

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BOLU TÜNEL HAVASININ VE YOL TOZUNUN
ELEMENTEL-ORGANİK KARBON VE PAH
KOMPOZİSYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİKRİYE TUĞÇE DEMİR

BOLU, MAYIS - 2017

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**BOLU TÜNEL HAVASININ VE YOL TOZUNUN
ELEMENTEL-ORGANİK KARBON VE PAH
KOMPOZİSYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİKRİYE TUĞÇE DEMİR

BOLU, MAYIS - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fikriye Tuğçe Demir tarafından hazırlanan "Bolu Tünel Havasının ve Yol Tozunun Elementel/Organik Karbon ve PAH Kompozisyonu" adlı tez çalışması 22.05.2017 tarihinde Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç Dr. Mihriban CİVAN
Kocaeli Üniversitesi

İmza

D. Karakaş

Nazlı Baldan Pakdil

Mihriban Civan

22.05.2017

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ *D. Karakaş*

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Biricik anneme, Emine Curaoğlu



ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fikriye Tuğçe DEMİR



ÖZET

**BOLU TÜNEL HAVASININ VE YOL TOZUNUN
ELEMENTEL/ORGANİK KARBON VE PAH KOMPOZİSYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİKRİYE TUĞÇE DEMİR
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)
(İKİNCİ DANIŞMAN: PROF. DR. SERPİL YENİSOY KARAKAŞ)
BOLU, MAYIS - 2017**

Türkiye'nin karayolu ağının Edirne–İstanbul–Ankara eksenindeki otoyol üzerinde yer alan Bolu Dağı Tüneli'nde PUF örnekleyicilerle toplanan hava örneklerinde, Elementel ve Organik Karbon (EK ve OK) ile partikül ve gaz fazında A.B.D. Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiği tayin edilmiştir. Çalışma sonunda; 16 öncelikli PAH bileşikleri, Elementel Karbon (EK) ve Organik Karbon (OK) için trafik kaynaklı Emisyon Faktörleri (EF) hesaplanmıştır. Emisyonların mevsimsel değişimini görebilmek için yaz ve kış olmak üzere örneklemeler iki mevsimde yapılmıştır. Birinci örnekleme (kış sezonu) 24 Şubat-02 Mart 2014 tarihleri arasında, ikinci örnekleme (yaz sezonu) ise 02-04 Haziran 2014 tarihleri arasında yapılmıştır. Çalışmada ayrıca yol tozu örnekleri de toplanmış ve EK-OK, partikül ve gaz fazı PAH bileşikleri için analizlenmiştir. OK-EK analizleri, Sunset marka OK-EK analizörü kullanılarak NIOSH 870 protokolü ile yapılmıştır. Partikül ve gaz fazındaki PAH analizleri ise, sokslet ekstraksiyon tekniği kullanılarak ekstrakt edildikten sonra, temizleme kolonundan geçirilip HPLC-DAD ile tayin edilmiştir.

Kış sezonunda tünel girişinde ölçülen ortalama OK ve EK derişimi sırasıyla $14,2 \pm 12,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $16,3 \pm 6,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tünel çıkışında ise $41,3 \pm 15,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $68,4 \pm 23,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Yaz sezonunda ise tünel girişinde ölçülen ortalama OK ve EK derişimleri sırasıyla $18,1 \pm 10,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $22,4 \pm 8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tünel çıkışında ise $63,2 \pm 17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $88,0 \pm 27,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Ayrıca OK'ların TSP konsantrasyonlarına olan katkısı kış örneklemelerinde $\% 25,1 \pm 7,3$; yaz örneklerinde ise $\% 23,8 \pm 7,5$ olarak hesaplanmıştır. EK katkıları ise kış örneklerinde $\% 41,9 \pm 12,0$ ve yaz örneklerinde de $\% 37,2 \pm 11,5$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsiminde en yüksek konsantrasyona sahip PAH bileşikleri sırasıyla fenantren, antrasen ve piren; kış mevsiminde floren, fenantren ve piren olarak hesaplanmıştır. PAH konsantrasyonları (IP/(IP+ BghiP)) tanımlama oranı kış mevsiminde 0,36; yaz mevsiminde ise 0,42 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlara bakılarak her iki sezonda da dizel araçların daha baskın olduğu söylenebilmektedir.

OK-EK Analizör sisteminin özelliği nedeniyle OK pikleri sıcaklık farkına göre OK1, OK2, OK3 ve OK4 olarak ayrılmaktadır. Bu OK pikleri 15 PAH bileşiği (naftalin hariç) ile ilişkilendirilmiştir. Bunun sonucunda asenaftilen, asenaften ve floren toplamının OK1 piki ile yüksek korelasyona ($r=0,85$) sahip olduğu görülmüştür. Fenantren, antrasen, floranten, piren, benzo(a)antrasen ve krizen bileşiklerinin toplamı ile OK2 piki incelenmiş ve $r=0,85$ olarak bulunmuştur. OK3 piki ile benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3,c-d)piren, dibenzo(a,h)antrasen ve benzo(g,h,i)perilen bileşiklerinin konsantrasyonlarının toplamı ilişkilendirilmiş ve $r = 0,87$ olarak bulunmuştur.

Tünelinde içerisinde hesaplanan taşıt kaynaklı OK ve EK emisyon faktörleri (EF), araç başına her bir kilometre için miligram olarak, kış döneminde daha düşük ($EF_{OK}: 36,9 \pm 16,1$; $EF_{EK}: 62,7 \pm 22,7$), yaz döneminde daha yüksek ($EF_{OK}: 55,3 \pm 9,9$; $EF_{EK}: 75,8 \pm 28,27$) görülmektedir. PAH bileşiklerindeki emisyon faktörleri belirlenmiş ve yüzde dağılımları incelenmiştir. Buna göre gaz fazında PAH bileşiklerinden fenantren, floren ve piren kış mevsiminde daha baskın olurken, yaz mevsiminde fenantren, antrasen ve piren bileşiklerindeki baskın olmuştur. Partikül fazı PAH bileşiklerinden fenantren ve floren kış mevsiminde daha baskın olurken, benzo(k)floranten ve benzo(a)piren yaz mevsiminde daha baskın bileşiklerdir.

Yol tozu örneklerindeki OK, EK ve PAH koku oranları sırasıyla $\% 11,4 \pm 0,26$; $\% 1,91 \pm 0,31$; $\% 0,25 \pm 0,12$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yol tozu örneklerindeki en yüksek konsantrasyona sahip PAH bileşiklerindeki sırasıyla benzo(k)floranten, piren, benzo(a)antrasen ve floranten olarak tespit edilmiştir. Literatür değerlerine göre Bolu tünelindeki yol tozu PAH kompozisyonunun daha yüksek konsantrasyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Elementel karbon, Organik karbon, Poliaromatik hidrokarbon, Emisyon faktörü, Bolu dağı tüneli

ABSTRACT

ELEMENTEL-ORGANIC CARBON AND PAH COMPOSITION OF BOLU TUNNEL ATMOSPHERE AND ROAD DUST

MSC THESIS

FİKRIYE TUĞÇE DEMİR

**ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. SERPİL YENİSOY KARAKAŞ)

BOLU, MAY 2017

Tunnel air samples were collected by using PUF samplers in the Bolu Mountain Tunnel located on the highway in the axis of Edirne-Istanbul-Ankara on the road network of Turkey; Concentrations of Elemental and Organic Carbons (EC and OC) and particulate and gas phase US-EPA priority pollutant PAH compounds were determined at the entrance and the exit of the tunnel. At the end of the study; Emission Factors (EF) were calculated for 16 priority PAH compounds and Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC). In order to examine the seasonal changes of emissions, two sampling surveys were performed, namely in summer and winter seasons. The first sampling (winter season) was done between February 24 and March 02, 2014 and the second sampling (summer season) was done between June 02 and June 04, 2014. In addition road dust samples were also collected and analysed for particulate and gas phase PAHs and EC-OC to determine the road dust contributions. OC-EC determinations were performed by using the NIOSH 870 protocol by a Sunset OC-EC analyzer. Particulate and gas phase PAHs were determined by HPLC-DAD after soxhlet extraction technique and celan-up columns.

The average OC and EC concentrations measured at the entrance of the tunnel during the winter season were $14.2 \pm 12.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $16.3 \pm 6.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, at the exit of the tunnel $41.3 \pm 15.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $68.4 \pm 23.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. In the summer season, average OC and EC concentrations measured at the entrance of the tunnel were $18.1 \pm 10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $22.4 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, and at the exit of the tunnel the average concentrations were $63.2 \pm 17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $88.0 \pm 27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Furthermore, the contribution of OC to TSP concentrations was $25.1 \% \pm 7.3 \%$ in winter samples, $24 \pm 7.5 \%$ in summer samples. The contribution of EC to TSP was $42 \pm 12 \%$ for winter season and $37 \pm 12 \%$ for summer season. In summer season, the most abundant PAH compounds were phenanthrene, anthracene and pyrene, in winter season the most frequently observed PAH compounds were fluorene, phenanthrene and pyrene.

The output of the OC-EC Analyzer system contains four OC peaks and reported as OK1, OK2, OK3 and OK4 depending on the temperature program in the analysis protocol. These OK peaks were associated with the sum of PAH compounds which were classified with respect to their ring numbers. As a result of summer season, the sum of acenaphthene, acenaphthylene, and fluorene appears to have a high correlation ($r = 0.85$) with OK1 peak. OK2 peak had

significant correlation with the sum of phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene and chrysene compounds were investigated and calculated as $r=0.85$. The sum of benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and benzo(g,h,i)perylene compounds showed strong correlation with OC3 peak ($r = 0.87$).

As a result; in winter season phenanthrene, fluorene and pyrene were found as the most abundant gaseous PAHs compounds while phenanthrene, anthracene and pyrene were the highest ones in summer season. For the particulate phase PAH compounds phenanthrene and fluorene were found as the most abundant compounds while benzo[k]fluoranthene and benzo[a]pyrene compounds were the highest in summer season.

The contribution of OC, EC and PAHs to road dust were determined as $11.4 \pm 0.26 \%$; $1.91 \pm 0.31 \%$; $0.25 \pm 0.12 \%$, respectively. Benzo[k]fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene and fluoranthene were found to have the highest concentration PAHs. PAH concentrations determined from tunnel road dust were higher than the literature values.

KEYWORDS: Elementel carbon, Organic carbon, Polyaromatic hydrocarbons, Emission factors, Bolu highway tunnel

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TRAFİK KAYNAKLI ORGANİK KİRLETİCİLER	3
2.1 Elementel - Organik Karbon ve Kaynakları	3
2.2 Poliaromatik Hidrokarbon ve Kaynakları	4
2.3 Literatür Çalışmaları.....	8
3. ÇALIŞMANIN KAPSAM VE ÖNEMİ	12
4. MATERYAL VE YÖNTEM	13
4.1 Örnekleme Alanı-Bolu Dağı Tüneli	13
4.2 PUF Örnekleme Alanı.....	15
4.3 Örnekleme	15
4.4 Filtre ve PUF'ların Örnekleme Öncesi Hazırlığı	19
4.5 Örneklerin Analize Hazırlanması	20
4.6 Filtre Örneklerinin EK ve OK Tayinleri	24
4.7 Filtre ve PUF Örneklerinin PAH Tayinleri	26
4.8 Kalite Kontrol / Kalite Güvence.....	27
4.9 Emisyon Faktörü	27
4.10 Yol Tozu Örnekleme Alanı	28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
5.1 İstatistiksel Değerlendirme.....	29
5.2 Tünel Giriş ve Çıkış İstasyonlarında EK ve OK Konsantrasyonları ve TSP Katkıları	30
5.3 PAH Bileşikleri Konsantrasyonları	36
5.4 Emisyon Faktörlerinin Belirlenmesi ve Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması.....	38
5.4.1 Motorlu Taşıt Kaynaklı EK ve OK Emisyon Faktörleri.....	38
5.4.2 PAH Bileşikleri Emisyon Faktörleri.....	40
5.5 OK Piklerinin PAH'lar ile İlişkilendirilmesi.....	46
5.6 Yol Tozunun EK-OK ve PAH Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	50
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
7. KAYNAKLAR	55
8. ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Seçilen 16 PAH bileşiği ve özellikleri.....	6
Şekil 4.2. Bolu Dağı Tüneli	14
Şekil 4.3. PUF örnekleyicisi	15
Şekil 4.4. Bolu tünel şeması ve örnek toplama istasyonları	17
Şekil 4.5. Örnekleme gününe ait fotoğraflar.....	18
Şekil 4.6. Filtrelerin ve PUF'ların ekstraksiyonu	20
Şekil 4.7. Örnek hazırlama özet şeması	21
Şekil 4.8. Temizleme kolonu	22
Şekil 4.9. Numunelerin HPLC Analizine Hazırlık Aşamaları.....	23
Şekil 4.10. EK-OK Analizörü.....	24
Şekil 4.11. EK-OK analizörüne ait termogram örneği (Birch, 2003).....	26
Şekil 4.12. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi.....	26
Şekil 4.13. Yol tozu deney düzeneği	28
Şekil 5.14. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki OK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, kış mevsimi)	33
Şekil 5.15. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki EK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, kış mevsimi).....	33
Şekil 5.16. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki OK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, yaz mevsimi)	34
Şekil 5.17. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki EK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, yaz mevsimi)	34
Şekil 5.18. Kış örneklerinde OK ve EK konsantrasyonlarının Toplam Asılı Partikül (TSP) konsantrasyonuna katkıları	35
Şekil 5.19. Yaz örneklerinde OK ve EK konsantrasyonlarının Toplam Asılı Partikül (TSP) konsantrasyonuna katkıları	35
Şekil 5.20. Toplam PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m^3)	38
Şekil 5.21. Kış sezonu OK ve EK emisyon faktörleri arasındaki korelasyon ..	40
Şekil 5.22. Yaz sezonu OK ve EK emisyon faktörleri arasındaki korelasyon ..	40
Şekil 5.23. Partikül fazı PAH bileşikleri emisyon faktörleri yüzde dağılımları (kış ve yaz sezonu)	44
Şekil 5.24. Gaz fazı PAH bileşikleri emisyon faktörleri yüzde dağılımları (kış ve yaz sezonu).....	45
Şekil 5.25. OK pikleri ayırım noktaları	46
Şekil 5.26. OK1 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu).....	47
Şekil 5.27. OK2 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu).....	48
Şekil 5.28. OK3 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu).....	48
Şekil 5.29. OK1 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)	49
Şekil 5.31. OK2 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)	49
Şekil 5.32. OK3 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)	49

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Seçilen PAH bileşiklerinin fiziksel özellikleri (WHO, 1998).....	7
Çizelge 2.2. Literatürdeki bazı ortalama OK/EK oranları.....	10
Çizelge 4.3. Örnekleme bilgileri ve tünel koşulları.....	16
Çizelge 4.4. Kış mevsimi örnekleme bilgileri.....	18
Çizelge 4.5. Yaz mevsimi örnekleme bilgileri.....	19
Çizelge 4.6. EK-OK fırın programı.....	24
Çizelge 4.7. HPLC çalışma şartları.....	27
Çizelge 5.8. Belirlenen parametrelerin PAH (partikül+gaz) ve OK-EK (partikül) faz istatistik bilgileri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	29
Çizelge 5.9. Yaz ve kış örneklerinde net TSP konsantrasyonları.....	31
Çizelge 5.10. Gaz fazı PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m^3).....	36
Çizelge 5.11. Partikül fazı PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m^3).....	37
Çizelge 5.12. Motorlu taşıt kaynaklı OK, EK ve TK emsiyon faktörleri.....	39
Çizelge 5.13. PAH Bileşikleri EF Değerlerini Literatür ile Karşılaştırılması...42	
Çizelge 5.14. PAH bileşikleri kaynama noktaları ve OK pikleri oluşum sıcaklıkları.....	47
Çizelge 5.15. Yol tozunun OK ve EK kompozisyonu.....	50
Çizelge 5.16. Yaz mevsimi, kış mevsimi ve yol toz örneklerinde PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılması ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	51
Çizelge 5.17. Çeşitli ortamlardaki yol tozu örneklerinde PAH kompozisyonları ($\mu\text{g}/\text{g}$).....	51

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

Kısaltmalar

AcN	: Asenaften
ACN	: Asetonitril
AcPY	: Asenaftilen
AN	: Antrasen
BaA	: Benz(a)Antrasen
BaP	: Benzo(a)Piren
BbFIA	: Benzo(b)Floranten
BC	: Black (Siyah) Karbon
BkFIA	: Benzo(k)Floranten
BghiP	: Benzo(g,h,i)Perilen
Chy	: Krizen
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
DBahA	: Dibenzo(a,h)Antrasen
Dak	: Dakika
EF	: Emisyon Faktörü
EEA	: Avrupa Çevre Ajansı
EK	: Elementel Karbon
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FID	: Alev iyonizasyon dedektörü (flame ionisation detector)
Fl	: Floren
FIA	: Floranten
g	: Gram
IP	: İndeno(1,2,3-cd)Piren
ID	: Numune İsimlendirilmesi (Identity)
İK	: İnorganik Karbon
İOK	: İkincil Organik Karbon
NaP	: Naftalin
NIOSH	: National Institute for Occupational Safety and Health
OK	: Organik Karbon

PAH	: Poliaromatik Hidrokarbon
PCB	: Çok Klorlu Bifenil
PhA	: Fenantren
PK	: Piroliz Karbon
PM	: Partikül Madde
POK	: Primary (Birincil) Organik Karbon)
POP	: Dayanıklı Organik Kirletici
PUF	: Polyurethane Foam (Poliüretan Köpük)
Py	: Piren
Std	: Standart
TK	: Toplam Karbon
TSP	: Toplam Askıda Partikül
UOB	: Uçucu Organik Bileşikler
USA	: Amerika Birleşik Devletleri
USEPA	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

Semboller

°C	: Derece Selsiyus
c	: Konsantrasyon
CH₄	: Metan
cm²	: Santimetrekare
m	: Metre
mL	: Mililitre
NO_x	: Azot Oksitler
µm	: mikrometre
µL	: Mikrolitre
m³	: Metreküp
N₂	: Azot Gazı
%	:Yüzde

TEŞEKKÜR

Lisans sonrası eğitim hayatım boyunca çalışmalarımnda benden desteğini ve deneyimlerini esirgemeyen ve gelecekte de birçok çalışmada yanında yer almak istediğim çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Projeye başladığım günden itibaren öneri ve yorumlarıyla yol gösteren çok değerli yardımcı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ'a en samimi tesekkürlerimi sunarım.

Projemize altyapı desteği ile katkıda bulunan Doç. Dr. Eftade GAGA'ya teşekkür ederim.

Jüri üyelerim Yrd. Doç. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL ve Yrd. Doç. Dr. Mihriban CİVAN'a yorum ve önerileri ile çalışmamıza yaptıkları katkılar için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca deney düzenekleri kurmamda ve HPLC çalışmalarımnda benden desteğini esirgemeyen Uzman Hatice KARADENİZ'e, laboratuvarda geçirmiş olduğum günler ve saatler boyunca arkadaşlığı ve desteği için doktora öğrencisi Melike DÖRTER'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimi ithaf ettiğim çok sevgili biricik anneciğim, Emine CURAOĞLU, tüm çalışma hayatım boyunca her türlü fedakarlığı ve sabri bana gösterdiğin için ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca laboratuvar çalışmalarımndaki yardımın için çok teşekkür ederim, desteğin şüphesiz ki başarımdaki en önemli yardımcım oldu.

İktisadi ve İdari Bilimler Fakülte Sekreteri Sayın Birol YURTSEVEN'e tanıştığımız günden beri göstermiş olduğu samimi ve manevi destek ve yüksek lisans dönemimdeki yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca ilk günden bu yana desteğini ve güzel enerjisini hep hissettiğim sevgili Gülcan ÇAĞLAN ablama da herşey için çok teşekkür ederim.

Çevre Mühendisliği ve Kimya Bölümü çalışma grubumuzdaki tüm arkadaşlarıma tez yazım dönemimdeki moral destekleri için çok teşekkür ederim.

Karayolları 4. Bölge Müdürlüğü ve Bolu Dağı Tünel İşletme Şefi Sayın Murteza BEŞİROĞLU ve personeline izin ve altyapı destekleri için teşekkür ederiz. Ayrıca, saha çalışmalarındaki katkılarından dolayı Uğur SAKLANGIÇ ve Akif ARI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Abant İzzet Baysal Üniversitesi, “Bolu Tünel Havasının ve Yol Tozunun Elementel ve Organik Karbon Kompozisyonu” başlıklı 2013.09.04.650 numaralı BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.



1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi ve beraberinde gelen şehirleşmenin bir sonucu olan hava kirliliği, yerel ve bölgesel olduğu kadar küresel ölçekte de bir etki alanına sahiptir. Havanın kirlenmesini, havanın doğal yapısında bulunması gereken maddelerin oranlarının değişmesi veya bu doğal yapıya yabancı maddelerin girmesi sonucu insan sağlığını ve huzurunu bozacak ve hayvan, bitki ve eşyaya zarar verecek derecede kirlenmiş hava olarak tanımlayabiliriz (Atımtay, 2003).

Hava kirliliği, insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri nedeniyle en önemli çevre problemi olarak bilinmektedir (Borrego vd., 2009). Geçmişte hava kalitesini belirleyen etkenlerin başında endüstriyel aktiviteler ve ısınma amaçlı yakıt tüketimi gelmekte iken günümüzde ulaşım ağlarının hızla artmasının da bir sonucu olarak trafik de bu etkenlerden biri haline gelmiştir. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar, atmosferde gaz, aerosol ve partikül madde olarak bulunan yüzlerce bileşiği içerir. Motorlu taşıtlar ile ilişkili başlıca hava kirleticileri; karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO₂), partikül madde (PM), azot oksitleri (NO_x), uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerdir (hidrokarbonlar) (Borrego vd., 2000). Partikül kirleticiler dikkate alındığında, dizel kullanan ağır vasıtaların emisyonlarından kaynaklanan partiküllerin sağlık üzerinde çok daha olumsuz etkilerinin olduğu anlaşılmıştır (Laden vd., 2000; Janssen vd., 2002). Yanma aktiviteleri sonucu atmosfere salınan partiküller yüksek oranda organik içeriğe sahiptirler. Atmosferik partiküllerdeki bu organik fraksiyon genellikle Toplam Karbon (TK) olarak isimlendirilir ve TK'da Elementel Karbon (EK), İnorganik Karbon (İK) ve Organik Karbon (OK) şeklinde üçe ayrılmaktadır.

Hızlı kentleşme, ekonomideki büyüme ve taşıt kullanımının artması, trafik kaynaklı hava kirleticilerine maruziyetin dünya çapında önem kazanmasına neden olmuştur. Özellikle trafiğin yoğun olduğu kentsel alanlarda trafik emisyonlarının ve olası sağlık etkilerinin belirlenmesi halk sağlığı ve sürdürülebilir hayat standardının sağlanması açısından zaruridir.

Bu nedenle bölgedeki mevcut kirletici kaynaklardan havaya salınan başlıca hava kirleticilerinin emisyonlarının belirli bir zaman aralığı için kütleli miktarlarının hesaplanması ve trafik gibi kirletici kaynakların katkısını ortaya koyacak şekilde emisyon envanterinin oluşturulması gerekmektedir. Emisyon envanterlerinin oluşturulması için kaynaklardan yayınlanan kirleticiler için emisyon faktörleri belirlenmelidir. Emisyon Faktörü (EF), kirleticinin salınımına neden olan aktivitenin birim kütle, hacim, uzaklık ya da birim süresi başına oluşan kirletici kütlesi olarak ifade edilmektedir.

Trafik kaynaklı emisyon faktörü belirlenmesinde çeşitli teknikler (dinamometre testleri, taşınabilir emisyon ölçüm sistemleri, uzaktan algılama testleri, gezici takip çalışmaları gibi) kullanılabilir iken, ortalama araç filosundaki çeşitliliğin bilinmesi, ilgiyi tünel çalışmalarına çevirmiştir (Allen vd., 2001; Gillies vd., 2001; Jamriska vd., 2004; Kristensson vd., 2004; Lough vd., 2005). Tünel ortamında gerçekleştirilen örneklemeler, emisyon izleme cihazının tünel içerisine yerleştirilmesiyle olur. Bu istasyonlar genellikle tünelin giriş ve çıkış noktalarına yerleştirilir. Giriş ve çıkış noktalarındaki konsantrasyon farkı, direkt olarak örnekleme boyunca tünelden geçen araçlardan yayılması nedeniyle gerçek koşulların bir sonucudur. Tünel çalışmalarındaki en önemli avantaj örnekleme sürecindeki motorlu taşıtların yaydığı emisyonların fotokimyasal degradasyonlara uğramamasıdır. Bu tür çalışmalar için emisyon faktörü hesaplanırken tünel ile ilgili; tünelin teknik bilgileri (geometri, eğim, havalandırma), araç filosu (teknolojisi, yaş, yakıt, motor) ve sürüş koşulları (trafik yoğunluğu, sıcaklık, bakım) gibi değişkenler dikkate alınmalıdır. Daha spesifik olarak lastik veya fren balatası aşınması, çeşitli mekanik sürtünmeler ya da askıda kalmış yol tozlarından kaynaklı emisyonlar da göz ardı edilmemektedir.

Çalışmamızda en önemli trafik kaynaklı kirleticiler olan, partikül fazındaki Organik Karbon (OK) ve Elementel Karbon (EK) konsantrasyonları ve buna bağlı emisyon faktörleri ve literatür karşılaştırmaları, birbirleri ile ilişkileri Bolu Dağı Tünel ortamında yapılan yaz (02-04 Haziran 2014) ve kış sezonuna (24 Şubat - 02 Mart 2014) ait olmak üzere 2 farklı dönemsel örnekleme sonucunda belirlenmiştir. Örnekleme sisteminin özelliğinden faydalanılarak aynı zamanda yarı uçucu organik bileşiklerden Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (16 öncelikli PAH Bileşikleri, US-EPA) da hem partikül fazında ve hem de gaz fazında örneklenmiş, EK ve OK konsantrasyonları ile ilişkileri ve emisyon faktörleri belirlenmiştir.

2. TRAFİK KAYNAKLI ORGANİK KİRLLETİCİLER

Ulaşım araçları günlük yaşantımızın bir parçasıdır. Her gün değişik şekilde yararlandığımız bu motorlu karayolu taşıtları havaya verdikleri kirletici gaz ve taneciklerle çevremizi ve soluduğumuz havayı kirletmektedir. 2015 yılı itibariyle Türkiye’de her 4 kişiye bir motorlu taşıt, her 8 kişiye 1 otomobil düşmektedir (Türkiye istatistik kurumu). Motorlu taşıt kullanımının ve bunun devamında gelen trafik kaynaklı kirleticilerin artması soluduğumuz havanın orijinal (olması gereken) yapısını değiştirmektedir.

Dünya sağlık örgütü değerlendirmelerine göre; dünya genelinde yılda iki milyondan fazla insan hava kirliliğinin neden olduğu hastalıklardan yaşamını yitirmektedir (WHO, 2010). Bunun da yarısından fazlası kentlerde görülmektedir. Atmosferik parçacıkların aerodinamik çapları solunabilirliği açısından, kimyasal kompozisyonları ise akciğere alındıktan sonra yaratacağı sağlık etkileri açısından önemlidir. Bilimsel olarak da yine partiküllerin kimyasal içerikleri taneciklerin kaynaklarının belirlenmesinde büyük öneme sahiptirler. Trafik kaynaklı partiküllerin çok önemli olmasının başka bir nedeni de sanayileşmiş ülkelerdeki kent merkezlerindeki partikül kirliliğinin % 50’ sinden fazlasının trafik kaynaklı olmasıdır. Londra’da havadaki partikül kirliliğinin % 82’ si (Han ve Naehar, 2006), Atina’da ise % 66,2’ si trafik kaynaklı olarak bulunmuştur (Economopoulou ve Economopoulos 2002). Atmosferik kirliliğe neden olan karbon içerikli türlerin çeşitliliği nedeniyle iklim değişikliği ve insan sağlığına olumsuz etkileri üzerine Asya ve Avrupa’da birçok çalışma yapılmıştır (Nel, 2005; Pósfai and Buseck, 2010; Russell and Brunekreef, 2009; Wilhelm ve Ritz, 2005).

2.1 Elementel - Organik Karbon ve Kaynakları

Partikül madde (PM) veya eş anlamlı olarak aerosol, inorganik (elementler, sülfatlar, nitratlar, klorürler, sodyum ve amonyum iyonları gibi) türlerden ve karbonlu bileşenlerden oluşmaktadır.

Karbon içerikli aerosoller; Organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK) veya siyah karbon (BC), iklim değişikliği (Novakov vd., 2005), insan sağlığı (Kim vd., 2003) ve görüşün bozulması (Liousse vd., 1996) üzerindeki etkileri nedeniyle büyük bir araştırma konusudur. Organik Karbon doğrudan (birincil) yayılan ya da önceden var olan aerosoller üzerine, hidrokarbonların düşük uçuculuktaki oksidasyon ürünlerinin yoğunlaşmasıyla ikincil olarak atmosferde meydana gelebilmektedirler (Seinfeld ve Pandis, 2006). Elementel karbon tam yanmama ürünü olarak atmosfere atılır ve kaynakları hem insan kaynaklı (antropojenik, trafik, endüstriyel) ve hem de doğal (doğal orman yangınları vb.) olabilir (Bond ve Bergstrom, 2006; Lewandowska ve Falkowska, 2013). Jacobson (2001), elementel karbonun küresel ısınma üzerindeki etkisinin, CO₂ salınımından sonraki en büyük ikinci etkili bileşen olduğunu ileri sürmüştür.

Literatür çalışmalarına göre, benzinli araçlar çoğunlukla karbon monoksit (CO) emisyonu yaparken, dizel araçlar daha çok elementel veya karbon siyahı (black carbon) emisyonu yapmaktadırlar (Harrison vd., 1996). Ancak trafikte yer alan araçların trafik emisyonları; araçların yaşları, yakıt kalitesi, cinsleri, bakımları ve kullanım şartları gibi faktörler nedeniyle çok fazla değişkenle kontrol edilmektedir. Bu nedenle de trafik kaynaklı kirleticilerin atmosferik kirliliğe katkılarının belirlenmesinde ve sağlık üzerine olası etkileri çalışılacaksa (Ball vd., 1987; Sagai vd., 1993), çok fazla sayıda ve kaynak noktasında arazi ölçümlerinin yapılması zorunludur (Hering vd., 1984; Raf De Fré vd., 1994; Venkataraman vd., 1994).

2.2 Poliaromatik Hidrokarbon ve Kaynakları

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)'lar iki yada daha fazla benzen halkasının lineer, açısız ya da kümesel olarak birleşmesiyle meydana gelmektedirler (Baek vd., 91). 100'den fazla farklı PAH bileşimi bulunmaktadır. PAH'lar buldukları benzen halka sayısına göre üç ya da daha az ise düşük moleköl ağırlıklı PAH'lar ve benzen halka sayısı 4 veya daha fazla ise yüksek moleköl ağırlıklı PAH'lar olarak iki kısımda incelenebilirler (Irwin vd., 1997). PAH'lar oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Düşük erime ve kaynama noktasına sahip olmalarına karşın yüksek buhar basıncına sahiptirler.

PAH'lar polar değildirler ve bu nedenle de suda çok zor çözünürler. Bu bileşikler ancak dietileter, karbontetraklorür ve hekzan gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir (WHO, 1998).

PAH'lar çoğunlukla fosil yakıtlar gibi organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkarlar (Stapleton vd., 1998). PAH'ların yarı uçucu olma özellikleri bu bileşiklerin hava, toprak ve su kütlelerinde yüksek seviyelerde bulunabilmesi ve bu bileşiklerin çoğunun kanserojen ve mutajen olması, bu konunun önemini artırmaktadır (Harrison vd., 1996). PAH'ların önemli kaynaklarından bazıları; hareketli kaynaklar (dizel ve benzinli araçlar), çalışma ortamları (kok fırınları ve asfalt fabrikaları), ocaklar (ısıtıcılar ve fırınlar), insineratörler (belediye atıklarının, tehlikeli ve hastane atıklarının yakılması), evsel (sigara, odun, yağ ve kerosen sobaları, barbekü) ve endüstriyel aktiviteler (alüminyum ve karbon üretimi) olarak sıralanabilir. PAH'ların doğal kaynaklarını ise orman yangınları, doğal petrol sızıntıları ve diğer biyogenik emisyonlar oluşturmaktadır. Bütün bu kaynaklardan oluşan PAH'lar yağmur, atıksu ve atmosferik çökeltme yolları ile alıcı ortama karışmaktadır (Stapleton vd., 1998).

16 tür PAH öncelikli kirleticiler olarak US EPA tarafından listelenmiştir. Bu ayrımın temelini kirleticilerin çevrede dağılımı ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri oluşturmuştur. EPA Metod 610 tarafından önerilen 16 PAH; Naftalin (NaP), Asenaftilen (AcPY), Asenaften (AcN), Floren (Fl), Fenantren (PhA), Antrasen (AN), Floranten (FIA), Piren (Py), Benz(a)Antrasen (BaA), Krizen (Chy), Benzo(b)Floranten (BbFIA), Benzo(k)Floranten (BkFIA), Benzo(a)Piren (BaP), İndeno(1,2,3-cd)Piren (IP), Dibenzo(a,h)Antrasen (DBahA), Benzo(g,h,i)Perilen (BghiP) (US EPA-TO13A, 1999). PAH'lar azot oksit ve nitrik asit ile tepkimeye girerek nitro türevlerini, kükürt dioksitler ve sülfürik asitle reaksiyona girerek sülfürik ve sülfonik asit formlarını oluşturlar (WHO, 1998; Marcè ve Borruol, 2000). Ayrıca ozon ve hidroksil radikalleri ile de tepkime verirler (Douben, 2003). Şekil 2.1'de öncelikli kirleticiler olarak belirlenen 16 PAH bileşiğinin özellikleri gösterilmiştir.

Bileşik	Moleköl Yapısı	Kimyasal Formülü
Naftalin		C ₁₀ H ₈
Asenaftilen		C ₁₂ H ₈
Asenaften		C ₁₂ H ₁₀
Floren		C ₁₃ H ₁₀
Fenantren		C ₁₄ H ₁₀
Antrasen		C ₁₄ H ₁₀
Florantien		C ₁₆ H ₁₀
Piren		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)antrasen		C ₁₆ H ₁₂
Dibenzo(a,h)antrasen		C ₂₂ H ₁₄
Krisen		C ₁₈ H ₁₂
Benzo(b)florantien		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)florantien		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(a)piren		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(g,h,i)piren		C ₂₂ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)piren		C ₂₂ H ₁₂

Şekil 2.1. Seçilen 16 PAH bileşiği ve özellikleri

Asenaftelin, asenaften, antrasen, benzo(a)antrasen, benzo(a)piren gibi PAH'lar sağlığımızı olumsuz yönde tehdit etmektedir. Benzo(a)antrasen gibi birçok PAH insan sağlığı için kansorejen veya mutajendir (Han ve Naeher, 2006). EPA ise benzo(a)antrasen, benzo(a)piren, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, krizen, dibenzo(a,h)antrasen ve indo(1,2,3-c,d)piren'ni insanlar için muhtemel kanser yapma ihtimali olan bileşikler arasında göstermiştir. PAH'ların önemli bir kısmı, özellikle dizel motorlardaki eksik yanmadan kaynaklanmaktadır (Barakat, 2002). Avrupa evre Ajansının hazırladığı teknik rapora göre PAH'lar ve PCB'ler trafik kaynaklı en önemli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır (EEA, 2010).

Çizelge 2.1. Seçilen PAH bileşiklerinin fiziksel zellikleri (WHO,1998)

PAH Bileşikleri	Molekl Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Sudaki znrlğ (mg/L)
Naftalin	128,16	81	218	32
Asenaftelin	152,20	92-93	280	3,93
Asenaften	152,20	95	279	3,4
Floren	166,20	115-116	295	1,9
Fenantren	178,20	100,5	340	1,1
Antrasen	178,20	216,4	342	0,05-0,07
Floranten	202,30	108,8	375	0,26
Piren	202,30	150,4	393	0,14
Benzo(a)antrasen	228,30	160,7	400	0,01
Krizen	228,30	253,8	448	0,002
Benzo(b)floranten	252,32	168,3	481	0,0015
Benzo(k)floranten	252,32	215,7	480	0,0008
Benzo(a)piren	252,32	178,1	496	0,0038
İndeno(1,2,3-cd)piren	276,34	163,6	536	0,062
Dibenzo(a,h)antrasen	278,35	266,6	524	0,0005
Benzo(g,h,i)perilen	276,34	278,3	545	0,00026

2.3 Literatür Çalışmaları

Tünellerdeki koşulların kontrollü olması ve meteorolojik etkilerin saf dışı kalması trafik kaynaklı emisyonların belirlenmesi çalışmalarını avantajlı hale getirmektedir (Hueglin vd., 2006, Jamariska vd., 2004). Tünel çalışmalarının diğer önemli bir avantajı da; sadece motorlardaki yanma kaynaklı emisyonların değil aynı zamanda buharlaşma kaynaklı emisyonların da ölçülmesidir. Tünel çalışmasının en önemli dezavantajı ise kontrollü koşulların tünel içinde lineer bir trafik akışı sağlaması dolayısı ile üretilen emisyon faktörlerinin tünel içindeki belirli trafik koşulları için geçerli olmasıdır (Dzung ve Thang, 2008).

Benner ve Gordon (1989) tarafından Baltimore Harbor Tüneli'nde (A.B.D) yapılan çalışmada yüksek hacimli PUF örnekleyicisi kullanılarak toplanan TSP örneklerinde partikül fazı ve gaz fazı PAH bileşikleri için emisyon faktörleri oluşturulmuştur. Tünel çift tüpden (her bir tüpde 2 şerit) oluşmakta ve uzunluğu 2042 metredir. Her iki tüpde de başında ve sonunda olmak üzere havalandırma sistemi bulunmaktadır ve örnekleme sırasında aktif bir şekilde çalışmaktadırlar. Çalışma sonucunda partikül fazında en baskın PAH bileşikleri sırasıyla floranten ve piren olurken $30,8 \pm 7,1$; $29,2 \pm 6,7$ ng/m³, gaz fazında ise fenantren bileşiği yüksek konsantrasyonda 184 ± 42 ng/m³ olarak bulunmuştur.

Mancilla ve Mendoza (2012) tarafından PM_{2,5} örneklerinde EK ve OK için emisyon faktörü üretmek üzere Loma Larga (Meksika) Tüneli giriş ve çıkış noktalarına koyulan düşük hacimli örnekleyici (5,5-7,5 L/dak hava çekiş hızı) kullanılmıştır. Tünel uzunluğu 532 metredir ve tünel içinde iki tüpte de aynı derece olmak üzere (% 3,5) pozitif (tüp 1) ve negatif (tüp 2) eğim bulunmaktadır. Çalışma hava sıcaklığı ortalama 22,5 °C olan yaz sezonunda gerçekleştirilmiştir. Örnekleme sürecinde tünelden, ortalama hız 42-76 km/saat olan yaklaşık 110 000 araç geçişi olmuştur. Her bir tüpde 6 paralel örnekleme gerçekleştirilmiş olup tünel içerisindeki ortalama rüzgar hızı 2,15 m/s olarak not edilmiştir. Tünelden geçen toplam araç filosunun % 97'si benzinli araç olup; bu araçların da sırasıyla % 57 ve % 43'ü hafif ve ağır vasıtalı araçlardan oluşmaktadır. Tünel giriş ve çıkış konsantrasyonları, örnekleme süresi, araç sayısı, rüzgar hızı gibi veriler kullanılarak emisyon faktörleri yol tozu katkısı düzeltilmesi de yapılarak hesaplanmıştır.

Buna göre; sırasıyla pozitif ve negatif eğime sahip olan tüplerdeki ki $PM_{2,5}$ örnekleri için EF değerleri $13,34 \pm 6,25$; $21,68 \pm 9,51$ mg/araç.km olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yol tozunun toplam emisyonlara göre % 20-25 katkısı olduğu not edilmiştir. Tüp 1 ve tüp 2’de sırasıyla EF_{OK} : $17,71 \pm 5,52$; $7,51 \pm 4,24$ mg/araç.km ve EF_{EK} : $8,58 \pm 2,09$; $2,52 \pm 2,12$ mg/araç.km olarak hesaplanmıştır.

Ho vd., 2009’da yayınladıkları raporda Shing Mun Tüneli’nde (Hong Kong) partikül ve gaz fazı PAH bileşikleri emisyon faktörü hesaplanmıştır. Naftalin, asenaften ve asenaftilen gaz fazı en baskın PAH bileşikleri olurken floranten ve piren partikül fazı en baskın PAH bileşikleri olarak bulunmuştur. Ortalama gaz ve partikül fazı PAH emisyon faktörleri sırasıyla $950-2564$ $\mu\text{g}/\text{araç.km}$ ve $22-354$ $\mu\text{g}/\text{araç.km}$ olarak rapor edilmiştir. Dizel araç ve benzinli araç markeri olan PAH bileşikleri arasında yüksek korelasyon bulunmuştur; sırasıyla (floranten ve piren: 0,85), (benzo(g,h,i)perilen ve indeno(1,2,3-c,d)piren: 0,95). Dizel ve dizel olmayan araçlara ait emisyon faktörü ayrı ayrı olarak hesaplanmıştır. Dizel araçlara ait bulunan ortalama gaz ve partikül fazı PAH emisyon faktörü (3085 ± 1058 $\mu\text{g}/\text{araç.km}$), dizel olmayan araçlara ait emisyon faktöründen yaklaşık 5 kat daha yüksek bulunmuştur (566 ± 428 $\mu\text{g}/\text{araç.km}$).

Motorlu taşıtlardan kaynaklanan karbon içerikli türlerin (OK, EK, TK ve PAH gibi) konsantrasyonu belirlenmesi amacıyla Ancalet vd., 2011 yılında yayınladığı raporda; saatlik ortalama araç sayısının 2070 ile 2300 arasında olan Mounth Victoria Tüneli’nde (Yeni Zelanda) ortalama $PM_{2,5}$ konsantrasyonu trafiğin yoğun olduğu saatlerde $67,6 \pm 19,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olduğu belirtilmiştir. Karbon içerikli türlerin (OK, EK, TK) % 63-73, PAH bileşiklerinin ise % 0,10 kadarının tünel içerisindeki toplam partikül maddeye katkısı olduğu belirtilmiştir. Florenten ($8,7-21,1$ ng/m^3 aralığında değişen konsantrasyon ile) ve pirenin ($12,1-25,7$ ng/m^3 aralığında değişen konsantrasyon ile) partikül fazdaki baskın PAH bileşikleri olduğu hesaplanmıştır. Toplam PAH konsantrasyonlarında dizel emisyon katkısının benzinden daha baskın olduğu indeno(1,2,3-c,d)piren ile indeno(1,2,3-c,d)piren ve (benzo(g,h,i)perilen’in toplamına tanımlama oranı ($(I[cd]P)/(I[cd]P+B[ghi]P)$) ile vurgulanmıştır (0,32). Gogou vd., 1996 yayınladığı rapora göre benzin emisyonları için bu oran 0,18 iken dizel emisyonlarda ise 0,37 olarak belirtilmiştir.

Ayrıca OK, EK ve TK analizleri termal/optik transmitans (TOT) analiz yöntemi ile belirlenmiş ve iki ayrı analiz protokolü olan NIOSH ve IMPROVE ile

sonuçlar karşılaştırılmıştır. NIOSH protokolü ile OK/EK oranı 1,7 bulunur iken IMPROVE methodu ile bu oran 1,4 olarak hesaplanmıştır. NIOSH protokolü fırın son sıcaklığının IMPROVE'dan daha yüksek olması OK konsantrasyonu artışına sebep olduğu için oluşan farkın beklenen düzeyde olduğu not edilmiştir. Elde edilen OK/EK oranı ile benzin emisyon katkısında ziyade (>2) daha çok dizel emisyon katkısının olduğu (0,28-0,92) bu indikatör ile de belirtilmiştir (Allen vd., 2001; Gillies ve Gertler, 2000). Çizelge 2.2.'de çeşitli otoyol tünellerinde yapılan aynı analiz yöntemi (TOT) fakat farklı aerosol tiplerine ait OK/EK oranları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.2. Literatürdeki bazı ortalama OK/EK oranları

Örnekleme Yeri	Tünel Uzunluğu (m)	Aerosol Tipi	Analiz Methodu	OK/EK	Referans
Sepulveda Tüneli, Los Angeles, ABD	582 m.	PM _{2,5}	TOT	0,76	Gillies vd., 2001
		PM ₁₀		0,80	
Kaisermühlen Tüneli, Viyana, Avusturya	2150 m.	TSP	TOT	0,30	Handler vd., 2008
Zhujiang Tüneli, Guangzhou, Çin	825 m.	PM _{2,5}	TOT	0,49	He vd., 2008
Chung-Liao Tüneli, Güney Tayvan	1828 m.	PM _{2,5}	TOT	0,40-0,60	Hung-Lung ve Yao-Sheng, 2009
Loma Larga Tüneli, Monterrey, Meksika	532 m.	PM _{2,5}	TOT	1,19-2,85	Mancilla ve Mendoza, 2012
Marquês de Pombal Tüneli, Lizbon, Portekiz	1725 m.	PM _{2,5}	TOT	0,29-0,37	Piro vd., 2011
		PM ₁₀		0,33-0,42	
Queensway Kent Tüneli, Birmingham, İngiltere	3240 m.	TSP	TOT	0,6	Castro, 1997

Çizelge 2.3. (Devam) Literatürdeki bazı ortalama OK/EK oranları

Osmangazi Tüneli, Bilecik, Türkiye	2474 m.	TSP PM _{2,5}	TOT	0,79 1,2-1,4	E. Gaga, kişisel görüşme, 27 Mart 2017
Bolu Dağı Tüneli, Bolu, Türkiye	3159 m.	TSP	TOT	0,60-0,77	Bu Çalışma

Literatür örneklerine bakıldığında OK/EK oranlarındaki değişimin tünel uzunluk ve büyüklüğüne, yakıt çeşidine, araçların tonajlarına, araçların model/yaş ve hızına göre değiştiği görülmüştür. Çizelge 2.2.'de görüldüğü gibi Chung-Liao tüneli (Hung-Lung ve Yao-Sheng, 2009), Kaisermühlen (Handler vd., 2008) ve Zhujiang tüneline (He vd., 2008) yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, hem PM_{2,5} hem de PM_{2,5-10} fraksiyonlarındaki OK/EK oranı Loma Larga Tüneli'den (LLT) daha düşük olması, organik karbonun LLT'deki trafik yoğunluğuna bağlı olarak artış göstermesi olarak not edilmiştir (Mancilla ve Mendoza, 2012).

3. ÇALIŞMANIN KAPSAM VE ÖNEMİ

US EPA tarafından listelenen 16 tür öncelikli PAH bileşiği; Naftalin (Nap), Asenaftilen (AcPy), Asenaften (Acp), Floren (Flu), Fenantren (PA), Antrasen (Ant), Floranten (FL), Piren (Pyr), Benz(a)Antrasen (BaA), Krizen (Chy), Benzo(b)Floranten (BbF), Benzo(k)Floranten (BkF), Benzo(a)Piren (BaP), İndeno(1,2,3-cd) Piren (IP), Dibenz(a,h)Antrasen (DBA), Benzo(g,h,i)Perilen (BghiP), çevrede dağılımı ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri baz alınarak oluşturulmuştur. Özellikle motorlu taşıtların egzoz emisyonlarından çıkan EK ve OK'nun da iklim değişikliğine etkileri bulunmaktadır.

Bu çalışma Bolu Dağı Tüneli'nde yapılan ilk çalışma olmakla beraber, önemli kirletici parametreleri olan partikül fazındaki OK-EK ve yarı uçucu organik bileşiklerden Poliaromatik Hidrokarbonların (16 öncelikli PAH Bileşikleri, US-EPA) hem partikül fazında ve hem de gaz fazındaki emisyon faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca tünel ortamında yol üzerinde birikmiş yol tozu örnekleri de toplanarak uygun bir deney düzeneği kurulmuş ve analizleri yapılarak yol tozunun PAH, OK ve EK konsantrasyonları hesaplanmıştır. Tünel hava örneklerinde, EK-OK analizöründen elde edilen OK pikleri (OK1, OK2 ve OK3) ile PAH bileşikleri kaynama noktalarına göre ilişkilendirilmiştir.

Çalışmanın en önemli noktası ise özellikle iklim değişikliği modellemelerinde girdi olabilecek ve ülke bazında trafik kaynaklı emisyon envanteri hesaplamalarında çok ihtiyaç duyulan emisyon faktörleri hesaplanmış ve önemli bir eksiklik kapatılmıştır. Bu çalışma ile elementel-organik karbon ve 16 PAH bileşikleri için Emisyon Faktörleri hem yaz hem de kış sezonu için belirlenmiştir.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Örnekleme Alanı-Bolu Dağı Tüneli

Bolu Dağı Geçişi, Gümüşova-Gerede otoyolunun 30. kilometresindeki Kaynaşlı'dan başlayarak, Doğu yönünde Asarsuyu Vadisi boyunca ilerleyip Yumrukaya mevkiinde sona erer. Toplam 25,5 kilometre uzunluğundaki Bolu Dağı geçişinde, 4,6 kilometre uzunluğunda 4 adet viyadük, yaklaşık 1296 metre uzunluğunda 9 adet köprü ve yaklaşık 3 bin 159 metre uzunluğunda olan Bolu Tüneli yer almaktadır (Şekil 4.2.).

2007 yılında hizmete açılan Bolu Dağı Tüneli, 3 geliş ve 3 gidiş şeritli olmak üzere, çift tüpten oluşmaktadır. Tünel kesit alanı $100,5 \text{ m}^2$ dir. Tünel havalandırması her iki tüpte mevcut toplam 50 adet jet fan ile sağlanmaktadır. Bu jet fanların 42 adedi İstanbul-Ankara istikametinde Güney tüpte, 8 adedi Ankara-İstanbul istikametinde Kuzey tüpte bulunmaktadır. Aynı zamanda örnekleminin de yapıldığı İstanbul- Ankara istikametindeki Güney tüp yaklaşık %2 pozitif eğime sahiptir. Her iki tüp arasında tüpleri birbirine bağlayan beş adet araç geçiş ve bir adet yaya geçiş bağlantısı vardır.

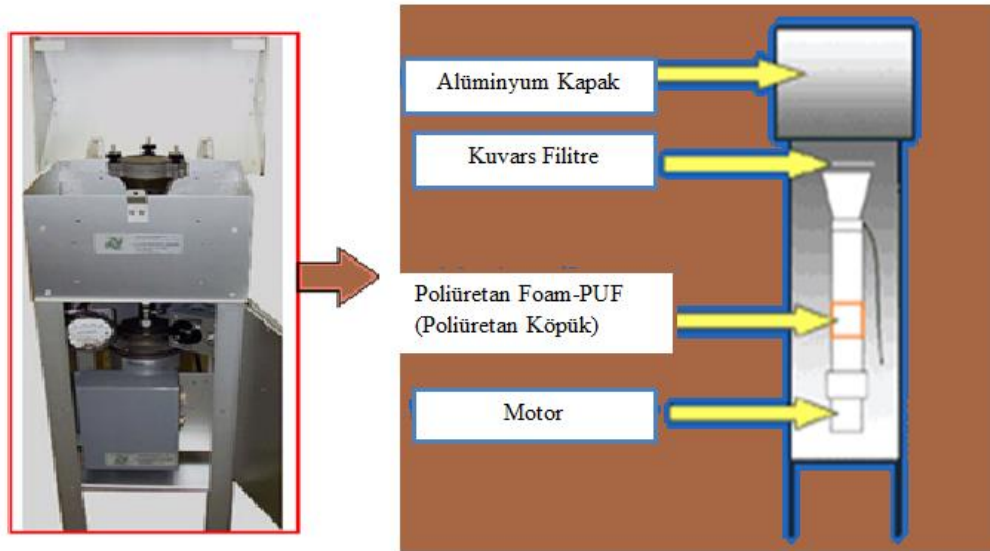


Şekil 4.2. Bolu Dağı Tüneli

4.2 PUF Örnekleyici

Tünel örneklemeinde Şekil 4.3.'de gösterilen 2 adet Thermo Andersen marka GPS II model PUF (poliüretan sünger) örnekleyici kullanılmıştır. Örnekleyicinin kalibrasyonu yapıldıktan sonra 0,225 m³/dak'lık hava akış hızı (hava debisi) ile çalıştırılmıştır. Örnekleyicilerde herhangi bir başlık kullanılmamış olup toplam asılı partiküller (TSP) örneklenmiştir.

Örnekleyici iki ana bölümden oluşmaktadır. PUF bölümünde gaz fazındaki PAH bileşikleri örneklenmiştir. 110 mm çapında kuvars filtre kullanılan kısmı ise hem EK ve OK tayinleri, hem de partikül fazındaki PAH bileşiklerinin tayini için kullanılmıştır.



Şekil 4.3. PUF örnekleyicisi

4.3 Örnekleme

Tünellerdeki koşulların kontrollü olması ve meteorolojik etkilerin saf dışı kalması trafik kaynaklı emisyonların belirlenmesi çalışmalarını avantajlı hale getirmektedir. Bolu Tüneli ise hem Türkiye'nin en yoğun tüneli olması, hem de ülkemizin ortalama motorlu taşıt kompozisyonunun temsil edildiği bir kontrollü geçiş olmasından dolayı önemlidir.

İstanbul-Ankara istikametinde yapılan örneklemede istasyon I girişten itibaren 462 metre ileride, çıkış istasyonu ise (istasyon II) çıkıştan itibaren 562 metre geriye kurulmuştur (Şekil 4.4.).

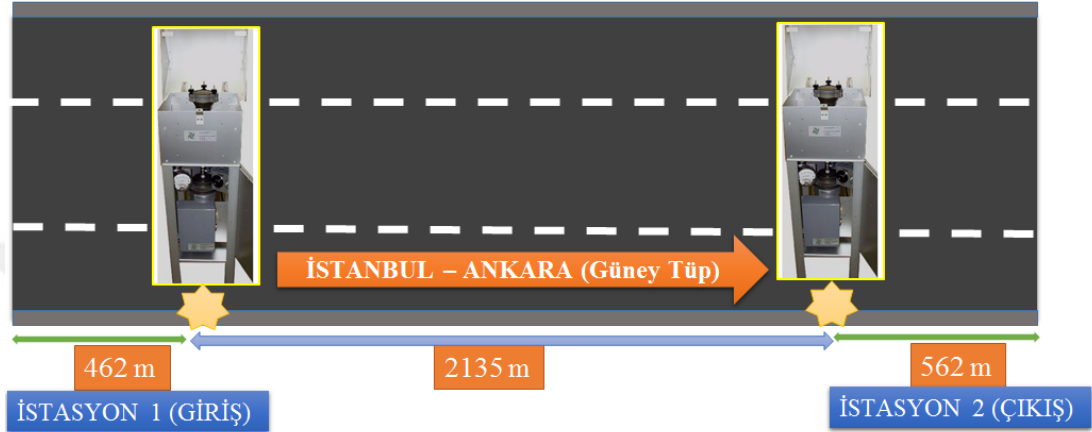
Örnekleme yapılan saatler için PC-1 ve VC-5 noktalarına ait rüzgar hız bilgileri ve tünelden geçen araç sayısını belirlemeye yönelik olarak da kamera kayıtları Bolu Tünel İşletme Şefliği'nden alınmıştır. Bu verilerle beraber örnekleme süresince tüneli kullanan araç tip ve sayıları da belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Örnekleme bilgileri ve tünel koşulları

Kış Sezonu	Örnekleme Saati	Örnekleme Süresi (dak)	Hafif Vasıta	Ağır Vasıta	Toplam Araç/Süre	Sıcaklık °C	Rüzgar Hızı (m/s)
26/2/2014 - I	9:40-13:50	250	1276	510	7	1,0	3,4
26/2/2014 - II	14:00-16:15	135	692	416	8	1,0	3,8
27/2/2014 - I	09:25-11:50	145	910	321	8	1,0	3,8
27/2/2014 - II	13:40-15:50	130	634	264	7	1,0	3,8
28/2/2014 - I	14:35-15:35	60	362	131	8	1,0	4,8
1/3/2014 - I	10:25-11:55	90	671	256	10	2,5	5,2
1/3/2014 - II	12:10-14:05	115	838	255	10	2,5	3,1
2/3/2014 - I	10:10-12:25	135	849	241	8	3,0	2,0
2/3/2014 - II	12:20-14:10	110	644	232	8	3,0	2,2
Yaz sezonu	Örnekleme Saati	Örnekleme Süresi (dak)	Hafif Vasıta	Ağır Vasıta	Toplam Araç/Süre	Sıcaklık °C	Rüzgar Hızı (m/s)
2/6/2014 - I	12:25-13:15	50	286	75	7	12,5	3,2
2/6/2014 - II	13:20-14:15	55	295	100	7	13,0	3,2
2/6/2014 - III	16:35-17:30	55	341	111	8	12,5	4,2
3/6/2014 - I	10:05-11:00	55	390	146	10	12,5	3,6
3/6/2014 - II	11:05-12:00	55	410	112	10	14,5	3,4
3/6/2014 - III	12:05-14:15	130	815	277	8	14,5	3,7
3/6/2014 - IV	14:20-15:10	50	306	120	9	16,0	3,6
3/6/2014 - V	15:15-16:15	60	360	162	9	17,0	4,1
4/6/2014 - I	10:00-10:58	58	423	109	9	17,0	2,8
4/6/2014 - II	11:00-11:57	57	397	121	9	18,0	2,9
4/6/2014 - III	12:00-14:05	125	819	243	8	20,5	2,5
5/6/2014 - IV	14:10-15:05	55	346	135	9	21,5	2,9
5/6/2014 - V	15:10-16:15	65	335	152	7	22,5	3,5

Örnekleme sırasındaki tünel koşulları; örnekleme tarih ve süreleri, araç sayı ve türleri ile ortalama sıcaklık ve rüzgar hızı değerleri Çizelge 4.3.' de verilmiştir.

Görüldüğü üzere örnekleme sırasında tünelden geçen araçların % 65-70 kadarının hafif vasıtalardan (otomobil, minibüs, kamyonet, motosiklet), geri kalan % 30-35'lik kadarının da ağır vasıtalardan (TIR, otobüs, kamyon) oluştuğu görülmüştür. Kış örnekleme sırasında ortalama sıcaklık 1,0-3,0°C arasında değişirken, yaz örnekleme sırasında 12,5 ve 22,5°C arasında değişmiştir. Rüzgar hızları kış mevsiminde 2,0 m/s ile 5,2 m/s arasında değişirken, yaz mevsiminde 2,8 m/s ile 4,2 m/s arasında değişmektedir.



Şekil 4.4. Bolu tüneli şeması ve örnek toplama istasyonları

İki örnekleme aşamasından oluşan projenin birinci örnekleme aşaması (kış sezonu) 24 Şubat - 02 Mart 2014 tarihleri arasında tamamlanmıştır. İstasyon I Giriş olarak, İstasyon II ise Çıkış olarak kodlanmıştır. Kış örnekleme sırasında toplam 14 paralel (14 giriş ve 14 çıkış) örnek toplanmıştır. Örnekleme bilgileri Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir. Kış örnekleme sırasında farklı sürelerle örnekleme yapılarak, en uygun örnekleme süreleri belirlenmiş ve sonraki örnekler ve yaz örnekleme bilgileri buna göre düzenlenmiştir.



Şekil 4.5. Örneklemeye gününe ait fotoğraflar

Başlangıçta 4 saatlik örnekler sabah, 4 saatlik öğleden sonra ve bir örnekte gece boyu toplanmıştır. Ancak tünel havasında beklentilerimizin üzerinde toz konsantrasyonunun bulunması nedeniyle filitrelerde tıkanma ve örnekleyici hava çekiş hızında ciddi düşüşler gözlemlendiğinden, gece örneklemeleri iptal edilmiş ve hava çekiş hızı en fazla % 25 düşebilecek kadar örneklemeye süreleri belirlenmiştir. En sonunda 1-2 saatlik örneklemeye sürelerinin uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4. Kış Mevsimi Örneklemeye Bilgileri

Örnek	Başlama	Bitiş
Giriş 240214- I	16:40	10:37
Giriş 250214- I	10:48	16:34
Giriş 250214- II	16:40	9:23
Giriş 260214- I	9:28	13:41
Giriş 260214- II	13:48	16:11
Giriş 260214- III	16:16	9:07
Giriş 270214- I	9:13	11:38
Giriş 270214- II	13:43	15:40
Giriş 280214- I	9:30	11:00
Giriş 280214- II	14:19	15:38
Giriş 010314- I	10:17	11:53
Giriş 010314- II	11:58	13:55
Giriş 020314- I	9:57	12:02
Giriş 020314- II	12:07	13:55

Örnek	Başlama	Bitiş
Çıkış 240214- I	16:10	10:06
Çıkış 250214- I	10:15	16:17
Çıkış 250214- II	16:22	10:39
Çıkış 260214- I	9:43	13:54
Çıkış 260214- II	14:00	16:19
Çıkış 260214- III	16:25	9:20
Çıkış 270214- I	9:25	11:46
Çıkış 270214- II	13:49	15:47
Çıkış 280214- I	9:36	11:07
Çıkış 280214- II	14:30	15:28
Çıkış 010314- I	10:22	12:04
Çıkış 010314- II	12:08	14:02
Çıkış 020314- I	10:08	12:15
Çıkış 020314- II	12:20	14:06

İkinci ve son örnekleme aşaması (yaz sezonu) ise 02-04 Haziran 2014 tarihleri arasında yapılmıştır. İkinci örnekleme için bilgiler Çizelge 4.5.'de özetlenmiştir. Ayrıca kuvars filtre ve PUF'ların ön hazırlığı ve sahaya taşınımları sırasında herhangi bir kontaminasyona uğrayıp uğramadığından emin olmak için, yaz ve kış örnekleme safhalarında toplam 5 tane saha kör değeri (blank) alınmıştır.

Çizelge 4.5. Yaz Mevsimi Örnekleme Bilgileri

Örnek	Başlama	Bitiş	Örnek	Başlama	Bitiş
Çıkış 020614-I	12:25	13:13	Giriş 020614-I	12:05	13:05
Çıkış 020614-II	13:20	14:15	Giriş 020614-II	13:10	14:05
Çıkış 020614-III	16:38	17:30	Giriş 020614-III	16:30	17:20
Çıkış 030614-I	10:05	11:01	Giriş 030614-I	9:55	10:50
Çıkış 030614-II	11:06	12:00	Giriş 030614-II	10:55	11:50
Çıkış 030614-IV	14:20	15:10	Giriş 030614-III	11:55	14:02
Çıkış 030614-V	15:15	16:15	Giriş 030614-IV	14:07	15:00
Çıkış 040614-I	10:10	11:10	Giriş 030614-V	15:02	16:05
Çıkış 040614-II	11:15	12:05	Giriş 040614-I	10:00	10:57
Çıkış 040614-III	12:10	14:15	Giriş 040614-II	11:02	11:55
Çıkış 040614-IV	14:20	15:15	Giriş 040614-III	12:00	14:05
Çıkış 040614-V	15:20	16:25	Giriş 040614-IV	14:10	15:05

4.4 Filtre ve PUF'ların Örnekleme Öncesi Hazırlığı

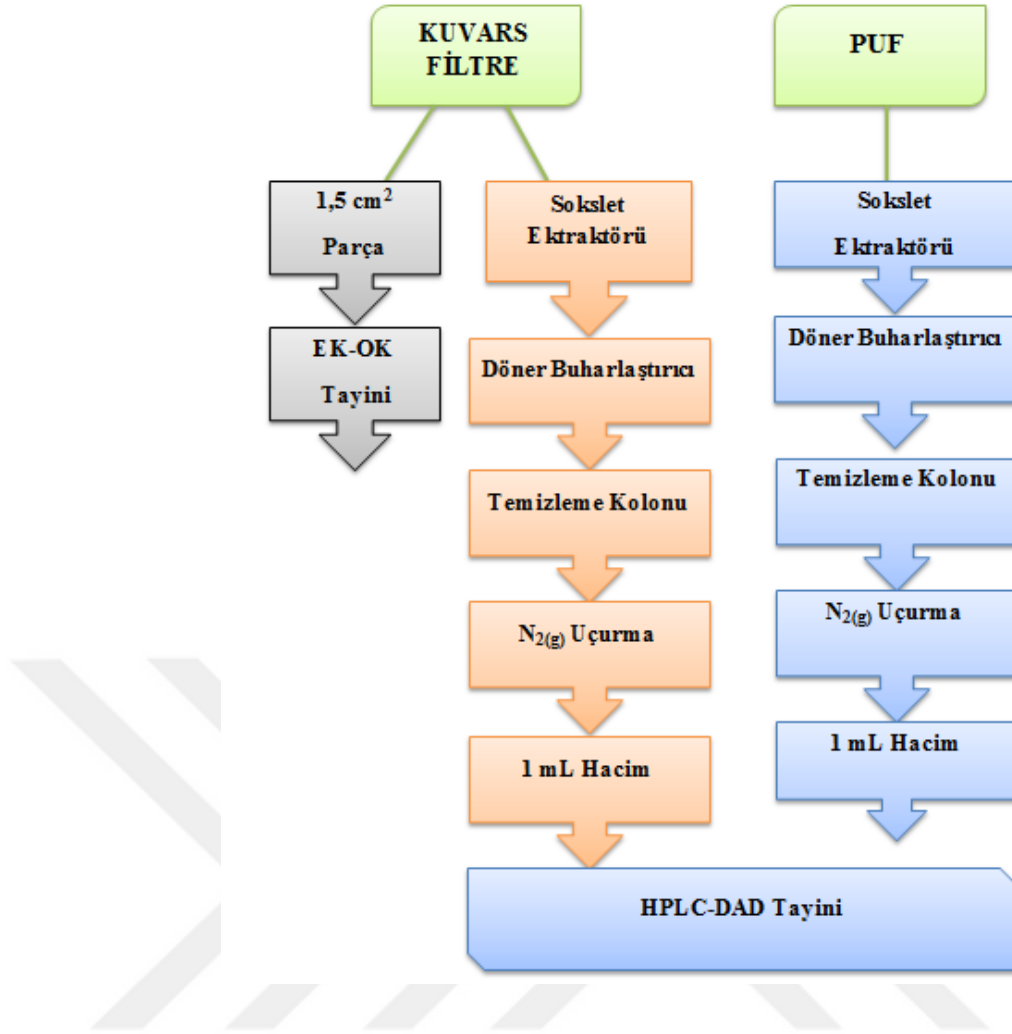
Örnekleme safhalarında kullanılan kuvars filtrelerin tamamı kül fırınında 3 saat süre ile 900 °C' de yakılmış, sabit tartıma getirilmiştir ve cam petri kaplarında örnekleme gününe kadar saklanmıştır. Örnekleme öncesine ve sonrasına ait iki tartım arasındaki farkın, filtreden geçen toplam hava hacmine oranlanması ile toplam partikül madde konsantrasyonu belirlenmiştir. PUF'lar ise diklorometan ve petrol eteri karışımıyla (1/4, v/v) 24 saat süre ile sokslet cihazı ile ekstrakte edilerek olası kirliliği giderilmiş ve cam kartuşlarda saklanmıştır.

4.5 Örneklerin Analize Hazırlanması

Literatürde de çok yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon metodu, çevre havası örneklerinden PAH analizi için sokslet olarak tanımlanmıştır (USEPA-TO13, 1999). Örnekleme işleminden sonra alüminyum folyolara sarılı cam kartuşlarda laboratuvara getirilen PUF'lar 850 mL diklorometan ve petrol eteri karışımıyla (1/4, v/v) 24 saatlik sürelerle 1000 mL'lik sokslet ekstraktörü ile ekstrakte edilmiştir. Kuvars filtre örneklerinde toplanan yol tozu, EK ve OK analizinden sonra kalan kısımları 200 mL diklorometan ve petrol eteri karışımıyla (1/4, v/v) 250 mL'lik sokslet ekstraktörü ile 24 saat süreyle ekstrakte edilmiştir (Şekil 4.6.).



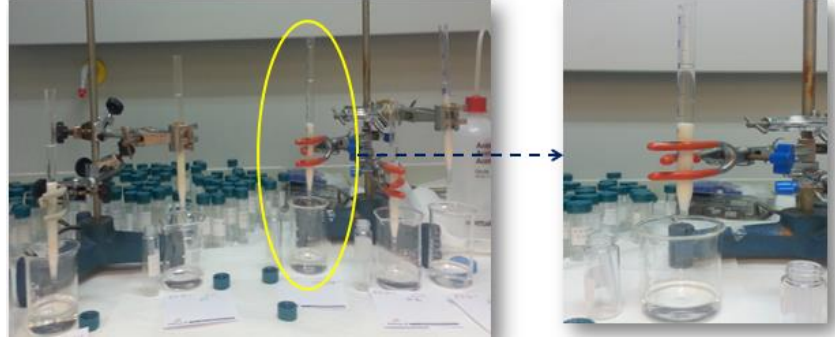
Şekil 4.6. Filtrelerin ve PUF'ların ekstraksiyonu



Şekil 4.7. Örnek hazırlama özet şeması

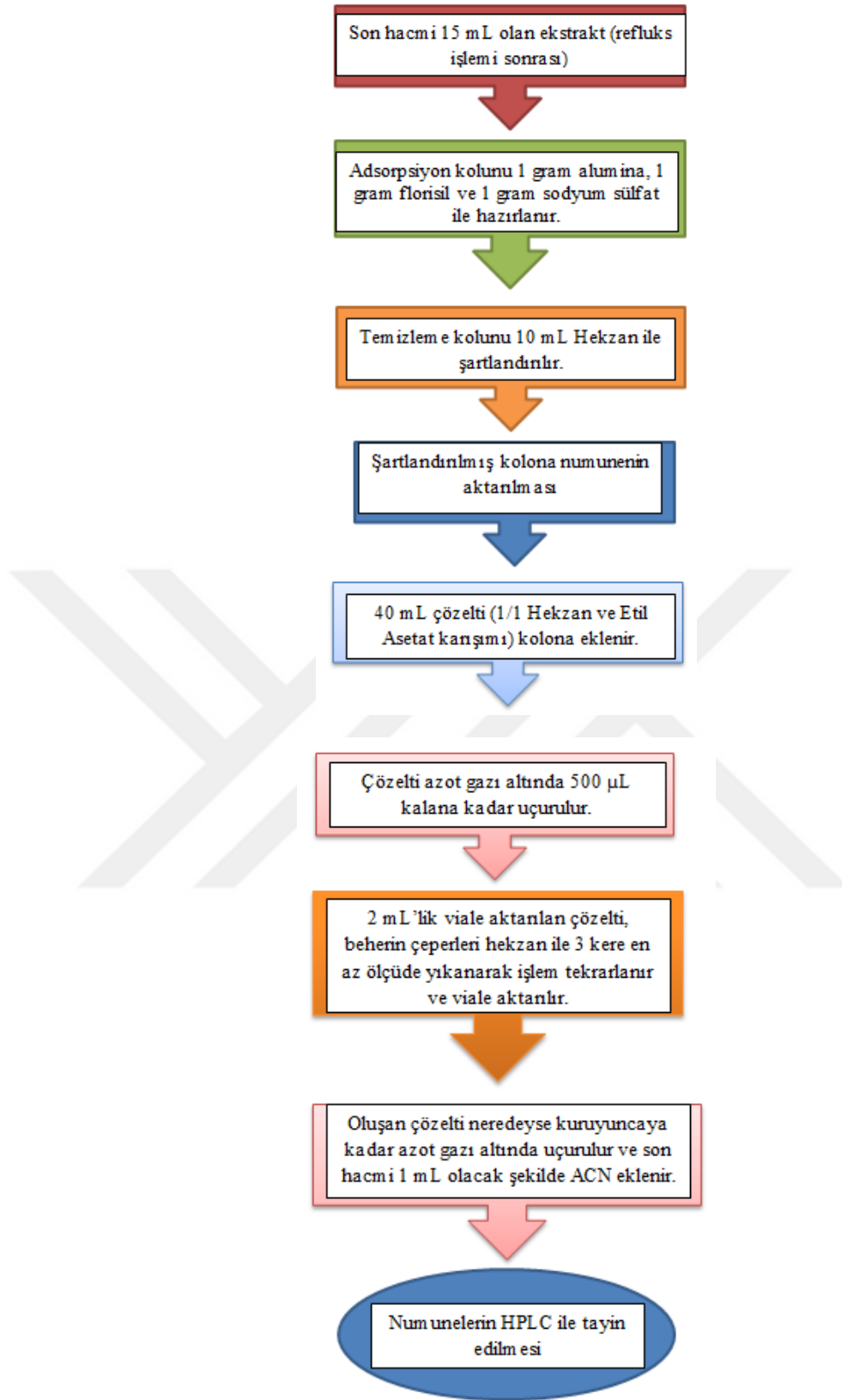
Ekstrakt edilen PUF ve filtre hacimleri döner buharlaştırıcı kullanılarak 600 mBar vakum ve 38 °C su banyosunda yaklaşık 2 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Son hacmi 2 mL olan ekstrakt, reflux işleminde de kullanılan diklorometan ve petrol eteri karışımı ile birlikte içerisinde bulunduğu balonun duvarları yıkanarak 15 mL'ye tamamlanmış ve cam viallere alınmıştır. HPLC analizi öncesi son işlem basamağı olan ve USEPA Metod TO 13A tarafından da önerilen temizleme (clean up) kolonu kullanılmıştır.

Temizleme işlemi ile matriksten analizin yanlış sonuçlanmasına neden olabilecek, aranan maddenin tespit edilmesini engelleyebilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 4.8.'de gösterildiği gibi temizleme kolonunun ucu cam yünü ile sıkıştırılmış ve üzerine sırasıyla 1 gram alumina, 1 gram florisil ve 1 gram sodyum sülfat konulmuştur.



Şekil 4.8. Temizleme kolonu

Kolon içerisinde diğer bileşikleri tutması için kullanılan cam yünü, hekzan ve diklorometan ile yıkanmış ve etüvde 50 °C’de kurutulmuştur. Alumina (0.063-0.2 mm) ve florisil (149-250 µm) 400 °C’de 20 saat boyunca kül fırınında aktive edilmiş ve hekzan ile ön temizlemesi yapılan sodyum sülfat da etüvde 50 °C kurutulduktan sonra 225 °C’de 12 saat boyunca kül fırınında yakılarak aktive edilmiştir (Zhang vd., 2005). Örnek içinde bulunabilecek su, sodyum sülfat ile uzaklaştırılmıştır. Örnek içinde kirlilik yapabilecek uçucu ya da alifatik organik içerikleri uzaklaştırmak için kullanılan Florisil (magnezyum silikat), magnezyum oksit ve silikon dioksit (15/85) karışımıdır. Aromatik hidrokarbonlara karışmış olan metal oksitleri ve suyu adsorblaması için alimuna ve sodyum sülfat kullanılmıştır (Raccanelli vd., 1994).



Şekil 4.9. Numunelerin HPLC Analizine Hazırlık Aşamaları

4.6 Filtre Örneklerinin EK ve OK Tayinleri

Toplanan örneklerdeki EK ve OK içeriklerini belirlemek için Şekil 4.10.'da gösterilen termo-optik transmittans metodu ile çalışan EK-OK analizörü kullanılmıştır (Birch ve Cary, 1996). Filtrelerde toplanan partikül maddedeki organik ve elementel karbonların analizi için Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü tarafından geliştirilen NIOSH 870 metodu kullanılmıştır. Bu analizin fırın programı Çizelge 4.6.' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. EK-OK Analizörü

Çizelge 4.6. EK-OK Fırın Programı

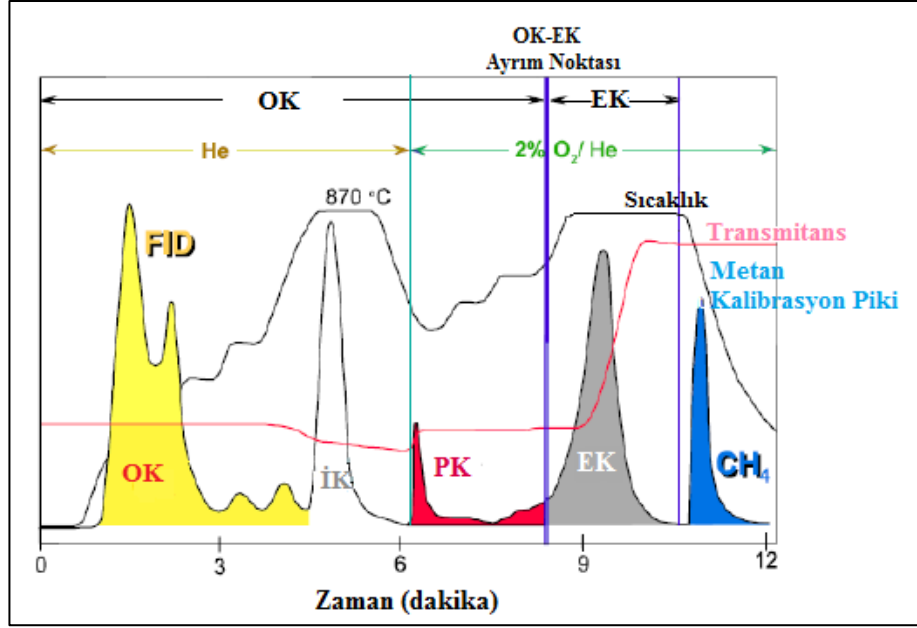
Mobil faz	Zaman (s)	Sıcaklık(°C)
Helyum	10	1
Helyum	80	310
Helyum	80	475
Helyum	80	615
Helyum	110	870
Helyum	45	550
Helyum/ %10 Oksijen	45	550
Helyum/ %10 Oksijen	45	625
Helyum/ %10 Oksijen	45	700
Helyum/ %10 Oksijen	45	775

Çizelge 4.6. (Devam) EK-OK Fırın Programı

Helyum/ %10 Oksijen	45	850
Helyum/ %10 Oksijen	110	870
Kalibrasyon gazı CH ₄	120	1
Offline	1	0

Analiz kuvars filtreden 1,5 cm² dikdörtgen biçiminde kesilen parça ve özel kuvars kaşık üzerinde cihaza yerleştirilerek yapılmıştır. Fırın helyum gazıyla dolduğunda kademeli olarak sıcaklık 870°C'ye çıkmaktadır. Bu sıcaklık organik bileşiklerin termal olarak desorbsiyonun gerçekleştiği ve piroliz ürünlerinin mangan dioksitle fırında oksitlendiği sıcaklıktır. Mangan dioksitle oksitlenen karbon nicel olarak CO₂ gazına dönüştürülmekte, oluşan CO₂ oksitlenme fırınından helyum gazı ile süpürülmektedir. Bu karışım daha sonra ısıtılmış nikel katalizörüne sürüklenmektedir. Burada CO₂ gazı metan gazına dönüştürülmekte ve daha sonra oluşan metan alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanılarak ölçülmektedir. Kuvars örnek fırınının birinci kademeli sıcaklık artışı tamamlandıktan sonra, fırın 550 °C'ye soğutulmakta ve Helyum/Oksijen taşıyıcı gaz karışımı kullanılmaya başlamaktadır. İkinci kademeli sıcaklık artışıyla filtredeki elementel karbon oksitlenme fırınında oksitlenmekte ve bu işlemden sonra elementel karbon organik karbondaki olduğu gibi metana çevrilmekte ve analiz tamamlanmaktadır (OC-EC Laboratory Instrument Manual, 2013- syf: 6).

Şekil 4.11.'de analiz sırasında kullanılan parametreler eksenlerle renklerine göre kodlanmıştır. Transmittans değerinin analizin başlangıcında olan değere tekrar yükseldiği an "EK/OK ayırım noktası" olarak adlandırılmaktadır. Ayırım noktasından sonra gelen EK'nın yaklaşık olarak filtre üzerinde bulunan orijinal EK olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 4.11. EK-OK analizörüne ait termogram örneği (Birch, 2003)

4.7 Filtre ve PUF Örneklerinin PAH Tayinleri

Temizleme kolunu ile konsantre edilmiş olan örneklerde PAH analizi için Agilent marka 1100 serisi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), Pekey ve arkadaşlarının (2007) modifiye ettiği program ile kullanılmıştır (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

HPLC cihazının kullanım şartları Çizelge 4.7.' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. HPLC Çalışma Şartları

Parametreler	Açıklama
Kolon	Zorbax Eclipse PAH 4,6x250 mm, 5 µm,
Dedektör	DAD
Dalgaboyu	220 nm
Enjeksiyon Hacmi	20 µL
Mobil Faz	Su: Asetonitril
	0,00 dak 60:40 akış : 2 mL dak ⁻¹
	0,66 dak 60:40 akış : 2 mL dak ⁻¹
	30,00 dak 0:100 akış : 2 mL dak ⁻¹
	36,00 dak 0:100 akış : 2 mL dak ⁻¹
	38,00 dak 60:40 akış : 2 mL dak ⁻¹
	40,00 dak 60:40 akış : 2 mL dak ⁻¹

4.8 Kalite Kontrol / Kalite Güvence

OK-EK analiz methodunun validasyonu her yedi örnekte bir sukroz standartının ölçülmesiyle yapılmıştır. Sukroz standardı 50 mL saf suda 0,4161 g sukrozun çözünmesi ile hazırlanmıştır. 1,0 cm²'lik filtre alanına 10 µL sukroz çözeltisi eklenerek, filtre örneği analizlenmiştir. Uygulanan protokol sonucunda, teorik olarak 35,04 µg/cm² değeri beklenilmektedir. Uygulanan sukroz standartlarının (n=12) hata oranlarının aritmetik ortalaması % 6,33 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca metanın kalibrasyonu her metan gazı tüpü değişiminde yapılmıştır. 5 adet filtre örneği saha kör örneği olarak alınmıştır ve bu filtrelerde diğer örnekler gibi tüm işlem basamaklarından (Şekil 4.7.) geçirilerek EK-OK analizöründe tayin edilmiştir. Ayrıca MDL (methot algılama sınırı) EK ve OK konsantrasyonlarının standart sapmalarının 3 ile çarpılarak sırasıyla 0,02 µg/m³ ve 0,50 µg/m³ olarak hesaplanmıştır. PUF ve filtre örneklerinin HPLC'de PAH tayinleri sırasında her on örnekte bir kalibrasyon standardı okutulmuştur.

4.9 Emisyon Faktörü

Motorlu taşıtlardan kaynaklanan havadaki PAH'ların, elementel karbon ve organik karbonun emisyon faktörleri hesaplanmıştır. Emisyon faktörü, araç başına düşen emisyon olarak µg/araç.km cinsinden, Denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır (Martins vd., 2006).

C_{ξ} : Kirleticiye ait tünel çıkış noktasındaki konsantrasyon (ng/m^3); C_g : Kirleticiye ait tünel giriş noktasındaki konsantrasyon (ng/m^3); U_t : Tünel içi rüzgar hızı (m/s); A_t : Tünelin kesit alanı (m^2); t : Örnekleme süresince geçen zaman (s); N_t : Geçen araç sayısı; L : Giriş ve çıkış konsantrasyonlarının ölçüldüğü noktalar arasındaki mesafe (m) olmak üzere,

$$EF = \frac{(C_{\xi} - C_g).U_t.A_t.t}{N_T.L}$$

Denklem 1

4.10 Yol Tozu Örnekleme

Yaz ve kış örnekleme dönemlerinde yol tozu örnekleri de toplanmış ve polietilen poşetlere alındıktan sonra alüminyum folyolara sarılmış ve ışık görmeleri engellenmiştir. Çalışmalar tamamlandıktan sonra yol tozları etüvde yaklaşık olarak $40\text{-}50^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuş ve daha sonra kapalı bir cam odacık içerisinde basınçlı saf azot gazı ile tekrar uçurtulmuş ve dakikada 200 mL'lik pompanın akış hızı ile 47 mm çapındaki kuvars filitrelerle ve PUF' larla örneklenmiştir. Şekil 4.13.'de örnekleme düzeneği gösterilmiştir. Bu sayede, tüneldeki yol tozundaki OK, EK ve partikül fazda PAH konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Yol tozu deney düzeneği

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bolu Dağı Tüneli'nde PUF örnekleyicileri kullanılarak tünel havasında paralel olarak toplanan örneklerde Elementel Karbon (EK), Organik Karbon (OK) ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) tayinleri yapılmıştır. Tünelden geçen araçların türleri (otomobil, ağır vasıta, otobüs v.s.) ve sayılarını belirlemek için örnekleme anı kamera görüntüleri T.C. Karayolları, 4. Bölge Müdürlüğü, Bolu Dağı Tünel İşletme Şefliği'nden alınmıştır, tünel içerisindeki rüzgâr hızı ve sıcaklık değerleri de yine aynı Tünel İşletme Şefliği'nden alınmıştır.

Ülkemizde trafik kaynaklı emisyon faktörlerinin belirlenmesi amacıyla yönelik olarak yapılan bu çalışmada, ülkemizi en iyi temsil edebilecek bir tünel olması nedeni ile Bolu Dağı Tüneli çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Çalışılan tünel, özellikle Anadolu ile Avrupa yakalarının bağlantısındaki en yoğun geçiş noktası olması, megakent İstanbul'a ve aynı zamanda sanayisi en gelişmiş bölgeye bağlantı sağlaması nedeni ile çok önemli bir tüneldir.

5.1 İstatistiksel Değerlendirme

Tünel örnekleme verilerinin (yaz ve kış sezonu) istatistiksel değerlendirmesi Çizelge 5.8.'de gösterilmiştir. Çizelgede, ölçümü yapılan parametrelerin veri sayıları, aritmetik ortalama, ortanca, geometrik ortalama, standart sapma, minimum ve maksimum verileri özetlenmiştir.

Çizelge 5.8. Belirlenen parametrelerin PAH (partikül+gaz) ve OK-EK (partikül fazı) istatistik bilgileri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Veri Sayısı	Aritmetik Ortalama	Ortanca	Geometrik Ortalama	Standart Sapma	Min	Max
OK	22	42	42	37	18,1	7,8	73
EK	22	67	63	63	25	34	128
TK	22	109	101	102	40	43	202
NaP	12	431	265	179	415	6,2	1056
AcNP	17	36	27	23	30	2,1	103
AcN	16	15	9,6	7,9	17	1,1	65

Çizelge 5.8. (Devam) Belirlenen parametrelerin PAH (partikül+gaz) ve OK-EK (partikül fazı) istatistik bilgileri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Veri Sayısı	Aritmetik Ortalama	Ortanca	Geometrik Ortalama	Standart Sapma	Min	Max
Fl	16	382	280	217	446	25	1839
PhA	14	1002	750	605	1042	81	3257
AN	12	779	545	534	869	147	3365
FIA	14	265	156	164	268	13	934
Py	14	447	276	248	516	42	1924
BaA	15	133	30	45	250	2,1	970
Chy	16	44	30	23	46	0,9	149
BbFIA	18	26	19	9,2	31	0,1	103
BaP	16	17	7,6	5,8	20	0,2	62
dBahA	14	18	11,2	8,5	21	0,2	81
BghiP	18	63	21	25	96	0,6	393
IP	15	71	45	32	64	0,5	172
Σ PAH	22	3123	2501	1900	2730	162	10072

En yüksek aritmetik ortalamaya sahip PAH bileşiği (partikül+gaz fazı) fenantren olarak hesaplanırken, en düşük ortalamaya asenaften ve benzo(a)piren sahiptir. Elementel Karbonun, OK'dan daha yüksek aritmetik ortalamaya sahip olduğu görülmüştür.

5.2 Tünel Giriş ve Çıkış İstasyonlarında EK ve OK Konsantrasyonları ve TSP Katkıları

Çalışmanın kış örnekleme 25 Şubat 2014 tarihinde başlamıştır. Başlangıçta her örnekleme günü için; Sabah, Öğleden Sonra ve Gece olmak üzere üç örnekleme periyotları planlanmıştır. Ancak uzun örnekleme süresinde örnekleme hava çekiş hızlarının çok ciddi düzeylerde düşüş göstermiş olması örnekleme stratejisinin değiştirilmesini zorunlu kılmıştır. Örneğin 25 Şubat tarihli ilk örnekleme sabah saat 10:15'de başlatılmış ve aynı gün 16:20'de sonlandırılmıştır. Bu örnekleme de hava çekiş hızının %84 oranında düştüğü gözlemlenmiştir. Yine 26 Şubat tarihli 4 saatlik örnekleme de de hava çekiş hızının yaklaşık %30 düştüğü gözlemlenmiştir. Hava çekiş hızındaki bu ciddi düşüşler ölçüm sonuçlarını ciddi oranlarda olumsuz etkileyeceğinden örnekleme süreleri 1-2 saatlik periyotlar olarak planlanmış ve sonraki örnekleme (kış ve yaz) bu süreler dikkate alınarak örnekleme yapılmıştır.

Her iki örnekleme sezonunda da tesadüfen tünel dışarısında hava yağışlı olduğundan tünel içerisindeki zemin, örnekleme noktaları dahil ıslak olmuştur. Örnekleme için Tünel İşletme Şefliği'nden, gerekli güvenlik önlemlerinin sağlanması ve örnekleme altyapısının tünel içerisine kurulması için en az bir ay öncesinden randevu alındığından hava tahmin raporları kullanılamamıştır ve özellikle yaz örnekleme kampanyası için kuru tünel ortamı sağlanamamıştır. Sonuç olarak her iki örnekleme kampanyası da yağışlı dönemlerde gerçekleştirilmiştir. Kış örnekleme döneminde tünel içerisindeki hava sıcaklığı ortalama olarak 2 °C, yaz örnekleme döneminde ise 16 °C civarlarında olmuştur.

Yaz ve kış örnekleme dönemlerinden elde edilen net TSP (Toplam Asılı Partikül) konsantrasyonları Çizelge 5.9.' da verilmiştir. Çizelgede yer alan Δ TSP; Çıkış TSP konsantrasyonundan, Giriş TSP Konsantrasyonunun çıkartılması ile elde edilen net konsantrasyonu göstermektedir.

Çizelge 5.9. Yaz ve Kış örneklerinde net TSP konsantrasyonları

Örnek No	Δ TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)_YAZ	Δ TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)_KIŞ
1	127	76
2	136	230
3	102	100
4	508	40
5	288	245
6	194	182
7	358	502
8	325	545
9	181	129
10	142	266
11	193	45
12	310	152
13	150	625
Ortalama	232	241
Std Sapma	118	195

TSP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerine bakıldığında, standart sapmaları da hesaplamalara dahil edildiğinde ciddi bir farklılık görülmemektedir. Her ne kadar ortalama değerler olarak kış örnekleri daha yüksek TSP değerlerine sahip olsa da yüksek standart sapma değerleri, her iki örnekleme dönemlerinde toz konsantrasyonlarının aynı düzeylerde olduğunu göstermektedir.

Özellikle tünel çıkış istasyonu yakınında bulunan ve otomatik olarak devreye giren fanların çalışma düzenlerinin bu konsantrasyon değişimlerinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

İki örnekleme sezonu arasında, TSP açısından istatistiksel olarak önemli bir farklılığın olmadığı t-testi ile de belirlenmiş ve %95 güven aralığında iki ortalama arasında bir farklılık tespit edilmemiştir. Statgraphics Centiron XV kullanılarak yapılan t-test çıktısı aşağıda verilmiştir:

%95,0 güven limiti (yaz ortalaması): 232 ± 71

%95,0 güven limiti (kış ortalaması): 241 ± 118

%95,0 güven limiti (iki ortalama arasındaki fark için) eşit varyanslar olarak kabul edildiğinde: -9 ± 131

- t test: Ortalamaların karşılaştırılması

- Nul Hipotez: Ortalama yaz = Ortalama kış

- Alternatif Hipotez: Ortalama yaz \neq Ortalama kış

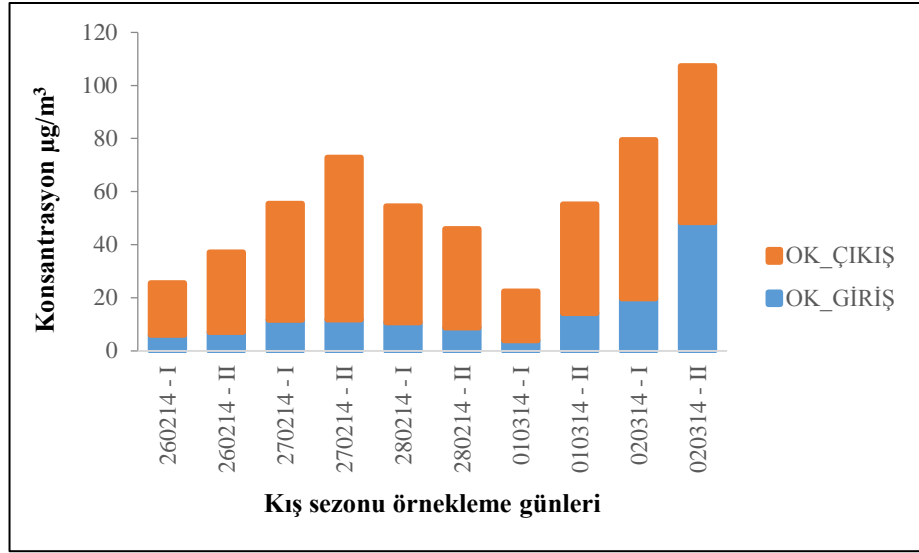
- Varyanslar eşit kabul edildiğinde: $t = -0,145$ ve $p = 0,886$

- Alfa (α) = 0,05'te Nul hipotezi reddedilemez sonucuna ulaşılmaktadır.

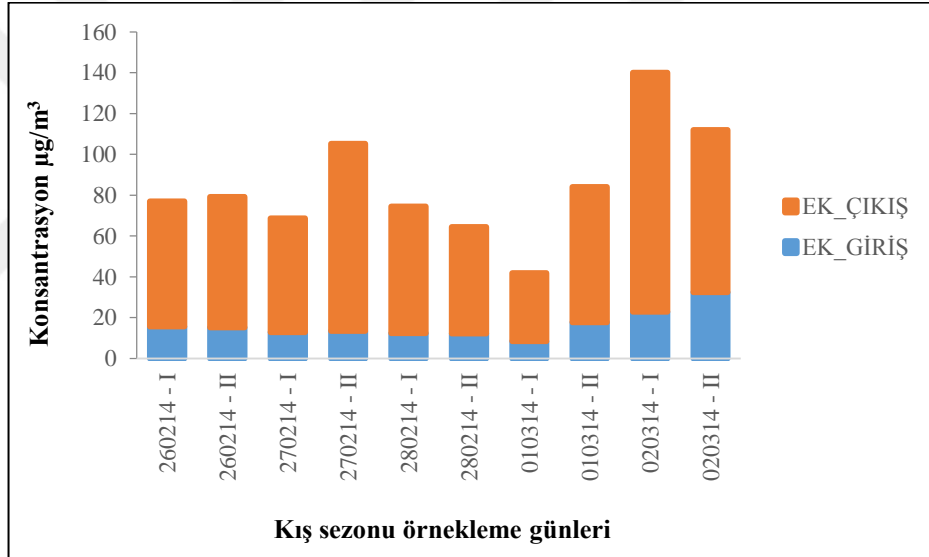
Yani, yaz ve kış ortalamaları arasında, %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Bunun en önemli nedeninin, yukarıda da açıklandığı üzere, zeminin her iki dönemde de ıslak olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Kış sezonunda tünel girişinde ölçülen ortalama OK ve EK derişimi sırasıyla $14,2 \pm 12,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $16,3 \pm 6,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tünel çıkışında ise $41,3 \pm 15,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $68,4 \pm 23,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Yaz sezonunda ise tünel girişinde ölçülen ortalama OK ve EK derişimleri sırasıyla $18,1 \pm 10,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $22,4 \pm 8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tünel çıkışında ise $63,2 \pm 17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $88,0 \pm 27,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Araç sayısı yaz sezonunda daha az olmasına rağmen yaz sezonunda hem giriş ve hem de çıkış istasyonlarında OK ve EK konsantrasyonları kış örnekleme sezonu sonuçlarından daha yüksek olarak ölçülmüştür.

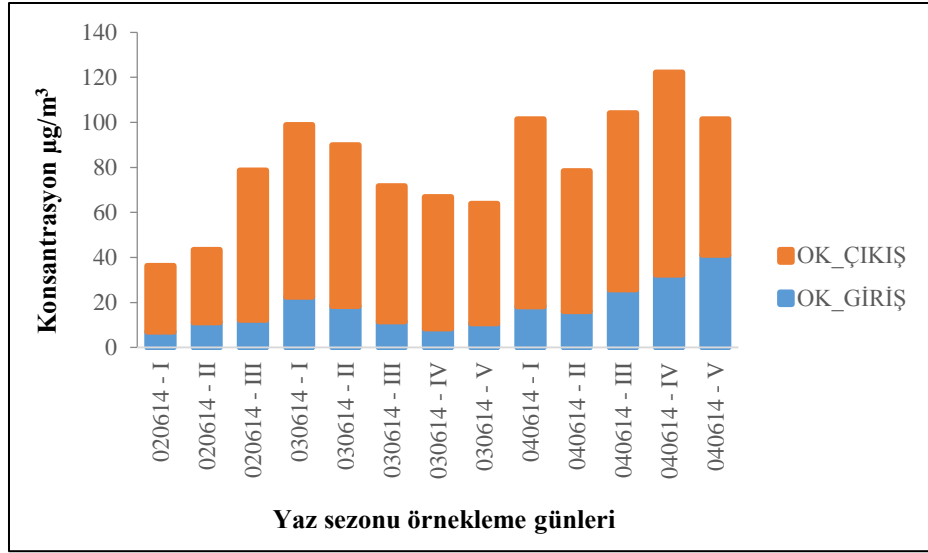
Kış ve yaz örnekleme dönemlerine ait OK ve EK, giriş ve çıkış konsantrasyonları Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16. ve Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



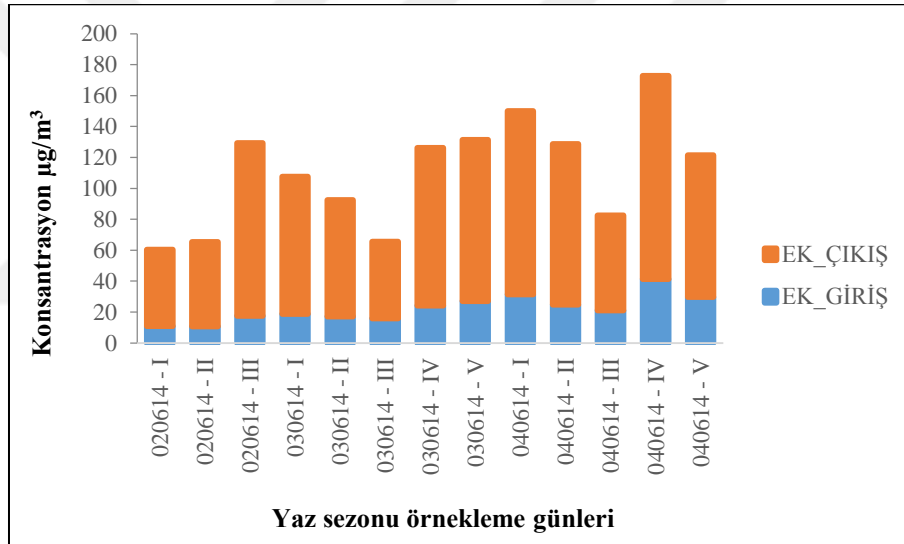
Şekil 5.14. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki OK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, kış mevsimi)



Şekil 5.15. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki EK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, kış mevsimi)



Şekil 5.16. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki OK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, yaz mevsimi)

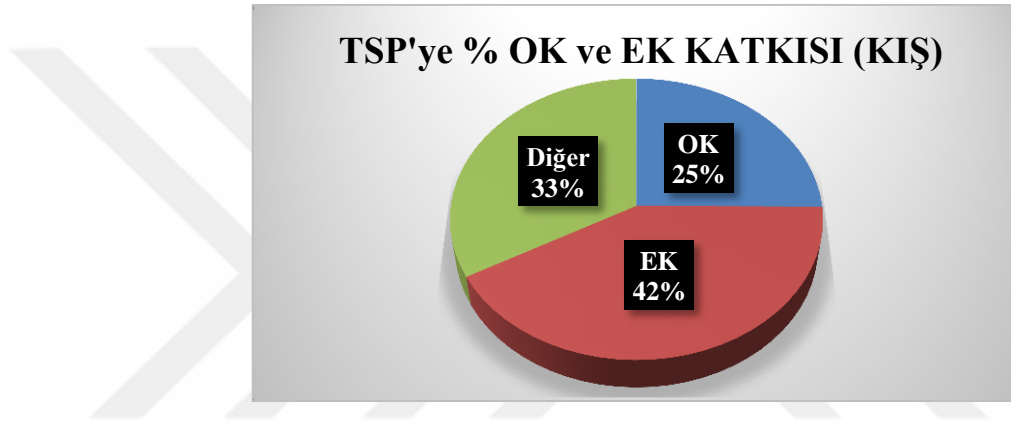


Şekil 5.17. Tünel giriş ve çıkış istasyonlarındaki EK konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, yaz mevsimi)

Grafiklerden de görüleceği üzere, her iki örnekleme sezonunda da OK ve EK çıkış konsantrasyonları, giriş konsantrasyonlarından oldukça yüksektir. OK ve EK konsantrasyon değişimleri çok düşük düzeylerde seyrederken, çıkış konsantrasyonlarındaki değişimler örnekler arasında ciddi farklılıklar göstermektedir. Çıkış konsantrasyonlarının yüksek olmasının nedeni, tünel girişinden itibaren salınımı yapılan partiküllerin tünel çıkışına kadar havalandırma ve araçlardan kaynaklanan rüzgar yardımı ile taşınmasından kaynaklanmaktadır.

Çıkış konsantrasyonlarında yüksek değerlerin olduğu zamanlarda tünel içerisindeki rüzgar hızı genelde düşük (2 m/s ve altı), düşük konsantrasyonların olduğu zamanlarda da yüksek rüzgar hızları (4 m/s' den daha yüksek) tespit edilmiştir. Rüzgar hızı, doğal olarak, tünel havasında biriken toz konsantrasyonunu, dolayısı ile de OK ve EK konsantrasyonlarını önemli derecede etkilemektedir. Çıkış konsantrasyonlarındaki artışlara katkıda bulunan diğer bir etken de İstanbul – Ankara yönündeki tüpte %2'lik bir tırmanış (yokuş) eğiminin olmasıdır.

Yaz ve kış örneklemelerinde OK ve EK konsantrasyonlarının (net konsantrasyon: $(C_{\text{çıkış}} - C_{\text{giriş}})$) TSP konsantrasyonlarına yüzde katkıları Şekil 5.18. ve 5.19'da sırası ile gösterilmiştir.



Şekil 5.18. Kış örneklerinde OK ve EK konsantrasyonlarının Toplam Asılı Partikül (TSP) konsantrasyonuna katkıları



Şekil 5.19. Yaz örneklerinde OK ve EK konsantrasyonlarının Toplam Asılı Partikül (TSP) konsantrasyonuna katkıları

OK'ların TSP konsantrasyonlarına olan katkısı kış örneklemelerinde % $25 \pm 7,3$; yaz örneklerinde ise % $24 \pm 7,5$ olarak hesaplanmıştır. EK katkıları ise kış örneklerinde % 42 ± 12 ve yaz örneklerinde de % $37 \pm 11,5$ olarak belirlenmiştir. OK ve EK dışında kalan katkı (**diğer**: toprak kökenli partiküller, metaller, karbonatlar, anyon ve katyonlar gibi inorganik partiküller) ise kış sezonunda % 33 ± 19 ve yaz sezonunda da % 39 ± 25 olarak hesaplanmıştır. Tünel havasında bulunan partiküllerin OK, EK ve diğer şeklinde belirtilen kompozisyonlarının, standart sapmalar dikkate alındığında mevsimsel olarak önemli bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Örneklemeler sırasındaki zemin ıslaklığının bu sonuçta önemli katkısının olduğu tahmin edilmektedir. En azından kuru bir zeminde *diğer* olarak adlandırılan bileşenin, yol tozu nedeniyle, yaz sezonunda daha fazla artması beklenebilirdi.

5.3 PAH Bileşikleri Konsantrasyonları

Çizelge 5.10.'da yaz ve kış dönemine ait gaz fazı ortalama PAH bileşikleri konsantrasyonları gösterilmiştir. Buna göre yaz sezonu için en yüksek konsantrasyona sahip gaz fazı PAH bileşikleri fenantren; $707 \pm 457 \text{ ng/m}^3$ ve antrasen; $449 \pm 176 \text{ ng/m}^3$ olurken, kış sezonu için fenantren; $382 \pm 193 \text{ ng/m}^3$ ve floren $325 \pm 277 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Yaz dönemine ait gaz fazı PAH bileşikleri toplamı, kış sezonuna göre daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur.

Çizelge 5.10. Gaz fazı PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m^3)

GAZ FAZI ΔPAH (ng/m^3)	Halka Sayısı	YAZ		KIŞ	
		Ort	STD Sapma	Ort	STD Sapma
NaP	2	690	229	76	46
AcNP	3	36	40	31	9
AcN	3	17	15	8,7	8,9
Fl	3	190	148	325	277
PhA	3	707	457	382	193
AN	3	449	176	177	29
FIA	4	185	111	195	178
Py	4	286	222	291	264
Chy	4	38	34	212	255
BaA	4	44	51	33	36
BbFIA	5	28	36	24	25
BkFIA	5	131	4,8	118	85
BaP	5	17	18	5,8	9,8

Çizelge 5.10. (Devam) Gaz fazı PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m³)

dBahA	5	9,2	9,5	22	20
BghiP	6	16	11	104	90
IP	6	60	65	79	67
Toplam Araç Sayısı		7386		10199	

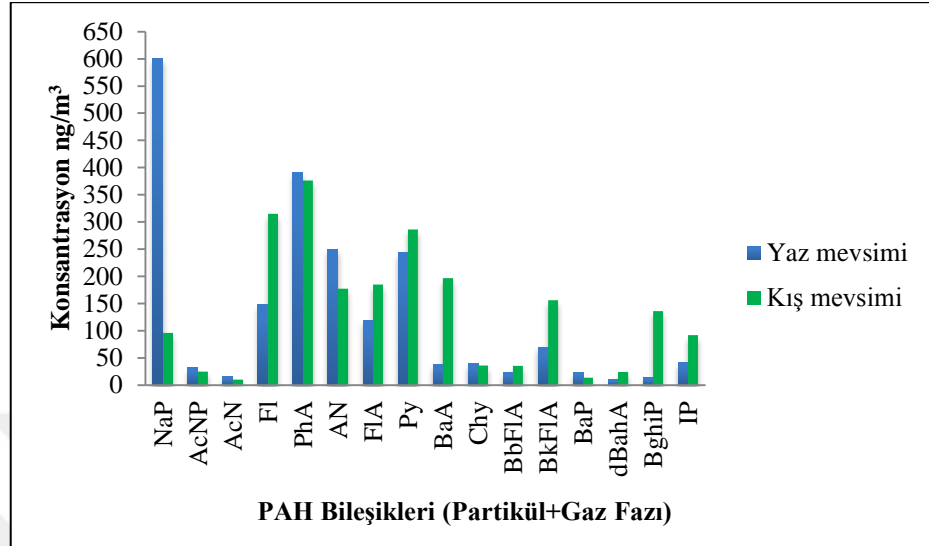
Çizelge 5.11.'de ise partikül fazı PAH bileşiklerine ait her iki sezon içinde hesaplanmış olan konsantrasyon değerleri bulunmaktadır. Gaz fazı PAH bileşiklerinin aksine, partikül fazı kış sezonu PAH bileşikleri, yaz sezonuna göre daha yüksek konsantrasyona sahiptir. Yaz dönemine ait partikül fazı PAH bileşikleri içerisinde en yüksek konsantrasyona benzo(k)floranten ve benzo(a)piren sahip olurken; 45 ± 17 ; 32 ± 28 ng/m³; kış döneminde fenantren ve benzo(g,h,i)perilen 163 ± 153 ; 125 ± 69 ng/m³ en yüksek konsantrasyonlara sahiptir.

Gogou vd., 1996 yılında yayınladıkları makaleye göre benzinli araçlarda (IP/(IP+ BghiP)) tanımlama oranı 0,18 dizel araçlarda ise 0,37'dir. Bolu tüneline bu oran kış mevsiminde 0,36; yaz mevsiminde ise 0,42 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlara bakılarak her iki sezonda da dizel araçların daha baskın olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 5.11. Partikül fazı PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m³)

PARTİKÜL ΔPAH (ng/m ³)	Halka Sayısı	YAZ		KIŞ	
		Ort	STD Sapma	Ort	STD Sapma
NaP	2	11	16	72	86
AcNP	3	4,0	6,5	1,6	1,1
AcN	3	0,9	0,9	7,0	7,6
Fl	3	9,7	7,1	124	125
PhA	3	7,4	4,6	163	153
AN	3	5,4	4,8	66	1,0
FIA	4	11	7,5	31	
Py	4	26	13	33	45
Chy	4	1,7		19	15
BaA	4	0,5	0,6	24	17
BbFIA	5	1,0	0,7	36	41
BkFIA	5	45	17	45	
BaP	5	32	28	35	15
dBahA	5	2,9	2,7	1,9	1,2
BghiP	6	1,7	2,1	125	69
IP	6	6,4	2,8	26	30
Toplam Araç Sayısı		7386		10199	

Şekil 5.20.'de mevsimsel olarak toplam PAH bileşikleri konsantrasyonları (partikül+gaz) karşılaştırılmıştır. Yaz mevsiminde en yüksek konsantrasyona sahip PAH bileşikleri fenantren, antrasen ve piren olurken, kış mevsiminde floren, fenantren ve piren olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.20. Toplam PAH bileşikleri konsantrasyonu (ng/m³)

5.4 Emisyon Faktörlerinin Belirlenmesi ve Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

5.4.1 Motorlu Taşıt Kaynaklı EK ve OK Emisyon Faktörleri

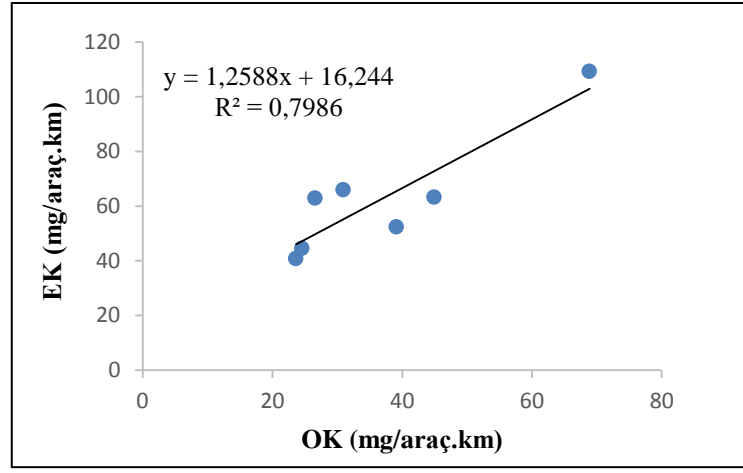
Bolu Tünelinde hesaplanan taşıt kaynaklı OK ve EK emisyon faktörleri, araç başına her bir kilometre için miligram olarak, kış döneminde daha düşük ($EF_{OK}: 37 \pm 16$; $EF_{EK}: 63 \pm 23$), yaz döneminde daha yüksek ($EF_{OK}: 55 \pm 10$; $EF_{EK}: 76 \pm 28$) görülmektedir (Çizelge 5.12.). Bolu Tüneli'ne ait bulduğumuz emisyon faktörleri Chung-Liao Tüneli'nde (Tayvan) bulunan değerlere göre oldukça yüksektir. OK ve EK için $PM_{2.5}$ örneklerinde bulunan EF değerleri sırasıyla $4,67 \pm 1,49$ ve $15,1 \pm 4,46$ mg/araç.km olarak bulunmuştur (Hung-Lung ve Yao-Sheng, 2009). Benzer bir çalışma olarak yine $PM_{2.5}$ örneklerinde OK ve EK için emisyon faktörleri belirlenen Zhujiand Tüneli'nde (Çin) ise sırasıyla $24,3 \pm 0,93$; $49,6 \pm 1,9$ mg/araç.km olarak hesaplanmıştır (He vd., 2008).

Bolu Tüneli'nde hesaplanmış olan EF'ler, Kaisermihlen, Viyena'da PM₁₀ örneklerinde hesaplanan değerlerden 2-3 kat daha yüksek olarak bulunmuştur; sırasıyla $18,8 \pm 3,5$; $21,3 \pm 3,4$ mg/araç.km'dir (Handler vd., 2008). Bolu Dağı Tüneli'nden geçen araçlardaki çeşitlilik ve örnekleme saat ve günlerindeki yoğunluk farklıdır, bu nedenle literatürdeki değerler ile farklılık göstermektedir.

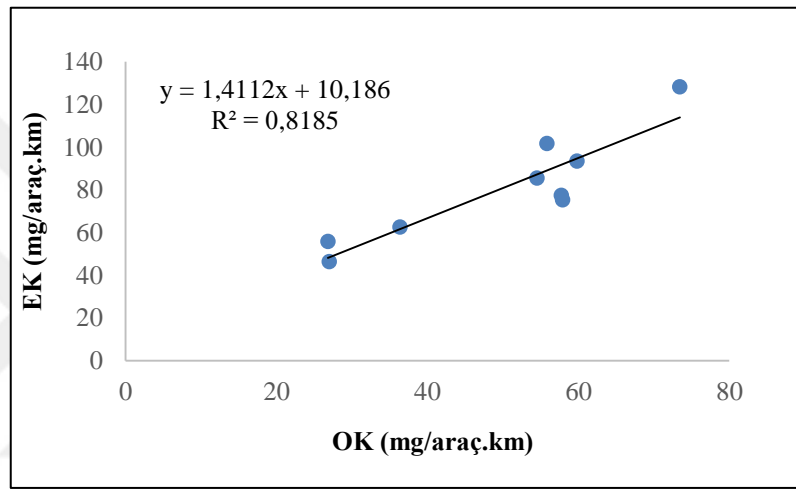
Çizelge 5.12. Motorlu taşıt kaynaklı OK, EK ve TK emisyon faktörleri

Referans	Partikül Boyutu	OK (mg/araç.km)	EK (mg/araç.km)	OK/EK
Bu çalışma (kış)	TSP	37 ± 16	63 ± 23	0,59
Bu çalışma (yaz)	TSP	55 ± 10	76 ± 28	0,81
Handler vd., 2008, Viyena	PM ₁₀	$19 \pm 3,5$	$21 \pm 3,4$	0,88
He vd., 2008, Çin	PM _{2,5}	$24 \pm 0,9$	$50 \pm 1,9$	0,49
Hung-Lung ve Yao-Sheng, 2009, Tayvan	PM _{2,5}	$4,7 \pm 1,5$	$15 \pm 4,5$	0,31

İstatistiksel olarak (t-testine göre) EF_{EK} ve EF_{OK} değerleri mevsimsel olarak önemli farklılık göstermektedir. EK yalnızca eksoz çıkışından atılıyorken, OK hem eksozdan hem de araçların yakıt sistemleri ve diğer mekanik aksamlarından (motor ve şanzıman, asfalt yoldan buharlaşan organik maddeler, lastik gibi) kaynaklanan ve tünel atmosferinde bulunan partikül üzerine yoğunlaşan petrol kökenli uçucu organik bileşiklerden etkilenmektedir. Yaz sezonuna ait EF_{OK} değerlerinin kış sezonuna göre daha yüksek olması buharlaşmanın da sıcaklıkla artması nedeniyle açıklanabilmektedir. Sonuç olarak trafik kaynaklı OK ve EK emisyon faktörlerinin belirlenme çalışmalarında mevsimsel farklılıkların olabileceği bu çalışmada ortaya konmuş ve EF değerlerinin kullanılacağı modelleme ve hesaplamalarda bu mevsimsel farklılıkların dikkate alınmasının önemli olduğu görülmüştür.



Şekil 5.21. Kış sezonu OK ve EK emisyon faktörleri arasındaki korelasyon



Şekil 5.22. Yaz sezonu OK ve EK emisyon faktörleri arasındaki korelasyon

Kış örneklerinde EF_{OK} 'leri ve EF_{EK} 'leri arasındaki korelasyon sabiti (R^2) yaklaşık olarak 0,80 bulunurken, yaz örneklerinde aynı sabit 0,82 olarak bulunmuştur (Şekil 5.21. ve Şekil 5.22.). Her iki korelasyon düzeyi de aynı kabul edilebilir olmakla birlikte, oldukça yüksek değerlerde olması OK ve EK ölçümlerinin de doğru ve güvenilir olarak belirlendiğini göstermektedir.

5.4.2 PAH Bileşikleri Emisyon Faktörleri

Kış ve yaz mevsimlerine ait partikül fazı PAH bileşikleri emisyon faktörleri yüzde dağılımı Şekil 5.23.'de, gaz fazı PAH bileşikleri yüzde dağılımları ise Şekil 5.24.'da özetlenmiştir.

Partikül fazı PAH bileşiklerinden fenantren ve floren kış mevsiminde daha baskın olurken, benzo(k)floranten ve benzo(a)piren yaz mevsiminde daha baskın bileşiklerdir. Gaz fazında PAH bileşiklerinden fenantren, floren ve piren kış mevsiminde daha baskın olurken, yaz mevsiminde fenantren, antrasen ve piren bileşikleri baskın olmuştur. Uçuculuk azaldıkça yaz dönemindeki EF değerleri düşük seyretmiş veya ciddi bir artış görülmemiştir.



Çizelge 5.13. PAH Bileşikleri EF Değerlerini Literatür ile Karşılaştırılması

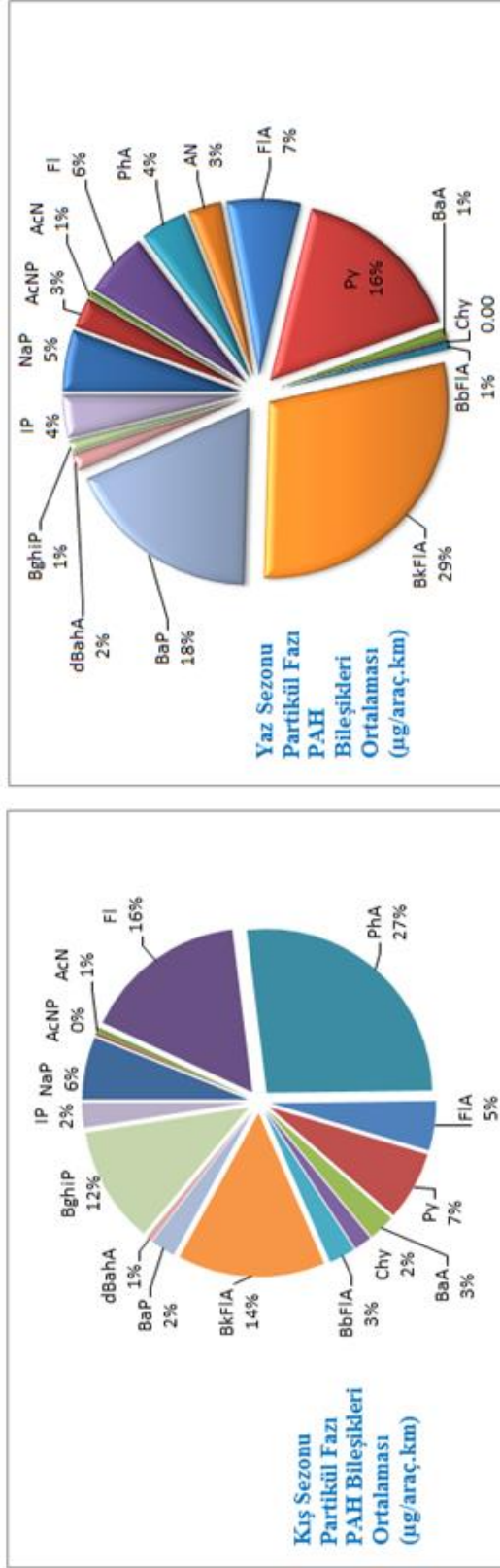
Referans	Bu Çalışma Yaz Sezonu	Bu Çalışma Kış Sezonu	Ho vd., 2009	Wingfors vd., 2001	HEI, 2002	HEI, 2002	Benner vd., 1989
Tünel Yeri	Bolu Dağı Tüneli	Bolu Dağı Tüneli	Shing Mun Tüneli, Hong Kong	Lundby Tüneli, İsveç	Tuscarora Dağı Tüneli, Pensilvanya, ABD	Tuscarora Dağı Tüneli, Pensilvanya, ABD	Baltimore Tüneli, Maryland, ABD
Araç Cinsi	Tümü	Tümü	Tümü	Tümü	Hafif Vasıta	Ağır Vasıta	Tümü
NaP	688 ± 360	182 ± 181	403 ± 136	112 ± 68	367 ± 894	2508 ± 6112	-
AcNP	44 ± 46	39 ± 18	272 ± 89	7,4 ± 2,5	1,4 ± 234	339 ± 553	-
AcN	19 ± 20	18 ± 22	733 ± 254	6,9 ± 1,6	11 ± 57	135 ± 669	-
FI	205 ± 140	606 ± 515	60 ± 20	45 ± 7,9	-	311 ± 1526	-
PhA	830 ± 528	854 ± 619	77 ± 31	166 ± 38	-	448 ± 554	38 ± 13
AN	512 ± 178	186 ± 7	10 ± 6,4	12 ± 6,5	13 ± 69	61 ± 325	6 ± 3
FLA	218 ± 140	295 ± 332	24 ± 12	51 ± 12	1,6 ± 19	35 ± 423	8 ± 3
Py	373 ± 289	424 ± 484	30 ± 16	60 ± 18	-	41 ± 324	8 ± 3
BaA	39,6 ± 27,7	281 ± 376	5,9 ± 5,6	2,0 ± 1,1	2,2 ± 5,0	1,2 ± 2,9	2 ± 2
Chy	48 ± 44	65 ± 71	12 ± 11	2,1 ± 0,8	2,4 ± 7,2	0,4 ± 1,0	3 ± 2
BbFLA	28 ± 29	68 ± 87	6,0 ± 9,3	0,67 ± 0,41	-	-	-
BkFLA	142 ± 86	344 ± 310	2,8 ± 4,3	0,051 ± 0,07	-	-	-
BaP	51 ± 43	44 ± 38	2,5 ± 3,9	0,57 ± 0,46	6,5 ± 14	6,2 ± 13	2 ± 1
dBahA	12 ± 11	38 ± 52	0,1 ± 0,2	0,09 ± 0,19	-	-	-
BghiP	19 ± 12	281 ± 240	4,2 ± 6,7	0,90 ± 0,66	0,2 ± 4,2	2,9 ± 57	2 ± 1
IP	75 ± 70	119 ± 108	2,6 ± 4,0	0,26 ± 0,20	0,9 ± 2,1	-	1 ± 1
Σ PAH	3305 ± 2021	3846 ± 3467	1649 ± 442	467 ± 172	406,8 ± 1306	3887 ± 9780	71 ± 29

Her iki mevsimde de partikül fazı yüksek molekül ağırlığına (5 halkalı veya daha yüksek) sahip PAH bileşiklerinde yüksek konsantrasyon değerleri görülürken, gaz fazı PAH bileşiklerinde düşük molekül ağırlıklı (≤ 4 halka) PAH'ların daha yüksek konsantrasyon değerlerine olduğu görülmüştür.

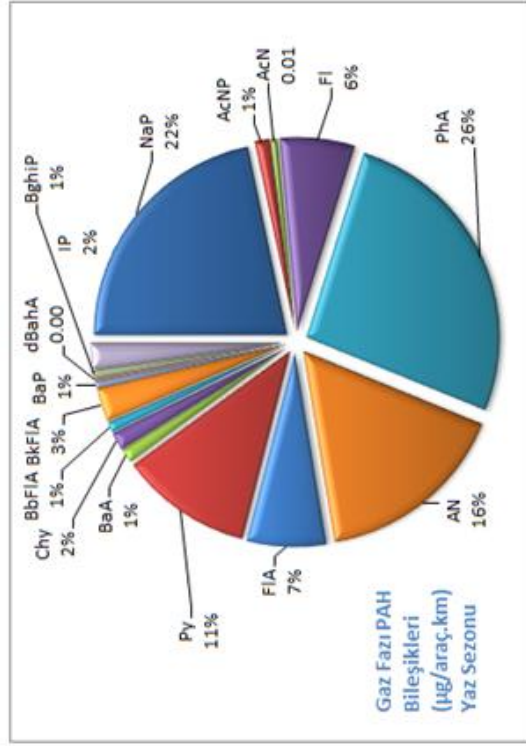
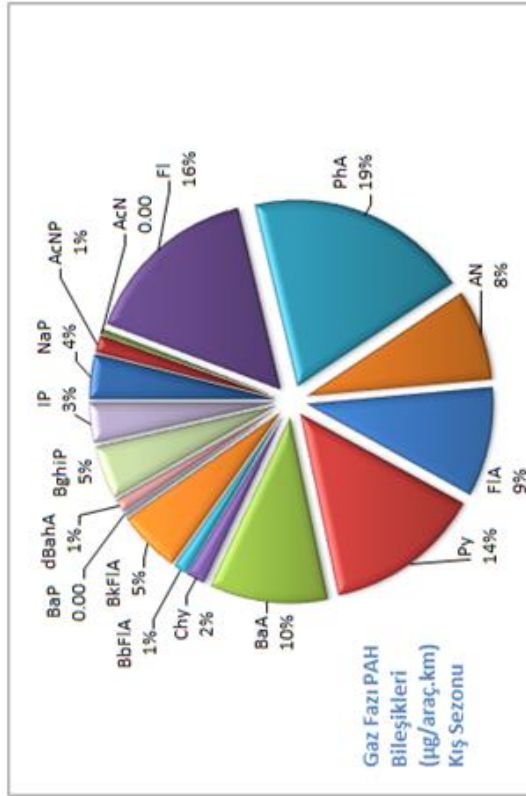
Çizelge 5.13'de literatürde tünel ortamında yapılan çalışmalar ile Bolu Dağı Tüneli'nde hesaplanan PAH (gaz+partikül) emisyon faktörleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde; Bolu Dağı Tüneli için her iki sezon için de hesaplanan asenaften ve asenaftilen bileşiklerine ait emisyon faktörleri Shing Mun Tüneli (Hong Kong) ve Tuscarora Dağı Tüneli (ABD) sonuçlarından düşük olarak hesaplanmıştır. Bu farkın başlıca sebebi örnekleme süresince tünelden geçen araç filosundaki farklılıktır.

Yaz sezonu için hesaplanan PAH bileşiklerinden fenantren, antrasen, piren ve benzo(k)floranten emisyon faktörlerinin diğer tünel çalışmalarından yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, dizel motorlu araç sayısının örnekleme süresince baskın olması düşünülmektedir.

Bolu Dağı Tünelinde her iki sezon için de hesaplanmış olan toplam PAH bileşikleri emisyon faktörleri değerleri Tuscarora Dağı Tüneli (ABD) ile yakın değer gösterirken, Shing Mun (Hong Kong), Lundby (İsveç) ve Baltimore Tüneli'nden (ABD) yüksek değerlerde hesaplanmıştır.



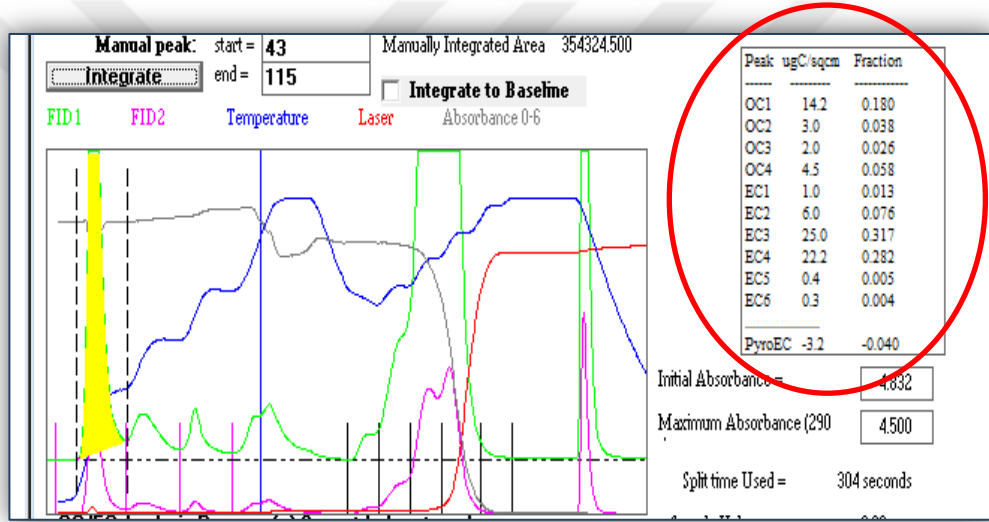
Şekil 5.23. Partikül fazı PAH bileşikleri emisyon faktörleri yüzde dağılımları (kış ve yaz sezonu)



Şekil 5.24. Gaz fazı PAH bileşikleri emisyon faktörleri yüzde dağılımları (kış ve yaz sezonu)

5.5 OK Piklerinin PAH'lar ile İlişkilendirilmesi

Yaz ve kış örneklerinde PAH konsantrasyonlarının OK konsantrasyonuna katkısı sırasıyla % 0,18 ve % 1,54 olarak hesaplanmıştır. OK-EK analizörü sıcaklık değişimine göre toplam organik karbonu piklere ayırmaktadır (Şekil 5.25.). Buna göre 0-310 °C (OK1), 310-475 °C (OK2) ve 475-615 °C (OK3) pikleri sıcaklık değişimine göre oluşmaktadır. Yaz mevsiminde PAH konsantrasyonlarının OK1, OK2 ve OK3 piklerine katkıları sırasıyla % 0,5; % 1,3; % 1,8 iken, kış mevsiminde sırasıyla % 3,5; % 8,2; % 11 olarak hesaplanmıştır.

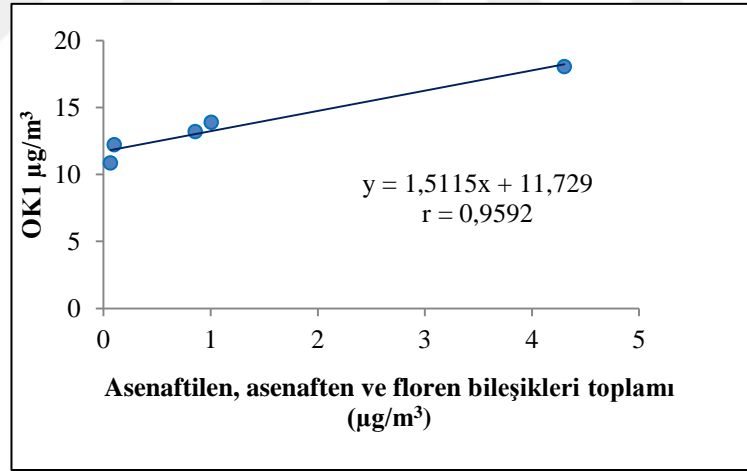


Şekil 5.25. OK pikleri ayırım noktaları

Yaz ve kış mevsimlerine göre OK pikleri ile kaynama noktalarına göre gruplandırılan (OK piklerinin (OK1, OK2 VE OK3)) oluşum sıcaklıkları temel alınarak partikül fazdaki PAH bileşikleri ile ilişkilendirilmiştir (Çizelge 5.14.). Bu ilişkilendirilme sırasında 2 halka sayısına sahip ve molekül ağırlığı çok düşük olan naftalin grup dışında bırakılmıştır. Bunun nedeni düşük ağırlığa sahip olması ve birçok yere kolaylıkla taşınabilmesi ve belirlemedeki belirsizliğin büyük olması gibi faktörler göz önüne alınmıştır.

Çizelge 5.14. PAH bileşikleri kaynama noktaları ve OK pikleri oluşum sıcaklıkları

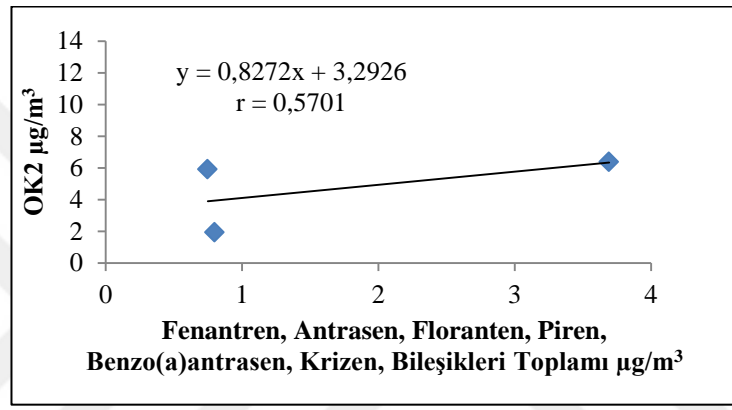
PAH Bileşikleri	Kaynama Noktası (°C)	OK Piki Oluşum Aralığı (°C)	
AcNP	280	OK1	25-310
AcN	279		
Fl	295		
PhA	340	OK2	310 - 475
AN	342		
FIA	375		
Py	393		
BaA	400		
Chy	448		
BbFIA	481	OK3	475 - 615
BkFIA	480		
BaP	496		
dBahA	524		
BghiP	545		
IP	536		



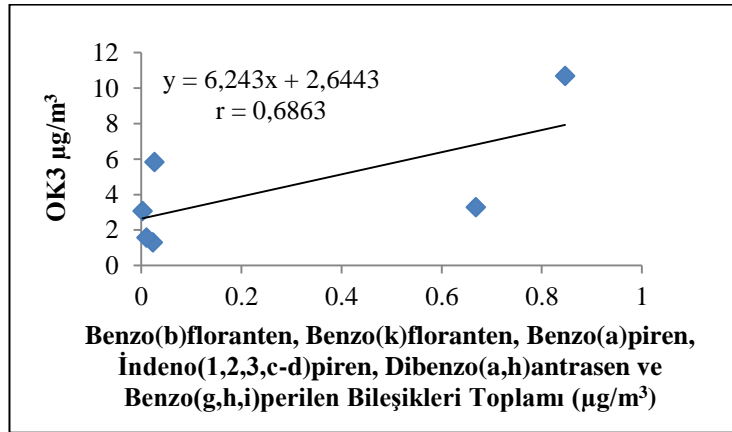
Şekil 5.26. OK1 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu)

Şekil 5.26.'da gösterilen kış dönemine ait kaynama noktası sıcaklıkları sırasıyla 280, 279, 295 °C olan asenaften, asenaften ve floren toplamının OK1 piki ile yüksek korelasyona ($r = 0,96$) sahip olduğu görülmektedir. Zaten OK1 pikinin 0 ile 310 °C'ye kadar oluştuğunu belirtmiştik. Bu durumda kaynama noktası sıcaklığı bu aralıkta olan PAH bileşiklerinin de yüksek korelasyon göstermesi beklenmektedir. Eğim değerinin 1'den büyük olması OK1 pikinde belirlenmeyen organik kirleticiler olduğunu göstermektedir.

Aynı şekilde OK2 piki için de bu aralıkta kaynama noktasına sahip PAH bileşikleri ilişkilendirilmiştir (Şekil 5.27.) . Sırasıyla 340, 342, 375, 393, 400, 448 °C olan fenantren, antrasen, floranten, piren, benzo(a)antrasen ve krizen bileşikleri ile OK2 piki incelenmiş ve $r = 0,57$ olarak bulunmuştur. OK2 piki ile olan korelasyon değerinin düşük olmasının sebebi, net konsantrasyon değeri negatif sonuçlanan örnek sayısının olması ve bu nedenle de örnek sayısında azalma olmasıdır. Şekil 5.28.'da ise OK3 piki ile sırasıyla kaynama noktaları 481, 480, 496, 536, 524 ve 545 °C olan benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3,c-d)piren, dibenzo(a,h)antrasen ve benzo(g,h,i)perilen bileşikleri karşılaştırılmış ve $r = 0,69$ olarak bulunmuştur.

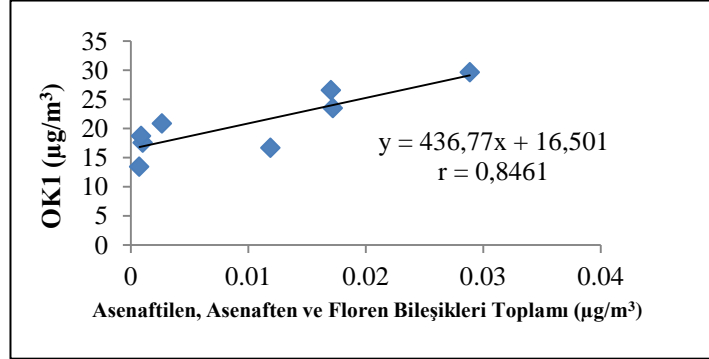


Şekil 5.27. OK2 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu)

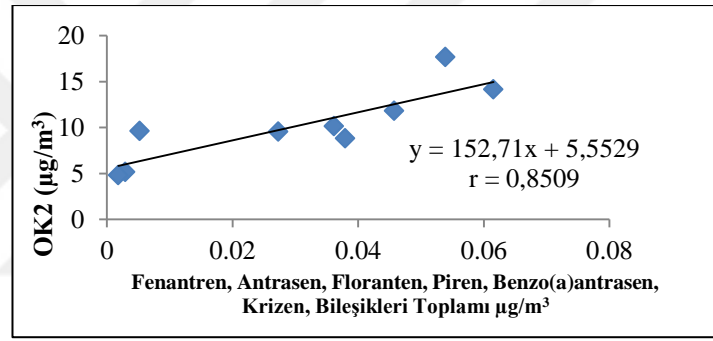


Şekil 5.28. OK3 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (kış sezonu)

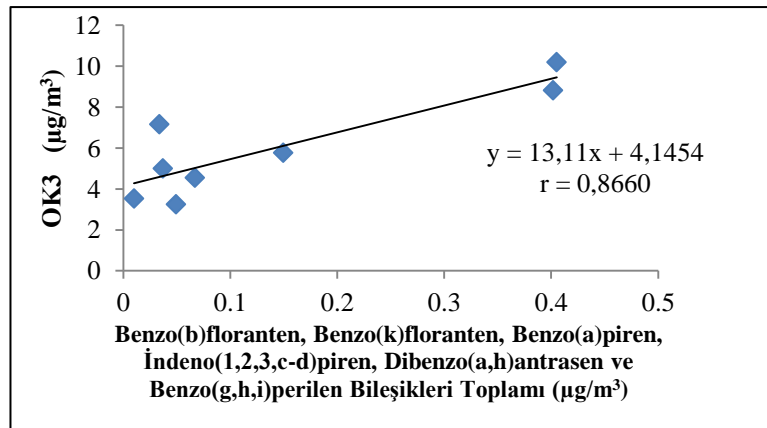
Şekil 5.29.'de ise yaz dönemine ait asenaftilen, asenaften ve floren bileşiklerinin OK1 piki ile ilişkilendirilmiş ve $r=0,85$ olarak hesaplanmıştır. OK2 ve OK3 piki ile ilişkilendirilen PAH bileşiklerinde ise sırasıyla $r=0,85$ ve $r=0,87$ değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.30. ve Şekil 5.31.).



Şekil 5.29. OK1 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)



Şekil 5.30. OK2 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)



Şekil 5.31. OK3 pikinin PAH'lar ile ilişkilendirilmesi (yaz sezonu)

Yaz ve kış sezonlarına ait filtre örneklerinde OK pikleri ile kaynama sıcaklıkları baz alınarak gruplara ayrılan partikül fazdaki PAH bileşikleri korelasyon değerleri oldukça yakın sonuçlar göstermiştir.

5.6 Yol Tozunun EK-OK ve PAH Kompozisyonunun Belirlenmesi

Yol tozu örneklerindeki % OK ve EK katkısı, ve % PAH katkıları Çizelge 5.15.'de gösterilmiştir. OK, EK ve PAH katkıları sırasıyla $11,4 \pm 0,26$; $1,91 \pm 0,31$; $0,25 \pm 0,12$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.15. Yol tozunun OK ve EK Kompozisyonu

Yol Tozu	% OK	% EK	% PAH
Ortalama	11,4	1,91	0,25
Std Sapma	0,36	0,31	0,12

Çalışmanın bir diğer amacı olan, tünel ortamındaki yol tozunun PAH bileşikleri kompozisyonu Çizelge 5.16.'da verilmiştir. Yaz ve kış mevsimi ile de karşılaştırılan çizelgede, yol tozu PAH kompozisyonunun çok daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni örnekleme anında tünel içerisindeki araçların farklı tonajlarda olması, hızları ve motor çeşitleri, tünel havalandırması gibi değişen birçok faktör nedeniyle tünel içerisindeki tozların da kompozisyonunun farklılık göstermesidir. Ayrıca toplanan yol tozu örneklerinin tünel içerisinde uzun süreli birikimleri ve fotokimyasal bozunmaya maruz kalmamalarının da bu yüksek konsantrasyonlara neden olduğu düşünülmektedir.

PAH bileşikleri (IP/(IP+ BghiP)) konsantrasyonları tanımlama oranı $0,45 \pm 0,08$ olarak hesaplanmıştır. Yol tozu örnekleri sonuçları da örnekleme sırasında tünel içerisinde dizel araçların daha baskın olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 5.16. Yaz mevsimi, kış mevsimi ve uçurularak örneklenen yol tozu örneklerinde PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılması ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Δ PAH ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Yaz mevsimi	Std Sapma	Kış Mevsimi	Std Sapma	Yol Tozu	Std Sapma
NaP	0,47	0,38	0,10	0,04	208	61
AcNP	0,03	0,04	0,03	0,01	46	14,8
AcN	0,02	0,01	0,01	0,01	4,80	2,31
Fl	0,15	0,15	0,31	0,27	430	127
PhA	0,39	0,49	0,38	0,16	209	48
AN	0,25	0,27	0,18	0,03	46	16
FIA	0,12	0,13	0,18	0,17	141	74
Py	0,24	0,23	0,29	0,26	715	184
BaA	0,04	0,03	0,20	0,25	750	234
Chy	0,04	0,05	0,04	0,04	10,5	4,18
BbFIA	0,02	0,03	0,04	0,03	103	41
BkFIA	0,07	0,04	0,16	0,12	3575	367
BaP	0,02	0,02	0,01	0,02	7,64	2,80
dBahA	0,01	0,01	0,02	0,02	5,77	2,01
BghiP	0,01	0,01	0,14	0,12	17	3,59
IP	0,04	0,06	0,09	0,06	25	20

Çizelge 5.17. Çeşitli ortam ve tünellere ait yol tozu örneklerinde PAH kompozisyonları ($\mu\text{g}/\text{g}$)

PAH Bileşikleri ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Bolu Dağı Tüneli, Türkiye, 2017	Amman Tüneli, Ürdün, Jiries 2003	Marques de Pompal Tüneli, Portekiz, Oliveira vd., 2011	Kentsel Alan, Kore, Liu vd., 2007	Şehir Merkezi, Çin, Liu vd., 2007	Kentsel Alan, Çin, Chena vd., 2013
NaP	54	2,5	0,03	–	0,02	–
AcNP	13	–	0,06	0,53	0,09	3,38
AcN	1,32	–	0,007	1,97	1,34	1,79
Fl	105	0,4	0,2	0,69	0,37	0,49
PhA	58	10	1,4	0,98	0,74	0,92
AN	13	–	0,3	0,35	0,24	0,19
FIA	40	3,4	1,8	10,7	5,1	7,5
Py	239	4,7	1,6	10,06	6,09	11,89
BaA	188	3,3	0,3	–	–	–
Chy	3,18	9,5	0,3	–	–	–
BbFIA	28	2,5	0,8	–	–	–
BkFIA	934	0,7	0,6	23,41	12,41	30
BaP	2,16	0,7	0,1	10,63	4,32	20
dBahA	1,62	0,5	0,03	11,84	3,65	17
BghiP	4,86	2,7	0,2	14,64	9,93	56
IP	6,16	0,5	0,07	6,05	1,46	0,88

Çizelge 5.17.'de çeşitli ortamlar ve tünellerden toplanan yol tozu örneklerindeki PAH kompozisyonları özetlenmiştir. Çalışmamızdaki sonuçlar ile diğer örnekler karşılaştırıldığında genel olarak yüksek konsantrasyon değerleri görülmüştür. Bunun en önemli nedenini örnekleme metodu oluşturmaktadır. Bu çalışmada yol tozu hem süpürme ve hem de kazıma yöntemi ile toplanırken, literatürde genelde yalnızca süpürülerek yol tozu örneklemeleri yapılmaktadır. Dolayısı ile kazınarak toplanan yol tozu örneklerinin çok daha uzun sürelerle ait birikimleri içermektedir, bu nedenle de yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Bolu tüneli yol tozu örneklerinde en yüksek konsantrasyona sahip PAH bileşikleri sırasıyla benzo(k)floranten, piren, benzo(a)antrasen ve floranten olarak tespit edilmiştir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, gerçek trafik koşulları altında Türkiye'nin ana arteri konumunda bulunan Bolu Dağ Tüneli'nde gerçekleştirilmiş olup özellikle iklim değişikliği modellemelerinde girdi olabilecek ve ülke bazında trafik kaynaklı emisyon envanteri hesaplamalarında çok ihtiyaç duyulan yerel emisyon faktörleri hesaplanmış ve önemli bir eksiklik kapatılmıştır. Aşağıdaki notlar ana hatlarıyla bu çalışmamızda öne çıkan bulgulardır;

- En önemli trafik kaynaklı kirleticiler olan, partikül fazındaki Organik Karbon (OK) ve Elementel Karbon (EK) ve hem partikül fazında hem de gaz fazında bulunan 16 öncelikli PAH bileşiği konsantrasyonları ve buna bağlı emisyon faktörleri yaz ve kış sezonu olmak üzere 2 farklı dönemsel örnekleme sonucunda belirlenmiştir.
- Tünel içerisindeki EK, OK ve PAH bileşikleri konsantrasyonlarının, öngörüldüğü şekilde tünel girişinden çıkışına doğru arttığı görülmüştür.
- Bu Çalışmada örnekleme sürecinde tünelden geçen araçlar için özel bir gruplandırma (ağır veya hafif tonajlı araçlar, dizel veya dizel olmayan araçlar gibi) yapılmamıştır. Hesaplanan taşıt kaynaklı OK ve EK emisyon faktörleri, araç başına her bir kilometre için miligram olarak, kış döneminde daha düşük ($EF_{OK}: 37 \pm 16$; $EF_{EK}: 63 \pm 23$), yaz döneminde daha yüksek ($EF_{OK}: 55 \pm 9,9$; $EF_{EK}: 76 \pm 28$) değerlerde tespit edilmiştir.
- OK'ların TSP konsantrasyonlarına olan katkısı kış örneklemelerinde $\% 25 \pm 7,3$; yaz örneklerinde ise $\% 24 \pm 7,5$ olarak hesaplanmıştır. EK katkıları ise kış örneklerinde $\% 42 \pm 12$ ve yaz örneklerinde de $\% 37 \pm 12$ olarak belirlenmiştir. OK ve EK dışında kalan katkı (diğer: toprak kökenli partiküller, metaller, karbonatlar, anyon ve katyonlar gibi inorganik partiküller) ise kış sezonunda $\% 33 \pm 19$ ve yaz sezonunda da $\% 39 \pm 25$ olarak hesaplanmıştır.

- EK-OK Analizör sistemi özelliğinden faydalanarak yapmış olduğumuz bir diğer çalışma; kaynama noktası OK pikleri oluşum sıcaklığı arasına düşen PAH bileşikleri OK konsantrasyonları ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde benzer bir çalışmanın yapılmamış olması bu sonucun önemini arttırmaktadır.
- Tünel içi yol tozu örnekleri toplanmış ve OK, EK ve PAH'ların yol tozu kütlesine olan katkıları belirlenmiştir. OK, EK ve PAH katkıları sırasıyla % $11,4 \pm 0,26$; % $1,91 \pm 0,31$; % $0,25 \pm 0,12$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yol tozu örneklerinde en yüksek konsantrasyona sahip PAH bileşikleri sırasıyla benzo(k)floranten, piren, benzo(a)antrasen ve floranten olarak belirlenmiştir.
- Yapılacak benzer çalışmalarda, bu çalışmada emisyon faktörleri belirlenen parametrelere ek olarak ağır metal emisyon faktörlerinin de belirlenmesi önemli bir veri açığını daha kapatabilecektir.

7. KAYNAKLAR

- Akyol N (2013) Tünel İçi Ölçümlerle Gaz ve Partiküllerin Konsantrasyonlarının ve Emisyon Faktörlerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Allan T, Williams JD, Morgan PI, Martin WT, Flynn CL, MJ Lee MJ, Nemitz J, Phillips E, Gallagher GJ, Coe MJ (2010) ‘‘Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities’’, *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 647-668.
- Allen JO, Mayo PR, Hughes LS, Salmon LG, Cass GR (2001) ‘‘Emissions of sizesegregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott tunnel’’, *Environmental Science and Technology* 35, 4189-4197.
- Atımtay A (2003) ‘‘Ankara’da Önemli Kavşaklardaki Hidrokarbon Kirliliğinin İncelenmesi’’, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 4 Ekim 2003, Ankara.
- Baek SO, Field RA, Goldstone ME, Kirk PW, Lester JN, Ferry R (1991) ‘‘A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior’’, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300.
- Barakat AO (2002) ‘‘PAHs and petroleum biomarkers in the atmospheric environment of Alexandria City, Egypt’’, *Water Air Soil Pollution*, 139:289–310.
- Bates TS, Quinn PK, Coffman DJ, Johnson JE, Middlebrook AM (2005) ‘‘Dominance of organic aerosols in the marine boundary layer over the Gulf of Maine during NEAQS 2002 and their role in aerosol light scattering’’ *Journal of Geophysical Research*, 10.1029/2005JD005797.
- Bhave PV, Pouliot GA, Zheng M (2007) ‘‘Source apportionment of primarycarbonaceous aerosol using the community multiscale air quality model’’, *Air Pollution Modeling and Its Application XVII*. Springer, New York, 257-266.
- Birch ME and Cary RA (1996) ‘‘Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust’’, *Aerosol Science and Technology* 25(3), 221-241.
- Birch ME 2003 "Monitoring of diesel particulate exhaust in the workplace", *NIOSH Manual of Analytical Methods*, 229-259.
- Borrego C, Tchepel O, Barros N, Miranda AI (2000), ‘‘Impact of Traffic Emissions on Air Quality of the Lisbon Region’’, *Atmospheric Environment*, 34, 4683- 4690.
- Chow JC, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcell RG (1993) ‘‘The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and application in US Air Quality Studies’’, *Atmospheric Environment*, 27A, 1185–1201.
- Calvo AI, Pont V, Liousse C, Dupre B, Mariscal A, Zouiten C (2008) ‘‘Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOU experiment. Meteorol’’, *Atmos Phys* 102, 307–23.

Cao JJ, Lee SC, Ho KF, Zou SC, Kochy Fung LiY, John GW, Chow JC (2004) "Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China", *Atmospheric Environment* 38, 4447–4456.

Castro LM, Pio CA, Harrison RM, Smith DJT (1999) "Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations", *Atmospheric Environment* 33, 2771-2781.

Chena F, Hub W, Zhong Q (2013) "Characterization of PM₁₀ fraction of road dust for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Anshan, China", *Atmospheric Research*, 124: 53–60

Chen Y, Guorui Z, Yanli F, Jiamo Fu, Jialiang Feng, Guoying Sheng, Bernd RT, (2006) "Simoneit Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China", *Geophysical Research Letters*, 33, L20815.

Chirico R, Prevot ASH, DeCarlo PF, Heringa MF, Richter R, Weingartner E, Baltensperger U (2011) "Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an Aerosol Mass Spectrometer and other on-line instrumentation", *Atmospheric Environment* 45, 2182-2192.

Chow JC, Watson JG (2002) "Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossilfuel combustion and other sources by the Chemical Mass Balance ReceptorModel", *Energy & Fuels* 16, 222-260.

Chuang PY, Duvall RM, Bae MS, Jefferson A, Schauer JJ, Yang H, Yu JZ, Kim (2003) "Observations of elemental carbon and absorption during ACE-Asia and implications for aerosol radiative properties and climate forcing", *Journal of Geophysical Research* 108 (D23), 8634. DOI:10.1029/2002JD003254.

Du Four VA, Van Larebeke N, Janssen CR (2004) "Genotoxic and mutagenicity of environmental air samples in Flanders, Belgium", *Mutation Research*, 558, 155-167.

Dong TT ve Lee BK (2009) "Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea", *Chemosphere*, 83: 1245–1253.

Douben PET (2003) "PAHs: An Ecotoxicological Perspective" Introduction. 1–6.

EEA Technical report No:7 (2010) "European Union emission inventory report 1990–2008 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)".

Feng L, Palmer PI, Bösch H, Dance S (2009) "Estimating surface CO₂ fluxes from space-borne CO₂ dry air mole fraction observations using an ensemble Kalman Filter", *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2619–2633, doi:10.5194/acp-9-2619-2009, 2009.

Gaga E, kişisel görüşme, 27 Mart 2017.

Gelencsér, May B, Simpson D, Sánchez-Ochoa A, Kasper-Giebl A, Puxbaum H, Caseiro A, Pio C, Legrand M (2007) "Source apportionment of PM_{2.5} organic

aerosol over Europe: primary/ secondary, natural/ anthropogenic, fossil/biogenic origin”, *Journal of Geophysical Research* 112 (D23S04). DOI:10.1029/2006JD008094

Gillies JA, Gertler AW (2000) “Comparison and evaluation of chemically speciated mobile source PM_{2.5} particulate matter profiles”, *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 1459-1480.

Gillies JA, Gertler AW, Sagebiel JC, Dippel WA (2001) “On-road particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) emissions in the Sepulveda tunnel, Los Angeles, California”, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1054–1063.

Gogou A, Stratigakis, N, Kanakidou M, Stephanou EG (1996) “Organic aerosols in the Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories”, *Organic Geochemistry* 25, 79-96.

Grieshop A, Lipsky E, Pekney N, Takahama S, Robinson A (2006) “Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season” *Atmospheric Environment* 40 (2006) S287–S298.

Handler M, Puls C, Zbiral J, Marr I, Puxbaum H, Limbeck A (2008) “Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlentunnel, Vienna”, *Atmospheric Environment* 42, 2173-2186.

Han X, Luke Naeher p (2006) “A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world”, *Environment International*, 32 106 – 120).

Harrison RM, Yin J (2008) “Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England” *Atmos Environ* 42, 1413–23.

He LY, Hu M, Wang L, Huang XF, Zhang YH. (2008) Characterization of fine organic particulate matter from Chinese cooking. *J Environ Sci*; 16(4), 570-575.

Hildemann LM, Markowski GR, Cass GR (1991) “Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol”, *Environmental Science and Technology*, 25, 744-759.

Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT (1991) “Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high-resolution gas chromatography”, *Environmental Science and Technology* 25, 1311–1325.

Hung-Lung C, Yao-Sheng H (2009) “Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study”, *Atmospheric Environment*, 43, 4014-4022.

Irwin RJ, Mouwerik M, Stevens L, Seese MD, Basham W (1997) “Environmental Contaminants Encyclopedia, PAHs Entry, National Park Service”, Water Resources Divisions, Water Operations Branch, Colorado.

Jamriska, M, Morawska L, Thomas S, He C (2004) “Diesel bus emissions measured in a tunnel study”, *Environmental Science and Technology* 38 (24), 6701-6709.

Jones AM, Harrison RM (2005) “Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites”, *Atmospheric Environment* 39, 7114-7126.9

Lough GC, Schauer JJ, Park JS, Shafer MM, Deminter FT, Weinstein JP (2005) Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science and Technology* 39 (3), 826-836.

Liu M, Chenga SB, Oua DN, Houb LJ, Gaoa L, Wanga LL, Xiea YS, Yangc Y, Xua SY (2007) "Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China", *Atmospheric Environment*, 41: 8785–8795

Kristensson A, Johansson C, Westerholm R, Swietlicki E, Gidhagen L, Wideqvist U, Vesely V (2004) "Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden" *Atmospheric Environment* 38 (5), 657-673.

Lanz VA, Alfarrar MR, Baltensperger U, Buchmann B, Hueglin C, Prévôt SH (2007) "Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra", *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1503-1522.

Li G, Zhang R, Fan J, Tie X (2005) "Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone", *Journal of Geophysical Research* 110 (D23206). DOI:10.1029/2005JD005898.

Li J, Zhang G, Li XD, Qi SH, Liu GQ, Peng XZ, (2006) "Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China", *Science of the Total Environment* 355: 145-155.

Mancilla Y ve Mendoza A, 2012. A tunnel study to characterize PM_{2.5} emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment* 59, 449-460.

Manigrasso M, Avino P (2007) "Secondary organic carbon in the urban area of Rome. Proceedings of European Aerosol Conference", www.gaef.de/eac2007/EAC2007abstracts/T01Abstractpdf/T01A014.pdf, 2008 Sep 9–14; Salzburg Austria, p. T01A014.

Marcè RM, Borrull F (2000) "Solid phase extraction of polycyclic aromatic compounds" *Journal of Chromatography A*, 885, 273–290.

Na K, Sawant AA, Song C, Cocker DR (2004) "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California" *Atmospheric Environment* 38, 1345-1355.

Oliveira C, Martins N, Tavaresa J, Piao C, Cerqueira M, Matos M, Silva H, Oliveira C, Camões F (2011) "Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal", *Chemosphere*, 11:1588–1596.

Paredes Miranda G, Arnott WP, Jimenez JL, Aiken AC, Gaffney JS, Marley NA, (2009) "Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during MILAGRO 2006 campaign", *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3721–3730.

Park SS ve Cho SY (2011) "Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea", *Atmos Environ* 45, 60–72.

Pekey B, Karakas D, Ayberk (2007) ‘‘Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey’’, *Chemosphere* 67, 537-547.

Putaud JP, Raes F, Van Dingenen , Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S, Fuzzi S, Gehrig R, Hüglin C, Laj P, Lorbeer G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodriguez S, Schneider J, Spindler G, Brink H, Tørseth K, Wiedensohler A (2004) ‘‘A European aerosol phenomenology e 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe’’, *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.

Querol X, Alastuey A, Viana MM, Rodriguez S, Artiñano B, Salvador P, Garcia Santos S, Fernandez Patier R, Ruiz CR, de la Rosa J, Sanchez de la Campa A, Menendez M, Gil JI (2004) ‘‘Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain’’ *Journal of Aerosol Science* 35, 1151e1172.

Raccanelli S, Pavoni B, Maroli L, Sfriso A (1994) ‘‘One Step Clean-Up And Separation Of Chlorinated, Aliphatic And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Environmental Samples, Prior To Gas Chromatographic Quantification’’ *Toxicological and Environmental Chemistry* 45: 121-137.

Saylor RD, Edgerton ES, Hartsell BE (2006) ‘‘Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation’’, *Atmospheric Environment* 40, 7546-7556.

Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT (1999) ‘‘Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks’’, *Environmental Science and Technology* 33, 1578–1587.

Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT (2001) ‘‘Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1–C29 organic compounds from fireplace combustion of wood’’, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1716–1728.

Stevenson D (2000) ‘‘Immuno-affinity solid-phase extraction.22, *Journal of Chromatography B*, 745: 39–48.

Stone EA, Snyder DC, Sheesley RJ, Sullivan AP, Weber RJ, Schauer JJ (2008) ‘‘Source apportionment of fine aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment’’, *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1249–1259.

Strader R, Lurmann F, Pandis SN (1999) ‘‘Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter’’, *Atmospheric Environment* 33, 4849-4863.

Szidat S, Jenk TM, Synal HA, Kalberer M, Wacker L, Hajdas I, Kasper-Giebl A, Baltensperger U (2006) ‘‘Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by ¹⁴C’’ *Journal of Geophysical Research* 111 (D07206). DOI:10.1029/2005JD006590.

Turpin BJ, Huntzicker JJ (1995) ‘‘Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS’’, *Atmospheric Environment* 29, 3527-3544.

USEPA Method TO 13A (1999) ‘‘Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air’’, Second Edition.

Vega E, Eidels S, Ruis H, Lopez-Veneroni D, Sosa G, Gonzalez E (2010) ‘‘Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view’’, *Aerosol Air Qual Res* 10, 193–211.

Watson JG, Chow JC, Lowenthal DH, Pritchett LC, Frazier CA, Neuroth GR, Robbins R (1994) ‘‘Difference in the carbon composition of source profiles for diesels and gasoline-powered vehicles’’, *Atmospheric Environment* 28, 2493–2505.

Watson JG, Chow JC, Houck JE (2001) ‘‘PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995’’, *Chemosphere* 43, 1141–1151.

WHO, World Health Organisation Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety. World Health Organisation, Geneva, 1998.

Wilhelm M ve Ritz B (2003) ‘‘Residential proximity to traffic and adverse birth outcomes in Los Angeles County, California, 1994-1996, *Environmental Health Perspectives*, 111(2), 207-216.

Wu C. ve Yu JZ (2016) ‘‘Determination of Primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC/EC) ratio using ambient OC and EC measurements: Secondary OC-EC correlation minimization method’’, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2015-997.

Yu J, Tung JWT, Wu AW, Lau AKH, Louie PKK, Fung JCH (2004) ‘‘Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM₁₀’’, *Atmospheric Environment* 38, 1511-1521.

Yuan ZB, Yu JZ, Lau AKH, Louie PKK, Fung JC (2006) ‘‘Application of positivematrix factorization in estimating aerosol secondary organic carbon in HongKong and its relationship with secondary sulphate’’, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 25-34.

Zhang F, Zhao J, Chen J, Ya Xu Y, Xu L (2011) ‘‘Pollution characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} in Xiamen, China’’, *Journal of Environmental Sciences* 23(8), 1342–1349

Zhang Q, Worsnop DR, Canagaratna MR, Jimenez J.L (2005) ‘‘Hydrocarbon-likeand oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources andprocesses of organic aerosols’’, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3289-3311.

Zhang R, Tao J, Ho KF, Shen Z, Wang G, Cao J, Liu S, Zhang L (2012) ‘‘Characterization of Atmospheric Organic and Elemental Carbon of PM_{2.5} in a Typical Semi-Arid Area of Northeastern China’’, *Aerosol and Air Quality Research* 12, 792–802.

Ziemba LD, Griffin RJ, Cottrell LD, Beckmann PJ, Zhang Q, Varner RK, Sive BC, Mao H, Talbot RW (2010) ‘‘Characterization of aerosol associatedwith enhanced small particle of number concentrations in a suburban forestedenvironment’’ *Journal of Geophysical Research* 115 (D12206). doi:10.1029/2009JD012614.

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fikriye Tuğçe DEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi : Kocaeli – 02/11/1990

Elektronik posta : tugce.demir@ibu.edu.tr

İletişim Adresi : Kılıçaslan Mah. Cumhuriyet Ev. Bolu-Merkez

Lisans Eğitimi : (09.2012-07.2013) Setubal Politeknik Enstitüsü (Portekiz), Çevre Mühendisliği (İngilizce), Erasmus Öğrenim Programı kapsamında, Başarı Bursu (%100). Final Proje Konusu: Portekiz Sanayi Bölgesindeki Çimento Fabrikasından Yayılan Kirleticilerin Troia (Turistik Ada) Üzerinde Etkileri Screen3 View, Hava Kalitesi Modelleme Çalışması

: (09.2009-06.2012) Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (2,91/4,00)

İş Deneyimi : (03.2017–Devam) Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

: (12.2015-03.2017) Intertek Test Hizmetleri A.Ş. (İstanbul), Tedarik Zinciri Yönetimi, Sosyal Uygunluk ve Çevre Denetçisi

: (06.2014- 09.2014) Lizbon Teknik Üniversitesi (Portekiz), Kimya Mühendisliği Bölümü, Bio-Fuel Laboratuvarı, Erasmus Staj Hareketliliği Kapsamında, Başarı Bursu (%100), Proje Konusu: Biyokütle Sıvılaştırılması, Atıktan Türetilmiş Yakıt (RDF/Refuse Derived Fuel)

: (02.2013-03.2013) Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Stajyer Mühendis, Fen-Edebiyat Fakültesi, Çevre Kimyası Laboratuvarı

: (07.2012-08.2012) Bolu Çimento A.Ş., Arıtma Sistemleri Stajı

: (07.2011-08.2011) Tüpraş A.Ş. (Kocaeli), Labaratuvar Stajı

Sertifika Bilgileri : (12.2013) Çevre Görevlisi Belgesi, T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

: (03.2013-06.2013) 6. Uluslararası Hafta, Setubal Politeknik Enstitüsü (Portekiz), Katılımcılara Erasmus Programı hakkında bilgilendirme sunumu

: (08.2012-09.2012) Yoğunlaştırılmış Portekizce Dil Kursu (EILC), Santarem Politeknik Enstitüsü (Portekiz), Erasmus programı kapsamında

Yabancı Diller : İngilizce; İleri Düzeyde

: Portekizce; Orta Düzeyde

Seminer ve Kurslar : (07-09.09.2015) 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, İzmir, “Trafik Kaynaklı Emisyon Faktörü Hesaplanması: Bolu Dağı Tünel Çalışması” Poster Sunumu.

: (08-10.04.2017) 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering, Nevşehir, “Correlations of Light and Heavy PAH Compounds with Particulate Organic Carbon Peaks and Elemental Carbon in a Tunnel Atmosphere” Sözlü Sunum.

: (02.2010-04.2012) İngilizce Dil Eğitimi, British Culture (Kocaeli)

: (18-20.04.2010) Sürdürülebilir Ekosistem
Günleri, İstanbul Teknik Üniversitesi

Ödül/Başarı : Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği, 2011-2012 Eğitim Öğretim yılı Yüksek ortalama ile
Onur Öğrenci Belgesi (3.36/4.00)

: Erasmus Öğrenci Değişim Programı, İngilizce
Dil Sınavı (89/100), Kocaeli Üniversitesi 2011-2012 Eğitim Öğretim Yılı,
Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölüm Birinciliği

