



KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Organik Kirleticiler

Hazırlayan : Özgür ŞEN

Kasım 2002

1. Ekoloji

2. Ekosistem

3. Organik Maddeler

3.1. Organik Maddelerin Çevrede ve Mühendislik Sistemlerinde Davranışı

3.2. Organik Maddelerin Geçirdiği Değişim

4. Hava Kirliliği

4.1. Organik Hava Kirleticileri

4.1.1. Hidrokarbonlar

4.1.1.1. Alifatik Hidrokarbonlar

4.1.1.2. Aromatik Hidrokarbonlar

4.1.1.3. Hidrokarbonların Kaynakları

4.1.1.4. Hidrokarbonların Saptanması ve Analizleri

4.1.1.5. Hidrokarbon Standartları ve Kontrolü

4.1.1.6. Hidrokarbonların Etkileri

4.1.2. Aldehitler

4.1.3. Uçucu Organik Maddeler (VOC)

4.1.3.1. VOC'lerin İnsan Sağlığı Üzerindeki ve Ekolojik Etkileri

4.1.3.2. Petrol Depolanmasından Kaynaklanan VOC'ler

4.1.3.3. Türkiye'de VOC'lerle İlgili Çalışmalar

Kaynaklar

1. Ekoloji

Ekoloji canlı varlıkların birbirleriyle ve bulundukları ortamlarla ilişkilerini inceleyen bilim dalıdır. Canlıları birey, türdeş topluluk ve karma topluluk düzeyinde ele alır. Uzun yıllar halkın ilgisini çekmeyen ve bilim dünyasında genellikle geri planda kalan ekoloji, 20. Yüzyıl sonlarına doğru nüfus patlaması, besin kıtlığı, çevre kirliliği gibi sorunların etkisiyle en önemli bilim dallarından biri olarak öne çıkmıştır.

İlk olarak Alman zoolog Ernst Haeckel, “hayvanların canlı ve cansız çevreleriyle ilişkisi”ni belirtmek için *oekologie* terimini kullanmıştır. Yunanca *oikos* ev, barınak anlamına gelmektedir. Öte yandan ekoloji konusuna ilk eğilenler Eski Yunan filozofları olmuştur. Özellikle canlıların öteki canlılarla ve cansız çevreyle karşılıklı ilişkilerini ilk kez Aristoteles’in öğrencisi Theophrastos tanımlamıştır. Daha sonra bitki ve hayvan fizyologlarının çalışmaları da modern ekolojinin temellerini atmıştır.

Ekoloji kapsadığı konuların doğal sonucu olarak çeşitli disiplinlerle yakından ilişkilidir. Bunlar arasında bitki ve hayvan biyolojisi, taksonomi, fizyoloji, genetik, meteoroloji, pedoloji, jeoloji, fizik, kimya, matematik ve elektronik sayılabilir. Böylesine iç içe girmiş araştırma alanlarıyla ekoloji arasında kesin bir çizgi çekmek neredeyse olanaksızdır [1].

2. Ekosistem

Ekosistem, belli bir birim alan içinde yaşayan tüm canlıları, fiziksel çevrelerini ve aralarındaki her türlü karşılıklı ilişkiyi içeren kavramdır. Ekosistem incelemelerinin temelini oluşturan ilkeler belli bir bakış açısına dayanır: Çevre onu oluşturan öğelerle bir bütündür. Büyüklüğü ne olursa olsun, yaşamı destekleyen doğal ya da yapay bir çevrenin öğeleri, bir ilişkiler ağına bağlı parçalardır. Bu karmaşık ağı oluşturan her öğe, öbür öğelerle dolaylı ya da dolaysız karşılıklı ilişki içerisinde ve bütünü etkiler.

Ekosistem terimi ilk kez 1935’te İngiliz ekolog Arthur George Tansley tarafından önerilmiştir. Antropologlar ve coğrafyacılar insanın çevresi üzerindeki etkisiyle yakından ilgilenirken, 19.yüzyıl sonlarında değişik ülkelerden bir çok araştırmacı, canlıların çevreleriyle birlikte inceleyerek ekosistemle tanımlı terimler kullanmıştır.

İnsanlar ekosistemlerin gelişimini önemli ölçüde etkilemektedir. Son yıllarda ekosistem üzerinde yapılan araştırmalar sistem ekolojisinin gelişmesini sağlamış, sanayileşmenin ve tarımsal gelişimin çevre üzerindeki etkilerini belirleme ve denetleme yolunda önemli adımlar atılmıştır. Sistem ekolojisi, kimyasal madde birikimi ve radyoaktif atıkların etkilerini ya da fosil yakıtların (petrol, kömür, doğal gaz) atmosfere yaydığı karbondioksit ve diğer tanecikler yoluyla iklimi etkilemesi gibi konular incelemekte, ekosistemde enerji akışını ve beslenme zincirini bozmayan tekniklerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır [1].

3. Organik Maddeler

Tüm organik bileşikler, bir veya daha fazla element ile birleşim halinde olan karbonu içerirler. Organik madde tanımını “karbon ve hidrojenin yanı sıra N,S,O,P,As,Sb ve

halojenler gibi ametal karakterli elementlerden türeyen bileşiklerin genel addır” şeklinde yapabiliriz.

Organik bileşiklerin genel özellikleri;

- 1- Organik bileşikler çoğunlukla yanıcıdır.
- 2- Organik bileşikler genellikle düşük ergime ve kaynama noktalarna sahiptirler.
- 3- Organik bileşikler çoğunlukla suda az çözünürler.
- 4- Verilen bir formül için birçok organik bileşik mevcut olabilir.
- 5- Organik bileşiklerin reaksiyonları çoğunlukla iyonik olmaktan ziyade, molekülerdir. Bu reaksiyonlar genellikle oldukça yavaşlardır.
- 6- Organik bileşiklerin moleküler ağırlıkları çok yüksek olabilir.
- 7- Organik bileşiklerin çoğu, bakteriler için gıda kaynağı olarak kullanılabilirler [2].

3.1. Organik Maddelerin Çevrede ve Mühendislik Sistemlerinde Davranışı

Çevre Mühendisleri için organik bileşiklerin fizikokimyasal ve yapısal özelliklerinin bilinmesi, onları anlamaya, geçirdikleri değişimi tahmin etmeye, etkisini belirlemeye ve onları arıtaacak veya kontrol altında tutacak işlemleri seçmeye yardımcı olması açısından önemlidir.

Fizikokimyasal özelliklerin başlıcaları; çözünürlük, hidrofobiklik, polarlık, uçuculuk, yoğunluk ve enerji muhtevasıdır. Çözünürlük, hidrofobiklik ve polarlık organiklerin fazlar arasında dağılımını (katı-sıvı veya sıvı-gaz dağılımını) anlamaya yarar. Henry sabitini veya buhar basıncını kullanarak bulunabilen uçuculuk gaz ile sıvı fazlar arasındaki dağılımı anlamaya yarar. Enerji miktarı bakteriyolojik verimi hakkında bilgi verir [4].

3.2. Organik Maddelerin Geçirdiği Değişim

Çevrede ve mühendislik sistemlerinde organik hareketleri ve değişimleri ile ilgili önemli prosesler Tablo 1’de verilmiştir. Organiklerin değişimi ve kirlenmiş alanlarda, endüstriyel atıksularda ve süzüntü sularında karşılaşılan organiklerin antılması anlamada en önemli prosesler buharlaşma, sorption ve şekil değiştirme reaksiyonlarıdır [4].

Tablo 1. Organiklerin değişimi ile ilgili prosesler [4]

Proses	Hava	Su	Toprak
Meteorolojik Taşınım	X		
Kondensasyon	X		
Çökelme	X	X	
Buharlaşma		X	X
Yüzeysel Akış (erozyon)			X
Filtrasyon			X
Sorbtiön	X	X	X
Desorbtiön	X	X	X
Yağış	X	X	X
Kimyasal şekil değiştirme			
-Fotoliz	X	X	
-Hidroliz	X	X	X
-Oksidasyon	X	X	X
-İndirgenme (redüksiyon)	X	X	X
Bio-uptake (bioconcentration)		X	X
Biyolojik parçalanma (bio-değşim)		X	X

4. Hava Kirliliği

Hava kirliliği, havada katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zarar verecek ya da yaşamdan maddi nesnelerden yararlanılmasını engelleyecek miktar, yoğunluk ve sürede atmosferde bulunmasıdır. Havanın tabii bileşimini değiştiren gaz, sıvı veya katı halde bulunabilen kimyasal maddelere hava kirleticileri adı verilmektedir. Gaz dışındaki kirleticiler havada aerosol halde olup, bazıları sis, mist, duman gibi özel adlar ile adlandırılmaktadır.

Çevre havasında hava kirleticilerinin miktarının artması, hava kalitesini azaltmaktadır. Hava kalitesi sınır değerleri, insan sağlığının korunması amacıyla çevrede kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirleticilerin bir arada bulunduklarında, değişen zararlı etkileri de göz önüne alınarak tespit edilmiş derişimlerle ifade edilen seviyelerdir. Genellikle hava kalitesi sınır değerleri; hava kirleticilerin düşük miktarlarının uzun sürede solunmasıyla ortaya çıkan kronik etkiler için verilen üst sınır değerleri gösteren uzun vadeli sınır değerler (UVS) ve kısa sürede hava kirleticilerin yüksek derişimlerinin solunmasıyla ortaya çıkan kısa süreli akut etkiler için verilen sınır değerleri gösteren kısa vadeli sınır değerler (KVS) olmak üzere iki başlık altında değerlendirilmektedir.

Yerel ölçekte özellikle şehirlerdeki hava kirliliği problemleri birbirinden oldukça farklıdır ve topografya, nüfus, meteoroloji, sanayileşme seviyesi ve hızı ile sosyo-ekonomik gelişmeden oluşan bir dizi faktör bu farklılığa yol açar. Ayrıca, şehir nüfusundaki büyüme ile hava kirliliğine maruz kalan popülasyonun artması, bu problemi daha ciddi bir hale getirmektedir[3].

4.1. Organik Hava Kirleticileri

Organik bileşiklerin herhangi bir ekosistemde, ekolojik dengeyi, yani insan ve öteki canlıların varlıklarını ve gelişmelerini sürdürebilmeleri için gerekli olan koşulları bozacak biçimde artması, birikmesi bir çevre kirlenmesini meydana getirir [5]. Organik bileşikler ekosistemde kirlenmeye sebep olduğunda organik kirleticiler olarak adlandırılabilir. Tablo 2’de hava kirleticilerinin kimyasal kompozisyonuna göre sınıflandırılması yapılmıştır. Gaz halindeki hava kirleticileri kimyasal kompozisyonlarına göre organik ve inorganik olarak ikiye ayrılırlar. Organik kirleticilerin başta gelenleri hidrokarbonlar, aldehytler, ketonlardır.

Tablo 2. Hava kirleticilerinin kimyasal kompozisyona göre sınıflandırılması [4]

Gazlar	Organik	Hidrokarbonlar Aldehytler ve Ketonlar Diğer Organikler	Hekzan, Benzen, Etilen, Metan, Bütan, Bütdin, Asetilen, Formaldehit, Asetaldehit Aseton, Metiletilketon, Klorlanmış Hidrokarbonlar, Alkoller, Fenoller
	İnorganik	Karbon oksitler, Kükürt oksitler, Azot oksitler Diğer organikler	Karbonmonoksit, Karbondioksit, Kükürt dioksit, Kükürt trioksit, Azotdioksit, Azotmonoksit, Hidrojen sülfür, Hidrojen florür, Hidrojen Klorür

4.1.1. Hidrokarbonlar

Yalnız karbon ve hidrojen içeren organik bileşikler hidrokarbonlar olarak adlandırılırlar. Hidrokarbonların kendileri zararlı değildir. Ancak fotokimyasal reaksiyonlarla kirletici ve zehirli maddelere dönüşerek smog denilen olayı meydana getirirler. Hidrokarbonların karbon sayısı 1-4 arasında olanlar normal şartlarda gaz, daha yukarı olanlar ise sıvıdır. Atmosfer kirlenmesinde, gaz kirlenmesine, gaz halinde olanlar ile buhar basıncı düşük olup, kolay buharlaşabilen hidrokarbonlar sebep olmaktadır.

Benzin ve diğer petrol ürünlerinin en önemli kimyasallar olan hidrokarbonlar, alifatik ve aromatik olmak üzere iki temel sınıfa ayrılırlar [4].

4.1.1.1. Alifatik Hidrokarbonlar

Alifatik hidrokarbon grubu, alkanlar, alkenler ve alkinleri içermektedir. Alkanlar doymuş hidrokarbonlar (örneğin; metan) olup, oldukça inert ve genel olarak atmosferik fotokimyasal reaksiyonlarda aktif değildirler. Alkenlere daha çok olefinler denilmektedir, doymamışlardır ve atmosferik fotokimyasal olaylarda oldukça fazla reaktiftirler. Etilen gibi alkenlerin kimyasal reaksiyona girme yeteneği hava kirliliği açısından onları alkanlara göre çok daha önemli kılar. Güneş ışığının az olması halinde azot oksitle yüksek konsantrasyonlarda reaksiyona girerek peroksiasetil nitrat (PAN) gibi ikincil derece kirliliği oluşturur. Bu arada ozon da (O_3) oluşur. Alifatiklerin üçüncü serisi alkinler olup, her ne kadar çok reaktif iseler de çok ender bulunduklarından hava kirliliği çalışmalarında önemli bir yerleri yoktur. Alkenlerin ilk üyelerinden olan etilen, bitkilerde hasar meydana getiren birkaç hidrokarbondan biridir. Orkidelerin, $34\mu g/m^3$ de 1 saat ya da $57\mu g/m^3$ (0.05ppm) de 6 saat etilen buharına maruz kalmaları halinde zarar gördükleri tespit edilmiştir. Etilene maruz bırakılan domates ve biberlerde, konsantrasyonun $1\mu g/m^3$ (0.01ppm) düzeyinde ve etki süresinin birkaç saat olması bu bitkilerde anormallikler meydana getirir. Etilen yalnızca genel olarak geniş yerleşim alanlarının çevresindeki dış havada bulunur. İnsan ve hayvanlarda yapılan deneysel testler, alifatik hidrokarbon konsantrasyonunun $326.5mg/m^3$ (500ppm) e kadar zararlı bir etkisinin olmadığını göstermiştir [4].

4.1.1.2. Aromatik Hidrokarbonlar

Aromatik hidrokarbonlar biyokimyasal ve biyolojik olarak aktiftirler ve bazıları oldukça kanserojeniktirler. Tüm aromatikler ya benzenden türetilmişler, ya da benzenle bağlantıları vardır. Her ne kadar aromatikler doymamış alifatik hidrokarbonların reaksiyona girme özelliklerine uymasalar da aromatik hidrokarbonların polisiklik grupları bu bileşiklerin çoğunun kanserojenim özellik göstermesinden dolayı her türlü hava kirliliği çalışmalarının en önemli kaygı konusunu oluşturmaktadır. Yerleşim bölgesindeki akciğer kanserindeki artışın en önemli sebebinin otomotiv egzoz emisyonunun polisiklik hidrokarbonlar olduğu ileri sürülmektedir. Test hayvanlarında yapılan araştırmalardan en kanserojenim hidrokarbonun Benzol(a)piren olduğu görülmüştür. Benzen bileşiklerinin endüstriyel atıklardaki eşik değeri $80mg/m^3$ den $30mg/m^3$ (25ppm den 10ppm) e gitmektedir. Daha ilerde bu değerin $3mg/m^3$ e indirilmesi amaçlanmaktadır [4].

4.1.1.3. Hidrokarbonların Kaynakları

Atmosferde bulunan hidrokarbonların kaynakları hem doğal hem de insan faaliyetleri nedeniyle oluşmaktadır. Atmosferdeki metanın, dünya genelindeki doğal değeri 784 ile 980 $\mu g/m^3$ (1.2 ile 1.5ppm) arasındadır. Atmosferde bulunan hidrokarbonların büyük miktarı doğal kaynaklıdır. Bu kaynakların en önemlisi mikrobiyal bozunmalarda oluşan biyolojik reaksiyonlardır. Hidrokarbonların az bir kısmı jeotermal alanlardan, kömür yataklarından, petrol tesislerindeki doğal gazlardan ve doğal yangınlardan kaynaklanmaktadır. Atmosferde bulunan doğal hidrokarbonlardan uçucu terpenler ve izoprenler gibi çok daha kompleks olanları bitkiler ve ağaçlar tarafından üretilirler. Terpen molekülleri aerosol özelliğe sahiptir. Ormanlık alan üzerinde havada aerosol oluşturarak “mavi pus” adı verilen kirlenmeye yol açarlar. Doğal hidrokarbonların konsantrasyonu 1.3 ile 6.5 $\mu g/m^3$ (0.002 ile 0.01 ppm) arasında değişir. Atmosferde en çok bulunan hidrokarbon metandır. Doğal olarak meydana gelen biyolojik bozunmalardan yılda yaklaşık 250 milyon ton metanın atmosfere yayıldığı hesaplanmaktadır. Bu miktar, insanlar tarafından üretilip atmosfere atılan hidrokarbonlardan

çok daha büyüktür. ABD’de yapılan bir araştırmada elde edilen hidrokarbon yapay kaynaklar ve bu hidrokarbonların atmosfere yayılan miktarları tablo 3’de görülmektedir.

Tablo 3. Hidrokarbon Emisyonlarının Kaynak ve Miktarları (milyon ton / yıl) [4]

Kaynak	1968	1970	1975	1977	1980
Ulaştırma	16.6	16.8	10.4	11.5	7.8
Sabit kaynaklardaki sıvı yakıt yanması (enerji ve ısıtma)	0.7	0.5	1.3	1.5	0.2
Endüstriyel prosesler	4.6	4.8	2.7	10.1	10.8
Katı atık düzenlemesi ve düğmeleri	10.1	7.9	14.6	5.2	3.0
Toplam	32.0	30.0	27.0	28.3	21.8

Tablo 2’de gösterildiği gibi endüstriyel kaynaklar (özellikle rafineriler) neden olduğu hidrokarbon emisyonu insan aktiviteleri sonucu meydana getirilen hidrokarbon kaynakları arasında en önemli olanıdır. Ancak, son zamanlarda motorlu araçlardaki tamamlanmamış yanmanın yanı sıra yakıt tanklarındaki buharlaşmanın emisyonu, yağ karteri ve karbüratörleri de içeren transferin sebep olduğu hidrokarbon emisyonu, hidrokarbonların en büyük yüzdesini oluşturmaktadır. Ulaştırma alanında hidrokarbonlardaki azalma otomotiv emisyon kontrol cihazlarının geliştirilmesinin bir sonucudur. Katalizörlü yakıcı ile tekrar yanma sonunda dışarı atılan hidrokarbonlar azalmakta ve ayrıca aynı anda karbonmonoksiti yakarak dışarıya CO₂ olarak çıkartması kirliliği azaltmaktadır. Katı atık değerlendirilmesi işlemleri sonucu oluşan hidrokarbon emisyonları, orman yangını, tarımsal yakma ve kömür atığı yakmaları gibi çeşitli aktivitelerde son birkaç yılda gözle görülür azalmalar meydana gelmektedir.

İnsan aktiviteleri sonucu oluşan hidrokarbonlar, atmosfere yayılan toplam hidrokarbonların yaklaşık %10’u kadardır. Bu miktarın kendi arasındaki payı ise tablo 4’de görülmektedir.

Tablo 4.İnsan Faaliyetleri Sonucu Oluşan HC Kaynakları [4]

Faaliyet Alanı	HC Miktarındaki Payı (%)
Transportasyon	55
Yerleşik Yakma	3
Endüstriyel Faaliyet	15
Katı Atıklardan	27

4.1.1.4. Hidrokarbonların Saptanması ve Analizleri

Hidrokarbonların saptanması ve analizleri için metan ve metan içerikli olmayan bileşiklerin birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bunu yapmak için gaz kromatografisi ve bununla birlikte alev iyonizasyonu en çok kullanılan ön işlemlerdir. Her ne kadar gaz kromatografisi, hidrokarbonlar için gerekli hassasiyet ve kesinliğe sahipse de günümüzde hala pahalı ve karmaşık işlemler olduğundan araştırmalarda ve kısa süreli hava kalitesi çalışmalarında sınırlı olarak kullanılmaktadır [4].

4.1.1.5. Hidrokarbon Standartları ve Kontrolü

1970’lerde, fotokimyasal oksidant standartlarına erişmek amacıyla hidrokarbon standartları ortaya konmuştur. Bir yerleşim bölgesinde hava kalite verileri, sabah saatlerinde (6.-9. Arası) metan olmayan hidrokarbonların konsantrasyonu $196\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.3ppm) ise bu maksimum saatlik ortalama oksidant konsantrasyonunun $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.1ppm) olması demektir. EPA bu değerleri esas alarak bir metropoliten alan için metan içerikli olmayan hidrokarbonun hava kalitesi standardını maksimum 3h için (6.-9. arası) ve yılda bu değeri birden fazla aşmamak kaydıyla $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.24ppm) olarak saptamıştır. Metanın fotokimyasal reaksiyonlarda rol almadığı anlaşıldığından beri metan dışındaki standartlar kullanıldı. Ancak herhangi bir yılın hidrokarbon standardının kabul edilmesi sekonder reaksiyonlar ve ozon oluşum prosesinin çok karmaşık olması nedeniyle oldukça zordur. Bunun için 1982’de EPA hidrokarbon standardını yürürlükten kaldırdı, bunun yerine yerleşik kaynaklardan oluşan hidrokarbonlar için kabul edilebilir bir kontrol teknolojisi önerdi. Bu teknoloji; yakıp kül etme, adsorpsiyon, absorpsiyon, kondensasyon ve diğer materyallerle yer değiştirme olarak beş genel prosese dayandırılmıştır.

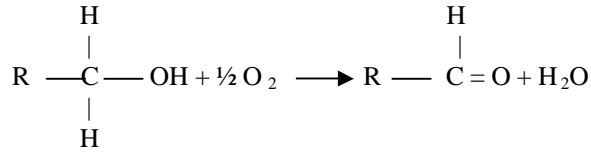
Hidrokarbonların yakıp kül edilerek kontrolü, tekrar yakma ve katalizörlü tekrar yakma olarak sınıflandırılır. Gaz akışkan içine sıvı yakıt katılarak seyreltik organik buharların yakılması için tekrar yanma kullanılabilir. Ancak eğer gazlar yeterli ısı değerine sahipse yanabilir ya da alevlenebilir. Katalizörlü tekrar yakmada, yanma olan yerde solid aktif yüzey kullanılır. Bu düşük sıcaklıkta yanmayı başlatır ve devamını sağlar, ayrıca daha az sıvı yakıt kullanılması sonucu daha az bedel ödenmiş olur. Hidrokarbonların karbon adsorpsiyonu, materyallerin geri kazanılması gibi ekonomik avantajı yanında emisyon azaltılması açısından kanıtlanmış bir yöntemdir. Aktifleştirilmiş karbon, gaz akışkanı içerisindeki partikül maddeler tarafından tersine olarak etkilenirler. Herhangi bir yakma sıvısı içinde hidrokarbonların absorpsiyonu; hava püskürtme kolonlarında, jet yıkayıcıları ile donatılmış kulelerde, spin kulelerinde ve venturi cihazlarında yapılır. Kondenzasyon sırasında gaz hidrokarbonların sıcaklıkları, hidrokarbonlar sıvı duruma geçerken (bu aynı zamanda tekrar kullanılmak için geri kazanma anlamındadır) düşer. Kondenzasyon genel olarak yalnızca yüksek seviyeli hidrokarbon emisyonları için kullanılır. Kaliforniya’da fotokimyasal oksidan formasyonunu düşürmek için fotokimyasal reaksiyonlarda aktif olan organik maddelerin yerine daha az aktif solventler kullanılacak şekilde proses dizaynları yapılmıştır. Örneğin bazı proseslerde uygun olduğunda olefinler ve aldehitler yerine onlardan daha az reaktif olan trikloretilen kullanılmıştır [4].

4.1.1.6. Hidrokarbonların Etkileri

Atmosferik koşullarda hidrokarbonların canlılar ve eşyalar üzerinde herhangi bir toksik etkisi doğrudan saptanmamıştır. Ancak hidrokarbon üretilen ve kullanan emdüstirlerde yapılan araştırmalarda 25ppm hidrokarbon bulunan bir hava ortamında herhangi bir etki saptanmazken, 500ppm benzen bulunan bir çalışma ortamında insanlar ancak bir saat dayanabilmektedir. 600ppm toluen bulunan bir atmosferde ise insan 8 saatte zehirlenmektedir. 7500ppm benzen bulunan bir atmosferde insan 1 saat içinde, 2000ppm benzen konsantrasyonunda ise 10-15 dakikada öldüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan, hidrokarbonların atmosferde oluşturdıkları oksidanlar hem eşyalara, hem de canlılara doğrudan etki etmektedir [4].

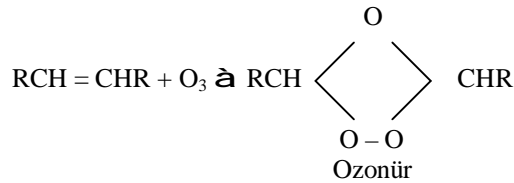
4.1.2. Aldehitler

Birincil alkollerin oksitlenme ürünleri aldehitlerdir.

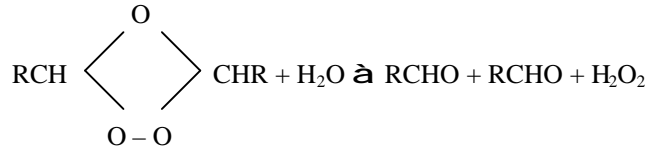


Tüm aldehitler karakteristik olarak karbonil grubuna sahiptirler. Aldehitlerin genel yapı formülü R – CHO dır. Burada R, alkil grubunu (CH₃-, C₂H₅-, vb.) temsil etmektedir.

Aldehitler, doymamış hidrokarbonlardan ozonlama yoluyla da oluşturulabilir. Hidrokarbonlar önce ozonüre dönüştürülür;



Bu madde ise su ile kolaylıkla reaksiyona girip, aldehitleri teşkil eder.



Bu reaksiyonlar hava kirlenmesi konusunda özellikle önemlidirler. Otomobil eksoz gazlarında bulunan doymamış hidrokarbonlar, ozon ile birleşip yukarıdaki reaksiyon uyanınca aldehitler oluşturarak “fotokimyasal sis” oluşumunda önemli bir rol oynarlar.

Oluşan aldehitler bu tür hava kirlenmesinin tipik belirtisi olan “göz yanması” ile hissedilebilir. Fosil yakıtların su buharı jeneratörlerinde ve benzin motorlarında yüksek sıcaklıkta yanması esnasında büyük miktarlarda oluşan azot oksitler ile ultraviyole bölgesinde şiddetli güneş ışığı ozon oluşumu için katalitik görev yapar. Bu tür hava kirlenmesinin en önemli sakıncası oluşan yüksek karbonlu aldehitlerin oksitlenerek oluşturdukları kanser yapıcı organik bileşiklerden kaynaklanan çok çeşitli tipte aldehitler bulunmakla beraber, bunların sadece bir kaçı ticari önemi sahiptir.[2]

4.1.3. Uçucu Organik Maddeler (VOC)

VOC’ler alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 200°C’e kadar olan hidrokarbonlardır. Fosil yakıtlarla çalışan motorların eksozları, solventlerin ve benzinin buharlaşması, kimyasal madde üretimi, petrol rafinasyonu, atık giderme sahaları ve atık su arıtma tesislerinden yapılan emisyonlar ve buharlaşma ile atmosfere yayılır.

Ozon habercisi özelliği taşır. Azot oksitlerle güneş ışınması altında reaksiyona girerek ozon oluşumuna yol açar. Yüksek derişimlerde mukoza tahrişine ve genel narkotik etkiye sahiptir. Benzen gibi kimi VOC’ler kanserojen özelliğe sahiptir, formaldehit gibi kimi

VOC'ler ise ek olarak kısa süreli nefes rahatlatıcı özelliğe sahip olup deri tahrişine de yol açmaktadır. CFC'ler gibi kimi VOC'ler de iklim değişikliğine neden olan sera gazları içinde yer almaktadır.

VOClerin ana kaynağı otomotiv emisyonu ve benzin vb yakıtların taşınması, depolanması ve aktarılması sırasında oluşan buharlaşma kayıplarıdır. EPA, ABD'de atmosferdeki benzenin %70 dolaylarında araç emisyonlarından kaynaklandığını, bunun %70'ini yanma ürünlerinin kalamını ise buharlaşma kayıplarının oluşturduğunu belirtmektedir.

VOC'ler ABD'nin Temiz Hava Yasasında anılan 188 toksik hava kirletici veya tehlikeli hava kirletici (HAPs) listesinde yer almaktadır. Bu listenin tamamı VOC'ler değildir. Civa ve krom gibi ağır metaller de bu listede yer almaktadır. Yasa bu maddelere ilişkin olarak, kaynaktan denetimi öngörmektedir.[6]

4.1.3.1. VOC Kaynakları

Belli başlı tehlikeli hava kirleticiler (HAP)'ların ABD'de deki emisyon miktarları, emisyonların kaynaklara göre dağılımı tablo 5'de görülmektedir:

Tablo 5.HAP'ların ABD'deki emisyon miktarları, kaynakları[6]:

Kaynak	Emisyon Kg/yıl	Toksik Madde
Hareketli Kaynaklar: Taşıt Araçları	1,389,111	Asetaldehit, Benzen ,3-Butadien, Formaldehit, Toluen, Ksilen
Tüketim ve Ticari Ürünlerde Solvent Kullanımı	414,096	Metanol, Metil kloroform, Toluen, Ksilen
Açık Havada Yanma: Orman ve Doğal Yaşam	207,663	Asetaldehit, Akrolien, Benzen, 1,3-Bütadien, Formaldehit, Toluen, Ksilen
Glikol Dehidratörler (Yağ ve Gaz Üretimi)	206,065	Benzen, Toluen, Ksilen
Hareketli Kaynaklar: Yol Araçları Dışında Kalanlar	145,866	Asetaldehit, Benzen, 1,3-Bütadien, Formaldehit
Açık Havada Yanma: Tanımlananlar	134,149	Asetaldehit, Akrolien, Benzen, Formaldehit
Evsel Kazanlar: Odun ve Aşap Artıkları	98,646	Asetaldehit, Benzen, POM Combustion
Kuru Temizleme: Perkloroetilen	95,700	PerkloroEtilen
Organik Kimyasallar Üretimi	91,419	Benzen, Etilen glikol, Hidrojen klorür, Metanol, Metil klorür, Toluen
Kağıt Üretimi	88,579	Asetaldehit, Benzen, Karbon tetraklorür, Formaldehit, Hidroklorik asit, Metanol, Metilen klorür
Halojenli Solvent Temizleme (Degreasing)	61,374	Metil kloroform, Metilen klorür, PerkloroEtilen, TrikloroEtilen
Petrol Rafinasyonu	27,115	Benzen, Hidroklorik asit, Toluen, Ksilen

Evsel Atık Yakma	24,777	Formaldehit, Hidrojen klorür, Mangan, Gva, Kurşun
Taşıt Araçları(Boyama)	23,081	Metil kloroform, Toluen, Ksilen
Benzin Dağıtımı	21,512	Benzen, Glikol ethers, Naphthalene, Toluen
Sınai Kazanlar: Kömür Yakma	21,404	Hidrojen fluoride, Mangan, Metilen klorür, Selenyum
Plastik Ürünler ve Reçine Üretimi	20,830	Metanol, Metilen klorür, Stiren, Vinil asetat
Esnek Poliüretan Köpük Üretimi	19,550	Metilen klorür

Evlerde kullanılan eşyadan ev ortamına yayılan VOC'lerin sağlığa zararlı etkileri dolayısıyla ele alınması gerekir. Evsel eşya: boya, boya malzemesi, solventler; alıap koruyucular; aerosol spreylar; temizleyici ve dezenfektanlar; böcek kovucular ve koku vericiler; depolanmış yakıtlar ve otomotiv ürünleri; hobi malzemeleri; kuru temizlenmiş giysiler evsel ortamda VOC'lerin emisyon kaynakları oluşturur. Bunların insan sağlığı üzerindeki etkileri şunlardır: Göz, burun ve boğaz tahrişi; başağrısı, koordinasyon kaybı, mide bulantısı; karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemine zarar. Baz organikler hayvanlarda kansere neden olur ve bazılarının da insanlarda kansere neden olduğundan kuşulanılmaktadır.

ABD-EPA'nın çalışmalarına göre kimi organiklerin evlerde iç ortam derişimi dış ortamdakinin 2-5 katına ulaşmaktadır. Boya yapmak gibi özel durumlarda ise dış ortamın 1000 katına kadar ulaşıldığına ilişkin kayıtlar vardır.

ABD'de PAMS (fotokimyasal irdeleme sistemi, 90 site belirlenmiştir, bu noktalarda 60 VOC yanı sıra ozon, NOX ve atmosferin aşağı ve yukarı seviyelerindeki meteorolojik parametreler izlenmektedir) çerçevesinde izlenmekte olan 60 VOC'şunlardır:

Hidrokarbonlar: Etilen 2,3-Dimetilbutan 3-Metilheptan Acetilen 2-Metilpentan n-Oktan Etan 3-Metilpentan EthylBenzen Propilen 2-Metil-1-Penten *m&p-Ksilen Propan *n-Hekzan *Stiren Izobutan Metilsiklopentan*o-Ksilen

1-Buten 2,4-Dimetilpentan n-Nonan n-Butan *Benzen Izopropilbenzen t-2-Buten Sikloloheksan n-Propilbenzen

c-2-Buten 2-Metilheksan m-Etiltoluen Izopentan 2,3-Dimetilpentan p-Etiltoluen 1-Penten 3-Metilheksan 1,3,5-Trimetilbenzen n-Pentan *2,2,4-Trimetilpentan o-Etiltoluen Isopren n-Heptan 1,2,4-TrimetilBenzen t-2-Penten Metilsikloheksan n-Dekan c-2-Penten 2,3,4-Trimetilpentan 1,2,3-Trimetilbenzen 2,2-Dimetilbutan *Toluen m-Dietilbenzen Siklopentan 2-Metilheptan p-DietilBenzen n-Undekan

Karboniller: *Formaldehid Aseton *Asetaldehid *Tehlikeli Hava Kirleticiler (Hazardous Air Pollutants)[6]

4.1.3.2. Petrol Depolanmasından Kaynaklanan VOC'ler

20 Aralık 1994'da topluluk petrol ve solvent depolanmasından kaynaklanan emisyonların 10 milyon tonu bulduğu; VOC emisyonlarının fotokimyasal oksidanların oluşumuna neden olduğu, bunların yüksek derişimlerde insane sağlığını tehdit ettiği, bitki örtüsü ve cansız varlıklara zarar verdiği, kimi VOC emisyonunun toksik, kanserojen ve

tatojenik olduğu; VOC emisyonlarının denetimi ve sınırlarötesi akısıyla ilgili 1979 tarihli hava kirliliğinin uzun ve sınırlarötesi taşınımını konvansiyonunun başarılı sonuçları, bugünkü insan faaliyetlerinden kaynaklanan VOC emisyonlarının %40'ını oluşturan taşıt araçlarından buharlaşma ve yanma ürünü olarak yapılan emisyonun 10-15 yıl içinde %80-90 mertebesinde azaltılması yönündeki 1991 tarihli Konsey Direktifi dikkate alınarak; petrol depolanması ve taşınmasından kaynaklanan VOC emisyonlarının 500 000 ton/yıl olduğu ve bunun da insan faaliyetlerinden kaynaklanan VOC emisyonlarının %5'ini oluşturduğu; benzin istasyonlarında doldurma sırasındaki buharlaşmanın 200.000 ton/yılı bulduğu; saptamalarından hareketle düzenlenen direktif petrolün istasyonlar ve terminaller arasında taşınması ve yüklenmesi ile ilgili işletmeler, tesisler, araçlar, depolama kapları ile ilgili düzenlemeleri kapsamaktadır.

Yeni kurulacak servis istasyonları, depolama tesisleri, terminaller ve mobil tankerlerin projelendirme aşamasında, büyük ölçekli eski birimlerin 3 yıl, orta ölçekli eski birimlerin 6 yıl, tüm birimlerin ise 9 yıl içinde boşaltma ve depolama birimlerinde ortalıkça %0.01, tankerlerde %0.005 buharlaşma kaybı hedeflerine ulaşmaları, buharlaşan kısmın tutularak geri kazanımda kullanılması, tankerlerin sürekli yol denetimine tabi tutulması, tanker ve terminal depolarının alttan doldurulmalı şekilde getirilmesi öngörülmektedir.[6]

4.1.3.3. Türkiye’de VOC’lerle İlgili Çalışmalar

VOC’ler ozon tabakasının incelmeye katkısı, toksik ve kanserojen yapıları nedeniyle insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri dolayısıyla giderek üzerinde daha fazla çalışma yapılan çevre ve iş hijyeninin aktüel konular arasındadır. Görüldüğü gibi gerek ABD’de gerekse Avrupa Birliği ülkelerinde örnekleme, analiz, sınır değerler, azaltıcı önlemler üzerinde yoğun çalışmalar sürdürülmekte, yeni düzenlemeler getirilmektedir. Ülkemizde ise konunun daha çok üniversitelerde araştırma çalışmalarının konusu olduğu, düzenleyici kuruluşların konuyla ilgisinin yeteri düzeyde olmadığı görülmektedir.

Ülkemizde çevre mevzuatı diğer yasal düzenlemelere göre oldukça yenidir. Bunun bir sonucu olarak VOC’lerle ilgili düzenlemeler çağdaş ölçülere uygundur. Ancak uygulamada mevzuatın sergilediği çağdaş yapıyı görmek mümkün değildir. Petrol rafinerilerindeki VOC buharlaşma-emisyonlarını iyileştirici yatırımların yapılmadığı, petrol ürünlerini taşıyan araçların ciddi denetime tabi tutulmadığı ve benzin istasyonlarında, değil çevre ölçülerinin, iş güvenliği kriterlerinin dahi uygulanmadığını söylemek mümkündür.

İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Tüzüğünde örnekleme ve analiz yöntemlerine yer verilmemiştir. Tüzük çerçevesinde teknik imkanların elverdiği ölçüde önlem alınması, üretimin sağlık ve güvenlikten önde geldiği anlayışı, yangın, elektrik çarpması, elini motora kaptırma, gürültü, hastalık, yıldırım, vb. durumların risk olarak anlaşılması hem tüzüğün oldukça eski kavramlar üstüne oturduğuna hem de insan sağlığı ve çevre kavramlarının ele alınışındaki geriliği sergilemektedir. Birçok madde için sınır değerleri verilmiş ve önlemler sıralanmış, VOC’lerle ilgili sınırlara kategorik anlamda yer verilmemiş ancak madde bazında sınır değer ve önlemler kimi maddelerde yer almıştır. En dikkat çekici nokta ise benzen örneğinde olduğu gibi öngörülen işyeri sınır değerlerinin hava kalitesi sınır değeri olarak öngörülenin 10 katı olmasıdır.[6]

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği’nde Ek-4 ‘te verilen Organik Buhar ve Gazlar Tablo 6’de gösterilmiştir.

Tablo 6. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde Ek-4 'te verilen Organik Buhar ve Gazlar Tablosu [7]

Madde	Kimyasal Formül	Sınıf	Madde	Kimyasal Formül	Sınıf
Akrilaldehit	CH ₂ CHHO	I	Hekzanoik Asit	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	I
Akrilikasit	CH ₂ CHCOOH	I	Kaproikasit		
Akrilikasit etilesteri	CH ₂ CHCO ₂ C ₂ H ₅	I	İzopropileter	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	III
Akrilikasit metilesteri	CH ₂ CHCOCH ₃	I	2-Klorbutaiden 1,3	CH ₂ CClCHCH ₂	II
Amilasetat	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	II	Krezol=Hidroksi Toluen	C ₆ H ₄ (CH ₃)OH	I
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	I	Keten=Karbometen=E tonon	CH ₂ CO	II
Asetaldehit	CH ₃ CHO	II	Karbonsülfür	CS ₂	I
Aseton	CH ₃ COCH ₃	III	Karbontetraklorür	CCl ₄	II
Asetik asit	CH ₃ COOH	II	Kloroform=Triklormetan	CHCl ₃	I
Asetikasit etilesteri	CH ₃ COOC ₂ H ₅	III	Ksilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	II
Asetikasit n-metil esteri	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	II	Kloropropionik asit	CH ₃ CHClCOOH	I
Asetikasit n-butil esteri	CH ₃ COOC ₄ H ₉	III	Monoklorasetikasit	CH ₂ ClCOOH	I
Asetik asit metil esteri	CH ₃ COOCH ₃	II	Merkaptanlar		I
Asetik asit vinil esteri	CH ₃ COOCHCH ₂	II	Metakrilik asit metil esteri	CH ₂ C(CH ₃)COOCH ₃	II
Benzin	kütle yüzdesi olarak % 25'den fazla C7 ve C8 aromatlarda ihtiva eden	II	Metanol=Metil alkol	CH ₃ OH	III
Bütadien (1,3)	CH ₂ CHCHCH ₂	II	Metiletilketon	CH ₃ COC ₂ H ₅	III
n-Butilalkol	C ₄ H ₉ OH	III	Metilbütilketon	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH ₃	III
n-Butilasetat	CH ₃ COOC ₄ H ₉	III	Metilsikloheksan	C ₆ H ₁₁ CH ₃	III
Bütiril asit=Bütanoikasit=Te reyağı asiti	C ₃ H ₇ COOH	I	Metilsikloheksanon	CH ₃ C ₅ H ₉ CO	II
Diasetonalkol	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ COC H ₃	II	Metilizobütilketon	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	III
Dietanolamil	(OHCH ₂ CH ₂)NH	II	Metilzosiyanat	CH ₃ NCO	I
Dietilamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	I	Metilnaftalin	C ₁₀ H ₇ CH ₃	II
Dietileter	(C ₂ H ₅) ₂ O	III	Monoetilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	I
1,1-Dibrometan	CH ₂ BrCH ₂ Br	II	Morfolin=dietilen imidoksit	O(CH ₂) ₄ NH	II
1,1-Dikloreten (Etilenklörür)	CHCl ₂ CH ₃	II	Monoetenolamin	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	II
1,2-Dikloreten	ClCH ₂ CH ₂ Cl	I	Monoklorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	II
1,2-Dikloretilen	CHClCHCl	III	Naftalin	C ₁₀ H ₈	II
p-Diklorbenzen ve o-Diklorbenzen	C ₄ H ₄ Cl ₂	II	Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	I
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	III	Nitrokrezol (2-Nitro p-hidroksitoluen)	CH ₃ C ₆ H ₃ OHNO ₂	I
Diklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₂ OH	I	Nitrofenol	NO ₂ C ₆ H ₄ OH	I
Dimetiletilamin	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₃ NH ₂	I	Nitrotoluen	NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	II
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	I	n-Pentan	C ₅ H ₁₂	III
Dimetilanilin	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	I	Pentanol-1	C ₆ H ₁₁ OH	III
Dimetilformamid	HCON(CH ₃) ₂	II	Poliklorlu Difeniller		I
Dimetilsülfür	CH ₃ SCH ₃	I	i-propanol=izopropil alkol	(CH ₃) ₂ CHOH	III
Dimetilsülfoksit	(CH ₃) ₂ SO	III	Propilen oksit	CH ₃ CHCH ₂ O	II
Dinitrobenzen	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	I	Propionik asit	C ₂ H ₅ COOH	II
1,4-Dioksan	C ₄ H ₈ O ₂	II	Piridin	C ₅ H ₅ N	I
			Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	III

Difenil	$(C_6H_5)_2$	I	Sikloheksanol	$C_4H_{11}OH$	III
Diizopropileter	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	III	Sikloheksanon	C_6H_{10}	II
Etanol (Etil Alkol)	C_2H_5OH	III	Stiren=Feniletilen=Vinil Benzen	$C_6H_5CHCH_2$	II
Etilbenzen	$C_6H_5C_2H_5$	II	Tetrakloretan	$C_2H_2Cl_4$	I
Etil Klorür	CH_3CH_2Cl	III	Tetrakloretilen	Cl_2CCl_2	III
Etilendiamin	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	II	Tetrahidrofuran	C_4H_8O	II
Etilenglikol	$HOCH_2CH_2OH$	III	Tetrahidronaftalin	$C_{10}H_{12}$	II
Etilglikol	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	III	Tiyoter	C_4H_8S	I
Etilenglikol	$CH_3OCH_2CH_2OH$	II	Tiyokrezol=Tiyohidroksitoluen	$CH_3C_6H_4SH$	I
Etilenoksit	CH_2OCH_2	I	Tiyofenol	C_6H_5SH	I
2 - Etilheksanol-1	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$	II	Toluen	$C_6H_5CH_3$	II
Formik Asit	$HCOOH$	I	Toluendiizosiyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	I
Formaldehit	$HCHO$	I	Trietanolamin	$(CH_2OHCH_2)_3N$	II
Furfurol	$C_5H_4O_2$	I	Trietilamin	$(C_2H_5)_3N$	I
Fenol	C_6H_5OH	I	Trietilenglikol	$HOC_2H_4OC_2H_4OC_2H_4OH$	III
Fosgen	$COCl_2$	I	Trimetilamin	$(CH_3)_3N$	I
n-Heptan	C_7H_{18}	III	1,1,1-Trikloretan	CH_3CCl_3	III
Hekzametildiizosiyanat	$OCH(CH_2)_6NCO$	I	1,1,2-Trikloretan	$CH_2ClCHCl_2$	I
n-Hekzan	C_6H_{14}	III	Trikloretilen	CCl_2CHCl	II
4-Hidroksi 4-metil Pentanon-2	$(CH_3)_2C(OH)CH_2COC_2H_5$	III	Triklorfenol	$C_6H_2Cl_3OH$	I
İzo butil alkol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	III	Trioksan metaformaldehit	$(CH_2O)_3$	II
Kurşun tetraetil	$Pb(C_2H_5)_4$	I	Valerikasit=Pentanoik asit	$CH_3(CH_2)_3COOH$	I

*Yukarıdaki listede bulunmayan organik maddeler, buhar ve gaz biçimindeki etkilerine en yakın sınıfa dahil edilecektir. Etkilerine göre gruplanması mümkün değilse kimyasal yapısına en yakın gruba dahil edilmelidir.

Kaynaklar

- 1- AnaBritannica, 8.Cilt.
- 2- Samsunlu, A. , 1999. Çevre Mühendisliği Kimyası, Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul.
- 3- İnternet, Ülkemizin Çevre Sorunları, Çevre Bakanlığı, [<http://www.cevre.gov.tr/anasayfa/turkiyecevresor.htm>].
- 4- Bayat, C. , 2001. Hava Kirlenmesi ve Kontrolü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- 5- Uslu, O. , 1996. Çevresel Etki Değerlendirmesi, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara.
- 6- Atamer, B. ,2001.Havada Uçucu Organiklerin (VOC) Örneklenmesi ve Analizi, Terralab A.Ş., [<http://www.terralab.com.tr>].

7- Hava Kalitesinin Korunmas Yönetmeliği.