

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA FERMANTASYON PROSESİNDEN VE ORGANİK KİMYA
SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur GÜLER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA FERMANTASYON PROSESİNDEN VE ORGANİK KİMYA
SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Uğur GÜLER
(501131726)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir ALP

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501131726 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Uğur GÜLER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GIDA FERMANTASYON PROSESİNDEN VE ORGANİK KİMYA SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Kadir ALP**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail TORÖZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2015**

Dedeme, anneanneme ve aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren yalnız danışmanım olarak değil aynı zamanda bir baba şefkatiyle bana yaklaşan ve çalışmalarımın her aşamasında değerli fikir ve tecrübeleriyle bana ışık tutan kıymetli hocam Prof. Dr. Kadir ALP'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince akademik bilgisi ve yapıcı tutumuyla her zaman bana destek olan değerli hocam Araş. Gör. İlker AKMIRZA'ya,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca, yalnızca iş anlamında kalmayıp aynı zamanda sıcak dostluklarıyla her zaman yanımda olan ve çok şey paylaştığım arkadaşlarım Merve YILMAZ ve Melike Begüm TANİŞ'e, bu zorlu süreçte beni sürekli motive eden ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Bahar YAVUZTÜRK GÜL, Şadiye KOŞAR, Muhittin ONAY ve Nilay BİLGİN'e,

Yoğun bir çalışma döneminde geçirdiğim küçük bir kaza sonucunda çıkan kolumunun tedavisiyle yakından ilgilenen, destekleriyle yanımda olan kıymetli hocam Yard. Doç. Dr. Seyran KILINÇ'a,

Tez çalışmamı 112Y273 numaralı projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a ve Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Programı kapsamında ayrıca destek olan İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Ve son olarak doğduğum günden itibaren destekleriyle her zaman arkamda duran, başarmanın inanmak olduğunu öğreten, hayattaki en büyük şansım olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2015

Uğur GÜLER
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Kapsam ve Amacı.....	2
2. KOKUNUN TANIMI VE ÖNEMİ, KOKUYA SEBEP OLAN UOB'LERİN ÖZELLİKLERİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	3
2.1 Kokunun Tanımı ve Önemi	3
2.2 Kokuya Sebep Olan UOB'ler	4
2.2.1 UOB'lerin kaynakları	6
2.2.2 UOB'lerin vücuda girme yolları	6
2.2.3 UOB'lerin insan sağlığı üzerine etkileri	7
2.2.4 UOB'lerin ekosistem ve diğer canlılar üzerine etkileri	7
2.3 UOB'lerin Örneklem Yöntemleri	7
2.3.1 Aktif örneklem.....	8
2.3.1.1 Sorbent tüpler üzerine örneklem	8
2.3.1.2 Kanister ile örneklem	9
2.3.1.3 Plastik torbalar ile örneklem	9
2.3.1.4 Aktif örneklemenin avantajları.....	10
2.3.1.5 Aktif örneklemenin dezavantajları	10
2.3.2 Pasif örneklem	10
2.3.2.1 Pasif örneklemenin avantajları	11
2.3.2.2 Pasif örneklemenin dezavantajları.....	11
2.4 UOB'lerin Ölçüm Yöntemleri	11
2.4.1 Elektronik sensörler	11
2.4.2 Duyusal ölçüm yöntemleri	12
2.4.2.1 Subjektif duyusal koku ölçüm yöntemleri	13
2.4.2.2 Objektif duyusal koku ölçüm yöntemleri.....	13
2.4.2.3 Eşik olfaktometresi	14
2.4.2.4 Eşiküstü olfaktometresi.....	17
2.4.3 Analitik ölçüm yöntemleri	17
2.4.3.1 Ön zenginleştirme işlemi (termal desorpsiyon).....	17
2.4.3.2 GC ile UOB analizi.....	18
2.4.3.3 MS ile UOB analizi.....	20
2.5 Endüstrilerde Koku Problemi.....	21
2.5.1 Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklanan koku problemi	23
2.5.2 Organik kimya sektöründen kaynaklanan koku problemi	24
2.5.3 Deri sektöründen kaynaklanan koku problemi	27
2.5.4 Tekstil sektöründen kaynaklanan koku problemi.....	28

2.5.5 Çimento sektöründen kaynaklanan koku problemi.....	29
2.6 Türkiye’de Koku Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler	29
2.7 Fizikokimyasal Koku Kontrol Yöntemleri.....	31
2.7.1 Adsorpsiyon.....	32
2.7.2 Absorpsiyon.....	32
2.7.3 Yoğuşturma	33
2.7.4 Kimyasal yıkayıcılar	33
2.7.5 Isıl oksidasyon	34
2.7.6 Katalitik oksidasyon.....	35
2.8 Biyolojik Koku Kontrol Yöntemleri	36
2.8.1 Biyoyıkayıcılar.....	36
2.8.1.1 Biyoyıkayıcıların çalışma prensibi.....	36
2.8.1.2 Biyoyıkayıcı sisteminin avantajları.....	38
2.8.1.3 Biyoyıkayıcı sisteminin dezavantajları.....	39
2.8.1.4 Biyoyıkayıcılarda proses kontrolü	39
2.8.1.5 Nütrientler	39
2.8.1.6 Oksijen.....	40
2.8.1.7 pH ve sıcaklık.....	40
2.8.1.8 Çamur birikimi ve uzaklaştırılması	40
2.8.1.9 Biyoyıkayıcı tasarımındaki çeşitlilikler.....	41
2.8.1.10 Sorptive-slurry biyoyıkayıcı sistemi.....	41
2.8.1.11 Anoksik biyoyıkayıcılar.....	41
2.8.1.12 İki sıvı fazlı biyoyıkayıcılar	42
2.8.1.13 Hava taşıyıcı biyoyıkayıcılar	42
2.8.1.14 İki aşamalı biyoyıkayıcılar.....	42
2.8.2 Biyofiltreler	43
2.8.2.1 Biyofiltrelerin çalışma prensibi.....	43
2.8.2.2 Biyofiltre sisteminin avantajları.....	44
2.8.2.3 Biyofiltre sisteminin dezavantajları.....	44
2.8.2.4 Kirleticilerin transferi ve dağılımı.....	45
2.8.2.5 Biyofilm tabakası	45
2.8.2.6 Biyofiltre dolgu malzemesi ve dolgu derinliği	45
2.8.2.7 Biyofiltre performans kriter parametreleri.....	47
2.8.3 Membran biyoreaktörler.....	47
2.8.3.1 Membran çeşitleri.....	48
2.8.3.2 Mikrogözenekli membranlar.....	49
2.8.3.3 Yoğun membranlar	49
2.8.3.4 Membran biyoreaktörlerin avantaj ve dezavantajları.....	49
2.8.4 Biyodamlatmalı filtreler	50
2.8.4.1 İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtreler.....	51
2.8.4.2 Biyodamlatmalı filtrelerin avantajları	52
2.8.4.3 Biyodamlatmalı filtrelerin dezavantajları	52
2.8.4.4 Biyodamlatmalı filtre tasarımı	52
3. MATERYAL VE METOT	53
3.1 Aktif Örneklem	53
3.2 Kullanılan Analitik Ölçüm Yöntemi.....	54
3.3 Kullanılan Sorbent Malzeme Türleri	55
3.3.1 Carbopack.....	55
3.3.2 Tenax TA.....	56
3.3.3 Carbosieve ve carboxen.....	56

3.4 Gıda Fermantasyon Prosesi Kaynaklı Koku Emisyonlarının Karakterizasyonu	60
3.4.1 Örnekleme işlemi için hazırlanan sorbent tüpler	60
3.4.2 Sorbent tüplerin önşartlandırma işlemleri	60
3.4.3 Analizde kullanılan GC kolonu	61
3.4.4 Kalibrasyonların oluşturulması için kullanılan standartlar	61
3.4.5 Analitik ölçüm numune örnekleme işlemleri	62
3.4.5.1 Proses kaynağından 1. örnekleme işlemi	62
3.4.5.2 Proses kaynağından 2. örnekleme işlemi	63
3.4.5.3 Proses kaynağından 3. örnekleme işlemi	63
3.4.5.4 Proses kaynağından 4. örnekleme işlemi	63
3.4.5.5 Proses kaynağından 5. örnekleme işlemi	64
3.4.6 Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri	64
3.4.7 Olfaktometrik analiz koşulları	65
3.4.8 Örnekleme öncesinde ve sonrasında tüm tüplerin muhafaza edilmesi	66
3.4.9 UOB'lerin TD/GC/MS sistemindeki analiz koşulları ve kalibrasyon çalışmaları	66
3.4.9.1 Kalibrasyon çalışmaları (metot 1)	67
3.4.9.2 Kalibrasyon çalışmaları (metot 2)	68
3.4.9.3 Kalibrasyon çalışmaları (metot 3)	70
3.4.9.4 Kalibrasyon çalışmaları (metot 4)	72
3.5 Organik Kimya Sektöründen Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Karakterizasyonu	74
3.5.1 Örnekleme işlemi için hazırlan sorbent tüpler	74
3.5.1.1 Yerli üretim sorbent tüp	74
3.5.2 Sorbent tüplerin önşartlandırma işlemleri	76
3.5.3 Analizde kullanılan GC kolonu	76
3.5.4 Kalibrasyonların oluşturulması için kullanılan standartlar	77
3.5.5 Analitik ölçüm numune örnekleme işlemleri	78
3.5.5.1 Proses kaynağından 1. örnekleme işlemi	78
3.5.5.2 Proses kaynağından 2. örnekleme işlemi	81
3.5.5.3 Proses kaynağından 3. örnekleme işlemi	81
3.5.6 Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri	81
3.5.7 Olfaktometrik analiz koşulları	82
3.5.8 Örnekleme öncesinde ve sonrasında tüm tüplerin muhafaza edilmesi	83
3.5.9 UOB'lerin TD/GC/MS sistemindeki analiz koşulları ve kalibrasyon çalışmaları	83
3.5.9.1 TMA kalibrasyonu orijinal tüp	85
3.5.9.2 TMA kalibrasyonu yerli tüp	86
3.5.9.3 DMA kalibrasyonu orijinal tüp	87
3.5.9.4 DMA kalibrasyonu yerli tüp	88
3.5.9.5 Trietilamin kalibrasyonu	89
3.5.9.6 Dimetil sülfoksit kalibrasyonu	90
4. ANALİTİK VE OLFAKTOMETRİK ÖLÇÜM SONUÇLARI	93
4.1 Gıda Fermantasyon Prosesi Analiz Sonuçları	93
4.1.1 Teorik emisyon hesapları	93
4.1.2 Analitik analiz sonuçları	94
4.1.2.1 Proses kaynağından gerçekleşen 1. örnekleme ölçüm sonuçları	94
4.1.2.2 Proses kaynağından gerçekleşen 2. örnekleme ölçüm sonuçları	95
4.1.2.3 Proses kaynağından gerçekleşen 3. örnekleme ölçüm sonuçları	95

4.1.2.4 Proses kaynağından gerçekleşen 4. örneklemenin ölçüm sonuçları ..	98
4.1.2.5 Proses kaynağından gerçekleşen 5. örneklemenin ölçüm sonuçları ..	99
4.1.3 Olfaktometrik analiz sonuçları.....	103
4.1.3.1 Olfaktometrik analiz sonuçları 1	103
4.1.3.2 Olfaktometrik analiz sonuçları 2	104
4.2 Organik Kimya Sektörü Analiz Sonuçları.....	105
4.2.1 Analitik analiz sonuçları.....	106
4.2.1.1 Proses kaynağından gerçekleşen 1. örneklemenin ölçüm sonuçları	106
4.2.1.2 Proses kaynağından gerçekleşen 2. örneklemenin ölçüm sonuçları	107
4.2.1.3 Proses kaynağından gerçekleşen 3. örneklemenin ölçüm sonuçları	108
4.2.2 Olfaktometrik analiz sonuçları.....	109
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	111
KAYNAKLAR.....	115
EKLER	121
ÖZGEÇMİŞ.....	129

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
ASTM	: Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
BOI	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BS	: İngiliz Standartları
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
BTEX	: Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen
DMA	: Dimetilamin
DMAC	: Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
GC/MS	: Gaz Kromatografisini Takiben Kütle Spektrometresi
HAPs	: Tehlikeli Hava Kirleticileri
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
KB	: Koku Birimi
kPa	: Kilo Pascal
KOEKHY	: Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAK	: Maksimum İş Ortamı Konsantrasyonu
MMA	: Monometilamin
NO_x	: Azot Oksit
ORP	: Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
OSHA	: AB ve Avrupa İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı
O₃	: Ozon
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu Bifeniller
PM	: Partiküler Madde
PUF	: Poliüretan Köpük
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuğu
TMA	: Trimetilamin
TLV	: Eşik Limit Değeri
TD	: Thermal Desorber (Analiz Önışlemcisi)
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması (BS EN ISO, 2007).	5
Çizelge 2.2 : Metilamin bileşiklerinin fiziksel özellikleri.	26
Çizelge 2.3 : Atık gaz arıtımı için temel teknolojilerin karşılaştırılması (Shareefdeen, 2005).	38
Çizelge 2.4 : Çeşitli gaz akımlarını arıtmadaki biyofiltre verimliliği.	44
Çizelge 2.5 : Yaygın kullanılan biyofiltre dolgu malzemelerinin özellikleri (Frederickson ve diğ, 2013).	46
Çizelge 2.6 : Biyofiltre performans kriter parametreleri (Li, 2004).	47
Çizelge 2.7 : Biyodamlatmalı filtre tasarım kriterleri (Shareefdeen, 2005).	52
Çizelge 3.1 : Kimyasal yıkayıcı tasarım kriterleri (Metcalf&Eddy, 2003).	34
Çizelge 3.2 : Yaygın olarak kullanılan sorbent malzemeler ve özellikleri (USEPA, 1999).	58
Çizelge 3.3 : Metot 2 için 1 L'lik numune ölçümü.	70
Çizelge 3.4 : Orijinal tüp ile yerli üretim tüp kıyaslaması.	76
Çizelge 4.1 : Metot 2 kalibrasyonuna göre numunelerin ölçüm sonuçları.	95
Çizelge 4.2 : 100-2000 ng aralığındaki kalibrasyona göre yapılan kütle hesaplarının sonuçları.	96
Çizelge 4.3 : Asetaldehit bileşiğinin 2000 ng'lık kalibrasyon değeri ihmal edildiğinde elde edilen ölçüm sonuçları.	96
Çizelge 4.4 : Metot 4 kalibrasyon analiz sonuçları (100-5000 ng kalibrasyon aralığı).	97
Çizelge 4.5 : Asetaldehit bileşiğinin 2000 ng'lık kalibrasyon değeri ihmal edildiğinde elde edilen ölçüm sonuçları.	97
Çizelge 4.6 : Gıda fermantasyon prosesi atık gaz karakterizasyonu.	97
Çizelge 4.7: Metot 2 kalibrasyonuna göre saatlik atık gaz ölçüm sonuçları (20 mL örnekleme).	98
Çizelge 4.8 : Fermantasyon prosesi atık gaz emisyonları.	99
Çizelge 4.9 : Fermantasyon prosesi toplam emisyon miktarı (saatlik).	100
Çizelge 4.10 : Koku konsantrasyon değerleri.	103
Çizelge 4.11 : Gıda fermantasyon prosesi için analitik ölçüm ve olfaktometri ilişkisi.	103
Çizelge 4.12 : Koku konsantrasyon değerleri.	104
Çizelge 4.13 : Koku konsantrasyonu karşılaştırılması 3.saat (Literatür/Analitik ölçüm).	104
Çizelge 4.14 : Koku konsantrasyonu karşılaştırılması 5.saat (Literatür/Analitik ölçüm).	105
Çizelge 4.15 : 06.02.15 tarihinde gerçekleştirilen TMA ölçümleri.	107
Çizelge 4.16 : 12.02.15 tarihindeki ölçüm sonuçları.	107
Çizelge 4.17 : 17.02.15 tarihindeki ölçüm sonuçları.	108

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Günümüzde UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan farklı pasif örnekleyici türleri (Özden, 2013).....	11
Şekil 2.2 : Olfaktometri prensibinin şematik olarak gösterimi (ÇŞB, 2013).....	14
Şekil 2.3 : Olfaktometrik yöntemle koku ölçümü. a) TO 8 Olfaktometre cihazı ile 4 kişilik panel grupla koku ölçümü, b) 8 kişilik panel ile koku ölçümü için kullanılan olfaktometre cihazı (Url_1).....	15
Şekil 2.4 : Termal desorplama analizinde 1. adım (Bayır, 2013).	18
Şekil 2.5 : GC sistemi (Çökelek, 2008).	20
Şekil 2.6 : GC-MS sistemi işleyişi (Özden, 2013).	21
Şekil 2.7 : Koku kirliliği oluşturan endüstriyel tesis ve faaliyetler (Topal ve Arslan Topal, 2013).....	22
Şekil 2.8 : Ekmek mayası üretimi akış diyagramı (Pak, 2011).....	24
Şekil 2.9 : Metilamin bileşiklerinin moleküler yapıları.	25
Şekil 2.10 : Gaz absorpsiyonunda kullanılan bir paket kule örneği (Yılmaz, 2006).	33
Şekil 2.11 : UOB'lerin yoğunlaştırılması (Yılmaz, 2006).....	33
Şekil 2.12 : Kimyasal yıkayıcı akım şeması (Metcalf&Eddy, 2003).	34
Şekil 2.13 : Isıl (Termal) oksidasyon (Uyar, 2007).....	35
Şekil 2.14 : Katalitik oksidasyon (Uyar, 2007).....	36
Şekil 2.15 : Biyoyıkayıcı sistemi (Burgess ve diğ, 2001).....	36
Şekil 2.16 : Biyofiltre işleyişi (Akmirza, 2012).	43
Şekil 2.17 : Membran biyoreaktörün çalışma prensibi (Mudliar ve diğ, 2010).	48
Şekil 2.18 : Başlıca membran çeşitlerin şematik gösterimi (Baker, 2004).....	48
Şekil 2.19 : Biyodamlatmalı filtre sistemi (Burgess ve diğ, 2001).	50
Şekil 2.20 : (A) Klasik biyodamlatmalı filtre sistemi, (B) İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtre sistemi.	51
Şekil 3.1 : AirCheck 3000 pompa ve tenax tüp ile aktif numune örnekleme seti.	53
Şekil 3.2 : Analitik ölçüm için kullanılan TD/GC/MS sistemi.	54
Şekil 3.3 : Carbopack sorbenti.	56
Şekil 3.4 : Tenax sorbenti.	56
Şekil 3.5 : Carbosieve sorbenti.....	57
Şekil 3.6 : Carboxen sorbenti.	57
Şekil 3.7 : 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000, 60:80 Carbosieve™ içeren sorbent tüp.	60
Şekil 3.8 : Isıl ayrıştırıcı sistem (termal desorber cihazı).	61
Şekil 3.9 : Sorbent tüp ile örnekleme.	62
Şekil 3.10 : Fermantasyon bacası üzerindeki numune alma portu.	62
Şekil 3.11 : 17 saatlik karakterizasyon için örnekleme yapılan fermantasyon prosesi bacası.	63
Şekil 3.12 : Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri.	64
Şekil 3.13 : Dinamik olfaktometre TO8 ve analizi gerçekleştiren panelistler.	65
Şekil 3.14 : Olfaktometre ve tedlar torba ile örneklenmiş numune.	65
Şekil 3.15 : Metot 1 için 1, 2, 5 ng için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.	68

Şekil 3.16 : Metot 2 için 100-5000 ng aralığında oluşturulmuş kalibrasyon eğrileri (Etanol 100-10000 ng).....	70
Şekil 3.17 : Metot 3 için asetaldehit için oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin kıyaslanması.....	71
Şekil 3.18 : Metot 3 koşullarında 100, 250, 500, 1000, 2000 ng'lık kütleler için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.....	72
Şekil 3.19 : Metot 4 koşullarında 100, 250, 500, 1000, 2000, 5000 ng'lık kütleler için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.....	73
Şekil 3.20 : Metot 4'te asetaldehit için oluşturulmuş farklı kalibrasyon eğrileri.....	73
Şekil 3.21 : Sorbent tüp yapımında kullanılan cam yünü.....	75
Şekil 3.22 : Kalıp olarak tasarlanmış ısıtıcı ayırıcı uyumlu cam malzeme.....	75
Şekil 3.23 : Amin grubu standartları.....	77
Şekil 3.24 : İnsinerasyon numune alma noktası 1.....	79
Şekil 3.25 : İnsinerasyon giriş numune alma noktası 2.....	79
Şekil 3.26 : Yalova metilamin üretim tesisinde insineratör girişinde sorbent tüp ile aktif UOB örnekleme.....	80
Şekil 3.27 : Yalova metilamin üretim tesisinde insineratör girişinde sorbent tüp ile aktif UOB örnekleme 2.....	81
Şekil 3.28 : Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri.....	82
Şekil 3.29 : TMA orijinal tüp lineer regresyon ile.....	85
Şekil 3.30 : TMA orijinal tüp kuadratik regresyon ile.....	86
Şekil 3.31 : TMA yerli tüp lineer regresyon ile.....	86
Şekil 3.32 : TMA yerli tüp kuadratik regresyon ile.....	87
Şekil 3.33 : DMA orijinal tüp lineer regresyon ile.....	87
Şekil 3.34 : DMA orijinal tüp kuadratik regresyon ile.....	88
Şekil 3.35 : DMA yerli tüp lineer regresyon ile.....	88
Şekil 3.36 : DMA yerli tüp kuadratik regresyon ile.....	89
Şekil 3.37 : Trietilamin lineer regresyon ile.....	89
Şekil 3.38 : Trietilamin kuadratik regresyon ile.....	90
Şekil 3.39 : Dimetil sülfoksit lineer regresyon ile.....	90
Şekil 3.40 : Dimetil sülfoksit kuadratik regresyon ile.....	91
Şekil 4.1 : Fermantasyon prosesi emisyon konsantrasyonu.....	100
Şekil 4.2 : Fermantasyon prosesi toplam emisyon-zaman ilişkisi.....	100
Şekil 4.3 : Fermantasyon prosesi etanol emisyonu-zaman ilişkisi.....	101
Şekil 4.4 : Fermantasyon prosesi aseton emisyonu-zaman ilişkisi.....	101
Şekil 4.5 : Fermantasyon prosesi propanol emisyonu-zaman ilişkisi.....	101
Şekil 4.6 : Fermantasyon prosesi asetaldehit emisyonu-zaman ilişkisi.....	102

GIDA FERMANTASYON PROSESİNDEN VE ORGANİK KİMYA SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Koku parametresi günümüzde artan refah seviyesi ile beraber önemli bir kirlilik parametresi olarak ön plana çıkmaktadır ve kokuya sebep olan uçucu organik bileşiklerin meydana getirdiği problemlerin en asgari seviyelere indirilmesi gerekmektedir. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu proseslerde oluşan kokulu atık gazlar atmosfere kontrolsüz olarak salınmakta ve tesislerin bulundukları bölgelerde koku emisyonu kaynaklı problemler ortaya çıkmaktadır.

Tez çalışması kapsamında koku emisyonlarının yoğun olarak ortaya çıktığı gıda sektöründeki fermantasyon prosesi ve organik kimya sektörü ele alınarak bu sektörlerden kaynaklanan koku emisyonlarının karakterizasyonu sağlanmıştır. UOB'lerin en etkin bir biçimde örneklenmesi için aktif örnekleme işlemi, pompa sistemi yardımıyla havanın sorbent tüplerden geçirilmesi esasına göre gerçekleştirilmiştir. Örnekleme sırasında gıda fermantasyon prosesinden çıkan ve düşük buhar basıncında, yüksek uçuculuktaki UOB'lerin adsorplanmasına daha fazla olanak sağlayan 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000 ve 60:80 Carbosieve™ SIII sorbentlerini içeren sorbent tüpler kullanılmıştır.

Örneklenen UOB'lerin GC/MS sistemine en uygun biçimde aktarılabilmesi ve ölçüm sonuçlarının temsil edici olabilmesi için GC/MS sistemi, TD (ısıtıcı) ile desteklenmiştir. Böylece sorbent tüp üzerinde örneklenen UOB'ler yüksek sıcaklıkta desorbe edilerek GC/MS sistemine aktarılmıştır.

İncelenen gıda fermantasyon prosesi sonucunda etanol, asetaldehit, aseton ve 1-propanol gibi UOB'leri içeren atık gaz akımları atmosfere salınmakta ve koku probleminin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Bu kapsamda fermantasyon prosesinden kaynaklanan ve kokuya sebep olan toplam emisyonun $\geq$ %99'dan fazlasına sebep olan uçucu alkollü bileşikler analiz edilmiştir.

Prosesten kaynaklı literatür bazlı teorik emisyon hesaplamaları yapılmış olup analitik analiz sonuçları ile mukayese edilmiştir. Seçilen gıda fermantasyon prosesinde farklı zamanlarda 5 örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. 1000, 100, 50, 20 ml'lik hacimlerde gerçekleştirilen ilk 3 örneklemin sonucunda, en uygun ve temsil edici sonuçlar 50 ve 20 ml'lik numunelerin analizleri sonucunda elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda 130 mg/m³'lük bir emisyonun atmosfere salındığı tespit edilmiştir.

Fermantasyon prosesinin 17 saatlik emisyon karakterizasyonu ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilen 4. ve 5. örnekleme süreçlerinde, seçilen bir fermantörden çalışmaya başladığı saat itibarıyla her saat başında atık gaz örneklemleri gerçekleştirilmiştir. Prosesinin 17 saatlik atık gaz karakterizasyonunu ortaya koymak adına 20 mL'lik hacimlerde örnekleme yapılmıştır. Analizler sonucunda örneklenen etanol miktarının

kalibrasyon için tanımlanan aralığın üstünde olduğu ve bunun hata payının artmasına sebebiyet vereceği tespit belirlenmiştir. Tekrarlanacak 17 saatlik emisyon örnekleme işlemi için 10 mL'lik örnek hacimlerinin ölçüm yapılabilecek kalibrasyon aralığında sonuçlar verebileceği öngörülmüştür. Gerçekleştirilen 17 saatlik örneklemenin tüm analiz sonuçları kalibrasyon aralığı dahilinde sonuçlar vermiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alkol grubu UOB'ler için fermantasyon prosesinin başlangıç saatlerinde 1000 mg/m^3 – 1200 mg/m^3 mertebeleri arasında değişen emisyon konsantrasyonları olduğu ölçülmüştür. Fermantasyon prosesinin 10. saatinden sonra emisyonlarda ciddi derecede bir düşüş gözlemlenmektedir. Prosesin 13. saatinden sonra çevrimin bittiği ve 17. saate kadar emisyon değerlerinin çok düşük mertebelerde seyrettiği görülmektedir. Analitik ölçüme ek olarak kokuya sebep olan emisyonlarının subjektif algısının tespiti için olfaktometrik koku ölçüm hizmeti de alınarak elde edilen sonuçlar literatür verileri ile karşılaştırılarak irdelenmiştir.

Fermantasyon prosesi atık gaz karakteristiği incelendiği zaman ise alkol grubu emisyonlarının %70-%75 gibi oranını etanol emisyonu, %25-%30 gibi oranının asetaldehit emisyonu ve $\leq$ %5 kadarını ise aseton ve propanol gibi diğer UOB'ler içermektedir.

Organik kimya sektörünü temsilen seçilen tesisin üretim prosesini tanımak amacıyla yetkililer ile görüşülüp saha ziyaretleri yapılmıştır. Elde edilen bilgiler doğrultusunda tesisten kaynaklı emisyonu başlıca TMA uçucu organik bileşiğinin oluşturduğu belirlenmiştir. Bunun yanında dimetilamin, trietilamin, dimetil sülfoksit gibi UOB'lerin de koku emisyonuna eser miktarlarda katkı sağladıkları belirlenmiştir.

Organik kimya sektöründen kaynaklanan dimetilamin ve trimetilamin gibi metilamin bileşiklerinin sorbent malzeme üzerine tutunumları incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucunda Carboxen™, Carbosieve™, Carboxen™ gibi sorbent malzemelerin büyük spesifik alana sahip olmalarına rağmen metilamin bileşiklerini adsorbe etmede yetersiz olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, sorbent seçiminde dikkat edilen bir parametre olan dane boyutudur. Carboxen™, Carbosieve™, Carboxen™ gibi sorbent malzemelerin dane boyutu çok küçük olduğundan dolayı, sorbent tüp boyunca basınç kaybı çok yüksek seviyelere ulaşmakta ve metilamin bileşiklerinin adsorpsiyonu gerçekleşmemektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Tenax™ TA dolgu malzemesinin amin grubu bileşikleri analiz etmekte en etkin dolgu malzemesi olduğu düşünülmektedir. Tenax dolgu malzemesiyle doldurulmuş sorbent tüplerin metilamin bileşiklerinin ölçülmesinde termal desorpsiyon sistemiyle birlikte sıklıkla kullanıldığı ve güvenilir sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Tez kapsamındaki çalışma amaçlarından biri de yerli üretim teknolojilerin oluşturulması ve böylece dış ülkelere olan bağımlılığın ortadan kaldırılarak yerli malı üretiminin sağlanmasına imkan tanınmasıdır. Bu amaçla doğrultusunda kendi yerli sorbent tüpümüzü üretmek adına sorbent dolgu malzemesi dışında kalan kalıp, filtre malzemesi ve cam yünü gibi destek malzemeleri temin edilmiştir. Böylece TD/GC/MS analizlerinde kullanılan sorbent tüplerin dolgu malzemesi dışındaki kısımlarının yerli üretimi sağlanmıştır.

Analizler öncesinde tüplerin ölçüm doğruluğunu kıyaslamak üzere orijinal tüpe Tenax-TA™ (20:35 mesh) ve kendi üretimimiz olan Tenax-TA™ (60:80 mesh) tüpe, önceden konsantrasyonu bilinen standartlar enjekte edilmiş ve bu enjeksiyonlar her iki tüp için de kendileri için hazırlanan kalibrasyonlar doğrultusunda okunmuştur. İki tüp üzerinde maddelerin tutunumları da karşılaştırılmış ve eşit yüklemelerde DMA

için eşit tutunum gözlemlenirken, TMA tutunumunun orijinal tüpte %5-10 oranlarında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu farkın aynı maddenin farklı dane çaplarının kullanılmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

Gerçekleştirilen n hazırlık işlemleri ve hazırlanan kalibrasyonlar sonrasında, seçilen organik kimya tesisinde farklı zamanlarda 3 örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. 20, 50, 100, 250 ml hacimlerinde atık gaz örneklemleri yapılmış olup, analizler sonucunda 50 ml'lik örneklemenin en uygun sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Tesiste 100 m³/saat kapasiteli hatta örnekleme yapılmış olup, 44 mg/m³'lk TMA emisyonunun oluştuğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu hattan günde 1056 g TMA emisyonu açığa çıkmaktadır. Analitik ölçüme paralel olarak alınan hizmet doğrultusunda olfaktometrik koku ölçümü de gerçekleştirilmiştir. Yapılan olfaktometrik analizlerde 19863 KB/m³ gibi yüksek bir kokulu gaz emisyonunun olduğu ortaya çıkmıştır. Bu değerler sonuçların literatür değerleri ile oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

CHARACTERIZATION OF THE ODOR EMISSIONS RESULTING FROM FOOD FERMENTATION PROCESS AND ORGANIC CHEMISTRY INDUSTRY

SUMMARY

Odor as a parameter has recently become an important contamination parameter with the increasing wellbeing level and it is necessary to minimize the problems caused by volatile organic compound which is the primary reason of this unpleasant odor. Waste gases with odor generated in the processes particularly as a result of industrial activities are being emitted to atmosphere in an uncontrolled manner, therefore causing odor emission related issues in the immediate area.

Fermentation processes in the food industry and the organic chemistry industry, two of the processes which involve aforementioned odor emissions, were addressed in this study thus made it possible to characterize the odor emissions caused by these industries.

An active sampling was conducted based on the principle of air flow in sorbent tubes using a pump system in order to efficiently sample UOBs. Sorbent tubes containing 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000, and 60:80 Carbosieve™ SIII sorbents were used during the sampling which facilitated the adsorption of UOBs generated during the food fermentation process which are highly volatile under low vapor pressure.

The GS/MS system was supported with TD in order to convey UOBs into the GC/MS system in the best way possible and to have representative measurement results from them. Thus, the UOBs sampled on the sorbent tube were desorbed under high temperatures and conveyed into the GC/MS system.

The food fermentation process in question results in the emission of gases containing UOBs such as ethanol, acetaldehyde, and 1-propanol to atmosphere therefore causing the odor problem. In this context, volatile compounds of alcohol which account for more than 99% of the emissions causing this odor in the fermentation process were analyzed.

Theoretical emission calculations were made based on the literature in order to identify the process-borne emissions and results were compared with the analytical analysis results. A total of 5 samplings were conducted for the selected fermentation process. It was found that the most convenient and representative results were obtained from the analyses conducted on the samples collected in 50 ml and 20 ml, as a result of the first 3 sampling procedures which involved volumes of 1000, 100, 50, and 20 ml. In the light of these results, it was found that an emission of 130 mg/m³ was released to atmosphere.

Emission characterization of the fermentation process for the 17th hours was obtained from the 4th and 5th sampling procedures. Sampling was conducted for the volume of 20 mL from a fermentor at the beginning of each hour in order to present the waste

gas characterization of the process for the 17th hour. As a result of the analyses, it was found that the amount of ethanol sampled for calibration was above the identified range and that it would predict the increased margin of error. It was estimated that a sample volume of 10 mL would give results in the calibration range allowing for measurements of the emission sampling of the 17th hour. As predicted, all the analyses results obtained from 17th hour sampling were within the calibration range. According to the results obtained, the measurements showed that the first hours of the fermentation process were accountable for emission concentrations varying between 1000 mg/m³–1200 mg/m³ for the UOBs in the alcohol group. Emissions declined dramatically after the 10th hour of fermentation. It was observed that the cycle was completed as of the 13th hour of the process and the emission rate was negligible until the 17th hour. An olfactometry testing service was employed in order to identify the subjective perception of the emissions resulting in unpleasant odor and the results were compared with the literature data and discussed.

Waste gas characteristic of the fermentation process found to involve 70-75% ethanol emissions, 25-30% acetaldehyde emissions and $\leq 5\%$ other UOBs such as acetone and propanol.

The manufacturing plant was selected in order to represent the organic chemistry industry and field visits were paid and authorized personnel were interviewed in order to understand the manufacturing processes. Thee information gathered showed that the main emissions of this plant involved TMA, a volatile organic compound. Nevertheless, it was found that UOBs such as dimethylamine, trimethylamine, and dimethylsulfoxide contributes to the emissions in a negligible amount.

Adsorption of organic chemistry industry borne methylamine compounds such as dimethylamine and trimethylamine on the sorbent material was investigated. As a result of this investigation it was found that sorbent materials such as CarboxenTM, CarbosieveTM, and CarbopackTM were insufficient in the adsorption of methylamine compounds even though they have a greater specific area. The reason behind this finding is the grain size which is of great importance when selecting the sorbent. Pressure loss along the sorbent tube reaches to a very high level and it fails to adsorb methylamine compounds as the grain size of sorbent material such as CarboxenTM, CarbosieveTM, and CarbopackTM is relatively smaller.

TenaxTM TA filling material stands out with its efficiency in analyzing compounds of the amine group when the literature is reviewed. Sorbent tubes filled with TenaxTM were reported for their reliable results in the measurements of methylamine compounds when used in combination with thermal desorption system.

Another purpose of this study was to create local manufacturing technologies in order to reduce dependence of foreign technologies, allowing for domestic production. Accordingly, supporting materials other than the sorbent filling material such as cast, filter material and glass wool were provided in order to produce a locally engineered sorbent tube. Thus, the sorbent tubes used in the TD/GC/MS analyses were manufactured locally except the filling material.

Tenax-TATM (20:35 mesh) and locally manufactured Tenax-TATM (60:80 mesh) were injected with a standard concentration and readings were made for both tubes in line with their specific calibrations in order to compare the accuracy of the measurements conducted using these tubes prior to the analyses. Adsorption of the material on each tube was compared and the adsorption of TMA was found to be 5-10% higher in the original tube while DMA showed the same amount of adsorption

for the same amount of loadings. This differentiation was accounted for the changing grain size of the same material.

Following the preliminary procedures and the calibrations, 3 samplings were performed in different time intervals in the selected organic chemistry manufacturing plant. Waste gas sampling was performed for 20, 50, 100, and 250 ml and analyses showed that the 50 ml sample gave the best results. The sampling was performed on a line with 100 m³/h capacity and a TMA emission of 44 mg/m³ was detected. Thus, it adds up to a daily TMA emission of 1056g. An olfactometry testing was also performed in line with the service employed in parallel with the analytical measurement. The olfactometry analysis revealed the existence of a high level of odorous gas emission up to 19863 KB/m³.

1. GİRİŞ

Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu proseslerde oluşan kokulu atık gazlar atmosfere kontrolsüz olarak salınmakta ve tesislerin bulundukları bölgelerde koku emisyonu kaynaklı problemler ortaya çıkmaktadır. Gıda, organik kimya, deri, tekstil, ve çimento endüstrileri kokuya sebep olan endüstrilerin başında gelmektedir. Hem insan sağlığını hem de çevreyi ciddi derecede etkileyen kokuya sebep olan bu emisyonların kontrolsüz olarak çevre havasına salınmasının kontrolüne yönelik olarak 19.07.2013 tarihli ve 28712 sayılı Resmi Gazete’de “Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik (KOEKHY)” yayımlanmıştır. Bu yönetmelik sayesinde koku emisyonlarına neden olan endüstriyel tesislerin çevrelerinde koku rahatsızlığı oluşturup oluşturmadığının olfaktometrik ve analitik yöntemlerle belirlenmesi ve yasal limitlerin aşılması halinde uygun kontrol sistemleri ile artırılması zorunluluğu getirilmiştir.

Uçucu organik bileşikler (UOB), koku oluşumuna ciddi ölçüde katkı sağlamaktadır. Üretim adımlarında özellikle anaerobik işletme şartlarının hakim olduğu noktalardan, atıksu kanalına deşarj hatlarından ve atıksu arıtma tesislerinden atmosfere salınan başlıca kokulu bileşikler organik ve inorganik kükürt bileşikler (hidrojen sülfür (H_2S), metil merkaptan (CH_3SH), dimetil sülfür ($CH_3)_2S$, organik ve inorganik azotlu bileşikler (amonyak (NH_3) ve amin grubu bileşikler) ve uçucu organik bileşiklerdir (aromatik, alifatik ve klorlu hidrokarbonlar, doymuş asitler, alkoller, aldehitler, terpenler ve ketonlar) (Muñoz ve diğ, 2010).

Koku emisyonlarının analitik yöntemlerle belirlenebilmesi için UOB’lerin ortam havasından örneklenmesi ve analiz edilmesi gerekmektedir. Örneklemeye yöntemleri; aktif örneklemeye ve pasif örneklemeye olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Aktif örneklemeye, ortam havasının bir pompa sistemi yardımıyla plastik torba (Tedlar), kanister veya sorbent tüpler içerisinden geçirilerek UOB’lerin bu sistemler içerisinde tutulması prensibine dayanmaktadır. Pasif örneklemeye ise bir pompa kullanılmaz, kirleticilerin taşınım mekanizmalarından olan difüzyon olaya hakimdir. UOB’lerin analitik ölçümünde ise GC (Gaz Kromatografisi), MS (Kütle Spektrometresi)

kullanılabilir. GC ve MS sisteminden önce TD (Termal Desorber) gibi ısıtılabilir ayırıştırıcılar kullanılabilir. Bu sayede sorbent ortam üzerinde örneklenen bileşikler yüksek sıcaklıkta desorbe edilerek GC ve MS sistemine aktarılmış olur.

Koku emisyonlarının subjektif algısını belirlemek amacıyla ise olfaktometrik analiz yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde kokulu atık gaz numunelerin çeşitli seyreltme (düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru) oranlarında panelistlere koklatılıp, panelistlerin kokuyu algıladıklarını noktanın tespiti ile panelistlerin %50'sinin kokuyu hissettiği konsantrasyon ve buna bağlı olarak kirleticilerin koku eşik seviyesinin tayinini kapsamaktadır. Ölçüm yapılan cihaz ile aktif örnekleme yapılan numunelerde herhangi bir seyreltme ön işlemi yapılmadan 64000 KB/m³ mertebesine kadar ölçüm imkanı sağlanabilmektedir.

Emisyon miktarları belirlendikten sonra yasal limitleri aşan koku emisyonları için uygun arıtım metodolojileri seçilerek koku giderimi sağlanmalıdır. UOB'lerin ve dolayısıyla da oluşturdukları kokunun kontrolü için fizikokimyasal ve biyolojik olmak üzere 2 temel koku kontrol yöntemi vardır. Fizikokimyasal koku kontrol yöntemleri; adsorpsiyon, absorpsiyon, yoğunlaştırma, kimyasal yıkayıcılar, ısıtılabilir oksidasyon ve katalitik oksidasyondur. Çevre dostu olmaları dolayısıyla daha çok tercih edilen biyolojik koku kontrol yöntemlerine ise biyoyıkayıcılar, biyofiltreler, biyodamlatmalı filtreler ve membran biyoreaktörler örnek olarak verilebilir.

1.1 Tezin Kapsam ve Amacı

Tez kapsamında, koku emisyonlarının yoğun olarak ortaya çıktığı gıda sektöründeki fermentasyon prosesi ve organik kimya endüstrisi ele alınarak bu sektörlerden meydana gelen koku emisyonlarının karakterizasyonu sağlanacaktır. Koku emisyonları hem analitik hem de olfaktometrik yöntemlerle ortaya konacak olup, literatür verileri ile karşılaştırılarak sonuçlar arasındaki ilişki incelenecektir.

2. KOKUNUN TANIMI VE ÖNEMİ, KOKUYA SEBEP OLAN UOB'LERİN ÖZELLİKLERİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

2.1 Kokunun Tanımı ve Önemi

Koku parametresi, özellikle son yıllarda ülkemizde artan farkındalık dolayısıyla çok karşılaşılan bir kavram haline gelmiştir. Havada dağılmış halde birçok koku verici molekül bulunmaktadır. Koku, havayı içimize çektiğimizde bu moleküllerin bize verdiği histir. Ayrıca insandaki beş duyudan biri olan koku alma, en hassas yapıya sahip olan duydur.

Koku hissinin insanda algılanabilmesi için, koku oluşturan moleküllerin burundaki epital yapı üzerinde bulunan mikro ölçekli tüylerde bulunan mikrovililer ile temas etmesi gerekmektedir. Bu temas sonucunda koku hücreleri uyarılır. Uyarılar sinir sistemi ile beyne iletilir ve beynin koku alma kısmı uyarılarak koku alma olayı gerçekleşmiş olur. Kokuyu tanımlarken çeşitli parametreler karşımıza çıkmaktadır. Bunlar; koku birimi, koku konsantrasyonu, koku yoğunluğu, koku karakteri ve koku hedonik tonudur (Akmirza, 2012).

Koku birimi (KB), kokulu maddenin 1 m³ nötral seyreltme havası içinde bulunan ve insanda koku hissi oluşturan en az kokulu madde miktarıdır (Uyar, 2007).

Koku konsantrasyonu, ülkemizde 2013 yılında yürürlüğe girmiş olan “Kokuya Sebep Olan Emisyonların Kontrolü Yönetmeliği”nde tanımlanmaktadır. Bu yönetmeliğe göre koku konsantrasyonu; birim m³ hacimdeki koku birimi (KB) cinsinden ifade edilmektedir. Koku konsantrasyonunun birimi genel anlamıyla KB/m³'dür. Bu birim, bize standart koşullardaki 1m³ gaz içinde kaç adet KB bulunduğunu göstermektedir (KOEKHY, 2013).

Koku yoğunluğu, kokunun belirginliğinin bir ifadesidir. Örneğin; bayıcı, hafif hissedilen ya da kuvvetli şeklinde tanımlanarak yoğunluğu hakkında bilgi verilebilir. Diğer bir ifade şekli ise subjektif bir büyüklük belirlemesidir. Örneğin, evde hissedilen koku ofiste hissedilen kokudan üç kat kuvvetlidir gibidir. Koku konsantrasyonu ve yoğunluğu birbirleriyle arasında bir ilişki vardır, fakat bu ilişki

lineer değildir. Hissedilen yoğunluk, koku konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır (Akmirza, 2012).

Kokulu maddelerin sahip olduğu eşik seviyesi konsantrasyonu, tanımlı bir insan sayısının %50'sinin koku izlenimi aldığı konsantrasyondur. Bu seviyedeki koku, tanım olarak 1 KB/m³'dür (Uyar, 2007).

Koku hedonik tonu ise, kokunun bir insanda oluşturmuş olduğu etki ile ilişkili bir parametredir. İnsanlar algıladıkları kokunun kendilerinde oluşturduğu memnuniyet hissinin sonucuna bağlı olarak kokudan rahatsızlık olabildikleri gibi hoşnutluk duyabilmektedirler (Akmirza, 2012).

2.2 Kokuya Sebep Olan UOB'ler

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku emisyonları, prosesin farklı adımlarından atmosfere salınan çok sayıda uçucu kimyasalın meydana getirdiği oldukça kompleks karışımlardır. Üretim adımlarında özellikle anaerobik işletme şartlarının hakim olduğu noktalardan, atıksu kanalına deşarj hatlarından ve atıksu arıtma tesislerinden atmosfere salınan başlıca kokulu bileşikler organik ve inorganik kükürt bileşikleri (hidrojen sülfür (H₂S), metil merkaptan (CH₃SH), dimetil sülfür (CH₃)₂S, organik ve inorganik azotlu bileşikler (amonyak (NH₃) ve amin grubu bileşikleri) ve uçucu organik bileşiklerdir (aromatik, alifatik ve klorlu hidrokarbonlar, doymuş asitler, alkoller, aldehytler, terpenler ve ketonlar) (Muñoz ve diğ, 2010). Amerika Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından hazırlanan Temiz Hava Yasası kapsamında öncelikli olarak arıtılması ve kontrol altında tutulması gereken kirleticiler olarak belirlenmiş tehlikeli hava kirleticilerinin (HAPs) büyük çoğunluğunu toksik etkileri bulunan uçucu organik bileşikler (UOB) oluşturmaktadır. UOB'ler insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etki oluşturma yanı sıra fotokimyasal sis oluşumunda öncül bileşik olarak rol oynamaktadırlar (Ribes ve diğ, 2007). Dolayısıyla koku rahatsızlığı oluşturan bileşikler arasında UOB'ler başlıca dikkat edilmesi gereken kirleticiler olarak kabul edilmektedir (Cheng ve diğ, 2008). UOB'ler; gıda sektöründen petrol rafinerilerine, sentetik organik kimyasal üretim tesislerinden, doğalgazın işlendiği tesislere, biyogenik kaynaklardan ve otomobil egzozlarına kadar birçok çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atmosfere salınmaktadır.

Çevre sahasında koku problemine sebebiyet UOB' ler uçuculuk özelliklerine göre ortam havasında gaz formunda serbest olarak ya da askıda partiküler maddelerin yüzeylerine bağlı halde bulunmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin tanımlanması ve sınıflandırılmasında ilk olarak kaynama noktalarına dikkat edilir, ancak bazı bileşiklerin atmosferik basınç altındayken kaynama noktalarının çok altındaki sıcaklıklarda bozunmaları dolayısıyla kaynama noktalarını tespit etmek oldukça zordur. Böyle durumlarda bileşiklerin buhar basınçları bir diğer sınıflandırma kriteri olarak ele alınmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün yaptığı UOB sınıflandırması, analiz yöntemleri de dikkate alınarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması (BS EN ISO, 2007).

	Kaynama noktası aralığı (°C)		Buhar basıncı (kPa)	Örnekleme yöntemleri
	Alt limit	Üst limit		
Çok uçucu organik bileşikler (ÇUOB)	<0	50-100	>15	Aktif karbon, soğutulmuş örnekleme ortamı, moleküler elek, kanister yöntemi
Uçucu organik bileşikler (UOB)	50-100	240-260	$>10^{-2}$	Tenax, grafitlenmiş karbon ya da aktif karbon
Yarı uçucu organik bileşikler(YUOB)	240-260	380-400	10^{-2} - 10^{-8}	^a PUF ya da ^b XAD-2
Partiküler organik bileşikler (POB)	>380	-	-	Filtreleme
^a Poliüretan köpük, ^b Stiren divinilbenzen polimer				

UOB ölçümleri; Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB ve Avrupa İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (OSHA), Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH), Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO), Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu (ASTM), İngiliz Standartları (BS) gibi yetkili kurumların geliştirip onayladığı ölçüm yöntemleri ve ölçüm standartlarına dayanılarak gerçekleştirilmeli ve sonuçlar anlamlı değerlerle rapor edilmelidir (Hess-Kosa, 2001). UOB ölçümleri için geliştirilen analitik ölçüm yöntemlerinde yaygın olarak gaz kromatografisi kullanılmakta ve bu yöntemle UOB'ler konsantrasyon parametresi cinsinden anlamlı sonuçlarla ifade edilebilmektedir. Koku ölçümünde kullanılan diğer yöntemler ise olfaktometri ve elektronik sensörlerdir.

İdeal bir ölçüm gerçekleştirebilmek için öncelikle ideal bir örnekleme yapılmalıdır. Çevre havasında UOB analizi yapmadan önce izlenecek örnekleme yöntemini belirlerken çevre havasındaki UOB'lerin konsantrasyon aralıkları, örnekleme tekniklerinin analitik kapasiteleri ve ölçüm sistemiyle uygunluğu, emisyonun sürekli ya da kesikli olması, gerekli örnekleme süresi ve örnekleme noktasının konumu gibi etkenler göz önünde bulundurulmalıdır.

2.2.1 UOB'lerin kaynakları

UOB'ler oluştuğu andan itibaren buharlaşarak hava ortamına, yağmur veya atıksular ile karışarak su ortamına, su içerisinde çözünerek ya da toprak içinde bozunarak da toprak ortamına karışmaktadır. UOB'ler karıştıkları hava, su ve toprak gibi çevresel unsurların yapılarında da ciddi ölçüde zarara neden olurlar. UOB'lerin çevresel zararlarının yanı sıra pahalı olan UOB'lerin geri kazanımlarının sağlanması da ekonomik açıdan kalkınmayı sağlayacaktır.

UOB'lerin günümüzde bu kadar sıklıkla karşımıza çıkmasının ana nedenlerinden biri de petrokimya ve ilişkili endüstrilerdeki gelişmelerin bir sonucudur. UOB'lerin en yaygın kaynakları; petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve aktarılması, kuru temizleme sıvıları, katı atık düzenli depolama sahaları, çözücülerin ve benzinin buharlaşması, petrol rafinasyonu, atıksu arıtma tesislerinden yayılan emisyonlar ve buharlaşma, kimyasal madde üretimi esnasında oluşan buharlaşma kayıpları, fosil yakıtlarla çalışan motorların egzozları, evlerde kullanılan kimyasallar, sigara dumanı ve çam ormanları, hayvan ve bitkilerden kaynaklanan emisyonlardır (Özden, 2013).

2.2.2 UOB'lerin vücuda girme yolları

Toksik maddeler vücuda solunum sistemi yolu ile ya da deri yoluyla alınabileceği gibi yediğimiz besinlerle beraber de girebilmektedir. Deri yoluyla alınan maddeler direk kana ve yağ dokularına ulaşırken, solunum yolu ile vücuda alınan maddeler akciğer ve alveollere geçer. Sindirim sistemi ile vücuda giren maddeler ise karaciğere ulaşmaktadır. Metabolize olan kirleticiler yağ ve kan dokularında birikebileceği gibi üre yoluyla dışarı da atılabilir (Demirel, 2010).

2.2.3 UOB'lerin insan sağlığı üzerine etkileri

Kontrolsüz bir biçimde kimyasal, petrokimyasal ve biyokimyasal faaliyetlerin sonucunda çevreye salınan ve çevrenin kirlenmesine sebep olan faktörler arasında UOB'lerin payı çok yüksektir (Kalender ve Akosman, 2012).

UOB'lere maruz kalmak, insanlarda bazı problemlere neden olabilmektedir. UOB'lerin birçoğu güçlü uyuşturunuculardır ve merkezi sinir sistemi depresyonuna yol açarlar. UOB'lere maruz kalınması sonucunda meydana gelen rahatsızlıklar; yorulma, baş ağrısı, baş dönmesi, uyuşukluk, zafiyet, mafsals ağrıları, göğüs daralması, kararsızlık, görmede bulanıklık, cilt tahrişi, gözlerin ve solunum yollarının tahrişi ve kalp atışlarında düzensizliktir. Bu semptomların türü UOB'lere maruz kalma dozu ile ilişkilidir. Daha yüksek dozlarda UOB'lerin çoğunun karaciğer ve böbreklere de zarar verdiği görülmüştür (Atasoy, 2001).

2.2.4 UOB'lerin ekosistem ve diğer canlılar üzerine etkileri

Atmosfere salınan UOB'lerin insan sağlığını olumsuz etkilemelerinin yanı sıra diğer canlıların yaşamı ve atmosferin doğal bileşimini de olumsuz olarak etkilerler. UOB'lerin hayvanlar üzerinde oluşturduğu etkiler insanlarda oluşan etkiler ile benzerdir. Bu bileşikler en çok sucul ekosistemleri etkilemektedir. UOB'ler yüzey sularında çökerek birikebilir ve böylece sucul ortamda yaşayan canlıların üremelerinin azalmasına, erken bebek doğumlarına veya gelişme bozukluklarına da sebep olabilirler. UOB'lerin bitkiler üzerindeki etkilerine bakılacak olursa, başta ozon olmak üzere fotokimyasal oksidantların oluşumundaki rollerine bağlı olarak daha çok dolaylı etkiler şeklinde ortaya çıkmaktadır (Özden, 2013).

2.3 UOB'lerin Örnekleme Yöntemleri

Örnekleme, bilinen hacimdeki hava içerisinde bulunan kirlетici bileşen ya da bileşenlerin uygun bir ortamda tutulmasıdır. Örneklenen hava hacmi içindeki kirlетici bileşen miktarını ifade etmenin iki şekli vardır. Bunlar; kütleli derişim (mg/m^3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) veya hacimsel derişimdir (ppm, ppb). Örnekleme işleminin doğru ve güvenilir olması açısından aşağıda belirtilen noktalar önem taşımaktadır. Bunlar;

- Örneklemenin gerçekleştirileceği ortam (iç ortam, dış ortam, iş yeri ortamı, kişisel örnekleme),

- Örneklenenecek bileşen türleri,
- Kullanılacak örnekleme ve analiz yöntemleri,
- Örneklenenecek bileşenler için kaynak teşkil edebilecek faktörler,
- Örnekleme süresi,
- Örnekleme noktasının sayısı,
- Örnekleme hangi koşullar altında gerçekleştirildiği (meteorolojik, fiziksel v.b.),
- Örnekleme ve analiz yöntemlerinin kalite kontrolü ve güvenilirliğidir (Özden, 2013).

Havadaki kirletici bileşenlerin derişimlerinin belirlenebilmesi için öncelikle dış ortamdan belirli hacimde örneğin toplanması gerekmektedir. Ölçüm metodolojilerine göre sınıflandırıldığında örnekleyicileri 2 ana grupta değerlendirmek mümkündür. Bu metodolojiler;

- Aktif Örnekleyiciler,
- Pasif Örnekleyiciler'dir (Ayvaz, 2006).

2.3.1 Aktif örnekleme

Aktif örnekleme işlemi, dış ortam havasının bir pompa yardımıyla belirli bir debide örnekleyiciye çekilmesidir. Bu özellik aktif örneklemeyle pasif örneklemeden ayıran en önemli özelliktir (Ayvaz, 2006).

Aktif örnekleme sistemi; örnekleme probu veya girişi, pompa, tutma ortamı ve akış kontrol ve/veya akış ölçüm ekipmanlarından oluşmaktadır. Örnekleme sistemini oluşturan bu ekipmanlar, örnekleme hedeflenen maddelerin herhangi bir fiziksel ya da kimyasal değişime uğramasının önüne geçecek şekilde uygun materyaller kullanılarak tasarlanmış olmalıdır. UOB aktif örnekleme çalışmalarında kullanılan toplama ortamları; sorbent tüpleri, kanister ve Tedlar gibi örnekleme torbalarıdır (Özden, 2013).

2.3.1.1 Sorbent tüpler üzerine örnekleme

Sorbentler üzerinde toplama tekniğinde amaç hedef UOB'lerin sorbentler üzerinde tutunması sağlamaktır. Bu amaçla belirli miktarda sorbent cam veya paslanmaz çelik tüplere doldurulur ve örnekleme işlemine hazır hale getirilir. Sonrasında ise belirli

miktarda hava bu tüplerden geçirilerek örnekleme işlemi gerçekleştirilir. Böylece hedef UOB tutulması gerçekleşir.

Kullanımı yaygın olan en popüler sorbentler, geçirimli polimer bazlı sorbentler (Tenax ve Chromosorb) ve karbon bazlı sorbentlerdir (aktif karbon, grafit karbon, anasorb). Örnekleme için sorbent seçimi sorbentin hedef UOB'yi adsorblama ve desorblama kapasitesine bağlıdır. Sorbent üzerinde tutunan kirletici miktarı ise genelde sorbent uzunluğu ve kütlesi ile belirlenir (Demirel, 2010).

Kirleticilerin derişimlerinin hesaplanabilmesi için en önemli faktör örneklenen hava hacminin kesin olarak bilinmesidir. Hava hacminin belirlenebilmesi için çekiş hızının sabit tutulması da dikkat edilmesi gereken bir diğer noktadır. Pompa çekiş hızı (mL/dk veya L/dk) ile örnekleme süresi çarpılarak istenen süre içinde örneklenen hava hacmi hesaplanır (Yılmaz, 2011).

2.3.1.2 Kanister ile örnekleme

Kanister ile gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında, örneklenecek hava içi temiz olan vakumlu silindir metal ekipman içerisinde toplanmaktadır. Örnekleme sırasında kullanılan bu ekipmanların başlangıç maliyetleri plastik örnekleme torbalarına göre daha yüksektir. Örnekler aktif ya da pasif olarak toplanabilir. Aktif örnekleme pompa ile basınçlandırılarak, pasif örnekleme ise atmosfer basıncının altında örnekleme işleminin yapılmasının sonucunda gerçekleşir (Özden, 2013).

2.3.1.3 Plastik torbalar ile örnekleme

Aktif örneklemede kullanılan plastik torbaların avantajları arasında hem ucuz olmaları hem de kullanımlarının kolay olmaları sayılabilir. Bunun yanı sıra geniş hacim aralığına (500 mL-100 L) sahiptirler. Bu avantajlarının yanında dezavantajı ise alınan örneklerin 24-48 saatten daha fazla bekleme sürelerinde kararlılığını kaybetmesidir.

Örnekleme torbalarıyla örnekleme işlemi iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. İlkinde, pompa yoluyla teflon boru bağlantısıyla örnekleme torbasına havanın gönderilmesi sağlanır. İkinci yöntemde ise, örnekleme torbası, torbanın içini negatif basınçla doldurmak amacıyla pompayla tamamen boşaltılmış şırınga şeklindeki bir tüp içerisine yerleştirilmektedir. Tüp pistonu çekilerek örnek alınırken, pistonun itilmesiyle hava sistemden uzaklaştırılır. Plastik örnekleme torbaları, çoğunlukla kirli

bölgelerde yapılan örneklemelemlerde veya eser miktarda bulunan gaz bileşenlerinin göreceli olarak daha yüksek olduğu durumlarda tercih edilmektedir (Özden, 2013).

Plastik torbalar kullanılarak yapılan örnekleme oldukça basit ve aynı zamanda da hızlıdır. Örnekleme sisteminde herhangi bir kırılma noktası gözlenmez ancak örnekleme kabı içerisinde bazı reaksiyonlar oluşabilir ve bu reaksiyonların sonucunda duvarlarda fiziksel adsorblanma nedeniyle UOB kaybı oluşabilir (Demirel, 2010).

2.3.1.4 Aktif örneklemenin avantajları

- Kısa zamanda ve yüksek hacimde hava örneklenebilir (Bayır, 2013),
- Çoklu sorbent kullanılabilir (Yılmaz, 2011),
- Çok daha kısa süreli örneklemler için de uygundur (Özden, 2013).

2.3.1.5 Aktif örneklemenin dezavantajları

- Pompadan kaynaklanan arızalar oluşabilir (pil ömrünün kısalması, basıncın düşmesi vb.) (Bayır, 2013),
- Kısa periyotlardaki ani değişimlerden etkilenebilir (Yılmaz, 2011),
- Numune alınacak zamanın belirlenmesinde ve bu zamanın temsil niteliğinin belirlenmesinde zorluk çekilebilir (Yılmaz, 2011),
- Ekipmanların düzenli bakım/kalibrasyonlarının yapılması gereklidir (Özden, 2013).

2.3.2 Pasif örnekleme

Pasif örneklemelemler ile gerçekleştirilen örneklemede atmosferden gaz örnekleri herhangi bir aktif hava hareketine gerek duyulmadan toplanır. Pasif örneklemede moleküler difüzyon olayı hakimdir. Herhangi bir elektrik gücü veya pompa gereksinimi duyulmadan atmosferdeki kirletici gazlar, moleküler difüzyon yoluyla belli bir hızda örneklemelemlerinin kapalı ucunda yer alan sorbent üzerinde tutulmaktadır. (Özden, 2013).

Pasif örnekleme işleminde hava bir pompa yardımıyla çekilmediğinden, kantitatif sonuçların eldesi birkaç günden birkaç haftaya kadar sürebilir. Bu süre dış ortam derişimine de bağlıdır (Ayvaz, 2006). Pasif örneklemelemlerinin örnekleme hızları 0,1-50 ml/dk aralığında değişmektedir (Demirel, 2010). Maaliyet açısından bakıldığında ise

aktif örnekleme sistemlerinden daha avantajlı olduğu görülmektedir (Ayvaz, 2006). Yaygın olarak kullanılan pasif örnekleyciler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Günümüzde UOB örnekleme çalışmalarında kullanılan farklı pasif örnekleyci türleri (Özden, 2013).

2.3.2.1 Pasif örneklemenin avantajları

- Daha az iş gücü ve maliyet gerektirir (Yılmaz, 2011),
- Pompa kullanımı gerektirmez,
- Kurulumu daha kolay ve basittir (Bayır, 2013),
- Yapısı basit ve boyutu küçüktür, bu yüzden kolay taşınabilir,
- Uzun süreli örneklemler için daha uygundur (Özden, 2013).

2.3.2.2 Pasif örneklemenin dezavantajları

- UOB tutma kapasitesi zamanla dolar,
- Çoklu sorbent kullanılamaz (Yılmaz, 2011),
- Kısa süreli derişim değışimlerine hassasiyeti düşüktür (Özden, 2013),
- Örnekleme işlemi ortamının alınıml hızı ve etkin akış hızı ile sınırlıdır (Bayır, 2013).

2.4 UOB’lerin Ölçüm Yöntemleri

2.4.1 Elektronik sensörler

Elektronik burun olarak adlandırılan “Algılayıcı Dizisi Teknolojisi (Sensor Array Technology)”, burun örnek alınarak geliştirilmiş ve insanın koku alma sistemine

benzetilmiş bir sistem olup koku ölçümlerinde kullanılan yöntemlerden birisidir (Akmirza, 2012). Bu yöntemde kokuyu karakterize etmek için spesifik olmayan algılayıcılardan (sensörlerden) oluşmuş bir dizi kullanılır. Burada her algılayıcı koku oluşturan maddelerin bir kısmına karşı duyarlı, ancak verilen bir koku için cevapları farklıdır. Bir dizi içinde yer alan her bir algılayıcının cevapları üst üste getirildiğinde kokuya özel bir kalıp oluşturulur ve bu kalıp bir hatırlama sisteminde işlenir.

Algılayıcı dizisinin ürettiği cevaplar kalıp hatırlama sisteminde analiz edilir. Bu sistem iki kademeli çalışır. Başlangıçta bir öğrenme devresi gerekir. Bilinen kokular için algılayıcı cevapları bir bilgi bankasında depolanır. Analiz kademesinde, bilinmeyen koku için üretilen cevaplar bilgi bankasındaki bilgilerle mukayese edilerek kokunun bileşenleri tahmin edilmeye çalışılır (Alp, 2012).

Avantajları:

- Tekrarlanabilir ölçüm yapılabilir,
- Belli kokular için hassasiyeti yüksektir,
- Sürekli ölçüm yapılabilir.

Dezavantajları:

- Zamanla sensörler kirlenebilir ve kalibrasyon kabiliyeti azalır,
- Neme karşı hassasiyetleri azdır,
- Farklı kokular için farklı sensörler gereklidir,
- Koku hoş/nahoş olarak değerlendirilemez.

2.4.2 Duyusal ölçüm yöntemleri

Duyusal ölçümlerde insan burnu kullanılır. Bu tür ölçümler insanın koku konusundaki kabiliyet ve tecrübelerine bağlıdır. Kokunun karakteristikleri dışında ölçüme katılan insanların koku duygularının birbirinden farklı olması, test esnasında kokunun sunulmasındaki farklılıklar ve test ortamının özellikleri bu yöntemin zayıf yönlerini oluşturmakta ve özel düzenlemelerle minimize edilmeye çalışılmaktadır.

Duyusal ölçüm teknikleri de kendi aralarında iki gruba ayrılırlar:

1. İnsan burnu dışında herhangi başka bir ekipman kullanılmadan yapılan subjektif ölçümler

2. İnsan burnu ile birlikte bazı seyreltme cihazlarının birlikte kullanılması ile yapılan objektif ölçümler (Alp ve diğ, 2002).

2.4.2.1 Subjektif duyuşal koku ölçüm yöntemleri

Hızlı, düşük maaliyetli ve herhangi bir ekipman gerektirmemesi avantajlı yanlarını oluştursa da, bu yöntem ile elde edilen sonuçların kullanılmasında çok dikkatli olunması gerekmektedir. Yoğunluk ölçümlerinde 3-10 arasında kademelendirilmiş skalalar kullanılmaktadır, en çok kullanılan 5 kademeli böyle bir skalada;

0 koku alınamıyor

1 ara sıra alınabiliyor

2 hafifçe alınabiliyor

3 belirgin bir şekilde alınabiliyor

4 kuvvetli

5 çok kuvvetli

kademeleri bulunmaktadır. Buradaki kademeler sadece sıra anlamındadır. Değerler arasındaki fark eşit değildir. Mesela 4 kademesindeki koku yoğunluğu 2 kademesindeki iki katı değildir. Bu yöntem kolaylığı yanında kokunun farkına varılmasına imkân vermesi bakımından yararlıdır (Alp ve diğ, 2002).

2.4.2.2 Objektif duyuşal koku ölçüm yöntemleri

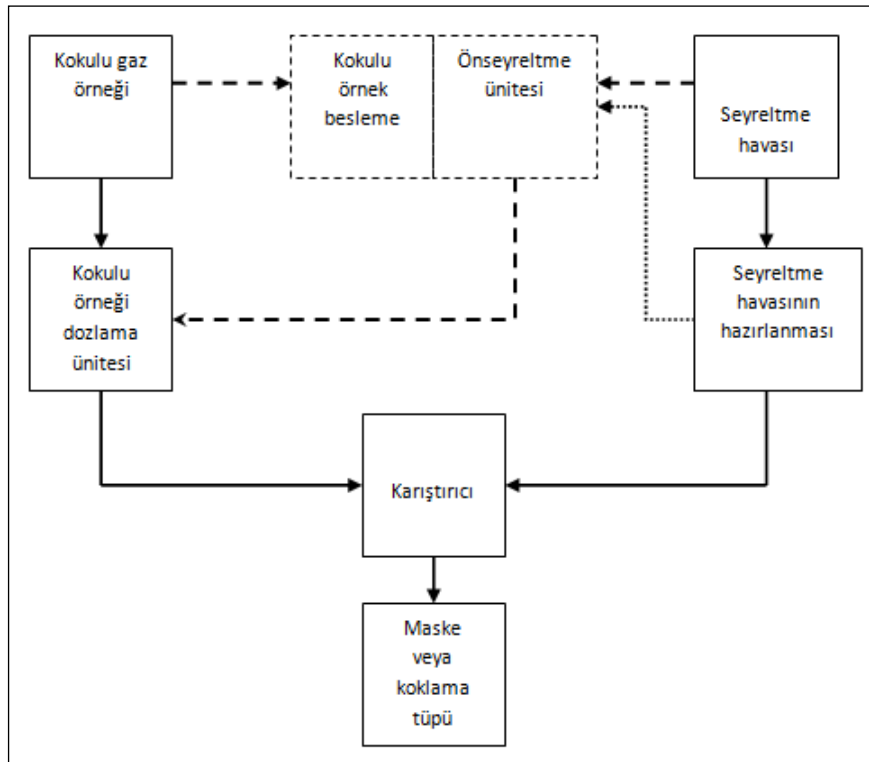
Bu yöntem insan burnunun, koku numunesinin hava ile seyreltilmesine imkan veren bir cihazla birlikte kullanımını esas alır ve genellikle olfaktometre olarak adlandırılır. Bunlar eşik olfaktometresi (threshold olfactometer) ve eşik üstü olfaktometresi (suprathreshold olfactometer) olarak adlandırılırlar.

Eşik olfaktometresi kokunun ancak duyulabilecek seviyelere kadar seyreltilmesine dayalı olarak yürütölen bir ölçüm tekniğidir ve konsantrasyon olarak seyreltme sayısı değerini kullanır. Eşik üstü olfaktometresi ise numune kokunun referans bir koku ile karşılaştırılmasına dayanır ve her ikisinin de aynı yoğunluk duygusunu verene kadar seyreltilmesine ve sonucun referans gaz veya koku konsantrasyonuna eşdeğer olarak ifadesini esas alır.

Seyreltme işlemi dinamik veya statik olarak gerçekleştirilir. Dinamik seyreltme bazı hataları ortadan kaldırdığı için daha çok tercih edilir (Alp ve diğ, 2002).

2.4.2.3 Eşik olfaktometresi

Koku ölçümünde günümüzde en yaygın uygulanan metot “olfaktometri” metodudur. Bu metoda koku eşiği veya kokuların koku eşiği üzerindeki konsantrasyonlarını tayin etmek için kokunun duyu organı üzerinde oluşturacağı etkileri kademeli olarak meydana getirecek cihazlar kullanılır. Eşik konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyonlardaki bir kokulu gaz örneği, nötr hava ile seyreltilir. Böylece, orijinal numuneden daha düşük konsantrasyonlarda gaz numuneleri elde edilmiş olur. Bu gaz numuneleri eş zamanlı olarak koklama tüpleri veya burun maskeleri yardımı ile panelistlerin burunlarına verilir. Olfaktometri prensibi şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Uyar, 2007).



Şekil 2.2 : Olfaktometri prensibinin şematik olarak gösterimi (ÇŞB, 2013).

- > Ek bir ünite kullanmadan
- - -> Ön seyreltme durumunda
-> Ön seyreltme havasının hazırlanması durumunda

Hızlı, düşük maliyetli ve olfaktometre cihazı dışında herhangi bir analitik ekipman gerektirmemesi bu yöntemin atıksu arıtma tesislerinde kullanılmasında tercih edilmesine neden olmaktadır (Alp, 2012). Olfaktometrik koku ölçümü EN 13725:2003 standardına göre gerçekleştirilmektedir.

Temel olarak iki tip seyreltme sistemi vardır: Statik ve dinamik sistemler. Genel olarak kokulu gaz analizi için dinamik sistemler kullanılır.

Olfaktometre ve burun maskeleri arasındaki kanallar ve burun maskeleri, normal nefes alma koşullarındaki hava akış hızına göre tasarlanmış olmalıdır. Hava akış hızının fazla olması, panelistlerin koku alma kapasitesini negatif yönde etkileyebilir. Kokulu örneklerin olfaktometrede verilen seyreltme oranlarına göre değerlendirilmesini uygun panelistlerden oluşan bir “Panel” yapmaktadır. Olfaktometrik koku ölçümü Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Olfaktometrik yöntemle koku ölçümü. a) TO 8 Olfaktometre cihazı ile 4 kişilik panel grupla koku ölçümü, b) 8 kişilik panel ile koku ölçümü için kullanılan olfaktometre cihazı (Url_1)

(a)

(b)

İstatistiksel olarak koku ölçümünü mümkün olduğu kadar fazla sayıda panelistten oluşan bir panel, mümkün olduğu kadar sık yapılmalıdır. Zaman ve maliyet açısından bu oldukça pahalıya mal olan bir yaklaşımdır. Bu nedenle problemin çözümü için bir ortak payda bulunmalı ve panelin büyüklüğü yapılacak işe göre seçilmelidir. Temel ölçümler için gerekli panelist sayısı, örneğin, 8–15 kişidir. Kural olarak, karşılaştırmalı ölçümler yapıldığında daha küçük bir panel (örneğin 4 kişilik) yeterli olabilir. Bir tesiste koku emisyonu için önlemler alındığında bu önlemin koku uzaklaştırma veriminin tayini için yapılan koku ölçümleri bir karşılaştırmalı ölçümdür (Uyar, 2007).

Koku ölçümleri bir panel lideri tarafından idare edilir. Olfaktometrik ölçümlerin yapıldığı ortam mümkün olduğu kadar kokusuz ve nötr olmalıdır. Bu koşul daha önce panelistlere bazı sorular sorularak test edilir. Bundan başka panelistler, bazı kokulu maddelerin sağlık açısından zararlı olabileceği yönünde uyarılmalıdır. Diğer başka kriterlerle beraber MAK değerleri (maksimum iş ortamı konsantrasyonu), TLV değerleri (eşik limit değerleri – threshold limit values) yol gösterici olarak alınabilir.

Ölçümlerde birbiri ardından gelen konsantrasyonlar dizisinde, iki komşu konsantrasyondan biri diğerinin en az 2 katı olacak şekilde ayarlanır (bu logaritmik olarak 0,3'lük bir farka veya dB olarak 3 dB'lik bir farka tekabül eder). Göz önüne alınan ölçüm aralığında en az beş konsantrasyon bulunmalıdır. Bu beş konsantrasyon, eşik konsantrasyonu olarak tahmin edilen değerin etrafında simetrik olarak dağılmalıdır.

Ölçüm sonuçlarının sunulması, kokulu numunenin azalan veya artan seyreltme oranlarına göre yapılır veya sıra takip edilmeyebilir. Panel yöntemi ile koku ölçümlerinde farklı limitler uygulanmaktadır. “Limitler Yöntemi”nde paneliste artan konsantrasyonlarda koku numuneleri sunulur. Başlangıç konsantrasyonu koku eşik konsantrasyonu altında olmalıdır. Panelistlerden arka arkaya iki pozitif cevap alındığında test sona erer. Karşılaştırmalı ölçümlerde panelistlere verilen iki uyarı arasındaki en az bekleme süresi 15 saniye, temel ölçümlerde ise en az 1 dk. olmalıdır.

“Sorgulama Tekniği”nde koku eşik değerini tayin etmede panelistler için iki tip sorgulama tekniği geliştirilmiştir: Evet/Hayır tekniği ve Zorunlu-Seçmeli tekniği. Her iki sorgulama tekniği de benzer sonuçlar verir. Birçok panelist kullanılan olfaktometrenin tasarımına bağlı olarak eş zamanlı olarak sorgulanabilir. Evet/Hayır Tekniği’nde panelist kendisine sunulan kokulu numuneyi koklar, değerlendirir ve hemen “Evet koku var” veya “Hayır koku yok” şeklinde cevap verir. Zorunlu-Seçmeli Tekniği ise normal olarak n adet koklama portu olan olfaktometreler için kullanılır. Panelist tüm burun maskelerine verilen hava akımlarını koklar ve hangi burun maskesine verilen havanın kokulu hava olduğuna karar verir. Kokulu gaz numunelerinin artan koku konsantrasyonuna göre tayin edilmesi gereklidir (Uyar, 2007).

2.4.2.4 Eşiküstü olfaktometresi

Bu yöntem konsantrasyon yerine koku yoğunluğunu esas alır. Birkaç seyreltme ile elde edilen yoğunluk ölçümlerinden doz/cevap eğrisi elde edilir. Bu yöntemin esasını oluşturan yoğunluk eşlemesine yönelik metodlar seyreltme ile eşik seviyesinin bulunmasına ilişkin yöntemlere göre daha az girişime yol açmaktadır.

Bu yöntem kokulu gaz örneğinin referans bir gaz ile (genellikle bütanol kullanılmaktadır) yoğunlukları eşleninceye kadar seyreltilmesine dayanmaktadır. Yoğunluk referans gaz konsantrasyonu cinsinden ifade edilir (Alp, 2002).

2.4.3 Analitik ölçüm yöntemleri

Koku problemine sebep olan gazların bileşimini kalitatif ve kantitatif olarak belirlemede en sık kullanılan ve en hassas sonuçları veren yöntem gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) yöntemidir. GC-MS yöntemiyle gaz numunesi içerisindeki kimyasal bileşiklerin, spesifik özellikleri (gaz kromatografisinde ayırma kolonunda kalma süresi ve kütle spektroskopisinde bileşiklere ait iyonların kütle/yük oranı) sayesinde diğer bileşiklerden ayrılmaları ve konsantrasyona karşılık gelen elektrik sinyalleri üretmeleri sağlanır. Ancak, bu yöntem koku yoğunluğu ve kokunun hedonik tonu ile ilgili bir sonuç vermez (Defoer ve diğ, 2002).

2.4.3.1 Ön zenginleştirme işlemi (termal desorpsiyon)

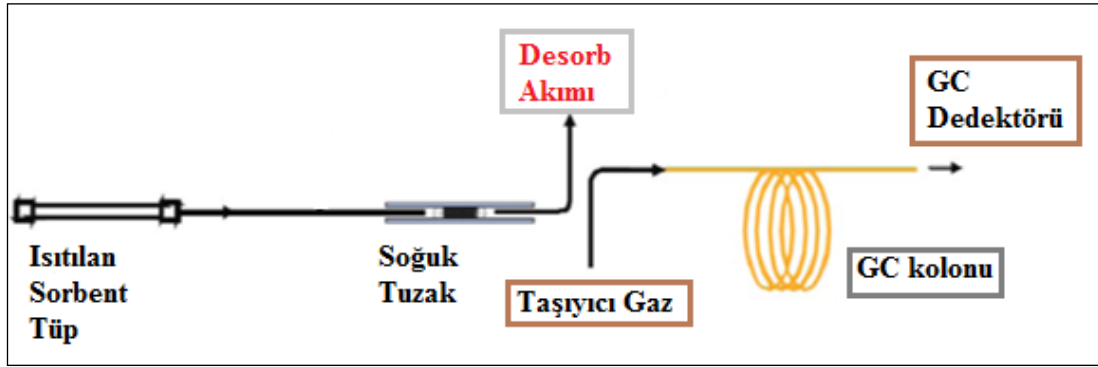
Termal desorpsiyon işleminde katı yüzeylere tutunmuş olan kimyasal maddeler ısıdaki değişimlerle sayesinde inert bir gaz aracılığı ile tutundukları katı yüzeyden ayrılırlar. İnert gaz ile beraber katıdan ayrılan bu kimyasallar özel ekipmanlarda toplanır. Daha sonra kullanılan ayırıcılar sayesinde gaz, kimyasallardan ayrılır ve böylece zararlı maddeler istenilen işleme tabii tutulabilir (Çökelek, 2008).

Bu yöntemin uygulanmasında sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta sıcaklıktır. İşlem sırasında uygulanan sıcaklık adsorplanan bileşenlerin geri kazanımlarını maksimum düzeyde tutacak, fakat kimyasal içeriğini değiştirmeyecek sınırdadır.

Termal desorpsiyon işlemini takiben ve gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilecek analiz öncesinde soğuk kapan (cold trap) ya da kriyojenik kapan (cryogenic trap) gibi uygulamalar gerçekleştirilmektedir. Bu uygulamaların amacı

kromatogramda oluşacak piklerin daha yüksek çözünürlükte ve daha düzgün şekillerde olabilmesidir (ÖZDEN, 2013).

Soğuk tuzak yönteminde elektrikle ya da sıvı azotla soğutulan küçük bir sorbent tuzak bulunur. Bu tuzak üzerinde konsantre edilen UOB'ler daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılır ve analitin %99'u desorbe olur. Bu işlem birkaç saniye sürmektedir. Kullanılan metodun doğruluğunu desorpsiyon verimi büyük ölçüde etkiler. Eğer doğru sorbent seçilirse termal desorpsiyon yönteminin verimi çok yüksektir. Kullanılması uygun bulunan sorbent, desorpsiyon için gerekli sıcaklıkta adsorblanmış olan bileşiklerin tümünü, bozunmadan salıveren ve tercihen düşük veya sıfır kör değerlere sahip olmalıdır (Yılmaz, 2011). Termal desorpsiyon uygulamasının adımları Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Termal desorplama analizinde 1. adım (Bayır, 2013).

2.4.3.2 GC ile UOB analizi

Havada bulunan UOB'ler genellikle karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle bir bileşiği diğer bir bileşikten ayırmayı sağlayan ve aynı zamanda da düşük derişimleri ölçebilecek analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz kromatografi (GC) tekniği, bileşenleri bir kolon yardımıyla ayıran önemli analitik tekniklerden biridir (Demirel, 2010).

Kromatografi yönteminde ayrılacak olan komponentler iki faz arasında dağılır. Bu yöntem fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak teşkil eder, diğeri sabit yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır. Kromatografi tekniği iki faz sisteminden ibarettir ve karışımın komponentleri iki faz arasında dağılmıştır. Bir faz sabittir ve sabit faz olarak isimlendirilirken diğeri hareketlidir ve hareketli faz olarak isimlendirilir.

Sabit faz adsorptif özellikleri olan bir solid olabilir. Bu takdirde metot “Adsorpsiyon Kromatografisi” olarak isimlendirilir. Bunun dışında sabit faz likid de olabilir. Bu durumda metoda “Partisyon Kromatografisi” denir. Bu halde, genellikle likid sabit faz geniş bir yüzey vermesi için inert bir solid yatak üzerinde dağılmış haldedir.

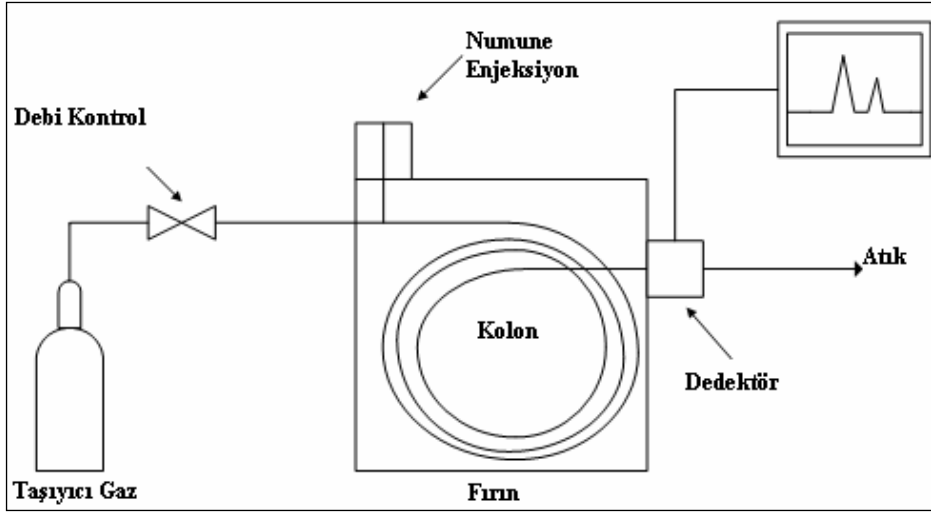
Hareketli faz ise bir likid veya bir gaz (veya buhar) olabilir. Esasında hareketli fazın gaz (veya buhar) olduğu bütün kromatografik metodlar “Gaz Kromatografisi” olarak adlandırılır. Bütün kromatografik ayrılmalar bir karışım numunenin (hareketli faz) sabit fazı teşkil eden bir kolondan geçerek iletilmesi prensibine dayanır. Gaz kromatografisinde numunenin uçucu komponentleri inert bir gaz fazı (taşıyıcı gaz) ve sabit bir faz arasında dağılmıştır (Çökelek, 2008).

Hareketli faz olarak He, Ne, Ar ve N₂ gibi inert gazlar kullanılabilir (Gündüz 2007).

GC sistemi temel olarak 6 ana kısımdan meydana gelir. Bunlar,

- 1) Taşıyıcı gaz sistemi, silindir kısmı
- 2) Numune enjekte etme kısmı
- 3) Isıtma kısmı
- 4) Ayırma kolonu
- 5) Detektör
- 6) Yazıcı kısmı

GC-MS cihazında genel olarak paslanmaz çelik, saf bakır, alüminyum, teflon, cam ve eritilmiş silikadan yapılmış kolonlar tercih edilmektedir. Kolon sıcaklığı da çok önemli bir faktördür. Bu nedenle kolon termostatlı bir etüv içine yerleştirilir. Kolon sıcaklığının değişmesi, üzerinde çalışılan numuneye ve istenen ayırma derecesine bağlıdır (Gündüz 2007). GC sisteminin işleyişi Şekil 2.5’te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : GC sistemi (Çökelek, 2008).

Gaz kromatografisinde 3 dedeksiyon metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar; alev iyonizasyonu dedektörü (FID), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve kütle spektrometresidir (MS) (Demirel, 2010).

Kromatografi tekniğinin günümüzde bu kadar tercih edilmesinin nedeni son derece duyarlı ve etkin bir ayırma yöntemi olmasıdır. En önemli avantajları ise analizi gerçekleştirilecek örnek karışımından hiçbir bileşenin kaybolmaz ve başka bir maddenin etkisiyle kimyasal reaksiyon oluşumu mümkün olmaz (Özden, 2013).

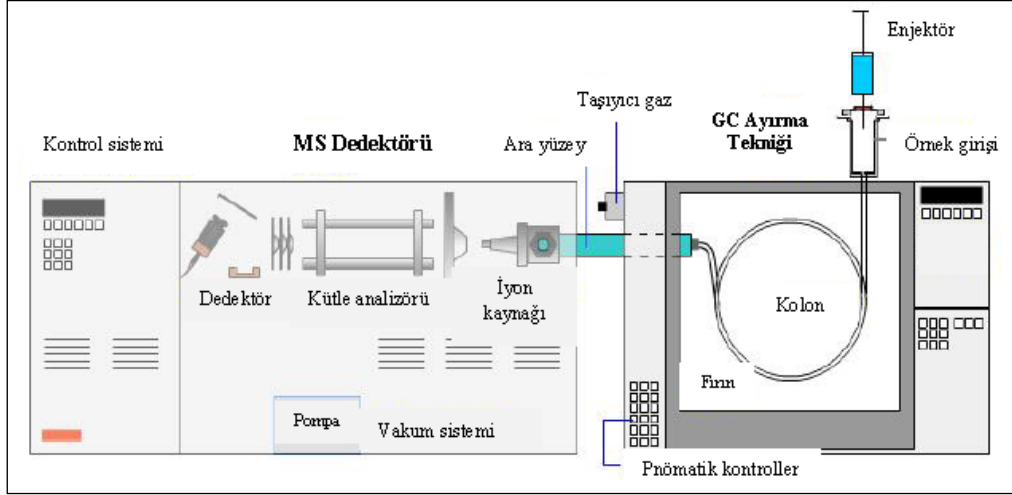
2.4.3.3 MS ile UOB analizi

Analizlerde en çok tercih edilen dedektör Kütle Dedektörü'dür (MS). Bunun nedeni ise en hassas ve çok yönlü bir dedektör olmasıdır. MS'in çalışma prensibi; birbirinden ayrılmış bileşenlerin iyonlaşmış moleküler parçalanma özelliklerine göre tanımlanması ve bileşiklerin cinsleri tayin edilmesine dayanır. Bu dedektörü diğer dedektörlerden ayıran en önemli özellik, bilinmeyen bileşiklerin de tespitinde kullanılabilmesidir (Bayır, 2013).

Gaz kromatografi kolonundan gaz, bir ara yüzeyden geçirilerek kütle spektrometresinin iyonlaşma bölgesine gider. Taşıyıcı gaz ve bileşenler peş peşe vakum altındaki bölgede iyon kaynağı tarafından iyonlaştırılır. İyonlaştırma işleminde elektron bombardımanı, kimyasal iyonlaştırma, hızlı atom bombardımanı gibi değişik sistemler kullanılmaktadır.

İyonlaştırma bölgesinde meydana gelen fragmanlar veya moleküler iyonlar bir kütle analizörüne giderler. Kütle analizörüne giden iyonlar burada m/z (kütle-yük oranı)

değerlerine göre sıralanırlar. Sistemde, kromatogram alıkonma zamanlarını belirlerken kütle analizörü de piklerden karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar. Analizörden geçen iyonlar daha sonra dedektöre ulaşırlar. İyonizasyon ve kütle analizi aynı yerde gerçekleşir. Ayrılan iyonların ölçümü de bir iyon dedektörüyle gerçekleşir (Özden, 2013). GC-MS sistemi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

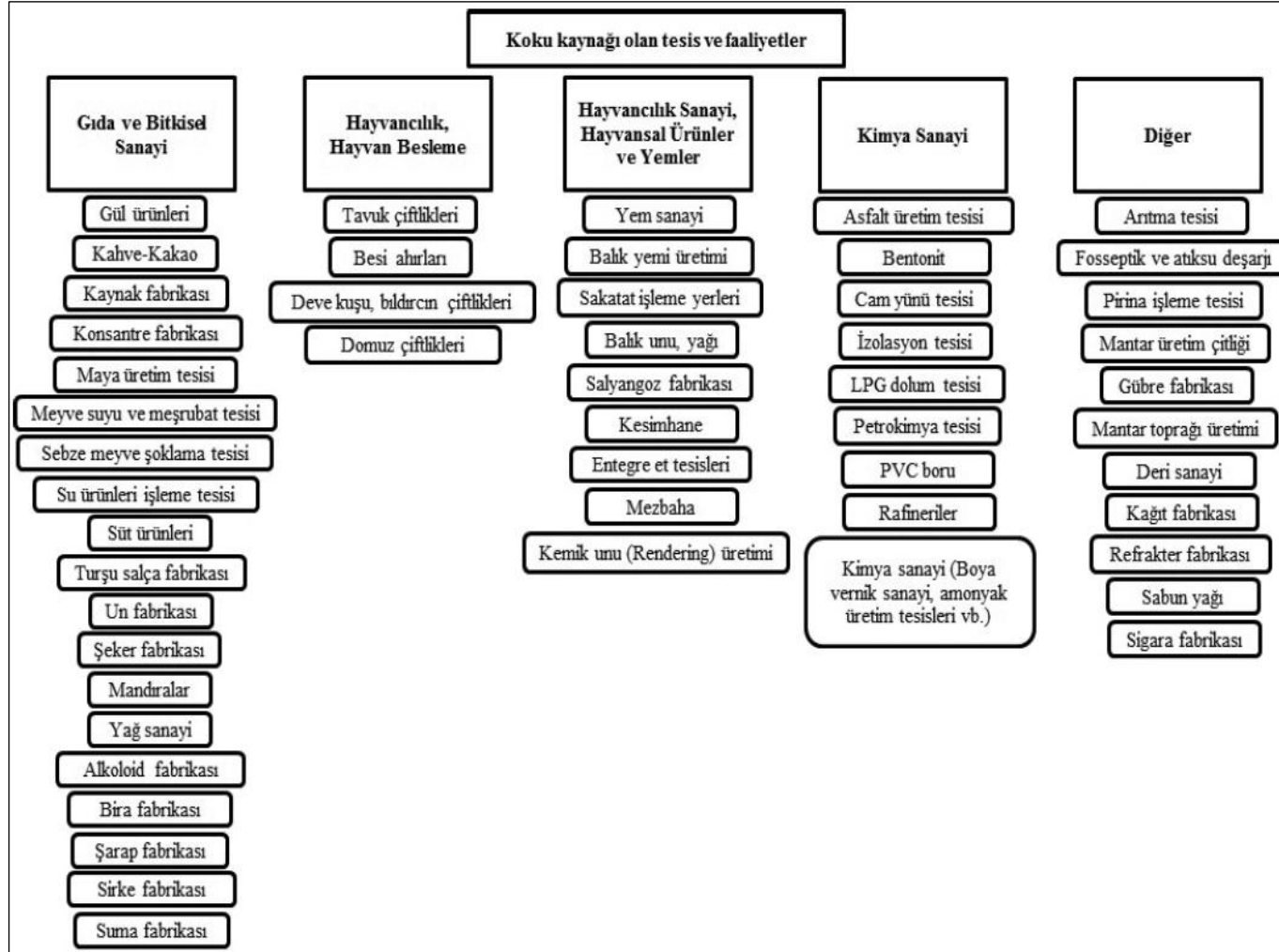


Şekil 2.6 : GC-MS sistemi işleyişi (Özden, 2013).

2.5 Endüstrilerde Koku Problemi

Endüstrinin gelişmesi ve endüstriyel faaliyetlerin yaygınlaşmasına bağlı olarak endüstriyel emisyonların sebep olduğu çevre kirliliği günümüzde ciddi boyutlara ulaşmış olup insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Önemli kirlilik parametrelerinden biri olan koku kirliliği, çeşitli endüstriyel tesislerden salınan kokulu maddelerin insanlar üzerinde rahatsızlık oluşturacak miktarlarda çevre havasında bulunması olarak açıklanabilir.

Endüstriyel tesislerin sebep olduğu koku kirliliğinin boyutları tesislerde kullanılan maddeler ve uygulanan proseslere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bunun yanında tesisin faaliyet türüne göre tesis içerisinde kokulu madde emisyonlarının gerçekleştiği birimler de birbirinden farklı olabilir. Tesislerdeki bacalar, depolama sahaları, atıksu deşarj hatları, atıksu toplama ve arıtma birimleri ile özellikle anaerobik reaksiyonların gerçekleştiği tesislerdeki üretim birimleri endüstriyel koku kirliliğine yol açan birimlerin başında gelmektedir. Şekil 2.7'de koku kirliliğine sebebiyet veren endüstriyel tesis ve faaliyetlerin listesi verilmiştir (Topal ve Arslan Topal, 2013).



Şekil 2.7 : Koku kirliliği oluşturan endüstriyel tesis ve faaliyetler (Topal ve Arslan Topal, 2013).

2.5.1 Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklanan koku problemi

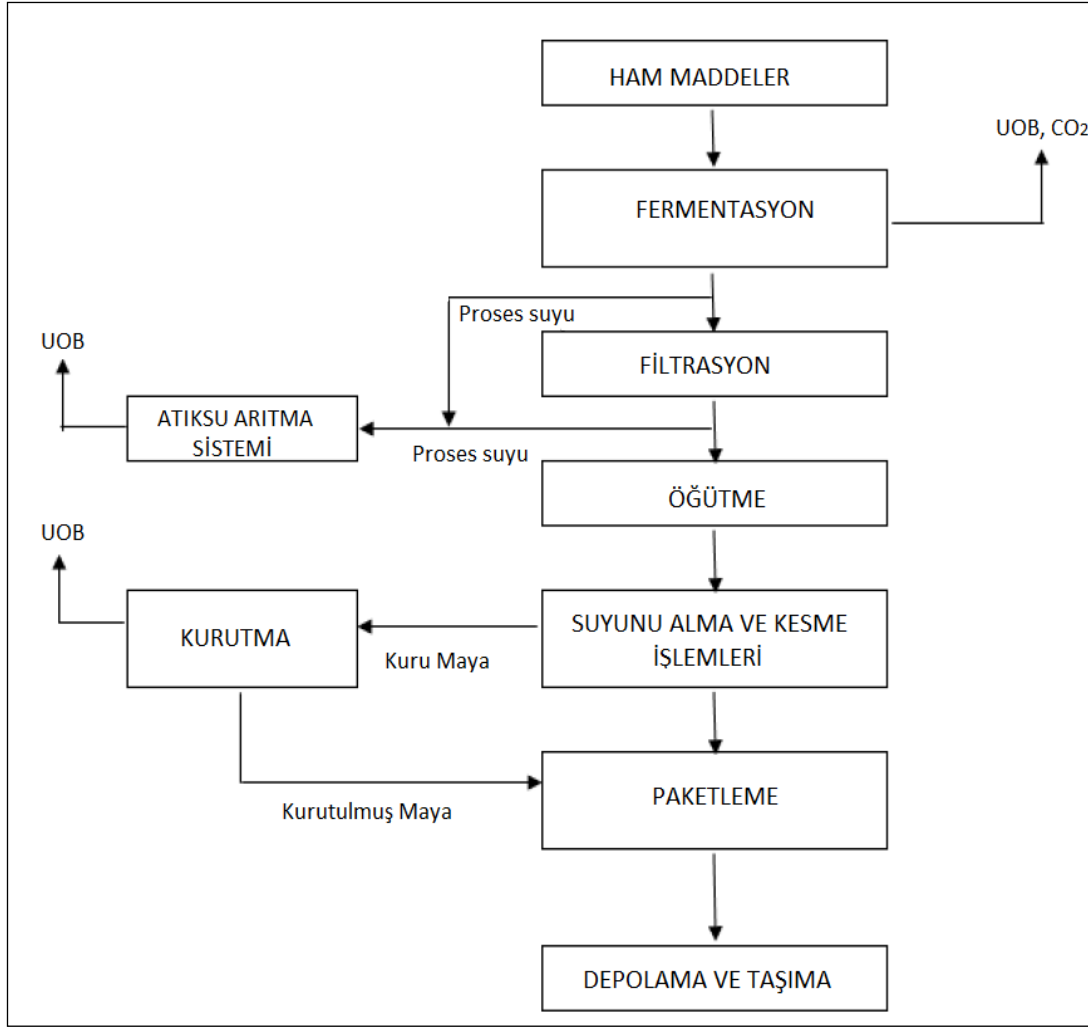
Günümüzde birçok maya çeşidi üretilmektedir, bunlara; ekmek mayası, bira mayası, küf mayası (ilaç sanayi) örnek gösterilebilir. Tez kapsamında ele alınan ve İzmit Köseköy mevkiinde bulunan fabrikada ekmek mayası üretimi yapılmaktadır.

Maya, canlı bir mikroorganizmadır. Bir maya hücresi yaklaşık olarak 5 mikron büyüklüğündedir. Dolayısıyla, küçük bir yapıya sahip olduğundan ancak mikroskop altında görülebilmektedir. Ekmek mayasının Latince adı “*Saccharomyces cerevisiae* (sakaromisez serevize)”’dir. Bitkisel kökenli olup aynı zamanda insanlar için de yararlı bir mikroorganizmadır. Eğer suda çözündürülüp hamura katılırsa, uygun sıcaklık derecesi sağlandığında maya CO₂ gazı çıkartır. Bu olay mayanın doğal bir işlevidir ve bu olay fermantasyon olarak adlandırılır.

Alkolik fermantasyon ise, fermantasyon olayı sırasında mayanın yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan enerji ihtiyacını unda mevcut olan karbonhidratları (şekerleri) oksijen yokluğunda tüketmesi olayıdır. Bu işlemin sonucu olarak ise etil alkolün yanı sıra karbondioksit gazı da açığa çıkmaktadır. Ortama salınan CO₂ gazı da hamurun içinde sıkışarak hamurun kabarmasını sağlar. Bazen hamurlarda aldığımız ekşimsi tadın ve kokunun nedeni bu olayda oluşan etil alkoldür. Fakat pişirme esnasında etil alkol ve CO₂ ortamdan uzaklaşır (Sağdıç, 2010).

Fermantasyon prosesi sonucunda UOB emisyonları meydana gelmektedir. Oluşan UOB'lere örnek olarak organik asitler, bütanol, asetatlar ve izopropil alkol verilebilir. Oluşan ana iki UOB ise etanol ve asetaldehittir. Toplam UOB emisyonlarının %80-90 kadarı etanol, geriye kalan %10-20 kadarı ise alkol ve asetaldehitleri içerir. Sistemden salınan UOB'ler hava kirliliğine yol açmaktadır, bu nedenle mutlaka önlem alınmalıdır.

UOB'lerin oluşma nedenleri arasında fermentöre yetersiz oksijen verilmesi ya da aşırı şeker ilavesinin yapılması sayılabilir. Bunun sonucunda anaerobik fermentasyon meydana gelir, alkol ve karbondioksitteki aşırı şeker çöker. Anaerobik mayalanma oluştuğunda glikozun 1 molünden 2 mol etanol ve 2 mol karbondioksit oluşmaktadır. Bu durumun sonucunda maya azalırken etanol artmaktadır. Bu olayın önüne geçebilmek için fermentöre her aşamada yeterli oksijen ve melas karışımının ilave edilmesi ve etanol oluşumunun engellenmesi gerekmektedir (Pak, 2011). Ekmek mayası üretim adımları Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Ekmek mayası üretimi akış diyagramı (Pak, 2011).

2.5.2 Organik kimya sektöründen kaynaklanan koku problemi

Tez kapsamında ele alınan ve Yalova Denizçalı mevkiinde bulunan organik kimya tesisi, uluslararası pazarda kabul görmüş inorganik, organik kimyasallar ve tekstil yardımcı maddeleri ile kâğıt ve su kimyasalları, çimento öğütme ve beton katkıları üretmektedir.

Aralarında sodyum metabisülfid, amonyum persülfat, potasyum persülfat, monoklor asetik asit, dimetilasetamid, hidrojen peroksit, sodyum perkarbonat gibi ileri teknoloji gerektiren ve yerli sanayi açısından büyük önem arz eden kimyasal maddeleri de kendi teknolojisiyle kendi mühendislik ekibinin kurduğu tesislerde üretmektedir.

Tesisteki üretim prosesini tanımak amacı ile fabrika yetkilileri ile görüşmeler yapılarak saha ziyaretlerinde bulunulmuştur. Tesisteki proseste monometilamin

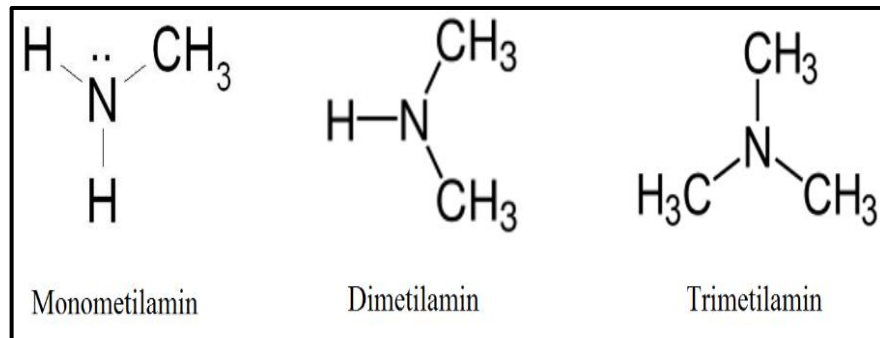
ihtiyaca bağılı olarak üretilmektedir ve  retilimi günlük 4 ton olmaktadır. Bunun yanında günlük düzenli olarak 30 ton dimetilamin ve 10 ton da trimetilamin  retilimi yapılmaktadır.

Organik kimyasallar açısından bakacak olursak da amin grubu bileşikleri olan dimetilamin, dimetilasetamid, dimetilformadid, trimetilamin ve monometilaminin  retilimi sağlanmaktadır.

Metilamin bileşikleri birçok sektörde kullanılan organik kimyasallardır. Kullanım alanlarına örnek olarak; endüstride ilaç, kozmetik, boya, yapıştırıcı, polimer, tarım kimyasalları, hayvan yemi, tekstil, katkı maddesi, elektronik ve yakıt gibi çeşitli sektörlerde hammadde olarak kullanımı verilebilir (Fekete ve diğ, 2010).

Amonyaaın bir türevidir olan amin bileşiklerinin moleküllerinde bağ yapmamış bir elektron çifti içeren azot atomu bulunmaktadır. Bu yapısı nedeniyle amonyak molekülüne benzer. Amonyak moleküllerinden farkı ise, azot atomuna bağlı hidrojen atomlarının alkil veya aril grupları ile yer deği tirmi  olmalarıdır (Poste ve diğ, 2014).

Amin bileşiklerinin adlandırılması, azot atomlarına bağlanmış olan organik gruplara göre olmaktadır. Örneğin, metil gruplarına amin bağlanmasıyla metilamin bileşikleri olmaktadır. Eğer azot atomuna bir metil grubu bağlanırsa monometilamin (MMA), iki metil grubu bağlanırsa dimetilamin (DMA),    metil grubunun bağlanması ile trimetilamin (TMA) bileşikleri oluşur. Yani moleküllerin içerdiği metil grubu sayısına göre oluşan amin grupları çeşitlilik göstermektedir. Metilaminlerin moleküler yapıları  ekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Metilamin bileşiklerinin moleküler yapıları.

Metilaminler bileşikleri ortam koşullarında gaz halde bulunurlar, çünkü oldukça düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerdir. Genellikle metilamin üretim

tesislerinde ve tesislerin çevresinde koku problemi olmaktadır, çünkü bu bileşiklerin balık kokusuna benzeyen karakteristik bir kokuları vardır ve aynı zamanda koku eşik seviyeleri de oldukça düşüktür.

Monometilaminler, ticari olarak basınçlı tanklarda susuz saf gaz halde bulunabilecekleri gibi sıvılaştırılmış halde veya metanol, etanol ya da su içerisinde çözünmüş halde de piyasada bulunurlar. Kullanım alanlarının arasında ilaç sanayi, fotoğrafçılık, yüzey aktif madde yapımı, solventler, patlayıcı maddelerde hammadde olarak kullanımı bulunmaktadır.

Dimetilaminler ise genellikle piyasada sıvılaştırılmış gaz halinde ya da su içerisinde %40-60 oranlarında çözünmüş halde bulunurlar. Alkol, tarım ve boya endüstrileri de çeşitli kullanım amaçlarıyla DMA talep eden endüstriler arasındadır. Ayrıca, başka endüstriyel ürünlerin üretimi amacıyla dimetilformamid (DMF) ve dimetilasetamid (DMAC) üretiminde de başlangıç ve ara hammaddesi olarak kullanılır. Kullanım alanlarına örnek olarak doğal kauçuk lateksin stabilizasyonunda, deri tabaklama işleminde, petrol kuyularının açılmasında, solventlerde, SBR (stiren bütadien kauçuğu) ve aseton formaldehit reçinelerinin üretiminde, parafin ve olefin nitrobileşikleri için katalizör olarak kullanımı verilebilir.

Trimetilamin bileşiğini ise piyasada gaz formunda ya da sulu çözelti halinde temin etmek mümkündür. Diğer metil amin bileşiklerine benzer şekilde proseslerde katalizör görevinde kullanıldığı gibi reçinelerde ve dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Metilaminlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 : Metilamin bileşiklerinin fiziksel özellikleri.

Parametre	MMA	DMA	TMA
CAS numarası	74-89-5	124-40-3	75-50-3
Kimyasal formül	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
Molekül kütlesi (g/mol)	31,06	45,08	59,111
Kaynama noktası (°C)	-6,3	6,9	2,9
Donma noktası (°C)	-93	-92	-117,3
Yoğunluk (g/ml, 15°C’de)	0,67	0,66	0,635
Suda çözünürlük (g/l, 20°C’de)	Suyla karışabilir.	Suyla karışabilir.	Tamamen çözünür.
Buhar basıncı (kPa, 20°C’de)	264,8	166,7	186,3
Koku eşik seviyesi (ppm)	0,019	0,081	0,001

2.5.3 Deri sektöründen kaynaklanan koku problemi

Ham deriler genellikle insanların beslenmesi amacı ile yetiştirilen koyun ve sığır gibi hayvanların kesiminden kaynaklanarak yan ürün olarak meydana gelmektedir. Sürüngelelerin, balıkların ve kuşların da derilerinden az miktarlarda da olsa ham deri kaynağı oluşabilmektedir.

Ham deri, kokan ve kurutulduğunda kırılganlaşabilen bir yapıdadır. Ham deriler, gündelik hayatta kullandığımız deri haline gelebilmek için başta “tabaklama” olmak üzere bir dizi kimyasal ve mekanik işlemlerden geçer. Bu işlemler sırasında mutlaka önlem alınmalıdır, aksi takdirde başta koku problemi olmak üzere hava, su, yer üstü ve yer altı suyu kirlenmesi problemi oluşur. Çevre kirlenmesine neden olmamak için alınacak önlemler maliyet gerektirir. Bu maliyetlerin azaltılması için deri sanayileri, toplu arıtma tesislerine sahip organize deri sanayi alanlarında üretimlerini gerçekleştirmeyi tercih etmektedir. Alınan bu önleme ek olarak yeni ve çevre dostu üretim teknolojileri ve arıtma teknolojileri tercih edilebilir.

Günümüzde uygulanmakta olan deri işleme prosesi ısılatma, kıl giderme ve kireçlik, kireç giderme ve sama, yağ giderme, piklaj, tabaklama, retenaj ve boyama/ finisaj adımlarından oluşmaktadır.

Derilerden yağ ve protein kazanmak için kireçlik leşleri enzim muamelesinden önce mutlaka asitlendirilmelidir. Bu leşlerden ham yağ verimi düşük olmaktadır. Bunun nedeni kireçlik işleminde yağlar ciddi oranda hidrolize uğramaktadırlar. Aynı zamanda elde edilen yağın kalitesi de düşük olmaktadır, çünkü yine kireçlik işleminin hidrolitik etkisinden dolayı yüksek miktarda serbest yağ asidi içermektedirler. Bu prosesin yan ürünü olarak gaz halinde hidrojen sülfür, merceptanlar oluşarak kokuya sebep olmaktadır. Koku problemi bu gazların su ile yıkamanmasıyla veya NaOH ve Na-hipoklorit içeren bir sistem ile tüketilmesiyle giderilebilmektedir. Fakat bazı yerlerde, enerji üretimi için bu gazlar boylerlerin hava girişlerinden geçirilirler ve bu şekilde bir temizlik işlemi gereksinimi ortadan kalkmış olur. Bazı durumlarda, kükürt gazını yakalamak için boylerden önce bir demir metaline gereksinim duyulmaktadır. Koku giderimi için gerekli böyle bir sistemin ilk kuruluş ve işletim maliyeti göz önüne alınarak, olayın ekonomik olması için günde en az 10 tonluk materyalin işlenmesi gerekmektedir (ÇŞB, 2012).

2.5.4 Tekstil sektöründen kaynaklanan koku problemi

Tekstil sektöründeki çevre kirliliği problemi, doğal liflerin yetiştirilmesinde kullanılan ilaçlar ve sentetik liflerin üretimindeki emisyonlar ile başlamaktadır. Bunu takiben liflerin işlenmesi ve son ürüne ulaşması sürecinde binlerce farklı kimyasal madde kullanılmaktadır.

Yıkama işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklar, lifler ve gres gibi önemli düzeyde organik ve askıda kirlilik yükü içermektedir ve bu atıklar genellikle sıcak, alkali ve keskin kokuludur. Oluşan birçok atıksu ise boyamada kullanılan kimyasalları da içerir. Tekstil sektöründen oluşan bu sular alıcı ortama desarj edildiğinde ortam sularındaki çözünmüş oksijen miktarını azaltabilir ve aynı zamanda da su yaşamını tehdit edebilir (Butekom, 2014). Atıksuların içerdiği yüksek KOİ, sülfür ve sülfid nedeniyle rahatsız edici koku oluşmaktadır (ÇOB, 2009).

Koku problemin nedenlerini üç ana başlığa ayırmak mümkündür. Bunlar;

1. Düzensiz veya vahşi çöp depolama alanlarından kaynaklı koku problemleri,
2. Arıtılmamış atıksuların oluşturduğu koku problemleri,
3. Hava kirliliğine bağlı oluşan koku problemleri'dir. (Butekom, 2014).

Tekstil sektöründe koku, tekstil ürünlerinin kasar, boyama ve baskı işlemlerinden oluşabileceği gibi atıksu arıtma tesisinden kaynaklı olarak ortaya çıkabilmektedir. Klor ve kükürt gibi kimyasalların kullanımı kokunun artmasına sebep olmaktadır (Halkbank, 2010).

Klor ve kükürt gibi gazların oluşturduğu koku probleminin çözümü, çıkan havanın ozon toplayıcılardan ya da filtrelerden geçirilmesi ile giderilebilir. Koku oluşumunun görüldüğü üretim prosesleri ile atıksu arıtma tesisleri etrafı kapalı alanlarda işletilmeli, ayrıca koku azaltıcı sistemler tercih edilmelidir (ÇOB, 2009).

Koku emisyonlarının kaynağı, tekstil fabrikalarından kaynaklandığı kadar, fabrikalardan dışarı yapılan nakliyat faaliyetlerinden de kaynaklanır. Isıtma faaliyetleri için gaz ve kömürün birlikte kullanımı; CO, CO₂, NO_x, O₃, toz ve PM (partikül madde) emisyonlarının yüksek miktarda oluşmasına neden olmaktadır. Diğer hava kirletici unsurlar ise, yağ ve asit buharı, koku ve boyler gazlarıdır. Bunlara ek olarak, apre ve terbiye işlemleri, kurutma prosesleri ve çözücülerin

kullanımı da uçucu organik bileşik (UOB) emisyonlarının oluşmasına katkı sağlamaktadır (Halkbank, 2010).

2.5.5 Çimento sektöründen kaynaklanan koku problemi

Çimento endüstrisine bakıldığında, etkin kirletici parametrenin partikül olduğu ve bunun yanı sıra yakıt kullanımı nedeniyle de kükürt, azot ve karbonlu oksitlerin kirliliğe katkı sağladığı görülmektedir (Ekinci, 2004).

Çimento tanecikleri, solunum sistemi için büyük bir tehlikedir çünkü boyutları çok küçüktür. 1 milyon ton/yıl kapasiteli bir çimento fabrikasında baca gazlarının 1 saatte taşıdığı toz miktarının yaklaşık 15 ton olması bu fabrikaların oluşturacağı tehlikenin bir göstergesidir. Bu sebeple çimento fabrikalarının baca gazlarının tutulmasında kesinlikle yüksek verimli filtrelerle yer verilmesi şarttır. Bu konuda en iyi çalışan sistemler elektro filtrelerdir (Sonsuz ve diğ., 2011).

2.6 Türkiye’de Koku Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Türkiye’de 1986 yılında Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği” ve o tarihten bu yana getirilen yasal düzenlemeler ile hava kirliliğinin kontrol altına alınması için çalışılmaktadır. Bu yönetmelik ile insan ve çevre sağlığına zarar veren kirleticilerin sanayi tesislerinden gerçekleşen salınımlarına sınırlamalar getirilmekte ve çevre havasının kalitesinin korunması için alıcı ortam kirletici sınır değerleri belirlenmektedir. Bu yönetmelik içerisinde koku kirliliği hakkında özel bir sınırlama getirilmediğinden kokulu madde emisyonu olan endüstriyel tesislerin sebep oldukları rahatsızlığı ortadan kaldırmak için bu yönetmelik kapsamında bir yaptırım söz konusu olmamaktadır. Aynı şekilde; 3/7/2009 tarihli ve 27277 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” ile koku oluşmasına sebep olan spesifik tesislerden salınan spesifik bileşiklere sınır değerler getirilmiş ancak oluşturdukları koku rahatsızlığını ortaya koyacak bir düzenleme yapılmamıştır.

Endüstriyel faaliyetlerin yaygınlaşması ve endüstri bölgelerinin göç alması sebebiyle dolayısıyla bu bölgelerdeki nüfus ve toplumun refah seviyesi hızla artmaktadır. Bunun sonucunda endüstrilerden kaynaklanan kokulu madde emisyonlarından duyulan rahatsızlık ve bu konuda yetkili kurumlara yapılan şikâyetler de artmaktadır. Yapılan şikâyetlere, geçerli yönetmeliklerin ilgili standartları ve koku ölçüm

metotlarını içermemesi sebebiyle cevap verilemediğinden koku kirliliğinin kontrol altına alınması amacıyla yeni bir düzenlemeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu gerekçeyle hazırlanan Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik, 19.07.2013 tarih ve 28712 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu Yönetmelik, koku şikâyetine neden olan faaliyetlerden ileri gelen koku sorunlarının belirlenmesi ve çözümü ile ilgili işlemleri ve yaptırımları kapsar.

Bu yönetmelik gereğince koku probleminin olduğu bölgelerde olfaktometrik ölçümler yapılarak koku probleminin çözümü sağlanmaktadır. Dış ortam havasında yapılan koku ölçümleri ile bulunan koku seviyesi esas alınarak belirlenen koku emisyonlarının, bu yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin üzerinde çevreye verilmesi durumunda veya koku emisyonlarının önlenmesine ilişkin tedbirlerin alınmaması durumunda ilgili tesise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından idari yaptırımlar uygulanır (KOEKHY, 2013). Yönetmelik kapsamında belirtilen koku sınır değerleri; dış ortamdaki koku sınır değerleri ve emisyon sınır değerleri olmak üzere iki farklı kategoride sınırlama getirmektedir.

Dış ortamdaki koku sınır değerleri, koku emisyonunun belirlenmesinde referans olarak kullanılan dış ortam havası için bir sınırlama getirmektedir. Kokunun yoğun hissedildiği ayları kapsayacak şekilde en az üç ay süreli olarak yapılan alan çalışması sonunda bulunan toplam Kokulu Saat Yüzdesi, yerleşim alanlarında %15’i ve sanayi bölgelerinde %20’yi aşmıyorsa, dış ortamdaki koku sınırının sağlandığı kabul edilir. Kokunun hedonik tonu da değerlendirmeye katıldığında, hedonik tonu olumlu veya iyi olan kokular için, tespit edilen sınır değerler iki ile çarpılarak kullanılır.

Emisyon sınır değerleri, endüstriyel bir tesisten kaynaklanan kokulu madde emisyonlarını kontrol altında tutmak için belirlenmiştir. Bir tesisin tam kapasite ile çalıştığı koşullarda, koku emisyonuna neden olan kaynaktan değişik zamanlarda, gün ve saatlerde alınan ve tesisin koku emisyonunu temsil eden en az üç kokulu gaz örneğinin olfaktometrik olarak ölçülmüş koku konsantrasyonlarının geometrik ortalaması;

a) 1000 KB/m³ veya daha az ise, tesiste kaynakta koku giderimi konusunda herhangi bir işlem yapılmaz.

b) 1000-10.000 KB/m³ aralığında ise, çevrede koku şikâyetinin olup olmadığı gözetilerek dış ortam havasında koku ölçümlerinin yaptırılmasına yetkili merci tarafından karar verilir.

c) 10.000 KB/m³ den büyük ise, bu durumda yetkili merci tesiste, kaynakta koku önleme tekniklerinin ve yöntemlerinin kullanılmasına karar verir.

Kümesler, ahırlar ve kesimhaneler, hayvan yağlarının eritildiği tesisler, et ve balık ürünlerinin tütsülendiği tesisler ve gübre (tezek) kurutma tesisleri gibi faaliyetlerin koku probleminin önlenmesinde Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek-5'te yer alan hükümler geçerlidir.

2.7 Fizikokimyasal Koku Kontrol Yöntemleri

Atıksu arıtma tesisleri, çamur bertaraf tesisleri ve endüstriyel proseslerden kaynaklanan kokulu hava akımlarının arıtılmasında günümüzde kullanılan teknikler iki genel kategori içinde toplanmaktadır. Bunlar;

- Fizikokimyasal Yöntemler: Yoğuşma, adsorpsiyon (aktif karbon), absorplama (su ile sıyırma), kimyasal sıyırıcılar, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon, ozonlama,
- Biyolojik Yöntemler: Biyofiltreler, biyoyıkayıcılar, membran biyoreaktörler, biyodamlatmalı filtreler, aktif çamur'dur.

Herhangi bir teknolojiye karar vermeden önce bir takım kriterleri göz önüne almak gerekir. Bunlar;

- Arıtma yapılacak bölgede işletme ve bakım kapasitesi,
- Arıtma amaçları,
- Arıtılacak kokulu hava akımı debisi,
- Kirletici yükleri,
- Kokulu havanın özellikleri ve koku şiddetidir.

Kokulu gazların arıtılmasında endüstride eskiden beri fizikokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Biyolojik olarak koku arıtımı ise son 20 yılda büyük ölçüde uygulama alanı bulmuştur (Burgess ve diğ, 2001).

2.7.1 Adsorpsiyon

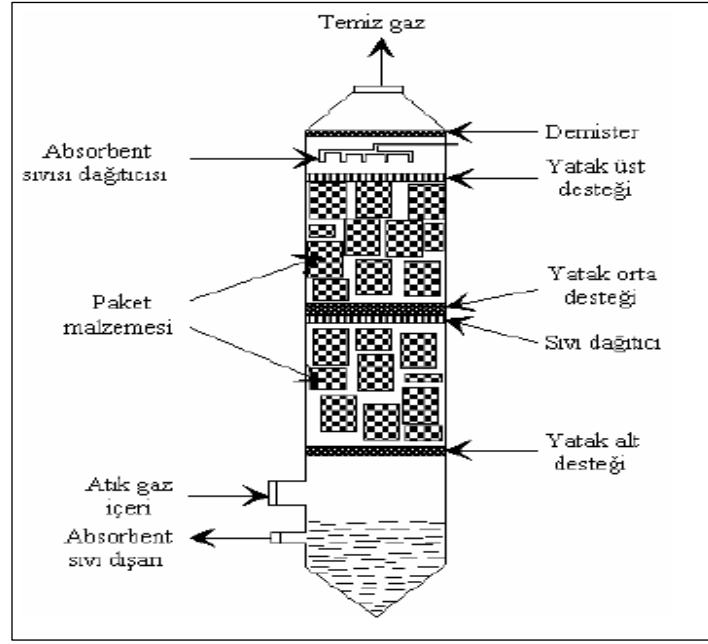
Adsorpsiyonun temel prensibi, gaz moleküllerinin katı yüzeylere tutunması ve böylelikle sıvıdan ayrılmasıdır. Adsorpsiyon heterojen bir tepkimedir. Aktif karbon adsorpsiyonu düşük debi ve konsantrasyonlardaki UOB'lerin giderimi için kullanılan en çok tercih edilen adsorpsiyon türüdür. Kokulu bileşiğin polaritesi, adsorpsiyon hızının belirlenmesinde önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Suda çözünürlüğü düşük yani apolar olan bileşikler, adsorpsiyon işlemi için daha uygundur. Bunun yanında, hidrokarbonlu bileşikler içeren kokulu gaz akımlarının adsorplanması daha etkili bir şekilde olmaktadır. Bu nedenden dolayı, atıksu arıtma tesislerinde oluşan koku kaynaklarının başında gelen H_2S , hidrokarbonlardan sonra adsorpsiyon mekanizmasında tutulmaktadır.

Aktif karbon adsorplayıcıların kullanılmasından önce, kokulu gaz bileşiği analiz edilmeli ve arıtımı yapılacak kokulu bileşiklere yönelik olarak uygun arıtım mekanizmaları seçilmelidir. Aktif karbonun olumsuz bir yanı, aktif karbon yatağının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle belirli periyotlarda aktif karbon yatağı mutlaka rejenere edilmeli ve yenilenmelidir. Aktif karbon adsorplayıcılar genellikle ıslak yıkayıcı sistemlerini takiben ikincil bir koku giderim mekanizması olarak kullanımı tercih edilmektedir (Metcalf&Eddy, 2003).

2.7.2 Absorpsiyon

Absorpsiyon olayı, gaz bir kirleticinin sıvı bir faza transfer edilmesi ve sıvı fazda gideriminin gerçekleşmesi olaylarını kapsar. Kokulu gazların bazıları suda iyi bir şekilde çözünürken, bazıları ise düşük çözünürlüğe sahiptir. Absorplama sistemleri, dolgu kolon veya duşlama kolonları şeklinde seçilebilir. Absorplama kolonlarının tasarımında dikkat edilmesi gereken birkaç faktörden bazıları gaz debisi temas süresi, sıvı/gaz oranı ve yıkama sıvısı özellikleridir. Absorplama verimi, yıkama sıvısına çeşitli alkali veya asidik karaktere sahip kimyasallar eklenerek artırılabilir. Bunun yanında yıkama sıvısına ozon, sodyum hipoklorit vb. gibi kimyasal oksitleyiciler katılarak uygun ORP değerlerinde kokuya sebep olan bileşiklerin oksidasyonu da sağlanabilir (ALP, 2012).

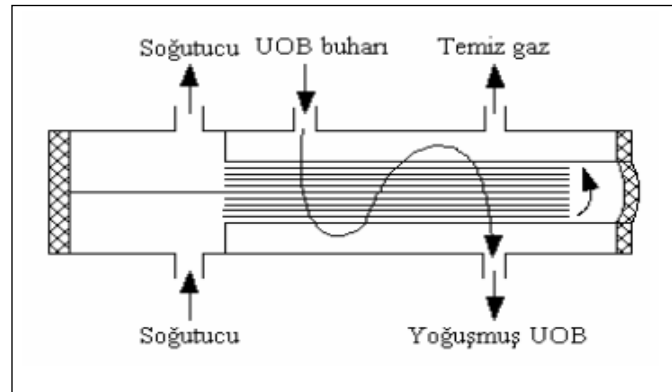
Gaz absorpsiyonu diğer UOB giderim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha maliyetlidir. Şekil 2.10'da gaz absorpsiyonunda kullanılan bir paket kule örneke olarak gösterilmiştir (Yılmaz, 2006).



Şekil 2.10 : Gaz absorpsiyonunda kullanılan bir paket kule örneği (Yılmaz, 2006).

2.7.3 Yoğuşturma

Yoğuşturma tekniği, atık gazdaki çözücü buharları ya da diğer kokulu gazların sıcaklıklarını yoğuşma (çiğ) noktalarının altına indirerek ayırmayı sağlayan bir tekniktir. Suya doymuş gazdan yoğuşturularak ayrılan su, kokulu gazlar içinde bir soğutucu görevi görmekte ve bu sayede de kokulu gazın arıtımı sağlanmaktadır. UOB'lerin yoğuşturulması Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Kokulu gazlar için giderim sınırı 100.000 KB/m^3 'tür (Uyar, 2007).



Şekil 2.11 : UOB'lerin yoğuşturulması (Yılmaz, 2006).

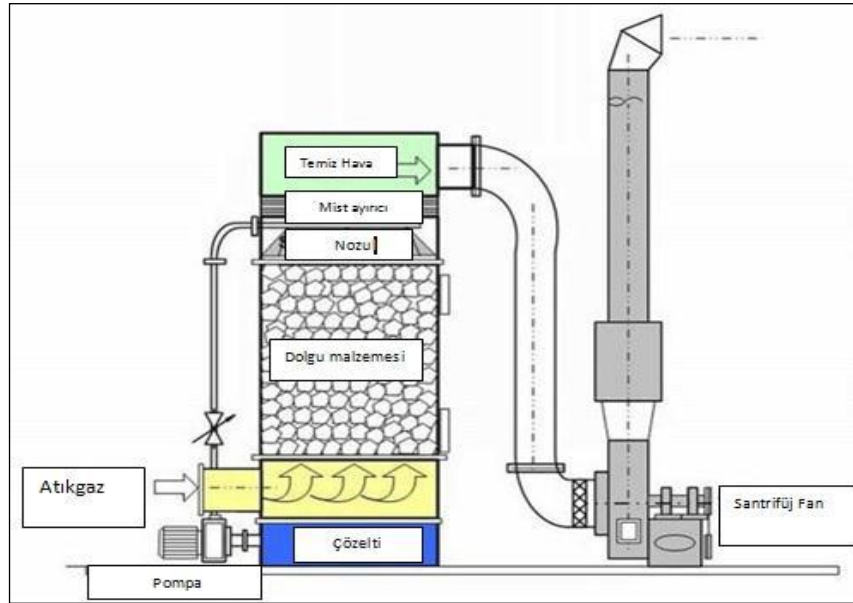
2.7.4 Kimyasal yıkayıcılar

Kimyasal yıkayıcılarda kokuya sebep olan bileşikler; hava, su veya eğer kullanılıyorsa kimyasal maddeler ile temas ederler. Bu sayede kokuya sebep olan

bileşiklerin okside olması sağlanır. Kimyasal yıkayıcılarda oksitleme sıvıları olarak hipoklorit, potasyum permanganat ve hidrojen peroksit çözeltileri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal yıkayıcıların tasarım kriterleri Çizelge 3.1’de verilmektedir (Metcalf&Eddy, 2003). Ayrıca kimyasal yıkayıcı akım şeması da Şekil 2.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kimyasal yıkayıcı tasarım kriterleri (Metcalf&Eddy, 2003).

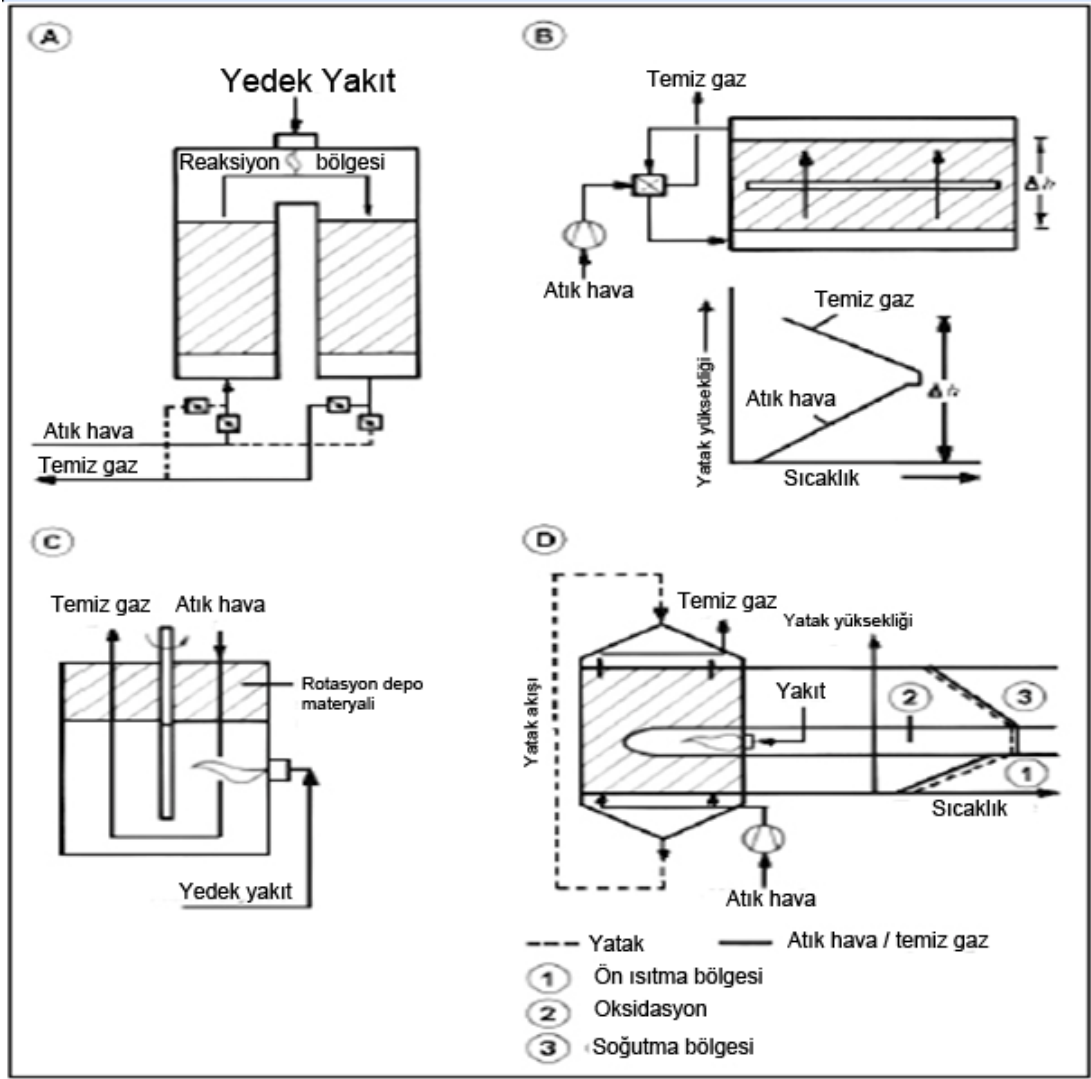
Madde	Birim	Değer
Dolgu derinliği	Metre	1.8-3
Atık gaz bekletme süresi	Saniye	1.3-2.0
Yıkayıcı sıvı akış hızı	Kg H ₂ O / kg hava akım Her m ³ /s hava akımı için L/s	1.5-2.5 2-3
Kostik kullanımı	Kg NaOH/ kg sülfite	2-3
pH		11-12.5
Sıcaklık	°C	15-40



Şekil 2.12 : Kimyasal yıkayıcı akım şeması (Metcalf&Eddy, 2003).

2.7.5 Isıl oksidasyon

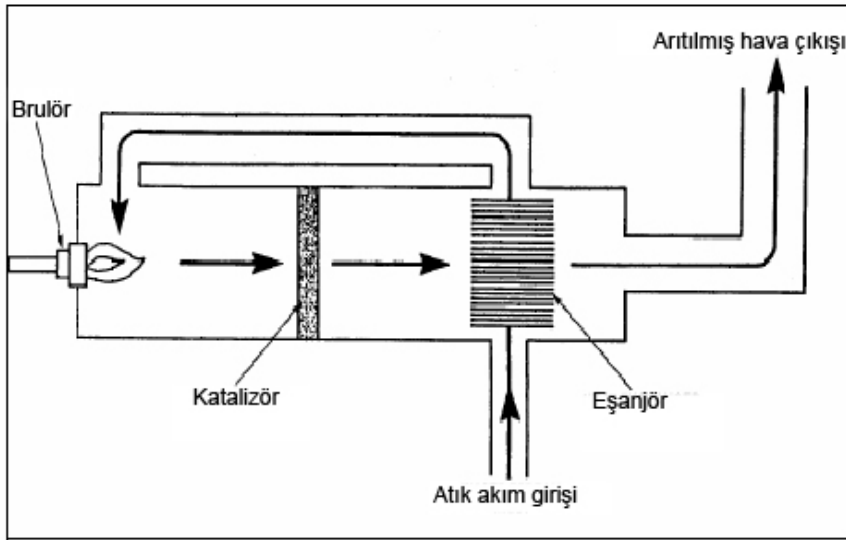
Isıl oksidasyonda, atık gaz içerisinde mevcut olarak bulunan kokulu gazlar hava veya oksijen ile karıştırılarak bir fırında yanma işlemi gerçekleştirilerek okside edilir. Yanma işlemi yüksek bir sıcaklık derecesinde gerçekleşerek, son ürün olarak karbondioksit ve su oluşur. Böylece tam yanma sağlanır (Uyar, 2007). Isıl oksidasyonun işleyişi Şekil 2.13’te detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.13 : Isıl (Termal) oksidasyon (Uyar, 2007).

2.7.6 Katalitik oksidasyon

Katalitik oksitleyicilerin çalışma prensibi, ısıl oksidasyona çok benzemektedir. Aralarındaki en belirgin fark ise alev bölgesinden geçen gazın bir katalizör yatağından da geçmesidir. Katalizörün görevi, tepkimenin hızını arttırmak ve daha düşük sıcaklıklarda işlemin gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu sayede daha küçük oksitleyiciler kullanılır (Uyar, 2007). Katalitik oksidasyonun prensibi Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



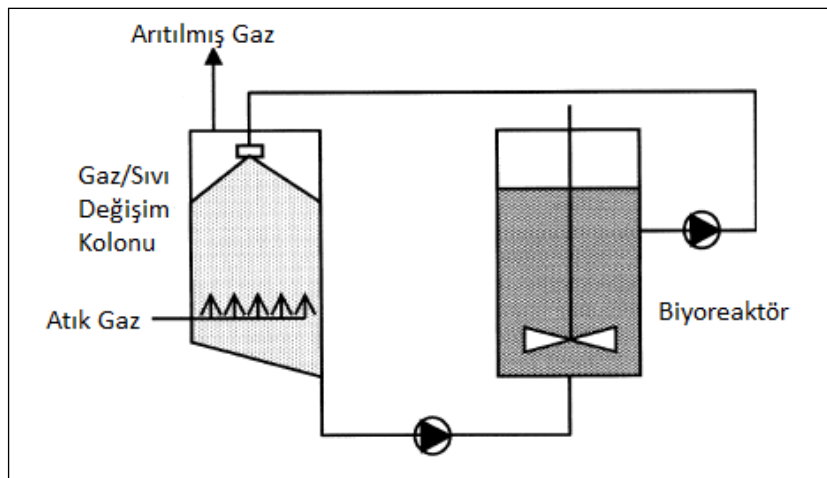
Şekil 2.14 : Katalitik oksidasyon (Uyar, 2007).

2.8 Biyolojik Koku Kontrol Yöntemleri

2.8.1 Biyoyıkayıcılar

2.8.1.1 Biyoyıkayıcıların çalışma prensibi

Genel olarak biyoyıkama işlemi, UOB'leri içeren ve kokulu olan atık gazların içerisinde geçirilerek absorplandığı sıvı faz içeren bir absorpsiyon kolonu ve bunu takiben UOB'leri absorplayarak atıksu haline gelen sıvı fazın ayrı bir biyoreaktör sistemi içerisindeki biyolojik arıtımı kapsar. Bir biyoyıkayıcı sisteminin işleyişi Şekil 2.15'de gösterilmektedir (Shareefdeen, 2005).



Şekil 2.15 : Biyoyıkayıcı sistemi (Burgess ve diğ, 2001).

Absorpsiyon kolonu dolgu materyali de içerebilmektedir. Absorpsiyon kolonuna inert dolgu materyali eklenmesi UOB'ler ve sıvı faz arasında transfer alanı artışı sağlamaktadır (Mudliar ve diğ, 2010).

Proses kolaylıkla kontrol edilebilmektedir, çünkü pH, sıcaklık, nütrient dengesi ve metabolik ürünlerin uzaklaştırılması reaktör sıvısı içerisinde yürütülmektedir. Bu yöntem gaz bileşenlerin iyi bir şekilde çözünmesine bağlı olduğundan kirleticilerin gaz/sıvı değişim kolonunda sıvı faz içinde absorplanmasını sağlamalıdır (Burgess ve diğ, 2001).

Atıksuyun biyolojik olarak arıtımının yapıldığı reaktör tankı, mikroorganizmaların büyüüp canlılığını sürdürebilmesi için gerekli olan bes maddelerinin içermelidir. Birçok biyoyıkayıcı sisteminde bu amaçla atıksu arıtma tesislerinden alınan aktif çamur kullanılarak bu tanka aşılama yapılır (Mudliar ve diğ, 2010). Yüksek biyoparçalanabilirlik hızına ulaşmak için uygun işletim koşulları (pH, sıcaklık, O₂, bes maddesi, kontakt süresi) gibi parametreler belirlenerek biyoyıkayıcı sistem işletilmelidir (Shareefdeen, 2005).

Biyoyıkayıcılarda çamur uzaklaştırma ihtiyacının minimize edilmesi ve gaz arıtma veriminin yükseltilebilmesi için biyokütle artış hızının kontrol edilmesi gerekmektedir. Biyokütle artışını ortamda ortalama mikroorganizma kalma süresini arttırarak (enerji tüketiminde artış) ya da nütrient kısıtlaması ile biyokütlenin büyümesini kontrol ederek sağlamak mümkündür.

Günümüzde yeni biyoyıkayıcı uygulamaları geliştirilmektedir, bu uygulamalarda çok yüksek atık gaz akımları için (2×10^6 m³/saat'e kadar) biyolojik desülfürizasyon (kükürtsüzleştirme) uygulanabilir olarak gözükmetedir. Biyoyıkayıcılar aynı zamanda anaerobik atık gaz arıtımı için birkaç örnek teknoloji den biri olarak sayılabilir (Shareefdeen, 2005).

Atık gaz giderimi için yaygın olarak kullanılan sistemlerin çeşitli parametreler açısından karşılaştırılması Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Atık gaz arıtımı için temel teknolojilerin karşılaştırılması (Shareefdeen, 2005).

Özellikleri	Biyofiltreler	Biyodamlatmalı Filtre	Biyoyıkayıcılar
Reaktör tasarımı	Tek reaktör	Tek reaktör	Çift reaktör
Sermaye ve işletim maaliyeti	Düşük	Yüksek	Yüksek
Taşıyıcı	Organik veya sentetik	Sentetik	Taşıyıcı yoktur
Alan	Yüksek alan gereksinimi	Sıkıştırılmış ekipman	Küçük hacimli ekipman
Hareketli faz	Gaz	Sıvı	Sıvı
Proses kontrolü	Sınırlı proses kontrolü	Sınırlı proses kontrolü	İyi proses kontrolü
Gaz debisi	100-150 m ³ /m ² .saat	-	3000-4000 m ³ /m ² .saat
İşletim	Kolay işleme alma	İşleme alma zorluğu	İşleme alma zorluğu
İşletim kararlılığı	Hava akımının kanallanması yaygındır	Suyun kanallanması yaygındır	Yüksek işletim kararlılığı
Basınç düşüşü	Orta-yüksek aralığı	Orta-yüksek aralığı	Düşük
Hedef UOB konsantrasyonu	<1 g/m ³	<0,5 g/m ³	<5 g/m ³
Bileşiklerin boyutsuz Henry katsayısı	<1	<0,1	<0,01
Nütrient	Nütrient eklenmez	Nütrientler kontrol edilebilir ve eklenebilir	Nütrientler kontrol edilebilir ve eklenebilir
Biyokütle	Sabit biyokütle	Sabit biyokütle	Askıda biyokütle
Tıkanma	Tıkanma problemi vardır	Tıkanma problemi vardır	Tıkanma problemi yoktur
Aşırı çamur	Probleme yol açmaz	Aşırı çamurun uzaklaştırılması gerekmektedir	Aşırı çamurun uzaklaştırılması gerekmektedir

2.8.1.2 Biyoyıkayıcı sisteminin avantajları

Biyoyıkayıcı sistemi, atık gaz giderimi için yaygın olarak kullanılan sistemler ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara sahiptir. Bunlar;

- 1) Nütrient ve pH açısından diğer sistemlere kıyasla iyi proses kontrolü gerçekleştirmesi,
- 2) Düşük ekipman hacmine sahip olması,
- 3) Daha düşük alana gereksinim duyması (Mudliar ve diğ, 2010),

- 4) pH kontrolünün önemli olduğu H_2S , SO_2 , alkoller, aldehitler ve yağ asitleri gibi suda çözünebilen bileşiklerin gideriminde etkili olması,
- 5) Dolgulu olan biyoyıkayıcılar için dolgu materyalinin tıkanma probleminin olmaması,
- 6) Daha güvenli olması, tahmin edilebilir ve istikrarlı işleyiş sağlaması,
- 7) Düşük konsantrasyonlarda yapılan yüklemelerde toksik yan ürün üretimi gözlemlenmemesi,
- 8) Biyokütlenin adaptasyon kapasitesinin kirleticilerin etkili bir biçimde parçalanmasını sağlamasıdır (Shareefdeen, 2005).

2.8.1.3 Biyoyıkayıcı sisteminin dezavantajları

Biyoyıkayıcı sisteminin avantajlarının yanında bir takım dezavantajları da vardır. Bunlar;

- 1) Gaz fazındaki kirleticilerin düşük bekletme süresi boyunca absorpsiyon kolonunda çözünmeleri için gerekliliklerin sağlanması zorunluluğunun olması, aksi takdirde suda çözünürlüğü az olan kirleticilerin arıtımında problemler oluşması,
- 2) Biyoreaktör içerisindeki çamur oluşumunu kontrol altında tutmak için aşırı biyokütle oluşumunun kontrol edilmesi gerekliliği (Shareefdeen, 2005),
- 3) Özellikle boyutsuz Henry sabiti 0,01'in altında ve konsantrasyonu 5 g/m^3 altında olan kirleticiler için maliyet açısından verimli olması,
- 4) Gaz-sıvı kütle transferi için düşük spesifik yüzey alanı sağlamasıdır (Genellikle $< 300 \text{ m}^{-1}$) (Mudliar ve diğ., 2010).

2.8.1.4 Biyoyıkayıcılarda proses kontrolü

2.8.1.5 Nütrientler

Genellikle atık gazlarda, suda, ve diğer materyallerde iz elementler mevcuttur. Fosfor sıklıkla kısıtlayıcı faktördür ve N (Azot), P (Fosfor) kaynakları besin maddesi olarak eklenmektedir. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyu bu besinler bakımından muhteşem bir kaynaktır.

Besin ve titrant ilavesi ortamın iyonik gücünü artırır. Ortamın elektriksel iletkenliğini ölçmek ortamın iyonik gücü hakkında iyi bir işaret verir. Maksimum

5mScm⁻¹ (VDI/DIN, 1996) ya da 10 g/L çözünmüş organik tavsiye edilmektedir (Van Groenestijn, 2001).

2.8.1.6 Oksijen

Biyoyıkayıcı sistemlerde biyolojik aktivitenin etkili bir biçimde sürdürülebilmesi için oksijen seviyesinin 1-2 mg/L'nin altında olmamasının sağlanması gerektiği belirlenmiştir.

Biyoreaktörde atık gaz arıtımında bir diğer önemli faktör ise su kabarcığı büyüklüğüdür. İyi difüzörler hem koku hem de hidrojen sülfür açısından iyi giderim verimi (>%99,5) sağlamaktadır. Buna karşın adi difüzörler daha düşük (>%95) hidrojen sülfür ve koku (>%92) giderimi sağlarlar (Bowker, 2000).

2.8.1.7 pH ve sıcaklık

pH ve sıcaklık özellikle biyoreaktörler için önemli parametrelerdir. pH, hidrojen sülfür giderimi için çok önemli bir parametredir. Yüksek giderim verimini sağlamak ve inhibasyon etkilerinden kaçınmak için pH sabit tutulmalıdır. NaOH (Sodyum hidroksit) sürekli pH ayarlaması için kullanılan temel kimyasaldır. Biyolojik aktivitenin sürdürüldüğü ve aynı zamanda etkili hidrojen sülfür adsorpsiyonu gerçekleştirildiği pH aralığı genellikle pH 8,5-9,0'dur. Diğer taraftan, suda çözünebilir UOB'ler (etanol, metanol, aseton) için biyoreaktör ünitelerinde pH 6-7 aralığındadır.

Biyoyıkayıcı reaktörleri etanol emisyonlarını kontrol etmek amacı ile 22-35°C aralığında işletilirler. Thiocacillus denitrifikasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilen hidrojen sülfür oksidasyonu 16°C'nin altında önemli oranda düşmektedir. Optimum sıcaklık 25-35°C aralığıdır (Shareefdeen, 2005).

2.8.1.8 Çamur birikimi ve uzaklaştırılması

Biyoyıkayıcı sistemlerde oluşan çamur genel olarak atıksu arıtma tesislerinde oluşan ve ağır metallerin birikebileceği çamurdan daha az toksiktir. Biyoyıkayıcı sistemlerinin biyoreaktörlerinde oluşan çamur flokları atıksu arıtma tesisleri ile karşılaştırıldığında daha küçüktür. Sonuç olarak, oluşan çamurun çöktürme ve flotasyonla giderimi zordur. İzin verilen yerlerde oluşan çamurlar oluşan atıksu ile beraber deşarj edilebilir.

Biyoyıkayıcı sisteminde biyokütle azaltımını sağlamak için fosfat ve potasyum iyonlarının miktarının azaltılmalıdır. Suyun bekletme süresi 20-40 gündür. Tavsiye edilen, saatte tank hacminin % 0,2'si kadar atıksuyun dışarı atılmasıdır. Sisteme taze su eklenmesi, atıksu dışarı atımlarının ve buhar kayıplarının dengelenmesini sağlar.

Biyokütle floklarının bozulumunu önlemek için mutlaka korozyona dayanıklı pompa kullanılmalıdır (Shareefdeen, 2005).

2.8.1.9 Biyoyıkayıcı tasarımındaki çeşitlilikler

Günümüzde kullanılmakta olan biyoyıkayıcıların tasarımı tek bir çeşit kirletici bileşik giderimine odaklanmaktadır. Daha etkili bir koku kontrolü ve daha esnek işletim şartlarına sahip olmak için klasik biyoyıkayıcılar üzerinde çeşitli tasarımlar ve geliştirmeler farklı grup araştırmacılar tarafından yapılmaktadır.

2.8.1.10 Sorptive-slurry biyoyıkayıcı sistemi

Bir Sorptive-Slurry biyoyıkayıcı sistemi, biyokütle bulamaç sıvısına toz aktif karbon eklenmiş olan askıda büyüyen bir biyoyıkayıcıdan oluşmaktadır. UOB'ler absorpsiyon ünitesi içerisinde dağılırlar ve aktif karbon yüzeyine tutunurlar. Kolon içinde meydana gelen adsorpsiyon ve absorplayıcıda meydana gelen biyoparçalanma, sıvı içerisindeki kirletici konsantrasyonunun azalmasını sağlar ve bu da gaz transferini hızlandırır. Biyoreaktör ünitesindeki biyoparçalanma da kirletici konsantrasyonu düşük seviyelere indirmeye devam eder (Shareefdeen, 2005).

Toz aktif karbon aynı zamanda biyofilm büyümesi için yüzey alanı sağlamaktadır. Biyoyıkayıcı performansını arttırmak amacıyla biyokütle bulamaç sıvısına % 2-5 oranında toz aktif karbon eklenmesi tavsiye edilmektedir (Hammervold ve diğ, 2000).

2.8.1.11 Anoksik biyoyıkayıcılar

Aerobik biyoreaktörler inorganik kirleticileri dönüştürmek ve organik kirleticileri indirgemek amacı ile klasik biyoyıkayıcı sistemlerinde kullanılmaktadır. Diğer bir taraftan, biyoyıkayıcı ve yukarı akışlı çamur yataklı biyoreaktörlerin kombinasyonu olan sistemler anaerobik koşullar altında perkloroetilen biyoparçalanması için kullanılmaktadır.

Anaerobik biyoyıkayıcılar aynı zamanda NO_x ve SO_x içeren atık gazların arıtılması için de kullanılmaktadır (Shareefdeen, 2005).

2.8.1.12 İki sıvı fazlı biyoyıkayıcılar

İki sıvı fazlı biyoyıkayıcı sistemler tek fazlı biyoyıkayıcı sistemlerin sadece su içerisinde çözünmüş halde bulunan kirleticilerin gideriminde etkili olmasından ileri gelmesinden ötürü Deziel ve diğ. (1999) su fazın içerisine organik bir çözücü ekleyerek çeşitli hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kirleticilerin giderimini kolaylaştırmak ve hidrofobik (suyu sevmeyen) bileşiklerin de biyoparçalanabilirliğini arttırmak amacıyla klasik biyoyıkayıcı sistemlerin bir modifikasyonu olmuştur.

Bu faydalara ek olarak çözücü eklenmesi, kimyasalların toksisitesinin azalmasını sağlar. Sıvı faza %10-30 oranında su ile karışmayan ve yüksek kaynama noktasına sahip çözücü eklenmesi hidrofobik (suyu sevmeyen) bileşiklerin gaz fazdan absorpsiyon ünitesine absorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. İki fazlı biyoyıkayıcı sistemi alkan, benzen, naftalin, stiren, fenol giderimi için de test edilmiştir (Yeom ve diğ. 2001).

2.8.1.13 Hava taşıyıcı biyoyıkayıcılar

Hava taşıyıcı biyoyıkayıcılar, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) bileşiklerinin giderimi için etkili bir arıtım metodudur (Littlejohns ve diğ. 2010). Geliştirilen matematiksel model hava akımlarından >%99 oranında benzen ve toluen (konsantrasyonu <1000 ppmv olan) giderimini sağlamıştır (Mudliar ve diğ. 2010).

2.8.1.14 İki aşamalı biyoyıkayıcılar

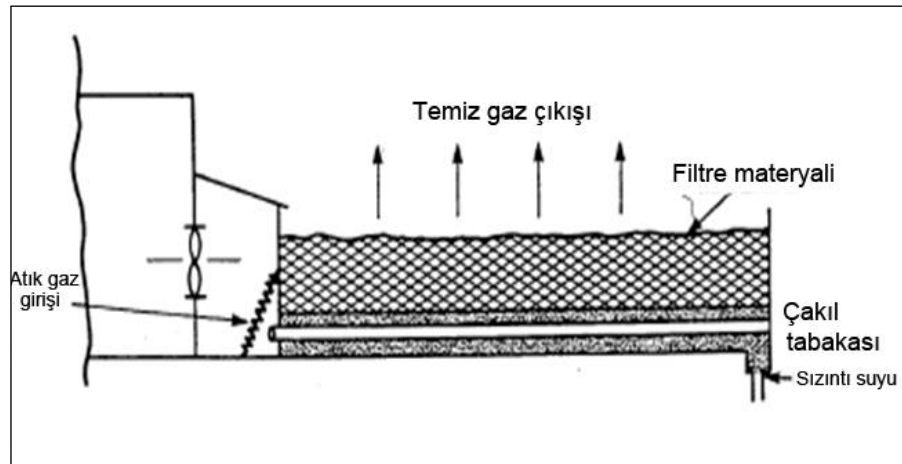
Joyce ve Sorensen, (1999) yaptıkları çalışmalarda iki aşamalı biyoyıkayıcının tasarımını önermişlerdir. Birinci aşamada ototrofik organizmalar (*Thiobacillus*) hidrojen sülfür oksidasyonu için kullanılabilir. Bunun yanında sabit yataklı biyofiltreler (heterotrof organizmalar) ikinci aşamada UOB giderimi için kullanılabilir. Bununla beraber bu tip biyoyıkayıcıların sulama devirlerine, dolgu materyaline, besin içeriğine ve reaktör biyokinetiklerine özen gösterilerek optimizasyon için gerekli çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

2.8.2 Biyofiltreler

2.8.2.1 Biyofiltrelerin çalışma prensibi

Biyofiltre sistemleri işleyişlerini kendi kendilerine devam ettirebilen ve dışarıdan bir müdahaleye gerek duymayan sistemlerdir (Shareefdeen, 2005). Biyofiltre sisteminde giderimi amaçlanan hedef kokulu kirleticilerin filtre dolgu malzemeleri üzerinde bulunan mikroorganizmalar tarafından tutulması amaçlanmaktadır. Filtre dolgu malzemesi üzerinde bulunan mikroorganizmalar, uçucu organik karbon bağlarını bozar ve inorganik gazlara okside eder. Böylece kokulu bileşiklerin CO₂ ve suya dönüşür ve koku probleminin ortadan kalkar. Biyofiltre sisteminin UOB'lerin giderimini düzgün bir şekilde sağlaması için UOB'lerin filtre dolgu malzemesi ile en verimli şekilde teması gerekmektedir (Akmirza, 2012).

Biyofiltre dolgu malzemesi olarak kompost, talaş ve saman gibi pahalı olmayan malzemeler kullanılarak sistemin maddi açıdan daha uygun bir yapıya kavuşması sağlanmaktadır. Biyofiltre sistemleri amonyak, H₂S, merkaptan, disülfidler, etilen klorür, metanol gibi çok sayıda kokulu bileşiğin arıtımında etkin olarak kullanılabilmektedir (Shareefdeen, 2005). Biyofiltrenin çalışma prensibi Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16 : Biyofiltre işleyişi (Akmirza, 2012).

Bazı kirleticilerin biyofiltre ile arıtılma verimleri Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 : Çeşitli gaz akımlarını arıtmadaki biyofiltre verimliliği (Avrupa Komisyonu, 2006).

Madde Grupları	Biyofiltre Verimi (%)
Aldehitler, alkanlar	75
Alkoller	90
Adsorbe olabilen organik halojenler, aromatik hidrokarbonlar (benzen)	40
Aromatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen)	80
Metal olmayan uçucu organik bileşikler	83
Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofurans	40
Koku	90-99

2.8.2.2 Biyofiltre sisteminin avantajları

Atık gaz arıtım sistemleriyle karşılaştırıldığında biyofiltreler birçok avantaja sahiptir. Bunlar;

- İkincil bir atık gaz akımı oluşturmaması,
- Düşük basınç kayıplarına sahip olması,
- Düşük işletme maliyetine sahip olması (Mudliar ve diğ, 2010),
- Biyofiltreler koku bileşiklerinin konsantrasyonlarının düşük olması durumunda (örn. metan için 1000-1500 ppm'den düşük konsantrasyonlarda) diğer biyoreaktörlere göre daha verimli ve ekonomik bir arıtma sağlaması,
- Kurulum ve işletme masraflarının düşük olması, çok sık bakım ihtiyacı olmaması ve uzun ömürlü olmasıdır (Schnelle, 2001; Epstein, 2011).

2.8.2.3 Biyofiltre sisteminin dezavantajları

Biyofiltrelerin, işletimi sırasında sorun oluşturan birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar şu şekildedir;

- Kimyasal sistemlere kıyasla hacimsel olarak daha büyük bir ünite gerektirmesi,
- Sıcaklıktan ve basınç değişiminden etkilenebildikleri gibi ortamdaki amonyak seviyesine de hassasiyet göstermeleri, (100 ppm < amonyak seviyesi olması gibi) (Epstein, 2011),
- Dolgu malzemesinin yıpranabilirliği ve bozulabilirliği,
- pH ve nem gibi işletme parametrelerinin kontrolünün zorluğu,

- Yüksek konsantrasyondaki kirlilik yüklerinde arıtma veriminin azalmasıdır (Mudliar ve diğ, 2010).

2.8.2.4 Kirleticilerin transferi ve dağılımı

Biyofiltrasyon prosesindeki ilk adım kirleticilerin havadan su faza transferidir. Bu adım genelde hız sınırlayıcı adım değildir ve bu yüzden gaz ile sıvı fazın dengede olduğu kabul edilir. Denge ortamında hava ile su arasındaki dağılım genelde Henry Kanunu ile ifade edilir.

Henry Kanunu;

$$C_{gi} = H_i C_{li} \text{ şeklinde ifade edilir. Burada; } \quad (2.1)$$

C_{gi} = Gaz fazındaki kirleticinin konsantrasyonu

H_i = Henry Sabiti

C_{li} = Sıvı fazdaki kirletici konsantrasyonu'dur.

Genel olarak bileşiklerin Henry sabiti arttıkça, biyofiltrelerin giderim verimi azalmaktadır (Mudliar ve diğ, 2010).

2.8.2.5 Biyofilm tabakası

Biyofilm, biyofiltre sisteminin çok önemli bir parçasıdır. Biyofilm, biyofiltre dolgu materyali üzerinde büyüyen organizma kütlesidir ve katabolik aktiviteyi gerçekleştirerek kirleticilerin zararsız ürünlere dönüşmesini sağlar. Biyofiltre kalınlığı birkaç faktörden etkilenmektedir. Bunlar;

- Biyofiltreden geçen kirlenmiş hava debisi,
- Kullanılan dolgu materyali,
- Kullanılan arıtım sisteminin tasarımıdır.

Genel olarak biyofilm kalınlığı 1mm ya da daha düşük olarak gözlemlenmektedir. Biyofilm kalınlığı arttıkça mikrobiyolojik aktivite de artmaktadır (Shareefdeen, 2005; Mudliar ve diğ, 2010).

2.8.2.6 Biyofiltre dolgu malzemesi ve dolgu derinliği

Biyofiltrelerde çok çeşitli yapılara sahip organik ve inorganik malzemeler biyofiltre dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin; toprak, torf, ağaç kabukları, talaş, kompost ve funda bitkisi gibi organik malzemelere ek olarak, perlit, volkanik kayalar

ve plastik gibi inert malzemeler de kullanılmaktadır. Genellikle, bu liste içerisindeki bazı malzemelerin birlikte kullanıldığı dolgu maddeleri tercih edilir (Easter, 2005; Epstein 2011). Örneğin, Barona A. (2004) en yüksek hidrojen sülfür giderimini domuz gübresi ve talaş kullanarak elde etmiştir ve $5\text{gm}^{-3}\text{saat}^{-1}$ giriş debisi için giderim verimi %97 olarak bulunmuştur (Frederickson ve diğ, 2013).

Biyofiltreler, organik kirletici bozunumu için filtre yatağı üzerinde bulunan biyofilm tabakasını destekler. Filtre dolgu malzemesi seçimi bir operatörün karşılaştığı en önemli kararlardan birisidir çünkü maliyet, performans ve kullanım ömrü bakımından filtreler dolgu malzemesi çeşitlidir.

Dolgu malzemesinin seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı önemli hususlar bulunmaktadır. Malzemelerin partikül büyüklüğü, porozitesi, gaz geçirgenliği, dolgu derinliği, kullanım ömrü ve maliyeti dikkat edilmesi gereken başlıca özellikleridir (Frederickson ve diğ, 2013).

En sık kullanılan biyofiltre dolgu malzemelerinin özellikleri ayrıca Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Yaygın kullanılan biyofiltre dolgu malzemelerinin özellikleri (Frederickson ve diğ, 2013).

Dolgu Malzemeleri	Kompost	Turba	Toprak	Aktif Karbon	Sentetik
Doğal mikroorganizmalar	Yüksek	Orta-düşük	Yüksek	Yok	Yok
Yüzey alanı	Orta	Yüksek	Düşük-orta	Yüksek	Yüksek
Hava geçirgenliği	Orta	Yüksek	Düşük	Orta-yüksek	Çok yüksek
Asimile besin içeriği	Yüksek	Orta-yüksek	Yüksek	Yok	Yok
Kirlilik emme kapasitesi	Orta	Orta	Orta	Düşük-yüksek ^a	Hiç ile yüksek değerler arasında ^b , Çok yüksek ^a
Ömür	2-4 yıl	2-4 yıl	> 30 yıl	> 5 yıl	> 15 yıl
Maaliyet	Düşük	Düşük	Çok düşük	Orta-yüksek ^a	Çok yüksek
Genel uygulanabilirlik	Kolay, maaliyetli	Orta, su kontrol problemleri	Kolay, düşük aktiviteli biyofiltreler	Besine ihtiyaç duyar, belki pahalı olabilir ^a	İlk örnek yada damlatmalı filtre

a:Aktif karbon, b: Aktif karbonla kaplanmış sentetikler

2.8.2.7 Biyofiltre performans kriter parametreleri

Biyofiltrelerin performans kriterleri;

- Boş yatak bekletme süresi,
- Yüzey yükleme hızı,
- Kütle transfer hızı,
- Giderim verimi,
- Eliminasyon kapasitesidir.

Bu parametrelerin hesaplanış şekli ve olması istenen tipik değer aralıkları Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 : Biyofiltre performans kriter parametreleri (Li, 2004).

Parametre	Hesaplanma Şekli	Birimi	İstenen Tipik Değer Aralığı
Boş Yatak Bekletme Süresi	V/Q	Saniye	15-60
Yüzey Yükleme Hızı	Q/A	$m^3/m^2/sa$	50-200
Kütle Transfer Hızı	QC_i/V	$g/m^3/sa$	10-160
Giderim Verimi	$(C_i - C_e)/C_i \times 100$	%	95-99
Eliminasyon Kapasitesi	$Q(C_i - C_e)/V$	$g/m^3/sa$	10-160
Not: V =Biyofiltre Yatak Hacmi, Q =Gaz Debisi, A =Kesit Alanı, C_i = Giriş Konsantrasyonu, C_e =Çıkış Konsantrasyonu			

2.8.3 Membran biyoreaktörler

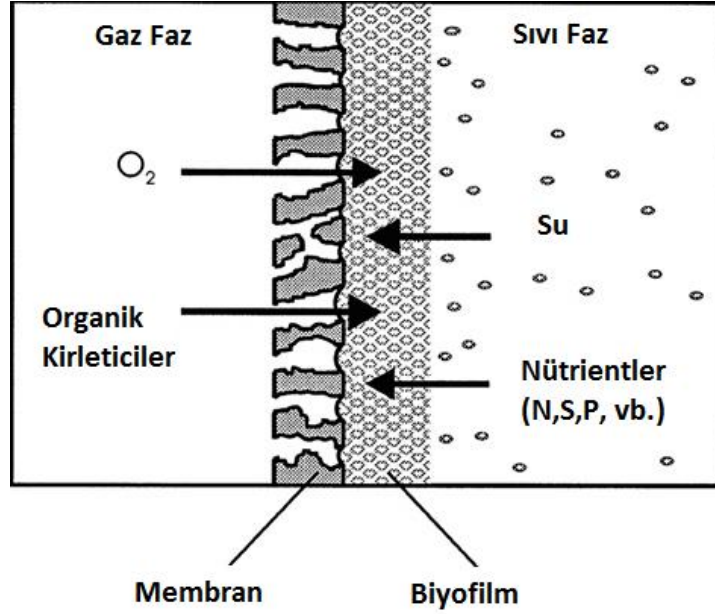
Membran biyoreaktörler atık gaz arıtımı için kullanılan klasik biyoreaktörlere bir alternatif olarak tasarlanmıştır. Membran biyoreaktörler kirleticilerin seçici geçirgenliğine imkan sağlamaktadır (Mudliar ve diğ, 2010).

Membran biyoreaktörlerin çalışma prensibi, gaz faz içerisindeki kirleticilerin membran biyoreaktörden geçerek biyofilm tabakası tarafından tüketilmesi esasına dayanır. Biyolojik aktivitenin gerçekleştiği biyofilm tabakasının nütrient ihtiyacı sıvı faz tarafından karşılanır. Sıvı faz içerisindeki nütrientlerin kontrolüyle de biyofilm tabakasındaki mikrobiyolojik aktivite kontrol edilebilir (Shareefdeen, 2005).

Membranlar biyoreaktörler, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal

potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir (Singh, 1998).

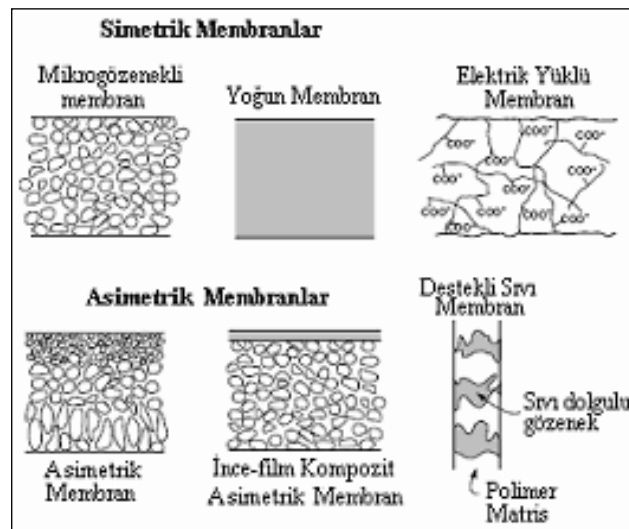
Membran biyoreaktörün çalışma prensibi Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17 : Membran biyoreaktörün çalışma prensibi (Mudliar ve diğ, 2010).

2.8.3.1 Membran çeşitleri

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Başlıca membran tipleri Şekil 2.18’de şematik olarak gösterilmiştir (Baker, 2004).



Şekil 2.18 : Başlıca membran çeşitlerinin şematik gösterimi (Baker, 2004).

Membran çeşitlerinden en sık karşılaşılanları ise mikrogözenekli membranlar ve yoğun membranlardır.

2.8.3.2 Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelerle benzerler. Bununla beraber, 0.01-10 µm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarına sahip olmaları yönüyle filtrelerden ayrılırlar (Salt ve Dinçer, 2006). Bu özellik organizmaların porlardan geçmesini engeller. Eğer por büyüklüğü dağılımı yeterli ölçüde kontrol edilmezse ya da porlar çok büyük olursa, organizmalar ve organikler bu porlardan girebilir ve kütle transferi azalır. Ayrıca tıkanma problemi oluşur (Mudliar ve diğ, 2010).

Mikroporöz membranlar teflon, polipropilen, politetrafloroetilen gibi malzemelerden yapılmaktadır (Shareefdeen, 2005). Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır (Salt ve Dinçer, 2006).

2.8.3.3 Yoğun membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir (Salt ve Dinçer, 2006). Yoğun membranlarda por bulunmamaktadır ve kirletici mutlaka çözünmeli ve membran boyunca difüze olmalıdır (Mudliar ve diğ, 2010). Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır (Salt ve Dinçer, 2006). Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filminden oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Bir çok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır.

2.8.3.4 Membran biyoreaktörlerin avantaj ve dezavantajları

Membran biyoreaktörlerin oda sıcaklığında işleme olanak tanınmaları, modüler bir yapıya sahip olmaları, hibrid sistemler şeklinde diğer ayırma prosesleriyle birlikte

kullanılabilirliği, ekonomik olmaları, ekipman kapasitelerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi gibi önemli avantajlar getirmektedir.

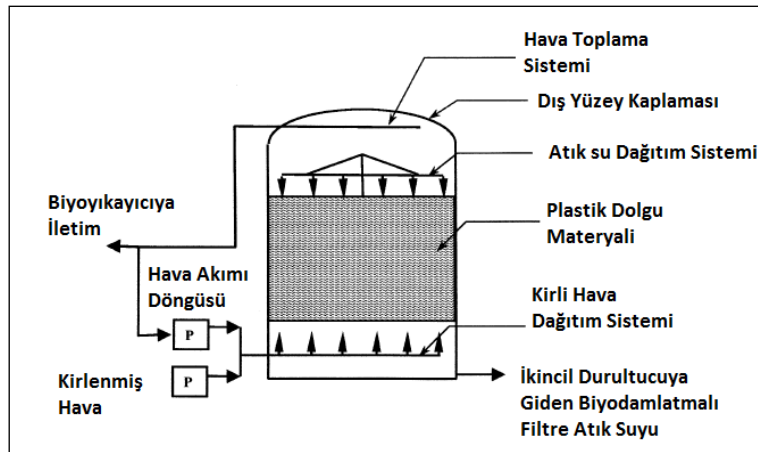
Günümüz membranları 30 yıl önceki membranlardan 5-10 kat yüksek akı ve daha iyi seçicilik değerleri vermektedir ve bu değerler her geçen yıl daha da gelişmektedir. Daha yüksek akı ve seçicilik değerleri verecek yeni ve daha iyi membranların geliştirilmesi, ayrıca buna paralel olarak modül tasarımında ilerlemelerin sağlanması mümkün olduğundan membran prosesleri ilerlemeye açık bir konu durumundadır.

Bunun yanı sıra, membran sistemlerinin bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Membran sistemlerinin uygulanmasına özgü kısıtlamalar, tesislerin ilk yatırım maliyetleriyle ve değişken maliyetleriyle (elektrik tüketimi ve membranların işletme süresi gibi) ilişkilidir (Salt ve Dinçer, 2006; Mudliar ve diğ, 2010).

2.8.4 Biyodamlatmalı filtreler

Atık gazların arıtımı için gelecek vadeden arıtım yöntemlerinden birisi de biyodamlatmalı filtrelerdir. Prosesin çalışması atık gaz akımının bir filtre yatağından geçmesi ve bu yatak üzerinde sabit olarak bulunan mikroorganizmalar tarafından bu atık gazdaki kirleticilerin zararsız son ürünlere dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır.

Filtre yatağı sürekli olarak sıvı nütrient solüsyonu ile ıslatılmaktadır. Bu sayede hem mikroorganizmalar için gerekli nütrientler sağlanmaktadır hem de mikroorganizmalar için en iyi şartların oluşması için filtre yatağı sürekli olarak nemli kalmaktadır. Biyodamlatmalı filtrelerin çalışma prensibi Şekil 2.19’da gösterilmiştir (Ramirez ve diğ, 2007).



Şekil 2.19 : Biyodamlatmalı filtre sistemi (Burgess ve diğ, 2001).

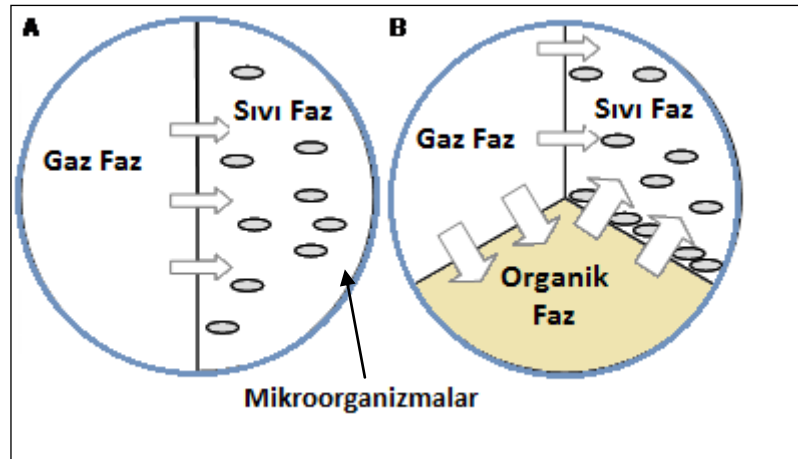
2.8.4.1 İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtreler

İki fazlı biyodamlatmalı filtre sistemi, hidrofobik uçucu organik maddelerin gaz fazdan sıvı faza transferini sağlamak amacıyla prosese ikinci bir organik sıvı fazın eklenmesi prensibine dayanır. Sistem düşük boş yatak bekletme sürelerinde (1-10s) işletilir ve yüksek H₂S giderimi sağlanır. Ayrıca pH, sıcaklık, nütrient ve metabolik ara ürün birikiminin mükemmel bir şekilde kontrolü sağlanır (Gabriel ve Deshusses, 2003; Muñoz ve diğ, 2007).

İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtreler sisteme eklenen organik solventin cinsine göre karakterize edilirler. Sisteme eklenen solventler; biyoparçalanabilir olmayan organik solventler, biyo-uyumlu (canlı dokuya zararlı olmayan) organik solventler, uçucu olmayan organik solventler şeklindedir (Muñoz ve diğ, 2007).

Biyodamlatmalı filtreye organik bir faz eklenmesi, UOB'lerin gaz fazdan sıvı faza transferinde yeni ve daha etkili bir yöntemdir. Örneğin; Muñoz R, Arriaga S ve diğ, (2006) klasik biyodamlatmalı filtre sistemine silikon yağı ekleyerek hekzanın kütle transferinde 5 kat artış gözlemlemiştir. Bu artış alpha-pinene giderimi için 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane kullanıldığında ise 15 kat olarak gözlemlenmiştir (Muñoz ve diğ, 2008).

İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtre sistemi Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20 : (A) Klasik biyodamlatmalı filtre sistemi, (B) İki sıvı fazlı biyodamlatmalı filtre sistemi.

2.8.4.2 Biyodamlatmalı filtrelerin avantajları

Biyodamlatmalı filtrelerin tercih edilme nedenleri;

- Düşük inşaat ve işletim maliyetine sahip olması (Burgess ve diğ, 2001),
- 500 ppm seviyesine kadar H₂S arıtılma kapasitesi,
- Düşük basınç kayıplarına sahip olması şeklinde sıralanabilmektedir (Mudliar, Giri et al. 2010).

2.8.4.3 Biyodamlatmalı filtrelerin dezavantajları

Biyodamlatmalı filtrelerin olumlu yönlerine karşın birtakım olumsuz yönleri de vardır. Bunlar;

- İkincil atık gaz akımı oluşturmaması,
- Sistemin kurulum ve işletimin karmaşık olması (Mudliar ve diğ, 2010),
- Aşırı biyokütlenin biyofiltre yatağında birikerek spesifik yüzey alanını ve yatak hacmini küçülterek basınç kayıplarına neden olması,
- Gaz akımının sıvı içerisinde çözünmesi hız sınırlayıcı adım olması ve çözünmenin sağlanabilmesi için fazla bekletme süresi gerektirebilmesidir (Burgess ve diğ, 2001).

2.8.4.4 Biyodamlatmalı filtre tasarımı

Tipik biyodamlatmalı filtre tasarım parametreleri Çizelge 2.7’de özetlenmiştir. Bu değerler ortalama değerler olup bazı biyodamlatmalı filtreler bu parametrelerin dışında da tasarlanıp işletilebilir.

Çizelge 2.7 : Biyodamlatmalı filtre tasarım kriterleri (Shareefdeen, 2005).

Parametre	Değer
Yatak yüksekliği	1-4 m
Dolgu materyali çapı	5 mm-100 mm
Boş yatak bekletme süresi	Genellikle 10-30 s aralığında
Basınç kaybı	1-5 cm su sütunu
Hava sıcaklığı	10-30 °C
Sıvı devir hızı	Çok değişkendir, 0,01-10 m/saat aralığındadır. Ortalama olarak 0,1 m/saat
Devir edilen sıvının pH’ı	Uçucu organik bileşik kontrolü için 7, H ₂ S kontrolü için 1-2

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Aktif Örnekleme

Aktif örnekleme işlemi, yapılan literatür çalışmaları doğrultusunda pompa sistemi yardımıyla havanın sorbent tüplerden geçirilmesi esasına göre gerçekleştirilmiştir. (EPA TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes) Alınan örnekler TD/GC/MS sisteminde analitik olarak analiz edilmiştir.

Analizler esnasında AirCheck 3000 marka pompa kullanılmıştır. Debimetre ile istenilen örnekleme debisi ayarlanarak sorbent tüpler üzerine aktif örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekleme seti Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : AirCheck 3000 pompa ve tenax tüp ile aktif numune örnekleme seti.

Bu yöntemin diğer yöntemlere göre daha kolay uygulanabilirliği ve yöntem için mevcut altyapının İTÜ Çevre Laboratuvar’larında bulunması nedeniyle sorbent tüpler üzerine örnekleme işleminin gerçekleştirilmesi en uygun yöntem olarak öngörülmüştür.

3.2 Kullanılan Analitik Ölçüm Yöntemi

Tez çalışması kapsamında seçilen sektörlerden kokuya sebep olan emisyonların karakterizasyonunu sağlamak amacı doğrultusunda sorbent tüpler üzerine örnekleme işlemi gerçekleştirilen kokulu gaz numuneleri, İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvar'larında bulunan TD/GC/MS sistemi ile analitik olarak analiz edilmiştir.

UOB'lerin GC/MS sistemine en uygun biçimde aktarılabilmesi ve ölçüm sonuçlarının temsil edici olabilmesi için GC/MS sistemi, TD (ısıl ayrıştırıcı) ile desteklenerek sorbent tüp üzerinde örneklenen bileşikler yüksek sıcaklıkta desorbe edilerek GC/MS sistemine aktarılmıştır.

Bu amaçla CDS Analytical marka, 9300 model Thermal Desorber ünitesi mevcut GC/MS (Agilent 7890A, 5975C-Tripleaxes) sistemine entegre edilerek analitik ölçüm sistemi TD/GC/MS olarak revize edilmiştir. TD/GC/MS sistemi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Analitik ölçüm için kullanılan TD/GC/MS sistemi.

Örneklemede kullanılan sorbent malzemenin seçiminde göz önünde bulundurulması gereken bir takım önemli faktörler vardır. Bunlar; sorbentin gücü ve boyutu, çalışma şartları, hidrofobik ya da hidrofilik olması ve tutmada etkili olduğu UOB aralığıdır.

Bir sorbentin gücü o sorbentin spesifik yüzey alanıyla ilgilidir. Sorbentin spesifik yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon yüzeyi de artmaktadır. Dolayısıyla birim sorbent kütlesi ile tutulan UOB miktarı da artacaktır. Böylece daha güçlü bir sorbent kullanarak daha fazla hacimlerin örneklenmesi sağlanabilmektedir. Literatür verilerine bakıldığında genel olarak, spesifik yüzey alanı $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'dan küçük olan malzemeler zayıf, $100\text{-}500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ arasındakiler orta ve $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ve üzerindeki güçlü sorbent olarak sınıflandırılırlar.

Sorbent malzeme seçiminde dikkat edilecek bir başka parametre de dane boyutudur. Sorbent boyutu çok küçük olmamalıdır, aksi taktirde tüp boyunca gerçekleşen basınç kaybı çok fazla olur. Bu sebeple yaygın olarak 20:80 mesh boyutlu sorbentlerin kullanımı önerilmektedir.

Literatürdeki veriler incelenerek farklı sorbentlerin bazı özellikleri araştırılmış ve elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

İlk aşamada, tez kapsamında ele alınan sektörlerden kaynaklanan UOB'lerin daha verimli tutulabilmesi için Carbopack™, Carbosieve™, Carboxen™ ve Tenax™ gibi sorbent malzemeler incelenerek hedef UOB'ler için en verimli olabilecek sorbentlerin tespiti sağlanmıştır.

3.3 Kullanılan Sorbent Malzeme Türleri

3.3.1 Carbopack

İlk incelenen sorbent dolgu malzemelesi Carbopack™'dir. Carbopack dolgu malzemesi poröz yapılı olup siyah renkli bir karbon polimeridir. Tüm çeşitleri yapı itibariyle hidrofobiktir. 500°C 'ye kadar olan sıcaklık koşulları karşısında dayanıklıdır. Ticari olarak Carbopack™ B, Carbopack™ C, Carbopack™ X, Carbopack™ Y ve Carbopack™ Z alt gruplarıyla mevcuttur. Carbopack™ çeşitlerini piyasada 40:60, 60:80 ve 120:400 mesh boyutlarında toz halinde bulmak mümkündür.

Tez çalışması kapsamında incelenen ve Şekil 3.3'te gösterilen Carbopack™ B'nin spesifik yüzey alanı yaklaşık $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olup, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ arası hidrokarbonları iyi derecede tutabilmektedir. Yapılan çalışmalar, Carbopack™ B sınıfının $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ arasında, kaynama noktası 75°C 'den büyük aldehytler, ketonlar ve alkollerini de

kapsayan çok geniş bir UOB aralığında başarılı olduğunu ortaya koymuştur (Demir, 2011).



Şekil 3.3 : Carbopack sorbenti.

3.3.2 Tenax TA

Gözenekli organik bir polimer olan Tenax TA, yaklaşık $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahiptir. $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ aralığındaki UOB'lerin absorpsiyonu için ideal dolgu malzemesidir. Tenax TA sorbentinin dayanıklılık gösterebildiği maksimum sıcaklık 350°C 'dir. Tenax TA'nın yanı, kullanılan Tenax çeşitleri arasında Tenax GC ve Tenax GR sorbentleri de mevcuttur. Bu sorbent çeşitleri de 350°C 'ye kadar dayanabilmektedir. Tenax GC, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ aralığındaki UOB'lerin absorpsiyonu için ideal iken, Tenax GR $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ aralığındaki UOB absorpsiyonunda daha verimlidir (Özden, 2013).

Tenax dolgu malzemesi içeren sorbent tüplerin, özellikle amin grubu UOB ölçülmesinde termal desorpsiyon sistemiyle birlikte sıklıkla kullanıldığı ve güvenilir sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Szulejko ve Kim, 2014). Kullanılan Tenax dolgu malzemesi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Tenax sorbenti.

3.3.3 Carbosieve ve carboxen

Karbon moleküler elek tipi sorbentlerden (Carbon molecular Sieve, CMS) olan Carbosieve™ ve Carboxen™, hidrofilik yapıya sahiptir. Carbosieve™ SIII yaklaşık

975 m².g⁻¹ spesifik yüzey alanına sahipken, Carboxen™ 1000'in spesifik yüzey alanı 1200 m².g⁻¹ seviyelerindedir. Bu sorbent çeşitleri C₂-C₅ arası çok uçucu olan organiklerin absorpsiyonunda verimlidirler (Demir, 2011). Karbon moleküler elek tipi sorbentler polivinilklorür v.b. organik polimerlerin pirolizi sonucu oluşurlar (Özden, 2013). Carbosieve sorbenti Şekil 3.5'te, Carboxen sorbenti Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Carbosieve sorbenti.



Şekil 3.6 : Carboxen sorbenti.

Yaygın olarak kullanılan sorbent malzemelerin spesifik yüzey alanları, dayanabilecekleri maksimum sıcaklık derecesi, analit örnekleri ve bu analitlerin uçuculuk aralığı, hidrofobik ya da hidrofilik olmaları gibi özellikleri, önerilen şartlandırma ve desorpsiyon koşulları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 : Yaygın olarak kullanılan sorbent malzemeler ve özellikleri (USEPA, 1999).

Sorbent	Analitlerin Uçuculuk Aralığı	Sorbentlerin Dayanabileceği Maksimum Sıcaklık	Spesifik Yüzey Alanı (m ² .g ⁻¹)	Hidrofobik yada Hidrofilik Olması	Önerilen Şartlandırma Koşulları (Sıcaklık ve Taşıyıcı Gaz Debisi)	Önerilen Desorpsiyon Koşulları (Sıcaklık ve Taşıyıcı Gaz Debisi)	Önek Analitler
Carbotrap C® Carbopack C® Anasorb®GCB2	(n-C ₈)-(n-C ₂₀)	>400 °C	12	Hidrofobik	350°C ve 100 ml/dk	350°C ve 30 ml/dk	Alifatikler ve alkil benzenler için uygundur.
Tenax® TA	k.n. 100 °C -400°C (n-C ₇)-(n-C ₂₆)	350 °C	35	Hidrofobik	330 °C ve 100 ml/dk	330°C ve 30 ml/dk	Benzen dışında kalan aromatikler, apolar bileşikler (k.n>100°C) ve az uçucu polar bileşikler (k.n>150°C) için uygundur.
Tenax GR	k.n. 100 °C -450°C (n-C ₇)-(n-C ₃₀)	350 °C	35	Hidrofobik	330°C ve 100 ml/dk	330°C ve 30 ml/dk	Alkil benzenler, PAH'lar ve PCB'ler ve ayrıca Tenax TA için sayılan bileşikler için uygundur.
Carbotrap® Carbopack B® Anasorb® GCB1	((n-C ₄)-C ₅)- (n-C ₁₄)	>400 °C	100	Hidrofobik	350°C ve 100 ml/dk	350°C ve 30 ml/dk	Keton, alkol, aldehitler (k.n>75°C) ve uçuculuk aralığındaki tüm apolar bileşikler içeren geniş UOB aralığı için uygundur.

Çizelge 3.2 (devamı) : Yaygın olarak kullanılan sorbent malzemeler ve özellikleri (USEPA, 1999).

Chromosorb® 102	k.n. 50 °C -200°C	250 °C	350	Hidrofobik	250°C ve 100 ml/dk	250°C ve 30 ml/dk	Oksijenli bileşikleri de içeren birçok UOB ve ayrıca metilen klorürden daha az uçucu olan haloformlar için de uygundur.
Chromosorb 106	k.n. 50 °C -200°C	250 °C	750	Hidrofobik	250°C ve 100 ml/dk	250°C ve 30 ml/dk	Hidrokarbonlar da dahil birçok UOB ve uçucu oksijenli bileşik için uygundur.
Porapak Q	k.n. 50 °C -200°C (n-C ₅)-(n-C ₁₂)	250 °C	550	Hidrofobik	250°C ve 100 ml/dk	250°C ve 30 ml/dk	Oksijenli bileşikleri içeren birçok UOB için uygundur.
Spherocarb	-30 °C -150°C (C ₃)-(n-C ₈)	>400 °C	1200	Hidrofilik	400°C ve 100 ml/dk	400°C ve 30 ml/dk	VCM, etilenoksit, CS gibi bileşikler için oldukça uygundur. Ayrıca MeOH, EtOH ve aseton gibi uçucu polarlar için uygundur.
Carbosieve SIII® Carboxen 1000® Anasorb®CMS	-60 °C -80°C	400 °C	800	Hidrofilik	350°C ve 100 ml/dk	350°C ve 30 ml/dk	Hidrokarbonlar gibi uçucu bileşikler, haloformlar ve freon için kullanımı uygundur.

3.4 Gıda Fermantasyon Prosesi Kaynaklı Koku Emisyonlarının Karakterizasyonu

3.4.1 Örnekleme işlemi için hazırlanan sorbent tüpler

TD/GC/MS sistemi ile analitik ölçüm yapabilmek için kokulu gaz numuneleri, düşük buhar basıncında, yüksek uçuculuktaki moleküllerin örneklenmesine imkan tanıyan multisorbent içeren sorbent tüpler kullanılmıştır. Bu sorbent tüpler; gıda fermantasyon prosesinden çıkan UOB'lerin adsorplanmasına daha fazla olanak sağlayan 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000 ve 60:80 Carbosieve™ SIII sorbentlerini içermektedir. Multisorbent tüp Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000, 60:80 Carbosieve™ içeren sorbent tüp.

3.4.2 Sorbent tüplerin önşartlandırma işlemleri

Örnekleme işlemleri sırasında herhangi bir girişimin olmasının önüne geçilmesi amacıyla, örnekleme işleminde kullanılan sorbent tüpler ısı ayrıştırıcıda (Thermal Desorber) 325°C sıcaklıkta ve 30 dakika boyunca desorpsiyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunu takiben GC/MS sisteminde içeriğinde girişim yapabilecek kimyasalların olup olmadığı analiz edilerek örnekleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

Analizlerde, örneklenilen UOB'lerin yüksek sıcaklıkta desorbe edilmesi ve GC/MS sistemine uygun bir şekilde aktarılabilmesi için CDS Analytical marka, 9300 model Thermal Desorber cihazı kullanılmıştır. Thermal Desorber cihazı Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Isıl ayrıştırıcı sistem (termal desorber cihazı).

3.4.3 Analizde kullanılan GC kolonu

Gıda fermantasyon prosesi analizlerinde GC kolonu olarak apolar özellikli bir kolon olan Agilent, HP5-MS (30m×0,25mm×0,25µm) (sabit faz içeriği %5 fenil, %95 dimetil polisiloksan) tercih edilmiştir.

3.4.4 Kalibrasyonların oluşturulması için kullanılan standartlar

Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklı UOB'lerin analizi için Absolute firmasından 82446 katalog numarası ile temin edilen standart 6 adet UOB içermekte olup hacmi 1 ml'dir. Standardı oluşturan UOB'ler 10 mg/ml konsantrasyonunda suda çözülmüş halde olmakla beraber şu şekildedir;

- ❖ Etanol,
- ❖ Asetaldehit,
- ❖ Aseton,
- ❖ n-propanol,
- ❖ İzopropanol,
- ❖ Metanol.

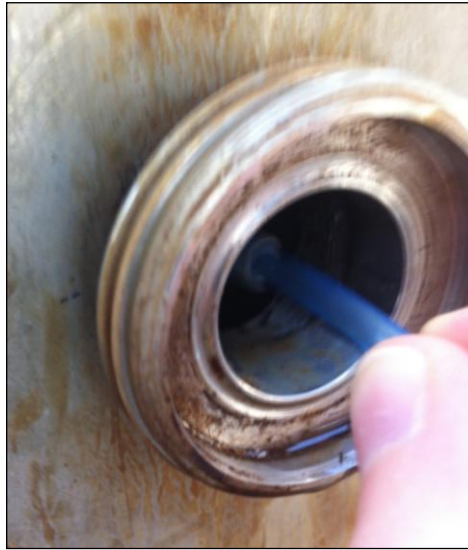
3.4.5 Analitik ölçüm numune örnekleme işlemleri

3.4.5.1 Proses kaynağından 1. örnekleme işlemi

Gıda fermantasyon prosesinden alınan ilk örnekleme işlemleri, Şekil 3.10’da gösterildiği gibi fermantasyon prosesinin bacasından (kaynağından) 100 ml/dk ile 10 dakika süresince literatürde yapılan önceki çalışmalar baz alınarak Şekil 3.9’da gösterilen sorbent tüp (EPA TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes) üzerinde gerçekleştirilmiş olup, analitik olarak TD/GC/MS sisteminde analiz edilmiştir.



Şekil 3.9 : Sorbent tüp ile örnekleme.



Şekil 3.10 : Fermantasyon bacası üzerindeki numune alma portu.

Yapılan örnekleme sonucunda 1000 ml’lik atık gaz örnekleme yapılmıştır. TD/GC/MS sisteminde gerçekleştirilen analizlerin sonucu, koku emisyonu sebepleri olan UOB’lerin çok yüksek konsantrasyonlarda olduğunu göstermiştir. Analiz işlemlerinin daha sağlıklı ve doğru sonuç vermesi amacıyla daha kısa süreli ve düşük örnekleme hacmi ile örnekleme işleminin gerçekleştirilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir.

3.4.5.2 Proses kaynağından 2. örnekleme işlemi

Elde edilen veriler ve literatürde yapılan önceki çalışmalar doğrultusunda gıda fermantasyon prosesi bacasından 30 ml/dk örnekleme debisi ile 100, 50 ve 20 ml’lik hacimlerde örnekleme yapılmıştır.

3.4.5.3 Proses kaynağından 3. örnekleme işlemi

Yapılan ölçümün hassasiyetini arttırmak ve daha iyi sonuçlar elde edebilmek amacıyla, proses kaynağından daha önceki örnekleme çalışmalarındaki metodoloji ile 50 ml hacminde 3 farklı atık gaz numunesi örnekleme yapılmıştır.

3.4.5.4 Proses kaynağından 4. örnekleme işlemi

Gıda fermantasyon prosesinin 17 saatlik atık gaz karakterizasyonunu ortaya koymak adına, Şekil 3.11’de gösterilen fermantörün çalışmaya başladığı saatten itibaren her saat başında 20 mL’lik hacimlerde örnekleme yapılmıştır.



Şekil 3.11 : 17 saatlik karakterizasyon için örnekleme yapılan fermantasyon prosesi bacası.

3.4.5.5 Proses kaynağından 5. örnekleme işlemi

Elde edilen analiz sonuçları doğrultusunda, gıda fermantasyon prosesinin 17 saatlik karakterizasyonu ortaya koymak için, proses kaynağından her saat başında alınan 20 ml’lik atık gaz örneklerinde özellikle etanol konsantrasyonu belirlenen kalibrasyon aralığının üzerindedir. Bu sebeple yeniden gerçekleştirilecek 17 saatlik atık gaz karakterizasyon işlemi için 10 mL’lik örnek hacimlerinin ölçüm yapılabilecek kalibrasyon aralığında sonuçlar verebileceği öngörülmüştür. Seçilen bir fermantörün çalışmaya başladığı saatten itibaren her saat başında 10 mL’lik örneklemeler yapılmıştır.

3.4.6 Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri

Kokuya sebep olan emisyonlarının subjektif algısının tespiti için dinamik olfaktometrik ölçüm metodu ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar’larından alınan hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. TS-EN 13725:2004 standardı doğrultusunda analitik ölçümlerin yapıldığı noktalarda eş zamanlı olarak örnekleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numune alımları emisyon kaynağından atmosfere yayılan atık gaz akımının Şekil 3.12’de gösterildiği gibi bir vakum pompa yardımıyla Tedlar torbalara örneklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Olfaktometrik ölçüm, sorbent tüp ile UOB örneklemesiyle eş zamanlı yapılmış olup analizler ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar’larında 24 saatlik zaman dilimi içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12 : Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri.

3.4.7 Olfaktometrik analiz koşulları

Aktif örnekleme işlemi gerçekleştirilen numuneler Şekil 3.14'te görüldüğü gibi örnekleme işlemi takiben 24 saat içerisinde TS-EN 13725:2004 Hava Kalitesi – Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişimin Tayin metodu ile ECOMA TO8 marka olfaktometre ile ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar'larında analiz edilmiştir. Bu analizler Şekil 3.13'te gösterildiği gibi kokulu atık gaz numunelerin çeşitli seyreltme (düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru) oranlarında panelistlere koklatılıp, panelistlerin kokuyu algıladıklarını noktanın tespiti ile panelistlerin %50'sinin kokuyu hissettiği konsantrasyon ve buna bağlı olarak kirleticilerin koku eşik seviyesinin tayinini kapsamaktadır. Ölçüm yapılan cihaz ile aktif örnekleme yapılan numunelerde herhangi bir seyreltme ön işlemi yapılmadan 64000 KB/m³ mertebesine kadar ölçüm imkanı sağlanabilmektedir.



Şekil 3.13 : Dinamik olfaktometre TO8 ve analizi gerçekleştiren panelistler.



Şekil 3.14 : Olfaktometre ve tedlar torba ile örneklenen numune.

3.4.8 Örnekleme öncesinde ve sonrasında tüm tüplerin muhafaza edilmesi

Şartlandırma işlemi gerçekleştirilen sorbent tüpler, örnekleme işlemleri öncesi ve sonrasında +4 °C sıcaklıkta güneş ışığından uzak muhafaza edilerek, taşınması ve depolanması sağlanmıştır.

3.4.9 UOB'lerin TD/GC/MS sistemindeki analiz koşulları ve kalibrasyon çalışmaları

TD/GC/MS sisteminde analiz edilmek istenen UOB'lerin analizleri mevcut sistemde daha önce yapılmamış olması sebebiyle Absolute kataloğu kullanılarak çalışmada ölçülmesi planlanan UOB'lerin standartları temin edilerek, çalışmanın yapılmak istendiği metodoloji ile uygun kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır.

Analizler esnasında ısı desorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği ısı ayrıştırıcı 40 ml/dk Helyum (%99,9 saflıkta) beslemesi ile çalıştırılmış olup sorbent tüp içerisindeki nemin giderilmesi için ayrıştırıcı 35°C'de 1 dk çalıştırılmıştır. Nem içeriği giderilen sorbent tüp 15 dakika boyunca 325 °C'de desorpsiyon işlemine maruz bırakılmıştır ve bu süre sonunda desorbe olan kokulu gaz bileşiklerini daha konsantre hale getirilmek amacıyla fokuslama tüpüne aktararak GC/MS sisteminde analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir. Isıl ayrıştırma ile desorpsiyon işleminin başarı ile gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin tespiti için sistemde analizi yapılmak istenen numune aynı sistem şartları ile tekrar ısı ayrıştırıcıda ayrıştırılıp GC/MS sisteminde analiz edilerek ısı ayrıştırma işleminin başarısı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu oranın $\geq$ %99 mertebelerinde olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamız sırasında bir takım zorluklar yaşanmıştır. Özellikle yüksek uçuculuk ve düşük buharlaşma basıncına sahip olan alkol grubu bileşiklerinin mevcut analitik yöntemler kullanılarak TD/GC/MS sisteminde analiz edilmesinde, laboratuvar koşullarında sıcaklık düzeyinin analizin gerçekleştirilmek istenen koşullara indirilmesinin sağlanamaması ve örneklenen numunelerdeki UOB konsantrasyonlarının çok yoğun olması mevcut ölçüm yöntemlerinin ve analizin yapıldığı laboratuvar koşullarının revize edilmesini zorunlu kılmıştır.

Bu kapsamda analizler TD/GC/MS sisteminde HP-5MS kolon kullanılarak 4 farklı metodoloji kullanılarak yapılmış ve değerlendirmeler sonucunda temsil edici en uygun yöntem ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Isıl ayrıştırıcıda belirtilen analiz koşulları ile ısı desorpsiyona maruz bırakılan atık gaz numuneleri koku oluşumuna sebebiyet veren öncelikli UOB'ler olan etanol ve asetaldehitin kantitatif analizini gerçekleştirmek amacıyla TD/GC/MS sisteminde analiz edilmiştir. Bu analizin ilk basamağı olarak değişik koşullar altında en temsil edici kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisi; konsantrasyonu belli, standart bir karışım çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin konsantrasyon değerlerine karşılık gelen analiz yanıtları dikkate alınarak oluşturulmaktadır. Bileşiklerin GC/MS analizine verdikleri yanıt, ayırma kolonunu terk etme zamanlarında oluşturdukları piklerin alanlarıdır. Kalibrasyon eğrisi oluşturulurken öncelikle her bileşik için spesifik bir özellik olan kolonda kalma süresi ve yine her bir bileşiğin MS dedektöründe oluşan parçalanma iyonlarının kütle/yük (m/z) oranları tanımlanır. Böylece bileşiklerin birbirinden daha hassas bir şekilde ayrılması ve tanımlanması sağlanır. Sonrasında standart çözeltilerin bilinen konsantrasyonları ve sorbent tüplere enjekte edilen hacimleri ile hesaplanan, tüplere enjekte edilmiş bileşik kütleleri ve bu kütlelerin verdikleri analiz yanıtları kaydedilerek kalibrasyon eğrisi çizilir.

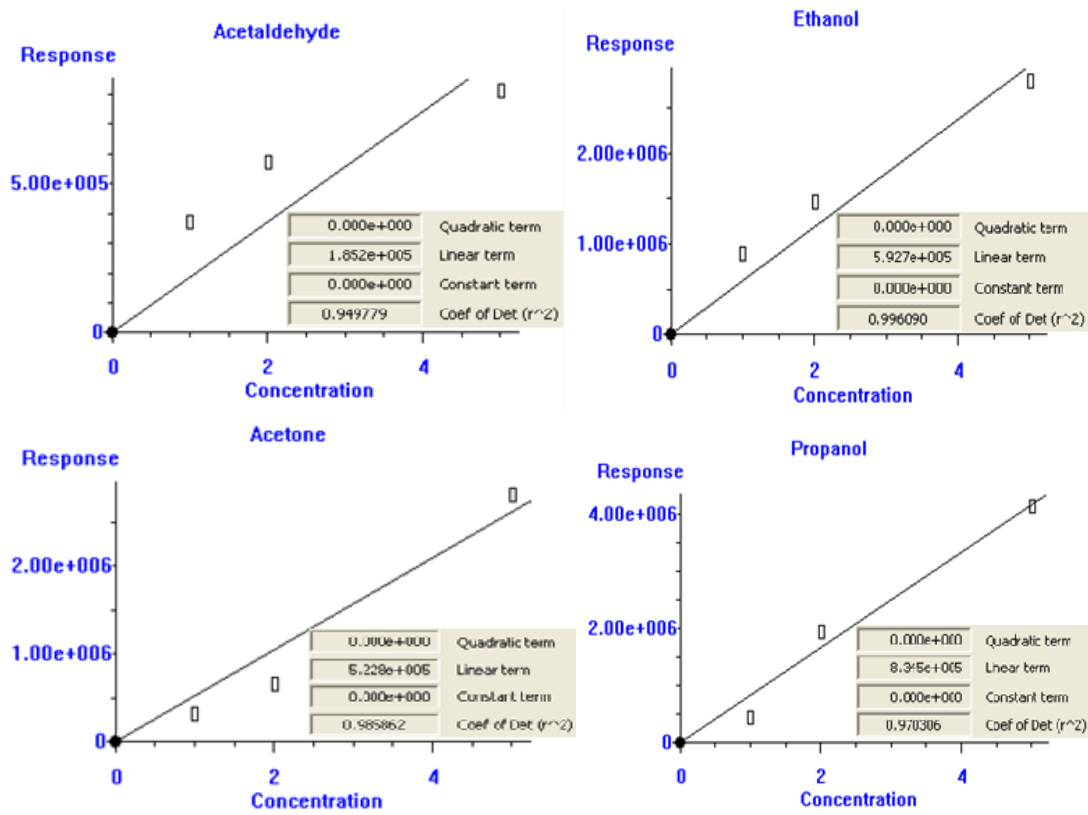
Analiz edilmek istenen bileşiklerin buharlaşma sıcaklıkları ve parçalanma iyonlarının m/z oranları birbirine oldukça yakın olduğundan bileşiklere ait piklerin birbirlerinden ayrılmasında bir takım güçlükler gözlenmiş, bu güçlükleri gidermek amacıyla farklı metotlar denenerek en belirgin ayırma sağlanmaya çalışılmıştır. Her metot için yeni bir kalibrasyon eğrisi oluşturularak ideal ölçümü sağlayacak kalibrasyon tespit edilmek istenmiştir.

3.4.9.1 Kalibrasyon çalışmaları (metot 1)

Analizlere başlamadan ilk aşamada SEM Laboratuvarlarından uzman bir ekip ile alkol grubu UOB'lerin ölçümü için eğitim alınmıştır. Bu eğitim kapsamında metot koşulları GC fırını için başlangıç sıcaklığı 40°C ve iki kademeli sıcaklık artışı, split oranı 1:20 ve He debisi 0,97 ml/dk olarak belirlenerek farklı kalibrasyon aralıklarının uygunluğunu incelemek ve ölçüm hassasiyetini artırmak amacıyla daha küçük kütleler ile daha dar bir aralığı temsil eden bir kalibrasyon hazırlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonunda kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen eğrilerin uygunluğu hakkında belirlilik katsayısı değerlerine (R^2) bakılarak yapılan değerlendirme sonucunda, düşük konsantrasyonları temsil eden bu kalibrasyon

eğrilerinden yalnızca etanol için çizilen kalibrasyon eğrisinin hesaplamada kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.15'te her bir bileşik için tüplere tutunmuş 1, 2 ve 5 ng'lık kütleler ve bu kütlelere karşılık gelen GC analiz yanıtları verilerinin kullanıldığı kalibrasyon eğrileri ve doğrusal regresyon katsayıları verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrileri değerleri gıda fermantasyon prosesinden alınan ilk numune ile (1000 ml örnekleme) analiz edildiğinde değerlerin emisyon değerlerinin kalibrasyon değerlerinin çok üstünde olduğu ve örneklerin kantitatif analizlerinin temsil edici nitelikte olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.15 : Metot 1 için 1, 2, 5 ng için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.

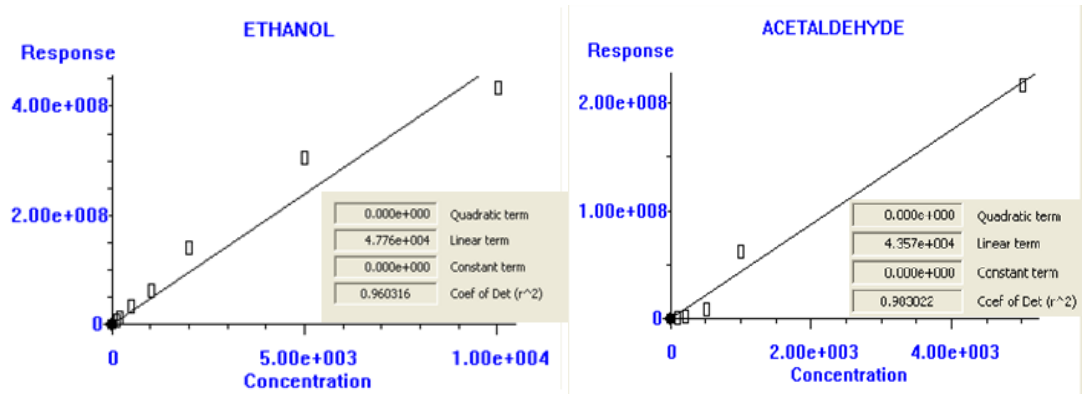
3.4.9.2 Kalibrasyon çalışmaları (metot 2)

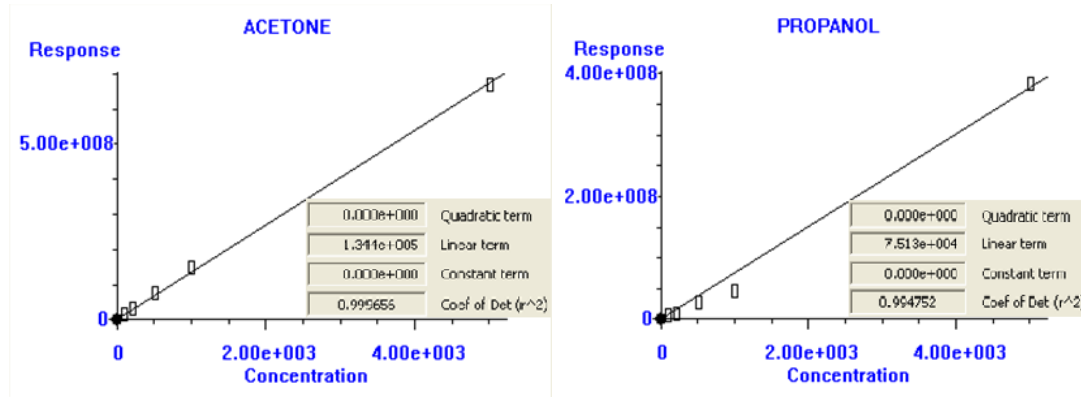
Bu metotta, laboratuvardaki ortam sıcaklığının mümkün olan koşullar doğrultusunda en alt seviyede tutulması istenmiştir. Analizi yapılmak istenen UOB'lerin yüksek uçuculuk ve düşük buhar basıncında olmasından kaynaklı olarak ortam ve GC/MS sıcaklıklarının düşük seviyelerde tutulup analizin temsil edici olmasının sağlanması amaçlanmıştır.

Çalışma ortamının havalandırmasında yapılan değişiklikler sonucunda da GC/MS sisteminde GC fırın sıcaklığı 40°C'nin altına düşürülemedi, dolayısıyla analiz başlangıç fırın sıcaklığının 40°C olmasına karar verilmiştir. Başlangıç sıcaklık derecesinde 5 dakika bekleyerek düşük sıcaklıklarda buharlaşan bileşiklerin aniden gaz faza geçmeleriyle bileşiklere ait piklerin birbirlerine girişim yapması engellenmeye çalışılmıştır. 5 dakika sonunda ise GC fırınının sıcaklığı kademeli olarak arttırılmış, böylece UOB'lerin ayırma kolonunu tamamen terk etmeleri sağlanmıştır. Sıcaklık, ilk kademede dakikada 20°C artışla 80°C'ye, ikinci kademede dakikada 30°C artışla 250°C'ye yükseltilmiştir. GC kolonunda bileşiklerin sürüklenmesine yardımcı olan He gazı debisi 0,97 ml/dk olarak ayarlanmış ve numune ısı desorpsiyon sonrasında 1:20 split oranıyla GC/MS'e aktarımı sağlanmıştır.

Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için; 10 mg/ml'lik standart karışım çözeltisi (su içinde çözünmüş 10 mg/ml etanol, asetaldehit, aseton, n-propanol, izopropanol, metanol) kullanılmıştır. Bu standart yardımıyla 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ppm'lik standartlar hazırlanmış ve 10 µl'lik enjektörler yardımıyla her standarttan sıvı formda alınan 2 µl hacim sorbent tüplere enjekte edilerek TD/GC/MS sistemiyle analitik olarak analiz edilmiştir. Böylece, tüplere tutunmuş bileşiklerin kütleleri sırasıyla 100, 200, 500, 1000, 5000, 10000 ng olacak şekilde bir veri seti oluşturulmuştur.

10000 ng'lık ölçümler sonucunda sadece etanolün kalibrasyonlarla uyumlu korelasyon yakaladığı diğer bileşiklerde ise yüksek konsantrasyon neticesinde piklerin ayrıştırılamadığı gözlemlendiği için sadece etanol için kalibrasyon aralığı 100-10000 ng arasında alınmıştır. Diğer bileşikler için kalibrasyon aralığı 100 – 5000 ng olarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.16'da gösterilmiştir.





Şekil 3.16 : Metot 2 için 100-5000 ng aralığında oluşturulmuş kalibrasyon eğrileri (Etanol 100-10000 ng).

Metot 1 içerisinde de belirtildiği üzere gıda fermantasyon bacasında yapılan ilk örnekleme çalışmasında 1 L'lik atık gaz numunesi alınmıştır. Metot 1'de oluşturulan 1-5 ng ve Metot 2'de 100-5000 ng aralığındaki kalibrasyona göre ölçülen numune içeriğinin (özellikle etanol içeriğinin) oldukça yüksek kütlelerde olduğu ve kalibrasyon aralığının çok üstünde kaldığı saptanmıştır. Daha sonraki örnekleme ve ölçüm yöntemlerinde ölçüm hassasiyeti sağlamak amacıyla ölçülen numune kütlelerinin kalibrasyon aralığı içerisinde olmasına çalışılmış, bu nedenle daha küçük hacimli (100, 50, 20 ml) örneklemeler yapılmıştır.

Çizelge 3.3'te, Metot 2 kalibrasyonuna göre ölçülmüş 1 L'lik numune kütleleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Metot 2 için 1 L'lik numune ölçümü.

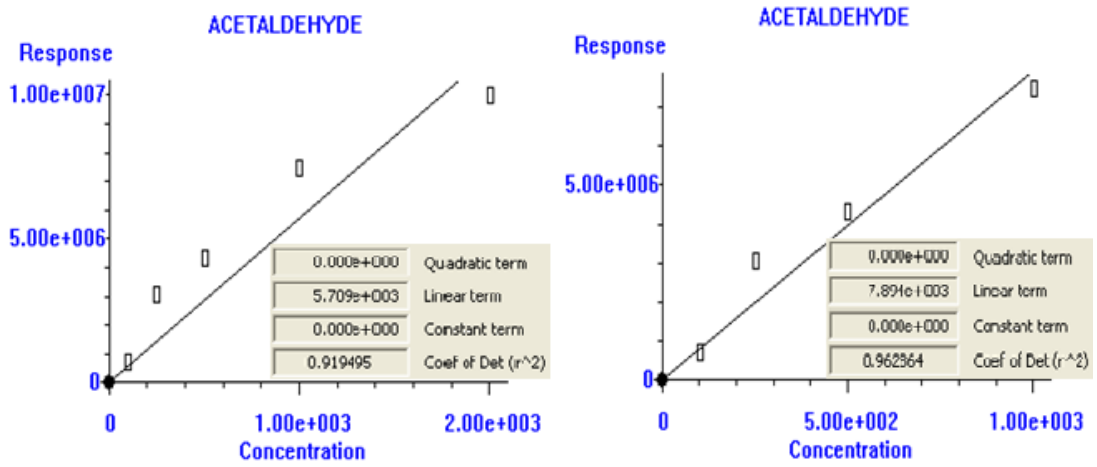
Tanımlanan UOB	1 L'lik numune (ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	2159	0,983
Etanol	17340	0,961
Aseton	1275	0,999
1-propanol	1764	0,994

3.4.9.3 Kalibrasyon çalışmaları (metot 3)

Metot 2'de elde edilen analiz sonuçlarında alkol grubu UOB'lerine ait piklerin birbirlerine çok yakın sürelerde tepki vermektedir. Metot 2'de elde edilen piklerin daha belirgin gözlenebilmesi amacıyla split oranı ve kolondan geçirilen He debisi değiştirilmiştir. Yeni split oranı 1:80, He debisi 0,6 ml/dk olarak belirlendikten sonra oluşturulan yeni metoda göre 100, 250, 500, 1000, 2000 ng'lık kütleler ve bu

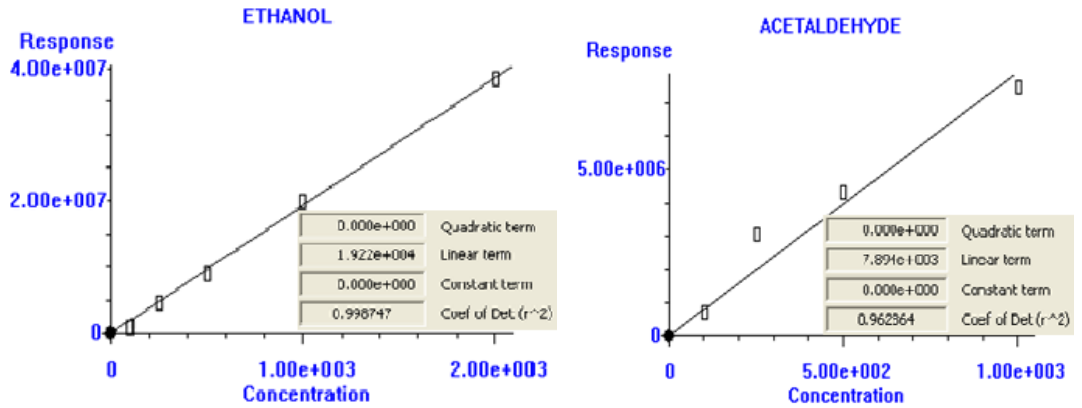
kütlelerin GC analizinde verdikleri sonuçlar doğrultusunda yeni bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

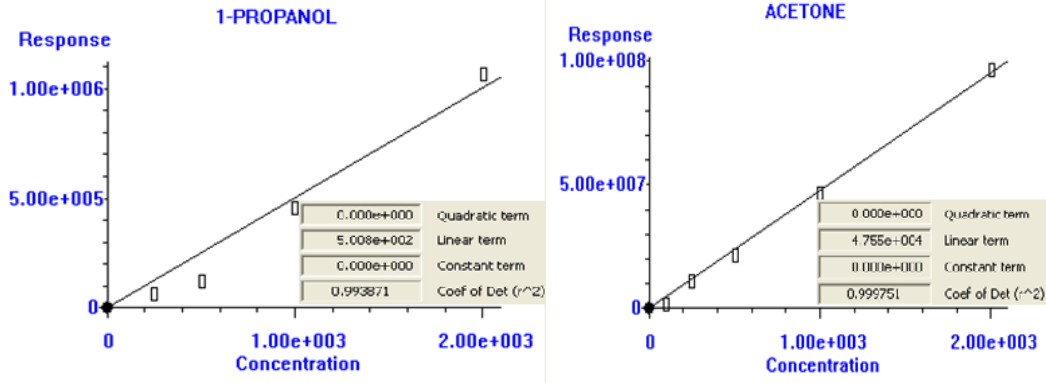
Asetaldehit bileşiği için 100-2000 ng aralığında oluşturulan kalibrasyon eğrisinin belirlilik katsayısına göre ($R^2=0,919$) kalibrasyonun güvenilirliğinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Kalibrasyonun iyileştirilmesi amacıyla aralığın 100-1000 ng olacak şekilde daraltılmasına karar verilmiştir. Yeni kalibrasyon aralığına göre çizilen eğrinin R^2 değeri güvenilirlik aralığına daha yakın olduğundan numune analizi için bu kalibrasyon eğrisinin uygun olduğu düşünülmüştür. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 : Metot 3 için asetaldehit için oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin kıyaslanması.

Kantitatif olarak analiz edilecek diğer bileşikler için 100, 250, 500, 1000, 2000 ng’lık kütleler ve bu kütlelerin GC analizine verdikleri yanıtlara göre oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.18’de verilmiştir.





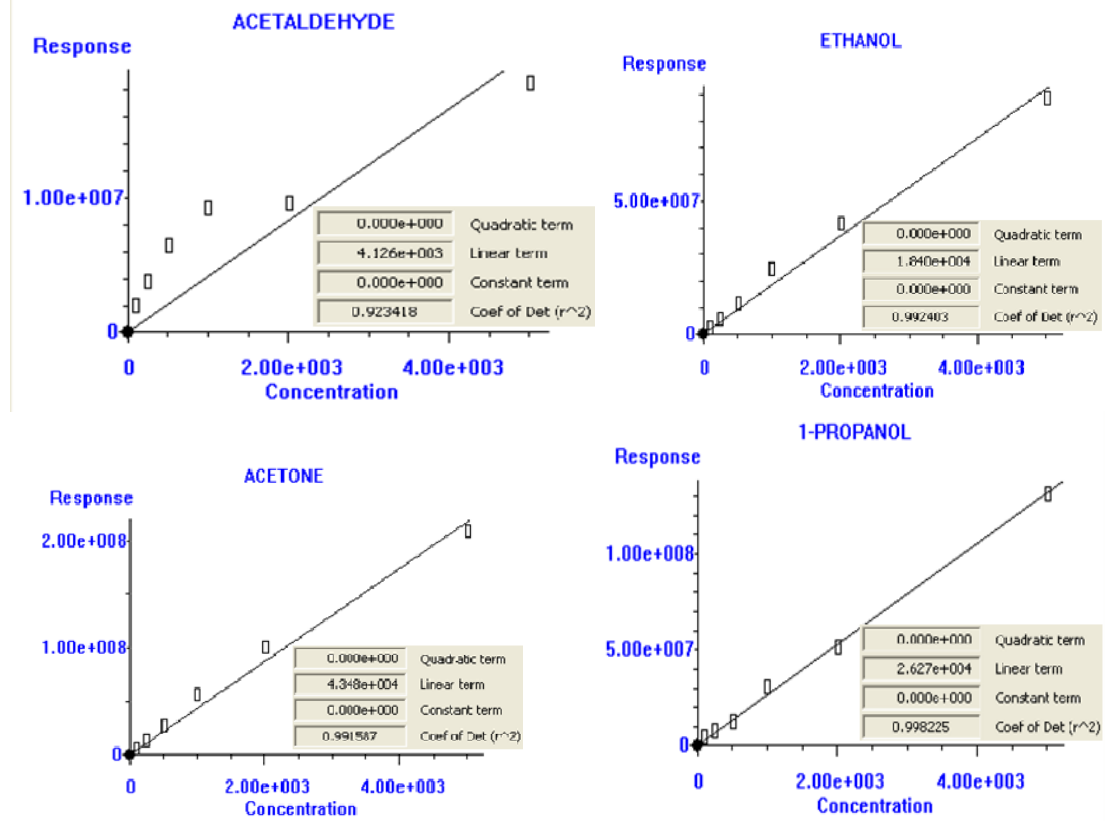
Şekil 3.18 : Metot 3 koşullarında 100, 250, 500, 1000, 2000 ng'lık kütleler için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.

3.4.9.4 Kalibrasyon çalışmaları (metot 4)

Fırın sıcaklığının mevsim sıcaklığı nedeniyle 40°C'nin altına düşürülememesinden kaynaklandığı düşünülen girişimleri giderebilmek amacıyla ortam sıcaklığını düşürecek tedbirler alınmıştır. Bu kapsamda laboratuvarın soğutma sistemleri güncellenmiş ve bu sayede fırın sıcaklığı 35°C'ye kadar düşürülmüştür.

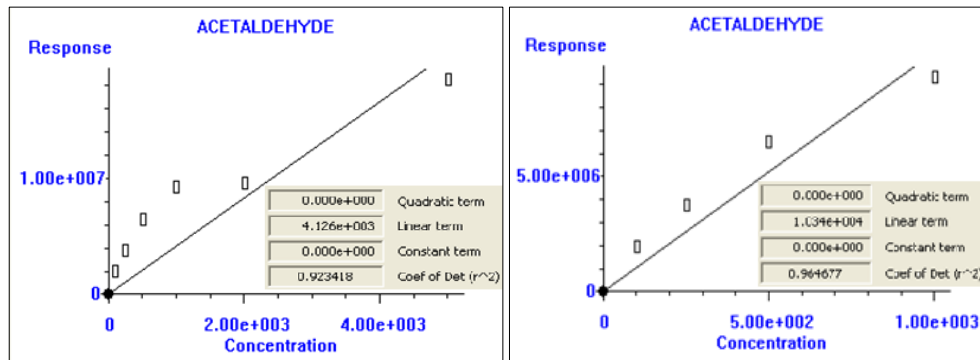
Metot 4'de sıcaklık; başlangıç sıcaklığı olan 35°C'de 5 dk bekledikten sonraki ilk kademedeki 20°C/dk'lık sıcaklık artış hızıyla 80°C'ye, ikinci adımda 30°C/dk'lık sıcaklık artış hızıyla 250°C'ye çıkarılmaktadır. He debisi 0,97 ml/dk'ya yükseltilmiştir çünkü bir önceki metotta kullanılan 0,6 ml/dk'lık He debisinin analiz süresince ayırma kolonu içinde biriken kirlilikleri gideremediği düşünülmüştür. Split oranında bir değişiklik yapılmamış, 1:80'lik split oranıyla çalışılmıştır.

Metot 4 için yeni oluşturulan kalibrasyon eğrisi için 100, 250, 500, 1000, 2000, 5000 ng'lık kalibrasyon noktaları kullanılmıştır. Metot 3'te maksimum 2000 ng'a kadar çıkan bir kalibrasyon aralığı oluşturulmasına rağmen 2000 ng'ın üstünde ölçülen kütle değerleri olması sebebiyle yeni oluşturulan kalibrasyonda, aralık daha geniş tutularak 5000 ng'lık kütle ve bu kütlenin cihazda verdiği yanıt kalibrasyona dahil edilmiştir. 100-5000 ng aralığında oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19 : Metot 4 koşullarında 100, 250, 500, 1000, 2000, 5000 ng'lık kütleler için çizilmiş kalibrasyon eğrileri.

Etanol, aseton ve 1-propanol için 100-5000 ng aralığındaki kalibrasyon eğrilerinin R^2 değerleri (0,99) ölçüm için kabul edilebilir değerler olup asetaldehit bileşiği için bu aralıkta çizilen kalibrasyon eğrisinin R^2 değerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Asetaldehit kalibrasyonunu da ölçüm için kabul edilebilir seviyeye getirebilmek için 6 noktayla hazırlanmış kalibrasyon eğrisinden 2000 ve 5000 ng'lık noktalar çıkarılmıştır. Böylece, R^2 değeri 0,96'ya yükseltilerek kalibrasyonun kabul edilebilirliği artırılmıştır. Şekil 3.20'de asetaldehit için 6 nokta (100, 250, 500, 1000, 2000 ve 5000 ng) ve 4 noktaya (100, 250, 500, 1000) göre çizilmiş kalibrasyon eğrileri kıyaslanmıştır.



Şekil 3.20 : Metot 4'te asetaldehit için oluşturulmuş farklı kalibrasyon eğrileri.

3.5 Organik Kimya Sektöründen Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Karakterizasyonu

3.5.1 Örneklememe işlemi için hazırlan sorbent tüpler

Organik kimya sektöründen kaynaklanan dimetilamin ve trimetilamin gibi metilamin bileşiklerinin sorbent malzeme üzerine tutunumları incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucunda Carbopack™, Carbosieve™, Carboxen™ gibi sorbent malzemelerin büyük spesifik alana sahip olmalarına rağmen metilamin bileşiklerini adsorbe etmede yetersiz olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, sorbent seçiminde dikkat edilen bir parametre olan dane boyutudur. Carbopack™, Carbosieve™, Carboxen™ gibi sorbent malzemelerin dane boyutu çok küçük olduğundan dolayı, sorbent tüp boyunca basınç kaybı çok yüksek seviyelere ulaşmakta ve metilamin bileşiklerinin adsorpsiyonu gerçekleşmemektedir.

Yapılan literatür araştırması doğrultusunda Tenax dolgu malzemesiyle doldurulmuş sorbent tüplerin metilamin bileşiklerinin ölçülmesinde termal desorpsiyon sistemiyle birlikte sıklıkla kullanıldığı ve güvenilir sonuçlar verdiği belirlenmiştir. (Szulejko ve Kim, 2014). Bu yöntemin diğer ön işlemlere göre daha kolay uygulanabilirliği ve yöntem için mevcut altyapının İTÜ Çevre Laboratuvar'larında bulunması sorbent tüpler üzerine örneklememe işleminin gerçekleştirilmesi en uygun yöntem olarak öngörülmüştür.

3.5.1.1 Yerli üretim sorbent tüp

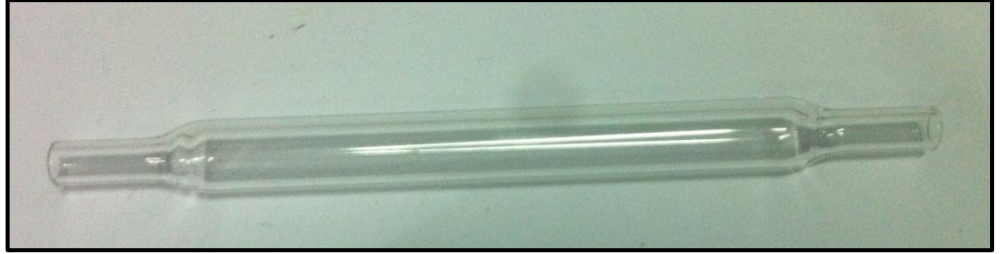
Tez kapsamındaki çalışma amaçlarından biri de yerli üretim teknolojilerin oluşturulması ve böylece dışa bağımlılığın ortadan kaldırılarak yerli malı üretiminin sağlanmasına olanak tanınmasıdır. Bu amaçla doğrultusunda kendi yerli sorbent tüpümüzü üretmek adına sorbent dolgu malzemesi dışında kalan kalıp, filtre malzemesi ve cam yünü gibi destek malzemesinin temin edilmiştir. Böylece TD/GC/MS analizlerinde kullanılan sorbent tüplerin sorbent dolgu malzemesi dışındaki kısmının yerli üretimi sağlanmıştır.

Özellikle organik kimya sektöründen kaynaklanan amin grubu bileşiklerinin analizlerinde kullanılan hızlı akışlı sorbent tüpler dış ülkelerden ithal edildiklerinde ciddi ölçüde maliyet gerektirmektedir. Kullanılan sorbent tüp başına 270 dolarlık gibi bir maliyet söz konusudur.

Maliyet probleminin önüne geçebilmek adına Şekil 3.22’de gösterildiği gibi sorbent tüplerin cam iskeletinin birebir üretimi ve dolgu malzemesinin tüp içinde tutunumunu sağlamak amacıyla uygun filtre ve Şekil 3.21’de gösterilen cam yünü malzeme, ülkemizdeki teknolojik olanaklar kullanılarak sağlanmıştır. Fakat değişik dolgu malzemelerinin ülkemizde üretimi söz konusu olmayıp bu dolgu malzemesi dışarıdan ithal edilmesi gerekmektedir. Buna rağmen bu proses sonucunda maliyetler on kat azalmıştır.



Şekil 3.21 : Sorbent tüp yapımında kullanılan cam yünü.



Şekil 3.22 : Kalıp olarak tasarlanmış ısıt ayrıştırıcı uyumlu cam malzeme.

Organik kimya sektörü analizleri öncesinde tüplerin ölçüm doğruluğunu kıyaslamak üzere orijinal tüpe Tenax-TA™ (20:35 mesh) ve kendi üretimimiz olan Tenax-TA™ (60:80 mesh) tüpe, önceden konsantrasyonu bilinen standartlar enjekte edilmiş ve bu enjeksiyonlar her iki tüp için de kendileri için hazırlanan kalibrasyonlar doğrultusunda okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.4’de sunulmuştur.

İki tüp üzerinde maddelerin tutunumları da karşılaştırılmış ve eşit yüklemelerde DMA için eşit tutunum gözlemlenirken, TMA tutunumunun orijinal tüpte %5-10

oranlarında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu farkın aynı maddenin farklı dane çaplarının kullanılmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 3.4 : Orijinal tüp ile yerli üretim tüp kıyaslaması.

Numune Alma Tüpü	Enjeksiyon (ng)	Ölçülen TMA (ng)	Ölçülen DMA (ng)
Orijinal Tüp	3000	3158	3078
Yerli Üretim Tüp	3000	2894	3047

3.5.2 Sorbent tüplerin önşartlandırma işlemleri

Organik kimya sektörü için yapılan tüplerin ön şartlandırılması işleminde sıcaklık gıda fermantasyon prosesi çalışmasına göre daha düşük tutulmuştur. Bunun nedeni Tenax malzeminin ısıya karşı olan hassasiyetidir. Yapılan literatür çalışmaları doğrultusunda, Tenax malzemenin 300 °C'den yüksek sıcaklıklarda bozulmaya maruz kalabileceği görülmüş olup yapılan denemeler sonucunda optimum desorpsiyon sıcaklığı 250 °C olarak belirlenmiştir.

Bunun yanında kendi üretimini gerçekleştirdiğimiz Tenax-TA™ tüplerin şartlandırılması, tüplerde herhangi bir organik kalıntının kalmaması için maksimum seviyede tutulmuştur. Her bir tüp için 2 saatlik şartlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şartlandırma işleminin sonunda hala bir kalıntı kalıp kalmadığı GC/MS sisteminde analiz edilmiştir. EPA TO 17 analiz metoduna göre ilk defa kullanılacak tüplerin şartlandırılması çok önemlidir.

3.5.3 Analizde kullanılan GC kolonu

Amin grubu UOB'lerin GC ile tanımlanabilmesi amacıyla en uygun ayırma kolonu araştırılmıştır. Standart metilamin çözeltileri, farklı polarlık özelliklerine sahip Agilent HP-5MS (sabit faz içeriği %5 fenil, %95 dimetil polisiloksan), Agilent DB-35 (sabit faz içeriği %35 fenil, %65 dimetil polisiloksan) ve Agilent DB-1 (sabit faz içeriği %100 dimetil polisiloksan) GC'ye doğrudan enjeksiyon yapılarak hangi kolonun amin grubu analizlerinde daha verimli olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı kolonlarla yürütülen analizler sonucunda metilamin bileşiklerini en iyi tanımlayan pik görüntüleri Agilent DB-1 (30m×0,32mm×1µm) kolonu ile yapılan analizlerde elde edilmiş olup amin grubu analizlerinde DB-1 kolonu kullanılmasına karar verilmiştir.

3.5.4 Kalibrasyonların oluşturulması için kullanılan standartlar

Organik kimya sektöründen kaynaklanan UOB'lerin analizi için ilk denemeler Absolute firmasından 82454 katalog numarası ile temin edilen ve 12 UOB içeren 1 ml'lik standart kullanılarak yapılmıştır. Standardı oluşturan UOB'ler suda çözünmüş olup konsantrasyonları şu şekildedir;

- ❖ Trietilamin (2500 µg/ml),
- ❖ Dietilamin (2500 µg/ml),
- ❖ Dimetilamin (1000 µg/ml),
- ❖ Dimetil sülfoksit (1000 µg/ml),
- ❖ Etanol (1000 µg/ml),
- ❖ Etilen glikol (2500 µg/ml),
- ❖ Formamid (5000 µg/ml),
- ❖ Asetonitril (1000 µg/ml),
- ❖ Metanol (1000 µg/ml),
- ❖ Metilamin (2500 µg/ml),
- ❖ 2-Metoksietanol (1000 µg/ml),
- ❖ n-propanol (1000 µg/ml).

Yapılan denemeler ve GC'de alınan yanıtlar sonucunda bazı piklerin birbirlerine girişim yaptığı ve belirgin bir biçimde ayrılmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle hedef UOB'lerin kalibrasyonlarının hazırlanması ve analizi için Şekil 3.23'te gösterilen tekil standartlar kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Absolute firmasından katalog numarası 71423 olan Dimetilamin (1000 µg/ml, suda çözünmüş), katalog numarası 71424 olan Trimetilamin (1000 µg/ml, suda çözünmüş) ve katalog numarası 71542 olan Etilamin (1000 µg/ml, metanolde çözünmüş) standartları temin edilip, kalibrasyonların hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.23 : Amin grubu standartları.

3.5.5 Analitik ölçüm numune örnekleme işlemleri

3.5.5.1 Proses kaynağından 1. örnekleme işlemi

Tez kapsamında koku emisyonu karakterize edilmek istenen model sektörlerden diğeri organik kimya sektörüdür.

Organik kimya sektörünü temsilen seçilen fabrikada gerçekleştirilen ilk örnekleme işlemleri, fabrikada uygulanan ve literatürde “Leonard Prosesi” olarak adlandırılan prosesinin, dehidratör kolonundan ayrılan kısmın bir sıyırıcıdan geçirilip insinerasyon hattına iletiildiği hat üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Bu noktanın seçilmesinin sebebi ölçüm öncesinde yapılan fabrika ziyaretleri ve yetkililerle görüşme sonucundaki değerlendirmelerden tek atık gaz deşarjının bu hat ile yapılmasıdır. Bu hat mevcut durumda doğrudan insinerasyon tesisine gönderilerek atık gaz zararsız hale getirilmeye çalışılmaktadır. Tesiste bu emisyon kaynağının dışında sadece boru hattı bağlantıları ve enstrümentasyon birimlerinden gerçekleşen kayıp kaçaklar şeklinde bir emisyon söz konusudur.

Kayıp ve kaçakların minimum seviyede tutulmasını sağlamak amacıyla periyodik olarak SO₂ testi yapılmakta ve proses kontrol edilirken kayıp kaçak noktalarındaki sorunlar çözülmektedir. Tesiste atık gazların atmosfere tek açık olduğu yer 202 kolonundan gelen amin grubu atık gazların zararsız hale getirildiği insinerasyon sisteminin bacasıdır.

Tez çalışmasında, amin prosesi kokulu atık gaz emisyonlarının arıtılmasında mevcut insineratör dışında diğer alternatif kontrol yöntemlerinin uygunluğunun araştırılabilmesi amaçlandığı için Şekil 3.24’de ve Şekil 3.25’te gösterildiği gibi insineratör öncesi atık gaz hattından örnek alınarak koku emisyonlarının belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.24 : İnsinerasyon numune alma noktası 1.



Şekil 3.25 : İnsinerasyon giriş numune alma noktası 2.

Dehidratör kolonundan çıkan ve bir sıyırıcıdan geçirilip insineratöre gelen hattan alınan örnekleme işlemleri 100 ml/dk ile 10 dakika, 100 ml/dk ile 5 dakika boyunca Şekil 3.26’da ve Şekil 3.27’de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Böylece 1000 ve 500 ml atık gaz numune örnekleme gerçekleştirilmiştir.

Sorbent malzeme seçimi çalışması için yapılan literatür çalışmaları baz alınarak sorbent tüp Tenax-TA™ dolgu malzemeli olarak seçilmiş olup, alınan örnekler analitik olarak TD/GC/MS sisteminde analiz edilmiştir.

TD/GC/MS sisteminde gerçekleştirilen analizlerin sonucunda koku emisyonu oluşturan UOB’lerin çok yüksek konsantrasyonda olduğu ve örnekleme hacminin analiz işlemlerinin daha sağlıklı ve doğruluğa yaklaştırılması amacıyla daha kısa süreli ve düşük örnekleme hacmi ile gerçekleştirilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir.



Şekil 3.26 : Yalova metilamin üretim tesisinde insineratör girişinde sorbent tüp ile aktif UOB örnekleme.



Şekil 3.27 : Yalova metilamin üretim tesisinde insineratör girişinde sorbent tüp ile aktif UOB örnekleme 2.

3.5.5.2 Proses kaynağından 2. örnekleme işlemi

Analitik ölçüm sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda örnekleme hacminin daha küçük hacimlerde yapılmasının gerekliliğine karar verilmiştir. İkinci örnekleme çalışmasında 250, 50, 20 ve 10 ml’lik hacimlerde örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.5.5.3 Proses kaynağından 3. örnekleme işlemi

Dehidratör kolonundan çıkan ve bir sıyrıcıdan geçirilip insineratöre gelen hattan yapılan 3. örnekleme işlemleri; 100 ml/dk ile 1 dakika, 50 ml/dk ile 1 dakika ve 20 ml/dk ile 1 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Böylece 100, 50 ve 20 ml atık gaz örnekleme gerçekleştirilmiştir.

3.5.6 Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri

Kokuya sebep olan emisyonlarının subjektif algısının tespiti için organik kimya tesisinde saha çalışmalarında gerçekleştirilen dinamik olfaktometrik ölçüm metodu, ARTEK Çevre Araştırma Laboratuvar’larından alınan hizmet alımı ile yapılmıştır. TS-EN 13725:2004 standardı uyarınca analitik ölçümlerin yapıldığı noktalarda eş zamanlı olarak örnekleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numune alımları emisyon

kaynağından atmosfere yayılan atık gaz akımının bir vakum pompa yardımı ile Tedlar torbalara örneklenmesi sorbent tüp ile aktif UOB örneklemesiyle Şekil 3.28’de gösterildiği gibi eş zamanlı gerçekleştirilmiş olup analizler ARTEK Çevre Laboratuvar’larında 24 saatlik zaman dilimi içerisinde yapılmıştır.



Şekil 3.28 : Olfaktometrik ölçüm numune örnekleme işlemleri.

3.5.7 Olfaktometrik analiz koşulları

Tesisten aktif örnekleme işlemi gerçekleştirilerek alınan numuneler örnekleme işlemini takiben 24 saat içerisinde TS-EN 13725:2004 Hava Kalitesi–Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişimin Tayin metodu ile ECOMA TO8 marka olfaktometre ile ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar’larında analiz edilmiştir. Bu analizler kokulu atık gaz numunelerin çeşitli seyreltme (düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru) oranlarında panelistlere koklatılıp, panelistlerin kokuyu algıladıklarını noktanın tespiti ile panelistlerin %50’sinin kokuyu hissettiği konsantrasyon ve buna bağlı olarak kirleticilerin koku eşik seviyesinin tayinini kapsamaktadır. Ölçüm yapılan cihaz ile aktif örnekleme yapılan numunelerde herhangi bir seyreltme ön işlemi yapılmadan 64000 KB/m³ mertebesine kadar ölçüm imkanı sağlanabilmektedir.

3.5.8 Örnekleme öncesinde ve sonrasında tüm tüplerin muhafaza edilmesi

Şartlandırma işlemi gerçekleştirilen sorbent tüpler, örnekleme işlemleri öncesi ve sonrasında +4 °C sıcaklıkta güneş ışığından uzak muhafaza edilerek, taşınması ve depolanması sağlanmıştır.

3.5.9 UOB'lerin TD/GC/MS sistemindeki analiz koşulları ve kalibrasyon çalışmaları

Organik kimya sektöründen kaynaklı koku emisyonlarının belirlenmesi amacı ile örnek seçilen tesisten uygun numune alma noktasından Tenax-TA™ sorbent tüpler üzerine örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kokulu gaz numuneleri İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvar'larında bulunan GC/MS sistemi ile analitik yöntemle analiz edilmiştir. Yapılan analizler bundan önceki model sektör çalışması olan gıda fermantasyon prosesine benzer prosedür ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında kokulu gaz örneklerinin GC/MS sistemine en uygun biçimde aktarılabilmesi ve ölçüm sonuçlarının temsil edici olabilmesi için GC/MS sistemi, ısıtıcı ile desteklenerek sorbent tüp üzerinde örneklenen bileşikler yüksek sıcaklıkta desorbe edilip GC/MS sistemine aktarılmıştır. Bu kapsamda CDS Analytical marka, 9300 model Thermal Desorber ünitesi mevcut GC/MS (Agilent 7890A, 5975C-Tripleaxes) sistemine entegre edilerek analitik ölçüm sistemi TD/GC/MS olarak revize edilmiştir.

Bu sektörden kaynaklanan hedef UOB'lerin analizi için Absolute kataloğu kullanılarak gaz bileşiklerinin standartları temin edilerek, çalışmanın yapılmak istendiği metodoloji ile uygun kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır.

Analizler esnasında ısıtıcı desorpsiyon işleminde gıda fermantasyon prosesine göre birkaç noktada değişiklik yapılmıştır. Organik kimya sektöründen alınan numuneler ısıtıcı 40 ml/dk Helyum (%99,9 saflıkta) beslemesi ile çalıştırılmış olup sorbent tüp içerisindeki nemin giderilmesi için ısıtıcı 35°C'de 0.5 dk çalıştırılmıştır. Nem içeriği minimize edilen sorbent tüpler 15 dakika boyunca 250 °C'de desorpsiyon işlemine maruz bırakılmıştır.

Desorplama süresi sonunda desorbe olan kokulu gaz bileşikleri daha konsantre hale getirilmek amacıyla fokuslama tüpüne aktararak GC/MS sisteminde analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir.

Tenax malzeme ısıya karşı hassastır. Sıcaklığın önceki model sektör çalışmalarına göre daha düşük tutulmasının sebebi Tenax sorbent malzemenin sıcaklığa olan hassaslığıdır. Yapılan literatür çalışmaları doğrultusunda Tenax malzemenin 300 °C'den yüksek sıcaklıklarda bozulmaya maruz kalabileceği belirlenmiş ve bu yüzden optimum desorpsiyon sıcaklığı 250 °C olarak belirlenmiştir.

Isıl ayrıştırma ile desorpsiyon işleminin başarı ile gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin tespiti için sistemde analizi yapılmak istenen numune aynı sistem şartları ile tekrar ısıl ayrıştırıcıda ayrıştırılıp GC/MS sisteminde analiz edilerek ısıl ayrıştırma işleminin başarısı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu oranın $\geq$ %99 mertebelerinde olduğu belirlenmiştir.

Özellikle amin grubu bileşikler çok reaktif yapıdadır. Ayrıca yüksek uçuculuk ve düşük buharlaşma basıncına sahip olan metilamin grubu bileşiklerinin mevcut yöntemler kullanılarak TD/GC/MS sisteminde analiz edilmesinde bazı zorluklar ortaya çıkmıştır.

Laboratuvar koşullarında sıcaklık düzeyinin analizin gerçekleştirilmek istenen koşullara indirilmesinin zaman zaman sağlanamaması, gıda fermantasyon prosesinde kullanılan HP-5MS kolonun bu analizler için uygun olmaması ve örneklenen numunelerdeki kokulu gaz konsantrasyonlarının tespitinin mevcut sorbent tüpler ile sağlanamaması ve bunların yerine hızlı akış tüplerle işlemlerin gerçekleştirilmesi gerekliliği ölçüm yöntemlerinin ve analizin yapıldığı laboratuvar koşullarının revize edilmesini zorunlu kılmıştır.

Isıl ayrıştırıcıda belirlenen analiz koşulları ile ısıl desorpsiyona maruz bırakılan UOB'leri içeren atık gaz numuneleri, koku oluşumuna yol açan öncelikli bileşikler oldukları literatür taramaları ve tesisten elde edilen bilgiler doğrultusunda belirlenen dimetilamin ve trimetilaminin analiz işlemi GC/MS sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Bu analizin ilk adımı analiz edilmek istenen UOB'ler için sistemde uygun kalibrasyonların oluşturulmasının sağlanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda dimetilamin ve trimetilamin için hem orijinal sorbent tüp hem de kendi üretimimiz olan yerli sorbent tüp için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Dimetilamin ve trimetilamin bileşiklerinin orijinal malzeme ve yerli malzeme için ayrı ayrı hazırlanmış dört adet kalibrasyon incelemesi yapılmıştır. Bu

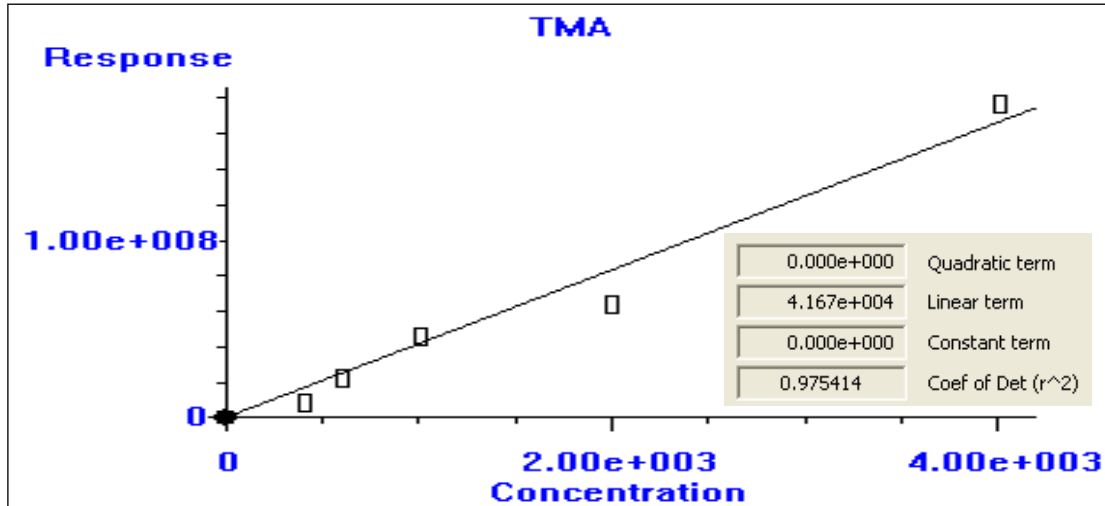
kalibrasyonların oluşturulmasında uygulanan metot ise yapılan denemeler çerçevesinde optimize edilmiş ve analiz koşulları;

GC/MS Parametreleri : Başlangıç sıcaklık 40 °C ve bekleme süresi 4 dakika; 10 °C/dk hız ile artış ile 250 °C'ye çıkartılmış ve en son kademede 4 dakika bekletilmiştir. Ayrıca sistemde split oranı 1/50'de en uygun analiz koşulları sağlanmıştır.

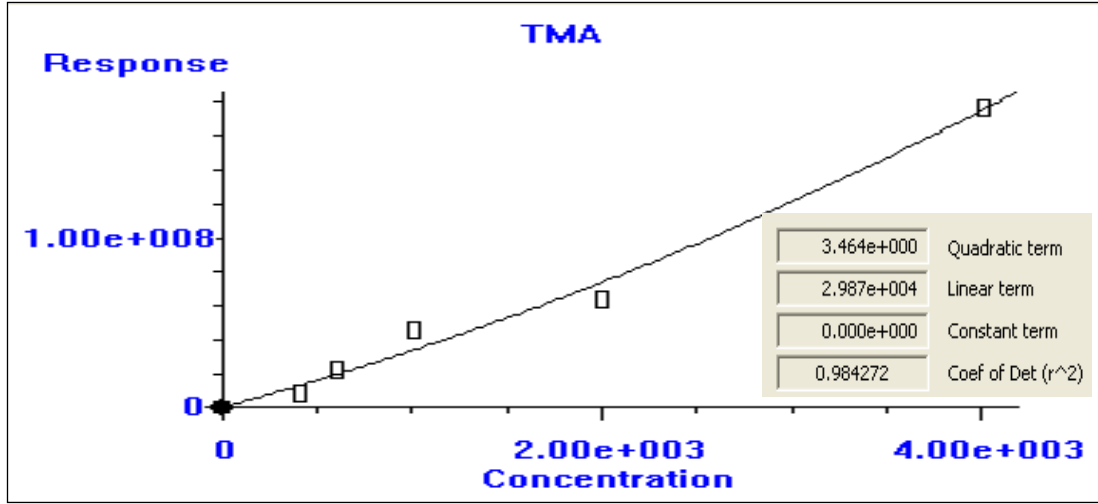
3.5.9.1 TMA kalibrasyonu orijinal tüp

Tez kapsamında örnek alınan organik kimya sektörüne ait tesiste koku emisyonu oluşturabilecek en baskın ve önemli UOB trimetilamin olarak kabul edilmiştir. Bu bileşiği analiz edebilecek olan hızlı akışlı Tenax TA malzemeli bu tüp için ithal tüplerle kalibrasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu metot doğrultusunda 400 ng-4000 ng'lık TMA aralığında kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

En uygun belirlilik katsayısını ve doğruluğunu belirlemek için hem lineer regresyon ile hem de kuadratik regresyon ile beraber iki farklı kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. TMA için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,975 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,984 olarak elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.29'da ve Şekil 3.30'da gösterilmiştir.



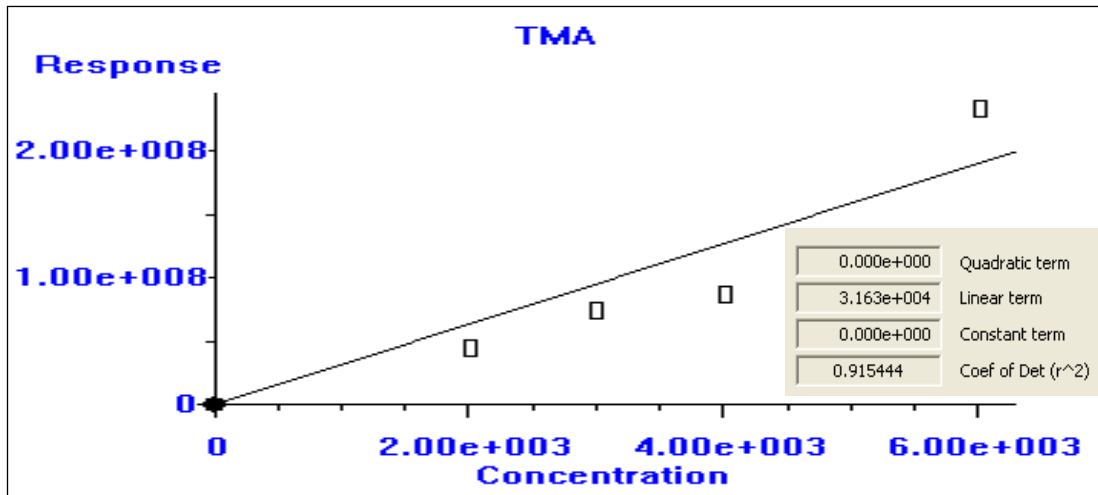
Şekil 3.29 : TMA orijinal tüp lineer regresyon ile.



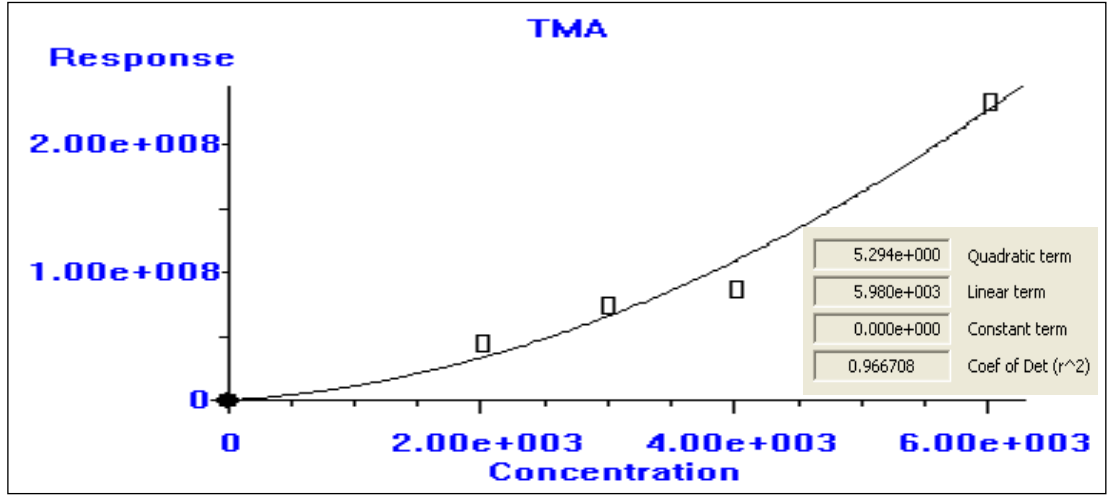
Şekil 3.30 : TMA orijinal tüp kuadratik regresyon ile.

3.5.9.2 TMA kalibrasyonu yerli tüp

Örnek tesiste koku emisyonu oluşturabilecek en önemli UOB olan trimetilamin için kendi ürettiğimiz Tenax TA (60:80 mesh) malzemeli sorbent tüp için kalibrasyonlar gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon eğrisi bu metot doğrultusunda 2000 ng-6000 ng'lık TMA aralığında çizilmiştir. En uygun belirlilik katsayısını (R^2) ve doğruluğunu belirlemek için lineer regresyon ve kuadratik regresyon ile beraber iki farklı kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. TMA için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,915 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,966 olarak bulunmuştur. . Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.31'de ve Şekil 3.32'de gösterilmiştir.



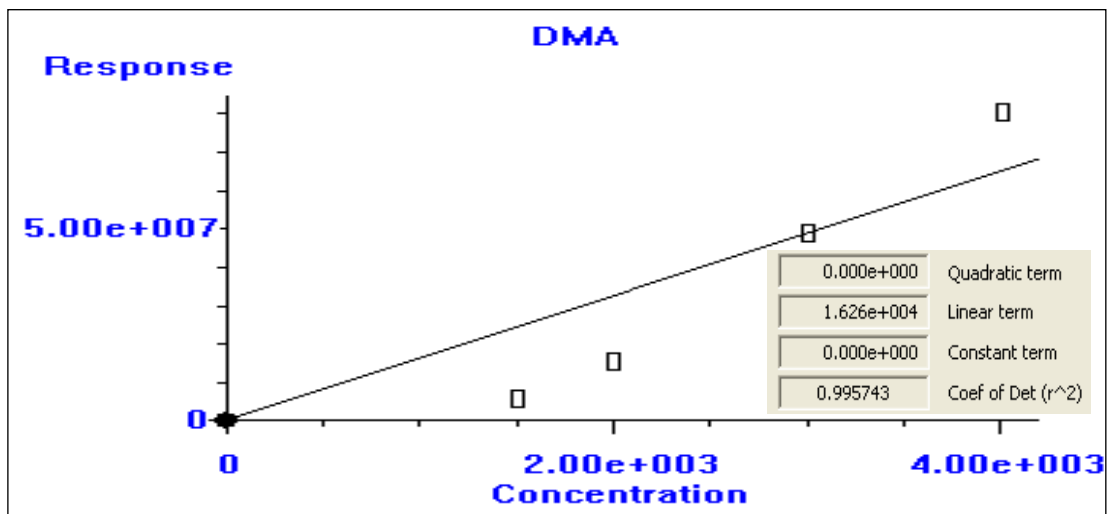
Şekil 3.31 : TMA yerli tüp lineer regresyon ile.



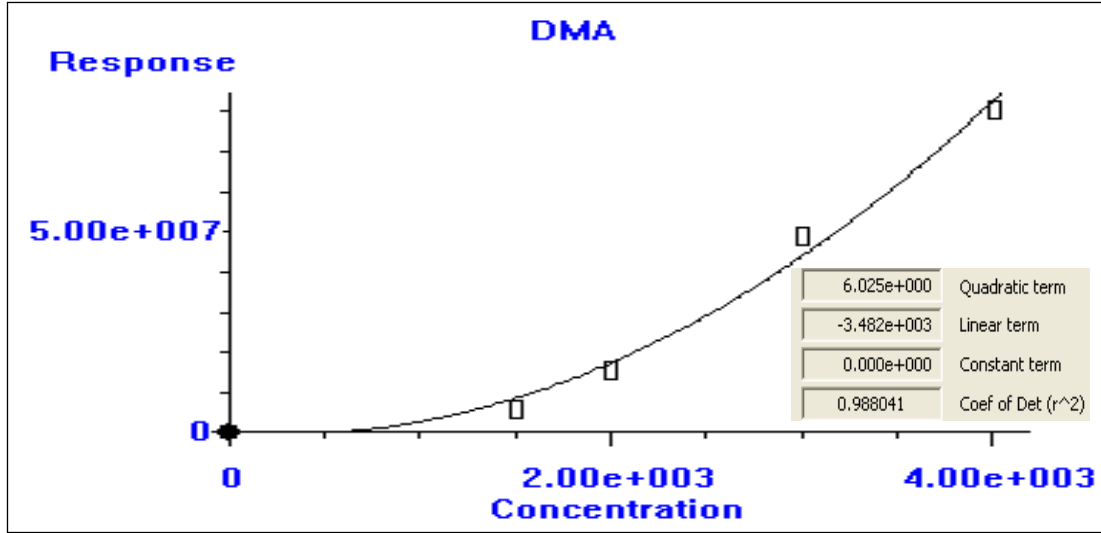
Şekil 3.32 : TMA yerli tüp kuadratik regresyon ile.

3.5.9.3 DMA kalibrasyonu orijinal tüp

Tesiste koku emisyonu oluşturabilecek bir diğer önemli UOB dimetilamin olarak kabul edilmiştir. Bu bileşiği analiz edebilecek olan hızlı akışlı Tenax TA malzemeli bu tüp için ithal tüplerle kalibrasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu metot doğrultusunda 1000 ng-4000 ng'lık DMA aralığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. En uygun belirlilik katsayısını ve doğruluğunu belirlemek için lineer regresyon ile kuadratik regresyon ile beraber iki farklı kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. DMA için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,995 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,988 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.33'te ve Şekil 3.34'de gösterilmiştir.



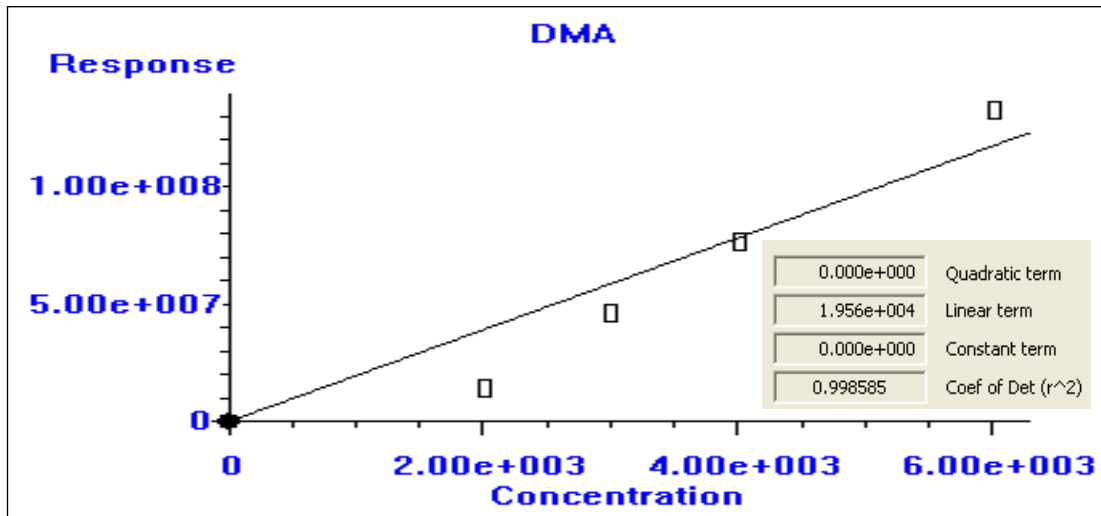
Şekil 3.33 : DMA orijinal tüp lineer regresyon ile.



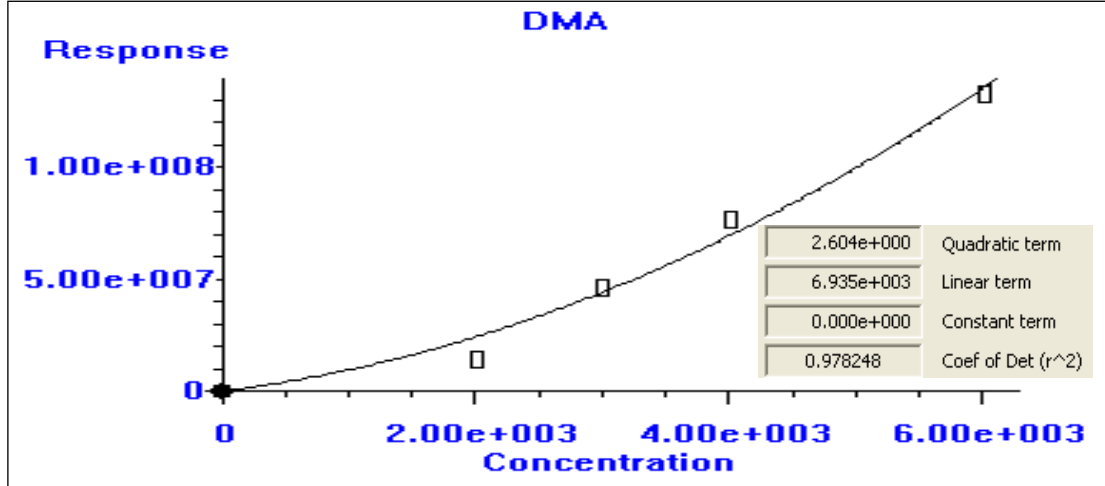
Şekil 3.34 : DMA orijinal tüp kuadratik regresyon ile.

3.5.9.4 DMA kalibrasyonu yerli tüp

Örnekleme işlemini gerçekleştirdiğimiz tesiste koku emisyonuna sebep olabilecek ikinci diğer önemli UOB ise dimetilamindir. Dimetilamin analizi için kendi ürettiğimiz Tenax TA (60:80 mesh) malzemeli tüp ile de kalibrasyonlar çizilmiştir. Bu metot doğrultusunda 2000 ng-6000 ng'lık DMA aralığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. En uygun belirlilik katsayısını ve doğruluğunu belirlemek için lineer regresyon ile kuadratik regresyon ile beraber iki farklı kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. TMA için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,998 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,978 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.35'te ve Şekil 3.36'da gösterilmiştir.



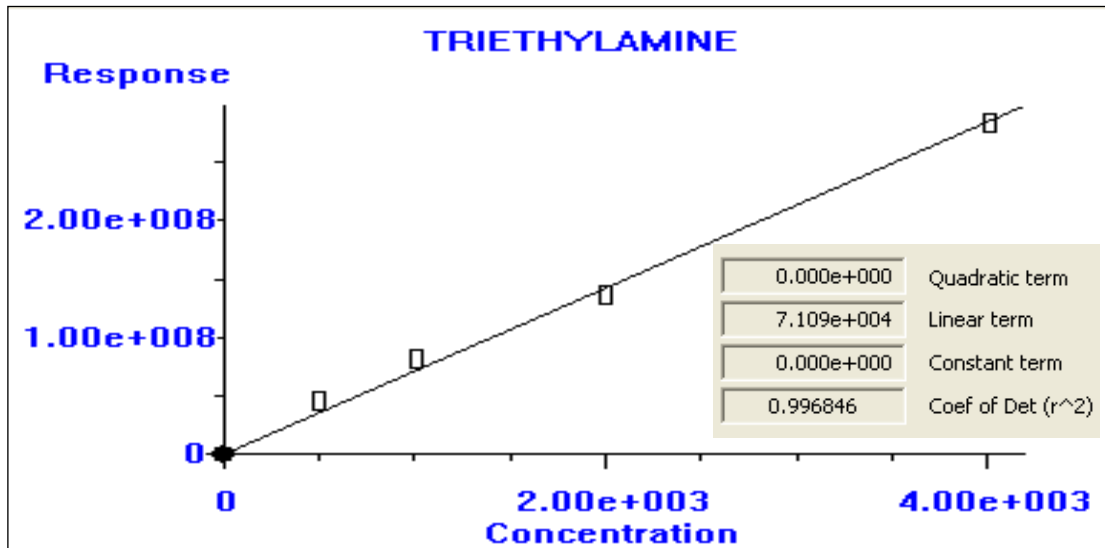
Şekil 3.35 : DMA yerli tüp lineer regresyon ile.



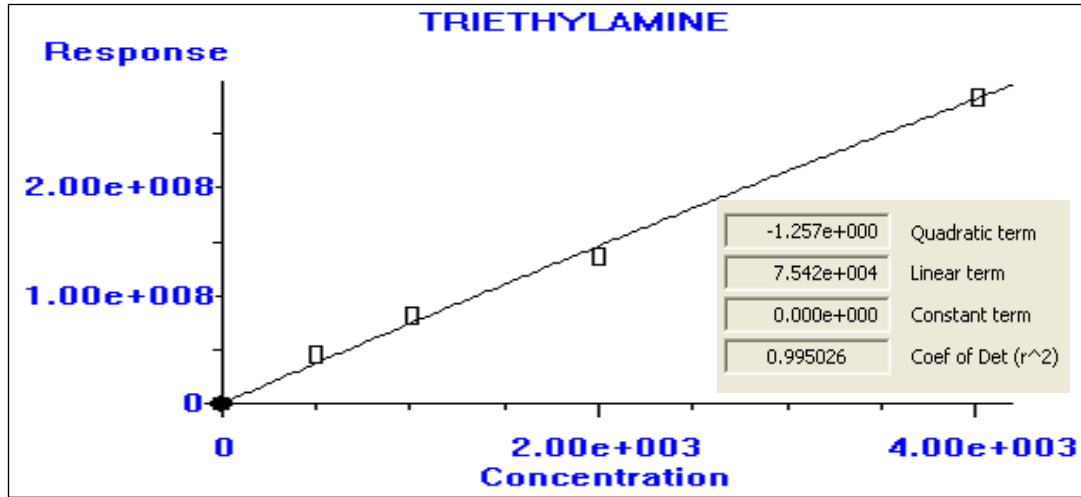
Şekil 3.36 : DMA yerli tüp kuadratik regresyon ile.

3.5.9.5 Trietilamin kalibrasyonu

Örnekleme işlemini gerçekleştirdiğimiz tesiste koku emisyonuna sebep olabilecek bir diğer UOB ise yine amin grubu bileşiklerinden olan trietilamindir. Yapılan çalışmalarda bu bileşiğin de proseste ortaya çıkan emisyonlar içerisinde olabileceği düşünülmüş ve bu UOB için de kalibrasyon eğrisi grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon aralığı 1250 ng-10000 ng arasında olmakla beraber yine her iki regresyon metodu ile okumalar yapılmış olup yüksek belirlilik katsayısına sahip kalibrasyonlar elde edilmiştir. Trietilamin için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,996 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,995 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.37’de ve Şekil 3.38’de gösterilmiştir.



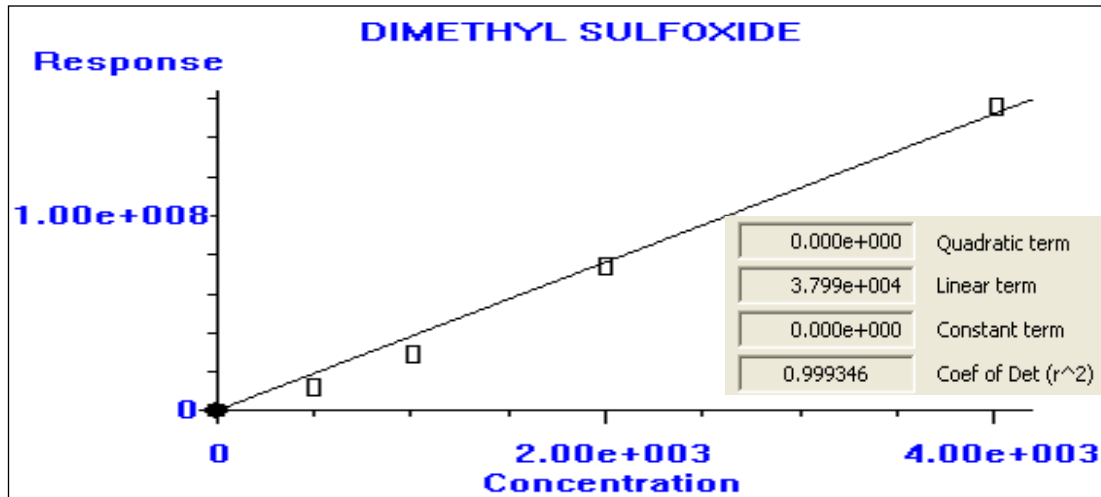
Şekil 3.37 : Trietilamin lineer regresyon ile.



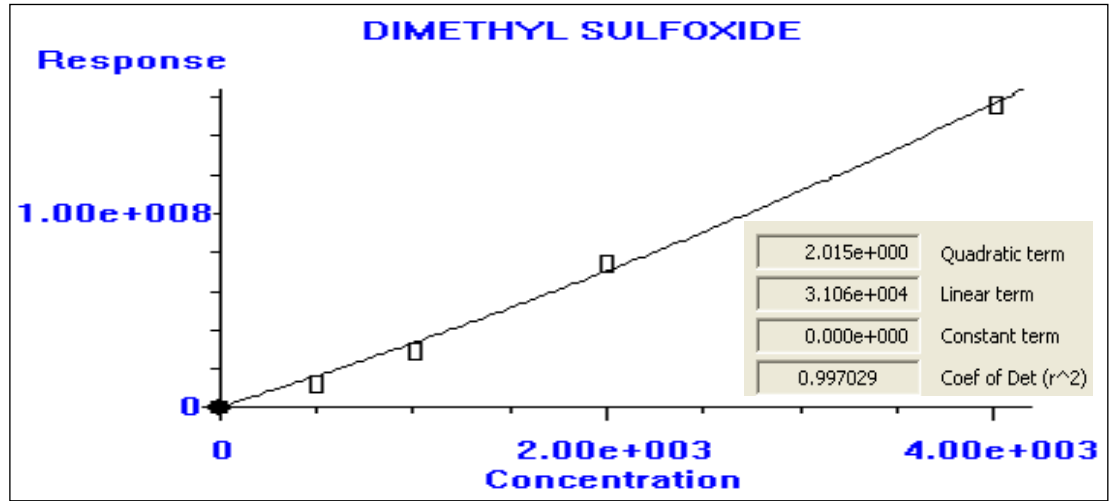
Şekil 3.38 : Trietilamin kuadratik regresyon ile.

3.5.9.6 Dimetil sülfoksit kalibrasyonu

Tesisten kaynaklı koku emisyonuna katkı sağladığı öngörülen dimetil sülfoksit için de kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Dimetil sülfoksit için kalibrasyon aralığı 500 ng-4000 ng arasında olup her iki regresyon metodu ile de yüksek belirlilik katsayısına sahip kalibrasyonlar elde edilmiştir. Dimetil sülfoksit için belirlilik katsayısı lineer regresyon ile 0,999 olarak elde edilirken, kuadratik regresyon ile 0,997 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.39 : Dimetil sülfoksit lineer regresyon ile.



Şekil 3.40 : Dimetil sülfoksit kuadratik regresyon ile.

4. ANALİTİK VE OLFAKTOMETRİK ÖLÇÜM SONUÇLARI

4.1 Gıda Fermantasyon Prosesi Analiz Sonuçları

Seçilen gıda fermantasyon prosesi kaynağından yapılan analitik ve olfaktometrik ölçümler, tesis proses bilgileri ile birleştirilerek kokuya sebep olan emisyonların nicel ve nitel özellikleri tespit edilmiştir.

4.1.1 Teorik emisyon hesapları

Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklanan emisyonların verileri ile literatür verileri karşılaştırılarak aralarındaki bağ irdelenmiştir. Gıda fermantasyon prosesi hakkında verileri toplamak amacıyla saha ziyaretleri yapılarak fabrika yetkilileri ile görüşülmüştür. Elde edilen proses bilgileri doğrultusunda fermantasyon prosesinde haftalık 1330 ton yaş maya üretimi yapılmaktadır. Toplam 15 farklı fermantör bulunmaktadır ve bunlarda 10 tanesi aktif olarak kullanılmaktadır. Her bir fermantörde maya üretiminin $6500 \text{ m}^3/\text{saat}$ atık gaz debisi ile 17 saatlik fermantasyon süresi çevrimi ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Proses içerisinde elde edilen yaş mayanın katı madde oranının %27 olduğu dolayısı ile kuru maya kütlelerinin yaş maya kütlelerinin %27'si olduğu ve bu miktarın kokuya sebep olan emisyonların hesabında kullanılması esas alınmıştır.

- Haftalık yaş maya üretimi : 1330 ton
- Haftalık kuru maya üretimi : $1330 \text{ ton} \times 0,27 = 359,1 \text{ ton}$
- Aktif olarak kullanılan fermantör sayısı : 10 adet
- Bir fermantasyon çevrimi : 17 saat (çevrim bittiğinde 7 saat devreye alma süresi)
- Bir fermantörde haftalık çevrim sayısı : $144 \text{ saat} / (17\text{saat} + 7\text{saat}) = 7 \text{ çevrim}$
- Bir fermantörde oluşan atık gaz miktarı : $6500 \text{ m}^3/\text{saat}$
- Bir fermantörde bir çevrimde oluşan atık gaz miktarı : $6500 \text{ m}^3/\text{saat} \times 17 = 110.500 \text{ m}^3/\text{saat}$
- Bir fermantör çevriminde oluşan kuru maya miktarı :

$$359.1 \text{ ton}/(10 \times 7) = 5,13 \text{ ton}$$

- Oluşan kuru maya başına emisyon faktörü (AP 42 Bölüm 9.13.4) = 2.25 kg/ton kuru maya
- Bir çevrimde oluşan emisyon miktarı : $2.25 \text{ kg/ton kuru maya} \times 5,13 \text{ ton kuru maya} = 11.55 \text{ kg}$
- Atık gaz emisyon konsantrasyonu : $11.55 \text{ kg}/110500 \text{ m}^3 = 1,04 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3 = 104 \text{ mg/m}^3$
- Pik zamanda beklenen emisyon miktarı : $104 \text{ mg/m}^3 \times 1,5 = 156 \text{ mg/m}^3$

Yukarıda yapılan literatüre dayalı teorik hesaplamalar sonucunda, fermantör bacaları yoluyla fermantasyon prosesinden kaynaklı olarak 104 mg/m^3 'lük bir emisyonun atmosfere salındığı hesaplanmıştır.

Yapılan saha ziyaretleri ve fabrika yetkilileri ile görüşmeler sonucunda fermantasyon çevriminin 5 ila 9. saatleri arasında emisyon salınımında prosesin başlangıç ve bitiş saatlerine göre biyolojik aktivitenin artışına paralel olarak 1,3-1,5 kat artış olduğunun dikkate alınması gerektiği vurgulanmaktadır. Yine literatür çalışmaları ile elde edilen bilgiler doğrultusunda bu emisyonların $\geq \%99$ kısmını etanol, asetaldehit, propanol, aseton gibi alkol grubu birleşiklerin oluşturduğu belirlenmiştir.

Bu bilgiler ve yapılan hesaplamalar doğrultusunda tesiste pik saatlerde $\sim 150 \text{ mg/m}^3$ atık gaz mertebelerinde koku emisyonunun teorik olarak oluştuğu belirlenmiştir.

4.1.2 Analitik analiz sonuçları

4.1.2.1 Proses kaynağından gerçekleşen 1. örneklemenin ölçüm sonuçları

Gıda fermantasyon prosesi kaynağından 100 ml/dk debi ile 10 dakika boyunca örnekleme yapılarak 1 L'lik atık gaz numunesi alınmıştır. Alınan atık gaz numunesi Metot 1'e göre analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Metot 1'de oluşturulan ve 1-5 ng aralığındaki kalibrasyona göre ölçülen UOB içeriğinin (özellikle etanol içeriğinin) oldukça yüksek kütlelerde olduğu ve dolayısıyla da kalibrasyon aralığının çok üstünde kaldığı görülmüştür. Bu nedenle numune hacminin daha uygun bir numune hacminde örnekleme yapılmasına ve kalibrasyon aralığının da değiştirilmesine karar verilmiştir.

4.1.2.2 Proses kaynağından gerçekleşen 2. örneklemenin ölçüm sonuçları

Metot 2 doğrultusunda yapılan çalışmalarda gıda fermantasyon prosesi bacasından 100 ml, 50 ml ve 20 ml hacimli atık gaz numuneleri alınmıştır. Alınan numuneler Metot 2 kalibrasyon eğrisine göre kantitatif olarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bunun yanında kalibrasyonun güvenilirliğinden emin olmak için etanol standardından saf 4000 ng etanol sorbent tüp üzerine enjekte edilerek geçerli kalibrasyonla ölçümü yapılmıştır. Elde edilen ölçüm sonucu bilinen kütle değeri olan 4000 ng ile karşılaştırılmıştır. Yapılan analizlerde belirlilik katsayısında en yüksek değerlere ulaşılması ölçümün hassasiyeti açısından büyük önem taşımaktadır.

Numune hacmi 100 ml’ye çıkartıldığı zaman örneklenen etanol miktarı kalibrasyon için tanımlanan aralığın üstünde kalmıştır. Bunun hata payının artmasına sebep olabileceği tespit edilerek; numune örnekleme işleminin 50 ml’lik hacimlerde yapılmasının uygun olacağı görüşüne varılmıştır.

Çizelge 4.1 : Metot 2 kalibrasyonuna göre numunelerin ölçüm sonuçları.

Tanımlanan UOB	100 ml’lik numune (ng)	50 ml’lik numune (ng)	50 ml’lik numune (ng)	20 ml’lik numune (ng)	Etanol (4000 ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	3065	1746	1535	777	-	0,983
Etanol	8464	4721	4221	1629	3820	0,961
Aseton	722	378	361	166	-	0,999
1-propanol	67	137	36	13	-	0,994

4.1.2.3 Proses kaynağından gerçekleşen 3. örneklemenin ölçüm sonuçları

Numune örnekleme hacmi belirlenen numunelerin analiz hassasiyetini arttırmak üzere uygulanan Metot 3 doğrultusunda gıda fermantasyon prosesi bacasından alınan 50 ml’lik 3 farklı numune Metot 3 ile analiz edilmiş ve numuneler içerisindeki UOB miktarları bu metot için oluşturulan 100-2000 ng aralığındaki kalibrasyon ile hesaplanmıştır.

Analiz sonuçlarında 5000 ng’lık enjeksiyonların belirlilik katsayısını ciddi derecede düşürdüğü ve ölçümlerde hata payını arttırdığı tespit edilerek analiz dışında bırakılmıştır.

Hesaplama sonuçları ve kalibrasyon eğrilerinin R^2 değerleri Çizelge 4.2’de ve Çizelge 4.3’te verilmiştir. Asetaldehit bileşiği için oluşturulmuş iki farklı kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan asetaldehit kütleleri veri seti ile birlikte ayrı ayrı tablolarda gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : 100-2000 ng aralığındaki kalibrasyona göre yapılan kütle hesaplarının sonuçları.

Tanımlanan UOB	50 ml’lik numune 1 (ng)	50 ml’lik numune 2 (ng)	50 ml’lik numune 3 (ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	2414	1240	1641	0,919
Etanol	6310	5193	3247	0,998
Aseton	329	265	175	0,999
1-propanol	16	41	72	0,993

Çizelge 4.3 : Asetaldehit bileşiğinin 2000 ng’lık kalibrasyon değeri ihmal edildiğinde elde edilen ölçüm sonuçları.

Tanımlanan UOB	50 ml’lik numune 1 (ng)	50 ml’lik numune 2 (ng)	50 ml’lik numune 3 (ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	1746	897	1197	0,962
Etanol	6310	5193	3247	0,998
Aseton	329	265	175	0,999
1-propanol	16	41	72	0,993

Numunelerde ölçülen etanol miktarının kalibrasyon sınırlarının üzerinde olması daha düşük hacimle örnekleme işleminin yapılmasını zorunlu kılmış, ancak kalibrasyonda elde edilen belirlilik katsayılarının Metot 2’den daha düşük seviyelerde olması uygulanan bu metodolojinin Metot 2’ye göre dezavantajlı olduğu ve tercih edilmesinin doğru olmayacağı sonucuna sebebiyet vermiştir.

Metot 4 doğrultusunda değiştirilen laboratuvar koşullarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’te ve Çizelge 4.5’te belirtilmiştir. Bu kalibrasyonda elde edilen belirlilik katsayılarının düşüklüğü ve referans etanol standardından hazırlanan 4000 ng’lık etanolün sistemde analiz edilmesi ile ortaya çıkan değerler analiz metodunun hassasiyeti konusunda soru işaretleri oluşturmakta ve analizlerin temsil ediciliği azalmaktadır.

Çizelge 4.4 : Metot 4 kalibrasyon analiz sonuçları (100-5000 ng kalibrasyon aralığı).

Tanımlanan UOB	50 ml'lik numune 1 (ng)	50 ml'lik numune 2 (ng)	Etanol (4000 ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	4387	23	-	0,923
Etanol	5365	5768	4670	0,992
Aseton	43	318	-	0,991
1-propanol	84	84	-	0,998

Çizelge 4.5 : Asetaldehit bileşiğinin 2000 ng'lık kalibrasyon değeri ihmal edildiğinde elde edilen ölçüm sonuçları.

Tanımlanan UOB	50 ml'lik numune 1 (ng)	50 ml'lik numune 2 (ng)	Etanol (4000 ng)	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	1750	9	-	0,964
Etanol	5365	5768	4670	0,992
Aseton	43	318	-	0,991
1-propanol	84	84	-	0,998

Elde edilen veriler ve yapılan analizler sonucunda gıda fermantasyon bacasından yapılan atık gaz numulerinin en uygun ve temsil edici şekilde Metot 2'deki koşullar çerçevesinde sağlandığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda Metot 2 analiz sonuçları irdelenerek kokuya sebep olan toplam emisyonun $\geq$ %99'dan fazlasına sebep olan alkolü bileşikler analiz edilmiştir.

Saha çalışmaları ve analitik ölçümler ile m^3 atıkgaz başına oluşan emisyonlar Çizelge 4.6'da hesaplanmıştır. Kalibrasyon skalası dışında kalan 100 ml'lik numune hesaplamalara dahil edilmemiş olup aritmetik ortalama 50 ve 20 ml'lik örneklerin analiz sonuçları ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.6 : Gıda fermantasyon prosesi atık gaz karakterizasyonu.

Tanımlanan UOB	50 ml'lik numune (ng)	50 ml'lik numune (ng)	20 ml'lik numune (ng)	Aritmetik Ortalama (ng)/50 ml	Belirlilik katsayısı (R^2)
Asetaldehit	1746	1535	777	1742	0,983
Etanol	4721	4221	1629	4338	0,961
Aseton	378	361	166	385	0,999
1-propanol	137	36	13	69	0,994
Toplam	6982	6153	6463	6534	

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, $\sim 6500 \text{ ng}/50 \text{ ml} = 130000 \text{ ng}/\text{L} = 130 \text{ mg}/m^3$ 'lük bir emisyonun atmosfere salındığı tespit edilmiştir. Numune örneklemede oluşabilecek problemler ve sorbent tüplerin örneklemeyi tam kapasiteli

gerçekleştirememesi gibi düzeltme faktörleri dikkate alındığında elde edilen kantitatif ölçüm verileri literatürden elde edilen değerlerle örtüşmektedir. Ancak literatür verileri ile sadece emisyon yükü belirlenebilmekte iken yapılan bu çalışma ile maya fermentasyon prosesinde emisyon kaynağı olan bileşikler kantitatif olarak ortaya konmuştur.

4.1.2.4 Proses kaynağından gerçekleşen 4. örneklemenin ölçüm sonuçları

Elde edilen analiz sonuçları değerlendirildiğinde gıda fermentasyon prosesi bacasından alınan numune hacmi arttırıldığında örneklenen etanol miktarının kalibrasyon için tanımlanan aralığın üzerinde olduğu ve bunun hata payının artmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu nedenle, 17 saatlik atık gaz karakterizasyonu işleminin 20 ml’lik hacimlerde yapılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

Bu bilgiler doğrultusunda proses atık gaz karakterizasyonunu ortaya koymak amacıyla seçilen bir fermentörün çalışmaya başladığı saatten itibaren her saat başında 20 mL’lik atık gaz örneklemeleri yapılmıştır. Çizelge 4.7’de verilen analiz sonuçları, 20 mL’lik örneklemelerde etanol konsantrasyonunun kalibrasyon aralığının üzerinde olduğunu göstermiştir. Bu nedenle numune analiz işlemlerinin 10 mL’lik örneklemeye hacminde yapılmasının daha uygun sonuçlar ortaya koyacağı öngörüsüne varılmıştır.

Çizelge 4.7: Metot 2 kalibrasyonuna göre saatlik atık gaz ölçüm sonuçları (20 mL örneklemeye).

Numune Bilgileri			Etanol	Aseton	Propanol	Asetaldehit
Fermentasyon Saati	Debi (ml/dk)	Numune Hacmi (ml)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)
1	40	20	15.579	654	138	3.377
2	40	20	14.548	713	162	3.604
3	40	20	14.317	21	295	5.114
5	40	20	11.561	730	381	3.486
7	40	20	9.048	595	189	2.741
8	40	20	10.838	707	325	3.461
10	40	20	7.637	529	193	2.414
11	40	20	6.213	454	80	2.062
13	40	20	3.504	326	65	1.350
15	40	20	679	61	12	115
17	40	20	40	15	4	20

Bu çerçevede Metot 2 analiz sonuçları irdelenerek kokuya sebep olan toplam emisyonun $\geq \%99$ 'dan fazlasına sebep olan alkollü bileşiklerin analiz edilmiştir.

4.1.2.5 Proses kaynağından gerçekleşen 5. örnekleme ölçüm sonuçları

Gıda fermantasyon prosesinin 17 saatlik atık gaz emisyonu karakterizasyonu gerçekleştirmek amacıyla her saat başında alınan 20 ml'lik örnekleme sonuçları etanol miktarının kalibrasyon aralığı üzerinde sonuçlar vermesi dolayısıyla ölçümlerin tekrarlanmasına karar verilmiştir.

Tekrarlanan örnekleme işlemi proses kaynağından 10 ml'lik atık gaz örnekleri alınarak gerçekleştirilmiştir. 10 ml'lik örnekleme sonuçları sonucunda gerçekleştirilen analizde elde edilen tüm ölçüm sonuçları kalibrasyon aralığı dahilindedir.

Analiz sonuçları Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.

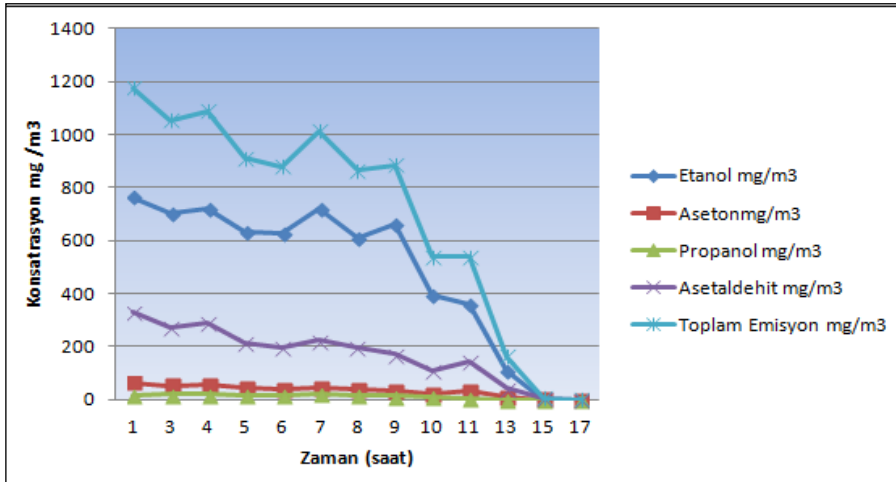
Çizelge 4.8 : Fermantasyon prosesi atık gaz emisyonları.

Numune Bilgileri	Etanol			Aseton			Propanol			Asetaldehit		
	ng/10mL	mg/m ³	ppm	ng/10mL	mg/m ³	ppm	ng/10mL	mg/m ³	ppm	ng/10mL	mg/m ³	ppm
1	7.636,0	763,6	418,6	650,0	65,0	28,3	161,0	16,1	6,8	3310,0	331,0	189,7
3	7.042,0	704,2	386,0	536,0	53,6	23,3	204,0	20,4	8,6	2751,0	275,1	157,7
4	7.200,0	720,0	394,7	577,0	57,7	25,1	211,0	21,1	8,9	2897,0	289,7	166,1
5	6.339,0	633,9	347,5	435,0	43,5	18,9	178,0	17,8	7,5	2152,0	215,2	123,4
6	6.285,0	628,5	344,5	375,0	37,5	16,3	175,0	17,5	7,4	1967,0	196,7	112,8
7	7.201,0	720,1	394,8	474,0	47,4	20,6	217,0	21,7	9,1	2237,0	223,7	128,2
8	6.122,0	612,2	335,6	393,0	39,3	17,1	167,0	16,7	7,0	1973,0	197,3	113,1
9	6.629,0	662,9	363,4	343,0	34,3	14,9	151,0	15,1	6,3	1723,0	172,3	98,8
10	3.958,0	395,8	217,0	226,0	22,6	9,8	113,0	11,3	4,7	1095,0	109,5	62,8
11	3.588,0	358,8	196,7	313,0	31,3	13,6	56,0	5,6	2,4	1446,0	144,6	82,9
13	1.088,0	108,8	59,6	99,0	9,9	4,3	5,0	0,5	0,2	429,0	42,9	24,6
15	7,0	0,7	0,4	18,0	1,8	0,8	0,0	0,0	0,0	48,0	4,8	2,8
17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

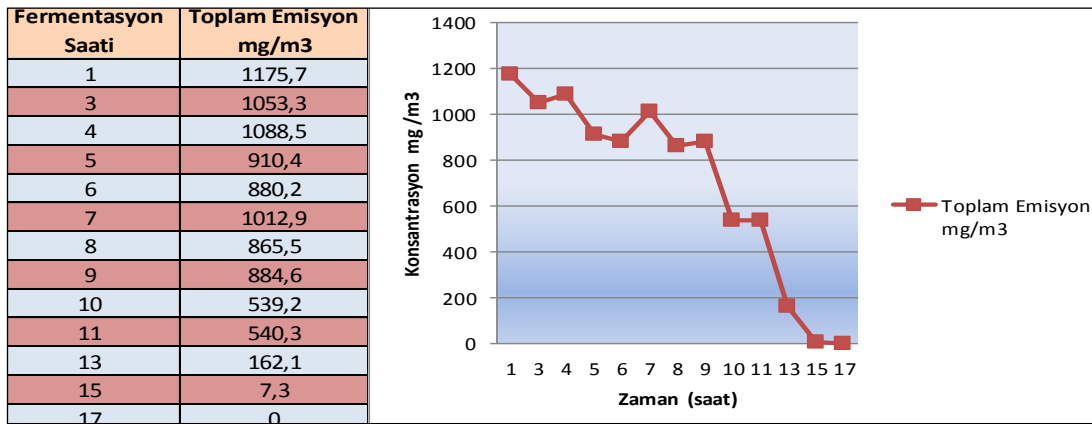
Bunun yanında fermantasyon prosesi toplam emisyon miktarı Çizelge 4.9'da, emisyon konsantrasyonu Şekil 4.1'de, toplam emisyon-zaman ilişkisi Şekil 4.2'de, etanol emisyonu-zaman ilişkisi Şekil 4.3'te, aseton emisyonu-zaman ilişkisi Şekil 4.4'te, propanol emisyonu-zaman ilişkisi Şekil 4.5'te ve asetaldehit emisyonu-zaman ilişkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 : Fermantasyon prosesi toplam emisyon miktarı (saatlik).

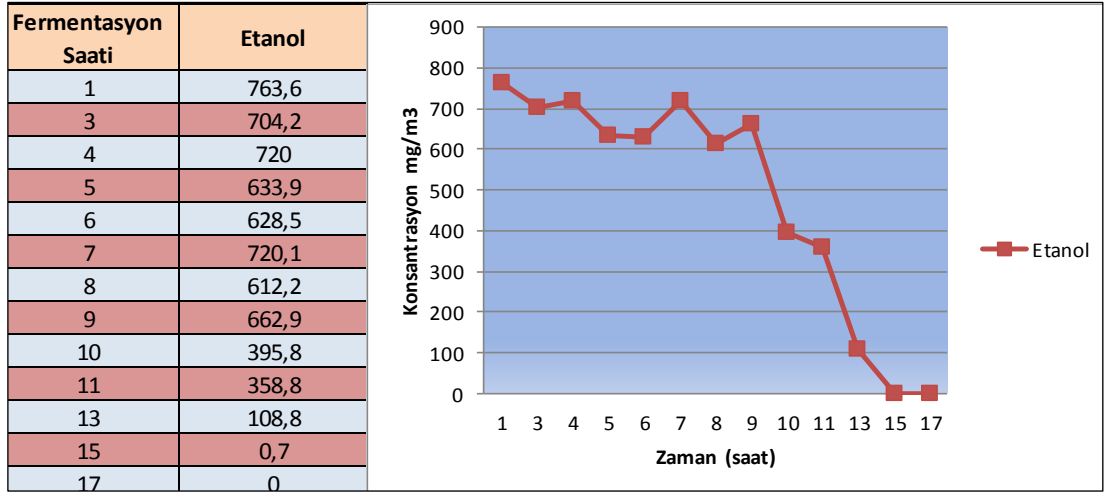
Fermantasyon Saati	Ethanol (mg/m ³)	Aseton (mg/m ³)	Propanol (mg/m ³)	Asetaldehit (mg/m ³)	Toplam Emisyon (mg/m ³)
1	763,6	65,0	16,1	331,0	1175,7
3	704,2	53,6	20,4	275,1	1053,3
4	720,0	57,7	21,1	289,7	1088,5
5	633,9	43,5	17,8	215,2	910,4
6	628,5	37,5	17,5	196,7	880,2
7	720,1	47,4	21,7	223,7	1012,9
8	612,2	39,3	16,7	197,3	865,5
9	662,9	34,3	15,1	172,3	884,6
10	395,8	22,6	11,3	109,5	539,2
11	358,8	31,3	5,6	144,6	540,3
13	108,8	9,9	0,5	42,9	162,1
15	0,7	1,8	0,0	4,8	7,3
17	0	0	0	0	0,0



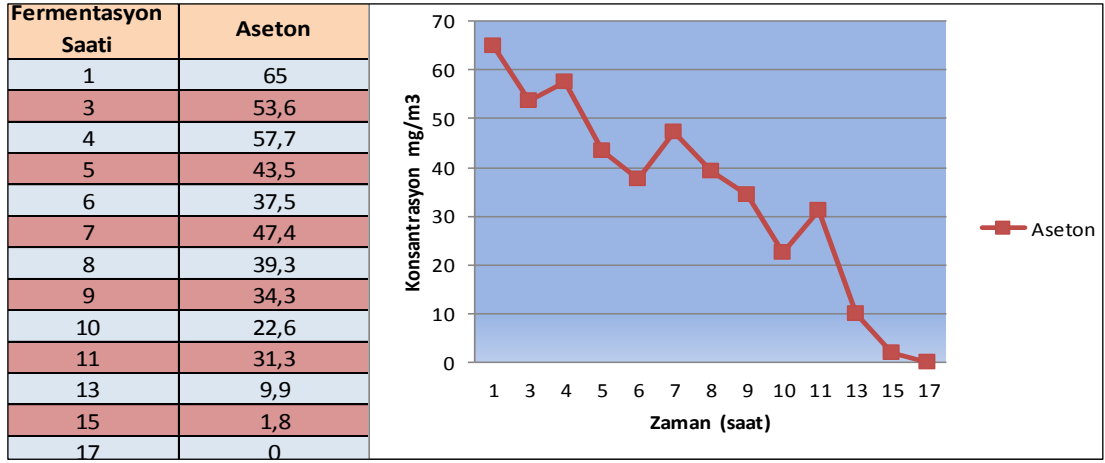
Şekil 4.1 : Fermantasyon prosesi emisyon konsantrasyonu.



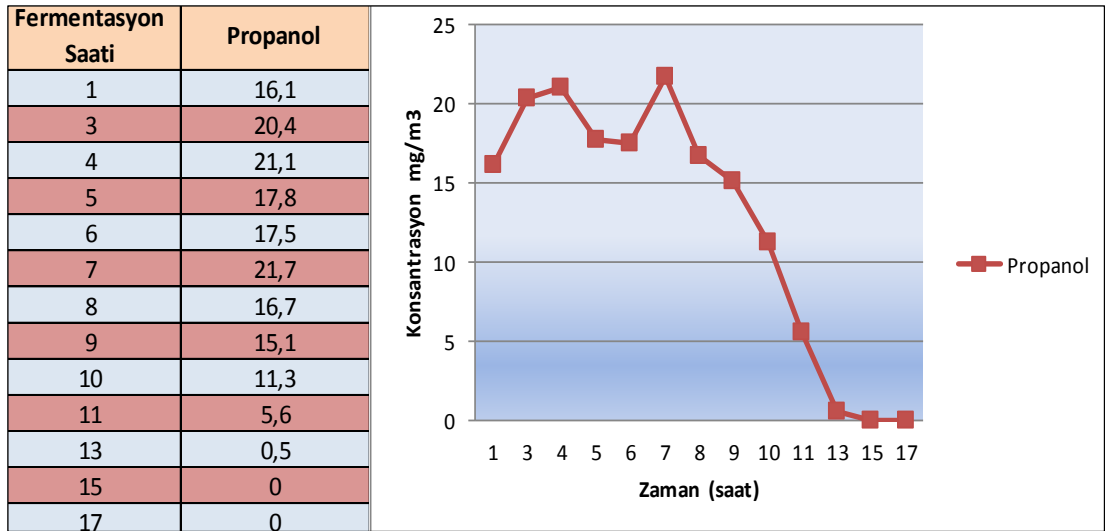
Şekil 4.2 : Fermantasyon prosesi toplam emisyon-zaman ilişkisi.



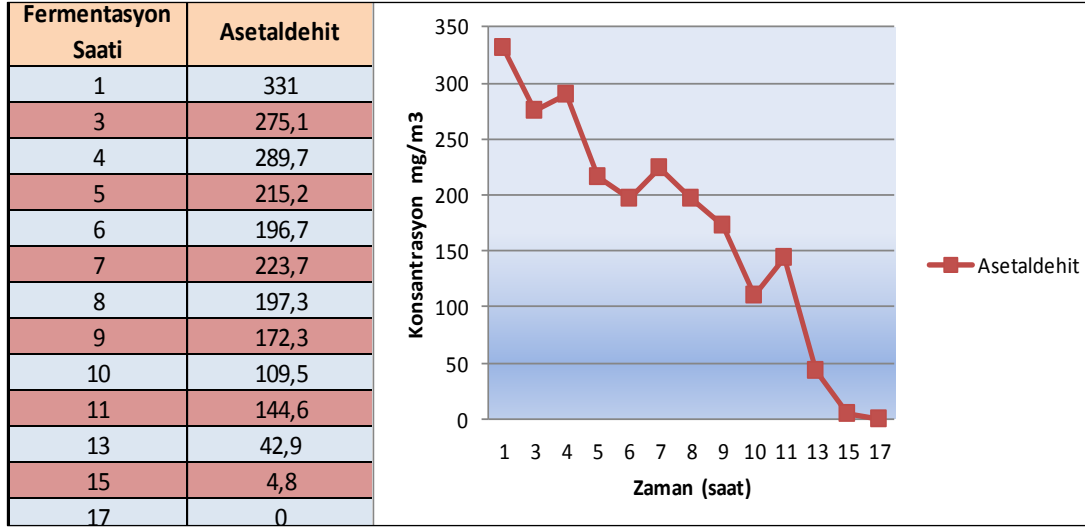
Şekil 4.3 : Fermentasyon prosesi etanol emisyonu-zaman ilişkisi.



Şekil 4.4 : Fermentasyon prosesi aseton emisyonu-zaman ilişkisi.



Şekil 4.5 : Fermentasyon prosesi propanol emisyonu-zaman ilişkisi.



Şekil 4.6 : Fermentasyon prosesi asetaldehit emisyonu-zaman ilişkisi.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alkol grubu UOB'ler için fermentasyon prosesinin başlangıç saatlerinde 1000 mg/m^3 – 1200 mg/m^3 mertebeleri arasında değişen emisyon konsantrasyonları olduğu ölçülmüştür. Fermentasyon prosesinin 10. saatinden sonra emisyonlarda ciddi derecede bir düşüş gözlemlenmektedir. Prosesin 13. saatinden sonra çevrimin bittiği ve 17. saate kadar emisyon değerlerinin çok düşük mertebelerde seyrettiği görülmektedir.

Fermentasyon prosesi atık gaz karakteristiği incelendiği zaman ise alkol grubu emisyonlarının %70-%75 gibi oranını etanol emisyonu, %25-%30 gibi oranının asetaldehit emisyonu ve $\leq$ %5 kadarını ise aseton ve propanol gibi diğer UOB'ler oluşturmaktadır. Ayrıca proseste eser miktarda bütanol emisyonu tespit edilmiş olup değerler kantitatif değerlerin altında olduğu için dikkate alınmamıştır. Analizler sonucunda elde edilen değerler literatür değerleri ile karşılaştırıldığı zaman ölçüm sonuçlarının literatürdeki değerlerin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Literatür verileri ile sadece emisyon yükü belirlenebilmekte iken yapılan bu çalışma ile maya fermentasyon prosesinde emisyon kaynağı olan bileşikler kantitatif olarak ortaya konmuş olup saatlik ölçümler ile atık gaz karakterizasyonu temsil edici şekilde belirlenmiştir.

4.1.3 Olfaktometrik analiz sonuçları

4.1.3.1 Olfaktometrik analiz sonuçları 1

Belirlenen atık gaz emisyonları ile koku eşik seviye konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak subjektif algının tespiti için ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar'larında TS-EN 13725:2004 Hava Kalitesi – Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişimin Tayin metodu ile gerçekleştirilen sonuçlar çerçevesinde tesiste oluşan koku emisyonu Çizelge 4.10'da verilmiştir. Detaylı raporlandırmaya ait bilgiler EK' 1 de sunulmaktadır.

Çizelge 4.10 : Koku konsantrasyon değerleri.

Sıra No	Ölçüm Noktası	Koku Konsantrasyonu 1.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 2.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 3.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu Geometrik Ortalama (KB/m ³)
1	Fer 15 Bacası (1.Durum)	9742	14596	8192	10522

Elde edilen veriler ile literatürde daha önce karakterize edilmiş koku eşik seviyeleri eşleştirilerek TD/GC/MS sisteminde kantitatif olarak elde edilen konsantrasyonlar hacimsel birim ifadesi olan ppm cinsinde, atık gaz sıcaklığı (36°C) ve atmosferik basınç (~1atm) koşulları da dahil edilerek hesaplanmış ve literatür bazlı koku eşik seviyeleri tespiti yapılarak Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 : Gıda fermantasyon prosesi için analitik ölçüm ve olfaktometri ilişkisi.

UOB	Koku Eşik Seviyesi (ppm)	Analitik Ölçüm Konsantrasyonu (ppm)	Koku Konsantrasyonu (KB/m ³)
Asetaldehit	0,018-0,18	20,2	112-1122
Etanol	0,013-0,13	48	369-3690

Bu bilgiler doğrultusunda kokunun subjektif algısının ölçüm sonuçlarında farklılıklara sebebiyet verdiği, olfaktometrik olarak yapılan ölçümlerin madde bazlı olmayıp sadece atık gaz içerisinde koku hissiyatının yapıldığı nokta olarak tespit edilmesinin atık gaz içerisinde kokuya sebep olan emisyonların sinerjik etkisinin yada inhibe edici etkisinin ayırt edilemeyeceği sonucuna varılmasını sağlamıştır. Proseste ortaya çıkan emisyon ile koku konsantrasyonu arasında bir bağ olduğu kesin olmakta beraber bu bağlantının doğrusal olup olmadığına dair analizlerin uzun vade içerisinde tekrarlanmasının gerekliliği ortaya konmuştur.

4.1.3.2 Olfaktometrik analiz sonuçları 2

Belirlenen atık gaz emisyonları ile koku eşik seviye konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak subjektif algının tespiti için ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar'larında TS-EN 13725:2004 Hava Kalitesi–Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişimin Tayin metodu ile ölçümler analitik örnekleme ile paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Olfaktometrik ölçümler en kötü şartları temsil etmesi adına en çok koku emisyonunun beklendiği proses saatlerinden örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çerçevede koku emisyon potansiyeli yüksek olan 3. ve 5. saatler örnekleme için seçilmiş olup sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir. Detaylı raporlandırmaya ait bilgiler EK 2’ de sunulmaktadır.

Çizelge 4.12 : Koku konsantrasyon değerleri.

Sıra No	Ölçüm Noktası	Koku Konsantrasyonu 1.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 2.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 3.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu Geometrik Ortalama (KB/m ³)
1	Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 11:00	36781	21870	27554	28090
2	Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 13:00	36781	41285	41285	39725

Elde edilen veriler ile literatürde daha önce karakterize edilmiş koku eşik seviyeleri eşleştirilerek TD/GC/MS sisteminde kantitatif olarak elde edilen konsantrasyonlar hacimsel birim ifadesi olan ppm cinsinde, atık gaz sıcaklığı (36°C) ve atmosferik basınç (~1atm) koşulları da dahil edilerek hesaplanmış ve literatür bazlı koku eşik seviyeleri tespiti yapılmış olup Çizelge 4.13’te ve Çizelge 4.14’te sunulmuştur.

Çizelge 4.13 : Koku konsantrasyonu karşılaştırılması 3.saat (Literatür/Analitik ölçüm).

Madde	Koku Eşik Seviyesi (ppm)	Analitik Ölçüm Konsantrasyonu (ppm)	Koku Konsantrasyonu (KB/m ³)
Asetaldehit	0,018-0,18	158	878-8778
Etanol	0,013-0,13	386	2969-29692

Çizelge 4.14 : Koku konsantrasyonu karşılaştırılması 5.saat (Literatür/Analitik ölçüm).

Madde	Koku Eşik Seviyesi (ppm)	Analitik Ölçüm Konsantrasyonu (ppm)	Koku Konsantrasyonu (KB/m³)
Asetaldehit	0,018-0,18	123	683-6833
Etanol	0,013-0,13	348	2677-26770

Bu bilgiler doğrultusunda tahmin edildiği gibi kokunun bileşiminde yer alan maddelerin tekil ve birlikte oluşturacakları subjektif algının analitik yöntemle yapılan ölçüm sonuçlarından farklılıklara sebebiyet verdiği anlaşılmaktadır. Olfaktometrik olarak yapılan ölçümlerin madde bazlı olmayıp sadece atık gaz içerisinde koku bileşenlerinin kümülatif etkisinin insan burnunda oluşturduğu hissi esas alması bu farklılığın kaynağını oluşturmaktadır. Bu farklılıklara rağmen elde edilen analitik ölçüm sonuçlarının literatür verileri çerçevesinde değerlendirmesi ile elde edilen değerlerin üst limitleri 3. saatte yapılan olfaktometrik ölçüm sonuçlarına yaklaştığı özellikle etanol bileşiği baz alınarak belirlenmiştir. Bu saatte analitik ölçüm sonuçlarına göre etanol koku konsantrasyonu 2969-29692 KB/m³ arasında olması beklenirken olfaktometrik ölçüm ile bu değer 28090 KB/m³ olarak belirlenmiştir. Bu değerler analitik ölçümler ile subjektif ölçümler arasında yakın bir bağlantı olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak 5. saatte elde edilen sonuçlarda bu değerler arasında farklılaşma gözlemlenmektedir. Bu fark özellikle olfaktometrik ölçümün subjektif algıya bağlı olması nedeniyle kişiye bağlı olarak değişebilme özelliğine ve de kokunun bileşiminde bulunan diğer maddelerin etkisinden kaynaklandığı söylenebilmektedir.

Proseste ortaya çıkan emisyonlar ile koku konsantrasyonu arasındaki ilişkinin tipinin ve bu bağlantının doğrusal veya üstel olduğunun belirlenebilmesi, üretim prosesi üzerinde benzer ölçümlerin tekrarlanması ile daha net olarak açıklığa kavuşturulacaktır.

4.2 Organik Kimya Sektörü Analiz Sonuçları

Seçilen organik kimya sektöründe yapılan analitik ve olfaktometrik ölçümler, tesis proses bilgileri ile birleştirilerek kokuya sebep olan emisyonların nicel ve nitel özellikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında ölçümler sonucunda elde edilen veriler

literatür verileri ile kıyaslanarak proses emisyonları ve literatür verileri arasındaki bağ irdelenmiştir.

Organik kimya sektörünü temsilen seçilen bu üretim prosesinin en büyük emisyon kaynağı kayıp kaçak noktaları ve dehidratör kolonundan çıkan ve sıyrıcıdan geçirilen atık gaz hattıdır. Saatlik 1000 m³ gaz debisine sahip olan bu hattan insineratöre girişi öncesinde numune alma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Analitik analiz sonuçları

4.2.1.1 Proses kaynağından gerçekleşen 1. örnekleme ölçüm sonuçları

Analizler sırasında hem orijinal hem de kendi üretimimiz olan yerli sorbent tüpler üzerinde örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar birbiri ile yüksek miktarda uyusmaktadır. Bu yüksek tutarlılığın neticesinde daha çok tüple örnekleme yapabilmek ve maaliyeti düşürmek adına kendi üretimimiz olan sorbent tüpümüz ile örnekleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Tesiste insineratör girişinde oluşan emisyonların tespitine yönelik ilk çalışmalar 500 ml ve 1000 ml örnek hacimleri ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 3 farklı tüp üzerinde gerçekleştirilmiş olup ortalama sonuçlar Çizelge 4.15'te sunulmaktadır. Elde edilen ilk analiz sonuçlarına göre tesisten kaynaklanan en büyük koku emisyonunun trimetilamin uçucu organik bileşiğinden kaynaklı olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak analitik ölçümü gerçekleştirilen trimetilaminin yapılan örnekleme hacminde ortaya çıkan miktarının kalibrasyon değerlerinin çok üstünde çıkması ölçümlerin daha küçük hacimlerde yapılmasını gerekli kılmıştır.

Tesiste beklenen bir diğer emisyon olan monometilaminin çok az miktarda ve siparişe göre üretilmesi sebebiyle analitik ölçümde rastlanmamıştır. Ölçümü gerçekleştirdiğimiz gün tesiste monometilamin üretiminin olmadığı tesis yetkililerinden alınan bilgiler doğrultusunda teyit edilmiştir.

Ayrıca tesiste üretimi olan dimetilamin emisyonuna da analitik ölçümlerde rastlanmamıştır. Beklenen ana UOB'lerin yanında analizler sonucunda dimetilsiloksan, dimetilasetamid gibi UOB'lere de eser miktarlarda rastlanmıştır.

Çizelge 4.15 : 06.02.15 tarihinde gerçekleştirilen TMA ölçümleri.

Numune Yeri	Numune Hacmi (ml)	TMA (ng)	TMA (mg/m ³)	TMA (ppm)
İncineratör girişi	500	20340	40,68	18,24
İncineratör girişi	1000	30492	30,49	13,67

4.2.1.2 Proses kaynağından gerçekleşen 2. örnekleme ölçüm sonuçları

Tesisten alınan ilk numunelerin kalibrasyon limit değerlerinin üzerinde çıkması sebebi ile ikinci numune alma işlemleri 10, 20, 50 ve 250 ml’lik hacimler için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16’da gösterilmiş olan tesiste gerçekleştirilen örnekleme sonrasında yapılan analizlerin sonuçlarına bakıldığında baskın emisyon kaynağının yine ilk ölçümde olduğu gibi trimetilaminden kaynaklandığı ortaya çıkmıştır. Yine ilk analizlerde olduğu gibi dimetilsiloksan, dimetilasetaid, aziridin gibi UOB’ler analizler sonucunda eser miktarda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.16 : 12.02.15 tarihindeki ölçüm sonuçları.

50 ml numune (50 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m³)	TMA (ppm)
1	2146	2203	44,06	19,75
2	2196			
3	2267			
10 ml numune (10 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m³)	TMA (ppm)
4	805	665,3	66,5	29,83
5	543			
6	648			
20 ml numune (20 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m³)	TMA (ppm)
7	370	402,3	20,1	9,02
8	320			
9	517			
250 ml numune (50 ml/dk, 5 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m³)	TMA (ppm)
10	4268	4268	17,07	7,65
11	267	327,5	1,31	0,58
12	388			

Tesiste 12 atık gaz örnekleme gerçekleştirilmiştir. 7 numaralı sorbent tüp orijinal sorbent tüptür, diğer örnekleme kendi üretimimiz olan sorbent tüp ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bilgiler doğrultusunda 50 ml'lik numune hacminin en uygun örnekleme hacmi olduğu belirlenmiştir. Tesisten alınan örnekler değerlendirildiğinde baskın emisyon kaynağının TMA olduğu görülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda tesisten kaynaklı TMA emisyonunun 44 mg/m³ olduğu görülmüştür. 1000 m³/saat kapasiteli bu hattan saatte 44 g TMA emisyonunun bir günde ise 1056 gr TMA emisyonunun ortaya çıktığı belirlenmiştir.

4.2.1.3 Proses kaynağından gerçekleşen 3. örnekleme ölçüm sonuçları

Tesiste gerçekleştirilen ikinci örneklemede 50 ml'lik numune hacminin en uygun örnekleme hacmi olduğu belirlendikten sonra, tesisten 20, 50 ve 100 ml'lik hacimlerde bir atık gaz örnekleme çalışması daha yapılmasına karar verilmiştir.

Tesiste 6 atık gaz örnekleme gerçekleştirilmiştir. 4 numaralı sorbent tüp orijinal sorbent tüptür, diğer örnekleme kendi üretimimiz olan sorbent tüp ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.17'de gösterilen, tesiste gerçekleştirilen örnekleme sonrasında yapılan analizlerin sonuçlarına bakıldığında yine baskın emisyon kaynağının yine diğer ölçümlerde olduğu gibi TMA kaynaklı olduğu ortaya çıkmıştır. Yine diğer analizlerde olduğu gibi dimetilsiloksan, dimetilasetamid, aziridin gibi UOB'ler analizler sonucunda eser miktarda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.17 : 17.02.15 tarihindeki ölçüm sonuçları.

50 ml numune (50 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m ³)	TMA (ppm)
10	2344,38	2424,8	48,49	21,73
9	2505,29			
20 ml numune (20 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m ³)	TMA (ppm)
1	1494,11	1533,7	76,68	34,37
4	1573,47			

Çizelge 4.17 (devamı) : 17.02.15 tarihindeki ölçüm sonuçları.

100 ml numune (100 ml/dk, 1 dk)				
Tüp No	TMA (ng)	TMA (ng ort.)	TMA (mg/m ³)	TMA (ppm)
6	3778,19	3790,5	37,9	16,99
8	3802,87			

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde en tutarlı sonuçlar yine 50 ml’lik örnekleme analiz sonuçlarında gözlemlenmiştir. 3. örnekleme sonunda tesisten alınan örneklerin analiz sonuçları değerlendirildiğinde TMA kaynaklı 48 mg/m³’lük bir emisyonun olduğu belirlenmiştir. Bu emisyon değeri tesiste gerçekleştirilen 2. örnekleme sonucunda elde edilen 44 mg/m³ TMA emisyonu ile oldukça yakındır. Ölçüm sonuçları arasındaki ufak farklılığın ise ölçüm sırasında yaşanan hatalardan olduğu düşünülmektedir. 1000 m³/saat kapasiteli bu hattan saatte 48 g TMA emisyonunun bir günde ise 1152 gr TMA emisyonunun ortaya çıktığı belirlenmiştir.

4.2.2 Olfaktometrik analiz sonuçları

Bir diğer analiz metodu olan olfaktometrik ölçüm ise ARTEK Çevre Analiz Laboratuvar’larından alınan hizmet ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde 19863 KB/m³ gibi yüksek bir kokulu gaz emisyonunun olduğu ortaya çıkmıştır. Olfaktometrik analiz sonuçları Ek 3’te sunulmuştur. Analitik ölçümler ile koku emisyonları birbirleri ile ilişkilendirildiği zaman literatür bilgileri vasıtası ile analitik ölçüm sonucunda Çizelge 4.8’deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.18 : Organik kimya endüstrisi için analitik ölçüm ve olfaktometri ilişkisi.

Madde	Koku Eşik Seviye (ppm)	Analitik Ölçüm Konsantrasyonu (ppm)	Koku Konsantrasyonu (KB/m³)
Trimetilamin	0,001-0,0005	19,75	8700-17400

Bu değerler sonuçların literatür değerleri ile oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Ancak olfaktometrik ölçümün insan algısına bağlı olması koku konsantrasyonunun değişkenliğini ortaya koymaktadır. Olfaktometrik olarak yapılan ölçümlerin madde bazlı olmayıp sadece atık gaz içerisinde koku bileşenlerinin kümülatif etkisinin insan burnunda oluşturduğu hissi esas alması bu farklılığın kaynağını oluşturmaktadır. Bu farklılıklara rağmen elde edilen analitik ölçüm

sonuçlarının literatür verileri çerçevesinde değerlendirmesi ile elde edilen değerlerin üst limitlere oldukça yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tez çalışması kapsamında, gıda fermantasyon prosesinden ve organik kimya sektöründen kaynaklanan koku emisyonlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Seçilen gıda fermantasyon prosesinde ve organik kimya tesisinde hem analitik hem de olfaktometrik atık gaz emisyon ölçümü yapılarak analiz sonuçları birbirleriyle ilişkilendirilmiştir.

Gerek analizler öncesinde yapılan literatür çalışmaları, gerekse tesis ziyaretleri ve fabrika yetkilileri ile görüşmeler sonucunda fermantasyon prosesinden kaynaklı koku emisyonunu alkol grubu UOB'lerinin oluşturduğu görüşüne varılmıştır. Yapılan analitik ölçümler ve analizler sonucunda ise alkol grubu emisyonlarının %70-%75 kadarını etanolün, %25-%30 gibi oranının asetaldehitin ve $\leq$ %5 kadarını ise aseton ve propanol gibi diğer UOB'lerin oluşturduğu doğrulanmıştır.

Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklı emisyonlarının karakterizasyonu kapsamında, analitik ölçümlerde GC'de 4 farklı ölçüm metodu geliştirilmiş olup alınan numuneler en uygun metoda göre analiz edilmiştir. Farklı zamanlarda ve farklı hacimlerde (1000, 100, 50 ve 20 ml) numune alınarak, en uygun örnekleme hacminin 50 ml olduğuna karar verilmiştir. Yapılan değerlendirme sonucunda 130 mg/m^3 'lük bir emisyonun atmosfere salındığı tespit edilmiştir. Fakat bu emisyon miktarı 17 saatlik fermantörün herhangi bir saatine aittir. Bu nedenle 17 saat çalışan bir fermantörün tam emisyon çevrimini karakterize etmek amacıyla, seçilen bir fermantörün çalışmaya başladığı saatten itibaren 17 saat boyunca her saat başında ölçümler yapılmasına karar verilmiştir.

17 saatlik karakterizasyon için gerçekleştirilen ilk ölçümler sırasında alınan 20 ml'lik atık gaz numunelerinin analizi sonucunda ölçülen etanol miktarı, oluşturulan kalibrasyon aralığının üzerindedir. Bu nedenle 17 saatlik karakterizasyon için gerçekleştirilecek olan ikinci örnekleme 10 ml'lik hacimlerde yapılması uygun görülmüştür. Örnekleme sonucunda yapılan analizde tüm sonuçlar kalibrasyon aralığında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alkol grubu UOB'ler için fermantasyon prosesinin başlangıç saatlerinde 1000 mg/m^3 – 1200 mg/m^3

mertebeleri arasında değişen emisyon konsantrasyonları olduğu ölçölmüştür. Fermantasyon prosesinin 10. saatinden sonra emisyonlarda ciddi derecede bir düşüş gözlemlenmektedir. Prosesin 13. saatinden sonra çevrimin bittiği ve 17. saate kadar emisyon değerlerinin çok düşük mertebelerde seyrettiği görölmektedir. Analitik ölçüm sonuçları ile literatüre dayalı olarak yapılan emisyon hesapları karşılaştırıldığında, analitik ölçüm sonuçlarının literatüre dayalı hesaplama göre yaklaşık 7-8 kat fazla olduğu görölmektedir.

Analizler sonucunda elde edilen analitik ölçüm sonuçları, olfaktometrik ölçüm sonuçları ile karşılaştırıldığında aralarında bir bağ olduğu açıktır. Bazı örnekleme saatlerinde sonuçlar arasında uyuma gözlemlenirken, bazılarında farklılıklar oluşmaktadır. Analitik ölçüm sonuçları ile olfaktometrik ölçüm sonuçları arasındaki bu farklılığın kaynağı, olfaktometrik koku ölçümü yönteminin esasının atık gaz içerisinde koku bileşenlerinin kümülatif etkisinin insan burnunda oluşturduğu hissi esas almasına dayanmaktadır. Proseste ortaya çıkan emisyonlar ile koku konsantrasyonu arasındaki ilişkinin tipinin ve bu aradaki bağlantının doğrusal veya üstel olduğunun belirlenebilmesi için yapılacak olan ileriki çalışmalar kapsamında üretim prosesi üzerinde olfaktometrik ölçümler tekrarlanmalıdır.

Organik kimya sektörünü temsilen seçilen üretim prosesinin en büyük emisyon kaynağı kayıp kaçak noktaları ve dehidratör kolonundan çıkan ve sıyrıcıdan geçirilen atık gaz hattıdır. Periyodik kontroller sonucunda kaçaklar tespit edilip kapatıldığından, örnekleme işlemleri saatlik 1000 m³ gaz debisine sahip olan atık gaz hattından insineratöre giriş öncesinde gerçekleştirilmiştir.

Seçilen organik kimya tesisindeki saha ziyaretleri ve yetkililer ile toplantı sonucunda, tesisten kaynaklı koku emisyonunu metilamin grubu UOB'lerin oluşturduğu belirlenmiştir. Metilamin grubu örnekleme için sorbent malzemeler araştırılmıştır. Bu aşamada atık gaz örnekleme için kullanılan sorbent tüplerinin maliyeti nedeniyle, amin grubu örneklemesinde yerli sorbent tüpü üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece maliyet yaklaşık 10 kat azalmış olup, dış ülkelere olan bağımlılık da ortadan kalkmıştır. Bu da çalışmanın önemini arttırmaktadır.

Trimetilamin, dimetilamin, trietilamin ve dimetil sülfoksit için kendi yerli üretim olan sorbent tüple ve orijinal sorbent tüp ile kalibrasyonlar hazırlanmış olup laboratuvarındaki enjeksiyon denemeleri sonucunda eşit yüklemelerde yaklaşık olarak

eşit sonuçlar elde edilmiştir. Bu yüksek tutarlılığın sonucunda daha çok tüple örnekleme yapabilmek ve maaliyeti düşürmek adına kendi üretimimiz olan sorbent tüp ile örnekleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Organik kimya tesisinde ilk örneklemeler 500 ve 1000 ml'lik hacimlerde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen sonuçlarda tesisten kaynaklı trimetilaminin diğer amin grubu UOB'lere göre çok daha baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca 500 ve 1000 ml'lik hacimlerde elde edilen sonuçlar kalibrasyon değerlerinin çok üstünde çıkmıştır. Bu nedenle örneklemenin daha küçük hacimlerde yapılmasına karar verilmiştir. Tesisteki ikinci örnekleme işlemi 250, 50, 20 ve 10 ml'lik hacimlerde gerçekleştirilmiştir. 50 ml'lik hacimlerdeki örneklerin analiz sonuçları kalibrasyon aralığında olmakla beraber en uygun ölçüm sonuçlar olarak kabul edilmiştir. Tesisten alınan örnekler değerlendirildiğinde TMA kaynaklı 44 mg/m³'lük bir emisyonun olduğu belirlenmiştir. 1000 m³/saat kapasiteli bu hattan saatte 44 g TMA emisyonunun bir günde ise 1056 gr TMA emisyonunun ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Elde edilen ölçüm sonuçlarını doğrulamak adına örnekleme işlemi tesiste farklı bir günde bir kez daha tekrarlanmıştır. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde TMA kaynaklı 48 mg/m³'lük bir emisyonun olduğu belirlenmiştir. Bu emisyon değeri bir önceki örnekleme sonucunda elde edilen 44 mg/m³ TMA emisyonu ile oldukça yakındır. Ölçüm sonuçları arasındaki ufak farklılığın ise ölçüm sırasında yaşanan hatalardan olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen analitik ölçüm sonuçları olfaktometrik ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırıldığında sonuçların örtüştüğü görülmektedir.

Ülkemizde özellikle son yıllarda koku parametresi ile ilgili farkındalık artmaktadır. 19.07.2013 tarih ve 28712 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren "Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik" koku şikâyetine neden olan faaliyetlerden ileri gelen koku sorunlarının belirlenmesini, çözümü ile ilgili işlemleri ve yaptırımları kapsar. Bu yönetmelik doğrultusunda koku probleminin olduğu bölgelerde olfaktometrik ölçümler yapılarak koku probleminin çözümü sağlanmaktadır. Bir tesisin tam kapasite ile çalıştığı koşullarda, koku emisyonuna neden olan kaynaktan farklı gün ve saatlerde alınan ve tesisin koku emisyonunu temsil eden en az üç kokulu gaz örneğinin olfaktometrik olarak

ölçülmüş koku konsantrasyonlarının geometrik ortalaması 10.000 KB/m³'den büyük ise, bu durumda yetkili merci tesiste, kaynakta koku önleme tekniklerinin ve yöntemlerinin kullanılmasına karar verir.

Gıda fermantasyon prosesinden ve organik kimya sektöründen kaynaklanan yüksek koku emisyonlarının giderimi için biyolojik koku giderim yöntemlerinden olan biyoyıkayıcı, biyofiltre ve biyodamlatmalı filtreler kullanılabilir. Bu sistemler kokuya sebep olan kirleticilerin etkili bir biçimde parçalanmasını sağlarlar. Ayrıca denge koşullarına ulaşıldıktan sonra istikrarlı bir işleyiş göstermeleri nedeniyle güvenlidirler.

Bu tez çalışmasının devamı niteliğinde ve aynı zamanda 112Y273 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında, gıda fermantasyon prosesi ve organik kimya sektöründen kaynaklı emisyonların biyolojik arıtma sistemleri ile gideriminin araştırılması için laboratuvar ölçekli biyoyıkayıcı ve biyofiltre sistemleri kurulacaktır. Sistemlere yapılacak başlangıç atık gaz akımı yüklemesi fermantasyon prosesinden çıkan en büyük koku kaynağı olan etanol içerecek olup, işletim boyunca diğer kokuya sebep olan UOB'ler de atık gaz akımına eklenecektir. İşletim boyunca atık gaz akımı yüklemeleri farklı konsantrasyonlarda ve farklı bekletme sürelerinde yapılacak olup böylece optimum işletim koşulları ve giderim verimi de belirlenecektir.

Biyolojik sistemlerde sıcaklık, pH, ORP gibi parametreler online olarak izlenecek ve sistem sürekli takip edilecektir. Ayrıca sistemler üzerinde tespit edilecek numune alma noktalarından alınan gaz örnekleri ile sistemin atık gaz arıtma verimi İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvar'larında bulunan TD/GC/MS ile analitik olarak ölçülecektir. Bunun yanında konvansiyonel işletim parametreleri olan KOİ, BOİ, AKM gibi parametreler kontrol edilerek sistemin en iyi şekilde işletilmesine yönelik çalışmalar yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Akmırza, İ.** (2012). Gıda Endüstrisi Kaynaklı Koku Emisyonlarının Kontrol Stratejilerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Alp, K.** (2012). Atıksu Arıtma Tesislerinde Koku Kontrolü. Atıksu Arıtma Tesisleri Tasarım Rehberi. sf: 271-299, İstanbul.
- Alp, K., Ateş Genceli, E. ve Orhon, D.** (2002). İSKİ Tarafından İşletilen Biyolojik, İleri Biyolojik ya da Ön Arıtma Tesislerinde Koku Kontrolü Uygulamalarına Dönük Araştırmaların Yapılması Projesi- I. Ara rapor, İTÜ Geliştirme Vakfı, Temmuz 2002.
- Atasoy, E.** (2001). Eskişehir’de Uçucu Organik Bileşiklerin (VOC) Emisyon Potansiyelinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Atımtay, A. ve M. Güvener.** (2004). Koku Ölçüm Yöntemleri, Ankara, LIFE Projesi- Eğitim semineri, ODTÜ.
- Avrupa Komisyonu.** (2006). Integrated Pollution Prevention and Control.
- Ayvaz, T. K.** (2006) Atmosferik Partiküllerde İyon analizi ve İstatistiksel Değerlendirme. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baker, R. W.** (2004). Membrane Technology and Applications.
- Barona A, E. A., Arias R, Cano I, Gonzalez R.** (2004). Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. Biochemical Engineering Journal(22(1)), sf : 25-31.
- Bayır, S.** (2013). Dış Ortam Havasındaki Uçucu Organik Bileşiklerin Uzun Süreli Pasif Örneklem Yöntemi ile İzlenebilirliğinin Değerlendirilmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bowker, R.** (2000). Biological odor control by diffusion into activated sludge basin. Water Science Technology (41), sf: 127-132.
- BS EN ISO.** (2007). BS EN ISO 16000-5 Indoor Air Part 5: Sampling Strategy for Volatile Organic Compounds (VOCs), UK.
- Burgess, J. E., S. A. Parsons and R. M. Stuetz.** (2001). Developments in odour control and waste gas treatment. Biotechnology Advances, sf: 35-63.
- Butekom.** (2014). Tekstil Terbiye Sektöründe Temiz Üretim İçin Örnek Modellerin Oluşturulması Projesi, Teknolojik Değerlendirme Raporu. Uludağ Tekstil İhraçatçıları Birliği.

- Cheng, W. H., S. K. Hsu ve M. S. Chou.** (2008). Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control. *Journal of Environmental Management* 88 (4), sf: 1485-1494.
- Çevre ve Orman Bakanlığı.** (2009). Çevresel Etki Değerlendirmesi Sektörel Rehberleri. Tekstil Fabrikaları.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.** (2012). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi. Deri Sektörü.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.** (2013). Kokuya Sebep Olan Emisyonların Kontrolü Yönetmeliği.
- Çökelek E.** (2008). Kocaeli Şehir Merkezinde Uçucu Organik Bileşik (UOB) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Risk Değerlendirmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Defoer, N., I. De Bo, H. Van Langenhove, J. Dewulf ve T. Van Elst.** (2002). Gas chromatography–mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants. *Journal of Chromatography A* 970 (1–2), sf: 259-273.
- Demir, S.** (2011). İstanbul Atmosferinde Uçucu Organik Bileşik Kirliliğinin Kaynaklarının Belirlenmesi: YTÜ Davutpaşa Kampüsü Örneği. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demirel G.** (2010). Eskişehir İskenderun, Payas’taki İlköğretim Okulu Öğrencilerinin Uçucu Organik Bileşiklere Kişisel Maruziyetlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Deziel, E., Y. Comeau and R. Villemeur.** (1999). Two-liquid phase bioreactors for enhanced degradation of hydrophobic/toxic compounds. *Biodegradation*, 10, sf: 219-233.
- Easter, C., Quigley, C., Burrowes, P., Witherspoon, J., Aggar, D.** (2005). Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment system, *Chemical Engineering Journal* 113, sf: 93-104.
- Ekinci H.** (2004). Venturi Plaka Püskürtmeli Kolon Sisteminde Kalsiyum Magnezyum Asetat Çözeltisi ile Baca Gazı Desülfürizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Epstein, E.** (2011). *Odor Control Systems, Industrial Composting Environmental Engineering and Facilities Management.* (CRC Press), sf: 197–218.
- Fekete, A., Kumar Malik, A., Kumar, A., Schmitt-Kopplin, P.** (2010). Amines in the Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 40 (2), sf :102-121.
- Frederickson, J., C. P. Boardman, T. L. Gladding, A. E. Simpson ve G. a. S. Howell, F.** (2013). Biofilter performance and operation as related to commercial composting. Bristol, Environment Agency.

- Gabriel D., Deshusses MA.** (2003). Retrofitting existing chemicals scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 100, sf: 6308-6312.
- Gostelow, P. ve Parsons S.A.** (2000). Sewage treatment works odour measurement." Water Science of Technology, 41, sf: 33-40.
- Gündüz, T.** (2007). Instrumental Analiz, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Halkbank.** (2010). Halkbank Kurumsal Sosyal Sorumluluk Projesi, Tekstil ve Giyim Hazır Sektör Raporu.
- Hammervold, R., T. Overcamp, C. J. Grady and B. Smets.** (2000). A sorptive slurry bioscrubber for the control of acetone. J Air Waste Management Assoc (50), sf : 954-960.
- Hess-Kosa, K.** (2001). Volatile Organic Compounds. Indoor Air Quality, CRC Press.
- Joyce, J. and H. Sorensen.** (1999). Bioscrubber design: how to improve odor-control flexibility and operational effectiveness. Water Environ. Technol., (11), sf: 37-44.
- Kalender, M., Akosman, C.** (2012). Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile gaz akımlarındaki uçucu organik bileşiklerin doğal zeolit kullanılarak giderilmesi. F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(1), sf: 79-86.
- KOEKHY.** (2013). Koku Oluşturan Emistionların Kontrolü Hakkında Yönetmelik, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 19.07.2014 tarih ve 28712 Sayılı Resmi Gazete.
- Li, C.** (2004). Design and Operating Strategies for Bioreactors Treating Dynamically Varying Concentrations of Gas-Phase Volatile Organic Compounds (VOCs), Louisiana State University.
- Littlejohns, J. V., K. B. McAuley ve A. J. Daugulis.** (2010). Model for a solid-liquid airlift two-phase partitioning bioscrubber for the treatment of BTEX. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85 (2), sf: 173-184.
- Mahin, T.** (2004)."Control of Odors and Emissions from Wastewater Treatment Plants."
- Metcalf&Eddy,** (2003), Wastewater Engineering, Disposal and Reuse, Mc Graw Hill Publishing.
- MDHS 72.** (1993). Volatile organic compounds in air, Methods for the determination of hazardous substances (MDHS), Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
- Mudliar, S., B. Giri, K. Padol, D. Satpute ve R. Dixit.** (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours–A review. Journal of Environmental Management (91), sf :1039–1054.
- Muñoz R, Villaverde S, Guieysse B ve R. S.** (2007). Two phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds. Biotechnol. Adv 25(4), sf: 410-422.

- Muñoz R, Chambaud M, Bordel S ve V. S.** (2008). A systematic selection of the non-aqueous phase in a bacterial two-phase partitioning bioreactor treating alpha-pinene." *Appl. Microb. Biot* 79, sf: 33-41.
- Muñoz, R., E. C. Sivret, G. Parcsi, R. Lebrero, X. Wang, I. H. Suffet ve R. M. Stuetz.** (2010). Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research* 44(18), sf: 5129-5149.
- Özden Ö.** (2013). Atmosferik Uçucu Organik Bileşiklerin Ölçümü İçin Pasif Örnekleyici Geliştirilmesi ve Kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pak, Ü.** (2011). Ekmek Mayası Endüstrisi Seperasyon Prosesi Atıksularında Membran Prosesler ile Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Poste A. E., Grung M., Wright R. F.** (2014). Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity. *Science of the Total Environment* 481, sf: 274-279.
- Ramirez Antonio Avalos, Jones J Peter ve Heitz M.** (2007). Biotrickling filtration of air contaminated with ethanol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, sf: 149–157.
- Ribes, A., G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M. J. Berenguer ve X. Guardino.** (2007). Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A* 1140 (1-2), sf: 44-55.
- Sağdıç, E.** (2010). Gıda Endüstrisi Atık Çamurlarının Evsel Atıklarla Kompostlaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Salt, Y. ve S. Dinçer.** (2006). An Option for Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences* 4.
- Schnelle, K. B. B., C. A.** (2001). Control of VOC and HAP by Biofiltration. *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC Press, 1–9.
- Shareefdeen, Z., Singh, A.** (2005). Bioscrubber Technology. *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Newyork, Springer Berlin Heidelberg, sf: 169-193.
- Singh, R.** (1998). Industrial Membrane Separation Processes. *Chemtech* 4, sf: 33-44.
- Sonsuz B., Kargioğlu F., Şıpka M., Oruç M., Hepşen Ö., Selvi E., Mustak H., Kargı H., Karafazlıoğlu M.** (2011). Adapazarı İlçesindeki Endüstriyel Kaynaklı Emisyonların Envanterlenmesi. Lisans Bitirme Tezi, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Szulejko, J. E. ve K.-H. Kim.** (2014). A review of sampling and pretreatment techniques for the collection of airborne amines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 57(0), sf: 118-134.

- Topal, M., Arslan Topal E. I.** (2013). Koku Kontrol Yöntemleri ve Yasal Mevzuat. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi 3 (1), sf: 30-36.
- Uyar, Ö.** (2007). Biyofiltrelerde Amonyak Kontrolü. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- USEPA.** (1999). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-17, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, Ocak 1999.
- Van Groenestijn, J.** (2001). Bioscrubbers. Bioreactors for waste gas treatment. C. Kennes and M. Veiga. Kluwer, Dordrecht, sf: 133-162.
- VDI/DIN.** (1996). Handbuch Reinhaltung der Luft, vol 6. Biological waste gas purification (VDI 3478). Düsseldorf, VDI.
- Yeom, S. H. and A. J. Daugulis.** (2001). Development of a novel bioreactor system for treatment of gaseous benzene. Biotechnology and Bioengineering 72, sf:156–165.
- Yılmaz, D.** (2006). Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Absorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yılmaz, E.** (2011). Çözücü Kullanan İşyerlerinin İç Ortam Havasında Uçucu Organik Bileşiklerin Pasif Örneklemeye İle Tayini ve İzlenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Url_1** <<http://www.odournet.com/instruments/olfactometer/odournet-to-series/register-for-productcatalog>> alındığı tarih : 11.05.2014

EKLER

EK A: Olfaktometrik koku analiz raporu 1 (Gıda fermantasyon prosesi)

EK B: Olfaktometrik koku analiz raporu 2 (Gıda fermantasyon prosesi)

EK C: Olfaktometrik koku analiz raporu 3 (Organik kimya sektörü)

 TÜRKAK TÜRK AKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş					
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU					
Mehmet Akif Mah. Elmalı Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68					
		AB-0012-T			
		KR 14-045			
		08.14			
Müşteri Adı/Adresi : İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü <i>Customer name/address</i> : İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ayazağa Yerleşkesi Maslak - İSTANBUL İstek Numarası : - <i>Order No.</i> Numunenin Adı ve Tanımı : Koku Numunesi (ART.KO.14.08.0193-0194) <i>Name and identity of test item</i> Açıklamalar : Analiz Raporu <i>Remarks</i> Ölçümün Yapıldığı Tarih : 12.08.2014 <i>Date of Measurement</i> Numunenin Kabul Tarihi : 12.08.2014 <i>The date of receipt of test item</i> Analizin Yapıldığı Tarih : 13.08.2014 <i>Date of Analysis</i> Raporun/Eklerin Sayfa Sayısı : 2 sayfa rapor <i>Number of pages of the Report&Appendix</i>					
Türk Akreditasyon Kurumu(TÜRKAK) deney raporlarının tanınması konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği(EA) ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği(ILAC) ile karşılıklı tanınma antlaşmasını imzalamıştır. <i>The Turkish Accreditation Agency(TURKAK) is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for the Accreditation(EA) and of the International Laboratory Accreditation(ILAC) for the Mutual recognition of test reports.</i> Deney ve/veya ölçüm sonuçları, genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (gerekli ve uygun olması halinde) ve deney metodları bu sertifikanın tamamlayıcı kısmı olan takip eden sayfalarda verilmiştir. <i>The test and/or measurement results, the uncertainties (if necessary&applicable) with confidence probability and test methods are given on the following pages which are part of this report. The test and/or measurement results, the uncertainties (if applicable) with confidence probability and test methods are given on the following pages which are part of this report.</i>					
Mühür <i>Seal</i>		ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş.		Tarih <i>Date</i>	
				14.08.2014	
Emisyon Ölçüm ve Sahra Kontrol Yöneticisi <i>Emission Measurement and Field Control Supervisor</i> BURAK ÇINARLI			Laboratuvar Müdürü <i>Head of Testing Laboratory</i> BİRKAN İSKAN		
<i>The reports without stamp and signature are considered to be invalid. The results in the report is belong only to the sample examined. Technical and legal responsibility in defining group and parameters intended of the procedures shall be on the person who takes sample and sampling. This report shall not be copied and duplicated partially without taking permission of our laboratory.</i>					

 TÜRKAK TÜRK AKKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş		
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU Mehmet Akif Mah. Elalmış Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68		
Firma Adı ITÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü Rapor No/Tarihi KR 14-045 / 14.08.2014		
AB-0012-T KR 14-045 08.14		

Tablo 1. Numune Ait Bilgiler

Örnek Kayıt No	ART.KO.14.08.0193-0194		
Örneğin Durumu	Gaz	Örneğin Alındığı Yer	Pak Gıda - Fer 15 Bacası
Örneğin Alan	Artek	Örnek Alınma Tarihi	12.08.2014
Örneğin Alınma Şekli	Bacedan	Örneğe Uyg. İşlemler	-
Örneğin Getirililiği	Laboratuvara Teslim	Lab. Kabul Tarihi	12.08.2014
Örnek Sayısı/Ambalajı	6 adet / Tedarbags	Analiz Tarihi	13.08.2014

Bu rapor, Pak Gıda Ürt. Ve Paz. A.Ş.'de gerçekleştirilen ölçümlere istinaden hazırlanmıştır. Tesiste ölçüm yapılacak emisyon kaynaklarının baca gazı hatlarında uygun örnekleme yerlerinde numune alma planına ve prosedürüne uygun olarak 12.08.2014 tarihinde gerekli ölçümler yapılmıştır.

Bu rapor 1 nüsha asıl olarak hazırlanmış ve müşteriye gönderilmiştir. Bu rapor Laboratuvarımız tarafından elektronik ortamda arşivlenmektedir.

Tablo 2. Analizde Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

Koku Analizi	
Cihaz	ECOMA marka T08
Metot	TS EN 13725 2004 / Hava Kalitesi – Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişiminin Tayini Metodu

Tüm parametrelerin analizi, AB-0012-T TÜRKAK Akreditasyon Belgesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3 Koku Konsantrasyon Değerleri

Sıra No	Ölçüm Noktası	Koku Konsantrasyonu 1.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 2.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 3.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu Geometrik Ortalama (KB/m ³)
1	Fer 15 Bacası (1.Durum)	9742	14598	8192	10522
2	Fer 15 Bacası (2.Durum)	11585	7298	11585	9931

Sorumlu İmzalar:

Ercan İHTİYAR
Raporlama Birim Yöneticisi

Beytullah ÖNDER
Ölçüm Sorumlusu

Birkan İSKAN
Laboratuvar Müdürü

ARTEK MÜHENDİSLİK
ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş.

İmza ve kaşe raporlar geçerlidir. Raporla yer alan sonuçlar sadece incelenen numuneye aittir. Analiz yapılan numune, numunenin alınışından laboratuvarımıza teslimatı kadar olan prosedürlerin ve bakiyatın istenir grup ve parametrelerin belirlenmesinde tutarlı ve bakiyat sorumluluğu numuneyi, (örnekleme) alan kişiye aittir. laboratuvarımızca yurtdışı ölçümler için talep edilen raporlar, bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi kılavuzlarda kullanılmaz.

Sayfa
2 / 2

EK B**Olfaktometrik Koku Analiz Raporu 1, ARTEK Çevre Laboratuvarı**

  		
TÜRKAK TÜRK AKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş		
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU		
Mehmet Akif Mah. Elalimış Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68		
		AB-0012-T KR 14-072 11.14
Müşteri Adı/Adresi : İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü - İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ayazağa Yerleşkesi Maslak - İSTANBUL Customer name/address		
İstek Numarası : 14.5951 Order No.		
Numunenin Adı ve Tarifi : Koku Numunesi (ART.KO.14.11.0313-314) Name and identity of test item		
Açıklamalar : Analiz Raporu Remarks		
Ölçümün Yapıldığı Tarih : 14.11.2014 Date of Measurement		
Numunenin Kabul Tarihi : 14.11.2014 The date of receipt of test item		
Analizin Yapıldığı Tarih : 14.11.2014 Date of Analysis		
Raporun/Eklerin Sayfa Sayısı : 2 sayfa rapor Number of pages of the Report&Appendix		
Türk Akreditasyon Kurumu(TÜRKAK) deney raporlarının tanınması konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği(EA) ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği(ILAC) ile karşılıklı tanınma antlaşmasını imzalamıştır. <i>The Turkish Accreditation Agency(TURKAK) is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for the Accreditation(EA) and of the International Laboratory Accreditation(ILAC) for the Mutual recognition of test reports.</i>		
Deney ve/veya ölçüm sonuçları, genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (gerekli ve uygun olması halinde) ve deney metodları bu sertifikanın tamamlayıcı kısmı olan takip eden sayfalarda verilmiştir. <i>The test and/or measurement results, the uncertainties (if necessary&applicable) with confidence probability and test methods are given on the following pages which are part of this report. The test and/or measurement results, the uncertainties (if applicable) with confidence probability and test methods are given on the following pages which are part of this report.</i>		
Mühür Seal	ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DAN.HİZ.TİC.A.Ş	Tarih Date 17.11.2014
Emisyon Ölçüm ve Saha Kontrol Yöneticisi Emission Measurement and Field Control Supervisor Burak ÇINARLI		Laboratuvar Müdürü Head of Testing Laboratory Birkan İSKAN
The reports without stamp and signature are considered to be invalid. The results in the report is belong only to the sample examined. Technical and legal responsibility in defining group and parameters intended of the procedures shall be on the person who takes sample and sampling. This report shall not be copied and duplicated partially without taking permission of our laboratory.		
İmzasız ve kaşesiz raporlar geçersizdir. Raporlarda yer alan sonuçlar sadece incelenen numuneye aittir. Analiz yapılan numunede, numunenin alınışından laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi, örneklemeyi alana aittir. Bu rapor, laboratuvarımızın yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz. Bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi işlemlerde kullanılamaz.		
FORM NO:FR.510.05-01 YAYIN TARİHİ: 01.09.2014		REV. NO: 0 REV. TAR.: -

Olfaktometrik Koku Analiz Raporu 2, ARTEK Çevre Laboratuvarı (devamı)

	TÜRKAK TÜRK AKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş	
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU		
Mehmet Akif Mah. Elalınış Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68		
Firma Adı	İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü	
Rapor No/Tarihi	KR 14-072 / 17.11.2014	

Örnek Kayıt No	ART.KO.14.11.0313-314		
Örneğin Durumu	Gaz	Örneğin Alındığı Yer	Pak Maya Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 11:00 Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 13:00
Örneği Alan	Artek	Örnek Alınma Tarihi	14.11.2014
Örneğin Alınma Şekli	Bacadan	Örneğe Uyg. İşlemler	-
Örneğin Getirilişi	Laboratuvara Teslim	Lab. Kabul Tarihi	14.11.2014
Örnek Sayısı/Ambalajı	6 adet / Tedlarbags	Analiz Tarihi	14.11.2014

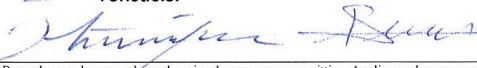
Bu rapor, İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü 'nün talebi üzerine, Pak Gıda Ürt. Ve Paz. A.Ş.'nin Hacı Halim Mah. Ankara Cad. No:277 41310 Köseköy Kartepe KOCAELİ adresinde bulunan tesisinde gerçekleştirilen ölçümlere istinaden hazırlanmıştır. Tesiste ölçüm yapılacak emisyon kaynaklarının baca gazı hatlarında uygun örnekleme yerlerinde numune alma planına ve prosedürüne uygun olarak 14.11.2014 tarihinde gerekli ölçümler yapılmıştır.

Bu rapor 1 nüsha asıl olarak hazırlanmış ve müşteriye gönderilmiştir. Bu rapor Laboratuvarımız tarafından elektronik ortamda arşivlenmektedir

Tablo 2. Analizde Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	
Koku Analizi	
Cihaz	ECOMA marka TO8
Metot	TS EN 13725:2004 / Hava Kalitesi – Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişiminin Tayini Metodu

Tüm parametrelerin analizi, AB-0012-T TÜRKAK Akreditasyon Belgesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3 Koku Konsantrasyon Değerleri					
Sıra No	Ölçüm Noktası	Koku Konsantrasyonu 1.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 2.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 3.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu Geometrik Ortalama (KB/m ³)
1	Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 11:00	36781	21870	27554	28090
2	Ekim Maya 1 Fermentör Bacası 13:00	36781	41285	41285	39725

Sorumlu İmzalar:	Ercan İHTİYAR Raporlama Birim Yöneticisi	Beytullah ÖNDER Ölçüm Sorumlusu
		
		Birkan İSKAN Laboratuvar Müdürü
		

ARTEK MÜHENDİSLİK
ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZ. TİC. A.Ş.

İmzasız ve kaşesiz raporlar geçersizdir. Raporla yer alan sonuçlar sadece incelenen numuneye aittir. Analiz yapılan numune, numunenin alınışından laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi, örnekleme alanına aittir. Bu rapor laboratuvarımızın yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz. Bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi işlemlerde kullanılamaz.

FORM NO: FR.510.05-01
 YAYIN TARİHİ: 01.09.2014

REV. NO: 0
 REV. TAR.: -

Sayfa
2 / 2

Olfaktometrik Koku Analiz Raporu 3, ARTEK Çevre Laboratuvarı

 TÜRKAK TÜRK AKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş			 Test TS EN ISO/IEC 17025 AB-0012-T
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU Mehmet Akif Mah. Elalmış Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68		AB-0012-T KR 15-012 02.15	
Müşteri Adı/Adresi : İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü <i>Customer name/address</i> İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ayazağa Yerleşkesi Maslak - İSTANBUL İstek Numarası : - <i>Order No.</i> Numunenin Adı ve Tarifi : Koku Numunesi (ART.KO.15.02.051) <i>Name and identity of test item</i> Açıklamalar : Analiz Raporu <i>Remarks</i> Ölçümün Yapıldığı Tarih : 12.02.2015 <i>Date of Measurement</i> Numunenin Kabul Tarihi : 13.02.2015 <i>The date of receipt of test item</i> Analizin Yapıldığı Tarih : 13.02.2015 <i>Date of Analysis</i> Raporun/Eklerin Sayfa Sayısı : 2 sayfa rapor <i>Number of pages of the Report&Appendix</i>			
Türk Akreditasyon Kurumu(TÜRKAK) deney raporlarının tanınması konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği(EA) ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği(ILAC) ile karşılıklı tanınma antlaşmasını imzalamıştır. <i>The Turkish Accreditation Agency(TURKAK) is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for the Accreditation(EA) and of the International Laboratory Accreditation(ILAC) for the Mutual recognition of test reports.</i> Deney ve/veya ölçüm sonuçları, genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (gerekli ve uygun olması halinde) ve deney metodları bu sertifikanın tamamlayıcı kısmı olan takip eden sayfalarda verilmiştir. <i>The test and/or measurement results, the uncertainties (if necessary&applicable) with confidence probability and test methods are given on the following pages which are part of this report.</i>			
Mühür <i>Seal</i>	ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DAN.HİZ.TİC.A.Ş.	Tarih <i>Date</i>	13.02.2015
Emisyon Ölçüm ve Saha Kontrol Yöneticisi Emission Measurement and Field Control Supervisor BURAK ÇINARLI		Laboratuvar Müdürü Head of Testing Laboratory BİRKAN İŞKAN	
<i>The reports without stamp and signature are considered to be invalid. The results in the report is belong only to the sample examined. Technical and legal responsibility in defining group and parameters intended of the procedures shall be on the person who takes sample and sampling. This report shall not be copied and duplicated partially without taking permission of our laboratory.</i>			

İmzasız ve kaşesiz raporlar geçersizdir. Raporla yer alan sonuçlar sadece incelenen numuneye aittir. Analiz yapılan numunede, numunenin alınışından laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi, örneklemeyi lana aittir. Bu rapor, laboratuvarımızın yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz. Bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi işlemlerde kullanılamaz.

Olfaktometrik Koku Analiz Raporu 3, ARTEK Çevre Laboratuvarı (devamı)

	TÜRKAK TÜRK AKREDİTASYON KURUMU TURKISH ACCREDITATION AGENCY tarafından akredite edilmiş				
ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DANIŞMANLIK HİZM. TİC. A.Ş. ÇEVRE LABORATUVARI ANALİZ RAPORU Mehmet Akif Mah. Elalmış Cad. Tarık Buğra Sok. No:15 Ümraniye-İSTANBUL Tel: 0216 499 0 249 (Pbx) Faks: 0216 499 28 68					
					
AB-0012-T KR 15-012 02.15					
Firma Adı İTÜ. Çevre Mühendisliği Bölümü Rapor No/Tarihi KR 15-012 / 13.02.2015					
Tablo 1. Numuneye Ait Bilgiler					
Örnek Kayıt No	ART.KO.15.02.051				
Örneğin Durumu	Gaz	Örneğin Alındığı Yer	Akkim- İnsineratör Bacası		
Örneği Alan	Artek	Örnek Alınma Tarihi	12.02.2015		
Örneğin Alınma Şekli	Bacadan	Örneğe Uyg. İşlemler	-		
Örneğin Getirilişi	Laboratuvara Teslim	Lab. Kabul Tarihi	13.02.2015		
Örnek Sayısı/Ambalajı	3 adet / Tedlarbags	Analiz Tarihi	13.02.2015		
Bu rapor, Akkim Kimya San. Ve Tic. A.Ş. Organik Tesisi'nin Denizçalı Köyü Taşköprü Mevkii P.K. 39 Çiftlikköy Yalova adresinde gerçekleştirilen ölçümlere istinaden hazırlanmıştır. Tesiste ölçüm yapılacak emisyon kaynaklarının baca gazı hatlarında uygun örnekleme yerlerinde numune alma planına ve prosedürüne uygun olarak 12.02.2015 tarihinde gerekli ölçümler yapılmıştır. Bu rapor 1 nüsha asıl olarak hazırlanmış ve müşteriye gönderilmiştir. Bu rapor Laboratuvarımız tarafından elektronik ortamda arşivlenmektedir					
Tablo 2. Analizde Kullanılan Cihazlar ve Metotlar					
Koku Analizi					
Cihaz	ECOMA marka TO8				
Metot	TS EN 13725:2004 / Hava Kalitesi – Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişiminin Tayini Metodu				
Tüm parametrelerin analizi, AB-0012-T TÜRKAK Akreditasyon Belgesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.					
Tablo 3 Koku Konsantrasyon Değerleri					
Sıra No	Ölçüm Noktası	Koku Konsantrasyonu 1.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 2.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu 3.Ölçüm (KB/m ³)	Koku Konsantrasyonu Geometrik Ortalama (KB/m ³)
1	İnsineratör Bacası	10935	23170	30929	19863
Sorumlu İmzalar: Ercan İHTİYAR Raporlama Birim Yöneticisi Beytullah ÖNDER Ölçüm Sorumlusu Birkan İSKAN Laboratuvar Müdürü  ARTEK MÜHENDİSLİK ÇEVRE ÖLÇÜM VE DAN.HİZ.TİC.A.Ş.					
İmzasız ve kaşesiz raporlar geçersizdir. Raporla yer alan sonuçlar sadece incelenen numuneye aittir. Analiz yapılan numunede, numunenin alınışından laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi, örnekleme alanına aittir. Bu rapor laboratuvarımızın yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz. Bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi işlemlerde kullanılamaz.					
					Sayfa 2 / 2

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Uğur GÜLER
Doğum Yeri ve Tarihi : Yalova, 28.03.89
E-Posta : gulerugu@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans: 2012, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği

Yüksek Lisans: 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM :

Araştırmacı

01.10.13 – 30.06.15

112Y273 nolu TÜBİTAK projesi; “Gıda Fermantasyon ve Petrokimya Üretim Sektörlerinden Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Biyoyıkayıcı ve Biyofiltre Sistemleri Kullanılarak Giderilmesi.”

ÖDÜLLER:

2012, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bölüm 3.’lüğü plaketi