunun yanında kapiler kolon olarak adlandırılan ve iç yüzeyi sıvı filmler ile kaplı olan kolonların ise verimliliği ilk bahsedilen dolgulu kolonlara göre daha yüksektir. Dolgulu kolonlarda iç çeperleri silika, alumina, larbon gibi bir katı ya da kieazalguhr gibi inert katı bir maddenin üzerine tutturulmuş sıvı bir film ile kaplıdır. Çalışmada 60m x 250 µm x 1.4 µm boyutlarında DB-VRX kapiler kolon kullanılmıştır. GC sistemlerinde taşıyıcı gaz olarak azot, helyum veya argon gibi inert gazlar kullanılır. Böylece taşıyıcı gazların sistemde girişim yapması önlenmiş olur [12]. Çalışmada taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. FID'de ise alevlenme için kuru hava ve hidrojen kullanılmıştır.

Gaz kromatografisinde, ilk olarak örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Hemen ardından sıcaklığı programlanabilen bir fırın içine yerleştirilmiş olan kolon gelmektedir. Sıvı örnekler bir şırıngayla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilirler. Kolon çıkışına yerleştirilen bir dedektörden sinyal izlenir ve bir integratör ile kaydedilir. Gaz kromatografisi yönteminde incelenebilen maddeler için belli sıcaklıktaki alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasından yararlanarak nitel analiz yapılabilir. Ancak, birçok bileşen için tek bir kolonla birbirine yakın alıkonulma süreleri elde edilebileceğinden, sonuçların güvenilir olması için birkaç değişik kolon kullanmakta yarar vardır. Bir maddenin alıkonulma 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 bağıl 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. Örneğin, enjekte ettiğimiz bir karışımda başlangıçta eşit miktarlarda A ve B bileşenlerinin olduğunu varsaydığımız bir durumda, kromatogramda bu bileşenlere ait piklerin altında kalan alanlar da birbirine eşit olacaktır. Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa, o bileşene ait pik de o kadar keskin elde edilirken, kolondan geç çıkan bileşenlere ait pikler ise geniş ve yayvan olarak elde edilmektedir. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Bu durumu önlemek için sıcaklık programlaması yöntemi uygulanır. Başlangıçta kolon sıcaklığı düşük tutulur ve zamanla doğrusal olarak arttırılır[12].



Şekil: 3.1 TD-GC/FID-7890A Hewlett Peckard



Şekil 3.2 GC'nin basit şekli ve fırın kısmı

3.1.2 Alev iyonizasyon detektörü (FID)

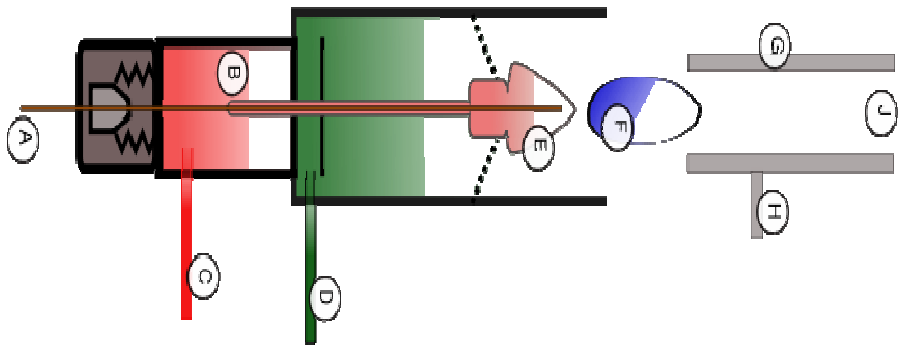
Alev Iyonizasyon Detektörü (FID), GC kolonundan çıkan gazları analiz etmenin bir kaç yolundan birisidir. Organik bileşikleri uygulamada FID ile analiz etmek çok etkili bir yöntemdir. Protein gibi biyo kimyasal maddeleri analiz etmek ise aşağıda sayılan diğer yöntemler ile aynı derece kullanışlı denilebilir.

FID yalnızca yanmış bileşikleri ayırt eder. FID'in alevinden yanmadan geçen bileşikler, genelde FID'in gürültü sinyalini geçemediği için bir anlam ifade etmez. Bu, analizlerde bazen sorun, bazen ise bir avantaj demektir. Örneğin azot içinde metanı analiz ederken gelen sinyal metan içindir, fakat azot için gelen sinyal genelde FID'nin gürültü seviyesinin altında kalır.

Tablo 3.1: Dedektör Tipleri ve Ölçüm Aralıkları [13]

Tip	Uygulanabilir Örnek	Standart Belirleme limiti
Alev iyonizasyon	Hidrokarbon	1pg/s
Termal Kondüktivite	Genel dedektör	500pg/mL
EleKtron Yakalama	Halojenli Bileşikler	5 fg,/s
Kütle Spektrometresi(MS)	Bütün bileşikler	0.25-100 pg
Isıl Elektronik(thermionic)	Azot ve fosfor bileşikler	0.1 pg/cls (P); 1 pg/s (N)
Elektrolitik kondüktivite	Azot, sülfür ve halojen içeren bileşikler	0.5 pg Cl/s, 2 pg S/s, 4 pg N/s
Fotoionizasyon	UV radyasonyu ile ionize olmuş bileşikler	2 pg C/s
Fourier Dönüşüm IR(FTIR)	Organik bileşikler	0.2-40 ng

İonizasyonun en ideal kullanım alanı, hidrokarbonların ve diğer yanabilen bileşiklerın analizidir. Bu bileşikler hassas olup, geniş konsantrasyon aralığına karşı lineer bir cevap verirler. FID'nin bir dezavantajı ise, bütün bileşikleri yaktığı için analiz edilemeyen bileşiklerin geri döndürülme olasılığı yoktur. Örneğin TCD sistemlerinden algılanamadan geçen bileşikler başka bir dedektör vasıtası ile algılanabilir. Fakat bu işlem FID sistemlerinde imkansızdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta bileşikler yanar. Bu sebepten dolayı, çoklu dedektör sistemlerinde FID genelde en son dedektör olarak kullanılır. Şekil 3.3'de FID'in çalışma prensibi şematik olarak görülmektedir.,



Şekil 3.3 FID'in çalışma prensibi [13]

GC'nin kolonundan (A) çıkan gaz FID dedektör fırınına gelir (B). Burada dikkat edilmesi gereken nokta, gaz basıncının yeterli düzeyde olması ve ortamda gaz birikiminin olmamasıdır. Gaz birikintisi, GC kolonunun çıkışında gaz basıncının düşüşüne, bu da analizlerin doğru sonuçlar vermemesine sebep olur. GC den gelen gaz ilk başta hidrojen (C) daha sonrada oksidant (D) ile karışır. Karışım pozitif yüklü

olan tarafa doğru hareket eder (E). Pozitif taraf, alev prolizi ile indirgenmiş olan karbon iyonlarının itilmesine yardımcı olur (F). Oluşan iyonlar, üzerine çarpıldığında oluşan sinyalleri ölçebilecek, oldukça hassas bir ampermetreye bağlı levhalara (G) doğru itilir. Çarpışmalar sonucu oluşan sinyaller toplanır ve ekranda yansıtılır. Yanan madde ise egsoz çıkışından atılır (J) [13].

3.2 Termal Desorbır (TD)

Termal desorpsiyon, katı yüzeylere tutunmuş kimyasal maddelerin, ısıdaki değişimlerle ve inert bir gaz aracılığı ile ayrılması işlemine denir. İnert gaz ile beraber katıdan ayrılan zararlı kimyasallar özel ekipmanlarda toplanır. Daha sonra ayırıcılar vasıtası ile gaz, kimyasallardan ayrılır ve zararlı maddeler istenilen işleme tabi tutulur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta termal desorpsiyondaki ısı değişimleri, tespit edilmek istenilen kimyasal maddenin yapısını bozmayacak şekilde ayarlanmasıdır.

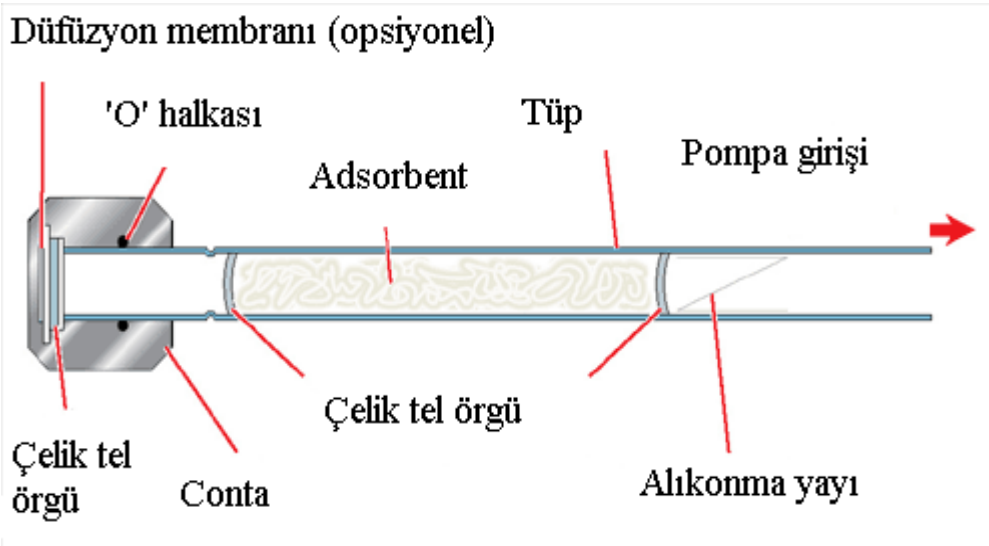
Termal desorpsiyon işleminde, istenilen kimyasalları üzerinde tutan katılara adsorbent madde denir. Desorber olarak da adlandırılan sistemlere yerleştirilen adsorbent katı madde, ortam yeterli ısıya ulaştığında istenilen kimyasalı bırakır, başka bir deyişle istenilen madde yeterli sıcaklıkta buharlaşır ve toplama merkezinde toplanır. İşlem bittikten sonra adsorbent katı, gerekli işlemler yapılarak tekrar kullanılabilir. Bir kısmı ise atık durumuna gelir [14].

Yukarıda bahsedilen çalışma prensibi, gaz kromatografilerinde ve diğer analiz cihazlarında kullanılan termal desorberlar için de aynıdır. Numune tüplerinde toplanan kirletici gazlar, ısı değişimlerinden yararlanılarak, tüplerde ki aktif karbon olarak da adlandırılan adsorbent maddeden ayrılır ve analiz edilir. Çalışmada Unıty Markes marka/model thermal desorber kullanılmıştır.

3.3 Adsorben Tüpler

Çalışmada kullanılan sorbent tüplerde tek aktif yatak bulunmakta ve ticari adı Tenax TA olarak bilinmektedir. Bu tüplerin maksimum desorbsiyon sıcaklığı 350 0C'dir.

Desorbsiyon için saf azot veya helyum kullanılabilmektedir. Akış oranı ise 50 ml/dak–100 ml/dak arasında değişmektedir. Şekil 3.4'te bu tüplere ait kesit şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.4 Örnekleme tüpü kesiti [15]

Tüplerin ilk kullanım için şartlandırılmasında tavsiye edilen desorpsiyon basamakları şöyle olmaktadır:

- 1 saat boyunca 100 ^{0}C'de,
- 1 saat boyunca 200 ^{0}C'de,
- 1 saat boyunca 300 ^{0}C'de,
- 30 dakika boyunca 335 ^{0}C'de bekletilmesidir.

Şekil 3.5. de çalışmada kullanılan tüplerin örnek resmi bulunmaktadır.

3.4 Ortam Havası Aktif Örnekleme Pompası

Çalışmada kullanılan pompa SKC AirLite Sampler Model 110-100 dür (Şekil 3.6). Debi oranı 5 ile 3000 ml/dk olan cihazın bu aralıktaki hassasiyeti +-5% dür. Cihaz 340 gr olup üç adet kalem pil ile çalışmaktadır. Pompa yardımı ile numuneler 16.7 ml/dk lık debide alınmıştır.



Şekil 3.5 Tenax TA numune tüpleri



Şekil 3.6 Airlite pompa [16]

3.5 Deneysel Çalışma

Çalışmada numuneler, aktif örnekleme yöntemi ile alınıp, örnekleme ve şartlandırma sırasında tek yataklı 10 adet adsorbent tüp, 1 pompa, TD ve GC-FID kullanılmıştır.

Çalışmada, Kocaeli Merkez'de (İzmit) önceden belirlenen 5 ayrı noktadan aktif örnekleme yöntemiyle hava numunesi alınmıştır. Numuneler, öğleden sonra 15:00 ve 20:00 arasında 2 şer adet alınmıştır. Bu noktalar Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Ayrıca tüm noktaların bir arada gösterildiği Kocaeli şehir merkezine (İzmit) ait bir harita Şekil 3.12'de sunulmuştur.



Şekil: 3.7. Anıt Park kavşağı (1 nolu nokta)



Şekil 3.8. Karakol (2 nolu nokta)



Şekil 3.9. Cumhuriyet Parkı (3 nolu nokta)



Şekil 3.10. Merkez Bankası (4 nolu nokta)



Şekil 3.11. Üçyol (5 nolu nokta)



Şekil 3.12 İzmit Haritası

Çalışmada numuneler 5 ayrı noktadan alınmıştır. Bu noktalar, Anıtpark, İzmit İlçe Emniyet Müdürlüğü önü, Cumhuriyet Parkı, İzmit Merkez Bankası önü ve Üçyol Mevkidir. Tek aktif karbon yataklı, önceden şartlandırılmış numune tüpleri SKC Airlite Sampler Model 110-100 pompaya bağlanarak 16.7 ml/dk'lık debiyle, 1 saat boyunca, her bir noktada 2 şer adet olmak üzere toplamda 2 saatlik numune alınmıştır. Numuneler alındıktan sonra, özel contalar vasıtası ile tüplerin ağzı, hava giriş çıkışı olmayacak şekilde kapatılıp, buzdolabına, analize kadar beklemesi için konulmuştur.

Alınan numuneler 4 ^{0}C'nin altında organik solvent barındırmayan derin dondurucuda saklama koşullarına uygun olarak saklanmıştır. Numuneler soğutmalı aktif karbonlu kaplarda taşınmış, nem ve diğer girişimler önlenmiştir. Metanol içerisinde gelen C0000020 VOCMix20 standardı kullanılarak, metanol ile 1/1, 1/50, 1/200, 1/400 ve 1/2000 seyreltme oranlarında 5 noktalı kalibrasyon yapılmıştır.

Thermal Desorber'ın çalışma programı Tablo 3.2'de verilmiştir. Kalibrasyon işlemi bu çalışma programına göre yapılmıştır.

Tablo 3.2. Thermal Desorber (TD) için ayarlanan çalışma programı

Unity Thermal Desorber Programı		
Primary Desorb	1	dak
Tube Desorb	5	dak
Tube Desorb Temp.	300	^{0}C
Trap Desorb (LOW)	-10	^{0}C
Trap Desorb (HIGH)	300	^{0}C
Trap Desorb Hold Time	3	dak

Termal desorpsiyon ile GC' ye ulaşan gazlar, FID detektörü sayesinde ayrılabilmektedir. Bu nedenle hem GC hem de FID için ayrı ve uyumlu çalışma programlarının belirlenmesi gereklidir. GC için ayrı bir kalibrasyon programı geliştirilmiştir. GC metoduna ilişkin ayrıntılar Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 GC için geliştirilen fırın ve detektör programına ait metot detayları

GC Fırın Programı		
^{0}C/Min	Next (^{0}C)	Hold (min)
-	33	2
10	240	10
GC Detektör (FID) Programı		
Heater	250	^{0}C
H_2 Flow	30	ml/min
Air Flow	400	ml/min
Make-up Flow (N_2)	10	ml/min

3.6 Risk

Risk kelimesinin birçok tanımı bulunmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA) göre risk kelimesinin tanımı; Çevresel strese maruz kalınması sonucunda, ekolojik çevreye ve insan sağlına zararlı etkilerin oluşabilmesidir. Bu cümlede ifade edilen "stres" kelimesi, ortamda her hangi bir ters tepkiye sebep olacak kimyasal, fiziksel ya da biyolojik değişimdir. Bu etkileme, doğal kaynakları yada bitkiler ve hayvanlar gibi canlıları barındıran ekolojik sistemleri etkileyebilir.

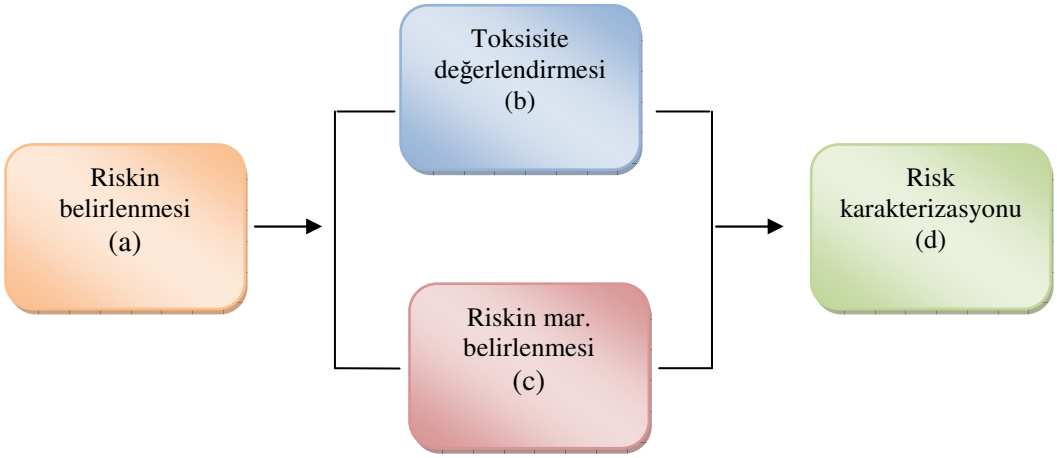
Benzen, toluen, etil benzen ve ksilen şehir havasında bulunan uçucu organik bileşiklerdir. Konsantrasyonları ise birçok şehir ve bölgede değişiklik gösterir. Bu değişiklikleri endüstriyel aktiviteler, orman yangınları ve yoğun trafik şartları olumsuz yönde etkiler. Bazı uçucu organik bileşiklere maruz kalmak, insan sağlığında risklere sebep olur. Bu noktada, BTEKS konsantrasyonlarına maruz kalmış topluluk ya da bireyler üzerinde sınırlı çalışmalar vardır ve tam olarak, maruziyet sonucunda oluşacak etkiler belirlenemeyebilir [17]. Yapılan ölçümlerde, numuneler, ortalama insan boyu mesafesinden ve olabildiğince polis memuruna yakın noktalardan toplanmıştır. Polis memurları ortalama 4 gün, 15:00 ile 20:00 arasında ve ortalama 4 saat görev başında kalmıştır.

3.6.1 Risk değerlendirmesi

Risk değerlendirmesi ise bir maddeye maruz kalınması sonucunda oluşabilecek zararların belirlenmesidir. "RA" ile ifade edilir. 4 ana adımdan oluşur. Bunlar;

a. Ortamda olası risk veya tehlikenin belirlenmesi. Bunlar ortamdaki kimyasalın nedir? Nasıldır? Nerededir? Sorularına dair bilgilerdir).
b. Toksisite değerlendirmesi (doz tepki değerlendirmesi, ne kadar tehlikeli? Muhtemel sonuçların belirlenmesi).
c. Tehlikenin veya riskin maruziyetinin belirlenmesi (insan maruz kaldı mı ? ne kadar kaldı).
d. Matematiksel olarak tehlikenin ve riskin karakterizasyonu.

Bu adımların şematik bir gösterimi Şekil 3.13'de sunulmuştur.



Şekil 3.13 Risk değerlendirmesi [18]

Risk değerlendirmesinin yapılmasındaki amaç, var olan faaliyetlerin canlı ve cansız çevre açısından oluşturabilecekleri etkilerinin belirlenmesi ve hali hazırda bulunan teknolojilerin olumsuz etkileri gidermesi açısından değerlendirilmesi, muhtemel, tehlike oluşturabilecek işletmelerin belirlenmesi ve çevrenin yeterli düzeyde temiz kalmasını sağlayacak standartların saptanması, kabul edilebilir standartların ve endüstriyel hijyen standartlarının belirlenmesidir.

Riskin belirlenmesi, bir kimyasal maddenin canlı üzerine olan etkilerinin araştırılmasıdır. Bu araştırmalar, genelde hayvanlar üzerinde yapılır ve buradan yola çıkarak, hayvanlar üzerinde zararlı etkiler tespit edildiyse bunların insanlar üzerinde de görüleceği kabul edilir. Risk değerlendirmesinin ikinci aşaması olan toksisitenin belirlenmesinde ise, bir kimyasalın var olan zararlı etkileri tespit edildikten sonra, "doz-risk" ilişkisi incelenir. Ne kadar dozajlarda, ne gibi sağlık riskleri görüldüğü araştırılır. Üçüncü aşama olan risk maruziyetinin belirlenmesinde ise risk altında olan canlının ne kadar süre maruziyet geçirdiği, maruz kaldığı maddenin konsantrasyonu gibi durumlar incelenir. Son olarak 3 adımda elde edilen bulgular değerlendirilir ve matematiksel değerler ile risk değerlendirmesinin dördüncü adımı olan risk karakterizasyonu ortaya konur.

3.6.2 Risk hesaplamaları

Risk hesaplamalarında maruziyet sonrasında maruz kalınan maddelerin alım miktarı aşağıda ki formülden bulunur;

$$I = \frac{C \times CR \times EFD}{BW \times AT} \tag{3.1}$$

Burada;

I = Alım (mg/kg x gün)

C = Konsantrasyon (mg/m^3)

CR = Kontak oranı (m^3/saat)

EFD = Maruziyet frekansı (saat/yıl) x Maruziye süresi (yıl)

BW = Vücut ağırlığı (kg)

AT = Averaj maruziyet süresi (yıl) şeklinde tanımlanır.

Risk değerlendirmelerinde "orantı faktörü" denilen ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonu elde edilen bulguları insanlara aktarmaya yarayan ifadeler kullanılır. Orantı faktörüne göre birim ağırlık başına düşen dozlar eşit ise dozlar eşdeğer kabul edilir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen değerlerin insanlar için kabul edilebilir olmasını sağlamak için potansiyel faktör denilen bir ifade kullanılır.

Yapılan çalışmalarda insanların maruz kaldığı dozlardan daha fazla dozda zararlı madde kullanılır. Bunun sebebi, deneylerde kullanılan hayvanların genelde yaşam ömürlerinin insanların yaşam ömürlerinden kısa olmasıdır. Yüksek dozlarda verilen zararlı maddeler hayvanların yaşam sürelerinde, onları kanser yapabilecek dozda olmalıdır. Düşük dozlarda yapılan çalışmalarda, ihtimal/doz grafiği çizildiğinde, elde edilen grafiğin eğimi potansiyel faktörü verir. Buradan yola çıkarak kanserojen maddeler için kanserojenlik riski hesaplanır;

$$Risk = I \times PF \tag{3.2}$$

Birden fazla kimyasal maddenin bulunduğu bir durumdaki maruziyet sonucu oluşan risk ise;

$$Risk = \sum_{i=1}^{n} Risk_i \tag{3.3}$$

Kanserojen olmayan maddeler için ise risk, bir eşik değer vasıtası ile ifade edilir. Bir maddenin zararlı etkilerinin olmadığı en yüksek değeri olan NOEL (No Observed Effect Level) in altındaki bir değer, Referans Değer olarak adlandırılır.

$$RfD = \frac{NOEL}{10 \times 10 \times 10 \times 10...} \tag{3.4}$$

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda, kanserojen olmayan maddeler için risk;

$$HI = \frac{I}{RfD} \tag{3.5}$$

olur. Burada HI "tehlike indeksi"ini ifade eder. HI'nin birden küçük olduğu durumlarda, kabul edilebilir bir riskten söz etmek mümkündür. Birden büyük olduğu durumlarda ise risk mevcuttur denilebilir.

Birkaç farklı, kanserojen olmayan maddenin riskini hesaplamak için ise, her bir madde için tehlike indeksleri bulunur ve toplanır;

$$HI = \sum_{i=1}^{n} HI_i \tag{3.6}$$

Bu çalışmada kullanılan PF ve RfD değerleri Tablo 3.4'te [19], alım miktarlarının hesaplamasında kullanılan parametreler ise Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Çalışmada bulunan ve hesaplanan kimyasal bileşikler

Kimyasal Madde	**CASRN**	**Kanserojenlik Sınıfı**	**PF 1/(mg/kg.gün)**	**RfD mg/kg.gün**
1,2,3- Triklorobenzen	120-80-1	D	-	0,01
1,2-Diklorobenzen	95-50-1	D	-	0,09
1,2-Dikloroethen	107-06-2	B2	-	0,091
1,3,5-Trimetilbenzen	108-67-8	D	-	0,003
1,4-Diklorobenzen	106-46-7	D	-	0,8
1-3 Dikloropropen	542-75-6	B2	-	0,0572
Benzen	71-43-2	A	0,029	-
Etilbenzen	100-41-4	D	-	0,286
Hekzakloro-1,-3-bütadien	87-68-3	C	0,078	-
Naftalin	91-20-3	D	-	0,003
Sitren	100-42-5	D	-	0,286
Tetrakloromethan	56-23-25	B2	0,13	-
Toluen	108-88-3	D	-	1,4
Ksilenler	1330-20-7	D	-	0,1

Tablo 3.5. Standart parametreler

Parametre	**Değer**
Hava tüketimi (m^3/saat)	0.83
EFD (saat)	3840
4 saat/gün	
4 gün/hafta	
48 hafta/yıl	
5 yıl	
Vücut Ağırlığı (kg)	70
Averaj Maruziyet Süresi (gün)	25550

BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Çalışmada 5 ayrı noktadan alınan aktif hava örnekleri üzerinde yapılan analiz sonuçları Tablo 4.1 – 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.1. "1" nolu nokta ölçüm sonuçları

"Konsantrasyon(mg/m^3)		
Bileşik	**Ölçüm 1[a]**	**Ölçüm 2[b]**
1,2,3-TrichloroBenzen	1,90E-03	2,00E-03
1,2-Diklorobenzen	1,80E-04	5,60E-04
1,2-Dikloroethen	-	-
1,3,5-Trimetilbenzen	1,14E-03	1,60E-03
1,4-Diklorobenzen	-	3,80E-04
1,3 Dichloropropene	1,72E-02	7,61E-02
Benzen	4,62E-03	4,60E-03
Etilbenzen	1,50E-03	1,60E-03
Hexachloro-1,3-butadiene	1,30E-03	1,70E-03
Naftalin	1,80E-03	1,75E-03
Sitren	6,05E-02	5,85E-02
Tetrakloromethan	2,50E-03	2,10E-03
Toluen	6,40E-03	5,90E-03
Ksilenler	2,38E-03	2,31E-03
a= Tüp no: MI095209, 16:00 p.m., 31/07/2008 b= Tüp no: MI095210, 17:08 p.m., 31/07/2008		

Tablo 4.2. "2" nolu nokta ölçüm sonuçları

Konsantrasyon (mg/m^3)		
Bileşik	**Ölçüm 1[a]**	**Ölçüm 2[b]**
1,2,3-TrichloroBenzen	1,90E-03	2,03E-03
1,2-Diklorobenzen	1,30E-04	-
1,2-Dikloroethen	1,67E-02	8,51E-03
1,3,5-Trimetilbenzen	1,44E-03	1,14E-03
1,4-Diklorobenzen	8,80E-04	5,28E-04
1,3 Dichloropropene	4,64E-02	4,20E-02
Benzen	3,57E-03	2,60E-03
Etilbenzen	9,80E-04	9,90E-04
Hexachloro-1,3-butadiene	1,57E-03	1,24E-03
Naftalin	1,73E-03	1,60E-03
Sitren	6,16E-02	3,80E-02
Tetrakloromethan	-	-
Toluen	5,19E-03	4,60E-03
Ksilenler	1,31E-03	1,56E-03
a= Tüp no: MI095208, 18:35 p.m. ,31/07/2008 b= Tüp no: MI095207, 19:36 p.m. ,31/07/2008		

Tablo 4.3. "3" nolu nokta ölçüm sonuçları

Konsantrasyon (mg/m^3)		
Bileşik	**Ölçüm 1[a]**	**Ölçüm 2[b]**
1,2,3-TrichloroBenzen	1,77E-03	1,74E-03
1,2-Diklorobenzen	-	-
1,2-Dikloroethen	-	1,38E-02
1,3,5-Trimetilbenzen	6,35E-04	8,00E-04
1,4-Diklorobenzen	4,70E-04	4,13E-04
1,3 Dichloropropene	5,09E-02	3,54E-02
Benzen	1,81E-03	3,00E-03
Etilbenzen	4,47E-04	6,00E-04
Hexachloro-1,3-butadiene	1,23E-03	9,50E-04
Naftalin	1,59E-03	1,04E-03
Sitren	-	4,67E-02
Tetrakloromethan	-	-
Toluen	6,60E-03	6,20E-03
Ksilenler	8,49E-04	8,36E-04
a= Tüp no: MI095206, 15:30 p.m., 01/08/2008 b= Tüp no: MI095205, 16:32 p.m., 01/08/2008		

Tablo 4.4. "4" nolu nokta ölçüm sonuçları

Konsantrasyon (mg/m^3)		
Bileşik	**Ölçüm 1[a]**	**Ölçüm 2[b]**
1,2,3-TrichloroBenzen	1,88E-03	1,91E-03
1,2-Diklorobenzen	-	-
1,2-Dikloroethen	-	5,96E-03
1,3,5-Trimetilbenzen	1,06E-03	8,58E-04
1,4-Diklorobenzen	5,67E-04	3,71E-04
1,3 Dichloropropene	2,36E-02	5,91E-02
Benzen	2,50E-03	3,13E-03
Etilbenzen	8,53E-04	8,09E-04
Hexachloro-1,3-butadiene	9,90E-04	1,19E-03
Naftalin	8,82E-04	1,05E-03
Sitren	4,08E-02	-
Tetrakloromethan	-	-
Toluen	4,27E-03	3,71E-03
Ksilenler	1,34E-03	1,41E-03
a= Tüp no: MI095204, 17:58 p.m., 01/08/2008 b= Tüp no: MI095203, 18:55 p.m., 01/08/2008		

Tablo 4.5. "5" nolu nokta ölçüm sonuçları

Konsantrasyon (mg/m^3)		
Bileşik	**Ölçüm 1[a]**	**Ölçüm 2[b]**
1,2,3-TrichloroBenzen	1,58E-03	1,56E-03
1,2-Diklorobenzen	1,75E-04	-
1,2-Dikloroethen	-	-
1,3,5-Trimetilbenzen	7,61E-04	6,85E-04
1,4-Diklorobenzen	5,16E-04	-
1,3 Dichloropropene	2,36E-02	1,70E-02
Benzen	2,59E-03	3,32E-03
Etilbenzen	8,38E-04	8,32E-04
Hexachloro-1,3-butadiene	8,38E-04	7,50E-04
Naftalin	8,58E-04	7,62E-04
Sitren	5,05E-02	4,19E-02
Tetrakloromethan	-	1,54E-03
Toluen	3,61E-03	3,76E-03
Ksilenler	1,36E-03	1,30E-03
a= Tüp no: MI095201, 15:12 p.m. , 05/08/2008 b= Tüp no: MI095202, 16:13 p.m. , 05/08/2008		

Her noktada iki faklı ölçüm yapıldığından dolayı, herbir noktayı temsil eden konsantrasyonlar geometrik ortalama alınarak belirlenmiş ve Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6 Tüm ölçüm noktalarındaki ortalama değerler

Bileşik	**Ortalama Konsantrasyon (mg/m^3)**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
1,2,3-TrichloroBenzen	0,0019	0,0020	0,0020	0,0019	0,0016
1,2-Diklorobenzen	0,0003	0,0001	-	-	0,0002
1,2-Dikloroethen	-	0,0119	0,0138	0,0060	-
1,3,5-Trimetilbenzen	0,0014	0,0013	0,0007	0,0010	0,0007
1,4-Diklorobenzen	0,0004	0,0007	0,0004	0,0005	0,0005
1,3 Dichloropropene	0,0362	0,0441	0,0424	0,0373	0,0200
Benzen	0,0046	0,0030	0,0023	0,0028	0,0029
Etilbenzen	0,0015	0,0010	0,0005	0,0008	0,0008
Hexachloro-1,3-butadiene	0,0015	0,0014	0,0011	0,0011	0,0008
Naftalin	0,0018	0,0017	0,0013	0,0010	0,0008
Sitren	0,0595	0,0484	0,0467	0,0408	0,0460
Tetrakloromethan	0,0023	-	-	-	0,0015
Toluen	0,0061	0,0049	0,0064	0,0040	0,0037
Ksilenler	0,0023	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014

Tablo 4.6'da elde edilen ortalama konsantrasyonlar ve Tablo 3.5'te verilen parametre değerleri, Denklem 3.1'de kullanılarak günlük alım miktarları hesaplanmış ve Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Tüm noktalardaki alım değerleri

Bileşik	1 nolu nokta I mg/kg.gün	2 nolu nokta I mg/kg.gün	3 nolu nokta I mg/kg.gün	4 nolu nokta I mg/kg.gün	5 nolu nokta I mg/kg.gün
1,2,3- Triklorobenzen	3,76E-06	3,79E-06	3,79E-06	3,66E-06	3,03E-06
1,2-Diklorobenzen	6,13E-07	2,51E-07	-	-	3,38E-07
1,2-Dikloroethen	-	2,30E-05	2,66E-05	1,15E-05	-
1,3,5-Trimetilbenzen	2,61E-06	2,47E-06	1,38E-06	1,84E-06	1,39E-06
1,4-Diklorobenzen	7,34E-07	1,32E-06	8,51E-07	8,85E-07	9,96E-07
1-3 Dikloropropen	6,99E-05	8,52E-05	8,19E-05	7,21E-05	3,87E-05
Benzen	8,90E-06	5,88E-06	4,49E-06	5,40E-06	5,65E-06
Etilbenzen	2,99E-06	1,90E-06	1,00E-06	1,60E-06	1,61E-06
Hekzakloro-1,-3-bütadien	2,87E-06	2,69E-06	2,08E-06	2,10E-06	1,53E-06
Naftalin	3,43E-06	3,21E-06	2,49E-06	1,86E-06	1,56E-06
Sitren	1,15E-04	9,34E-05	9,02E-05	7,88E-05	8,88E-05
Tetrakloromethan	4,42E-06	-	-	-	2,97E-06
Toluen	1,19E-05	9,43E-06	1,23E-05	7,68E-06	7,12E-06
Ksilenler	4,52E-06	2,75E-06	2,75E-06	2,65E-06	2,65E-06

Elde edilen alım miktarları, Tablo.3.4'te verilen PF ve RfD değerleri ve Denklem 3.2 ve 3.5 kullanılarak her bir bileşik için kanserojen ve kanserojen olmayan risk değerleri hesaplanmıştır. Her bir bileşik için hesaplanan risk değerleri, Denklem 3.3 ve 3.6 kullanılarak, her bir ölçüm noktası için toplam risk değerleri belirlenmiştir. Bu değerler kanserojen maddeler için Tablo 4.8'de ve kanserojen olmayan maddeler için Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.8. Kanserojen risk

Bileşik	Risk				
	1	2	3	4	5
Benzen	1,64E-07	1,71E-07	1,30E-07	1,57E-07	1,64E-07
Hekzakloro-1,-3-bütadien	1,19E-07	2,10E-07	1,63E-07	1,63E-07	1,19E-07
Tetrakloromethan	5,75E-07	-	-	-	3,86E-07
TOPLAM	**8,58E-07**	**3,81E-07**	**2,93E-07**	**3,20E-07**	**6,70E-07**

Tablo 4.9 Kanserojen olmayan risk

Bileşik	HI				
	1	2	3	4	5
1,2,3- Triklorobenzen	3,76E-04	3,79E-04	3,79E-04	3,66E-04	3,03E-04
1,2-Diklorobenzen	6,81E-06	2,79E-06	-	-	3,75E-06
1,2-Dikloroethen	-	2,53E-04	2,92E-04	1,26E-04	-
1,3,5-Trimetilbenzen	8,69E-04	8,25E-04	4,59E-04	6,15E-04	4,65E-04
1,4-Diklorobenzen	9,17E-07	1,64E-06	1,06E-06	1,11E-06	1,25E-06
1-3 Dikloropropen	1,22E-03	1,49E-03	1,43E-03	1,26E-03	6,76E-04
Etilbenzen	1,05E-05	6,65E-06	3,50E-06	5,61E-06	5,64E-06
Naftalin	1,14E-03	1,07E-03	8,28E-04	6,19E-04	5,20E-04
Sitren	4,01E-04	3,27E-04	3,15E-04	2,75E-04	3,11E-04
Toluen	8,47E-06	6,74E-06	8,82E-06	5,49E-06	5,08E-06
Ksilenler	4,52E-05	2,75E-05	2,75E-05	2,65E-05	2,65E-05
TOPLAM	**4,08E-03**	**4,39E-03**	**3,75E-03**	**3,30E-03**	**2,32E-03**

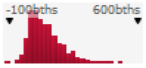
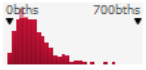
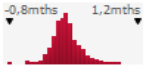
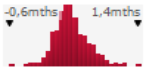
Hesaplamalarda elde edilen sonuçlardan, kanserojen risk değerlerinin hepsinin $1x10^{-6}$'nın, kanserojen olmayan risk değerlerinin ise 1'in altında çıktığı görülmektedir. Kanserojen maddelerin oluşturduğu riske bakıldığında en yüksek toplam risk 1 nolu nokta yani Anıtpark Kavşağı'nda görülmektedir. En düşük riskin olduğu nokta ise 3 nolu nokta, yani Cumhuriyet Parkı'dır. Kimyasal bileşik olarak bakıldığında ise tetraklorometan, kanser riski en yüksek madde olup, hekzakloro-1,-3-bütadien ise en düşük riske sahiptir.

Toplarm riskin, 1 nolu noktada en yüksek çıkmasının sebebinin, numune alınan günün "Halk Pazarı" gününe denk gelmesiyle büyük ölçüde ilgisi olabilir. Halk pazarından dolayı, kavşakta oluşan yoğun ve durağan trafiğin, ortamda egsoz gazlarının birikmesine sebep olduğundan söz edebilebilir.

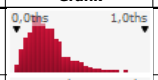
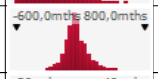
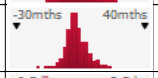
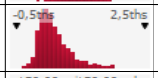
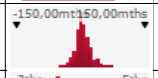
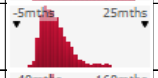
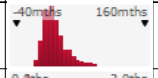
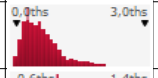
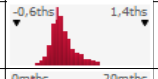
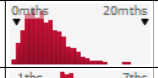
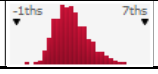
Sonuç olarak yapılan çalışmada, İzmit'te numune alınan noktalar civarındaki trafikten kaynaklanan uçucu organik bileşiklerin toplam kanserojen risklerinin, 1 x 10^{-6} yı geçmemesi sebebi ile düşük olduğu söylenebilir. Aynı şekilde toplam kanserojen olmayan risklerinin de, 1 eşik değerini geçmemesinden dolayı, düşük olduğu söylenebilir.

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da hesaplanan risk değerleri Tablo 3.5'te verilen standard parametre değerlerine bağlı olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür değerleri

olup sabit ve tek bir duruma bağlı olarak alınmıştır. Gerçekte bu değerler sabit olmayıp, belirli bir aralığa sahiptirler. Örneğin hesaplamalarda kilo ağırlığı ortalama olarak 70 kg alınmışken, bu değer her insan için farklılık gösterecektir. Dolayısıyla bu parametrelerin bir dağılım şeklinde ifade edilmesi ve sonuçta elde edilen risk değerlerininde bir dağılım şeklinde oluşturulması daha gerçekçi sonuçlar verecektir. Bu amaçla, çalışmada Palisade Inc. (USA) tarafından geliştirilmiş ve Micrsoft Excel ortamında çalışan @Risk 5.0 programı kullanılarak risk hesaplamasında kullanılan standard parametrelerin dağılımları oluşturulmuş ve bu dağılımlara bağlı olarak risk değerleri dağılım şeklinde ifade edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sırasıyla kenserojen ve kanserojen olmayan bileşiklere ait risk dağılım grafikleriyle beraber, bu dağılımlara ait minimum, ortalama, maksimum ve %5 ile %95 aralık değerleri verilmiştir.

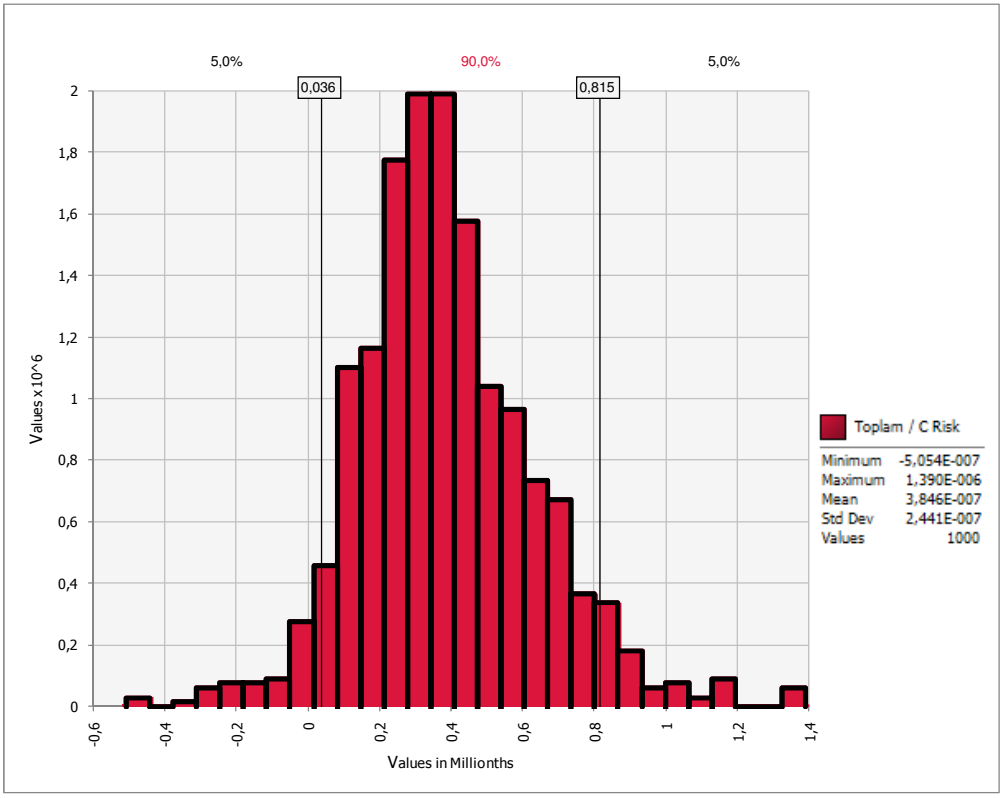
Bileşik	Grafik	Minimum	Ortalama	Maksimum	5%	95%
Benzene / C Risk		-8,9062E-08	1,16762E-07	5,99021E-07	1,60151E-08	2,68281E-07
Hexachloro-1,-3-butadiene / C Risk		2,18642E-08	1,5166E-07	6,31676E-07	5,02641E-08	3,11484E-07
Tetrachloromethane / C Risk		-7,36889E-07	1,16181E-07	1,09145E-06	-1,81941E-07	4,94116E-07
Toplam / C Risk		**-5,05426E-07**	**3,84602E-07**	**1,38984E-06**	**3,64746E-08**	**8,14796E-07**

Şekil 4.1 Kanserojen bileşikler için risk dağılımları

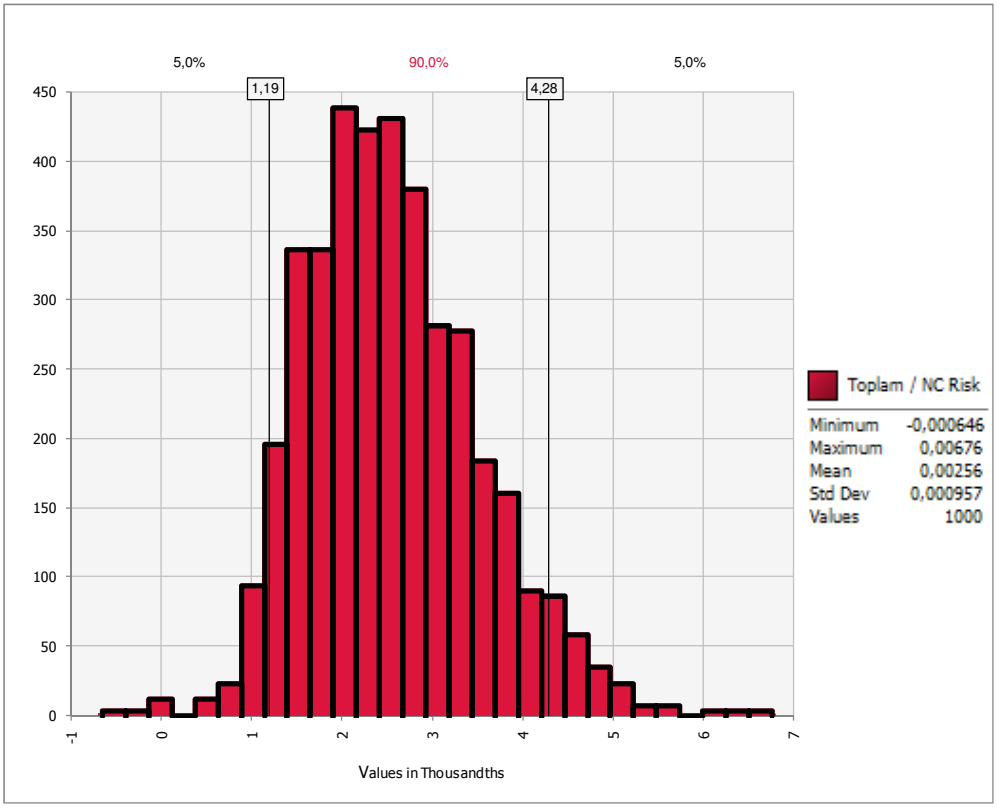
Bileşik	Grafik	Minimum	Ortalama	Maksimum	5%	95%
1,2,3- Trichlorobenzene / NC Risk		3,37419E-05	0,000266993	0,00094008	9,25522E-05	0,000525865
1,2-Dichloroethene / NC Risk		-0,00040461	7,11493E-05	0,000726313	-9,45369E-05	0,000279282
1,2-Dichlorobenzene / NC Risk		-2,23995E-05	3,54882E-06	3,24293E-05	-4,49252E-06	1,36843E-05
1,3,5-Trimethylbenzene / NC Risk		-0,000350584	0,000451535	0,002457002	4,74862E-05	0,001149678
1,4-Dichlorobenzene / NC Risk		-0,000102548	7,83541E-06	0,000108646	-1,79736E-05	3,93544E-05
1-3 Dichloropropene / NC Risk		-0,001453041	0,000911696	0,004297173	-6,91886E-05	0,002344917
Ethylbenzene / NC Risk		-1,95141E-06	4,73689E-06	2,21266E-05	1,12849E-06	1,00278E-05
Xylenes / NC Risk		-3,08208E-05	2,33861E-05	0,000146664	3,36919E-06	5,40429E-05
Naphtalane / NC Risk		7,61231E-05	0,000656111	0,002581361	0,000215433	0,001389122
Styrene / NC Risk		-0,000414509	0,000158948	0,001268372	-6,6969E-05	0,000496785
Toluene / NC Risk		2,27485E-07	5,23044E-06	1,94066E-05	1,55995E-06	1,02423E-05
Toplam / NC Risk		**-0,000645759**	**0,00256117**	**0,006761581**	**0,001193445**	**0,004283162**

Şekil 4.2 Kanserojen olmayan bileşikler için risk dağılımları

Kanserojen ve kanserojen olmayan bileşiklere ait sonuçlara bakıldığında, sadece tetraklorometan bileşiğinin dağılım sonucunda maksimum değerinin kabul edilebilir eşik olan $1x10^{-6}$ değerini aştığı görülmektedir. Ancak, bu değerin oluşma olasılığının %95'ten daha az olduğu da yine Şekil 4.1'de görülmektedir. Toplam kanserojen ve kanserojen olmayan risk dağılımları ise Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Toplam kanserojen risk dağılım grafiği



Şekil 4.4 Toplam kanserojen olmayan risk dağılım grafiği

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi toplam kasnerojen riskin dağılımı yaklaşık olarak %95 oranında $1x10^{-6}$ nın altındadır. Dolayısıyla, hesaplamaya katılan risk değerlerinin hepsi maksimum seviyede olsa bile, oluşabilecek maksimum riskin $1x10^{-6}$'dan büyük olma olasılığı sadece %5'dur. Çıkan sonuçlar neticesinde, ölçüm yapılan noktaların tamamının İzmit'i temsil ettiğini varsayarsak, İzmit'te trafikten kaynaklanan ve ölçüm yapılan noktalarda belirtilen sürelerde bulunan kişiler (örneğin polis memuru) kanserojenik riskin olmadığını veya çok düşük olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.4'de verilen grafik dağılımı ise kanserojen olmayan riski ifade etmektedir. Grafiğe bakıldığında, maksimum maruziyet şartlarında oluşan kanserojen olmayan risk değerlerinin en büyüğü bile, 1'in altındadır. Burdan yola çıkarak İzmit'te trafikten kaynaklanan kanserojen olmayan riskin bulunmadığını söyleyebiliriz.

Hava kalitesini daha da iyiye yükseltmek bizim elimizdedir. Trafikten kaynaklanan kirliliği düşürebilmek için daha az özel vasıta kullanıp, daha çok toplu taşıma aracı kullanmak hava kalitesini iyi yönde etkileyebilir. Başka bir örnek ise araçlarımızı trafik sıkışıklığna sebep olmayacak yerlere park etmekte çözümlerden biri olabilir. Çünkü trafiğin sıkışık olduğu bölgelerde trafikten kaynaklanan kirlilik de fazla olur. Yürüme mesafesindeki yolculuklarımıza arçlarımız ile çıkmamak, diğer bir önlem sayılabilir. Şehirler arasında ya da şehir içi semtler arasında, raylı taşıma kullanmanın da hava kalitesine iyi yönde etkileri vardır. Ne kadar az araç o kadar az hava kirliliği demektir.

Araçların bakımlarının zamanında yapılması belli bir yaşı devirmiş araçların kullanılmaması, dizel yerine benzinli araçların tercih edilmesi diğer önlemler olarak sayılabilir.

KAYNAKLAR

[1] ATASOY, Elif., "Eskişehir'de Uçucu Organik Bileşiklerin(VOC) Emisyon Potansiyelinin Belirlenmesi", ***Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Eskişehir, (2001).

[2] DEMİR, Derya., "Uçucu Organik Bileşiklerin Örnekleme ve Analizleri: Araç Emisyonundan Gelen Katkılar", ***Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı***, İstabul, (2002).

[3] U.S. Envıronmental Protectıon Agency., "Automobile Emissions: An Overview"**,** ***U.S. Envıronmental Protectıon Agency Offıce Of Mobıle Source,s*** EPA 400-F-92-007 August(1994).

[4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "BENZEN CAS # 71-43-2", ***ATSDR, Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs^{TM}***, August (2007).

[5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "TOXICOLOGICAL PROFILE FOR BENZEN", ***U.S. Department Of Health And Human Servıces Public Health Service,*** August (2007)

[6] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "TOLUEN CAS # 108-88-3", ***ATSDR, Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs^{TM}***, February (2001).

[7] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "TOXICOLOGICAL PROFILE FOR TOLUEN", ***U.S. Department Of Health And Human Servıces Public Health Service,*** September (2000).

[8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "ETILBENZEN CAS # 100-41-4***", ATSDR, Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs^{TM}***, September (2007).

[9] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ETILBENZEN", ***U.S. Department Of Health And Human Servıces Public Health Service,*** September (2007).

[10] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "KSILEN CAS # 1330-20-7", ***ATSDR, Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs^{TM}***, August (2007).

[11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "TOXICOLOGICAL PROFILE FOR KSILEN", ***U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service,*** August (2007).

[12] ORHUN, Ferda., "Gaz Kromatografisi, Taşıyıcı Gazın Akış Hızının Tesirler Üzerinde Tecrübi Araştırmalar ve Metodun Türkiye'dek Bazı Tabiî Gazların Hidrokarbon Analizlerine Tatbiki", ***Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü,*** Ankara.

[13] Wikipedia, ***http://en.wikipedia.org/wiki/Flame_ionization_detector***.

[14] United States Environmental Protection Agency., "A CİTİZEN'S GUİDE TO THERMAL DESORPTİON", ***Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G),*** EPA 542-F01-003 April (2001).

[15]***http://www.scri.ac.uk/scri/files/image/Research/QHN/metabolite_profiling/entrainmentTube.gif.***

[16] ***http://www.skcinc.com/product_images/110-100.jpg.***

[17] L.HINWOOD, Andrea., RODRIGUEZ, Clemencia,. RUNNION, Tina., FARRAR, Drew., MURRAY, Frank., HORTON, Anthony., GLASS, Deborah., SHEPPEARD, Vicky., EDWARDS, John W., DENISON, Lynnette., WHITWORTH, Tom., EISER, Chris., BULSARA, Max., GILLET, Rob W., POWELL, Jenny., LAWSON, S., WEEKS, Ian., GALBALLY, Ian., "Risk factors for increased BTEKS exposure in four Australian cities", ***Chemosphere,*** 66, 533-541, (2007).

[18] DURMUŞOĞLU, Ertan., "MÇV 527 Çevresel Risk Değerlendirmesi", Güz dönemi ders notları, ***Kocaeli Üniversitesi***, Güz,(2005).

[19] LA GREGA, Michael.,D., BUCKİNGHUM, Phillip, L.,EVANS, Jeffrey, C., "Hazardous Waste Management", ***McGraw-Hill***, Second edition, December, (2000).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul'da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazanarak lisans öğrenimine başladı ve 2005 yılında mezun oldu. Yine 2005 yılında aynı okul ve bölümde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2007 yılında, Japonya'dan, Amerika Birleşik Devletleri'nden ve Türkiye'den üniversitelerin katıldığı, Türkiye'de Sabancı Üniversitesi önderliğinde yürütülen "Drive Safe" projesinde, proje mühendisi olarak göreve başladı. Halen Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğrenimini sürdürmekte ve Sabanci Universitesi'nde proje mühendisi olarak çalışmaktadır.