

**ESKİŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ PM2.5 PARÇACIKLARININ KİMYASAL
KARAKTERİZASYONU ve KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**

Doktora Tezi

Akif ARI

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1107F127 no.lu proje ve TÛBİTAK tarafından kabul edilen 113Y324 no.lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

**ESKİŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ PM2.5 PARÇACIKLARININ
KİMYASAL KARAKTERİZASYONU ve KAYNAKLARININ
BELİRLENMESİ**

Akif ARI

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eftade GAGA

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran, 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1107F127 no.lu proje ve TÜBİTAK tarafından kabul edilen 113Y324 no.lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Akif ARI'nın "Eskişehir Atmosferindeki PM2.5 Parçacıklarının Kimyasal Karakterizasyonu ve Kaynaklarının Belirlenmesi" başlıklı tezi 13/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Ünvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. EFTADE GAGA
Üye	: Prof. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU
Üye	: Prof. Dr. GÜRDAL TUNCEL
Üye	: Prof. Dr. SERPİL YENİSOY KARAKAŞ
Üye	: Prof. Dr. MUSTAFA ODABAŞI

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ESKİŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ PM2.5 PARÇACIKLARININ KİMYASAL KARAKTERİZASYONU ve KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Akif ARI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eftade GAGA
2016, 174 Sayfa

Tez çalışması kapsamında 2013 ve 2014 yıllarında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde gerçekleştirilen atmosferik örnekleme ile ince partiküllerdeki atmosferik kirlenici bileşenlerin derişimleri belirlenmiştir. İnce partiküllerde 48 adet element ve 7 anyonun, 16 çok halkalı aromatik hidrokarbon bileşiminin (PAH'lar), 25 n-alkan bileşiminin, karboksilik asitler, levoglukosan ve bunların yanında partikül faz organik ve elementel karbonun derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen veri seti istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiş, kirlenici bileşenlerin meteorolojik parametrelerle ilişkisi incelenmiştir. Veri setine Pozitif matris faktörizasyonu (PMF) modeli uygulanarak birincil partiküllerin kaynaklarının toplam aerosol üzerindeki katkıları sayısal olarak hesaplanmıştır. Öte yandan Organik karbon ve elementel karbon derişimleri kullanılarak toplam aerosolün ikincil kısmı varsayımsal olarak belirlenmiştir.

Elde edilen veriler sonucunda genel olarak kış mevsiminde ısınmaya bağlı olarak partikül madde, PAH, n-alkan, organik karbon, elementel karbon ve anyon derişimlerinde artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde antropojenik kaynaklı metal derişimleri de kış aylarında artış göstermiştir. Çalışmanın gerçekleştirildiği noktada organik ince partiküllerin en önemli kaynağının %26'lık bir payla evsel ısınma olduğu, bunu sırasıyla yer tozu, ikincil organik partiküller ve endüstri emisyonlarının takip ettiği yapılan pozitif matris faktörizasyonu analiziyle belirlenmiştir. EK izleyici yaklaşımı ile PM2.5 kütlesine ikincil organik karbon katkısı belirlenmiş ve ince mod aerosolün yaklaşık %11'inin ikincil olduğu hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: EK, OK, ikincil organik aerosol, atmosferik metaller, organik kirleniciler, PMF

ABSTRACT

PhD Dissertation

CHEMICAL CHARACTERIZATION and SOURCE APPORTIONMENT of PM_{2.5} PARTICLES in ESKİŞEHİR ATMOSPHERE

Akif ARI

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eftade GAGA
2016, 174 pages**

In this thesis, concentrations of atmospheric pollutants on fine particles were determined in Eskişehir in 2013 and 2014. The concentrations 48 trace metals, 7 anions, 16 PAHs, 25 n-alkanes, carboxylic acids, levoglucosan, and organic and elemental carbon in fine particles were measured. Data set was evaluated by using statistical techniques. Relation of pollutant concentrations with meteorological parameters was also investigated. Positive matrix factorization (PMF) was applied to data set for source apportionment. Besides that, organic and elemental carbon concentrations were used to calculate the secondary organic aerosol concentrations hypothetically.

In general, it was observed that concentrations of particulate matter, PAHs, n-alkanes, organik carbon, elemental carbon and anions increased in winter time due to heating activities. Similarly anthropogenic metal concentrations increased in winter time. The most dominant factor affecting the concentrations of the fine organic particles in the sampling location was determined as domestic heating with percent contribution of 26%. Road dust, secondary organic particles and industry are determined as the other factors, respectively by using positive matrix factorization. The contribution of secondary organic carbon to total mass of PM_{2.5} was determined by EC tracer approach and 11% of fine aerosol was calculated secondary.

Keywords: EC, OC, secondary organic aerosol, atmospheric metals, organic pollutants, PMF

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 1107F127 No'lu "Eskişehir Atmosferindeki Organik Aerosollerin İncelenmesi" başlıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ve 113Y324 No'lu "Eskişehir Atmosferindeki PM2.5 Örneklerinin Kimyasal Karakterizasyonu" başlıklı TÜBİTAK projeleri tarafından desteklenmiştir.

Bu tez çalışmasını yöneten, çalışma süresince her türlü öneri ve yardımlarıyla çalışmama büyük katkı sağlayan danışman hocam Sn. Doç. Dr. Eftade GAGA'ya,

Tez izleme jürimde yer alan, tecrübe ve tavsiyeleriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Gürdal TUNCEL ve Sn. Prof. Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ'a,

Tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU ve Sn. Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na,

Gerek manevi açıdan, gerekse Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde geçirdiğim zaman süresince "Hava Kalitesi Araştırma Grubu"nda birlikte uzun yıllar çalıştığımız hocalarım Sn. Yard. Doç. Dr. Ozan Devrim YAY, Sn. Yard. Doç. Dr. Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Sn. Yard. Doç. Dr. Hicran ALTUĞ ve sevgili arkadaşlarıma,

Modelleme çalışmalarında sabırla yardımlarını esirgemeyen Halil İbrahim HACIOĞLU'na,

Karbon analizlerinin yapıldığı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Duran KARAKAŞ ve analizleri gerçekleştiren değerli arkadaşım Pınar ÖLGÜN'e,

Hayatımda şu ana kadar gerçekleştirebildiğim hedeflerime ulaşma konusunda doğduğum günden bu güne kadar bir an bile olsun desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşime,

Son olarak bu uzun ve zorlu süreç boyunca bana her zaman katlanan, gerek profesyonel anlamda laboratuvarında uzun zaman boyunca bana yardım eden, gerekse manevi olarak yanımdan bir an bile eksik olmayan sevgili nişanlım, herşeyim Pelin ERTÜRK'e

Tüm içtenliğimle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akif ARI

13/06/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığımı ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyanata aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara azı olduğumu bildiririm.

.....
(İmza)

.....
(Adı-Soyadı)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	3
1.2. Atmosferik PM2.5 ve Elementel Bileşimi	5
1.3. Atmosferik PM2.5 ve Organik Bileşimi.....	8
1.3.1. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH – <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)	9
1.3.2. n-Alkan bileşikleri	12
1.3.3. Karboksilik asitler	14
1.3.4. Atmosferik organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK).....	15
1.3.5. İkincil organik aerosoller (<i>secondary organic aerosol-SOA</i>)	17
1.4. Aerosol Kaynaklarının Belirlenmesi	19
1.5. Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF).....	23
2. LİTERATÜR ÖZETİ	26
3. GEREÇ VE YÖNTEM	32
3.1. Örnekleme Bölgesi ve Örnekleme Noktası	33
3.2. Partikül Madde Örnekleme Metodolojisi	35
3.3. Organik Karbon ve Elementel Karbon (OK-EK) Analizleri.....	35

3.3.1. OK-EK analizörü cihaz analiz prensibi.....	35
3.3.2. OK-EK analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik	37
3.4. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon (PAH) Analizleri	38
3.4.1. Ekstraksiyon	38
3.4.2. Ekstraktların dönel buharlaştırıcıda konsantre edilmesi	38
3.4.3. Örneklerin temizlenmesi ve konsantre edilmesi işlemi.....	39
3.4.4. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi.....	39
3.4.5. PAH analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik	42
3.5. İyon Analizleri.....	46
3.5.1. İyon analizleri prosedürü.....	46
3.5.2. İyon analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik.....	47
3.6. Eser Element Analizleri	48
3.6.1. Eser element analiz prosedürü.....	48
3.6.2. Eser element analizi kalite kontrolü ve güvenilirlik.....	48
3.7. n-Alkan Analizleri.....	52
3.7.1. n-Alkan analiz prosedürü	52
3.7.2. n-Alkan analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik	54
3.8. Karboksilik Asit Analizleri	55
3.8.1. Ekstraksiyon	55
3.8.2. Karboksilik asit ekstraktların dönel buharlaştırıcıda konsantre edilmesi.....	56
3.8.3. Türevleme (derivatization) işlemi	56
3.8.4. Karboksilik asit analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik.....	58
4. BULGULAR	59
4.1. PM2.5 Derişimleri.....	59
4.2. PM2.5 Organik Bileşiminin Belirlenmesi	61
4.2.1. Organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK) derişimleri	61
4.2.2. OK/EK oranlarının incelenmesi ve ikincil organik aerosol (SOA) derişimlerinin hesaplanması.....	65
4.2.3. PM2.5 fazı PAH derişimlerinin belirlenmesi	73
4.2.4. PM2.5 fazı n-alkan derişimlerinin belirlenmesi	78

4.2.5. Karboksilik asit ve levoglukosan derişimlerinin belirlenmesi.....	85
4.3. PM2.5 İnorganik Bileşiminin Belirlenmesi	91
4.3.1. PM2.5 fazı anyon derişimlerinin belirlenmesi.....	91
4.3.2. PM2.5 elementel bileşiminin belirlenmesi.....	92
4.3.3. Eser elementler için hesaplanan toprak zenginleşme faktörleri.....	94
4.3.4. Eser element veri setinin literatür ile karşılaştırılması.....	99
4.4. PM2.5 Kaynaklarının Pozitif Matris Faktörizasyonu Modeli ile Belirlenmesi	101
4.5. Kirleticilerin Meteorolojik Parametrelerle İlişkisi	125
5. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	129
6. KAYNAKÇA.....	133
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Tez kapsamında kullanılan örnekleme, analiz ve veri değerlendirme yöntemleri özeti	32
3.2. Örnekleme noktası	34
3.3. OC EC örnek termogramı	37
3.4. Farklı zamanlarda yapılan SRM 1597a analizleri	43
3.5. Filtreler için vekil % geri kazanım oranları	45
3.6. Analizi gerçekleştirilen elementler için hesaplanan örnek/kör oranları	52
4.1. Günlük PM2.5 derişimleri	59-60
4.2. Günlük PM2.5, OK ve EK derişimleri	64
4.3. Yıllık OK-EK grafiği	68
4.4.a. Kış dönemi OK-EK grafiği	68
4.4.b. Yaz dönemi OK-EK grafiği	69
4.5. Tünel ortamı OK-EK grafiği	69
4.6. OK/EK oranı 2.9 değerinin altındaki örneklerin regresyon grafiği	70
4.7. Bileşen bazında yıllık ortalama PAH derişimleri	74
4.8. Günlük toplam PAH derişimleri	74
4.9. PAH derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması	77
4.10. Ortalama n-alkan derişimleri	79
4.11. Günlük toplam n-alkan derişimleri	80
4.12. Aylık n-alkan derişimleri	81-82
4.13. n-Alkanlar için hesaplanan aylık CPI değerleri	83
4.14. n-Alkan derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması	84
4.15. PM2.5 fazı karboksilik asit ve levoglucosan derişimleri	87
4.16. Günlük karboksilik asit derişimleri	88
4.17. Kış örnekleri EK ve levoglucosan derişimleri	90
4.18. Yaz örnekleri EK ve levoglucosan derişimleri	90
4.19. Levoglucosan – K regresyon grafiği	90
4.20. PM2.5 modu iyonik bileşenlerin zamansal değişimi	92
4.21. Ölçülen elementler için hesaplanan zenginleşme faktörleri	95

4.22. Al derişimlerine karşı ZF grafikleri.....	98
4.23. Bootstrap sonuçlarının yorumlanması	106
4.24. Uygun olmayan bir çözüme ait G-space grafiği	107
4.25. Faktör 1 grafikler	109
4.26. Faktör 2 grafikler	111
4.27. Faktör 3 grafikler	113
4.28. Faktör 4 grafikler	115
4.29. Faktör 5 grafikler	117
4.30. Faktör 6 grafikler	119
4.31. Faktör 7 grafikler	121
4.32. Faktör 8 grafikler	123
4.33. PM2.5 modu OK kaynak katkıları.....	124
4.34. Aylık rüzgar yönleri.....	126
4.35. Toplam PAH, toplam n-alkan ve dış ortam sıcaklığı ilişkisi.....	128
4.36. OK _{ikincil} -güneşlenme şiddeti ilişkisi.....	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Atmosferik partikül maddelerin elementel özellikleri.....	5
1.2.	USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 13 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler.....	11
1.3.	C10-C35 n-alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler.....	12
1.4.	Bazı karboksilik asit bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler	15
1.5.	Önemli organik aerosol bileşenleri ve kaynakları	21
1.6.	Önemli inorganik aerosol bileşenleri ve kaynakları	22
3.1.	Termo-optik analizör operasyon parametreleri	36
3.2.	SRM 1648a (Urban Particulate Matter) geri kazanım ve laboratuvar kör değerleri (N = 4)	38
3.3.	GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri	40
3.4.	PAH analizi GC-MS operasyon parametreleri	41
3.5.	PAH analizleri için düzenlenen SİM parametreleri.....	42
3.6.	SRM 1597a analiz sonuçları.....	43
3.7.	Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri... ..	44
3.8.	PAH bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	46
3.9.	İyon kromatografi cihazı analiz parametreleri.....	47
3.10.	Eser element SRM1648a analiz sonuçları	49
3.11.	TMRAIN-04 analiz sonuçları	50
3.12.	Eser elementleri için hesaplanan cihaz dedeksiyon limitleri.. ..	51
3.13.	n-Alkan bileşikleri analiz detayları.....	53
3.14.	n-Alkan analizi GC-MS operasyon parametreleri	54
3.15.	n-Alkan bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	55
3.16.	Karboksilik asit analizi GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri	57
3.17.	Karboksilik asit analizi GC-MS operasyon parametreleri.....	57
3.18.	Karboksilik asit bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	58
4.1.	Aylık ortalama PM2.5, OK ve EK derişimleri	61

4.2.	OK ve EK derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması.....	63
4.3.	Çeşitli çalışmalardan derlenen OK/EK_{birincil} oranları.....	67
4.4.	Aylık ortalama PM_{2.5}, EK, OK_{birincil} ve OK_{ikincil} derişimleri.....	70
4.5.	PAH bileşikleri istatistiksel değerlendirmesi.....	75
4.6.	Diagnostik PAH oranları ve kaynaklar.....	76
4.7.	n-Alkan bileşikleri istatistiksel değerlendirmesi	78
4.8.	Karboksilik asitler ve levoglukosan istatistiksel değerlendirmesi.....	85
4.9.	Anyonik bileşenler istatistiksel zet	91
4.10.	Elementel analizlere ait istatistiksel zet.....	93
4.11.	PM_{2.5} modu elementler arası korelasyon matrisi	96
4.12.	Farklı şehirlerde lülen PM_{2,5} derişimleri ve elementel bileşimi	100
4.13.	Faktör analizi sonuçları.....	102
4.14.	Farklı sayıdaki faktörlü çözümlerde elde edilen Q değerleri (%10 ekstra modelleme belirsizliği)	103
4.15.	Farklı sayıdaki faktörlü çözümlerde elde edilen Q değerleri (%5 ekstra modelleme belirsizliği)	104
4.16.	Aylık ortalama meteorolojik değerler.....	127

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

Al	: Aluminyum
Ar	: Argon
As	: Arsenik
B	: Bor
Ba	: Baryum
Be	: Berilyum
Bi	: Bizmut
°C	: Santigrat
Ca	: Kalsiyum
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
Cl ⁻	: Klorür
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetrekare
Co	: Kobalt
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
-COOH	: Karboksil
cP	: Centipoise
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
Dy	: Disprosiyum
Er	: Erbiyum
Eu	: Evropiyum
Fe	: Demir
Ga	: Galyum

Ge	: Germanyum
Gd	: Gadolinyum
gr	: Gram
He	: Helyum
Hf	: Hafniyum
Hg	: Civa
Ho	: Holmiyum
H ₂ O	: Dihidrojen monoksit
HO ₂	: Perhidroksil radikali
Ir	: İridyum
K	: Potasyum
L	: Litre
La	: Lantan
Li	: Lityum
Lu	: Lutesyum
m ²	: Metre kare
m ³	: Metreküp
mg	: Miligram
Mg	: Magnezyum
MgCO ₃	: Magnezyum Karbonat
mL	: Mililitre
Mn	: Mangan
N ₂	: Azot
Na	: Sodyum
Ne	: Neon
Nd	: Neodim
NH ₄ ⁺	: Amonyum
Ni	: Nikel
NO	: Azot monoksit
NO ₂	: Azot dioksit
NO _x	: Azot oksit
NO ₂ ⁻	: Nitrit

NO_3^-	: Nitrat
O	: Oksijen atomu
O_2	: Oksijen
O_3	: Ozon
OH	: Hidroksil
P	: Fosfor
Pa	: Paskal
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
PO_4^{3-}	: Fosfat
Pr	: Praseodim
RO_2^*	: Alkil Peroksi Radikali
RO^*	: Alkoloksi Radikali
S	: Kükürt
Sb	: Antimon
Sc	: Skandiyum
Se	: Selenyum
Sm	: Samaryum
Sn	: Kalay
sn	: Saniye
SO_2	: Kükürt dioksit
SO_4^{2-}	: Sülfat
Sr	: Stronsiyum
Tb	: Terbiyum
Te	: Tellür
Th	: Toryum
Tl	: Talyum
Tm	: Tulyum
U	: Uranyum
W	: Watt
Wm^{-2}	: Watt / Metrekare
Yb	: İterbiyum

Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
%	: Yüzde Simgesi
km^{-2}	: Kilometrekare
M Ω	: Mikro Ohm

Kısaltmalar:

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Ace	: Acenaphthene
Acy	: Asenaftalin
Ant	: Antrasen
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BaA	: Benzo(a)antrasen
BaP	: Benzo(a)pyrene
BgP	: Benzo(ghi)perilen
BbF	: Benzo(b)floranten
BkF	: Benzo(k)floranten
Chr	: Krisen
CCN	: Cloud Condensation Nuclei (Bulut Yoğuşma Çekirdeği)
DahA	: Dibenzo(a,h)antrasen
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EK	: Elementel Karbon
EMKO	: Eskişehir Mobilyacılar Kooperatifi
Flu	: Floren
Flt	: Floranten
FA	: Faktör Analizi
FID	: Flame Ionization Detector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografi)

HCl	: Hidroklorik Asit
HKDYY	: Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
HULİS	: Humic Like Substances (Humik Benzeri Yapıdaki Bileşenler)
IC	: Ion Chromatography (İyon Kromatografisi)
IARC	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
Ind	: Indeno(1,2,3-c,d)piren
ICP-MS/MS	: Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry (Eşleşmiş Kutusal Plazma- Çift Kütle Spektrometrisi)
IR	: Infrared (Kızılötesi)
LOD	: Limit of Detection (Dedeksiyon Alt Limiti)
LOQ	: Limit of Quantification (Hesaplama Alt Limiti)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MS	: Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
NIOSH	: National Institute for Occupational Safety and Health (İşyeri Güvenliği ve Sağlığı Ulusal Enstitüsü)
OK	: Organik Karbon
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PAN	: Peroksi Asetil Nitrat
PCA	: Principal Component Analysis (Birincil Bileşen Analizi)
Phe	: Fenantren
PM	: Partikül Madde
PMF	: Pozitif Matris Faktörizasyonu
PM2.5	: Aerodinamik Çapı 2.5 Mikrometre ve Altındaki Partikül Maddeler
PM10	: Aerodinamik Çapı 10 Mikrometre ve Altındaki Partikül Maddeler
POA	: Primary Organic Aerosol (Birincil Organik Aerosol)
ppm	: parts per million (milyonda bir)
ppb	: parts per billion (milyarda bir)
Pyr	: Piren
ROG	: Reaktif Organik Gaz
SÇOB	: Suda Çözünür Organik Bileşik

SİM	: Seçilmiş İyon Monitorlama
SOA	: Secondary Organic Aerosol (İkincil Organik Aeresol)
S/N	: Sinyal/Gürültü
SRM	: Standart Referans Maddesi
TC	: Toplam Karbon
TD	: Termal Desorpsiyon
TEİ/TUSAŞ	: Türk Havacılık ve Uzay Sanayi A.Ş.
TÜLOMSAŞ	: Türkiye Lokomotif ve Motor Sanayii Anonim Şirketi
TL	: Türk Lirası
TSP	: Toplam Askında Katı Partikül
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
USA	: United States of America (Amerika Birleşik Devletleri)
USEPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
UV	: Ultra Viole (Mor ötesi)
VOC	: Volatile Organic Compounds (Uçucu Organik Bileşikler)
YUOB	: Yarı Uçucu Organik Bileşik

1. GİRİŞ

Atmosferik partikül madde (PM) üzerindeki çalışmalar günümüzde “*bilimsel merak*” dışında, daha çok yönetimsel gereklilikler dahilinde şekillenmektedir. Bu yönetimsel gereklilikler ise toplum sağlığının korunması konusunda alınacak önlemleri belirleyen mevzuatların oluşturulması olarak tanımlanabilir. Tarihsel olarak atmosferik aerosolün belirlenmesi ve tanımlanması konusundaki ilk çalışmaların madencilik faaliyetleri kapsamında kullanılan süreçlerde başladığı ileri sürülmektedir (Seinfeld ve Pandis, 1998, s. 4). Sem vd., (2005) yayınladıkları “aerosol biliminin tarihi” konulu derlemede henüz 1. yüzyılda Romalı filozof Plinius (Gaius Plinius Secundus – Büyük Plinius) tarafından yazılan ve dünyanın bilinen ilk ansiklopedisi sayılan Doğa Tarihi (Naturalis Historia) isimli eserinde maden işçilerinin, hayvan mesanesinden üretilmiş bir koruyucu maskeyi kullandıklarından bahsedilmektedir. İnsanoğlunun antropojenik PM maruziyeti ise tarihte ateşin kullanılmasıyla başlar. Barınaklarında ateş yakıp pişirme faaliyetine başlayan ilk çağ insanları, odun dumanıyla mağaralarında tanışmışlar ve PM kaynaklı hastalıklardan nasibini almışlardır. İlerleyen tarihsel süreçte insanların hava kirleticileri ile olan sorunlarına sayısız örnek mevcuttur. Bunlardan belki de en bilineni, her ne kadar doğal kaynaklı olsa da, İtalya’daki Pompei felaketidir. Yanardağdan salınan zehirli gazlar sebebiyle saniyeler içinde zehirlenerek ölen insanlar bir açık hava müzesi şeklindeki kentte hala görülebilmektedir (Benarie, 1981, s.95).

İnsanların yoğun bir şekilde hava kirliliğine maruz kalması ise 18. yüzyılın sonlarında gerçekleşmeye başlamıştır. On sekiz ve 19. yüzyıllardaki endüstriyel devrimler, makineleşme, büyük üretim atakları sonucunda büyük nüfuslar kentlere göç etmiştir. Bu zamanlardaki kentler ise aşırı nüfusu kaldıracak şekilde tasarlanmamış son derece sağlıksız ve emniyetsiz yaşam alanları olarak hatırlanmaktadır. Endüstriyel emisyonlar sebebiyle toplum sağlığı, aynı zamanda çevre sağlığı son derece olumsuz şekilde etkilenmiştir. 1860’larda Kuzey Fransa’da yaşayan maden işçilerinin sağlıksız çalışma şartları sebebiyle başlattığı büyük grevi anlatan Emile Zola’nın Germinal isimli romanı da bir bakıma bahsedilen dönemdeki çevresel durumu ele almaktadır (Sem vd., 2005, s.11).

Atmosferik PM’in her ne kadar görüş mesafesi, hava kalitesi ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinse de, bu etkilerin derecesi hakkında yorum yapmak oldukça zordur. Bu konuda yorum yapabilmek için; organik ve inorganik sayısız bileşiği

bünyesinde barındıran PM'in oluşum kaynaklarının, mekanizmalarının ve kimyasal bileşiminin anlaşılması son derece önemlidir.

Atmosferik ince mod PM (PM2.5-aerodinamik çapı 2.5µm ve altı), birincil emisyon kaynaklarından ve bunun yanında fotokimyasal tepkimeler sonucunda atmosferde ikincil olarak da oluşabilen karmaşık bir kimyasal karışımdır. Akut ve kronik PM2.5 maruziyetini insan sağlığını olumsuz yönde etkilemekte; mortalite ve morbidite sayılarında artışa sebep olmaktadır (Burnett vd., 1995, s. 15; Schwartz vd., 1996, s. 927).

Ülkemizde hava kalitesi konusunda yürürlükte olan Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY) kapsamında PM10 (aerodinamik çapı 10 µm ve altı) parametresi için 24 saatlik sınır değeri 50 µg m⁻³ olarak belirtilmiş ve bu değerin 01.01.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılması kararlaştırılmıştır. Sınır değere ulaşılabilecek tarih olan 01.01.2019 tarihine kadar öngörülen üst ve alt değerlendirme eşikleri ise sırasıyla 30 ve 20 µg m⁻³ olarak belirtilmiştir. Yönetmelikte her ne kadar ulusal bazda PM2.5 ölçümü için temsili noktaların belirlenerek (çoğunlukla mevcut PM10 ölçüm istasyonları üzerine) bu parametrenin de ölçümüne başlanması gerektiği belirtilmekte olsa da, henüz bu konu ile ilgili eylemler tamamlanmamıştır. Ulusal hava kalitesi değerlendirme yönetmeliklerimizin büyük oranda baz alınarak hazırlandığı yönetmelikler ise Avrupa Birliği (AB) tarafından uygulanmakta olan hava kalitesi yönetimi yönetmelikleridir. 21 Mayıs 2008 tarihli AB dış ortam hava kalitesi yönetimi yönetmeliğinde 2015 yılı için PM10 parametresi yıllık sınır değeri 40, PM2.5 için ise 25 µg m⁻³ olarak belirtilmektedir (EU CAFE, 2008). Bu bağlamda ülkemizde de gerek araştırma kurumları ve üniversiteler, gerekse devlet tarafından PM2.5 ölçümlerinin ivedilikle hızlandırılması, ayrıca HKDY'de belirtildiği gibi PM10 kütlesi içinde bulunan toksik ve karsinojenik bileşenlerde (kurşun, benzo(a)piren, kadmiyum, vb. aynı zamanda PM2.5 kütlesi için de sınır değerlerle belirtilmesi gerekmektedir.

Yukarıda bahsedilen hususlar doğrultusunda bu doktora tez çalışması kapsamında Eskişehir ili için atmosferik PM2.5 örneklerinin uzun bir dönem boyunca izlenmesi ve detaylı olarak kimyasal yapısının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma dahilinde 2013 yılı Ekim ayından 2014 yılı Eylül ayına kadar olan yaklaşık 1 yıllık bir dönemde atmosferik PM2.5 partikül madde örneklerinde organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK) derişimleri belirlenmiştir. Ayrıca aynı örneklerde, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), C10 - C35 alkanlar, levoglukosan, karboksilik asitler ve ağır metaller

karakterize edilmiştir. Kirletici bileşenlerin kaynakları, mevsimsel salınımları ve dağılımları araştırılmıştır.

Tez kapsamındaki hedefler maddeler halinde sıralanacak olursa:

- Atmosferik PM2.5 örneklerinin toplanarak partikül kütlelerini oluşturan OK, EK, PAH'lar, n-alkanlar, levoglukosan, bir, iki ve üç karboksil kökü ihtiva eden yarı uçucu polar organik asitler ve eser elementlerin derişimlerinin ve mevsimsel değişimlerinin belirlenmesi;
- Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) tekniği ile partikül madde kaynaklarının tanımlanması;
- OK ve EK analiz sonuçlarının EK izleyici (EC tracer) tekniği ile değerlendirilerek, partikül madde içerisindeki ikincil organik karbon miktarlarının tahmin edilmesi şeklindedir.

Çalışmadaki hedeflere ulaşabilmek için öngörülen metodoloji kapsamında ince partiküllerde elementel, PAH, n-alkan, levoglukosan, karboksilik asitler, OK ve EK derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen verilerden OK ve EK derişimleri, EK izleyici yaklaşımı olarak isimlendirilen yöntemle değerlendirilmiş ve yaklaşık ikincil organik aerosol katkısı hesaplanmıştır. Kimyasal karakterizasyon çalışmasından elde edilen veriler ise EPA-PMF 3.0 modeli ile değerlendirilerek partikül madde kaynakları bulunmuştur.

1.1. Genel Bilgiler

Partikül madde yapısında pek çok kirletici bileşeni bulunduran bir karışımdır. Çeşitli antropojenik ve doğal aktiviteler sonucunda oluşan partikül maddenin bileşiminin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bundan önce partikül maddenin kütleli miktarının bilinmesi bile bir kentte yaşayan insanların sağlığının korunması hususunda alınacak önlemlerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir (Pascal vd., 2014, s. 175; Zhai vd., 2014, s. 109).

Atmosferik partikül maddelerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin ve kaynaklarının belirlenebilmesi için kimyasal karakterizasyon çalışmaları son derece önemlidir (Di Tullio vd., 2008). Partikül maddelerin bilinen doğal kaynaklarının dışında, özellikle kentsel atmosferde sayısız antropojenik kaynağı mevcuttur (Dimitriou ve Kassomenos, 2014, s. 155; Hasheminassab vd., 2014, s. 54; Zhai vd., 2014, s. 109).

Partikül maddenin kimyasal içeriği, büyüklüğü ve yüzey özellikleri olası sağlık etkilerini belirleyen önemli parametrelerdir. Özellikle 2.5 µm ve daha küçük çaplı partiküller insan solunum sistemindeki savunma mekanizmalarını aşarak hedef organlar olan akciğerlerdeki hava keseciklerine kadar ulaşabilmektedirler (Moore vd., 2007, s. 8635). Bu nedenle nüfus yoğunluğunun fazla olduğu, yani çok sayıda insanın hava kirleticilerine maruz kaldığı büyük şehirlerde atmosferik aerosollerin zamansal ve mekansal derişimlerinin, fiziko-kimyasal yapılarının ve kaynaklarının belirlenmesine yönelik çalışmaların yoğunlaştırılması zorunluluk haline gelmektedir.

Atmosferik partikül maddeler, solunum sistemine girdiklerinde önemli sağlık sorunlarına yol açabilmektedirler. Ülkemizde ve dünyanın sayısız farklı bölgesinde yapılan araştırmalar, atmosferik partikül maddelerin solunmaları durumunda astım ve bronşit ataklarını tetiklediklerini, akciğer enfeksiyonlarına, kronik öksürük ataklarına, ve kalp-damar rahatsızlıklarına sebep olduğunu göstermiştir (McDonald vd., 2012, s. 690; Pascal vd., 2014, s. 176; Qiao vd., 2014, s. 10407).

Kentsel atmosferdeki partikül maddeler; endüstriyel süreçler, trafik, enerji üretimi, evsel ısınma ve doğal kaynaklardan gelen partiküller ile gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan ikincil partiküllerden oluşmaktadırlar. Özellikle yanma süreçlerinden kaynaklı ve gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan partiküller ince mod (2.5 µm ve altı) partiküllerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350).

İnce mod partiküller; sülfat, nitrat, amonyum, sayısız organik bileşikler, ağır metaller ve karbon parçacıklarını içermekte, toksik ve karsinojenik karaktere sahip olabilmektedirler. Ayrıca bu moddaki partiküller kolaylıkla insan solunum sisteminin derinliklerine nüfuz edebildiklerinden dolayı önemli sağlık riskleri oluşturabilmektedir (Burnett vd., 1995, s. 16; Gaga vd., 2012, s. 2220; Bahera vd., 2015, s. 260).

Toprak kaynaklı partiküller ise daha çok Si, Ca, Mg, Al ve Fe gibi yer elementlerini içermekte, polenler ve bitki sporları gibi biyojenik partiküllerle birlikte kaba mod (2.5 µm ve üzeri) partikülleri oluşturmaktadırlar (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350).

Kentsel ince mod PM çeşitli kaynaklardan salınan çok sayıda iz elementi bünyesinde barındırmaktadır. Odun, kömür ve petrol yakılması, demir-çelik üretimi, ısı kazanları, maden işleme tesisleri, atıkların yakılması, çimento üretimi, asfalt tozu ve araçlardan kaynaklanan egzoz harici emisyonlar (motor aşınmaları ve fren balataları) bu elementlerin başlıca kaynaklarıdır (Morawska ve Zhang, 2002, s. 1046).

Çizelge 1.1’de de görüldüğü gibi toksik ağır metaller (Pb, Zn, Se, Sb, Br, V, As vb.), genellikle kara yolu taşımacılığı ve çeşitli endüstriyel tesislerden atmosfere salınırken, diğer metal bileşenleri (Ca, Mg, S, Al, Si, Cl vb.) genellikle doğal kaynaklı olarak atmosferde gözlenmektedir.

Çizelge 1.1. Atmosferik partikül maddelerin elementel özellikleri

Emisyon Kaynağı	Salınan Partiküler Elementler
Karayolu Taşımacılığı	
Egzoz emisyonları	Br, Pb, Ba, Mn, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As
Motor aşınmaları	Fe, Al
Lastik aşınmalar	Zn
Yol kenarı tozları	EK, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn
Endüstriyel Tesisler	
Sıvı yakıt yakan enerji santralleri	V, Ni
Kömür yakılması	Se, As, Cl, Cu, Al, S, P, Ca
Rafineriler	V
Demir dışındaki metallerin ergitilmesi	As, In, Cu, Zn
Demir ve çelik fabrikaları	Pb
Bakır izabe tesisleri	Cu
Mn metali Mn içerikli kimyasalların üretimi	Mn
Küçük Ölçekli Yakma Sistemleri	
Atık yakma tesisleri	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, K, Pb
Odun dumanı	Ca, Na, K, Fe, Br, Cl, Cu, Zn
Mineral ve Hammadde Süreçleri	Mg, Al, K, Mn, Fe, Se
Deniz Spreyi	Na, Cl, S, K
Havada Asılı Toprak Partikülleri	Si, V, Cr, Ca, Ti, Sr, Al, Mn, Se

Kaynak: Morawska ve Zhang, 2002, s. 1046

1.2. Atmosferik PM2.5 ve Elementel Bileşimi

Aerosol kavramı, gazlar içerisinde dağılmış partikülleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Atmosferde ise aerosol kavramı, atmosferik PM ile aynı anlamda kullanılmaktadır (Seinfeld ve Pandis, 1998, s. 200). Atmosferik partiküller birincil kaynaklardan doğrudan atmosfere salındıkları durumda “birincil partiküller” ve atmosferdeki gazların tepkimeleri sonucunda çekirdeklenme ve yoğunlaşma gibi olaylar sonucunda ortaya çıkmaları durumunda ise “ikincil partiküller” olarak sınıflandırılmaktadırlar.

Atmosferik partiküller kuru ve yaş çökeltme gibi mekanizmalar vasıtasıyla atmosferden süpürülmeden önce çeşitli değişim ve dönüşümler geçirebilirler.

Aerodinamik çapı 2.5 µm ve üzerinde olan kaba partiküller ince partiküllere kıyasla (aerodinamik çapı 2.5 µm ve altı) atmosferde nispeten daha kısa kalış sürelerine sahiptirler. İnce partiküller atmosferde günler ve hatta haftalar mertebesinde uzun süreler kalabilirken, kaba partiküller için bu süre dakikalar, nadir durumlarda günler mertebesinde (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350). Kaba partiküllerin atmosferden giderilmesindeki başlıca mekanizma kuru çökelmedir. İnce partiküller ise uzun atmosferik kalış süreleri sebebiyle uzun mesafelere taşınabilmektedir.

Partikül madde boyutu atmosferik kalış süresinin yanında, sağlık etkilerinin açıklanması konusunda da oldukça önemlidir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA), PM sınır değerlerini oluşturma sürecinde başlangıçta toplam atmosferik askıda katı maddeler (*TSP-total suspended particles*) için önerilen sınır değerleri ilerleyen zamanlarda PM10 ve nihayetinde PM2.5 için belirlemiştir ([http 2: USEPA Airtrends](http://2: USEPA Airtrends)). Partikül madde sınır değerlerinin zaman içerisinde sürekli olarak daha küçük partiküller için belirlenmesinin başlıca sebeplerinden bir tanesi, ölçüm sistemleri ve ağındaki gelişmelerdir. Diğer önemli sebep ise, konu üzerindeki araştırmaların sonuçlarına göre, ince mod partiküllerin yaratabileceği sağlık risklerinin kaba partiküllere oranla çok daha yüksek olduğunun farkına varılmasıdır. Kaba partiküller solundukları durumlarda insan üst solunum sisteminde yer alan koruyucu yapılar tarafından kolaylıkla tutulmaktayken, ince partiküllerin solunum sisteminin son elemanlarına kadar ulaşarak çeşitli sağlık sorunlarına sebep oldukları zaman içerisinde yapılan araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Özellikle PM2.5 aerosolleri akciğerlerde gaz alış-verişinin gerçekleştiği alveollere kadar ulaşarak burada birikme eğilimi gösterebilmektedir. Bu birikimin sonucunda ise solunum ve dolaşım rahatsızlıkları ortaya çıkmaktadır (Dockery ve Pope, 1994, s. 108; Gwyn vd., 2000, s. 146). İnce mod partiküllerin ayrıca görüş mesafesi düşüşüne olan etkileri de diğer bir çevresel etkileridir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350).

Partikül maddelerin sağlık etkilerinin tanımlanmasındaki diğer bir kriter de kimyasal yapılarıdır. Atmosferik PM bünyesinde barındırdığı kurşun gibi eser elementler de sağlık açısından oldukça zararlıdır. Örneğin sülfat içeren partiküllerin mortalite oranlarını arttırdıkları bilinmektedir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350). Partikül kimyasal bileşimi ayrıca bitki örtüsü ve ekosistem üzerinde de bir takım olumsuz etkilere sebep olabilir.

Atmosferik PM2.5 kimyasal bileşimi, bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebeplerinden bir tanesi, bölgesel bazda çeşitlilik gösteren aerosol

kaynaklarının durumu iken, bir diğerk sebep te ölçülen aerosolün alıcı ortama ulaşincaya kadar maruz kaldığı kimyasal değışimlerdir. Aerosol toksisitesi ve iklim üzerindeki etkilerinin tanımlanmasında kimyasal karakterizasyonun belirlenmesi önemlidir.

Atmosferik PM2.5 içerisindeki metallerin bileşimi ve derişimi doğrudan aerosol kaynaklarıyla ilişkilidir. Kadmiyum, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni ve Pb gibi elementler USEPA tarafından çevresel açıdan toksik elementler olarak sınıflandırılmışlardır (EPA, 2014). Bu metallerin toksik karakteri ise daha çok suda çözünebilir yüzdelikleriyle ilişkilidir. Atmosferik PM2.5'un suda çözünebilir kısmı insan vücudu tarafından kolaylıkla absorbe edilebileceğinden ve DNA ile etkileşime girebileceğinden dolayı sağlık etkilerini önemli bir kısmından sorumludur (Henry ve Knapp, 1980, s. 451; Lindberg ve Harris, 1983, s. 5092; Wang vd., 2002, s. 1300).

Suda çözünlük derecesi aerosolün bulut yoğunlaşma çekirdeğı (CCN-*cloud condensation nuclei*) ve ışınımsal özelliklerini, dolayısıyla iklim üzerindeki etkilerini belirleyen önemli bir parametredir. Aerosol içerisindeki çözünmüş geçiş elementleri bulut kimyasında SO₂'in SO₄²⁻'a dönüşümü gibi tepkimelerde katalizör olarak görev almaktadırlar (Hoffmann vd., 1997, s. 2778). Yine partikül boyutundan ziyade partikül çözünlüğü bu elementlerin biyo-yararlığını belirleyen daha önemli bir faktördür (Lindberg ve Harris, 1983). Partikül bünyesinde bulunan metalin çözünlüğünün yüksek olduğu durumlarda bitkiler tarafından emilim oranı yüksek olacak veya bitki yaprak sıvısında daha bol miktarda çözünecektir.

Atmosfere pekçok kaynaktan salınmakta olan eser elementler, hava hareketleri ile uzun mesafeler katedebilmektedir. Ayrıca endüstri tesisleri gibi antropojenik kaynaklardan su kütlelerine ve/veya katı atık depolama alanlarına deşarj edilen metaller buralardan buharlaşma gibi olaylar sonucu atmosfere karışabilmektedirler. Metal içeren atmosferik partiküller kuru ve yağ çökme olayları sonucunda toprak yüzeyine çökelmekte, fakat bazı durumlarda tozuma sonucu tekrar atmosfere karışmaktadırlar.

Özellikle PM2.5 modu atmosferik metallerin derişimlerinin belirlenmesi, bu elementlerin kaynaklarının belirlenmesinde, ilerleyen aşamalarda da ekosistem ve özellikle insanların bu elementlere maruziyetinin azaltılması için alınacak önlemlerin belirlenmesinde son derece gereklidir. Aerosol elementel bileşimi belirlendiğı takdirde, bu veriler kullanılarak gerçekleştirilecek faktör analizi (FA) ve pozitif matris faktörizasyonu (PMF) gibi istatistiksel yaklaşımlarla alıcı bölgedeki PM2.5'in kaynaklarının belirlenmesi işlemi kolaylaşmaktadır.

1.3. Atmosferik PM2.5 ve Organik Bileşimi

Organik aerosol atmosferik ince PM'in önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Çok sayıda organik bileşiğin oluşturduğu bu karışım, özellikle yanma süreçlerinden doğrudan partikül fazda atmosfere salınabildiği gibi (birincil organik aerosol: POA-*primary organic aerosol*) gaz fazı bileşiklerin tepkimeleri sonucunda partikül formuna yoğunlaşması sonucunda ikincil (SOA-*secondary organic aerosol*) olarak da atmosferde bulunabilmektedir (Zheng vd., 1997, s. 228).

Birincil organik aerosol otomobil egzozları, endüstri emisyonları ve çeşitli diğer yanma kaynakları gibi antropojenik kaynakların yanında, ağaçlar ve diğer bitkiler gibi doğal kaynaklardan da (polen, spor ve bitki döküntüleri) atmosfere salınabilmektedir.

Atmosferdeki ince partiküllerin (PM2.5) ölçüm yapılan yerin özelliklerine göre %20-90'ı arasında değişen bir yüzdesini organik maddelerin oluşturduğu bilinmektedir. Organik partiküller üzerindeki en önemli belirsizlik ise, atmosferdeki bazı uçucu organik bileşiklerin (UOB) kimyasal tepkimeleri sonucu oluşmuş olan kısımları, yani ikincil organik aerosoller olarak görülmektedir (Barthelmie ve Pryor 1997, s. 168; Kroll ve Seinfeld 2008, s. 3594).

Atmosferdeki organik bileşikler oldukça önemlidir, çünkü;

- Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH – *polycyclic aromatic hydrocarbons*) gibi oldukça toksik ve karsinogenik bileşikleri kapsarlar,
- Atmosferik fotokimyasal tepkimelerde önemli rol oynarlar. İkincil organik aerosol oluşumu aslında atmosferik UOB'lerin hidroksil, nitrat radikalleri ve ozon gibi oksitleyici bileşiklerle girdikleri tepkimeler sonucu gerçekleşen giderim mekanizmalarının bir parçasıdır,
- Kentsel atmosferdeki ince partiküllerin (2.5 µm ve daha küçük çaplı partiküller-PM2.5) büyük bölümü organik bileşiklerden oluşur ve bu boyuttaki partiküller kolaylıkla insan solunum sisteminin derinliklerine ulaşabilir,
- Organik partiküllerin optik özelliklerinden dolayı görüş mesafesi düşmesi ve iklimsel olaylar üzerinde doğrudan etkileri vardır,
- Mikron boyutunun altındaki organik aerosoller bulut yoğunlaşma çekirdeği özelliği göstermeleri dolayısıyla iklimsel olaylar üzerinde ayrıca indirekt etkiye sahiptirler (Barthelmie ve Pryor, 1997, s. 98).

1.3.1. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH – *polycyclic aromatic hydrocarbons*)

Kentsel atmosferdeki organik hava kirleticilerinin başında çok halkalı aromatik bileşikler gelmektedir. Çok halkalı aromatik bileşikler yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, bunlara bağlı olarak çeşitli elementler içerebilen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bileşiklerin oluşturduğu bir gruptur. Bunların içerisinde önemli bir grup olan PAH'lar yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir.

PAH bileşikleri organik maddenin eksik yanma ürünleridir. PAH'ların oluşum mekanizması; yetersiz O₂ koşullarında alevin kimyasal indirgenme bölgesinde yakıttaki hidrokarbonun pirolizi ile reaktif serbest radikallerin üretimine dayanır. Karışımın soğuması esnasında buhar fazdaki PAH'lar partikül haldeki substratlar üzerine yoğunlaşırlar ve eksik O₂ alevinde termodinamik stabilitelerini yansıtan ürünler oluştururlar (Esen, 2006, s. 20; Sparling, 2016, s. 25).

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, organik atıkların yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılmasıdır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirletici kaynaklarının her birinden atmosfere verilen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları birbirinden farklıdır (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 437; Esen, 2006, s. 24; Masih ve Taneja, 2006, s. 450).

Yüksek molekül ağırlığına sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH bileşikleri özellikle kok fırınları, elektrik arklı kalorifer ocakları, alüminyum üretim tesisleri ve ağır yakıtların yakıldığı diğer tesislerden kaynaklanır. Emisyon kaynaklarının özelliklerine bağlı olarak bulunan kaynağa özgü belirteç PAH'lar ise endüstriyel atıkların yakılmasından kaynaklanan indeno(1,2,3-c,d)piren ve krisen ile çimento üretimi tesislerinden atmosfere salınan tamamı 3 halkalı bileşikler olan acenaphthylene, acenaphthene ve anthracene'dir (Baumbach, 1996, s. 50; Sparling, 2016, s. 25).

PAH'lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya karsinojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici vd., 2003, s. 378).

PAH'ların çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) ve organik karbon dağılım katsayısı (K_{oc}) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suda az çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda bir kimyasalın sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir. K_{oc} , kimyasalın toprak veya sedimanda bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. K_{ow} kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Odabaşı vd., 2001, s. 1656; Taşdemir ve Esen, 2007, s. 85).

Çizelge 1.2'de EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan 13 PAH bileşiğine ait fiziko-kimyasal özellikler görölmektedir.

Çizelge 1.2. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 13 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)
Floren (Flu)	C ₁₃ H ₁₀	166,2	115	295	1,20
Antrasen (Ant)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216,4	342	1,28
Fenantren (Phe)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	100,5	340	0,98
Floranten (Flt)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	108,8	375	1,25
Piren (Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	150,4	393	1,27
Krisen (Chr)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	253,8	448	1,27
Benzo(a)antrasen (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	160,7	400	1,23
Benzo(b)floranten (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	168,3	481	1,28
Benzo(k)floranten (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	215,7	480	1,28
Benzo(a)piren (BaP)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	178,1	496	1,35
Benzo(g,h,i)perilen (BgP)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	278,3	545	1,33
Dibenzo(a,h)antrasen (DahA)	C ₂₂ H ₁₄	278,4	262	524	1,28
Indeno(1,2,3-c,d)piren (Ind)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	163,6	536	1,38

Kaynak: Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000.

1.3.2. n-Alkan bileşikleri

Kentsel atmosferde ölçülen ince mod partiküllerdeki bir diğer baskın organik bileşik grubu n-alkanlardır. Bu bileşenlerin önemli antropojenik kaynakları arasında fosil yakıt yakılması ve madeni yağlar yer alırken, doğal kaynakları da atmosferdeki bitki polenleri, mikro organizmalar ve böceklerdir (Bi vd., 2005, s. 478; Caravaggio vd., 2007, s. 3698; Cincinelli vd., 2007, s. 473). n-alkan bileşikleri atmosferde taşıdıkları karbon atomlarına bağlı olarak benzer (homolog) seriler halinde bulunurlar. Genel olarak 20 – 32 karbon atomu taşıyan alkan bileşikleri (C20-C32) atmosferde partikül fazında daha yoğun olarak görülmektedir (Perrone vd., 2014, s. 392). Atmosferik n-alkan bileşikleri çoğunlukla kaynağa bağımlıdır ve bu sebeple partikül fazda ölçümleri partikül madde kaynakları hakkında çok önemli ipuçları vermektedir (Lin ve Lee, 2004, s. 2984). C10-C35 arası n-alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 1.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. C10-C35 n-alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (20°C-g mL ⁻¹)
C10	C ₁₀ H ₂₂	142,3	-29,7	174,1	0,73
C11	C ₁₁ H ₂₄	156,3	-25,6	195,9	0,74
C12	C ₁₂ H ₂₆	170,3	-9,6	216,3	0,75
C13	C ₁₃ H ₂₈	184,4	-5,4	235,4	0,76
C14	C ₁₄ H ₃₀	198,4	5,9	253,5	0,76
C15	C ₁₅ H ₃₂	212,4	9,9	270,6	0,77
C16	C ₁₆ H ₃₄	226,5	18,2	286,8	0,77
C17	C ₁₇ H ₃₆	240,5	21	302	0,78
C18	C ₁₈ H ₃₈	254,5	28-30	317	0,78
C19	C ₁₉ H ₄₀	268,5	32-34	330	0,79
C20	C ₂₀ H ₄₂	282,6	36,7	342,7	0,79
C21	C ₂₁ H ₄₄	296,6	40,5	356,5	0,79
C22	C ₂₂ H ₄₆	310,6	42	224	0,78
C23	C ₂₃ H ₄₈	324,6	48-50	380	0,80
C24	C ₂₄ H ₅₀	338,7	52	391,3	0,80
C25	C ₂₅ H ₅₂	352,7	54	401	0,80
C26	C ₂₆ H ₅₄	366,7	56,4	412,2	0,78
C27	C ₂₇ H ₅₆	380,7	59,5	422	0,78
C28	C ₂₈ H ₅₈	394,8	64,5	431,6	0,81
C29	C ₂₉ H ₆₀	408,8	63,7	440,8	0,81
C30	C ₃₀ H ₆₂	422,8	65,8	449,7	0,81
C31	C ₃₁ H ₆₄	436,9	67,9	458	0,78
C32	C ₃₂ H ₆₆	450,9	69	467	0,81
C33	C ₃₃ H ₆₈	464,9	70-72	474	0,81
C34	C ₃₄ H ₇₀	478,9	72,6	285,4	0,81
C35	C ₃₅ H ₇₂	492,9	75	490	0,81

Kaynak: Robert ve Caserio, 1977; Griesbaum vd., 2005

Hafif alkan bileşikleri çoğunlukla benzin yapısında bulunmaktadır. Alkan formülündeki karbon sayısı arttıkça bileşiğin yoğunluğu ve viskozitesinin de arttığı gözlenmektedir. Dokuz karbondan 16 karbona kadar olan alkan bileşikleri (C9-C16) yüksek viskoziteleri sebebiyle benzin katkısı olarak kullanılmaya müsait olmadıkları için genelde dizel ve uçak yakıtında kullanılmaktadır. C16 üzeri n-alkan bileşikleri ise fuel-oil ve mekanik yağların yapısında kullanılmaktadır. Bu bileşikler endüstride pek çok alanda korozyon önleyici ve aynı zamanda hidrofobik yapıları sebebiyle ıslanma önleyici bileşikler olarak da kullanılmaktadırlar. Katı alkan bileşikleri ise daha çok parafin gibi elektrik yalıtım malzemeleri ve mumlarda kullanılmaktadırlar. Otuzbeş ve daha fazla sayıda karbon içeren n-alkan bileşikleri ise asfalt yapısında bulunmakta, fakat bu bileşikler petrol rafinerilerinde benzin oktan sayısını arttırmak amacıyla uygulanan termal veya katalitik parçalama (cracking) süreçleri ile olabildiğince azaltılmaktadırlar (Gary ve Handwerk, 2001, s. 50).

Atmosferdeki alkan bileşikleri, gündüz saatlerinde OH· ve NO₃· radikalleri ile tepkimeye girerler. Yeryüzünün belirli özel bölgelerinde (Kuzey Kutup atmosferi gibi) ise alkan bileşikleri atmosferdeki Cl atomlarıyla da tepkimeye girerek atmosferden uzaklaşabilmektedirler. Bu özel tepkimeler sonucunda alkan moleküllerindeki C-H bağları kırılarak alkil radikalleri oluşmaktadır. Alkil radikalleri ise ilerleyen tepkime aşamalarında alkil peroksi (RO₂·) ve alkoksi (RO·) radikallerine dönüşürler. Bu radikaller atmosferdeki ikincil organik bileşikler olan alkil peroksinitratlar, alkil nitratlar, karbonil grubu bileşikler, alkoller ve hidroperoksitlerin oluşumundan sorumludurlar (Atkinson vd., 2008, s. 5860).

1.3.3. Karboksilik asitler

Organik asitler atmosferik aerosol ve çökelme örneklerinde sıklıkla bulunabilen bileşiklerdir (Kawamura vd., 2005, s. 1946). Karboksilik asitler ise organik asitlerin en yaygın grubudur. Bu grup içinde özellikle düşük molekül ağırlığına sahip karboksilik asitler kentsel, kırsal, orman ve sahil atmosferlerinin tamamında rastlanan, oldukça yaygın bileşiklerdir. Bu grup; yapılarında karboksil (-COOH) kökü içeren organik bileşiklerden oluşmaktadır. Yapılarında birden fazla karboksil kökü içerenler ise di-karboksilik, tri-karboksilik vb. isimler almaktadır. Bu asitler temel olarak alkanlardan bir veya daha fazla hidrojen atomunun karboksil kökü ile yer değiştirilmesi ile oluşmaktadır. Karboksilik asitler; asetik ve formik asit gibi mono-karboksilik, oksalik, glutarik, sukkinik, malik, malonik, fumarik, tartarik ve maleik asitler gibi di-karboksilik ve sitrik asit gibi tri-karboksilik asitleri ihtiva etmektedir (Kuo vd., 2011, s. 6742).

Karboksilik asitler polar molekül yapıları sebebiyle suda oldukça iyi çözünmektedirler. Bu sebeple “suda çözünür organik karbon” olarak isimlendirilen atmosferik karbon sınıfının önemli bir bölümünü oluştururlar. Özellikle C1-C5 arası karboksilik asitler suda daha fazla çözünürken, C6 ve üzeri karbon ihtiva edenler ise hidrokarbon zincirlerinin doğası gereği artan hidrofobik özellikleri gereği daha az çözünmektedirler. Kaynama noktaları ise alkan ve alkol moleküllerine göre daha yüksektir. Karboksilik asitler özellikle hidrokarbon oksidasyonunun ara ürünleri olmaları sebebiyle alkollerle girdikleri tepkimeler sonucunda son ürünler olan esterleri, çeşitli bazların ve sıcaklığın katalizlediği tepkimeler sonucunda ise ketonları oluşturmaktadırlar (Kawamura ve Bikkina, 2016, s. 141). Bazı karboksilik asit bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 1.4’te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Bazı karboksilik asit bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler

Yaygın İsim	IUPAC İsmi	Formül	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Formik Asit	Metanoik Asit	HCO ₂ H	8,4	101
Asetik Asit	Etanoik Asit	CH ₃ CO ₂ H	16,6	118
Kaprilik Asit	Oktanoik Asit	CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	16,3	239
Piruvik Asit	2-Oksopropanoik Asit	C ₃ H ₄ O ₃	11,8	165
Benzenkarboksilik Asit	Benzoik Asit	C ₇ H ₆ O ₂	122,4	249
Malonik Asit	Propanedioic Asit	C ₃ H ₄ O ₄	135	-
Laurik Asit	Dodekanoik Asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	43,8	298
p-toluik Asit	4-Metilbenzoik Asit	C ₈ H ₈ O ₂	180	275
1,2,4-Benzentrikarboksilik Asit	1,2,4-Benzentrikarboksilik Asit	C ₉ H ₆ O ₆	231	-

Kaynak: Robert ve Caserio, 1977, s. 110.

Partikül faz karboksilik asitler birincil emisyon kaynaklarından atmosfere salınabildikleri gibi, ayrıca fotokimyasal tepkimeler sonucunda ikincil olarak da oluşabilmektedirler (Tsai ve Kuo, 2013, s. 271). Karboksilik asitler, suda oldukça iyi çözünmeleri sebebiyle aerosol hidroskopik özelliklerini etkilemekte ve bulut yoğuşma çekirdeği etkisi göstermekte, ayrıca solar radyasyonu absorplayıp saçma özellikleriyle yerküre ısı dengesine etki etmektedirler (Hoque vd., 2015, s. 173).

Karboksilik asitler özellikle kentsel atmosferde et pişirme işlemlerinden, fosil yakıtların ve biyokütle yakılmasından eksik yanma ürünleri olarak oluşabildikleri gibi biyojenik kaynaklardan da oluşabilmektedirler. Bu kaynakların yanında sayısız organik bileşiğinin foto-oksidasyon ürünü olarak da oluştuğu bilinmektedir (Kawamura vd., 2005, s. 1946; Hoque vd., 2015, s. 173).

1.3.4. Atmosferik organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK)

Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir (Castro vd., 1999, s. 2272). Atmosferik partiküllerdeki karbon ise, çeşitli organik bileşiklerden oluşmakla birlikte, temel olarak elementel karbon (EK) ve organik karbon (OK) olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadır. Aerosolün kaynağının veya türünün belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi; içerdiği OK ve EK derişimlerinin belirlenmesidir. Siyah karbon olarak da bilinen EK, yanma artığı olarak atmosfere atılan grafit yapıda ve siyah renktedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma tepkimelerinden kaynaklanan EK kısmındaki karbonun izotopik

yapısı, inert karakterinden dolayı çok fazla değişmesi beklenmez. Buna karşın, OK kısmı birincil kaynakların yanında, atmosferdeki fotokimyasal tepkimeler gibi pek çok faktörün de etkisiyle değişik modifikasyonlar geçirebilmektedir (Huang vd., 2006, s. 2692). Partikül OK, temel olarak hidrokarbonlar ve çeşitli oksidasyon ürünü diğer organik bileşikler içermektedir (Hidlemann vd., 1993, s. 19542; Castro vd., 1999, s. 2272; Arı ve Gaga, 2014, s. 40).

Birincil OK ve EK derişimlerinin belirlenmesi sonrası, SOA göreceli olarak basit bir yöntemle hesaplanabilmektedir. Atmosferik aerosolün fosil yakıt yakılması, biyokütle yakılması olmak üzere yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma tepkimelerinin yanında ve bitkisel emisyonlar ve düşük sıcaklıkta gerçekleşen fotokimyasal tepkimeler gibi farklı kaynakları vardır (Dusek, 2000, s. 14).

Yukarıda bahsedilen tanımlamalar ışığında; EK'nın sıklıkla birincil insansal kaynakları gösteren bir izleyici olduğu ve atmosferik tepkimelerde inert bir karakter çizdiği söylenebilir. Organik karbonun ise yapısında hem birincil, hem de ikincil kaynaklı sayısız bileşiği barındıran çok karmaşık bir yapı olduğu anlaşılmaktadır.

Ülkemizde atmosferik partikül madde kirliliği, partiküllerden kaynaklanan sağlık etkilerinin belirlenmesi ve partiküllerin kimyasal içeriğinin anlaşılmasına yönelik çalışmalar uzun zamandan beri yapılmaktadır (Glaser ve Baumbach, 1997, s. 24; Güllü vd., 1998, s. 21944; Yatın vd., 2000, s. 1306; Esen vd., 2006, s. 304; Pekey vd., 2010, s. 113; Gaga vd., 2012, s. 2220). Konu hakkındaki en önemli belirsizliklerden biri ise uçucu organik bileşiklerin (UOB) atmosferdeki oksitleyici türler olan ozon (O_3), hidroksit radikali ($OH\cdot$) ve nitrat radikaliyle ($NO_3\cdot$) fotokimyasal tepkimeleri sonucu meydana gelen ikincil organik aerosol oluşum mekanizmaları ve oluşan son ürünlerin tanımlanmasıdır. Birçok araştırmacının üzerinde fikir birliğine vardığı nokta, oluşan son oksidasyon ürünlerinin polar oksijenlenmiş organik bileşikler olduğudur (Jaoui vd., 2004, s. 4766; Jaoui vd., 2005, s. 5662). Atmosferik oksidasyonun son ürünleri hakkında bilinenler sınırlı olsa da, oksidasyon sonucu oluşan karboksilik asitler, keto-karboksilik asitler, hidroksi ketonlar, dioller ve dikarboksilik asitler gibi bileşiklerin giren bileşiklerden daha düşük buhar basıncına sahip oldukları ve bu sebeple atmosferde yoğunlaşarak çekirdeklenme, ilerleyen aşamalarda da ikincil partikül oluşturma aşamalarını gerçekleştirdikleri bilinmektedir. Aynı zamanda bu bileşik gruplarındaki güçlü atomlar arası bağlar yeni partikül oluşumunun diğer bir önemli sebebidir (Christoffersen vd., 1998, s. 1658; Jaoui vd., 2005, s. 5662; Borrás ve Tortajada-Genaro,

2012, s. 111). Bu sebeple partikül maddenin kimyasal karakterizasyonu esnasında oksidasyon ürünlerinin tespiti, ikincil SOA oluşumunun bir işareti olarak kabul edilebilir (Christoffersen vd., 1998, s. 1658; Jaoui vd., 2005, s. 5662).

1.3.5. İkincil organik aerosoller (*Secondary Organic Aerosol-SOA*)

Atmosferdeki SOA oluşumunu etkileyen başlıca faktörler; gaz fazındaki öncül bileşiklerin (UOB öncül bileşikler) derişimleri, güneş radyasyonunun şiddeti, mevcut partiküllerin kimyasal yapısı, sıcaklık ve bağıl nem gibi meteorolojik koşulların durumu olarak özetlenebilir. Atmosferdeki başlıca gaz fazı öncül bileşikler ise; izopiren, monoterpenler (α -pinen ve limonen) ve seskiterpenler (β - karyofilen) gibi bitkisel emisyonların yanında, toluen ve diğere çözücüler olmak üzere insansal kaynaklı emisyonlar olarak sınıflandırılabilir (Sarwar ve Corsi, 2007, s. 659; Stone vd., 2010, s. 313). İkincil organik aerosol oluşumundan sorumlu tutulan diğere UOB'ler başta aromatikler (o, m ve p-ksilen, etilbenzen, m ve p-etiltoluen, 1,3,5-trimetilbenzen, izopropil benzen ve diğere bazı 10 karbonlu benzen türevleri), sikloalkanlar (metilsiklopentan, metilsiklohegzan, etilsiklohegzan ve siklohegzan) ve alkanlar (nonan, n-heptan, 2-metilheptan, 3-metil heptan, 2,4,4-trimetilheptan, n-oktan ve n-dekan) olarak gruplandırılabilir (Kourtidis ve Ziomas, 1999, s. 34). Bu organik bileşiklerin tamamına Reaktif Organik Gazlar (ROG) adı verilir ve fosil yakıt tüketimi, biyokütle yakılması, çözücü kullanımı, bitkisel emisyonlar ve okyanus emisyonları yoluyla atmosfere karışır (Kourtidis ve Ziomas, 1999, s. 35; Dusek, 2000, s. 16). Reaktif organik gazlardan ikincil aerosol partiküllerinin oluşumu ise kısaca şu şekilde gerçekleşir:

- ROG'lar atmosferde O_3 , NO_3 ve OH gazları tarafından oksitlenir.
- Oksidasyon işlemi sonucunda organik gaz moleküllerine fonksiyonel grupların eklenmesiyle bu gazların buhar basınçları düşer. Bu süreç genel olarak UOB'lerin yine UOB olarak kalmasıyla sonuçlanır, dolayısıyla SOA oluşumunda etkisi yoktur.
- Dış ortam koşulları uygunsa, tepkime ürünlerinden bazıları yarı uçucu özellikte olabilir ve yoğunlaşarak aerosol partikülleri oluşturabilir (Dusek, 2000, s. 17).

Atmosferik aerosol oluşumu temel olarak iki önemli adımda gerçekleşir. Bunlardan birincisi; ROG'ların oksidasyona uğrayarak yarı uçucu organik bileşikleri (YUOB) oluşturmasıdır. Yarı uçucu ve uçucu bileşiklerin ayrılmasında kullanılan yöntem; doyunluk buhar basıncı 30 mmHg'nin altında olanların yarı uçucular olarak

sınıflandırılması şeklindedir (Turpin vd., 2000, s. 2984). Daha sonraki adımda ise bu YUOB'ler aerosol fazında yoğunlaşmaktadırlar. Bu olaylarda önemli olan koşullar ise;

- ROG'ların oksidasyonunun oldukça hızlı olması ve
- Yeterli miktarda düşük doygunluk buhar basıncına sahip YUOB oluşmasıdır.

ROG'lerin oksidasyonunun yavaş olması ve/veya oluşan YUOB'lerin buhar basıncının yüksek olması durumunda aerosol oluşumu gerçekleşmez. Bu nedenlerden dolayı aerosol oluşum tepkimeleri "reaktivite sınırlı" ve "uçuculuk sınırlı" olarak isimlendirilmektedir (Grosjean ve Seinfeld, 1989, s. 1735; Dusek, 2000, s. 18).

SOA oluşturma potansiyeli olan ROG'lar atmosferde oksitleyici türlerle tepkimeye girerek oksidasyon ürünleri oluştururlar. Burada gerekli ön koşul, tepkimeye girecek olan bileşiklerin yüksek reaktiviteye sahip olmalarıdır. Atmosferdeki önemli oksitleyici türler;

- Gündüz saatlerinde O_3 ve O_3 'ün fotokimyasal bozunması sonucu oluşan $OH\cdot$ radikalleri ve
- Gece saatlerinde aktif olan $NO_3\cdot$ radikalleridir.

Doymuş alifatik bileşiklerin (alkanlar ve sikloalkanlar), oksijenli alifatiklerin (alkoller ve esterler) ve aromatiklerin çoğu reaktif değildir ve sadece $OH\cdot$ radikalleri tarafından bozunurlar. Çift bağ taşıyan ROG'lar ise O_3 ve $NO_3\cdot$ tarafından okside edilebilirler. Alkenler, sikloalkanlar, dienler ile doğal emisyonlar olan terpenler ve stiren bu oksitleyicilerin her üçüyle de tepkimeye girebilirler (Dusek, 2000, s. 18).

Oluşan SOA genel olarak çeşitli organik asitleri içerir. Bunun yanında dikarboniller, organik nitratlar, nitroaromatik bileşikler ve fenoller de bu partiküllerin yapısında bulunabilir. Genel olarak ROG'lerin oksidasyon ürünleri karboksilik ve dikarboksilik asitler, alkoller ve karboniller gibi tekil veya multifonksiyonel gruplar taşıyan oksijenlenmiş bileşiklerdir. Bu bakımdan da oluşan SOA'nın bu bileşikleri içermesi beklenir (Kourtidis ve Ziomas, 1999, s. 34; Dusek, 2000, s. 19).

Moleküle eklenen fonksiyonel gruplar molekül ağırlığını ve polariteyi artırır, dolayısıyla organik gazlarda buhar basıncının düşmesine sebep olur. Aldehitler, alkoller, esterler monokarboksilik asitlerin birçoğu ROG'lerin oksitlenmesi sonucu oluşmalarına rağmen, partikül oluşumuna katkı sağlayamayacak kadar uçucudurlar. Bu sebeple bu tür

bileşikler daha çok ara tepkime ürünleri olarak isimlendirilirler ve daha ileriki oksitlenme basamaklarında YUOB'leri oluştururlar (Pun vd., 2000, s. 200). Son oksitlenme ürünleri ise yeterli seviyede düşük buhar basıncına sahiptirler ve partikül oluşumuna katkıları vardır. Bu ürünler genel olarak yüksek oksitlenme ürünleridir ve tipik olarak dikarboksilik asitler, polyooller, aminoasitler ve diğer çoklu-fonksiyonel gruplar taşıyan farklı bileşiklerdir. Bu bileşikler genel olarak deney odası çalışmalarında tepkime sonucu oluşturulan aerosollerin yapısında bulunmaktadır (Forstner vd., 1997, s. 1346; Holes vd., 1997, s. 518).

1.4. Aerosol Kaynaklarının Belirlenmesi

Dünyanın farklı bölgelerinde ise atmosferik aerosol derişimlerini ve kaynaklarını farklı yöntemlerle belirlemeye yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmiş olup, halen bu tür çalışmalar sürdürülmektedir.

Atmosferik aerosoller üzerindeki bilimsel çalışmalar doğa bilimlerinin ilerleyişinin ivmelendiği 18. yüzyıldaki “*aydınlanma*” döneminde başlamıştır. Atmosferik PM'in kaynakları ve etkileri hakkındaki primitif teorilerin ileri sürülmesi bu zamana denk gelmektedir. Atmosferik aerosol kaynaklarının listelenerek sınıflandırılması üzerinde yayınlanmış kapsamlı çalışmalardan bir tanesi ise Nikolaus Kempf tarafından 1914 yılında sunulan “*Duman miktarı hakkındaki kuramların gelişimi*” başlıklı doktora tezidir. Bu tez çalışması kapsamında emisyon kaynakları (i) yer kabuğu; (ii) elektrik; (iii) meteorlardan kaynaklanan toz bulutları; (iv) volkanik emisyonlar ve (v) yanma süreçleri olmak üzere beş ana kategoriye ayrılmıştır. Kempf, çalışması kapsamında geçmişte aerosol üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların tamamını özetleyip belgelemeye de çalışmıştır. Kempf'e göre 1600'lü yıllardan başlayarak Avrupa'da bazı yazarlar tarafından dumanın kaynakları ve uzun mesafeli aerosol taşınımı hakkında öne sürülen teoriler olduğundan bahsedilmiştir (Calvo vd., 2013, s. 3).

Günümüzde kullanmakta olduğumuz aerosol ölçüm yöntemlerinin gelişimi ise 1920'li yıllarda başlayıp, 1960'lardan sonra önemli gelişmeler göstermiştir. 1920'lere kadar aerosol ölçümünde kullanılan temel yöntem; manuel bir pompa ile içi granül şekerle doldurulmuş bir kolondan hava çekmek, sonrasında ise oluşan şeker-partikül karışımını suda çözüp filtreden geçirerek gravimetrik olarak aerosol derişimini belirlemekten ibaretti. İlerleyen teknik gelişmelerle birlikte bu yöntemler oldukça modern sistemlerle yer değiştirmiştir (Spurny, 1993, s. 1).

Geçmişten günümüze aerosol ölçümlerinin yanında, gelişen matematik bilginiz ve bilgisayar altyapısı sayesinde modelleme de aerosol çalışmalarının önemli bir parçası haline gelmiştir. Atmosferik aerosol oluşumu, taşınımı, gaz-partikül dönüşümleri ve kaynak belirleme çalışmaları ile aerosol sağlık etkilerinin tahmininde modelleme yöntemi sıklıkla başvurulan bir araç haline gelmiştir (Gong vd., 2006, s. 249; Koch vd., 2011, s. 2691; Yu, 2011, s. 1084).

Gelişen teknolojik olanaklarla birlikte aerosol kütleli derişimlerinden ziyade, toplam kütleli oluşturan kimyasal bileşim de önem kazanmaya başlamıştır. İnce ve kaba mod aerosol örneklerinin kimyasal içeriklerini ve kaynaklarını belirlemeye yönelik sayısız çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar derlenerek hazırlanan literatür özetlerinden çıkartılan sonuçlara göre aerosol kaynakları Çizelge 2.1 ve 2.2’de özetlenmeye çalışılmıştır (Calvo vd., 2013, s. 4).

Çizelge 1.5’te önemli organik aerosol bileşenleri ve önemli kaynakları özetlenmektedir. Çizelge 1.6’da ise inorganik markör elementler ve çeşitli emisyon kaynakları özetlenmiştir. Bu çizelgedeki bazı elementlerin birden fazla kaynaktan salınmakta olduğu durumlarda ise elementlerin oranlarının incelenmesi, hangi kaynağın daha etkin olduğu konusunda fikir verebilmektedir. Örneğin Cu/Sb oranının otomobil fren aşınmalarından kaynaklanan aerosol örneklerindeki değeri atık yakmadan kaynaklanan aerosol örneklerinde hesaplanana göre daha yüksektir. Aynı şekilde bazı endüstriyel süreçler ve otomobillerin katalitik konvertörleri La ve Lu gibi son derece nadir lantanid grup elementlerinin atmosferik kaynaklarındandır. Bazı yağ rafinerileri ve yağ yakan termik santrallerde emisyon kontrolü için La içeren zeolitik sıvı katalitik konvertör sistemleri kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden kaynaklanan aerosoldeki La/Ce oranları yer tozundaki gibi 0.5’in üzerinde olurken, Ce’nin pigment olarak kullanıldığı seramik endüstrisi gibi üretim süreçlerinden kaynaklanan aerosollerdeki oran çok daha düşük olmaktadır. Benzer şekilde otomobil katalitik konvertörlerinin zaman içerisinde eskimesi sonucu oluşan emisyonlardaki La/Ce değerleri de oldukça düşüktür (Moreno vd., 2009, s. 19).

Çizelge 1.5. Önemli organik aerosol bileşenleri ve kaynakları

	Birincil				İkincil			
	Fosil yakıt yakılması	Diğer antropojenik kaynaklar (pişirme işlemleri vb)	Biyojenik (biyopartiküller vb.)	Biyokütle yakılması	Toprak	Gaz-partikül paylaşımı (absorpsiyon ve adsorpsiyon)	Tepkime sonucu yoğunlaşma	Bulut içi süreçler
Alkan, alken, alkanol, alkanonik asit, diasitler	√	√	√	√		√		?
Aromatikler (PAH)	√	√		√		√	?	?
Hopan, steren, kompleks karışımlar	√							
Fotokimyasal ürünler (karbonil, karboksilik asit, metiltetrol, karboksilik asit)						√	√	√
Şekerler, polyol, polisakkarit			√	√				
Levoglukosan				√				
Humik benzeri maddeler (HULIS)						?	?	?

Kaynak: Calvo vd., 2013.

Çizelge 1.6. Önemli inorganik aerosol bileşenleri ve kaynakları

Endüstri	Bileşen
İkincil İnorganik Aerosol	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺
Deniz Tuzu	Cl, Na, Na ⁺ , Cl ⁻ , Br, I, Mg ve Mg ²⁺
Yersel İndikatör Bileşenler	Feldspat, mika, kuvars ve bunların ayrışma ürünleri (çoğunlukla kil mineralleri), Si, Al, K, Na, Ca, Fe, Ba, Sr, Rb ve Li; ayrıca karbonatlar, sülfatlar, oksitler, hidroksitler ve fosfatlar gibi silikat dışı mineral grupları.
Çelik endüstrisi	Cr, Ni ve Mo
Bakır madenciliği	Cu ve As
Seramik endüstrisi	Ce, Zr ve Pb
Ağır sanayi (rafineri, kömür madenciliği, enerji santralleri)	Be, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As Bi, Te, B ve Sb
Petrokimya endüstrisi	Ni ve V
Yağ yakılması	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S, ve SO ₄ ²⁻
Kömür yakılması	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Hg, Cd, Cr, Tl, Rb, Mn, Pb, Zn ve Sb
Antropojenik İndikatör Bileşenler	Demir ve çelik endüstrisi Mn, Cr, Fe, Zn, W ve Rb
Demir harici metal endüstrileri	Zn, Cu, As, Sb, Pb ve Al
Çimento üretimi	Ca
Atık yakma	K, Zn, Pb ve Sb
Biyokütle yakılması	K ve Br
Havai fişek emisyonları	K, Pb, Ba, Sb ve Sr
Araç egzoz emisyonları	Platinyum grubu elementleri (Ru, Rh, Pd, Os, Ir ve Pt), Ce, Cd, Ni, Mo ve Zn
Benzinli araç emisyonları	Ce, La, Pt, SO ₄ ²⁻ ve NO ₃ ⁻
Dizel araç emisyonları	S, SO ₄ ²⁻ ve NO ₃ ⁻
Lastik aşınmaları	Zn
Fren aşınmaları	Ba, Cu ve Sb

Kaynak: Moreno vd., 2009; Calvo vd., 2013; Bahera vd., 2015

1.5. Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF)

Alıcı ortam modellemesi yöntemi (*receptor modelling*) ardındaki konsept; bir çok farklı kaynaktan atmosfere salınan kirleticilerin, seçilen bir noktada oluşturdukları toplam kirlilik derişimlerinin matematiksel ve istatistiksel yaklaşımlarla çözümlenmesidir. Teorik olarak aynı kaynaktan salınmakta olan element ve bileşikler alıcı noktaya ulaşana kadar benzer mesafeler katetmekte ve benzer fizikokimyasal değişimlere uğramaktadırlar. Bu sebeple bu çok sayıdaki element ve bileşik tek bir özet faktör altında toplanabilmektedir. Bu analizlerdeki temel hedef ise, çok sayıda bileşenden oluşan veri setini en mantıklı şekilde açıklayan minimum sayıdaki faktörlere indirgemektir. Bu amaçla faktör analizi, temel bileşen analizi (*PCA-principal component analysis*) ve pozitif matris faktörizasyonu (PMF) gibi teknikler özellikle aerosol kaynak belirleme çalışmalarında sıklıkla başvurulan istatistiksel tekniklerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000, s. 350).

Paatero ve Tapper (1993, 1994) tarafından geliştirilen PMF yöntemi günümüzde oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir. PMF modelinde de diğer reseptör modellerde olduğu gibi, bir reseptör noktada ölçülen kimyasal bileşenlerin derişimlerinin değişiminin, bu bileşenlerin kaynağında da aynı olduğu fikrine dayanır. Buna bağlı olarak, bileşen türlerindeki değişkenliğin açıklanması, bunların bileşen sayısından daha az faktörler (kaynaklar) altında gruplandırılmasına olanak sağlar. Bu nedenle her bir faktör bir kaynak veya kaynak türüyle ilişkilendirilir (Tokgöz, 2013, s. 28).

PMF modeli, reseptör modellemelerinde karşılaşılan genel bir sorun olan zorlanmış ağırlıklı en küçük kareler problemini çözmektedir (*constrained, weighted least square minimization*). Genel model, reseptör bölgedeki bileşiklerin derişimlerine etki eden p sayıda kaynak olduğunu ve bu kaynakların doğrusal etkileşiminin bu bileşiklerin derişimine etkisi olduğunu varsaymaktadır. PMF modelinin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p F_{ik}S_{kj} + E_{ij} \quad (\text{PMF.1})$$

Burada C_{ij} : j . örnekteki i . değişkenin miktarını (kimyasal element veya bileşiğin derişimini),

F_{ik} : k . kaynaktaki i . değişkenin kesir katkısını ve

S_{kj} : j . lokasyondaki k . kaynağın katkısını (*contribution*) göstermektedir. E_{ij} ise kalanı (*residual*) ifade etmektedir.

Yukarıdaki denklemin fiziksel realistik çözümünde sistemin sağlaması gereken bir takım doğal sınırlamalar mevcuttur. Bunlar:

- Orijinal veriler model tarafından da üretilmeli ve model gözlemleri açıklayabilmelidir.
- Kaynak katkısını açıklamak üzere üretilen faktörler sıfırdan büyük olmalıdır. Sıfır katkı önemsizdir. Sıfırın altındaki katkılar ise kaynak değil, yutak özelliği göstermektedir.
- Model tarafından kaynaklardan geldiği hesaplanan bileşenlerin toplamı, reseptör bölgede ölçülen toplam derişime eşit veya bir miktar altında olmalıdır (Tokgöz, 2013, s. 28).

PMF modelinde C_{ij} 'ler bilinmekte, S_{kj} 'ler (kesirler) ve F_{ik} 'ler (katkılar) ise bulunması gerekenler olarak tanımlanır. Katkılar ve kütle kesirlerinin tamamının pozitif olduğu varsayılır ($F_{ik} \geq 0$ ve $S_{kj} \geq 0$). Bu durum denklem tanımında verilen ağırlıklı en küçük kareler yönteminin **zorlanmış** (*constrained*) kısmını tarif etmekte ve kaynakların katkısının negatif olmadığı durumları hesaba katmaktadır. Geleneksel faktör analizine göre PMF modelini güçlendiren kısım da budur. Faktör analizinde kaynak katkıları bazı durumlarda negatif olabilmekte, fakat reseptör bölgede herhangi bir negatif katkının ölçüm imkanı bulunmamaktadır.

PMF analizinin **ağırlıklı** (*weighted*) kısmı ise, belirsizliğin yüksek olduğu dedeksiyon limiti seviyesindeki ölçüm sonuçlarıyla ilgilenen kısımdır. Bu değerler, kaynak belirleme aşamasında düşük seviyelerde olmaları itibariyle az etki etmektedirler. Geleneksel faktör analizinde kayıp değerler olması durumunda analiz gerçekleştirilememektedir. Özellikle atmosferik iz element analizlerinde ise çok miktarda kayıp değer olabilmektedir. PMF modelinde bunun gibi kayıp gün sayısı çok olan bileşenler uygun değerler ile tamamlanmakta, fakat bu bileşenlerin analiz sonuçları üzerindeki anlamlılık düzeyi düşük olarak seçilebilmektedir.

PMF modelinin **en küçük kareler** (*least squares*) kısmı ise aşağıdaki eşitlik sayesinde modelin temel fonksiyonu (*object function*) olan Q değerlerinin en düşük değere indirgenmesini sağlamaktadır. Q değeri PMF modelinin performansını belirleyen

göstergedir. Modelin çözümlerinde gerçekleştirilen iterasyonlarda elde edilen en düşük Q değerinin olduğu iterasyon, modelin çözümü olarak seçilir.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{PMF.2})$$

Burada S_{ij} terimi, j . bileşenin i . gündeki belirsizlik değerini ifade etmektedir. x_{ij} ; j . bileşenin reseptör bölgedeki i . gündeki derişimini ifade ederken, g_{ik} ; i . günde k . faktörün reseptör noktadaki katkısını ve f_{kj} ; k . faktörün j bileşenindeki fraksiyonu olarak tanımlanır. Şayet model ele alınan veri için uygun ve belirlenen belirsizlik değerleri temsil edici ise, hesaplanan Q değerinin derişim veri setindeki veri sayısına eşit olması beklenir (matristeki satır sayısı ve sütun sayısı çarpımı) (EPA, 2008).

PMF modelinde gerçekleştirilen çözümlerinde iki adet Q değeri hesaplanmaktadır. Birincisi; Q_{robust} olarak isimlendirilen ve aykırı verilerin analizden çıkartılması sonunda hesaplanan Q değeri, ikincisi ise Q_{true} olarak isimlendirilen ve bütün verilerin kullanıldığı durumda hesaplanan Q değerleridir. Modelde, bu iki Q değerinin eşit olması veya birbirine çok yakın olması istenmektedir.

Modelde girdi olarak kullanılan verilerin, model sonuçlarına olan etkileri hesaplanmakta ve sonuca etki seviyeleri *sinyal/gürültü* (S/N) terimiyle ifade edilmektedir. Bileşenlerin S/N değerleri aşağıdaki eşitlik sayesinde hesaplanmaktadır:

$$\frac{S}{N} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (\text{PMF.3})$$

PMF.3 eşitliğinde yer alan x_{ij} ve s_{ij} terimleri yukarıda açıklanmıştır. Elde edilen S/N değerleri, modelde girdi olarak kullanılan verilerin modele kuvvetli, orta seviye etkili ve zayıf etkili bileşenler olarak tanımlanmasında kullanılmaktadır. Genel bir yaklaşımla S/N değeri 0.2'den düşük olan bileşikler modele *zayıf* (*bad*), 0.2 - 2 arasındakiler *orta* (*weak*) ve 2'de büyük olanlar *kuvvetli* (*strong*) parametreler olarak işaretlenerek, analizin bu yeni tanımlamalara göre tekrar gerçekleştirilmesi için model tekrar çalıştırılmaktadır (Tokgöz, 2013, s. 28).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ülkemizde gerçekleştirilen hava kalitesi araştırma çalışmaları ilk olarak 1960'lı yıllarda Ankara'da başlamış ve zamanla diğer şehirlere yayılmıştır. 1990'lı yıllara kadar ise uluslararası literatürde yapılmış çalışma sayısı yok denecek kadar az iken, bu yıllardan sonra ise gerçekleştirilen çalışmalar nitelik ve nicelik olarak gelişerek uluslararası literatürde yer almaya başlamıştır (Tuncel, 2013, s. 104).

90'lı yıllardan sonra ülkemizde gerçekleştirilen aerosol çalışmaları ise genel olarak PM kütleli derişimlerini ve elementel içeriğini belirleme üzerine tasarlanmış çalışmalardır. Bu çalışmalarda çoğunlukla PM kütleli derişimleri ile elementel bileşimi meteorolojik parametrelerle ilişkilendirilmekte ve aerosol kaynakları hakkında yorumlar yapılmaktadır (Almomani vd., 1998, s. 8288; Güllü vd., 1998, s. 21944).

İlerleyen yıllarda özellikle Orta Doğu Teknik Üniversitesi önderliğinde Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde, özellikle Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinde bulunan EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) istasyonlarında toplanan aerosol örneklerinin kimyasal karakterizasyonunun belirlenmesi ve uzun mesafeli kirlenici taşınımı çalışmaları hakkındaki çalışmalar öne çıkmaktadır. Bu çalışmalarda Avrupa ve Sahra çölünden ülkemize taşınmakta olan aerosol örnekleri incelenmiş ve bir takım dağılım modelleri ile geri izleyici yörünge analizleri sonucunda (*back trajectory*) taşınan aerosolün kaynakları hakkında yorumlar yapılmıştır. Ayrıca Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiş atmosferik PM kimyasal bileşimi ve kaynaklarını belirlemeye yönelik birçok çalışma mevcuttur (Güllü vd., 1998, s. 21944; Kubilay vd., 2000, s. 1293; Yatin vd., 2000, s. 1305; Günaydın ve Tuncel, 2003, s. 121; Karakaş vd., 2004, s. 187; Doğan ve Tuncel, 2005, s. 66; Güllü vd., 2005, s. 6376; Türküm vd., 2008a, s. 315; Türküm vd., 2008b, s. 315; Doğan vd., 2010, s. 66).

Türkiye'nin Akdeniz ile Karadeniz bölgeleri ve Ankara haricindeki bölgelerinde, özellikle Batı ve Kuzeybatı bölgelerinde de İstanbul, Bursa, İzmir, Zonguldak, Bolu, Kocaeli ve Çanakkale gibi şehirlerde gerçekleştirilmiş birçok aerosol çalışması mevcuttur. Bu çalışmalarda da aerosol elementel ve iyonik bileşimi, kaynakları ve organik içeriği ile ilgili detaylı analizler yer almaktadır (Taşdemir ve Esen, 2007, s. 1; Ayvaz-Kahramantekin vd., 2008, s. 1; Akyüz ve Çabuk, 2009, s. 13; Öz, 2009, s. 1; Yenisoğ-Karakaş vd. 2009, s. 1298; Gaga ve Arı, 2011, s. 207; Gaga vd., 2012, s. 2219; Sağırlı, 2013, s. 1; Özlü, 2014, s. 1).

Atmosferik SOA derişimlerini belirlemeye yönelik literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak ülkemizde atmosferik SOA derişimlerinin araştırıldığı çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır (Kindap vd. 2006, s. 3536; Theodosi vd. 2010, s. 2482). Eskişehir’de ise bu türden bir çalışma daha önce gerçekleştirilmemiştir.

Türkiye’de atmosferik partikül madde kirliliği seviyelerinin belirlenmesine yönelik yapılan bir çalışmada (Kindap vd. 2006, s. 3536), İstanbul atmosferine Avrupa’nın farklı bölgelerinden uzun mesafeli taşınım yoluyla taşınan PM10 partiküllerinin meteorolojik parametrelere bağlı miktarları belirlenmiştir. Kullanılan kimyasal taşınım modeli sonuçlarına göre atmosferdeki PM10 derişimlerinin yaklaşık %10’unun ikincil olarak oluştuğu modelin çıktılarında biri olarak elde edilmiştir.

Theodosi ve diğerleri, 2010 yılında yayınlanan çalışmalarında yine İstanbul atmosferinde topladıkları PM10 örneklerinde EK ve OK derişimlerini belirlemişler, OK/EK oranlarını hesaplayarak oluşan atmosferik ikincil OK hakkında çıkarımlarda bulunmuşlardır (Theodosi vd. 2010, s. 2482). Bolu’da ise Elif Özlü tarafından 2014 yılında tamamlanan doktora tezi kapsamında atmosferik ince ve kaba mod PM örneklerinde OK ve EK analizleri gerçekleştirilerek OK’un birincil ve ikincil yüzdeleri hesaplanmıştır (Özlü, 2014, s. 1).

Eskişehir’de ise 2006-2008 yılları arasında yapılan 104Y263 No’lu TÜBİTAK araştırma projesi kapsamında atmosferik PM2.5, PM10 ve TSP örnekleri toplanmıştır. Bu örneklerde suda çözünür anyon ve katyonların miktarları, aerosol elementel bileşimleri ve PAH derişimleri belirlenerek, birincil-ikincil ayrımı yapılmaksızın toplam partiküllerin kütleli bileşimi açıklanmaya çalışılmıştır (Ayvaz-Kahramantekin vd. 2008, s. 1; Yenisoy-Karakaş vd. 2009, s. 1298; Gaga ve Arı, 2010, s. 207). Bu çalışmanın ardından Eskişehir’de hava kalitesi ve aerosol kimyası hakkında çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir (Yenisoy-Karakaş vd., 2009, s. 1298; Arı ve Gaga, 2014, s. 39). Motorlu taşıt emisyonları ve özellikle kış mevsiminde evsel ısınma amaçlı odun-kömür tüketiminin Eskişehir için en önemli kirlilik kaynağı olduğu bu çalışmaların genelinden elde edilen önemli bir bulgu olarak göze çarpmaktadır. Eskişehir için aerosol OK ve EK içeriğinin belirlenmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bunun yanında, atmosferik aerosolün birincil ve ikincil kısımlarının açıklanmasına yönelik bir çalışma da mevcut değildir.

Atmosferdeki inorganik bileşik ve elementlerin kaynakları büyük oranda bilinmektedir. Atmosferik aerosolün organik kısmı ise inorganik aerosole göre

belirsizliğin çok daha fazla olduğu bir yapıdır. Organik aerosol atmosferdeki PM'in önemli bir bölümünü temsil eden karmaşık bir karışımdır. Bazı çalışmalarda kentsel ve kırsal atmosferde ölçülen aerosolün %20 ile %50'lik bir kısmını oluşturduğu rapor edilmektedir. Partikül madde boyutu küçüldükçe organik kısmın yüzdesinin %70'in üzerine kadar çıkabildiği görülmektedir (Zheng vd., 1997, s. 228; Querol vd., 2009, s. 4576).

Atmosferik partiküllerdeki karbon temel olarak üç başlıkta incelenir: a) karbonatlar, b) ışık absorpsiyon özelliklerine göre elementel karbon ve/veya siyah karbon ve son olarak c) organik karbon (Calvo vd., 2013, s. 3).

Bazı durumlarda O, N ve H gibi diğer elementlerin de katkılarını dikkate alarak hesaplanan partikül organik madde (POM) derişimlerini belirlemek için OK derişimleri 1.3 ile 2.2 arasında değişen bir faktörle çarpılır (Calvo vd., 2013, s. 5). Bu faktörün seçiminde belirleyici olan kriterler; toplanan aerosolün bileşimi, kaynağı ve yaşı gibi parametrelerdir.

Aerosol karbonat karbonu (genellikle CaCO_3 ve MgCO_3 formlarında) genelde yer tozuması sonucu atmosfere ulaşmaktadır. Analiz yönteminin zorluğu ve kentsel aerosoldeki derişiminin oldukça düşük olması sebebiyle genelde göz ardı edilen bir parametre olmasına karşın, bazı bölgelerde aerosole önemli oranda katkı yapabilmektedir (Jankowski vd., 2009, s. 8056).

Elementel karbon, aerosolün polimerize ve refrakter özellikteki, çoğunlukla fosil yakıt ve biyokütle yakılması sonucu oluşan ve 10 nm ile 100 nm arasında değişen boyuta sahip ve H/C kütle oranı yaklaşık 0.1 seviyelerinde olan kısmıdır (Bond vd., 2004, s. 12204; Jiang vd., 2005, s. 3378). Siyah karbon atmosferik aerosolün kütsel olarak minör bir kısmını temsil etmesine karşın, gerek atmosferde gerekse çökeldikten sonra kar yüzeyinde oldukça efektif bir radyasyon absorpsiyon özelliğine sahiptir ($0.34 \pm 0.25 \text{ W m}^{-2}$). Bu özelliği sebebiyle 1890'lardan sonra gerçekleşen kutupsal ısınmanın ve buzulların erimesinin yaklaşık yarısından sorumludur (Shindell ve Faluvegi, 2009, s. 295). Dizel egzoz markörü olarak da kullanılan bu parametre, yüksek porozitesi sebebiyle PAH'lar gibi çeşitli organik gaz bileşenleri de yüzeyinde adsorplama kapasitesine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı belirli bir toksisiteye sahiptir (Calvo vd., 2013, s. 3).

Organik karbon, atmosferik aerosolün adsorptif olmayan ($-0.05 \pm 0.05 \text{ W m}^{-2}$), hem birincil hem de ikincil kaynakları olabilen kısmıdır. Atmosferdeki OK'un, özellikle

de ikincil kısmının kaynakları tam olarak bilinmemektedir. Özellikle kentsel atmosferde OK'un yaklaşık %90'lık bir kısmının ikincil organik aerosollerden oluşabileceği bilinmektedir (Gelencser vd., 2007, s. 4). Atmosferdeki OK'un büyük bir kısmının suda çözünebilen organik bileşiklerden (SÇOB) oluşması sebebiyle, bu partiküllerin atmosferik sıvı fazda bulunabileceğine yönelik teoriler yaygındır (Novakov ve Penner, 1993, s. 824). Bu özelliklerinden dolayı bu bileşen atmosfer ısı dengesini değiştirmekte ve hidrolojik döngüyü etkilemektedir (Duarte vd., 2007, s. 8001). Su ve toprakta bulunan humik maddelere yapısal benzerliklerinden dolayı SÇOB'lere humik benzeri maddeler (*humic like substances* – HULIS) denmektedir. Fakat, özellikle mikron altı atmosferik partiküllerde rastlanan bu bileşenlerin kaynağının toprak olmadığı bilinmektedir. Bu oligomerik yapının kaynağının antropojenik ve biyojenik kaynaklardan salınan öncül bileşenlerin tepkimeleri olduğu ise ilerleyen zamanlarda anlaşılmıştır (Baltensperger vd., 2005, s. 266).

Günümüzde atmosferik aerosoldeki birincil ve ikincil bileşenlerin ayrımını doğrudan yapabilen bir metod mevcut değildir. Bu sebeple ayırım dolaylı yöntemlerle yapılmaya çalışılmaktadır (Castro vd., 1999, s. 2772; Pio vd., 2011, s. 6122). Atmosferde SOA oluşumu partikül faz OK derişimlerini, dolayısıyla OK/EK oranının sayısal değerini yükseltmektedir. Atmosferde SOA miktarının minimum olmasının düşünüldüğü durumlar için beklenen OK/EK oranının üzerindeki değerler ise SOA oluşumuna kanıt olarak değerlendirilmektedir (Cabada vd., 2004, s. 141). Fakat SOA miktarının bu yaklaşımla hesaplanması oldukça değişken sonuçları ortaya çıkartabilmektedir çünkü atmosferik OK ve EK derişimleri ölçüm yapılan noktanın özelliklerine, kaynakların çeşitliliğine ve mevsime göre oldukça fazla değişkenlik gösterebilmektedir (Khalil ve Rasmussen, 2003, s. 1212).

Pio ve diğerleri (2011) çok sayıda örnekle yaptıkları çalışma sonucunda kentsel geri plan örnekleme noktalarında PM10 ve PM2.5 aerosollerindeki muhtemel minimum OK/EK oranlarını sırasıyla 1 ve 0,7 olarak belirlemişlerdir. Aynı yaklaşımla yazarlar çalışmayı Lizbon'da yoğun bir otoyol tüneline tekrar etmişler ve ince partiküller için OK/EK oranının 0,3-0,4 arasında değişen değerlerde olduğunu belirtmişlerdir. Madrid ve Lizbon'da trafik yoğunluğunun yüksek olduğu noktalarda aynı araştırmacılar tarafından OK ve EK derişimleri ölçülmüş ve bu noktalarda da OK/EK oranlarının tünelden elde edilen değerlerle kentsel geri plan noktasından elde edilen değerler arasında olduğu görülmüştür.

Atmosferik organik aerosolün kimyasal yapısı hakkındaki belirsizlikleri giderme amacıyla çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiş olsa da, bu partiküllerin özellikle iklim ve radyasyon dengesine etkileri hala net olarak açıklanamamaktadır (Pandis vd., 2013, s. 167). Bunun da en önemli sebeplerinden bir tanesi, özellikle kentsel atmosferde toplam organik aerosolün yarısından fazlasını kapsayabilen, birincil aerosollere göre daha oksitlenmiş ve higroskopik yapıda bulunan SOA partikülleridir (Saxena ve Hildemann, 1996, s. 58; Zhang vd., 2007, s. 13802). Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip dikarboksilik asitler ise atmosferik suda çözünür organik aerosollerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Kawamura ve Yasui, 2005, s. 1946). Literatürde bu karboksilik asitlerin çoğunlukla atmosferik fotokimyasal tepkimelerin ara ve son ürünleri olarak atmosferde oluştuklarına dair çok sayıda çalışma bulunmasına karşın (Bikkina vd., 2014, s. 3449, Bikkina vd., 2015, s. 5192), pek çok araştırmada biyokütle ve fosil yakıt yakılması gibi kaynaklardan birincil olarak da atmosfere salındıkları bilinmektedir (Kawamura ve Kaplan, 1987, s. 2228; Narukawa vd., 1999, s. 3102). Fakat genel kanı bu bileşiklerin yüksek oranda çeşitli organik öncül bileşiklerin fotokimyasal tepkimeleri sonucunda oluştukları yönündedir (Kawamura ve Bikkina, 2016, s. 142).

Siklohegzan gibi uçucu organik bileşiklerin deney odası düzeneklerinde belirli morötesi ışın şiddeti ve O₃ derişimlerinde bozundurulması sonucunda oluşan aerosol örneklerinde C₄-C₆ dikarboksilik asitlerin bol miktarda bulunduğu görülmüştür (Hatakeyama vd., 1985, s. 936). Daha öncesinde ise Grosjean vd., (1978) Los Angeles sisi olarak bilinen episod sırasında örnekledikleri aerosol örneklerinde C₃-C₉ alifatik dikarboksilik asitlerin bol miktarda bulunduğunu belirtmiştir. Kawamura ve Ikushima (1993) ise benzer dikarboksilik asit derişimlerinin Tokyo'da yaz aylarında fotokimyasal aktivite sebebiyle daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Tokyo'da gerçekleştirilen ve saatlik çözünürlükte toplanan PM örneklerinin analiz edildiği benzer bir çalışmada ise yine fotokimyasal aktivite sebebiyle karboksilik asit derişimlerinin öğlen saatlerinde gün içi maksimum seviyelerinde oldukları görülmüştür (Kawamura ve Yasui, 2005, s. 1946).

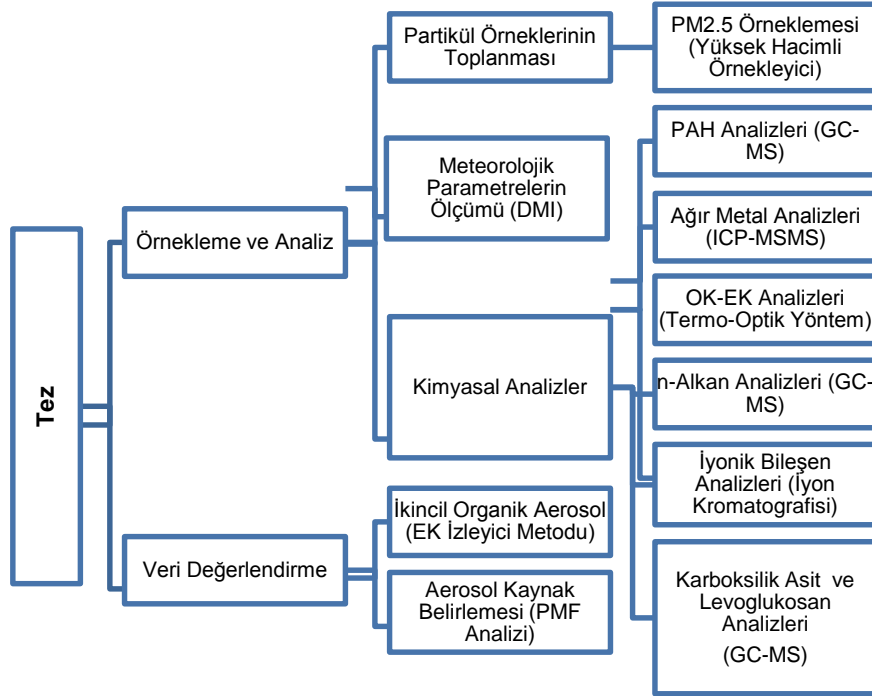
Özel bir glikoz türevi olan levoglukosan bileşiği ise karboksilik asitlerden farklı olarak doğrudan biyokütle (selüloz) pirolizini gösteren önemli bir markör bileşiktir (Simoneit vd., 1991, s. 2112). Çevresel örneklerde gaz kromatografik yöntemle analizi için gerekli numune hazırlama yöntemleri (ekstraksiyon ve türevleme) karboksilik asitlerle benzer olsa da, aerosol kaynak belirleme çalışmalarında ikincil partikül oluşumundan ziyade doğrudan biyokütle yakılmasını işaret eden özel bir bileşiktir.

Önceleri doğrudan biyokütle kaynaklı yakma aktiviteleri için bir indikatör olarak kullanılan bu bileşimin, son yıllarda bazı linyit kömürlerinin yakılması sırasında da oluştuğu görülmüştür (Oros ve Simoneit, 2000, s. 516; Elias vd., 2001, s. 268; Fabbri vd., 2009, s. 2288; Stefanova vd., 2016, s. 325).

Yukarıda bahsedilen özellikleri sebebiyle karboksilik asitler pek çok farklı bölgede gerçekleştirilen aerosol kaynak belirleme çalışmalarında reseptör modellerde SOA markörü bileşikler olarak seçilmişlerdir (Heo vd., 2013, s. 52; Bressi vd., 2014, s. 8814; Choi vd., 2015, s. 483; Hoque vd., 2015, s. 2).

3. GEREÇ ve YÖNTEM

Tez çalışması süresince örneklerin toplanması ve analizi için, tezin öneri aşamasında öngörülen teknikler (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Bu teknik ve işlem basamakları ilerleyen başlıklar altında detaylı olarak açıklanmaktadır.



Şekil 3.1. Tez kapsamında kullanılan örnekleme, analiz ve veri değerlendirme yöntemleri özeti

3.1. Örnekleme Bölgesi ve Örnekleme Noktası

Eskişehir, Türkiye'nin İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeybatısında 29-32 derece doğu boylamları, 39-40 derece kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Kuzeyde Karadeniz, kuzeybatıda Marmara, batı ve güney batıda Ege Bölgesi ile komşudur. Kent nüfusu, 2015 yılı genel nüfus sayımı sonuçlarına göre 826716 olan il nüfusunun 717076 kişisi şehir merkezinde, 109640 kişi ise diğer ilçe ve köylerde yerleşmiştir. Yüzölçümü 13.925 km² olan şehirde nüfus yoğunluğu ise 59 kişi km⁻² olarak hesaplanmıştır ([http 1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi, 2016](http://1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi, 2016)).

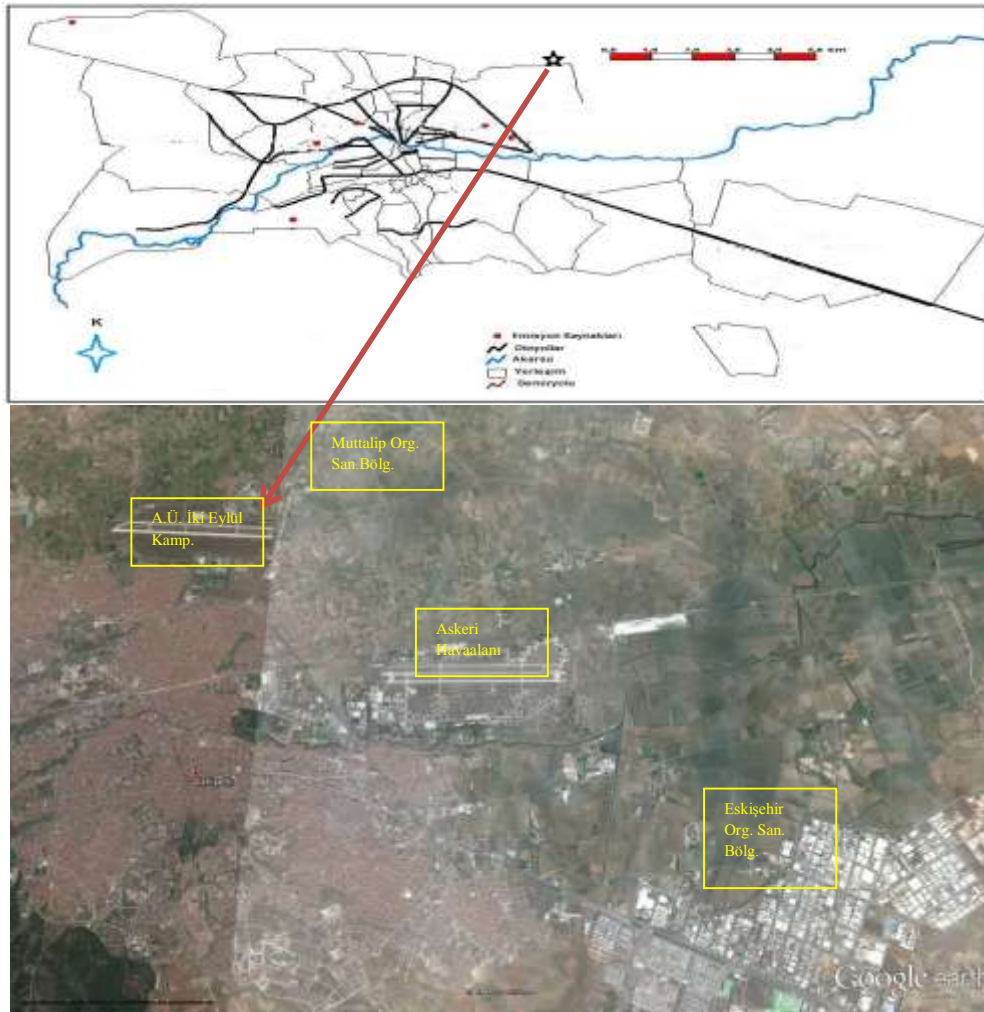
Topografik olarak ovalar, ovaların çevrelerini kuşatan dağlar ve platolardan oluşan normal bir topografya görülür. Ovaların, il toplam alanı içindeki payı %26 dolayındadır. İldeki önemli ovalar Sakarya ve Porsuk ovalarıdır. Sert bir kara iklimi hakimdir. Yıllık sıcaklık ortalaması 11°C'dir. Yılın en soğuk ayı, ortalama -2°C ile Ocak ayıdır. Temmuz ayının ikinci yarısı ile Ağustos ayının ilk yarısında en yüksek sıcaklıklar görülür (30-40°C). Gece-gündüz sıcaklıklarında 12-29°C arasında büyük sıcaklık farkları söz konusudur. Yağışlar, kışın kar ve yağmur şeklinde görülür. Yıllık ortalama yağış miktarı 378,9 kg m⁻²'dir. Rüzgarlar, kışın doğudan batıya esmektedir. Baharın ilk aylarında kuzeybatı, baharın sonunda ise güneybatı, batı ve kuzeybatı rüzgarları görülür. Eylül sonundan itibaren doğu, kuzeydoğu ve güneydoğu rüzgarları ortaya çıkar (Ayvaz-Kahramantekin vd. 2008, s. 3).

Eskişehir'de sanayi faaliyetleri, Cumhuriyetten sonra 1933 yılında Şeker Fabrikası ve ona bağlı olarak Makine Fabrikası, 1965 yılında Sümerbank Basma Sanayi Müessesesi'nin kurulmasıyla başlar. Şeker Fabrikasına bağlı Makine Fabrikası 1969 yılında müstakil bir kuruluş haline gelmiş, bu fabrikalar bölge sanayiinin gelişmesi ve dolayısıyla ekonominin canlanmasını sağlamıştır. Kamu sektörünün yanı sıra özel sektörde çeşitli alanlarda faaliyet göstermeye başlamış, toprak sanayii, un ve mamülleri sanayii, ağaç sanayii, çeşitli metal endüstrileri, çimento ve mamülleri ile çelik eşya sanayii ve makine sanayii gelişmiştir (<http 3, Eskişehir Sanayi Odası Web Sitesi, 2016>).

Ülkemizin tek uçak motor fabrikası TUSAŞ ile dizel lokomotif motoru ve lokomotif üreten tek fabrikası TÜLOMSAŞ Eskişehir'de bulunmaktadır. Yine ülkemizin en yüksek kapasiteli buzdolabı (ARÇELİK) ve kompresör fabrikası Eskişehir'de bulunmaktadır. Şehir merkezine yaklaşık 15 km uzaklıkta bir çimento fabrikası ve şehrin yakınındaki ilçelerde birçok seramik fabrikası bulunmaktadır (<http 3, Eskişehir Sanayi Odası Web Sitesi, 2016>).

Eskişehir’de sanayi yatırımlarının büyük bölümü 32 milyon m²’lik Organize Sanayi Bölgesinde (OSB) planlı bir şekilde gerçekleşmiştir. 2013 yılı itibari ile 413 firma bu bölgede faaliyet göstermektedir. OSB’nin dışında Muttalıp Organize Sanayi Bölgesinde, Bursa yolu üzerinde Baksan Sanayi Sitesinde ve organize sanayi bölgesi karşısındaki (EMKO, Teksan, Oto Galerici) sitelerde küçük ve orta boy işletmeler yer almaktadır (http 1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi, 2016).

PM2.5 örnekleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsü arazisi içinde fakülte yerleşimlerinden, ısıtma binalarından ve otoparklardan olabildiğince az etkilenecek boş bir arazi üzerine kurulan istasyonda toplanmıştır. Örnekleme istasyonu şehir merkezinden 7 km, Eskişehir Organize Sanayi bölgesinden 20 km ve Bursa-Ankara karayolundan yaklaşık 4 km uzaklıktadır (Şekil 3.2). 1 Kasım 2013 – 30 Eylül 2014 tarihleri arasında 191 adet 24 saatlik PM2.5 örnekleri toplanmıştır.



Şekil 3.2. Örnekleme noktası

3.2. Partikül Madde Örneklemeye Metodolojisi

Örneklerin toplanmasında PM2.5 seçici başlıklı yüksek hacimli bir örnekleyici kullanılmıştır (Thermo VFC 2.5). 24 saatlik PM2.5 örnekleri 20,32 cm x 25,4 cm ölçülerindeki kuvars filtreler üzerine toplanmıştır. Filtreler örneklemeden önce 900°C’de 6 saat muamele edilerek girişim yapabilecek karbon içeren bileşiklerden arındırılmış, ilk tartımları alınarak kapalı şekilde desikatörde muhafaza edilmiştir. Örneklemeye sırasında yüksek hacimli örnekleyici 1,13 m³ dak⁻¹ sabit hava debisiyle çalıştırılmıştır. Örneklemeye süresince örneklemeye debisi cihazda bulunan bir kaydedici ile izlenmiş, herhangi bir debi değişimi olmadığı görülmüştür. Örneklemeye işlemleri Kasım 2013 tarihinde başlamış ve Eylül 2014 tarihinde sonlandırılmıştır. Proje tasarımında örneklemeye işleminin daha iyi bir zamansal çözünürlük elde edilebilmesi amacıyla kesintisiz olarak günlük olarak yapılması planlansa da, yüksek hacimli örnekleyicinin motorunda meydana gelen arızalar sebebiyle örneklemeye zaman zaman kesintiye uğramıştır.

Toplanan partikül madde örnekleri 0,01 mg hassasiyetli yarı-mikro terazi ile tartılmıştır. Filtreler kullanılmadan önce sabit sıcaklık ve nem koşullarında 24 saat bekletilip tartılmış, örneklemeden sonra kullanılan filtreler de yine aynı şartlarda sabit tartıma getirilerek tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.3. Organik Karbon ve Elementel Karbon (OK-EK) Analizleri

OK-EK analizleri için filtrelerden 4,7 cm çaplı bir delgeç kullanılarak kesilen parçalar petri kaplarına konularak Abant İzzet Baysal Üniversitesi’ne gönderilerek analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. OK-EK analizörü cihaz analiz prensibi

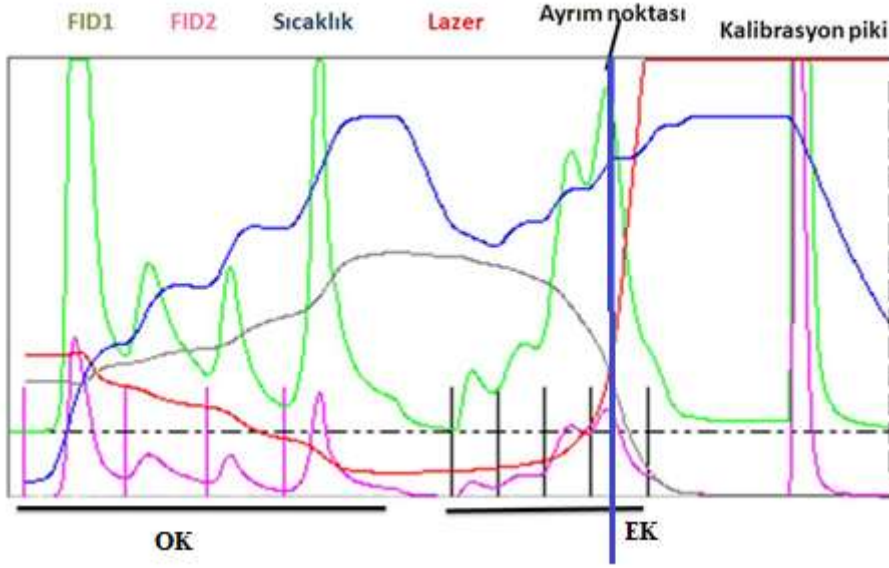
Termal/optik OK/EK analizi Sunset marka laboratuvar tipi OK/EK analizörü kullanılarak yapılmıştır. Bu cihazda kuvars filtrelerde toplanan PM2.5 modu organik ve elementel karbonların analizi için NIOSH metodu kullanılmıştır. Bu analizin fırın programı Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Kuvars filtreden 1 cm x 1,5 cm boyutlarında dikdörtgen kesilen parça özel kuvars kaşık üzerine yerleştirilerek cihaza yerleştirilmiştir. Fırın helyum gazıyla dolduğunda kademeli olarak sıcaklık 870°C’ye çıkartılmıştır. Bu sıcaklık organik bileşiklerin termal olarak desorbsiyonunun gerçekleştiği ve piroliz ürünlerinin mangan dioksitle fırında oksitlendiği sıcaklıktır. Mangan dioksitle oksitlenen karbon nicel olarak CO₂ gazına dönüştürülmektedir. Oluşan CO₂ oksitlenme fırınından

helyum buharıyla süpürülmekte ve hidrojen gazıyla karıştırılmakta, ardından karışım ısıtılmış nikel katalizörüne sürüklenmektedir. Burada CO₂ gazı metan gazına dönüştürülmektedir. Daha sonra oluşan metan alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanılarak ölçülmektedir. Kuvars örnek fırınının birinci kademeli sıcaklık artışı tamamlandıktan sonra, fırın 550°C'ye soğutulmakta ve Helyum/Oksijen (%90/%10) taşıyıcı gaz karışımı kullanılmaya başlanmaktadır. İkinci kademeli sıcaklık artışıyla filtredeki elementel karbon oksitlenme fırınında oksitlenmektedir. Bu işlemden sonra elementel karbon organik karbondaki olduğu gibi metana çevrilerek analiz tamamlanmaktadır.

Termal değişim metodunda önemli faktör OK ile EK'un ayırım noktasıdır. Birçok metot OK'un EK'a dönüşümünü ve EK'un CO₂'e oksidasyonunu izlemek için Optik Yansıma veya Optik Geçirgenliği kullanılmaktadır. Bunun gerekçesi de EK'un yüksek sıcaklıklarda bile uçucu olmaması ve oluşumunun yalnızca oksijenli ortamdaki oksitlenmesine bağlı olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda oksijensiz ortamlarda OK bileşenlerinin bir kısmının piroliz sonucu EK'a dönüşmesi gerçekleşebilmektedir. Bu da EK'un derişiminin hatalı hesaplanmasına sebep olabilmektedir. Filtre üzerindeki örneklerin yansıma ya da geçirgenlik ışık yoğunluğu orijinal ışık yoğunluğuna ulaştığında yanmış OK'un ortamdaki uzaklaştığı kabul edilektedir. OK/EK ayırım noktası genellikle bu şekilde açıklanmaktadır. Ayırım noktasından sonra gelen EK'un yaklaşık olarak filtre üzerinde bulunan orijinal EK olduğu varsayılmaktadır (Birch ve Cary, 1996, s. 1184). OK/EK analizlerinden elde edilen örnek termogram Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Termo-optik analizör operasyon parametreleri

Mobil faz	Zaman (s)	Sıcaklık(°C)
Helyum	10	1
Helyum	80	310
Helyum	80	475
Helyum	80	615
Helyum	110	870
Helyum	45	550
Helyum/ % 10 Oksijen	45	550
Helyum/ % 10 Oksijen	45	625
Helyum/ % 10 Oksijen	45	700
Helyum/ % 10 Oksijen	45	775
Helyum/ % 10 Oksijen	45	850
Helyum/ % 10 Oksijen	110	870
Kalibrasyon gazı CH ₄	120	1
Offline	1	0



Şekil 3.3. OK EK örnek termogramı

Tartımı yapılan kuvars filtreler EK/OK cihazında doğrudan analiz edilir. Termogramlar incelenir ve eğer karbonat karbonuna ait pik (OK kısmına ait 4. pik) gözlenirse aynı örnekten kesilen filtre 3 saat boyunca yüksek saflıkta konsantre HCl asit buharında bekletilir. Asit buharını elimine etmek için 3 gün başka bir petri kabında bekletilen filtreler EK/OK cihazında tekrar analiz edilir ve sonuçlar değerlendirilir.

3.3.2. OK-EK analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik

Örnekleme öncesinde, kuvars filtreler 6 saat süre ile 900°C’de yakılıp, oda sıcaklığında (25°C) ve %23-25 nem koşullarında şartlandırıldıktan sonra mikro terazide tartılmışlardır. Örnekleme sonrasında yine oda sıcaklığı ve %23-25 nem ortamında şartlandırılıp, aynı terazide tartımları yapılmıştır.

Metodun doğruluğu için bilinen derişimlerde sukroz içeren standart çözelti kullanılmıştır.

Örneklerin laboratuvarında analize hazırlanmaları sırasında önemli bir kör katkısının olmadığı görülmüştür. Kör değerlerinin çok düşük kalmasının asıl nedeni, örneklerin analize hazırlanması işlemlerinin aktif karbon filtre ile donatılmış, laminar flow kabin (temiz kabin) içerisinde hazırlanmış olmalarıdır. Uçucu organik bileşiklerin her ortamda yüksek düzeylerde bulunmaları nedeniyle, örneklerin kirlenme riski oldukça yüksektir. Analiz laboratuvarında bu risk aktif karbon filtre kullanımı ile minimum düzeylere indirilebilmiştir.

Geri kazanım (recovery) hesaplamaları için SRM 1648a, Urban Particulate Matter kullanılmış ve geri kazanım oranı yaklaşık olarak %98 olarak bulunmuştur. Yüksek geri kazanım oranı, teknik ve uygulanan metodun yüksek güvenilirlikle çalıştığını göstermektedir. Geri kazanım çalışmasına ait sonuçlar Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. SRM 1648a (Urban Particulate Matter) geri kazanım ve laboratuvar kör değerleri (N = 4)

NIOSH 870	Lab kör değerleri (N=4) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	OK	EK	TK
% Geri kazanım (Toplam karbon için)			
97,6 \pm 7,18	0,2 \pm 0,07	0,02 \pm 0,02	0,22 \pm 0,08

3.4. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon (PAH) Analizleri

3.4.1. Ekstraksiyon

Örnekleme işleminden sonra laboratuvara getirilen kuvars filtreler önce desikatörde bir süre bekletilip sabit tartıma getirilmiştir. Tartımın ardından filtreden 37mm çaplı paslanmaz çelik delgeç yardımıyla kesilen iki adet parça ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Kesilen parçalar 100 mL’lik kapaklı cam kavanozlarda 50 mL hacmen 1/4 diklorometan-petrol eteri karışımıyla 1 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstaksiyondan önce filtrelerin üzerlerine ekstraksiyon ve saflaştırma kayıplarını hesaplamak için kullanılan vekil (surrogate) standartlar bilinen miktarlarda (1’er μg) enjekte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra kavanozdaki çözücü alınıp, konsantre edilmek üzere 250 mL’lik temizlenmiş cam balona alınmış dönel buharlaştırıcıda (rotary evaporator-Heidolph, Laborota 4001) 5 mL’ye kadar konsantre edilmiştir.

3.4.2. Ekstraktların dönel buharlaştırıcıda konsantre edilmesi

Elde edilen örnekler yaklaşık olarak 50 mL çözücü içerisinde olduğundan, konsantre edilmesi amacıyla hacimlerinin azaltılması gerekmektedir. Bu işlem için dönel buharlaştırıcı cihazı kullanılmıştır. Örnekler cihazın buharlaştırma balonuna konularak yaklaşık 600 mbar vakum ve 40°C’lik su banyosu koşullarında hacimleri 5 mL’ye indirilinceye kadar konsantre edilmiştir. Hacmi 5 mL’ye indirilen örnekler, 15 mL’lik amber viallere alınarak, analiz edilecekleri zamana kadar derin dondurucuda -18°C’de

muhafaza edilmişlerdir. Bu aşamayı ise saflaştırma ve son zenginleştirme işlemleri izlemiştir.

3.4.3. Örneklerin temizlenmesi ve konsantre edilmesi işlemi

Dönel buharlaştırıcıda hacmi 5 mL'ye indirilen örneklerin suyu şartlandırılmış Sodyum Sülfat kolonundan geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi Florisil'le temizleme işlemi takip etmiştir. Florisil, 15/85 oranında magnezyum oksit – silikon dioksit (magnezyum silikat) karışımıdır. Gaz kromatografik analizlerde girişime neden olan polar bileşikleri örnekten ayırmak için kullanılan polar bir maddedir. Süzme kolonunun ucu cam yünüyle kapatılarak 1 gr Florisil tartılıp kolonun içine dökülmüş, 5 mL n-hekzan ile Florisil aktive edilmiş ve hacmi azot gazı altında 0,5 mL'ye kadar indirilen örnek kolondan geçirilerek, temizleme işlemine başlanmıştır. Örnek Florisil kolonuna enjekte edildikten hemen sonra üzerine 35 mL hacmen 1/1 n-hekzan – etil asetat karışımı dökülerek kolondan yıkanması sağlanmıştır. Süzüntü kolonun altına yerleştirilen bir behere toplanmış, beherdeki süzüntü vakit kaybetmeden azot gazı altında çözücü hacmi yaklaşık 100-200 µL'ye indirilinceye kadar buharlaştırılmıştır. Hacim bu noktaya indiğinde örnek temizlenmiş cam şırınga ile beherden alınıp 1,5 mL'lik GC-MS vialine alınarak tekrar saf azot gazı altında neredeyse kuruma noktasına kadar buharlaştırılmış ve son hacim 1 mL olacak şekilde n-hekzanla seyreltilmiştir. Bu şekilde çözücü değiştirme işlemi tamamlanmış, örnek n-hekzan içerisinde GC-MS analizine hazırlanmıştır.

3.4.4. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi

Analize hazır hale getirilen örnekler, derişimlerinin belirlenmesi amacıyla GC-MS (Agilent 6980 N GC - Agilent 5973 inert MS) cihazında analiz edilmiştir. GC-MS cihazında, 16 hedef PAH bileşiğinin ve 4 vekil (surrogate) bileşiğinin analizlerini yapıp, derişimlerini belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir veri analiz metodu hazırlanmıştır. 18 hedef PAH bileşiği (Dr. Ehrenstorfer Pah Mix 9) ve 4 vekil (surrogate) bileşiğinin (Accu Standard M-525 IS) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapılmış, ardından “Seçilmiş İyon Monitorlama” (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 7 ayrı SIM penceresinde gruplandırılmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, her bir PAH bileşiği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları

Çizelge 3.3'te gösterilmektedir. Çizelge 3.4'te ise GC-MS cihazı operasyon parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. *GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri*

PAH'lar		İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r ²)
Naftalen	Nap	128, 127, 129	10,99	10 - 2500	0,999
Asenaftalen	Acy	152, 151, 153	16,37	10 - 2500	0,999
Asenaften	Ace	153, 154, 152	17,01	10 - 2500	0,999
Floren	Flu	166, 165, 167	21,83	10 - 2500	0,999
Fenantren	Phe	178, 176, 179	21,91	10 - 2500	0,999
Antrasen	Ant	178, 176, 179	22,05	10 - 2500	0,999
Floranten	Flt	202, 200, 101	25,93	10 - 2500	0,999
Piren	Pyr	202, 200, 101	26,64	10 - 2500	0,999
Benzo(a)antrasen	BaA	228, 226, 229	30,84	10 - 2500	0,998
Krisen	Chr	228, 226, 229	30,99	10 - 2500	0,999
Benzo(b)loranten	BbF	252, 253, 126	36,32	10 - 2500	0,996
Benzo(k)loranten	BkF	252, 253, 126	36,40	10 - 2500	0,998
Benzo(a)piren	BaP	252, 253, 126	37,94	10 - 2500	0,996
Indeno(1,2,3,c,d)piren	Ind	276, 277, 138	42,98	10 - 2500	0,994
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	278, 276, 139	43,18	10 - 2500	0,994
Benzo(g,h,i)perilen	BgP	276, 138, 277	43,91	10 - 2500	0,995

Çizelge 3.4. PAH analizi GC-MS operasyon parametreleri

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999; 1mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	70°C (4 dak), 7°C /dak ile 250°C'ye (5 dak), 5°C/dak ile 300°C'ye (8dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

GC-MS'de daha hassas analizler yapabilmek için Seçilmiş İyon Monitorlama (SIM) modunda çalışılmıştır. Birbirlerine yakın zamanlarda dedektöre ulaşan bileşikler belirlenmiş ve kromotogram üzerinde bu bileşikler zaman ekseninde 7 gruba ayrılmıştır. Her bir seçilen zaman aralığı için, o aralıkta dedektöre ulaşan bileşiklere ait iyonlar cihaza tanıtılmış ve bu sayede olası girişim yapabilecek diğer bileşiklerin kromotogramdan çıkartılması sağlanmıştır. Her bir PAH bileşiği için bir ana iyon, ikişer tane de yardımcı iyon seçilmiştir. Ana iyonlar, bileşiğin molekül kütlelerini temsil eden iyonlardır. Çizelge 3.5'te seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar gösterilmektedir.

Çizelge 3.5. PAH analizleri için düzenlenen SİM parametreleri

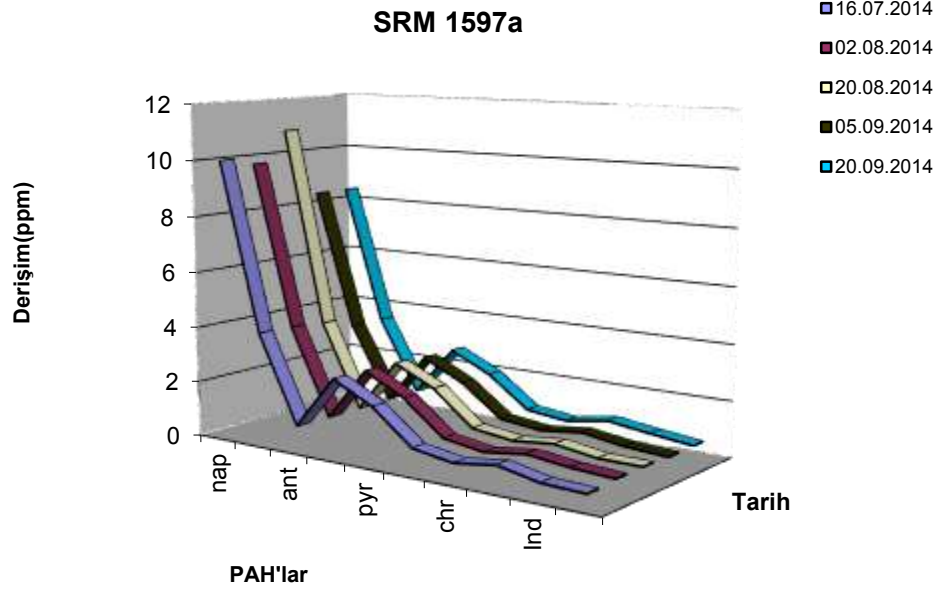
SİM Penceresi	Zaman periyodu (dak)	Monitorlanan İyonlar (m/z)	Bileşikler
1	8-12	127, 128, 129, 136	Nap, Nap d-8
2	12-15	151, 152, 153, 154, 160, 162, 164, 165, 166, 167	Acy, Ace d-10, Ace, Flu
3	15-21	176, 178, 179, 184, 187, 188, 189	Phe d-10, Phe, Ant
4	21-25	101, 200, 202	Flt, Pyr
5	25-30	120, 226, 228, 229, 236, 240, 241	BaA, Chr-d12, Chr
6	30-35	126, 132, 252, 253, 260, 264, 265	BbF, BkF, BaP, Per d-12
7	35-42	138, 139, 276, 277, 278, 279	Ind, DahA, BgP

3.4.5. PAH analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik

GC-MS cihazının kalibrasyon kontrolleri SRM 1597a olarak bilinen bir standart referans maddesi (NIST, SRM 1597a) ile yapılmıştır. İçerisinde 10 farklı PAH bileşiğinin farklı derişimlerde bulunduğu bu standart referans maddesi laboratuvarında seyreltilerek GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Cihazdan okunan değerlerle okunması gereken değerler karşılaştırılıp, kalibrasyonun uygun olduğuna karar verilmiştir. SRM 1597a enjeksiyonları rastgele zamanlarda tekrarlanarak cihazın tutarlılığının zamanla değişip değişmediği takip edilmiştir. Çizelge 3.6'da SRM 1597a ile yapılan bir analize ait sonuçlar, Şekil 3.4'te ise farklı zamanlarda yapılan enjeksiyonlara ait analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.6. SRM 1597a analiz sonuçları ($\mu\text{g L}^{-1}$)

PAH'lar	Standart derişimi	Cihazdan okunan derişim	% Hata
Nap	1000	830	17
Phe	400	365	8,8
Ant	87,4	88	0,7
Flt	278	285,5	2,7
Pyr	204	208,5	2,2
BaA	85,3	87,5	2,6
Chr	62	61	1,6
BaP	82,9	84,5	1,9
Ind	52,1	55,5	9,3
BgP	46,5	49,5	6,5



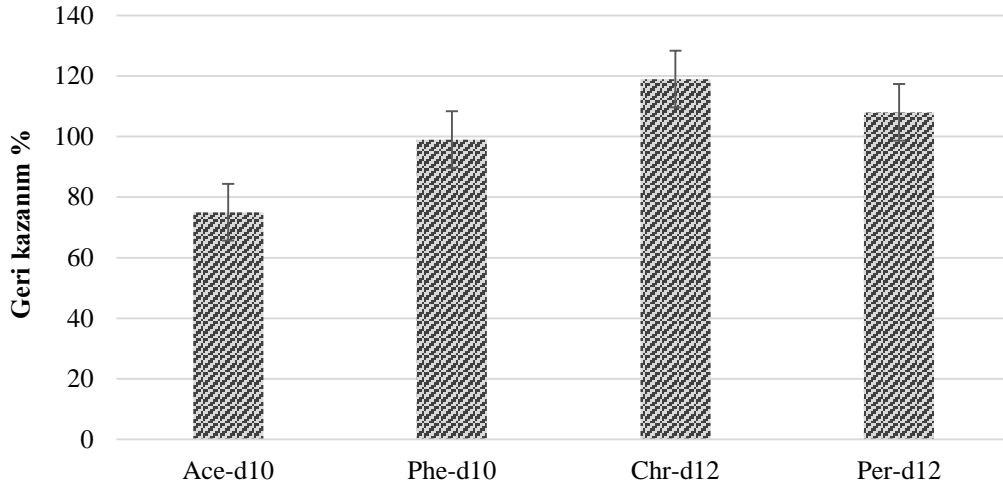
Şekil 3.4. Farklı zamanlarda yapılan SRM 1597a analizleri

Örneklerin ekstraksiyon, temizleme ve konsantre edilme işlemlerinden geçerek GC-MS analizine hazır hale gelmeleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları belirlemek için ise döteryumla özel olarak işaretlenmiş vekil bileşikler kullanılmıştır (Accu Standard M-525 IS). Ekstraksiyona başlamadan hemen önce örneklerin üzerlerine 1'er µg enjekte edilen vekil bileşiklerin analiz sonucu miktarları belirlenip, her birinin geri kazanımı ayrı ayrı hesaplanarak, benzer özellik gösterdiği hedef PAH'ların derişimlerinin hesaplanmasında kullanılacak olan düzeltme katsayıları belirlenmiştir. Kullanılan vekil bileşikler ve temsil ettikleri hedef PAH'lar Çizelge 3.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.7. *Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri*

Vekil Bileşikler	Geri kazanımı hesaplanan PAH'lar
Nap d-8	Nap
Ace d-10	Acy, Ace, Flu
Phe d-10	Phe, Ant
Chr d-12	Flt, Pyr, BaA, Chr
Per d-12	BbF, Ind, DahA, BgP, BaP, BkF

Vekil bileşiklerin geri kazanım yüzdeleri örneklerin hemen hemen tamamında %75'in üzerinde olduğundan dolayı, herhangi bir derişim düzeltmesi yapılmamıştır. Ortalama vekil bileşik geri kazanım oranları Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Filtreler için vekil % geri kazanım oranları (Dikey çizgiler + / - standart sapmaları göstermektedir)

Kalibrasyon kontrollerinin ardından PAH bileşikleri için GC-MS cihazının dedeksiyon limitleri belirlenmiştir. Dedeksiyon limitini belirleyebilmek amacıyla cihazlarda her bileşik için Sinyal/Gürültü (S/N) oranları hesaplanmış, daha sonra Sinyal/Gürültü oranının 3'e eşit olduğu derişimler belirlenmiştir. Sinyal/gürültü değerinin 3'e eşit olduğu noktadaki derişimler ilgili bileşik için cihaz algılama limitleri'ni (LOD-*limit of detection*) vermektedir. Cihaz tarafından tayin edilebilir en düşük derişimler (LOQ-*limit of quantification*) değerleri ise kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimler olarak ifade edilmekte, analitik olarak Sinyal/Gürültü oranının 10'a eşit olduğu derişimlerin belirlenmesiyle hesaplanmaktadır. Hesaplanan cihaz algılama sınırı ve tayin sınırı Çizelge 3.8'de gösterilmektedir.

Örnekleme ve analizler sırasında saha ve laboratuvar körleri düzenli olarak analiz edilmiştir. Kör değerlerin tamamında elde edilen analit derişimlerinin en düşük örnek derişiminin %10'undan düşük olduğu görülmüştür. Bu sebeple hesaplanan derişimlerde herhangi bir kör düzeltmesi yapılmasına gerek duyulmamıştır.

Çizelge 3.8. PAH bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

PAHlar	Derişim ng mL ⁻¹	S/N	LOD (ng mL ⁻¹)	LOQ (ng mL ⁻¹)
Nap d8	10	458	0,07	0,22
Nap	10	434	0,07	0,23
Acy	10	440	0,07	0,23
Ace d10	10	410	0,07	0,24
Ace	10	511	0,06	0,20
Flu	10	458	0,07	0,22
Phe d10	10	581	0,05	0,17
Phe	10	365	0,08	0,27
Ant	10	230	0,13	0,43
Flt	10	338	0,09	0,30
Pyr	10	345	0,09	0,29
BaA	10	231	0,13	0,43
Chr d12	10	360	0,08	0,28
Chr	10	209	0,14	0,48
BbF	10	100	0,30	1,00
BkF	10	105	0,29	0,95
BaP	10	75	0,40	1,33
Per d12	10	200	0,15	0,50
Ind	10	73	0,41	1,37
DahA	10	75	0,40	1,33
BghiP	10	100	0,30	1,00

3.5. İyon Analizleri

3.5.1. İyon analizleri prosedürü

İyon analizleri için 20,32 cm x 25,4 cm ölçülerindeki kuvars filtrelerden 37 mm'lik delgeçle kesilen bir parça, 50 mL hacimli kapaklı polietilen bir kaba alınmış ve 25 mL ultra saf su içerisinde 30 dk ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan alınan ve teflon şırınga filtresi ile süzülen 5 mL'lik hacim, Dionex 2500 iyon kromatografi cihazıyla analiz edilmiştir (Ayvaz Kahramantekin vd., 2008).

İyon kromatografi cihazında PM2.5 modundaki F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ derişimleri belirlenmiştir. Numunenin analizine başlamadan önce iyon kromatografide anyon analizleri için uygulanan standart bir metod olan 4410 B metodundan yararlanılarak 8 farklı noktada kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Florür iyonunu kalibrasyon aralığı 0,005-10 mg L⁻¹, klorür iyonunun 0,005-10 mg L⁻¹, nitrit iyonunun 0,015-30 mg L⁻¹, bromür iyonunun 0,005-10 mg L⁻¹, nitrat iyonunun 0,02-40 mg L⁻¹, fosfat iyonunun 0,015-30 mg L⁻¹ ve sülfat iyonunun kalibrasyon aralığı ise 0,005-10 mg L⁻¹ olarak seçilmiştir.

Örneklerdeki F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ miktarlarını belirleyebilmek için anyon değiştirici bir kolon kullanılmıştır. Metod parametreleri Çizelge 3.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. İyon kromatografı cihazı analiz parametreleri

Kolon	AS-HC (250 × 4 mm)
Ön kolon	AS-HC (50 × 4 mm)
Fırın sıcaklığı	30 °C
Akış hızı	0,9 mL dak ⁻¹
Supressor akımı	55 mA
Analiz süresi	16 dakika
Eluent	Na ₂ CO ₃ 10mMolar
Örnek hacmi	5 mL

3.5.2. İyon analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik

İyon analizleri sırasında saha ve laboratuvar körleri örneklerle aynı yöntem kullanılarak ekstrakte edilerek analiz edilmiştir. Örneklerin ekstraksiyonunda polietilen numune kapları ve MilliQ ultra saf su (18,2 MΩ) kullanılmıştır. Örnekler herhangi bir kontaminasyona yol açmamak adına temiz paslanmaz çelik delgeç kullanılarak kesilmiş, ekstraktlar teflon filtreli şırınga filtreleri kullanılarak süzölmüştür. Gerek saha, gerek laboratuvar körlerinden elde edilen iyon derişimlerinin dedeksiyon limiti altında kaldığı görölmüş ve herhangi bir kör düzeltmesine ihtiyaç duyulmamıştır.

Cihaz dedeksiyon limitleri 5 µg L⁻¹ derişime sahip standart çözeltilinin 10 kez analiz edilmesi sonucu elde edilen derişim değerlerinin standart sapmasının 3 katı olarak hesaplanmıştır. Analizi gerçekteştirilen anyonlar için elde edilen LOD değerleri SO₄²⁻ 0,03; NO₃⁻ için 0,024 NO₂⁻ , Cl⁻ için 0,022 Br⁻ ve PO₄³⁻ için 0,021 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

3.6. Eser Element Analizleri

3.6.1. Eser element analiz prosedürü

Eser element analizleri Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Agilent 8800 ICP-MS Triple Quad marka eşleşmiş kutuplu plazma-çift quadropollü kütle spektrometrisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler için 20,32 cm x 25,4 cm ölçülerindeki kuvars filtrelerden 37mm'lik delgeçle kesilen bir parça, 5 mL nitrik asit (HNO₃ – Merck; %65 saflık), 1 mL hidroklorik asit (HCl - Merck; %37 saflık) ve 0,5 mL hidroflorik asit (HF - Merck; %48 saflık) karışımında mikrodalga fırınında (Milestone Start D) çözündürülmüştür. Mikrodalga fırınında kullanılan özütleme programı iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada sıcaklık 3 dak içinde 150°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 5 dak tutulmuştur. İkinci aşamada ise sıcaklık 7 dak içinde 180°C'ye çıkartılmış ve bu noktada 10 dak tutulmuştur. Bu işlemin ardından örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, ardından ultra saf su (18,2 MΩ cm⁻¹) ilavesiyle 50 mL hacme seyreltilmiştir. Örnekler analizden önce 0,45 µm PTFE filtrelerle süzölmüştür (Sartorius, Almanya). Çözme işlemlerinden önce asitler infrared distilatörde (Berghof Distillacid BSB 939 IR) distile edilerek safsızlıkları azaltılmış ve elementel girişimler önlenmeye çalışılmıştır.

3.6.2. Eser element analizi kalite kontrolü ve güvenilirlik

Cihazın kalibrasyonu sertifikalı çoklu element standartları örnek matrislerinde seyreltilerek yapılmıştır. 0; 2; 5; 10; 50; 100; 250; 500; 1000 ve 2500 ng mL⁻¹'lik seyrelmeler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin doğrulukları, SRM 1648a (*urban dust* - NIST), SRM1640a (*trace elements in natural water* - NIST) ve TMRAIN-04 (*A simulated rain sample for trace elements* – Air Canada) analizleri ile kontrol edilmiştir.

Çizelge 3.10'da, SRM 1648a'nın analiz sonuçları görölmektedir. Çizelge 3.11'de ise TMRAIN-04 analizi sonuçları gösterilmektedir. Ayrıca, ICP-MS/MS cihazının veri analiz yazılımı Agilent Mass Hunter 4.1 ile arka plan eşdeğer derişimler (BEC-background equivalent concentration) hesaplanmıştır. Bunun sonuçları ise Çizelge 3.12'de yer almaktadır.

BEC değerleri arka plan sinyaline karşılık gelen derişimi olarak tanımlanabilir. Arka plan eşdeğer derişimlerinin hesaplanması için elemente ait farklı derişimlerdeki

standartların analiz edilmesi gerekmektedir. Bilinen farklı derişimlerin analizinin ardından BEC:

$$BEC=[(CH - CL)/(IH-IL)] \times (IL - DC)-CL \text{ eşitliği ile hesaplanır.} \quad (3.4)$$

Burada IH: yüksek derişimli standart sinyali, IL: düşük derişimli standart sinyali, CH: yüksek derişimli standart derişimi, CL: düşük derişimli standart sinyali ve DC: siyah akım (elektronik gürültü) olarak tanımlanmaktadır (Thomsen, 1996, s. 5-6).

Algılama sınırı (LOD) is 20 ya da 30 kör çözelti ölçümünden elde edilen sinyaller kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$DL=\frac{3S_{bl}}{m} \text{ burada } S_{bl}: \text{ kör çözeltilinin sinyallerinin standard sapması, } m \text{ ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir.} \quad (3.3)$$

Çizelge 3.10. *Eser element SRM1648a analiz sonuçları (n=12)*

SRM % geri kazanım		SRM % geri kazanım	
Al	95,7 ± 8,7	Mg	89,9 ± 4,1
As	88,9 ± 2,8	Mn	97,1 ± 3,5
Ca	71,5 ± 3,4	Ni	93,3 ± 3,7
Cd	93,1 ± 1,2	Pb	99,2 ± 2,0
Ce	92,2 ± 2,2	Sb	90,0 ± 2,7
Co	88 ± 8,8	Se	77,3 ± 9,8
Cr	89,4 ± 5,5	Sr	99,3 ± 5,0
Cu	99,4 ± 2,2	Ti	93,7 ± 3,2
Fe	94 ± 3,1	V	95,8 ± 4,1
K	92,9 ± 6,4	Zn	93,2 ± 2,4

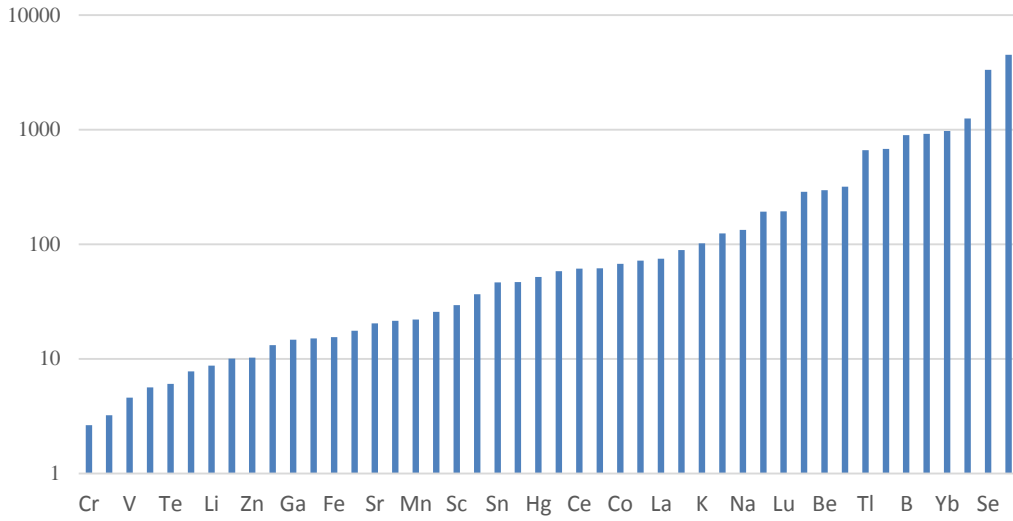
Çizelge 3.11. TMRAIN-04 analiz sonuçları ($ng mL^{-1}$)

Element	Sertifika Değeri \pm Standart Sapma	Analiz Sonucu \pm Standart Sapma
Al	2,03 \pm 0,76	2,64 \pm 0,85
Ba	0,87 \pm 0,12	0,92 \pm 0,08
Be	0,38 \pm 0,07	0,45 \pm 0,10
Cd	0,52 \pm 0,06	0,55 \pm 0,09
Co	0,25 \pm 0,06	0,25 \pm 0,11
Cr	0,88 \pm 0,18	0,84 \pm 0,25
Cu	7,04 \pm 0,82	7,24 \pm 1,11
Fe	24,6 \pm 4,1	25,3 \pm 4,21
Mn	6,7 \pm 0,67	6,5 \pm 0,76
Ni	0,91 \pm 0,11	0,94 \pm 0,08
Se	0,84 \pm 0,27	0,75 \pm 0,35
Sr	1,82 \pm 0,28	1,84 \pm 0,36
Sn	0,73 \pm 0,16	0,73 \pm 0,29
Tl	0,38 \pm 0,07	0,41 \pm 0,10
U	0,29 \pm 0,03	0,31 \pm 0,09
V	0,68 \pm 0,09	0,65 \pm 0,11
Zn	8,40 \pm 2,38	8,7 \pm 4,11

Çizelge 3.12. Eser elementleri için hesaplanan cihaz dedeksiyon limitleri

İzotop	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	İzotop	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$)
⁷ Li	0,034	0,127	¹⁰³ Rh	0,001	0,002
⁹ Be	0,006	0,005	¹⁰⁵ Pd	0,010	0,014
¹¹ B	0,100	0,869	¹⁰⁷ Ag	0,123	0,129
²³ Na	1,602	21,05	¹¹¹ Cd	0,007	0,009
²⁴ Mg	0,443	1,949	¹¹⁵ In	0,016	0,032
²⁷ Al	0,252	1,146	¹¹⁸ Sn	0,202	0,545
²⁸ Si	70,71	30,98	¹²¹ Sb	0,051	0,142
³¹ P	2,904	1,906	¹²⁵ Te	0,018	0,025
³⁹ K	2,292	38,61	¹³³ Cs	0,003	0,005
⁴⁴ Ca	2,240	3,531	¹³⁷ Ba	0,309	0,705
⁴⁵ Sc	0,018	0,011	¹³⁹ La	0,002	0,005
⁴⁷ Ti	0,170	0,427	¹⁴⁰ Ce	0,028	0,048
⁵¹ V	0,014	0,026	¹⁴⁶ Nd	0,008	0,021
⁵² Cr	0,018	0,240	¹⁴⁷ Sm	0,013	0,016
⁵⁵ Mn	0,022	0,032	¹⁵³ Eu	0,003	0,009
⁵⁶ Fe	0,690	3,548	¹⁵⁷ Gd	0,005	0,009
⁵⁹ Co	0,011	0,017	¹⁵⁹ Tb	0,001	0,003
⁶⁰ Ni	0,016	0,071	¹⁶⁵ Ho	0,001	0,002
⁶³ Cu	0,226	0,653	¹⁶⁹ Tm	0,001	0,002
⁶⁶ Zn	0,095	2,315	¹⁷⁵ Lu	0,001	0,002
⁶⁹ Ga	0,041	0,077	¹⁷⁸ Hf	0,002	0,002
⁷² Ge	0,025	0,054	¹⁸¹ Ta	0,001	0,004
⁷⁵ As	0,002	0,049	¹⁹³ Ir	0,028	0,055
⁷⁸ Se	0,041	0,225	¹⁹⁵ Pt	0,009	0,012
⁷⁹ Br	0,811	12,58	¹⁹⁷ Au	0,003	0,008
⁸⁵ Rb	0,013	0,029	²⁰¹ Hg	0,019	0,027
⁸⁸ Sr	0,008	0,040	²⁰⁵ Tl	0,186	0,193
⁸⁹ Y	0,004	0,021	²⁰⁸ Pb	0,199	0,465
⁹⁰ Zr	0,002	0,003	²⁰⁹ Bi	0,089	0,197
⁹³ Nb	0,003	0,006	²³² Th	0,002	0,013
⁹⁵ Mo	0,069	0,092	²³⁸ U	0,003	0,009
¹⁰¹ Ru	0,004	0,008			

Organik bileşenlerde olduğu gibi, inorganik bileşenler için de kör örnekler düzenli olarak analiz edilmiştir. Ölçülen elementlerin derişimleri hesaplanırken ayrıca örnek/kör oranları incelenmiş ve bu oran 3'ün üzerinde olan elementler için derişimler dikkate alınmıştır. Örnek/kör oranlarını gösteren grafik Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. Analizi gerçekleştirilen elementler için hesaplanan örnek/kör oranları

3.7. n-Alkan Analizleri

3.7.1. n-Alkan analiz prosedürü

n-Alkan analizleri için kullanılan örneklerin analize hazırlanması işlemi bölüm 3.4.1; 3.4.2 ve 3.4.3'te anlatılan PAH numunelerinin GC-MS analizine hazırlanmasıyla aynıdır. PAH analizi için ekstrakte edilip konsantrasyon ve temizleme işlemlerinden geçen örnekler, PAH analizlerinin ardından GC-MS cihazında bir kez de n-alkan derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmişlerdir. n-Alkan derişimlerinin belirlenebilmesi için GC-MS cihazı 26 alkan bileşimini içeren bir standart kalibrasyon çözeltisi (Supelco- C7-C40 n-alkane mix 49452U) kullanılarak kalibre edilmiştir. Analizi gerçekleştirilen bileşenler Çizelge 3.13'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.13. *n-Alkan bileşikleri analiz detayları*

Bileşik	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r²)
n-Dekan C10	57; 71; 85	5,81	10-2500	0,999
n-Undekan C11	57; 71; 85	7,91	10-2500	0,999
n-Dodekan C12	57; 71; 85	10,14	10-2500	0,999
n-Tridekan C13	57; 71; 85	12,36	10-2500	0,999
n-Tetradekan C14	57; 71; 85	14,52	10-2500	0,999
n-Pentadekan C15	57; 71; 85	16,58	10-2500	0,999
n-Hekzadekan C16	57; 71; 85	18,55	10-2500	0,999
n-Heptadekan C17	57; 71; 85	20,42	10-2500	0,998
n-Oktadekan C18	57; 71; 85	22,19	10-2500	0,999
n-Nonadekan C19	57; 71; 85	23,89	10-2500	0,998
n-Eikosan C20	57; 71; 85	25,55	10-2500	0,998
n-Heineikosan C21	57; 71; 85	27,06	10-2500	0,998
n-Dokosan C22	57; 71; 85	28,55	10-2500	0,998
n-Trikosan C23	57; 71; 85	29,97	10-2500	0,998
n-Tetrakosan C24	57; 71; 85	31,34	10-2500	0,997
n-Pentakosan C25	57; 71; 85	32,65	10-2500	0,997
n-Hekzakosan C26	57; 71; 85	33,93	10-2500	0,997
n-Heptakosan C27	57; 71; 85	35,15	10-2500	0,997
n-Oktakosan C28	57; 71; 85	36,33	10-2500	0,997
n-Nonakosan C29	57; 71; 85	37,46	10-2500	0,997
n-Triakontan C30	57; 71; 85	38,35	10-2500	0,999
n-Hentriakontan C31	57; 71; 85	39,63	10-2500	0,999
n-Dotriakontan C32	57; 71; 85	40,70	10-2500	0,999
n-Tritriakontan C33	57; 71; 85	41,92	10-2500	0,999
n-Tetratriakontan C34	57; 71; 85	43,32	10-2500	0,999
n-Pentatriakontan C35	57; 71; 85	44,97	10-2500	0,999

Çizelge 3.14'te ise n-alkan analizlerinde uygulanan GC-MS parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.14. *n-Alkan analizi GC-MS operasyon parametreleri*

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	300°C
Fırın sıcaklığı	60°C (0 dak), 6°C /dak ile 300°C'ye (20 dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

3.7.2. n-Alkan analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik

Çizelge 3.15'te n-alkan bileşikleri için hesaplanan cihaz LOD ve LOQ değerleri verilmiştir. Cihaz dedeksiyon limiti değerleri PAH bileşiklerinde olduğu gibi, bölüm 3.4.5'te belirtilen şekilde hesaplanmıştır. Buna göre n-alkan bileşikleri için LOD değerleri 0,09 µg L⁻¹ ile (C-10 ve C-13) 1,88 µg L⁻¹ (C-32, C-34 ve C-35) değerleri arasında değişmiştir.

Saha ve laboratuvar kör numuneleri n-alkan bileşikleri için de analiz edilmiştir. Gerek saha, gerekse laboratuvar kör filtrelerinde n-alkan bileşiklerine rastlanmamıştır.

Çizelge 3.15. *n*-Alkan bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

Bileşik	Derişim ($\mu\text{g L}^{-1}$)	S/N	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
n-Dekan C10	10	329	0,09	0,30
n-Undekan C11	10	159	0,19	0,63
n-Dodekan C12	10	199	0,15	0,50
n-Tridekan C13	10	349	0,09	0,29
n-Tetradekan C14	10	146	0,21	0,68
n-Pentadekan C15	10	226	0,13	0,44
n-Hekzadekan C16	10	168	0,18	0,60
n-Heptadekan C17	10	181	0,17	0,55
n-Oktadekan C18	10	90	0,33	1,11
n-Nonadekan C19	10	118	0,25	0,85
n-Eikosan C20	10	85	0,35	1,18
n-Heneikosan C21	10	77	0,39	1,30
n-Dokosan C22	10	110	0,27	0,91
n-Trikosan C23	10	90	0,33	1,11
n-Tetrakosan C24	10	90	0,33	1,11
n-Pentakosan C25	10	70	0,43	1,43
n-Hekzakosan C26	10	35	0,86	2,86
n-Heptakosan C27	10	40	0,75	2,50
n-Oktakosan C28	10	31	0,97	3,23
n-Nonakosan C29	10	29	1,03	3,45
n-Triakontan C30	10	25	1,20	4,00
n-Hentriakontan C31	10	23	1,30	4,35
n-Dotriakontan C32	10	16	1,88	6,25
n-Tritriakontan C33	10	29	1,03	3,45
n-Tetratriakontan C34	10	16	1,88	6,25
n-Pentatriakontan C35	10	17	1,88	5,88

3.8. Karboksilik Asit Analizleri

3.8.1. Ekstraksiyon

Karboksilik asitler ve levoglokosan da yukarıda analiz detayı verilen kirleticiler gibi her örnekleme günü için aynı kuvars filtreler kullanılarak analiz edilmişlerdir. Tartımın ardından filtreden 37 mm çaplı paslanmaz çelik delgeç yardımıyla kesilen iki adet parça ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Kesilen parçalar 100 mL'lik kapaklı cam kavanozlarda 50 mL hacmen 1/1 diklorometan-metanol karışımıyla 1 saat ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra kavanozdaki çözücü alınıp, konsantre edilmek üzere 250 mL'lik temizlenmiş cam balona alınmış dönel buharlaştırıcıda (Heidolph, Laborota 4001) 5 mL'ye kadar konsantre edilmiştir.

3.8.2. Karboksilik asit ekstraktların dönel buharlaştırıcıda konsantre edilmesi

Elde edilen örnekler yaklaşık olarak 50 mL çözücü içerisinde olduğundan, konsantre edilmesi amacıyla hacimlerinin azaltılması gerekmektedir. Bu işlem için dönel buharlaştırıcı cihazı kullanılmıştır. Örnekler cihazın buharlaştırma balonuna konularak yaklaşık 600 mbar vakum ve 40°C'lik su banyosu koşullarında hacimleri 5 mL'ye azalana kadar konsantre edilmiştir. Hacmi 5 mL'ye indirilen örnekler, 15 mL'lik amber viallere alınarak, analiz edilecekleri zamana kadar derin dondurucuda -18°C'de muhafaza edilmişlerdir. Bu aşamayı ise türevleme işlemi izlemiştir.

3.8.3. Türevleme (*derivatization*) işlemi

Dönel buharlaştırıcıda hacmi 5 mL'ye indirilen örneklerin suyu şartlandırılmış sodyum sülfat kolonundan geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi BSTFA%1TMCS ((N,O-bis(trimetilsilil) trifloro asetamid trimetilklorosilan) ile türevleme işlemi takip etmiştir. BSTFA%1TMCS karışımı, karboksilik asitler ve levoglukosan gibi oldukça polar yapıda olan ve bu sebeple gaz kromatografik analizlerde geleneksel yöntemlerle analizi mümkün olmayan bileşiklerin trimetilsilil ester formlarına türevlenmesi için kullanılan bir maddedir. Türevleme işlemi en basit haliyle şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Hacmi yeterince azaltılan örnek 400 µL'lik vial insert içine alınarak yüksek saflıkta azot altında kurutulana kadar buharlaştırılır,
- Insertün içine 100 µL piridin ve 100 µL BSTFA-TMCS karışımı eklenir,
- Tüp ağzı sıkıca kapatılarak 70°C'de 2 saat türevleme tepkimesinin gerçekleşmesi için bekletilir,
- Isıtıcıdan alınan örnek soğutulduktan sonra vorteks karıştırıcıda karıştırılır ve analiz gerçekleştirilir.

Toplanan örneklerde analizi gerçekleştirilen karboksilik asit bileşikleri Çizelge 3.16'da gösterilmiştir. Karboksilik asit ve levoglukosan analizleri için GC-MS cihazı, alınan katı standartların metanol içerisinde çözülerek hazırlanan standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. Kalibrasyon standartları da numunelerde uygulanan türevleme işlemine tabi tutularak hedef bileşiklerin trimetilsilil türevleri oluşturulmuş ve kalibrasyon bu şekilde yapılmıştır. Katı karboksilik asit standartları ve levoglukosanın tamamı Sigma Aldrich tarafından üretilmiştir. Katı standartların tamamının saflığı %99'un üzerinde seçilmiştir. Türevleme ajanı olarak kullanılan BSTFA-TMCS karışımı da 100 µL'lik ampuller halinde yine Sigma Aldrich firmasından sağlanmıştır.

Analizi yapılan karboksilik asit bileşiklerinin isimleri, kalibrasyon parametreleri ve seçilen iyonlar Çizelge 3.16’da, analizler için kullanılan GC-MS parametreleri ise Çizelge 3.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.16. *Karboksilik asit analizi GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri*

Analitler	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r ²)
Asetik asit	159, 147	8,32	10 - 1000	0,991
Piruvik asit	147, 73	12,96	10 - 1000	0,996
Benzoik asit	179, 105	14,84	10 - 1000	0,997
Malonik asit	147, 73	16,08	10 - 1000	0,994
Oktanoik asit	73, 119	19,20	10 - 1000	0,997
Laurik asit	257, 73	22,94	10 - 1000	0,995
p-Toluik asit	147, 73	23,39	10 - 1000	0,995
Levoglukosan	73, 204	23,56	10 - 1000	0,998
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	147, 73	26,62	10 - 1000	0,994

Çizelge 3.17. *Karboksilik asit analizi GC-MS operasyon parametreleri*

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS UI, ultra inert kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam ultra inert liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	50°C (1 dak), 10°C/dak ile 100°C’ye (10 dak), 15°C/dak ile 315°C’ye (5 dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi quadropol sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

3.8.4. Karboksilik asit analizleri kalite kontrolü ve güvenilirlik

Karboksilik asit bileşikleri ve levoglukosan için GC-MS cihazında PAH ve n-alkan bileşiklerinde başvurulan yöntemle LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Sinyal/gürültü değerleri düşük derişimli bir örnek kromatogramı üzerinde analit sinyali ile arkaplan sinyali ayrı ayrı oranlanarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 3.18’de gösterilmiştir. Buna göre LOD değerlerinin 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ (asetik asit) ile 0.83 $\mu\text{g L}^{-1}$ (p-toluik asit) arasında değıştikleri görülmüştür.

Kör örnekler diklorometan içerisinde ekstrakte edilmiş, ardından yukarıda belirtilen yöntemle türevlenerek karboksilik asit derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen analizlerde kör numunelerde karboksilik asit ve levoglukosan bileşiklerine rastlanmamıştır.

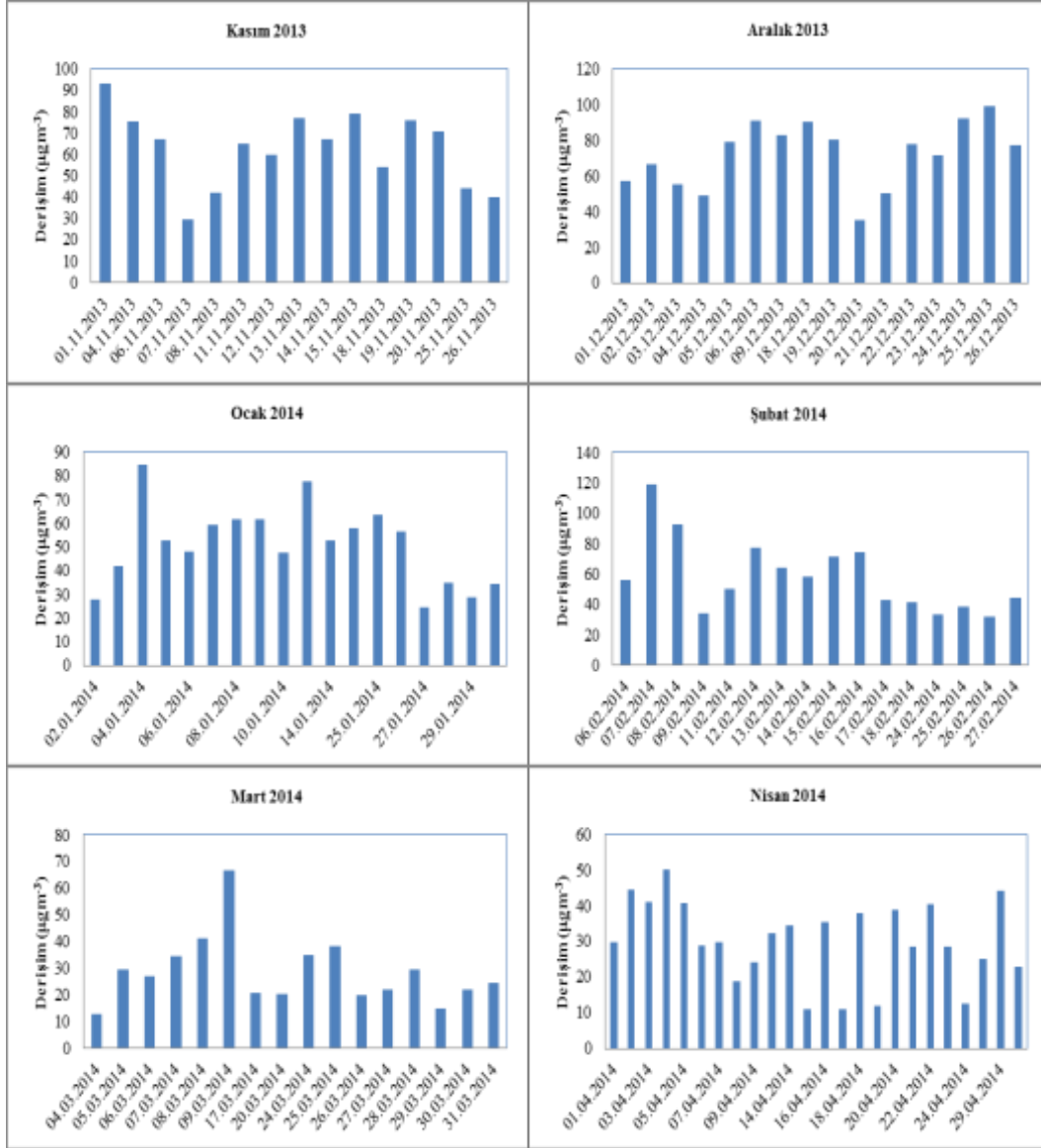
Çizelge 3.18. Karboksilik asit bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

Analitler	Derişim (ng/mL)	Sinyal / Gürültü oranı	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Asetik asit	25	829	0,09	0,30
Piruvik asit	25	498	0,15	0,50
Benzoik asit	25	544	0,14	0,46
Malonik asit	25	249	0,30	1,00
Oktanoik asit	25	132	0,57	1,89
Laurik asit	25	156	0,48	1,60
p-Toluik asit	25	90	0,83	2,78
Levoglukosan	25	133	0,56	1,88
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	25	152	0,49	1,64

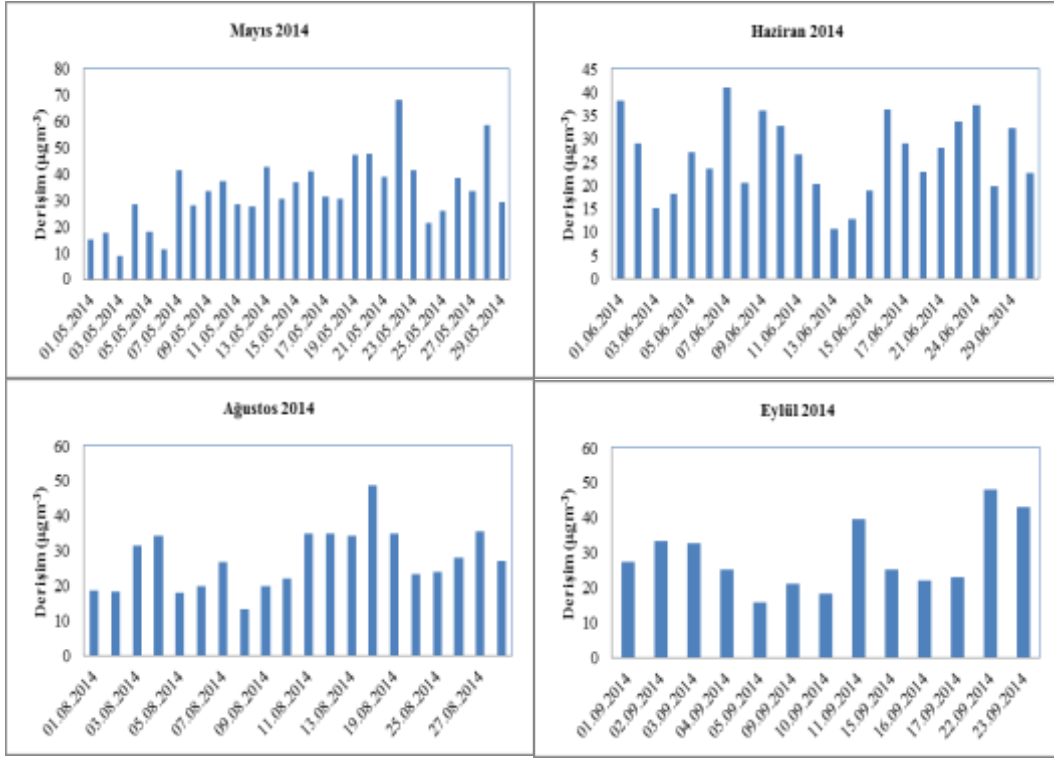
4. BULGULAR

4.1. PM2.5 Derişimleri

Tez çalışması kapsamında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 1 Kasım 2013 tarihinden 30 Eylül 2014 tarihine kadar genellikle gūnaşırı olmak üzere 191 adet PM2.5 örnekleri toplanmış ve atmosferik PM2.5 derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.1’de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Günlük PM2.5 derişimleri



Şekil 4.1. Günlük PM2.5 derişimleri (devamı)

Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi en yüksek PM2.5 derişimleri Kasım (ortalama $62,6 \pm 17 \mu\text{g m}^{-3}$) ve Aralık (ortalama $72,3 \pm 17,8 \mu\text{g m}^{-3}$) aylarında ölçülmüştür. Ölçüm yapılan diğer aylarda ise PM2.5 derişimleri aylık $26,3 \pm 8,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (Haziran) ile $57,8 \pm 23,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Şubat) değerleri arasında değişerek yıllık ortalama $40,0 \pm 20,8 \mu\text{g m}^{-3}$ değerine ulaşılmıştır.

4.2. PM2.5 Organik Bileşiminin Belirlenmesi

4.2.1. Organik karbon (OK) ve elementel karbon (EK) derişimleri

Toplanan örnekler, OK, EK ve TK (*toplam karbon*) analizlerinin yapılması amacıyla Abant İzzet Baysal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne gönderilmiştir. Bu analizler Sunset Laboratuvar tipi OK/EK analizörü kullanılarak termo-optik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde NIOSH 870 protokolü izlenmiş, analiz detayları bölüm 3.3.1'de açıklanmıştır.

Analiz edilen filtrelere ait sonuç verileri kullanılarak hesaplanan günlük atmosferik OK, EK ve TK derişimleri *Ekler* bölümünde *Çizelge Ek 1* başlığı altında verilmiştir. Çizelge 4.1'de ise ölçülen parametrelerin aylık ortalamaları görülmektedir.

Çizelge 4.1. Aylık ortalama PM2.5, OK ve EK derişimleri

Aylar	Ortalama Sıcaklık (°C)	PM 2.5 (µg/m ³)	OK (µgC/m ³)	EK (µgC/m ³)	OK/EK
Ekim 2013	10	44,9±11,1	9,4±4,1	2,2±1,0	4,33
Kasım 2013	8	62,6±17	12,6±3,9	6,8±2,5	1,99
Aralık 2013	-2	73,0±16	12,9±3,7	7,6±2,3	1,76
Ocak 2014	3	50,0±16,2	11,7±4,8	6,1±2,3	1,96
Şubat 2014	5	57,8±23,4	9,6±1,9	4,6±1,4	2,16
Mart 2014	7	28,4±12,5	6,9±2,5	3,5±1,6	2,25
Nisan 2014	11	30,6±11,7	6,2±1,5	1,9±0,6	3,43
Mayıs 2014	15	33,6±15,1	5,7±1,6	1,5±0,5	4,10
Haziran 2014	18	26,4±7,9	6,2±1,6	1,3±0,3	4,98
Ağustos 2014	31	27,4±8,4	5,5±1,2	1,2±0,3	4,52
Eylül 2014	24	28,8±9,5	8,6±2,2	1,9±0,4	4,74

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, atmosferik PM2.5 derişimleri ve bunun yanında partikül fazdaki karbon derişimleri örnekleme yapılan zamandaki meteorolojik şartlarla ilişkilidir. Dış ortam sıcaklığının en düşük olduğu Aralık ayında (-2°C aylık ortalama) alınan örneklerden elde edilen aylık 73,0 µg m⁻³ PM2.5 derişimi ve buna bağlı olarak ölçülen 12,9 µg m⁻³ OK ve 7,6 µg m⁻³ EK derişimi, bu kirleticilerin büyük oranda kış

aylarında arttıklarının göstergesidir. Partikül fazdaki EK derişimleri kış (Kasım-Mart arası) ve yaz (Nisan-Eylül arası) dönemlerinde sırasıyla $5,2\pm 1,9$ ve $1,6\pm 0,3$ $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Organik karbon derişimlerinin ise kış ve yaz dönemlerinde sırasıyla $10,5\pm 2,1$ ve $6,4\pm 1,1$ $\mu\text{g m}^{-3}$ seviyelerinde oldukları görülmüştür.

Partikül madde içerisindeki karbon, büyük ölçüde yanma süreçlerinden kaynaklanmaktadır. Atmosferik partiküller ölçüm yapılan yerin özelliklerine göre %90'lara varan bir oranda karbondan oluşabilmektedirler (Cabada vd., 2004, s. 141; Chu, 2005, s. 1384; Huang vd., 2006, s. 2695; Hou vd., 2011, s. 530). Partikül fazdaki karbonun kentsel atmosferdeki en önemli kaynakları ise; endüstriyel aktiviteler, trafik emisyonları ve evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimidir (Di Tullio vd., 2008, s. 115; Feng vd., 2014, s. 5; Giang ve Oanh, 2014, s. 815; Hasheminassab vd., 2014, s. 60; Hu vd., 2014, s. 600).

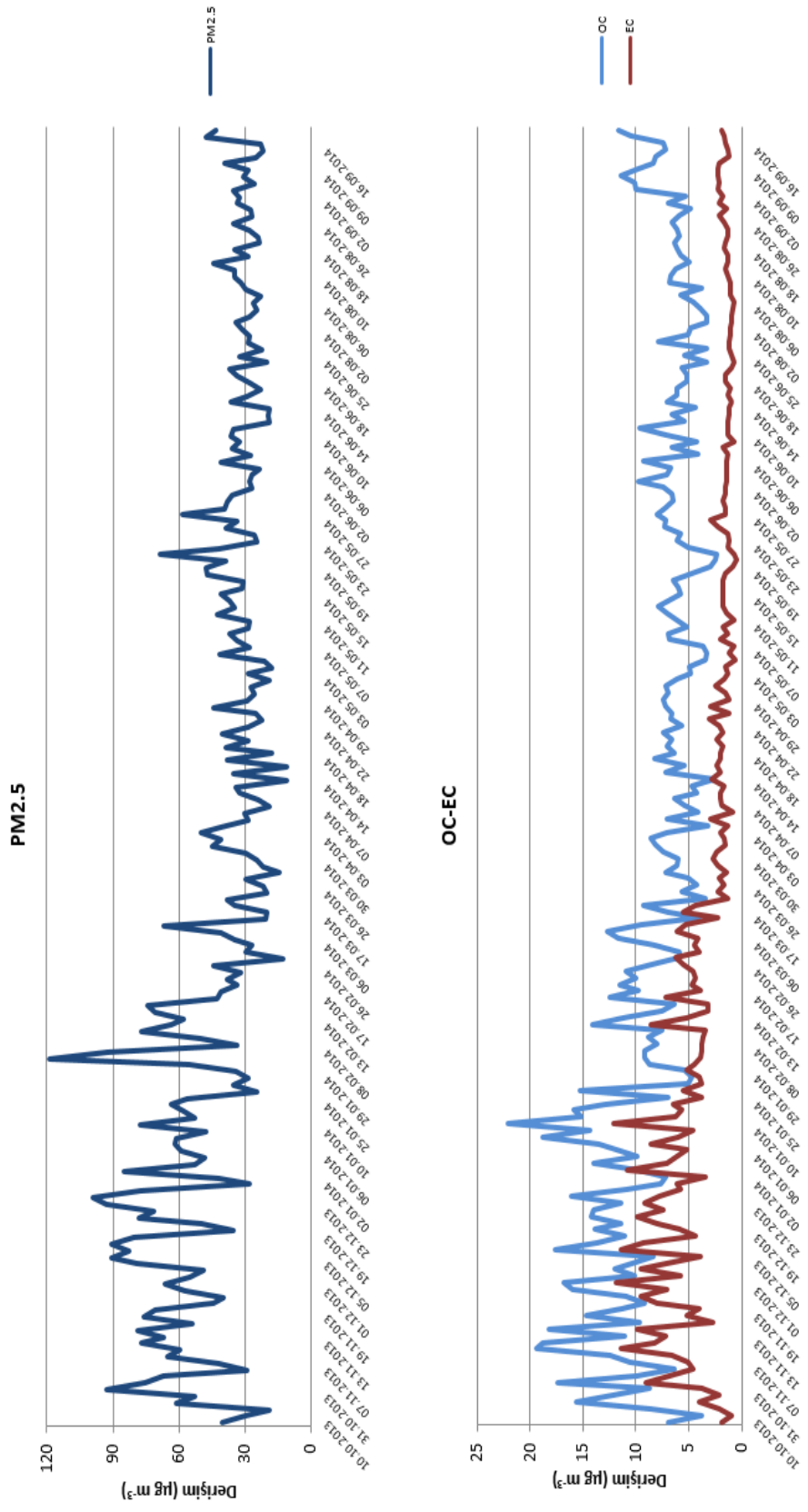
Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir (Castro vd., 1999, s. 2275). Aerosolün kaynağının veya türünün belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi; içerdiği OK ve EK derişimlerinin belirlenmesidir. Bu bağlamda ölçümlerin gerçekleştirildiği noktada elde edilen sonuçlara bakıldığında, Kasım, Aralık ve Ocak aylarında elde edilen EK derişimleri, diğer aylarda elde edilen derişimlere göre gözle görülür bir seviyede yüksektir. Kış aylarında Eskişehir kent merkezinde oluşan emisyonların, örnekleme istasyonunun mesafesi göz önüne alındığında, ölçüm yapılan noktaya taşınmaları beklenen bir durumdur. Şayet EK derişimlerinin doğrudan birincil emisyon kaynaklarından gelmekte olduğu kabul edilirse; detaylı olarak açıklanması gereken kısım OK derişimlerinin ne kadarının birincil kaynaklardan gelmekte olduğu, ne kadarının ise atmosferik tepkimeler sonucu ikincil olarak oluştuğunun belirlenmesidir. Tezin ilerleyen bölümlerinde tartışılacak en önemli başlıklardan bir tanesi de bu ayrımın yapılması olacaktır.

Çalışma sonucunda Eskişehir için elde edilen OK ve EK derişimleri dünyanın farklı şehirlerinde gerçekleştirilen benzer çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma için seçilen kaynaklarda toplanan örneklerin PM2.5 modunda olmasına dikkat edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. OK ve EK derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Ölçüm yeri	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK/EK	Referans
Shanghai, Çin (İlkbahar-Yaz)	31,2	6,1	2,4	2,5	Hou vd., 2006
Shanghai, Çin (Sonbahar-Kış)	50,8	8,7	3,3	2,6	Hou vd., 2006
Pensacola, Florida-ABD	12,5	2,8	0,8	3,5	Blanchard vd., 2008
Milan, İtalya	40	9,2	1,4	6,5	Lonati vd., 2007
Yokohama, Japonya	20,6	3,8	1,9	2	Khan vd., 2010
Bolu (Yıllık)	18	7,0	1,6	4,4	Özlü, 2014
Eskişehir, Kış	47,8	10,5	5,2	2,4	Bu çalışma
Eskişehir, Yaz	32,2	6,4	1,6	4,4	Bu çalışma

Çizelge 4.2 incelendiğinde, Eskişehir için şehir merkezinden yaklaşık 7-8 km uzaklıkta ölçülen PM2.5, OK ve EK derişimlerinin ABD ve Japonya gibi ülkelerde kentsel ortamda ölçülen derişimlerden bile oldukça yüksek, AB’de ölçülen derişimlere ise yaklaşık olarak yakın seviyelerde oldukları görülmektedir. Çin gibi nüfus yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu yerlerde ölçülen çoğu hava kirleticisinin derişimleri ise, istisna mega şehirler ve yoğun sanayi bölgeleri haricinde dünyadaki diğer şehirlerden çoğu zaman yüksek seviyelerde bulunmaktadır. Aşağıda Şekil 4.2’de ise PM2.5, OK ve EK derişimlerinin günlük değişimleri görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, gerek PM2.5, gerekse OK-EK derişimleri kış mevsiminde maksimum seviyelere ulaşmaktadır. Kış aylarındaki bu artış evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi ve meteorolojik parametrelerle ilgilidir. Kış aylarında azalan karışma yüksekliği kirleticilerin derişimlerinde artışa neden olmaktadır.



Şekil 4.2. Gımlık PM2.5, OC ve EC derişimleri

4.2.2. OK/EK oranlarının incelenmesi ve ikincil organik aerosol (SOA)

derişimlerinin hesaplanması

Atmosferik partikül madde bünyesindeki karbon içeren kısım, en temel şekliyle OK ve EK'dan oluşmaktadır. Organik karbon; atmosfere birincil yanma kaynaklarından doğrudan partikül formda salınabildiği gibi (birincil), atmosferdeki bazı tepkimeler sonucunda gaz formundan partikül formuna dönüşmüş bir kütleyi de ihtiva edebilmektedir (ikincil). Elementel karbon ise sadece yanma kaynaklarından atmosfere salınmaktadır. Ölçülen ince partiküllerdeki OK'nin birincil ve ikincil kısımlarının hesaplanmasında en çok kullanılan yöntem EK izleyici (*EC tracer*) yöntemidir (Castro vd., 1999, s. 2275; Strader vd., 1999, s. 4852; Yu vd., 2004, s. 5260). Teorik olarak birincil OK ve EK'un tamamının aynı kaynaklardan atmosfere salındığı kabul edilirse, EK bileşeninin OK'un birincil yanma kaynaklarından salınan kısmı için iyi bir izleyici olarak kullanılabilmesi kabul edilebilmektedir. Bu yaklaşımla ikincil aerosol oluşumu doğrudan OK'un dış ortam derişimini ve OK/EK oranının sayısal değerini yükseltmektedir. Bu bağlamda bir bölgedeki birincil kaynakların emisyonları için beklenen OK/EK oranını aşan durumlar için SOA oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir (Strader vd., 1999, s. 4850; Cabada vd., 2004, s. 145). Ölçülen OK'un yanma kaynaklarının yanında yanma harici kaynaklardan da salındığı durumlar olabilmektedir (biyojenik emisyonlar). Bu gibi durumlar da göz önüne alındığı takdirde PM fazında ölçülen toplam OK;

$$OK_{ölçülen} = OK_{birincil} + OK_{ikincil} \quad (4.1)$$

ve

$$OK_{birincil} = OK_{yanma} + OK_{yanma\ harici} \quad (4.2)$$

şeklindedir.

OK_{yanma} 'nın hesaplanmasında ise ölçülen EK derişimleri bir izleyici olarak kullanılır ve $(OK/EK)_{birincil}$ oranı sabit kabul edilerek;

$$OK_{yanma} = (OK/EK)_{birincil} \times EK \quad (4.3)$$

$$\text{ve } OK_{ikincil} = OK_{ölçülen} - [(OK_{yanma\ harici}) + [(OK/EK)_{birincil} \times EK]] \quad (4.4)$$

denklemleriyle bulunabilir (Saylor vd., 2006, s. 7550).

Bu yaklaşımda karşılaşılan en önemli zorluk, $OK_{yanma\ harici}$ ve $(OK/EK)_{birincil}$ değerlerini doğru olarak belirleyebilmektir. Özellikle $(OK/EK)_{birincil}$ değerinin hesaplanmasında en sık kullanılan yaklaşım, birincil OK ve EK için detaylı emisyon

envanterlerini kullanmak veya otoyol tüneli gibi kaynakların birincil olduğu ortamlarda ölçümler yapmaktır. $OK_{\text{yanma harici}}$ derişimini hesaplamak için ise ölçülen OK ve EK derişimleri kullanılarak yapılan doğrusal regresyon analizinin y eksenini kesim noktası değeri, $(OK/EK)_{\text{birincil}}$ değeri için ise doğrunun eğimi kullanılmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus ise, uzun süreli bir örnekleme çalışmasında OK/EK oranının bütün ölçüm sonuçları kullanılarak değil, belirli bir referans OK/EK değerinin altındaki ölçüm sonuçlarını kullanarak gerçekleştirilen bir regresyon analizinden elde edilen değerlerin kullanılmasıdır. Aksi durumlarda özellikle $OK_{\text{yanma harici}}$ derişimlerinde olması gerekenen oldukça yüksek değerler elde edilmesi, veya tam tersi negatif derişim değerleri bulunması olası durumlardır (Strader vd., 1999, s. 4855; Cabada vd., 2004, s. 145; Saylor vd., 2006, s. 7550).

İkincil organik aerosol derişimlerini belirlemek üzere OK/EK oranlarını kullanmanın temeli; EK'un sadece yanma kaynaklarından salınması, bu sebeple birincil aerosol içerisinde yer alması ve dolayısıyla birincil OK ile doğrusal bir ilişkisi olması gerektiği prensibidir. Bu sebeple hesaplanan birincil OK ile ölçülen toplam OK arasındaki fark büyük oranda ikincil OK, yani SOA olarak kabul edilmektedir. Bu yaklaşımla, ölçülen toplam aerosolün büyük bir yüzdesinin birincil olduğu durumlarda OK ve EK derişimleri arasında son derece yüksek bir korelasyon olması beklenmektedir. Şekil 4.3'te OK derişimlerine karşı EK derişimleri kullanılarak çizilen grafikte oldukça yüksek bir korelasyon görülmektedir ($r^2=0,83$; $p<0,05$). Bu sebeple bölgede ölçülen aerosolün büyük oranda birincil kaynaklardan salınmakta olduğu sonucuna ulaşılabilir (Barthelmie ve Pryor, 1997, s. 170; Cabada vd., 2004, s. 145; Huang vd., 2006, s. 2695; Keywood vd., 2011, s. 120).

Bütün veriler kullanılarak çizilen grafikten elde edilen eğim değeri 2,1 seviyelerindedir (Şekil 4.3). Şekil 4.4.a ve 4.4.b'de ise sadece kış dönemi ve sadece yaz dönemi örnekleri kullanılarak çizilen grafikler görülmektedir. Kış dönemi grafiğinden elde edilen eğim değeri 1.2 iken, yaz dönemi grafiğinden 1.8 gibi bir eğim değeri elde edilmiştir.

Birincil OK/EK oranının belirlenmesi konusunda literatürde verilmiş bazı değerler mevcuttur. Bu değerlerin bulunmasında çoğunlukla OK ve EK'un tamamen birincil kaynaklı olduğu ortamlarda gerçekleştirilmiş ölçüm sonuçları kullanılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi otoyol tünelleri bu amaç için sıklıkla kullanılan ölçüm atmosferleridir. Literatürde trafik emisyonlarının baskın olduğu ortamlarda (tünel gibi)

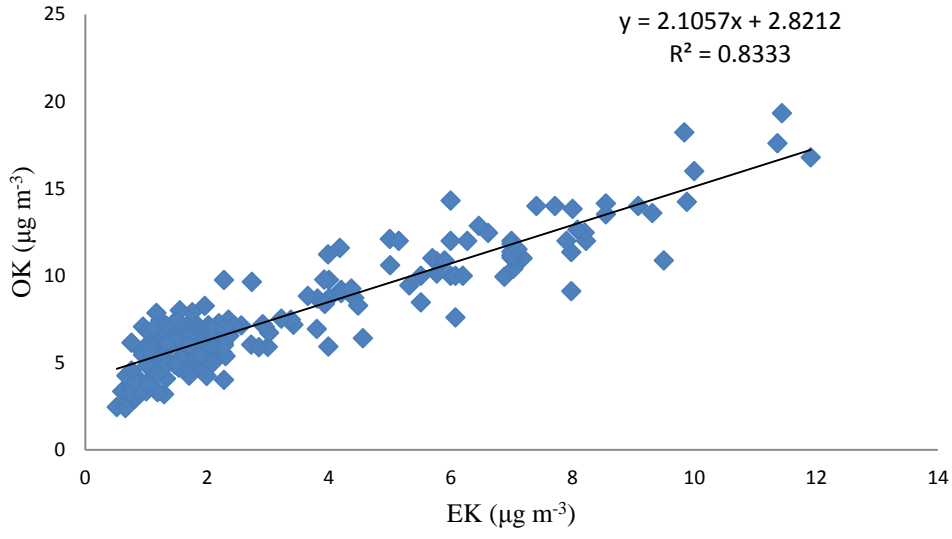
belirlenen OK/EK oranlarının 0,75 – 0,85 arasında değiştiği görülmektedir (Keyword vd., 2011). Daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada (Arı ve Gaga, 2014) bölgeye en yakın trafik tüneli olan Bilecik-İstanbul karayolundaki 2475 metre uzunluğundaki Osmangazi tünelinde aerosol karbon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, tünel içerisinde toplanan aerosoldeki OK/EK oranının da 0,80 civarında (0,76) olduğu bulunmuştur (şekil 4.5).

Literatürde de farklı bölgelerde ölçümler yapan araştırmacılar tarafından raporlanmış çeşitli (OK/EK)_{birincil} değerleri yer almaktadır. Aşağıda izelge 4.3'te farklı bölgelerde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilmiş OK/EK_{birincil} oranları görülmektedir. Çizelge 4.3'ten de görülebileceği gibi, (OK/EK)_{birincil} değerleri ölçüm yapılan bölgenin özelliklerine ve örnekleme zamanına bağlı olarak büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Kentsel atmosferde toplanan ince mod PM rneklerindeki (OK/EK)_{birincil} oranları, emisyon kaynağının tamamen motorlu araçlardan oluştuğu tünel atmosferlerine göre bir miktar daha yüksek olmaktadır. bunun başlıca sebebi ise OK ve EK kaynaklarının kentsel ortamda çeşitlenmesi, odun, kömür, fuel-oil ve diğer biyokütle yakılması emisyonlarının da bu iki parametreye farklı oranlarda katkılarının olmasıdır (Cabada vd., 2004, s. 145; Chu, 2005, s. 1388).

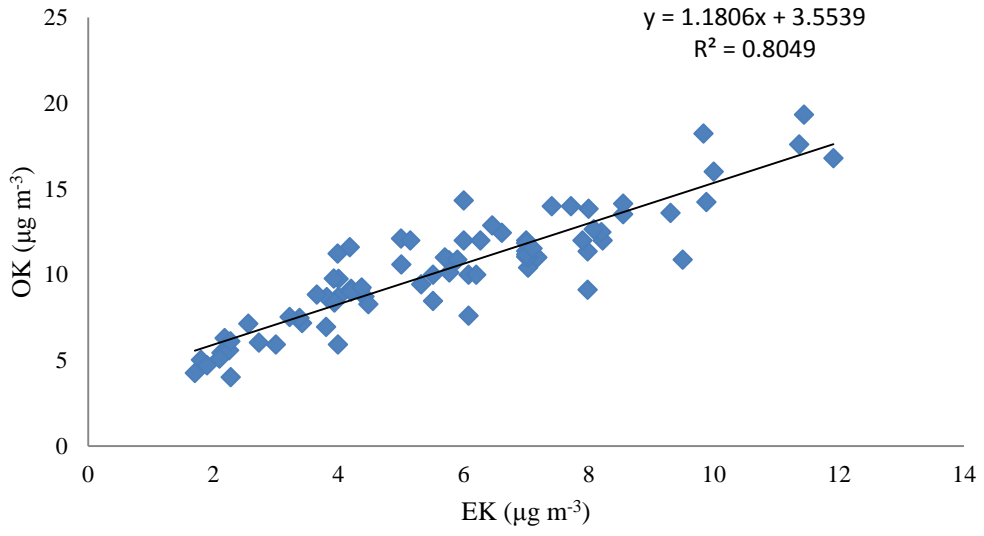
Çizelge 4.3. *eşitli çalışmalardan derlenen OK/EK_{birincil} oranları*

lm yeri	OK/EK _{birincil}	OK _{yanma harici} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Referans
Atlanta, ABD (kentsel)	1,60 – 1,75	0,19 – 0,57	Lim ve Turpin, 2002
Pittsburg, ABD (kentsel)	0,90 – 2,60	0,30 – 1,20	Cabada vd., 2004
Atlanta, ABD (kentsel)	3,93 – 4,45	0 – 1,32	Chu, 2005

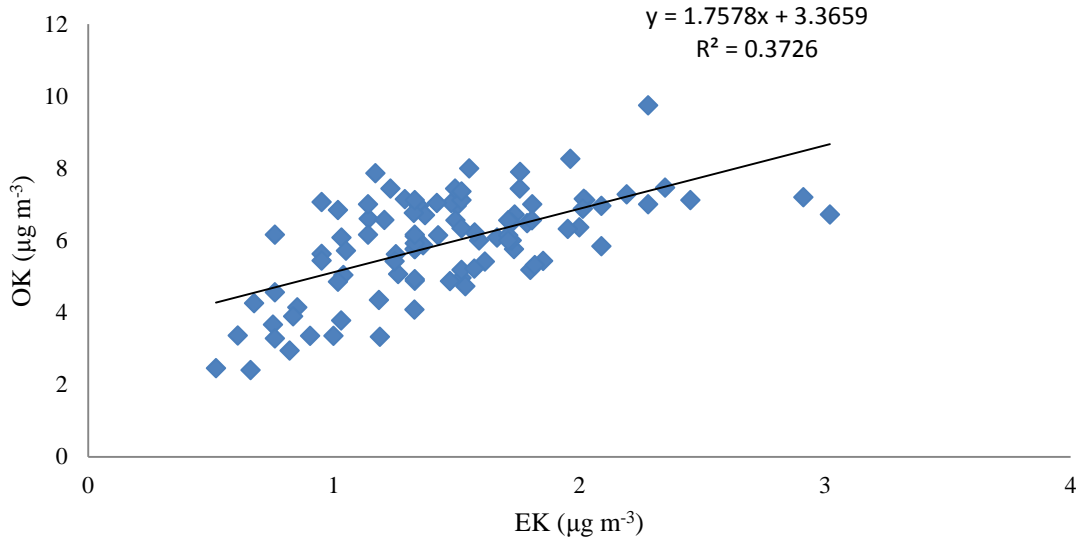
şekil 4.6'da OK/EK oranı sayısal değer 2.9'un altındaki örneklere ait regresyon grafiği görülmektedir. Bu veriler kullanılarak çizilen OK-EK grafiğinin y eksenini kesim noktası 3,7 olarak bulunmuştur. Yıl boyunca elde edilen OK değerlerinden sayısal olarak en küçüğü ise $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak llmştir. Bu verilere dayanarak OK_{yanma harici} deşişimi grafikten elde edilen kesim noktasını dikkate alarak, aynı zamanda da ölçülen en düşük deşişimin altında bir değer olan $2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ kabul edilmiştir (Strader vd., 1999, s. 4840; Cabada vd., 2004, s. 145). Bu grafikten elde edilen eğim değer 1,06 değer ise (OK/EK)_{birincil} değer olarak kabul edilmiştir.



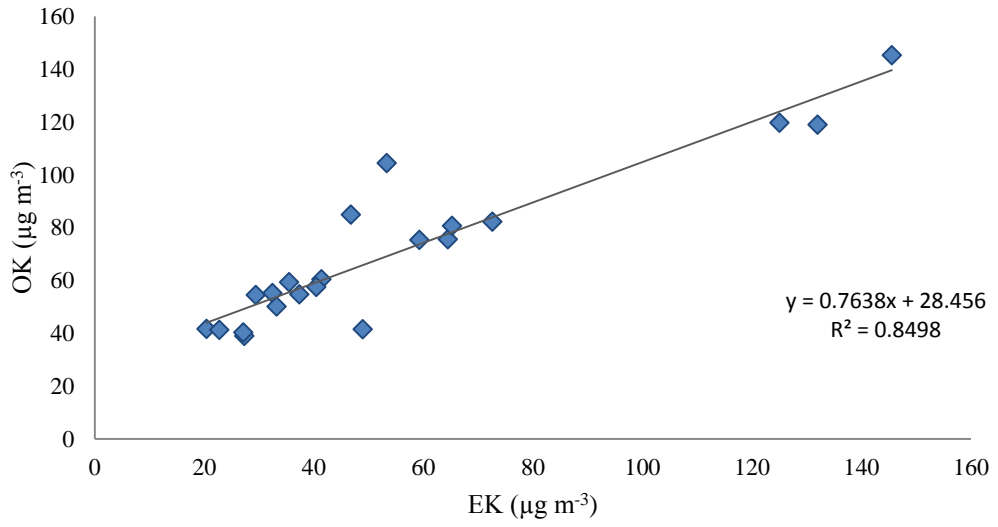
Şekil 4.3. Yıllık OK-EK grafiği



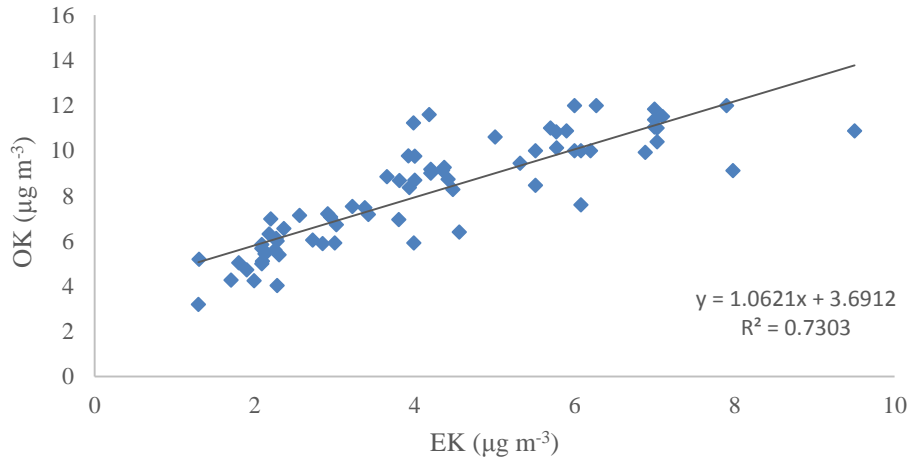
Şekil 4.4.a. Kış dönemi OK-EK grafiği



Şekil 4.4.b. Yaz dönemi OK-EK grafiği



Şekil 4.5. Tünel ortamı OK-EK grafiği



Şekil 4.6. OK/EK oranı 2.9 değerinin altındaki örneklerin regresyon grafiği

Çizelge 4.4'te ölçülen PM2.5, EK, birincil ve ikincil OK derişimlerinin aylık ortalamaları görölmektedir. Günlük verilerden oluşan çizelge ise EK 2'de verilmiştir. Elementel karbon izleyici yaklaşımı kullanılarak elde edilen sonuçlara göre; İki Eylül Kampüsünde ölçülen PM2.5 derişimlerinin yaklaşık olarak %11'i ikincil organik karbondan oluşmaktadır. İkincil OK yüzdeleri; güneşlenme şiddetinin, dolayısıyla fotokimyasal aktivitenin arttığı yaz aylarında kış mevsiminde görülen seviyelerin yaklaşık 2 kat üzerine çıkmaktadır. Gerek toplam OK içerisindeki OK_{ikincil} yüzdesi, gerekse PM2.5 kütlesi içerisindeki OK_{ikincil} yüzdesi bu mevsimde gözle görülür seviyede yükselmektedir.

Çizelge 4.4. Aylık ortalama PM2.5, EK, OK_{birincil} ve OK_{ikincil} derişimleri (µg m⁻³)

Tarih	PM2.5 (µg m ⁻³)	EK (µg m ⁻³)	OK _{birincil} (µg m ⁻³)	OK _{ikincil} (µg m ⁻³)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
Ekim 2013	44,9±11,1	2,2±1,0	3,8	4,5	54,7	11,1
Kasım 2013	62,6±17	6,8±2,5	7,2	4,5	38,4	7,2
Aralık 2013	73,0±16	7,6±2,3	8,4	4,4	34,5	6,1
Ocak 2014	50,0±16,2	6,1±2,3	5,6	4,2	42,8	8,3
Şubat 2014	57,8±23,4	4,6±1,4	5,4	4,2	43,8	7,3
Mart 2014	28,4±12,5	3,5±1,6	3,5	3,6	50,7	12,6
Nisan 2014	30,6±11,7	1,9±0,6	2,1	4,1	66,1	13,2
Mayıs 2014	33,6±15,1	1,5±0,5	1,6	4,1	72,6	11,7
Haziran 2014	26,4±7,9	1,3±0,3	1,4	4,4	76,4	14,8
Ağustos 2014	27,4±8,4	1,2±0,3	1,3	4,2	75,8	13,8
Eylül 2014	28,8±9,5	1,9±0,4	2,0	4,4	69,2	13,8
Kış Ort.	52,9±13,9	5,2±1,9	5,7±1,7	4,3±0,3	44,1±6,7	8,8±2,3
Yaz Ort.	29,2±2,4	1,6±0,3	1,7±0,3	4,2±0,1	72,0±3,9	13,5±1,1
Yıllık Ort.	42,1±15,7	3,5±2,3	3,8±2,4	4,2±0,3	56,8±15,0	10,9±2,9

Atmosferik ikincil organik aerosol derişimlerinin belirlenmesi, PM azaltma çalışmaları konusunda alınacak önlemlerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Kentsel geri plan PM derişimleri ve ikincil organik aerosol oluşum düzeyi, bazı bölgelerde alınan kirlilik azaltma önlemlerinin başarısız olmasına yol açabilecek seviyelerde olabilmektedir. Bu sebeple, gelecekteki hava kirliliği ölçüm çalışmalarının içerisinde ikincil organik aerosol derişimlerinin belirlenmesi de mutlaka yer alması gereken bir konudur. Bunun yanında atmosferik partiküllerin olası sağlık etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilecek çalışmaların artırılması için partikül maddenin kimyasal karakterizasyonunun olabildiğince detaylı olarak açıklanması da önemlidir.

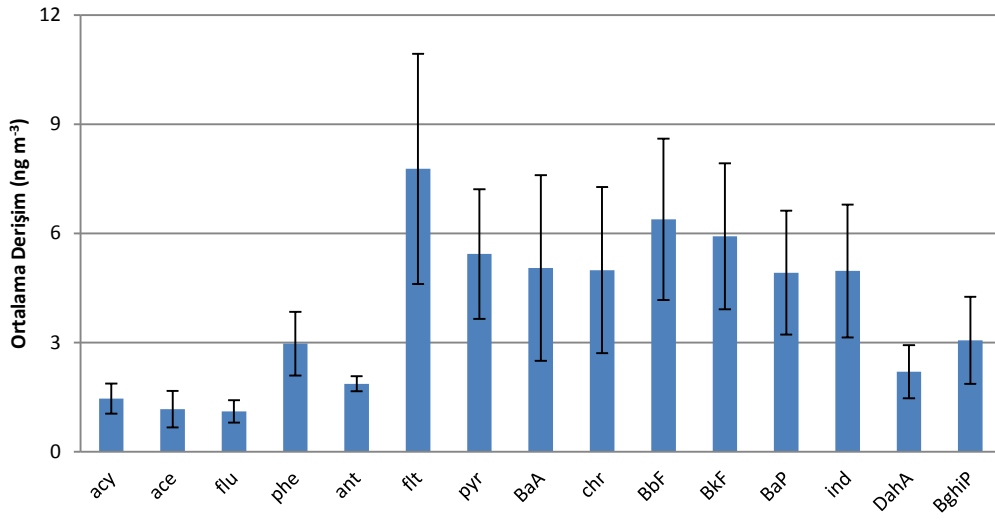
EK izleyici modeli kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırma amaçlı literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslanmıştır. Srinivas ve Sarin (2014) Kuzey Hindistan (Indo Gangetic Platosu) gerçekleştirdikleri çalışmada PM_{2.5} örnekleri toplayarak kimyasal içeriklerini ve EK izleyici yaklaşımıyla ikincil OK derişimlerini belirledikleri çalışmalarında elde ettikleri sonuçları yayınlamışlardır. Raporlanan sonuçlara göre bölgede ölçülen PM_{2.5} derişimleri 89,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ gibi yüksek bir değerde bulunurken, EK derişiminin 4,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve PM_{2.5} kütlesinin yaklaşık %5,2'si seviyelerinde olduğu görülmüştür. Toplam OK derişimi ise 30,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve PM_{2.5} kütlesinin %33,7'si gibi yüksek bir yüzdesini oluşturmuştur. EK izleyici yaklaşımı kullanılarak OK_{ikincil} toplam OK derişiminin %52'sini, PM_{2.5} kütlesinin ise %16'sını kapsadığı belirtilmiştir. Mancilla vd. (2015) çalışmalarında Meksika'da yer alan ve 4,2 milyon kişilik bir nüfusa sahip Monterrey bölgesinde gerçekleştirdikleri benzer çalışma kapsamında topladıkları İlkbahar mevsimi örneklerinde PM_{2.5} derişimlerini 24,6 $\mu\text{g m}^{-3}$, kış örneklerinde ise 16,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlerken, aynı örneklerdeki OK derişimleri mevsimlere göre 8,3 ve 7,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirtmişlerdir. EK izleyici yaklaşıyla hesaplanan ikincil OK derişimleri ilkbahar ve kış mevsimlerinde sırasıyla 6,4 ve 5,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ seviyelerinde ve OK derişimlerinin yaklaşık %77'si; PM_{2.5} kütlesinin İlkbahar örneklerinde yaklaşık %26'sı, kış örneklerinde ise %34'ü seviyelerinde bulmuşlardır. Yu vd. (2004) yayınladıkları ABD üzerinde gerçekleştirilmiş oldukça geniş kapsamlı çalışmada IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) ve SEARCH (Southeastern Aerosol Research and Characterization Project) ağlarında elde edilen veritabanları kullanılarak kıtasal çapta birincil ve ikincil OK derişimlerini CMAQ (Community Multiscale Air Quality) modelinde değerlendirmişlerdir. Çalışmanın sonuçlarına göre Kuzeydoğu, Güneydoğu, merkez, Batı ve Batı-Pasifik bölgelerinde

ölçülen birincil OK derişimleri sırasıyla $0,39\pm0,09$; $1,02\pm0,55$; $0,47\pm0,34$; $0,51\pm0,24$ ve $0,96\pm0,68 \mu\text{g m}^{-3}$ bulunmuştur. Aynı bölgelerdeki ikincil OK derişimleri ise $1,27\pm0,15$; $1,52\pm0,59$; $0,90\pm0,51$; $0,51\pm0,29$ ve $0,94\pm0,52 \mu\text{g m}^{-3}$ seviyelerinde olduğu görülmüştür. Hesaplanan ikincil OK derişimlerinin toplam OK içerisindeki yüzdelerinin ise $\%48\pm16$ 'dan (Batı) $\%77\pm3$ 'e kadar değiştigi görülmüştür.

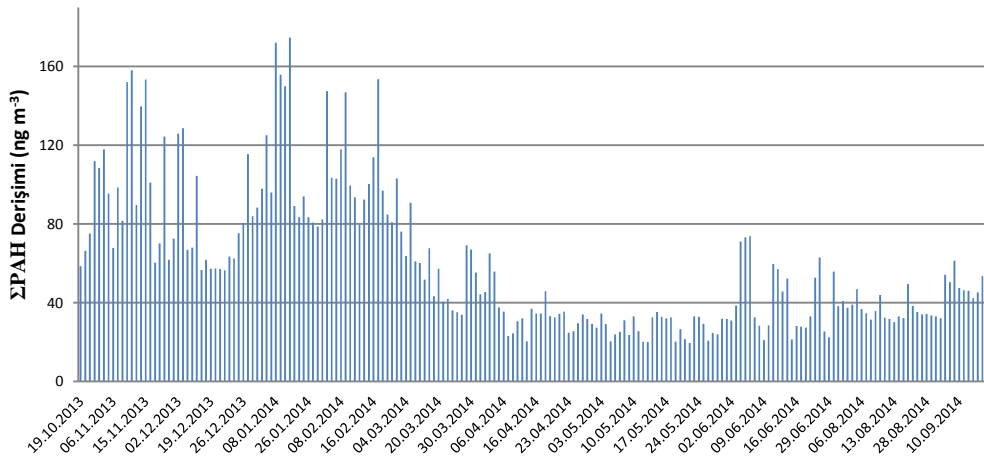
Yukarıdaki örnekleri farklı bölgelerde gerçekleştirilmiş çeşitli çalışmalarla arttırmak mümkündür (Plaza vd., 2006, s. 1140; Plaza vd., 2011, s. 2500; Kim vd., 2012, s. 105; Day vd., 2015, s. 320). Bu çalışmalarda doğal olarak ölçümlerin gerçekleştiği bölgenin sosyo-ekonomik durumu, coğrafi özellikleri ve diğer çeşitli faktörlere bağlı olarak ölçülen PM_{2.5}, OK ve EK derişimeri oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Bu sayılan parametrelerden özellikle sosyo-ekonomik koşullar, kış mevsiminde evsel ısınma amaçlı tüketilen yakıt türünün tercihinden, endüstriyel amaçlı enerji üretimi için kullanılacak yakıt kadar oldukça önemli çeşitlilik gösterebilen önemli bir faktördür. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların yorumlanması aşamasında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir nokta; elde edilen sonuçlarla benzer çalışmaların karşılaştırılması esnasında ölçülen derişimlerden ziyade, görülen eğilimlerin karşılaştırılmasıdır. Çalışmanın gerçekleştirildiği bölgeye göre atmosfere salınan emisyonlar bir diğerinden çok veya az olabilir. Fakat söz konusu kirleticiler atmosfere salındıktan sonra maruz kaldıkları atmosferik tepkimeler nerede olursa olsun benzer meteorolojik koşullar altında birbirine yakın olacaktır. Bu da özellikle birincil ve ikincil OK derişimlerinin birbiriyle olan oransal ilişkisinin farklı bölgelerde de olsa benzer olması gerektiği sonucunu ortaya çıkartmaktadır. Literatürden elde edilen ortalama OK_{birincil} ve OK_{ikincil} kütlece yüzdeleri, ayrıca OK_{ikincil} derişimlerinin toplam PM_{2.5} kütesine olan yüzde katkıları gerek Asya ülkelerinde, gerekse Avrupa ve Amerika kıtalarında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlarla büyük benzerlikler göstermektedir.

4.2.3. PM2.5 fazı PAH derişimlerinin belirlenmesi

Toplanan örneklerde PM2.5 fazı PAH bileşiklerinin derişimleri belirlenmiştir. Bileşen bazında yıllık ortalama PAH derişimleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Günlük Toplam PAH derişimleri Şekil 4.8’de görülmektedir. PM2.5 fazı atmosferik PAH derişimlerinin günlük derişimleri incelendiğinde, evsel ısınma amaçlı yakıt tüketiminin artmasına bağlı bir mevsimsel dağılıma rastlanmaktadır. Kentsel atmosferde kaynaklarının neredeyse tamamı yanma süreçleri olan PAH bileşikleri, kış mevsiminde alınan örneklerde oldukça yüksek derişimlerdeyken, yaz mevsiminde alınan örneklerde kayda değer şekilde azalmaktadırlar. Kış mevsiminde evsel ısınma amacıyla tüketilen odun, kömür, fuel oil ve doğalgaz miktarlarındaki önemli artış dolayısıyla artan yanma aktivitelerinin PAH derişimlerini arttırdığı düşünülmektedir. Öte yandan daha önce de belirtildiği gibi meteorolojik parametreler de derişimleri etkilemektedir. Örnekleme noktasının yakınından geçen otoyoldan ve kampüs içerisindeki araç trafiğinden kaynaklandığı düşünülen sabit bir emisyon karakteri ise, yaz örneklerinde kendisini göstermektedir. PAH’ların bileşen bazında PM2.5 fazı derişimleri ise Çizelge 4.5’te gösterilmiştir. Burada baskın PAH bileşiklerinin Flt, BbF ve BkF oldukları ve bunların yıllık ortalamalarının sırasıyla 7,8, 6,4 ve 5,9 ng m⁻³ seviyelerindedir. BaP derişimi ise yıllık ortalama 4,9 ng m⁻³ olarak ölçülmüştür. ABD ve AB’de dış ortam yıllık BaP derişimleri için 1 ng m⁻³ seviyelerinde sınır değerler belirlenirken, ülkemizde yarı kentsel bir bölgede PM2.5 fazında yaklaşık 5 ng m⁻³ seviyelerindeki derişimler endişe verici olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.7. Bileşen bazında yıllık ortalama PAH derişimleri



Şekil 4.8. Günlük toplam PAH derişimleri

Günlük toplam PAH derişimleri ortalaması kış mevsiminde $89,6 \pm 33,4 \text{ ng m}^{-3}$ ve yaz mevsimi örneklerinde $36,2 \pm 12,1 \text{ ng m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Maksimum toplam PAH derişimleri beklendiği gibi kış mevsiminde gözlenmiş ve $174,7 \text{ ng m}^{-3}$ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.5. PAH bileşikleri istatistiksel değerlendirmesi

PAH'lar (ng m^{-3})	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	Minimum	Maksimum
Acy	1,5	0,8	1,2	0,3	6,9
Ace	1,2	1,0	1,0	0,3	10,0
Flu	1,1	0,6	1,0	0,4	4,8
Phe	2,9	1,8	2,8	1,0	12,4
Ant	1,9	0,4	1,8	1,1	4,2
Flt	7,8	6,3	4,9	1,4	29,1
Pyr	5,4	3,6	4,6	1,4	19,8
BaA	5,1	5,1	2,9	1,4	32,4
Chr	5,0	4,6	3,0	1,2	23,7
BbF	6,4	4,4	4,6	1,5	19,9
BkF	5,9	4,0	4,5	1,5	18,7
BaP	4,9	3,4	4,1	1,0	16,0
Ind	4,9	3,7	4,2	1,1	19,2
DahA	2,2	1,5	1,5	0,1	9,0
BghiP	3,1	2,4	2,2	0,9	11,8
Σ PAH	59,6	35,7	47,2	19,60	174,7

Benzo(a)piren, Uluslararası Kansere Araştırmaları Enstitüsü (IARC) ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi kuruluşlar tarafından önemli bir kanserojenik bileşik olarak tanımlanmıştır (IARC, 1987; EPA, 2003). Bu bileşiğin kentsel atmosferdeki en önemli kaynağı literatürde bir çok araştırmacı tarafından kömür yakılması olarak tanımlanmaktadır (Gaga ve Ari, 2011, s. 210; Brown ve Brown, 2012, s. 2277; Gaga vd., 2012, s. 2225; Jang vd., 2013, s. 277). Eskişehir’de kış mevsiminin Türkiye ortalamasına göre soğuk geçmesi sebebiyle gelen olarak Ekim ayının sonundan Nisan ayına kadar evlerde ısınma amaçlı soba ve kalorifer kullanımı sürmektedir. Yıllardan beri şehirde doğalgaz kullanım oranının artırılması ve odun-kömür kullanımının engellenmesi amacıyla belediye bazında bazı uygulamalar gerçekleştirilmektedir. Bu uygulamaların başında, yeni binalarda kömürlü kalorifer kazanlarının kullanımının yasaklanması ve doğalgazla çalışan ısıtma sistemlerini kullanmanın zorunlu tutulması gelmektedir. Ayrıca kömür tüketiminin yüksek oranda olduğu mahallelerde kademeli olarak kömür tüketiminin yasaklanması ve konutların doğalgaz kullanımına teşvik edilmesi de bir başka uygulamadır. Bu uygulamalar her ne kadar hava kirliliğini azaltmada son yıllarda etkili olsa da, doğalgazdaki dışa bağımlılık neticesinde doğalgaz birim fiyatlarının yüksek

olması kentte odun-kömür tüketiminin devam etmesine sebep olmaktadır. Bu durum da özellikle BaP gibi kömür tüketimi kaynaklı PAH bileşiklerinin atmosferik derişimlerinin hala yüksek seviyelerde olması sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

Atmosferik PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde bazı bileşenlerin birbirlerine karşı hesaplanan derişim oranları (diagnostik oranlar) sıklıkla başvuru bir yaklaşımdır. Ölçüm yapılan bölgenin emisyon kaynaklarındaki çeşitliliğe göre literatürde birçok araştırmacı farklı PAH bileşiklerinin birbirine karşı oranlarını kaynak belirleme çalışmalarında kullanmıştır. Aşağıda Çizelge 4.6’da bu çalışmalardan derlenen diagnostik oranlar ve işaret ettikleri olası PAH kaynakları özetlenmiştir.

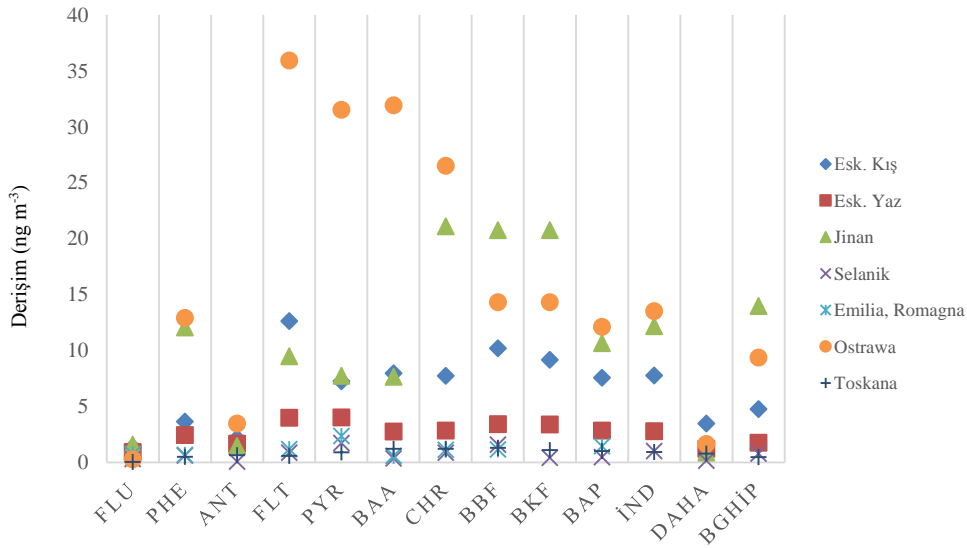
Çizelge 4.6. Diagnostik PAH oranları ve kaynaklar

Oran	Değer	Kaynak	Referans	Bu Çalışma
[Flt/(Flt+Pyr)]	<0,4 0,4-0,5 >0,5	*Petrol *Sıvı fosil yakıt yakılması *Kömür	Roche vd., 2009	0,53
[Ind/(Ind+BghiP)]	0,56 0,62	*Kömür *Odun yakılması	Ravindra vd., 2006	0,60
[BaA/(BaA+Chr)]	0,48 0,46 0,33-0,38 0,38-0,65	*Kömür yakılması *Odun yakılması *Benzin emisyonları *Dizel emisyonları	Sicre vd., 1987 Schauer vd., 2001 Rogge vd., 1993 Sicre vd., 1987	0,49
[Phe/(Phe+Ant)]	>0,7	*Madeni yağlar ve fosil yakıtlar	Alves vd., 2001	0,57
[Pyr/BaP]	~10 ~1	*Dizel emisyonları *Benzin emisyonları	Ravindra vd., 2001	1,46
[BghiP/Ind]	1,1 3,5 0,8	*Dizel emisyonları *Benzin emisyonları *Odun yakılması	Schauer vd., 2001	0,74
[BaA/BaP]	0,5 1,0	*Benzin emisyonları *Dizel emisyonları / Odun yakılması	Li ve Kamens, 1993	1,02

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi ölçüm yapılan noktadaki atmosferik PAH bileşiklerinin birincil kaynağı kömür ve biyokütle yakılmasıdır. Kentsel atmosferde PAH bileşiklerinin önemli kaynaklarından biri olan dizel egzoz emisyonlarının etkisinin ise ölçüm noktasında benzinli araç emisyonlarından daha az olduğu dikkat çekici bir noktadır. Bu durum ise kampüs içerisine girip çıkan araçların büyük çoğunluğunun benzinli araçlar olmasının yanında, örnekleme noktasına oldukça yakın konumda bulunan (250 m) Anadolu Üniversitesi Hasan Polatkan Havaalanı’ndaki günlük hareketliliklerdir. Haftanın hemen her günü Anadolu Üniversitesi Pilotaj Bölümü programları kapsamında eğitim uçuşları gerçekleştirilmekte, bu kapsamda Anadolu Üniversitesi Hava Trafik Kontrol

Bölümü'nden alınan bilgiye göre piste günde yaklaşık 60 eğitim uçağı iniş-kalkışı gerçekleşmektedir. Ayrıca haftanın birkaç günü uluslararası tarifeli yolcu uçakları ve özel uçaklar da bu havaalanını kullanmakta, dolayısıyla uçak motoru emisyonları örnekleme noktasında hesaba katılacak seviyelere ulaşabilmektedir. Bu hava trafiğı de ölçüm noktasındaki benzinli araç emisyonları katkısının yüksek olması durumunu açıklamaktadır.

Eskişehir'de tez kapsamında gerçekleştirilen yaz ve kış dönemi ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile Dünya'nın farklı şehirlerinde PM2.5 modunda ölçülen PAH derişimleri kıyaslanmıştır. Literatürden derlenen değerler Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Genel olarak Eskişehir'de ölçülen PAH derişimleri kış mevsiminde özellikle bazı bileşenler için yüksek olmakla birlikte, yaz mevsiminde karşılaştırılabilir seviyelere düşmektedir. Çin'de ölçülen derişimler (Jinan) literatürde sıklıkla bahsedildiğı gibi dünya ortalamasının çok üzerindedir. Grafikte Çek Cumhuriyeti'nin bir kenti olan Ostrawa'da ölçülen derişimlerin oldukça yüksek oldukları göze çarpmaktadır. Yazarların bu konuda belirttiğı önemli nokta ise, bu ölçümlerin gerçekleştirildiğı kentin oldukça kirli bir sanayi kenti olduğunun göz önünde bulundurulması gerektiğidir.



Kaynak: (Jinan: Zhu vd., 2015; Selanik: Tolis vd., 2015; Emilia Romagna: Pietrogrande vd., 2016; Ostrawa: Mikusha vd., 2015; Toskana: Martellini vd., 2012)

Şekil 4.9. PAH derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması

4.2.4. PM2.5 fazı n-alkan derişimlerinin belirlenmesi

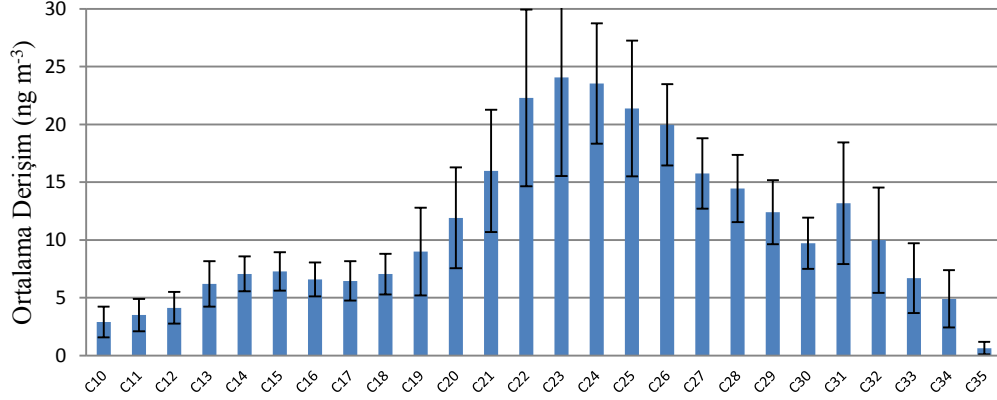
Tez çalışması kapsamında toplanan PM2.5 partiküllerinin n-alkan derişimleri belirlenmiştir. En yüksek günlük toplam n-alkan derişimleri Aralık, Ocak ve Şubat aylarında görülmüştür ve kış sezonu ortalaması $362,1 \pm 89,1 \text{ ng m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. En yüksek günlük toplam n-alkan derişimi ise yine Şubat ayı içerisinde görülmüştür ($541,4 \text{ ng m}^{-3}$). Yaz mevsiminde ise derişimler düşerek sezon ortalaması $228,4 \pm 67,4 \text{ ng m}^{-3}$ seviyelerine inmiştir. En düşük günlük toplam derişime Mayıs ayında rastlanmıştır ($94,5 \text{ ng m}^{-3}$). n-Alkan sonuçlarına ait istatistiksel özetler Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7. n-Alkan bileşikleri istatistiksel değerlendirmesi

n-alkan (ng m ⁻³)	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	Minimum	Maksimum
C10	2,9	2,7	2,2	0,2	13,0
C11	3,5	2,8	2,7	0,3	12,9
C12	4,1	2,7	3,3	0,6	13,3
C13	6,2	3,9	5,1	0,8	23,0
C14	7,1	3,0	6,7	1,2	17,9
C15	7,3	3,3	6,9	1,2	17,9
C16	6,6	2,9	6,2	1,2	13,9
C17	6,5	3,4	5,4	1,2	15,7
C18	7,1	3,5	6,3	1,3	17,8
C19	9,0	7,6	6,3	1,0	34,5
C20	11,9	8,7	8,4	1,9	40,4
C21	15,9	10,6	10,8	2,9	47,4
C22	22,3	15,3	14,9	4,3	66,8
C23	24,1	17,1	16,9	3,3	80,7
C24	23,5	10,4	20,6	6,1	49,7
C25	21,4	11,8	17,2	5,2	51,0
C26	20,0	7,1	19,4	5,5	39,3
C27	15,8	6,1	16,7	2,4	30,0
C28	14,5	5,8	14,6	3,1	30,4
C29	12,4	5,5	12,3	2,3	30,9
C30	9,7	4,4	9,6	1,1	21,5
C31	13,2	10,5	10,4	0,3	64,5
C32	10,0	9,1	6,9	0,5	53,9
C33	6,7	6,1	5,1	0,2	34,2
C34	4,9	5,0	3,9	0,2	24,4
C35	0,5	1,1	0,5	0,1	6,5
Σ n-alkan	286,9	102,2	275,9	94,2	541,3

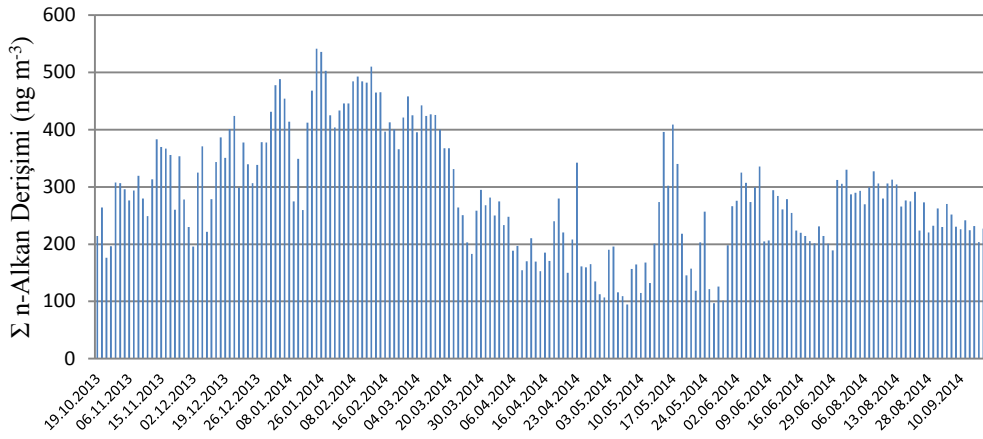
n-Alkan bileşikleri literatürde sayısız kaynakta belirtildiği üzere atmosferik organik aerosolün önemli bir kısmını oluşturmakta, nispeten dayanıklı yapıları ve kaynaklarının belli olması sebebiyle partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında önemli ipuçları vermektedirler (Andreou ve Rapsomanikis, 2009, s. 5757; Duan vd., 2010, s. 1000).

Gerçekleştirilen analizler sonunda bütün örneklerde sıklıkla görülen baskın alkan bileşiklerinin 20-30 karbonlu (C20-C30) türler olduğu görülmüştür. Şekil 4.10'da bileşen bazında yıllık ortalama n-alkan derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Ortalama n-alkan derişimleri

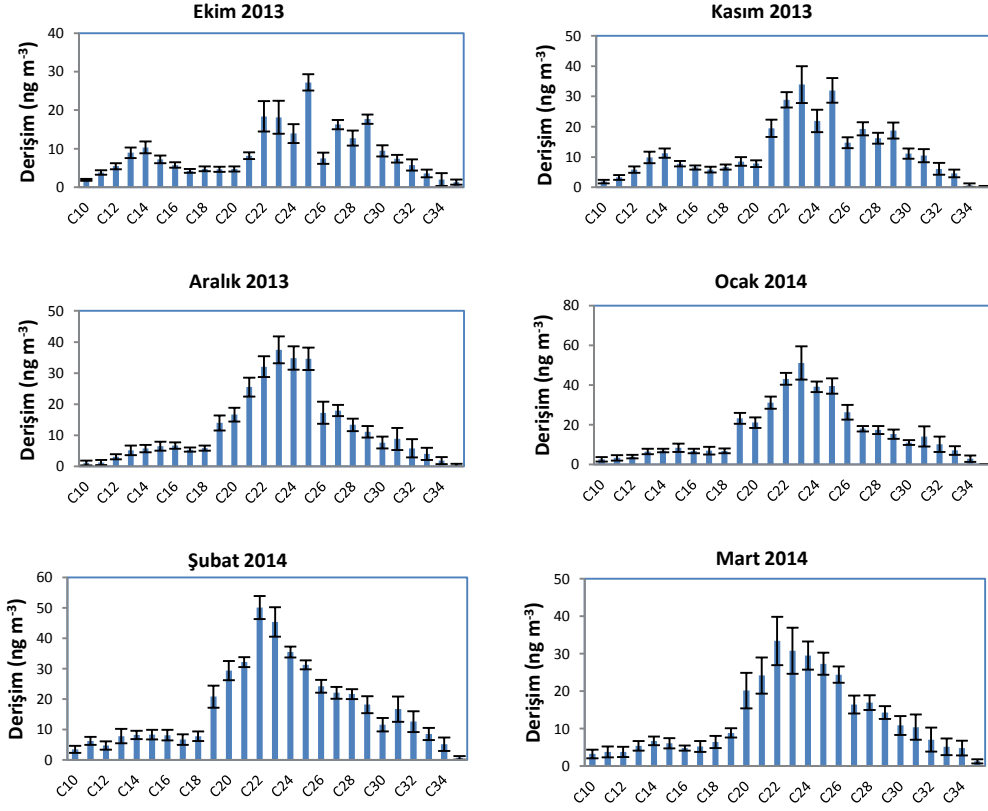
Şekil 4.11'de ise toplam n-alkan derişimlerinin yıl boyunca ne şekilde değiştikleri görülmektedir. n-alkan derişimlerinin evsel ısınmanın atmosferik kirlilikte etkin olduğu kış dönemlerinde yüksek, yaz mevsimlerinde ise düşük olduğunu rapor etmekte olan çok sayıda çalışma mevcuttur (Gelencser vd., 1998, s. 227; Tang vd., 2006, s. 199; Silva vd., 2012, s. 29). Eskişehir için de atmosferik organik kirlilik durumu PAH bileşiklerinde olduğu gibi n-alkanlar açısından da büyük ölçüde evsel ısınma amaçlı fosil yakıt tüketimi ve trafik emisyonlarıyla ilişkilendirilebilir. Gerek PAH bileşikleri, gerek n-alkanlar için kış ve yaz mevsimleri arasındaki büyük derişim farklarının sebebi de bu durumla açıklanmaktadır. Ayrıca kış aylarında atmosferik karışma yüksekliğinin yaz aylarına göre daha düşük seviyelerde olması ve yarı-uçucu organik bileşiklerin sıcak günlerde partikül faz üzerindeki absorpsiyon ve adsorpsiyon eğilimlerinin değişmesi, bu bileşiklerin kış mevsiminde aerosol fazında daha yüksek derişimlerde ölçülmesinin diğer önemli sebepleridir (Odabaşı vd., 2006, s. 6622).



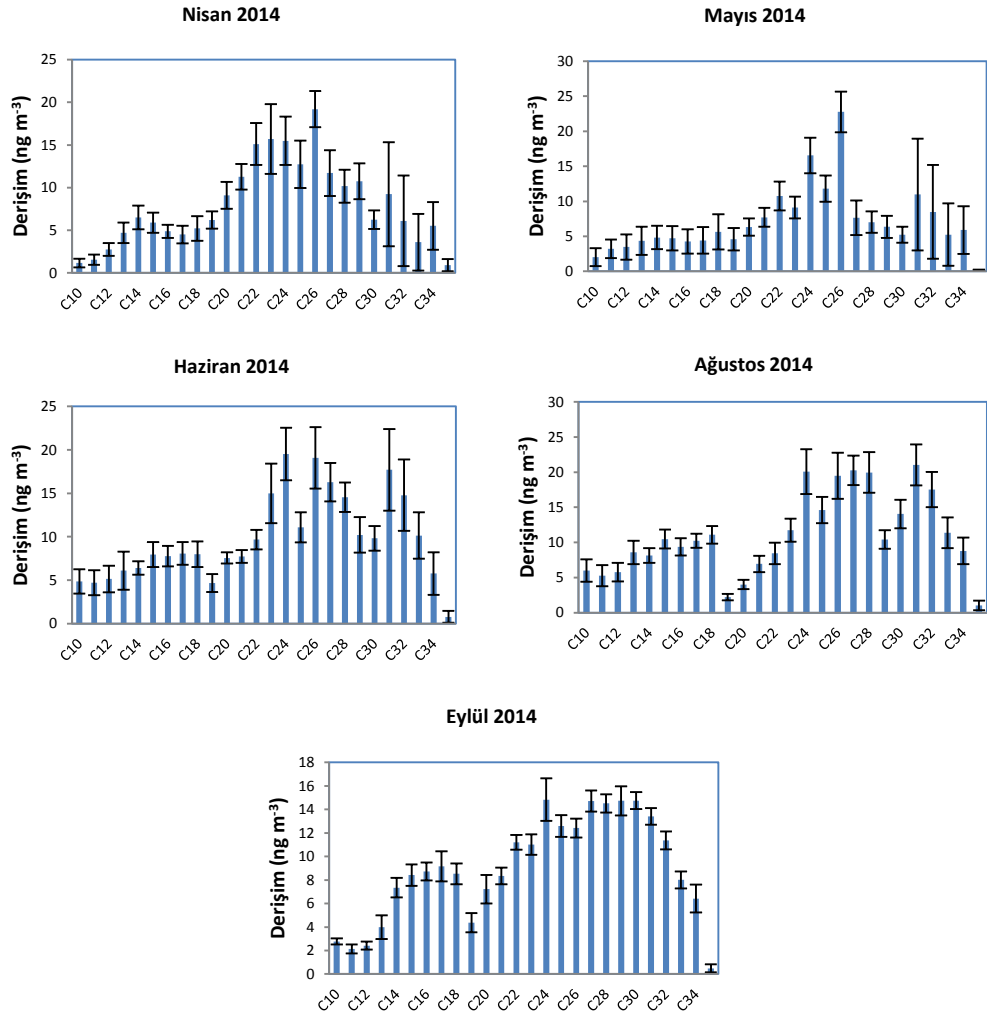
Şekil 4.11. *Günlük toplam n-alkan derişimleri*

Aerosoldeki n-alkan bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bazı teorik yaklaşımlar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, en yüksek karbon sayısı (C_{max}) olarak isimlendirilen ve örnekleme yapılan bir zaman aralığında gözlemlenen en baskın n-alkan bileşiğinin karbon numarasının, bu bileşiklerin genelinin kaynağı hakkında ipucu verdiği yaklaşımdır (Duan vd. 2010, s. 1002).

Şekil 4.12’de n-alkan bileşikleri aylık olarak bileşen bazında gösterilmiş ve her ay için en yüksek derişimdeki (C_{max}) bileşen belirlenmiştir. Buna göre: Ekim, Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart aylarında sırasıyla C_{max} olarak C25, C23, C23, C23, C22 ve C22 belirlenirken, evsel ısınmanın olmadığı Nisan, Mayıs, Haziran, Ağustos ve Eylül aylarında C_{max} olarak C26, C26, C26, C31 ve C30 bulunmuştur.



Şekil 4.12. Aylık n-alkan derişimleri



Şekil 4.12. Aylık n-alkan derişimleri (devam)

Literatürde yer alan birçok çalışmada C25'ten küçük n-alkan bileşiklerinin kaynağının daha çok fosil yakıt tüketimi ve C25 gibi büyük olanların kaynağının ise bitkiler olduğu belirtilmektedir (Simoneit vd., 1991, s. 2119; Zheng vd., 1997, s. 230; Duan vd., 2010, s. 1002). Şekil 4.11'de görülebileceği gibi, yarı kentsel bir bölgede toplanan örneklerdeki alkan bileşiklerinin evsel ısınmanın yoğun olduğu kış aylarında fosil yakıt kaynaklı, diğer zamanlarda ise daha farklı kaynaklardan salınmakta oldukları makul bir açıklamadır. C29 - C30 üzerindeki ağır bileşikler; toplanan örneklerin bazılarında en baskın bileşenler olarak ölçülürken, bazılarında hiç rastlanamayan bileşikler olarak belirlenmiştir. Bu durum, örnekleme yapılan noktada biyojenik emisyonların katkısının örnekleme zamanına bağlı olarak oldukça büyük değişkenlik

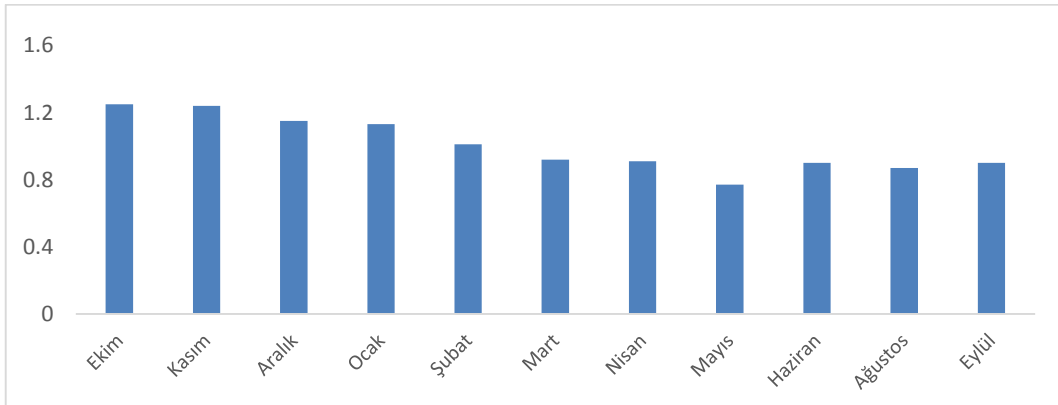
gösterdiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. C21 ile C29 arasındaki alkan bileşiklerinin kaynakları hakkında daha detaylı çalışmalar yapılarak kaynakların daha belirgin olarak saptanması, ilerleyen bölümlerde “aerosol kaynak belirleme” başlığı altında detaylı olarak incelenmektedir.

n-Alkan bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem de tek karbon sayılı bileşiklerin toplam derişiminin, çift karbon sayılı n-alkan bileşiklerinin toplam derişimine bölünmesiyle elde edilen karbon sayısal endeksi (**carbon preference index – CPI**) katsayılarının belirlenmesidir (Simoneit vd., 1991, s. 2119).

$$CPI = \frac{\sum C_{tek}}{\sum C_{çift}} \quad (4.5)$$

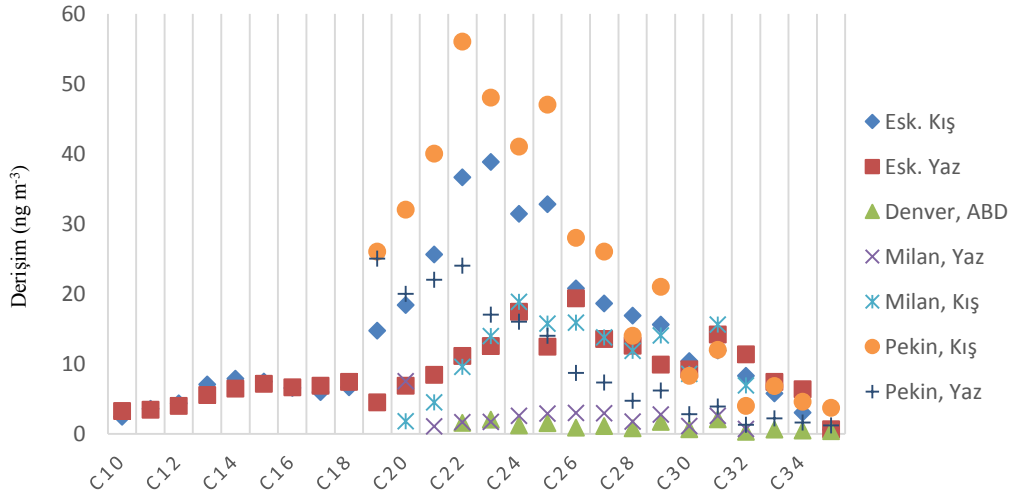
şeklinde hesaplanır ve C_{max} yaklaşımında olduğu gibi biyojenik organik maddelerin ve antropojenik emisyonların katkısı hakkında bilgi verir. Biyojenik kaynaklardan salınan n-alkan bileşiklerinin genelde tek, antropojenik kaynaklardan salınanların ise çift sayılı karbon içerdikleri prensibi dolayısıyla CPI değerinin 3’ten büyük olması, aerosol kaynaklarına biyojenik faktörlerin etkisinin yüksek olduğunu, 1 civarında olması ise aerosolün büyük oranda antropojenik kaynaklı olduğunu ifade etmektedir (Simoneit vd., 1991, s. 2120; Zheng vd., 1997, s. 229; Duan vd., 2010, s. 1002).

Aylık olarak hesaplanan CPI sonuçlarının değişimi Şekil 4.13’te görülmektedir. Hesaplanan CPI değerleri kış aylarında bir miktar daha yüksektir ($1,12 \pm 0,12$). Bu sonuçlar da ölçülen aerosolün büyük kısmının antropojenik kaynaklı olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.13. n-Alkanlar için hesaplanan aylık CPI değerleri

Ölçülen n-alkan derişimleri, literatürde verilen benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.14'te gösterilmiştir. C18-C30 arası karbon içeren n-alkan bileşiklerinin PM2.5 modu derişimleri özellikle kış mevsiminde yaz mevsimine göre anlamlı seviyelerde artmaktadır. Daha az karbon içeren (C10-C18) bileşenlerin ise ölçülen derişimlerinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Eskişehir'de ölçülen n-alkan derişimleri genel olarak Avrupa ve ABD kentlerinde ölçülen derişimlerden bir miktar yüksek, Çin'de ve diğer Uzakdoğu ülkelerinde ölçülen derişimlerden ise düşüktür. Bu eğilim hemen hemen bütün atmosferik kirletici ölçümlerinde rastlanan bir durumdur ve doğrudan ölçüm yapılan bölgenin sosyo-ekonomik şartlarıyla ilişkilendirilebilmektedir.



Kaynak: (Denver: Xie vd., 2013; Milan: Perrone vd., 2012; Pekin: Li vd., 2013)

Şekil 4.14. n-Alkan derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması

4.2.5. Karboksilik asit ve levoglukosan derişimlerinin belirlenmesi

Çalışma kapsamında toplanan PM2.5 partiküllerinin bazı karboksilik asitlerin ve önemli bir selüloz pirolizi ürünü olan levoglukosan bileşiminin derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.8. Karboksilik asitler ve levoglukosan istatistiksel değerlendirmesi

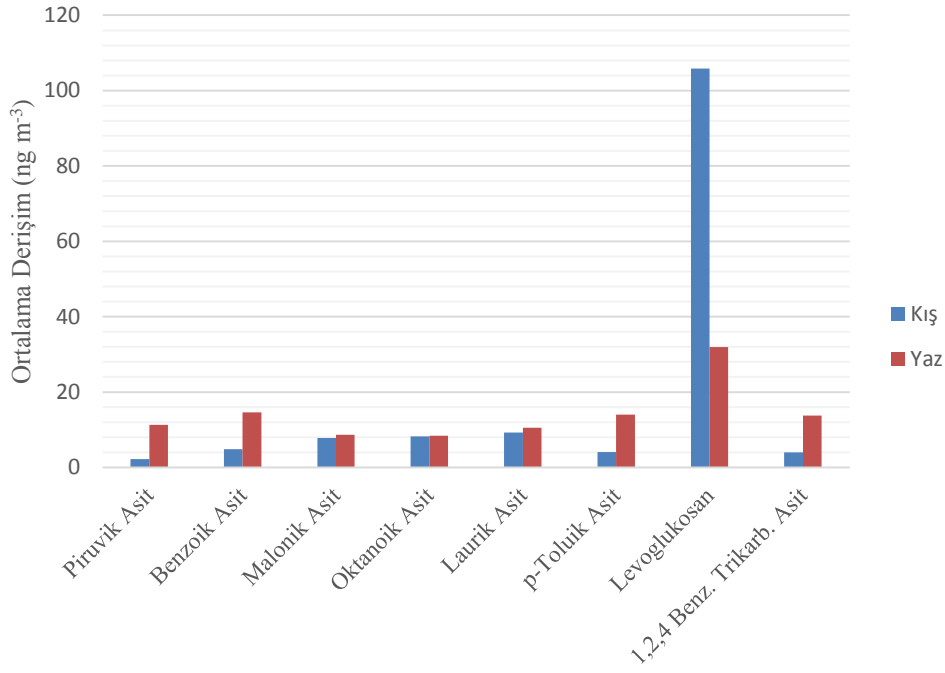
Karb. Asit (ng m ⁻³)	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	Minimum	Maksimum
Asetik asit	1,5	0,7	1,3	0,02	3,5
Piruvik asit	8,3	7,2	5,5	0,6	26,9
Benzoik asit	11,2	6,5	9,9	2,3	23,8
Malonik asit	8,7	3,7	9,2	0,7	17,3
Oktanoik asit	8,6	3,3	9,3	1,1	16,3
Laurik asit	10,2	3,4	10,2	1,1	17,8
p-Toluik asit	9,9	6,1	8,8	1,5	22,8
Levoglukosan	63,6	45,2	46,1	5,7	181,3
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	10,2	5,5	12,0	1,4	19,5

Karboksilik asitler troposferde geniş bir yayılıma sahip oksijenlenmiş organik bileşiklerdir. Kentsel atmosferde bulunabildikleri gibi, kırsal ortamlardan toplanan örneklerde de bu bileşiklere rastlanabilmektedir. Literatürde birçok çalışmada bu bileşiklerin atmosferde motorlu taşıt emisyonları, biyojenik emisyonlar ve biyokütle yakılması gibi kaynakların yanında büyük oranda doğal ve antropojenik kaynaklardan salınan hidrokarbonların foto-oksidasyonu sonucu oluştukları belirtilmektedir (Edney vd., 2003, s. 3950; Jaoui vd., 2004, s. 4770).

“İkincil organik aerosol” tanımıyla belirtilen organik partiküllerin moleküler bileşiminin tam olarak açıklanması mümkün değildir. Atmosferdeki sayısız organik bileşimin bazılarının kaynakları geniş şekillerde tanımlanmakta ve sınıflandırılmaktadır. Çözücü kullanımı ve bazı endüstriyel süreçlerden kaynaklanan UOB’ler, fosil yakıt yakılmasından kaynaklanan PAH’lar ve alkan bileşikleri, günümüzde kullanımı yasaklanan klorlu bifeniller (PCB’ler) ve organoklorlu pestisitler (OCP’ler) gibi bileşiklerin kalıntılarının uzun mesafeli aerosol taşınımıyla açıklanması bunlara birer örnektir. Antropojenik ve doğal kaynaklardan salınan organik bileşiklerin atmosferdeki foto-kimyasal tepkimeleri sonucu oluştukları düşünülen bazı bileşiklerse, bazı kaynaklarda ikincil organik aerosol indikatörü (SOA tracer) bileşikler olarak tanımlanabilmektedir. Bu bileşiklerin bu şekilde tanımlanmalarının sebebi ise, atmosferi simule eden deney odası çalışmalarında kontrollü koşullarda UOB bileşiklerinin O₃ gibi

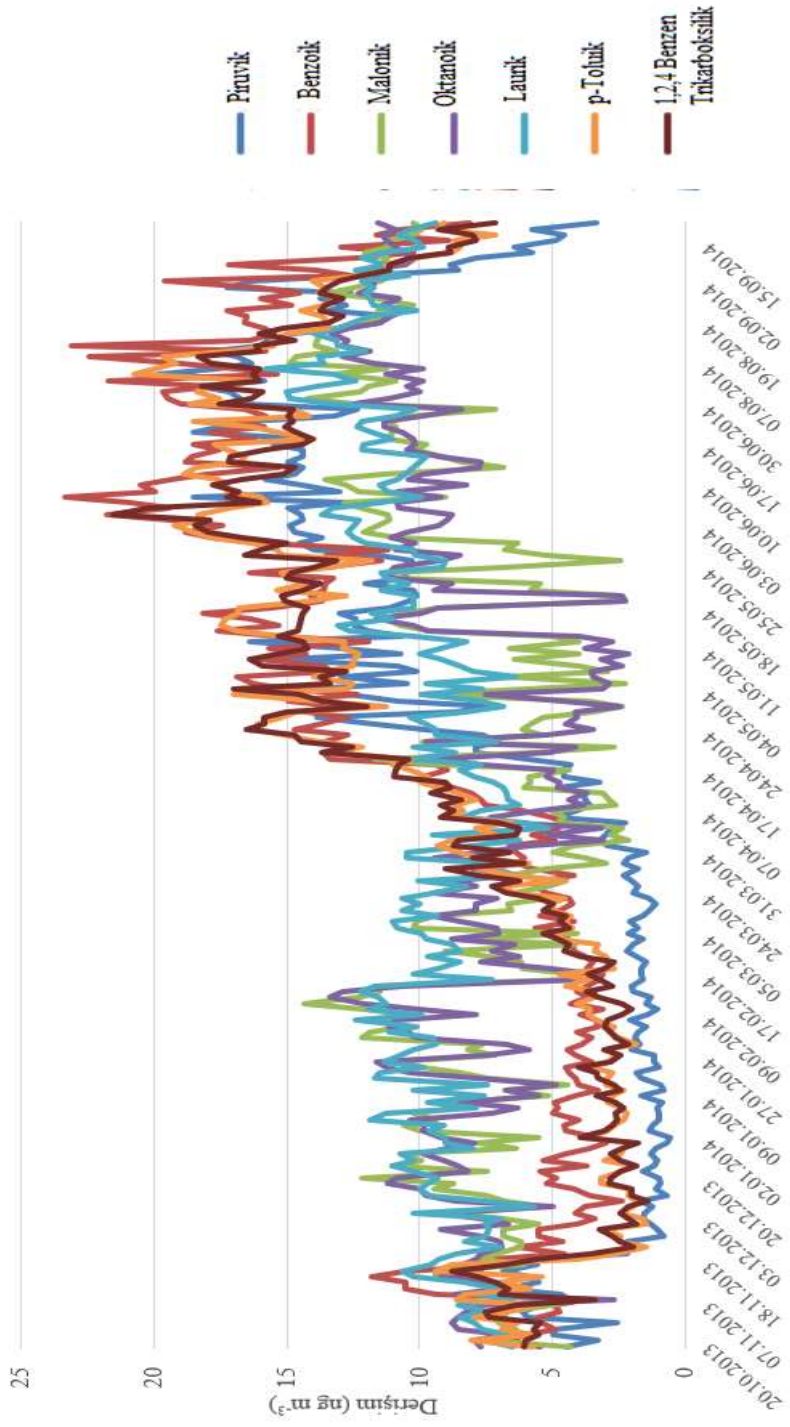
oksidatif etkisi yüksek olan gazlarla belirli ışık şiddetleri altında gerçekleştirilen tepkimeleri sonucunda partikül oluşumlarının gözlenmesi, ve toplanan bu partiküllerde gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyon çalışmalarının çıktılarınıdır. Özellikle biyojenik emisyonlar olarak bilinen limonen ve pinen gibi bileşikler ve bunların yanı sıra antropojenik kaynaklı naftalen, benzen, toluen, 1,3,5-trimetilbenzen, ksilenler ve etilbenzen gibi girdilerin azot oksitler ve ozon mevcudiyetindeki kontrollü foto-oksidasyonları sonucu oluşan partiküllerde analiz edilen organik bileşiklerde hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), keton (>CO) ve aldehit (-HCO) gibi polar yapıları fonksiyonel gruplara rastlanmıştır. Karboksilik asitlerinse bu bileşiklerin büyük çoğunluğunu oluşturdukları görülmüştür (Fisseha vd., 2004, s. 6538; Jaoui vd., 2004, s. 4766; Jaoui vd., 2005, s. 5663; Jaoui vd., 2006, s. 3820; Claeys vd., 2007, s. 1630; Kleindienst vd., 2012, s. 8713).

Tez çalışması kapsamında toplanan PM_{2.5} örneklerinde hidrokarbon foto-oksidasyon ürünleri olan polar organik bileşiklerden asetik asite (iki karbon-C₂), örneklerin büyük bir bölümünde rastlanmamıştır. Öte yandan diğer bileşenler olan piruvik (α -ketopropionik) asit (C₃), malonik (karboksiaktik) asit (C₃), benzoik (benzen karboksilik) asit (C₇), p-toluik (p-metiltoluik) asit (C₈), oktanoik (n-kaprilik) asit (C₈), 1,2,4-benzen trikarboksilik (trimellitik) asit (C₉) ve laurik (n-dodekanoik) asit (C₁₂) bileşikleri analiz edilmiştir. Ayrıca örneklerde biyokütle yakılması indikatörü olduğu bilinen levoglukosan (1,6-Anhidro-beta-glukopiranoz) bileşiğinin derişimleri belirlenmiştir. Bu bileşiklerin atmosferik PM_{2.5} fazı mevsimsel ortalama derişimleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. *PM2.5 fazı karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri*

Şekil 4.15'te de görüldüğü gibi karboksilik asit derişimleri benzoik, malonik, oktanoik, laurik, p-toluik ve 1,2,4 benzen trikarboksilik asitler için kış örneklerinde yaz dönemine göre daha yüksektir. Konu ile ilgili literatürde bu bileşikler endüstriyel yanma süreçleri ve motorlu taşıt emisyonlarının yanında ikincil foto-oksidasyon tepkimelerinin ara ürünleri olarak da tanımlanmaktadır (Kawamura vd., 2005; Lee vd., 2006; Yang vd., 2008). Kış mevsimi örneklerindeki toplam asit derişimi 100 ng m^{-3} iken, bu değer yaz örneklerinde $59,9 \text{ ng m}^{-3}$ 'e düşmüştür. Bileşen bazında piruvik, benzoik, p-toluik ve 1,2,4 benzen trikarboksilik asitlerin yaz mevsiminde ölçülen derişimleri kış mevsiminde ölçülenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Karboksilik asitlerin toplanan örneklerdeki zamansal değişimleri ise Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Günlük karboksilik asit derişimleri

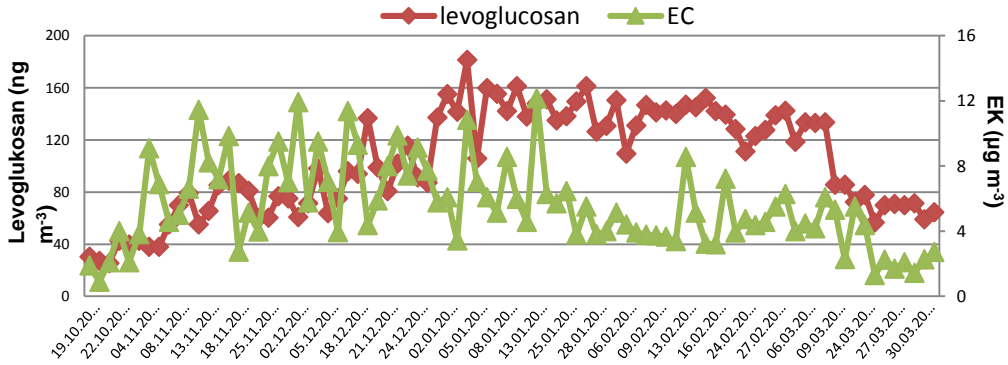
Pietrogrande vd., (2014) tarafından İtalya’da bulunan yaklaşık 400000 nüfuslu Bologna kentinde gerçekleştirilen benzer bir çalışmada malonic, succinic, glutaric, phthalic asitler gibi 3-9 karbon içeren karboksilik asitlerin PM2.5 modundaki derişimlerini incelenmiş ve kış mevsiminde toplam asit derişimleri 35 – 330 ng m⁻³ ve ortalama 167 ng m⁻³ seviyelerinde bulunmuştur. Bahsedilen çalışmada sayı olarak daha fazla asidin ölçümünün gerçekleştirilmiş olması itibari ile daha yüksek bir ortalama değer elde edilmiştir. Gerek nüfus olarak, gerekse endüstriyel ve tarımsal aktivitelerin çeşitleri olarak birbirine benzeyen, aynı zamanda yakın enlemlerde bulunan iki şehirdeki atmosferik karboksilik asit derişimlerinin de benzer olması doğaldır.

Benzer çalışmalarda Perrone vd., (2012) Roma’da toplam karboksilik asit derişimini kış mevsiminde 115 ng m⁻³, Ladji vd., (2009) Cezayir’de 118 ng m⁻³, Huang vd., (2005) Pekin’de 269 ng m⁻³ ve Hyder vd., (2012) Vavihill, İsveç’te 33 ng m⁻³ olarak belirlemiştir. Atmosferik karboksilik asitler de diğer birçok organik hava kirleticisi gibi ölçüm gerçekleştirilen bölgenin nüfusuna, iklimine, sosyo-ekonomik yapısına, bölgedeki trafik yoğunluğuna ve endüstriyel faaliyetlerin türüne oldukça bağımlıdır.

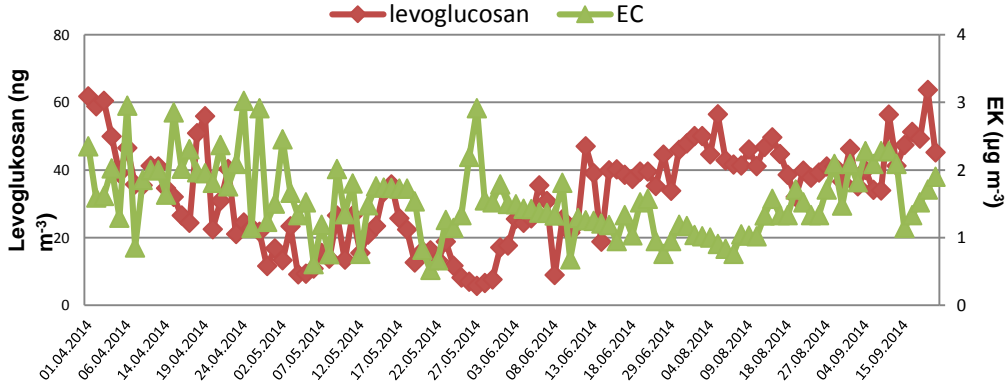
Tez çalışması kapsamında karboksilik asit bileşiklerinin yanında, son yıllarda özellikle biyokütle yakılmasının önemli bir izleyicisi olarak belirtilen levoglukosan bileşiğinin de PM2.5 modundaki derişimleri belirlenmiştir. Levoglukosan, selülozun 300°C’nin üzerindeki sıcaklıklardaki pirolizi sonucu bol miktarda oluşan, oldukça kararlı yapıda bir bileşik olması itibarıyla biyokütle yakılmasından kaynaklanan emisyonların izlenmesinde kullanılan bir moleküler indikatördür (Zhang vd., 2008, s. 7018).

Şekil 4.17’de kış mevsimi örneklerinde ölçülen levoglukosan derişimleriyle EK derişimlerinin zamansal değişimi görülmektedir. Atmosfere doğrudan birincil yanma kaynaklarından salınmakta olan EK bileşeni ile birincil biyokütle emisyonları izleyicisi olan levoglukosanın günlük örneklerde son derece bağıntılı bulunmaları tez çalışmasının beklenen çıktılardan bir tanesidir. Şekilde görülen değerler her ne kadar birim olarak birbirinden farklı da olsa, aynı günlerde benzer şekilde artma ve azalma eğilimlerinde oldukları görülmektedir. Şekil 4.18’de yaz mevsimi örneklerinde ölçülen levoglukosan ve EK derişimleri görülmektedir. Yaz örneklerinde ise benzer bazı eğilimler olmakla birlikte, derişimlerin birbirine paralel olarak artıp azalmadığı günlerin sayısı daha

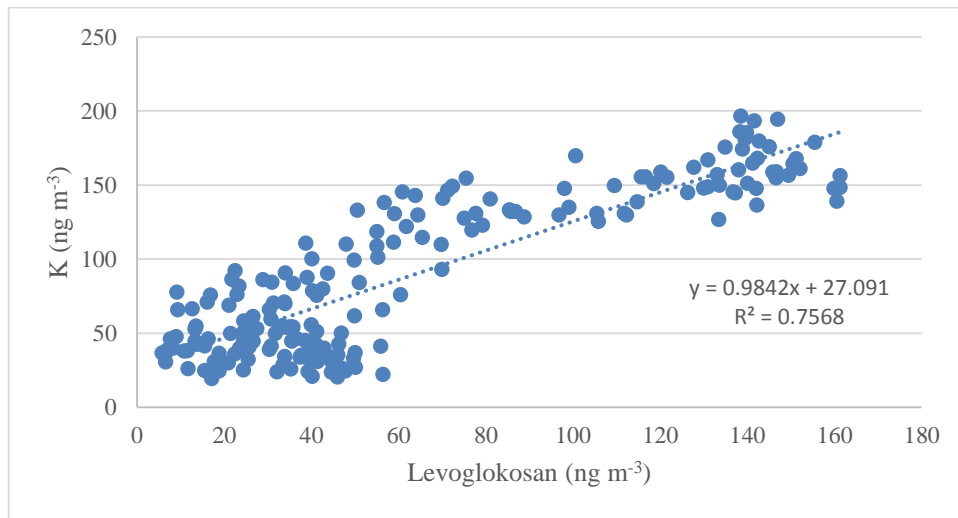
fazladır. Şekil 4.19’da ise levoglukosan bileşiği ile bir diğer önemli biyokütle yakılması indikatörü olan K elementinin yüksek korelasyonu görülmektedir.



Şekil 4.17. Kış örnekleri EK ve levoglukosan derişimleri



Şekil 4.18. Yaz örnekleri EK ve levoglukosan derişimleri



Şekil 4.19. Levoglukosan – K regresyon grafiği

4.3. PM2.5 İnorganik Bileşiminin Belirlenmesi

4.3.1. PM2.5 fazı anyon derişimlerinin belirlenmesi

PM2.5 örneklerinde gerçekleştirilen anyonik bileşen analizlerinde, F⁻ ve Br⁻ iyonlarına rastlanmamıştır. NO₂⁻ ve Cl⁻ ise oldukça düşük seviyelerde ölçülmüş ve örneklerin büyük çoğunluğunda bulunamamıştır. F⁻ ve Br⁻ iyonları genelde doğal kaynaklıdır ve antropojenik kaynaklı ince mod partiküllerde rastlanmamaları beklenen bir durumdur. NO₂⁻ iyonunun ise atmosferde kolayca okside olduğu bilinmektedir (Lammel ve Cape, 1996, s. 365). NO₃⁻, SO₄²⁻ iyonları ise partiküllerdeki baskın anyonlar olarak göze çarpmaktadır.

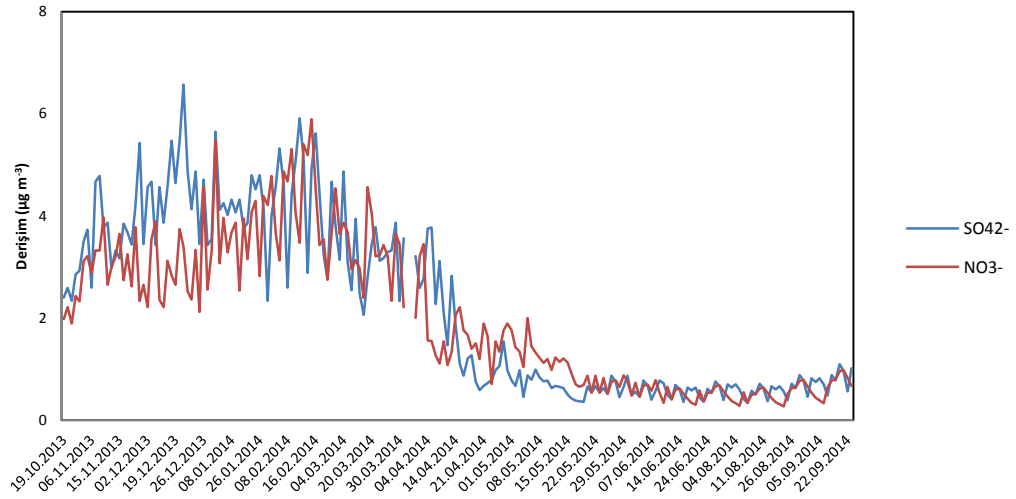
NO₃⁻ ve SO₄²⁻ iyonları ise literatürde birçok farklı araştırmacı tarafından antropojenik kaynaklı anyonlar olarak tanımlanmaktadır (Di Tullio vd., 2008, s. 111; Huang vd., 2012, s. 440; Kirchgeorg vd., 2014, s. 4). Gerçekleştirilen analizler sonucunda bütün örneklerde bu iki anyona değişen derişimlerde rastlanmıştır. NO₃⁻ derişimleri ortalama 2,0 ± 1,4 µg m⁻³ seviyelerinde ölçülmüş ve 0,3 – 5,9 µg m⁻³ aralığında değişmiştir. Minimum değerler yaz örneklerinde ölçülürken, maksimum değerler ise Aralık, Ocak ve Şubat aylarında ölçülmüştür. SO₄²⁻ iyon derişimleri de benzer şekilde kış mevsiminde maksimum 6,6 µg m⁻³ ve yaz örneklerinde minimum 0,3 µg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Ortalama olarak ise 2,2 ± 1,7 µg m⁻³ değerleri elde edilmiştir.

Sülfat iyonu, antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan SO₂'nin oksidasyonu sonucu oluşan ikincil bir bileşendir. PM2.5 modundaki iyonik bileşiklerin zamansal değişimi Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Ölçülen bileşenlere ait istatistiksel özet ise Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Anyonik bileşenler istatistiksel özet

Bileşen	N ^a	Ort ^b	STD ^c	Ortanca ^d	Min ^e	Max ^f	(%) ^g
SO ₄ ²⁻	191	2,22	1,71	2,35	0,34	6,56	100
NO ₃ ⁻	191	2,02	1,42	1,97	0,26	5,89	100

N^a örnek sayısı, Ort^b aritmetik ortalama, STD^c standart sapma, Min^e en düşük değer, Max^f en yüksek değer, (%)^g bulunma yüzdesi



Şekil 4.20. PM_{2.5} modu iyonik bileşenlerin zamansal değişimi

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi SO₄²⁻ ve NO₃⁻ derişimleri Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart aylarında ortalamanın üstünde ve büyük oranda sabit bir eğilimle seyrederken, dış ortam sıcaklıklarının artarak evsel ısınma amaçlı yakıt tüketiminin sona erdiği Nisan ayından itibaren keskin bir şekilde düşmeye başlamışlardır. Bu durum, partikül faz SO₄²⁻ ve NO₃⁻ iyon derişimlerinin büyük oranda evsel ısınmadan etkilenmekte olduğunu göstermektedir.

4.3.2. PM_{2.5} elementel bileşiminin belirlenmesi

Tez kapsamında toplanan PM_{2.5} örnekleri, “gereç ve yöntem” bölümünde detayları açıklanan şekilde içerdikleri metal derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Analizi gerçekleştirilen 48 element ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

PM_{2.5} örneklerindeki analizi element derişimlerinin 0,01 ng m⁻³ ile (Eu ve Tm) 168 ng m⁻³ (Al) arasında değiştikleri görülmüştür. Baryum, Bi, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga ve Sb gibi elementlerin derişimleri mevsimsel değişimler göstermezken; Al, Ca, Fe, P, Sc, La, Lu, Te ve Tl elementlerinin derişimleri yaz mevsiminde önemli seviyede artmıştır. Bununla birlikte Arsenik, Cd, Cr, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sn ve V elementlerinin derişimleri ise kış mevsiminde önemli miktarda artmıştır. Gözlenen mevsimsel değişimler kesin olmamakla birlikte, büyük oranda elementlerin bazılarının biyokütle yakılması, toprak tozuması ve evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi gibi mevsimsel değişimlere duyarlı kaynaklardan salınmakta olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.10. *Elementel analizlere ait istatistiksel özet (ng m⁻³)*

Element	N ^a	Ort ^b	STD ^c	Ortanca ^d	Min ^e	Max ^f	(%) ^g
Al	191	168	73,2	158,7	32,6	365,7	100
As	191	0,95	0,71	0,75	0,05	2,81	100
Ba	191	5,49	3,29	4,33	1,05	17,6	100
Bi	191	0,03	0,04	0,01	0,001	0,27	60
Ca	191	113	50,1	121	18,8	198	100
Cd	191	0,18	0,11	0,16	0,03	0,67	100
Ce	191	0,04	0,03	0,04	0,00	0,22	100
Co	191	2,24	0,26	2,15	0,82	3,68	100
Cr	191	2,5	0,87	2,13	0,24	5,07	100
Cs	191	0,03	0,04	0,01	0,001	0,27	88
Cu	191	12,9	3,20	12,5	1,07	25,0	100
Dy	191	0,07	0,06	0,09	0,01	0,31	100
Er	191	0,03	0,03	0,04	0,01	0,23	100
Eu	191	0,01	0,02	0,01	0,001	0,14	100
Fe	191	111	53,6	108	14,6	269	100
Ga	191	1,16	0,84	0,88	0,14	4,30	100
Gd	191	0,06	0,05	0,08	0,01	0,28	100
Hf	191	0,17	0,24	0,16	0,01	2,45	100
Hg	191	0,12	0,10	0,08	0,02	0,43	76
Ho	191	0,02	0,03	0,02	0,001	0,25	100
Ir	191	0,39	1,63	0,08	0,001	13,0	100
K	191	93,9	55,6	79,7	19,6	211	78
La	191	0,15	0,06	0,15	0,01	0,32	100
Lu	191	0,03	0,07	0,01	0,001	0,67	100
Mg	191	69,5	37,1	59,4	17,3	184	100
Mn	191	2,75	1,49	2,38	0,36	7,10	100
Na	191	79,1	35,6	70,8	28,2	190	100
Nd	191	0,11	0,07	0,13	0,01	0,35	100
Ni	191	1,71	0,79	1,65	0,44	4,79	100
P	191	31,4	18,4	29,4	1,35	86,4	98
Pb	191	6,52	5,93	3,93	0,61	25,3	100
Pd	191	0,05	0,05	0,03	0,001	0,37	100
Pr	191	0,05	0,04	0,04	0,01	0,24	100
Rb	191	0,21	0,13	0,18	0,001	0,55	100
Sb	191	1,54	0,46	1,46	0,78	3,50	94
Sc	191	0,25	0,14	0,22	0,03	0,63	100
Se	191	0,29	0,19	0,21	0,03	0,98	78
Sm	191	0,04	0,03	0,04	0,001	0,09	100
Sn	191	3,63	2,84	2,26	0,55	10,9	94
Sr	191	0,04	0,03	0,04	0,01	0,22	100
Tb	191	0,02	0,03	0,02	0,01	0,26	100
Te	191	0,14	0,26	0,02	0,001	2,33	76
Th	191	0,18	0,09	0,17	0,02	0,44	100
Tl	191	0,37	0,40	0,22	0,001	2,39	84
Tm	191	0,01	0,03	0,01	0,001	0,25	100
U	191	0,26	0,08	0,26	0,13	0,57	100
V	191	1,31	1,01	0,92	0,13	3,92	100
Zn	191	16,6	8,83	15,0	1,32	56,1	100

N^a örnek sayısı, Ort^b aritmetik ortalama, STD^c standart sapma, Min^e en düşük değer, Max^f en yüksek değer, (%)^g bulunma yüzdesi

4.3.3. Eser elementler için hesaplanan toprak zenginleşme faktörleri

Atmosferik partikül maddelerin (PM) kimyasal bileşimi çeşitli doğal ve antropojenik kaynaklar tarafından kontrol edilmekte olup, mekansal ve zamansal olarak bazı değişiklikler gösterebilmektedir. Atmosferdeki toprak parçacıkları en yaygın olan partikül madde türü olduğundan, toprağın ölçülen elementlerin hepsine az veya çok katkısının olacağını söylenebilir. Ölçülen aerosole kaynakların katkıları hakkında yorum yapmadan önce elementlerin toprak kaynaklı derişimlerinin ne kadar olduğunu belirlemek yararlı olmaktadır. Bu amaçla kaynak araştırmalarında kullanılan zenginleşme faktörleri (ZF), aerosoldeki doğal ve antropojenik bileşenler hakkında kalitatif bilgi sağlamaktadır. Bir elementin zenginleşme faktörü aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunmaktadır. Birçok çalışmada bu eşitlik kullanılarak ZF değerleri hesaplanmıştır (Yatın vd., 2000, s. 1308; Bayraktar, 2006, s. 22; Yatkın ve Bayram, 2008, s. 115; Tecer vd., 2012, s. 158; Tokgöz, 2013, s. 27).

$$ZF_c = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Aerosol}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Referans}} \quad (4.6)$$

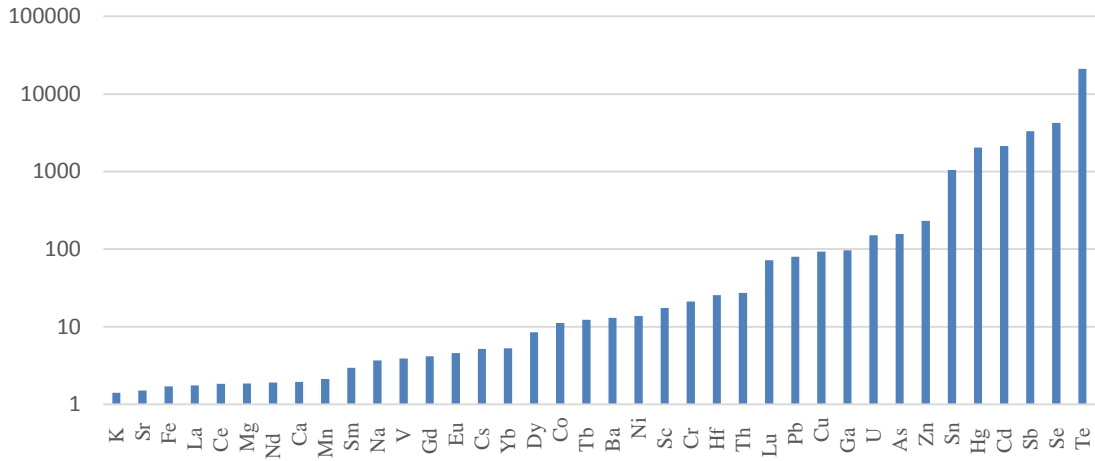
Burada ZF_c elementin antropojenik katkılar sebebiyle atmosferde ne oranda arttığını gösteren zenginleşme faktörünü,

$\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Aerosol}$: X elementinin derişiminin referans elementin aerosoldeki derişimine oranı

$\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Referans}$: X elementinin derişiminin referans elementin topraktaki derişimine oranıdır.

Zenginleşme faktörü hesaplamalarında Al, Fe, Li, Sc, Zr, Mn, La, Ce, Ca ve Ti gibi toprak kaynaklı elementler referans olarak kullanılmaktadır. (Reimann ve de Caritat, 2005, s. 95; Tecer vd., 2012, s. 158; Tokgöz, 2013, s. 27). Demir, Li ve Mn gibi elementler kentsel atmosferde %100 toprak kaynaklı değildir. Bu elementlerin atmosferik partiküllerde ölçülen derişimlerinin bir kısmı antropojenik faaliyetler neticesinde atmosfere salınabilmektedir. Zirkonyum ve diğere bazı toprak elementleri ise örnekleme periyodu boyunca bütün örneklerde rastlanmayan nadir elementlerdir. Alüminyum (Al)

elementi temiz toprakta 81300 ppm gibi oldukça yüksek bir derişimde bulunması ve alınan bütün örneklerde rastlanması sebepleriyle bu çalışmada referans element olarak seçilmiştir (Mason, 1996, s. 40). Herhangi bir element için hesaplanan ZF değerlerinin 10'dan daha küçük olması durumunda bu elementin aeresoldeki derişiminin antropojenik kaynakların etkisiyle zenginleşmemiş, doğrudan yer tozundan gelmiş olduğu kabul edilirken, daha büyük sayısal değerler antropojenik katkının boyutunu göstermektedir (Tecer vd., 2012, s. 158). Şekil 4.21'den de açıkça görülebileceği üzere, ölçüm yapılan noktada Cu, Ga, U, Pb, As, Sn, Hg, Cd, Sb, Se, Sn ve Te elementleri antropojenik olarak zenginleşmektedir.



Şekil 4.21. Ölçülen elementler için hesaplanan zenginleşme faktörleri

Yer tozu kaynaklı olan Sr, Fe, La, Ce, Mg, Ca, Sm ve Na gibi elementler için hesaplanan ZF değerleri beklenildiği gibi sayısal olarak 10'un altında düşük değerlerdir. Bu elementlerin atmosferik aeresoldeki en önemli kaynağının toprak parçacıkları olduğu bilinmekte, ayrıca Çizelge 4.11'de bu elementlerin birbirleri ile istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0,05$) ve yüksek bir korelasyona sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.11. PM_{2.5} modü elementler arası korelasyon matrisi

	PM _{2.5}	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Hg	Pb	U	SO ₄ ²⁻
PM _{2.5}	0.07	0.01	0.02	0.06	0.08	0.08	0.07	0.02	0.22	0.17	0.13	0.09	0.02	0.01	-0.09	0.15	-0.09	0.10	0.47	0.27	0.00	0.17	0.27	0.22	0.47	0.60
Na		0.12	-0.20	0.33	0.16	0.32	0.66	0.64	0.25	0.36	0.22	0.10	-0.28	0.24	0.24	0.10	0.46	0.44	-0.22	0.30	0.34	-0.20	-0.06	-0.11	0.26	0.19
Mg			0.80	0.71	0.90	0.52	0.44	0.53	0.76	0.75	0.55	0.13	0.36	0.26	0.26	0.49	0.41	0.04	0.17	0.17	0.21	0.45	0.16	0.17	0.02	0.17
Al				0.67	0.78	0.55	0.15	0.35	0.67	0.56	0.40	0.14	0.63	0.11	0.45	0.35	-0.16	0.38	0.05	-0.16	0.73	0.23	0.32	0.32	0.10	0.23
K					0.73	0.65	0.49	0.62	0.69	0.63	0.50	0.13	0.33	0.36	0.62	0.67	0.67	0.16	0.30	0.37	0.01	0.47	0.21	0.29	0.17	0.25
Ca						0.59	0.45	0.60	0.85	0.79	0.56	0.12	0.36	0.21	0.60	0.47	0.47	0.11	0.25	0.36	0.21	0.50	0.26	0.24	0.10	0.22
Sc							0.44	0.63	0.53	0.51	0.38	0.30	0.27	0.11	0.45	0.59	0.19	0.37	0.39	-0.01	0.41	0.42	0.12	0.33	0.33	
V								0.60	0.60	0.73	0.43	0.03	-0.09	0.23	0.31	0.58	0.34	-0.20	0.31	0.43	0.07	0.04	0.03	0.11	0.06	
Cr									0.60	0.63	0.44	0.19	0.14	0.32	0.38	0.51	0.41	0.19	0.38	0.28	0.28	0.11	0.10	0.37	0.45	
Mn										0.90	0.51	0.07	0.27	0.29	0.63	0.43	0.43	0.10	0.22	0.43	0.37	0.47	0.13	0.29	0.22	0.29
Fe											0.54	0.07	0.18	0.18	0.18	0.46	0.43	0.15	0.09	0.37	0.41	0.36	0.05	0.14	0.22	0.28
Co												0.15	0.22	0.14	0.35	0.46	0.46	0.14	0.13	0.27	0.08	0.30	0.22	0.12	0.04	0.19
Ni													0.11	-0.03	0.02	0.20	0.13	0.00	0.01	0.00	0.08	0.08	0.03	-0.03	0.02	0.08
Cu														0.00	0.19	0.18	-0.15	0.34	-0.04	-0.04	-0.22	0.61	0.20	0.20	0.05	0.24
Zn															0.34	0.30	0.25	-0.02	0.24	0.26	0.00	-0.08	0.12	0.02	-0.06	
As																0.53	0.16	0.36	0.67	0.14	0.34	0.35	0.42	0.16	0.19	
Se																	0.30	-0.03	0.30	0.01	0.24	0.36	0.11	0.08	0.02	
Cd																		-0.07	0.30	0.20	-0.13	0.11	-0.02	0.08	0.19	
Sn																			0.51	-0.22	0.47	0.35	0.33	0.45	0.55	
Sb																				0.29	0.12	0.26	0.21	0.33	0.30	
Ba																					-0.21	-0.14	-0.11	-0.03	0.00	
La																						0.20	0.34	0.24	0.28	
Hg																						0.10	0.18	0.19		
Pb																									0.15	0.18
U																										0.64

Zenginleşme faktörleri incelendiğinde ilginç olarak Co, Cr, K, Ni, V ve Mn gibi özellikle ince modda aerosoldeki kaynağının büyük oranda antropojenik faaliyetler olduğu düşünülen elementlerin ZF değerlerinin düşük, Th, Lu, Cu ve U gibi toprak kaynaklı elementlerin ise beklenenden yüksek seviyelerde olabildikleri görülmektedir. Bu gibi durumlarda bu elementlere ait ZF değerleri ile Al referans elementinin derişimlerinin birbiri ile olan korelasyonlarının incelenmesi, elementlerin aerosol derişimindeki antropojenik ve toprak katkılarının açıklanmasında yardımcı olabilmektedir. Şayet herhangi bir X elementinin aerosoldeki derişimi büyük oranda toprak parçacıkları tarafından baskılanmışsa ediliyorsa; bu elementin EF değerleri ile o günlere ait Al derişimleri arasında bir korelasyon bulunmamaktadır. Böyle bir durumda X elementinin EF değerlerine karşı Al derişimleri kullanılarak çizilecek grafikte yatay bir eğilim görülmesi beklenmektedir. Tersisi durumda, yani X elementinin aerosol derişiminin antropojenik faaliyetlerle zenginleşmesi durumunda EF değerleri artan Al derişimlerine karşı azalan bir eğilim gösterecektir (Tecer vd., 2012, s. 158). Aşağıda Şekil 4.21’de Al derişimlerine karşı günlük Co, Cr, K, Ni, V, Mn, Th, Lu, Cu ve U elementlerinin EF değerlerinin grafikleri gösterilmektedir.

Yukarıda bahsedilen 10 elementin tamamı için Şekil 4.22’de görülen eğilim, elementlerin tamamının aerosol fazı derişimlerinde toprak katkısının büyük olduğu yönündedir.



Şekil 4.22. Al derişimlerine karşı ZF grafikleri

4.3.4. Eser element veri setinin literatür ile karşılaştırılması

Elde edilen veri seti literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar Çizelge 4.12’de verilmiştir. PM 2.5 veri setine bakıldığında Eskişehir’de kış aylarındaki PM 2.5 derişimleri İzmir’den düşük, Erzurum’dan ise yüksektir. İnce fraksiyondaki Al, Ca, ve K gibi elementler de Erzurum’daki derişimlerden yüksek İzmir’de ölçülenlerden ise düşük olduğu görülmüştür. Ölçülen PM2.5 ortalama derişimi, bir Akdeniz ülkesi olan İspanya-Barselona’da ölçülen kütleli derişime yakın, Belçika, Fransa, İsviçre ve Norveç gibi gelişmişlik seviyesi daha yüksek ülkelerden ise yüksektir. Belirlenen derişimlerden toprak kaynaklı olan Fe, Ca, Mg ve Al gibi elementlerin derişimleri AB ülkelerinde ölçülen derişimlerle karşılaştırılabilir seviyelerdedir. Bu elementlerin derişimi ölçüm gerçekleştirilen noktanın fiziksel özellikleriyle ve mevsimle yakın ilişkilidir. Antropojenik kaynaklı elementlerden Pb ise karşılaştırma yapılan çalışmalara göre oldukça düşük seviyelerdedir. Dünya’nın en kalabalık ve kirli şehirlerinden biri olan Pekin’de ölçülen derişimler ise beklenildiği gibi karşılaştırılmayacak kadar yüksek seviyelerdedir.

Ölçülen derişimlerin örnekleme noktasının konumu, meteorolojik parametreler, kaynak çeşitliliği gibi faktörlerle değişkenlik gösterdiği bilinmesine karşın, karşılaştırma Çizelgeleri tentatif bir bilgi vermesi açısından hazırlanmıştır.

Çizelge 4.12. Farklı şehirlerde ölçülen PM 2,5 derişimleri ve elementel bileşimi

Element	Erzurum		Erzurum		İzmir		Barcelona,		Zurich,		Norwich,		Pekin,		Paris,		Antwerp,		Eskişehir
	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	İspanya	İsviçre	Norveç	Çin	Fransa	Belçika	Fransa	Belçika	Fransa	Belçika	Belçika		
PM2,5 (µg/m ³)	20	6	83	52	33,9	20	16,2	175,9	24,1	17,8	24,1	37							
Mg (ng/m ³)	26	31	114	94	-	-	-	190	-	-	-	70							
Al (ng/m ³)	78	90	946	770	-	48	108	740	177	141	177	168							
Si (ng/m ³)	148	183	-	-	-	-	204	2240	363	321	363	-							
S (ng/m ³)	461	170	-	-	-	-	977	8150	1465	1081	1465	-							
K (ng/m ³)	452	74	823	273	229	223	116	2550	182	180	182	78							
Ca (ng/m ³)	97	105	2208	1345	516	54	92	1050	87	79	87	113							
Ti (ng/m ³)	5	7	-	-	-	-	2,6	-	-	-	-	-							
Cr (ng/m ³)	1	1	24	24	-	-	-	-	-	-	-	2							
Mn (ng/m ³)	2	3	17	1	14	3,5	2,6	100	6,9	4,4	6,9	3							
Fe (ng/m ³)	82	119	412	383	258	124	42	2580	127	98	127	111							
Zn (ng/m ³)	59	31	193	168	-	-	15	612	17	-	-	17							
Pb (ng/m ³)	5	4	118	77	120	2,1	13,6	400	28,6	15,7	28,6	7							
Na (ng/m ³)	-	-	1564	517	-	-	-	-	-	-	-	79							
Ba (ng/m ³)	-	-	6	15	-	-	-	-	-	-	-	6							
V (ng/m ³)	-	-	13	12	-	-	4,5	-	-	-	-	1							
Kaynak	Bayraktar, 2006	Bayraktar, 2006	Yatkin ve Bayram, 2007	Yatkin ve Bayram, 2007	Rodriguez vd., 2004	Huegli n vd., 2005	Götschi vd., 2005	He vd., 2001	Götschi vd., 2005	Götschi vd., 2005	Götschi vd., 2005	Bu Çalışma							

4.4. PM2.5 Kaynaklarının Pozitif Matris Faktörizasyonu Modeli ile Belirlenmesi

PMF, partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında kaynakların büyük bir başarıyla tahmin edilmesine olanak sağlayan bir çok değişkenli bir reseptör modelidir (Paatero, 1997, s. 30). Bu model faktör analizi gibi daha genel reseptör modellerine bir alternatif olarak geliştirilmiş ve son zamanlarda da partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır (Kim vd., 2003, s. 295; Hien vd., 2004, s. 190; Mazzei vd., 2008, s. 85). PMF, kütlelenin korunumu yasası gereğince, kaynak ve reseptör arasında bir ilişkinin olacağı prensibiyle kurulmuş bir modeldir (Paatero ve Hopke, 2003, s. 280). PMF modeli ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 1.4'te verilmiştir.

PMF analizi için örneklerin büyük çoğunluğunda tespit edilen ve belirli kaynaklara işaret ettikleri daha önceden literatürde tartışılmış olan elementlerden Al, Ca, Fe, Mn, K, Na, Pb, Zn, Cr, V, Cd, Co, Sc, Se, As, Sb, Mg, Hg, Ni ve Cu olmak üzere 20 element seçilmiştir. İnorganik iyonlardan örneklerin tamamında tespit edilen NO_3^- ve SO_4^{2-} analize eklenmiştir. Ayrıca organik bileşenlerden OK ve EK; organik asitlerden piruvik, benzoik, malonik, oktanoik, laurik, p-toluik ve 1,2,4 benzen trikarboksilik asitler; levoglukosan; PAH bileşiklerinden phe, ant, flt, pyr, BaA, chr, BbF, BkF, BaP, ind, DahA ve BghiP; ve C20-C30 aralığında kalan n-alkan bileşikleri olmak üzere toplamda 33 bileşik girdi olarak kullanılmıştır. Toplamda 191 örnekleme günü için her bir bileşiğin PM2.5 fazı derişimleri ile oluşturulan matris PMF modeli yardımı ile çözülmüş ve sonuçlar 8 faktör altında toplanmıştır. Modelde ayrıca her bir bileşen için dedeksiyon limitleri (LOD) ve belirsizlik değerleri de modelde girdi olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak PMF 3.0 modeli ile çözülmek üzere 191 satır ve 56 sütunluk bir matris oluşturulmuştur.

Analiz edilen iz elementlerden Hg, K, Sb ve Se elementleri örnekleme gerçekleştirilen bütün günlerde tespit edilememiştir. Bu elementler için dedeksiyon limiti altında kalan sonuçlar metod dedeksiyon limitinin yarısı (MDL/2) değerleriyle tamamlanmıştır. Belirsizlik (u) değerlerinin hesaplanmasında Polissar vd., (2001) tarafından oluşturulan yaklaşımla, hata katsayısı: %5 ölçülen derişim+dedeksiyon limiti ile oluşturulmuştur. Ölçüm sonucu eksik olan bileşenlerin belirsizlik değeri, o bileşene ait geometrik ortalama değerinin 4 katı ile oluşturulmuştur (Pekey ve Doğan, 2013, s. 237; Choi vd., 2015, s. 485). Modellemede oluşacak %belirsizlik değerleri literatürdeki benzer çalışmalardan yola çıkılarak %10 olarak seçilmiştir (Tan vd., 2014, s. 95).

Veri setini oluşturan bileşenler PMF modelinde değerlendirilmeden önce Statgraphics XV (Centurion Scientific) programı ile faktör analizine tabi tutulmuş ve veri seti Eigen değeri 1'in üzerinde olan 8 ana faktör altında toplanmıştır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Faktör analizi sonuçları (Özdeğer =1)

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8
OK	0.677	0.268	-0.028	-0.156	0.106	0.204	-0.175	0.043
EK	0.880	0.186	0.005	-0.039	0.003	0.183	0.037	0.067
Piruvik	-0.782	-0.145	0.221	-0.284	0.070	0.131	0.093	-0.066
Benzoik	-0.802	-0.239	0.127	-0.245	-0.182	0.118	0.093	-0.024
Malonik	-0.028	0.044	0.834	-0.060	0.139	0.304	0.045	-0.013
Oktanoik	-0.146	-0.012	0.897	-0.008	0.105	0.026	-0.050	0.071
Laurik	-0.076	-0.038	0.878	-0.034	0.090	-0.036	-0.052	0.078
p_Toluik	-0.866	-0.198	0.151	-0.127	-0.082	-0.057	0.144	-0.062
Levoglukosan	0.820	0.248	0.157	0.146	0.205	0.211	0.238	0.020
Benzen trikarb.	-0.878	-0.281	0.021	-0.096	-0.089	-0.069	0.073	-0.073
Asit								
Phe	0.212	0.712	0.229	-0.282	-0.010	0.198	-0.146	-0.007
Ant	0.103	0.158	0.136	0.009	0.183	0.514	-0.023	-0.117
Flt	0.738	0.300	0.154	-0.064	0.060	0.299	0.090	0.044
Pyr	0.191	0.900	0.167	-0.001	0.071	0.145	-0.066	-0.027
BaA	0.189	0.932	-0.044	0.061	0.048	-0.027	-0.067	-0.004
Chr	0.237	0.901	-0.030	0.136	0.104	-0.019	-0.002	-0.074
BbF	0.634	0.622	-0.097	0.028	0.171	0.104	0.152	0.041
BkF	0.562	0.658	-0.114	-0.009	0.214	0.060	0.090	0.016
BaP	0.549	0.612	-0.148	0.087	0.181	0.106	0.176	-0.018
Ind	0.470	0.704	-0.020	0.135	0.161	0.141	0.120	0.151
DahA	0.648	0.626	0.007	0.103	-0.012	0.051	0.136	0.058
BghiP	0.433	0.733	0.068	0.273	-0.001	0.185	-0.037	0.001
C20	0.738	0.099	0.115	0.283	0.116	0.128	0.316	0.040
C21	0.857	0.207	0.037	0.111	0.180	0.091	0.257	0.067
C22	0.802	0.270	-0.054	0.221	0.232	0.092	0.223	0.099
C23	0.772	0.196	0.019	0.141	0.264	0.063	0.232	0.091
C24	0.735	0.118	0.170	0.039	0.150	0.114	0.418	0.002
C25	0.852	0.176	0.010	0.045	0.267	0.075	0.046	0.028
C26	0.168	-0.086	-0.062	0.125	0.036	-0.031	0.822	0.043
C27	0.280	0.260	0.446	0.114	0.515	0.158	0.026	0.026
C28	0.235	0.246	0.480	0.069	0.546	0.166	0.310	-0.067
C29	0.407	0.202	0.089	0.208	0.660	-0.084	-0.185	0.054
C30	0.070	0.040	0.238	-0.071	0.797	0.168	0.094	-0.027
Al	-0.330	-0.229	-0.341	0.023	-0.343	-0.559	-0.014	-0.137
Ca	-0.804	-0.161	-0.087	-0.037	-0.099	-0.099	0.049	-0.155
Fe	-0.549	-0.283	-0.081	0.143	-0.032	-0.422	0.127	-0.356
Mn	0.599	0.241	-0.110	0.338	0.131	0.078	0.280	-0.010
K	0.853	0.210	-0.105	0.274	0.102	-0.058	-0.045	0.030
Na	0.609	0.113	0.024	0.173	-0.166	0.353	0.277	-0.022
Pb	0.804	0.183	0.015	0.237	0.119	0.164	0.233	0.045
Zn	0.616	0.025	0.074	0.136	0.207	0.251	-0.059	-0.407
Cr	0.338	0.013	-0.045	0.833	0.095	-0.029	0.065	-0.025
V	0.784	0.240	0.038	0.240	0.113	0.235	0.088	0.004
Cd	0.693	0.161	0.101	0.273	0.072	0.336	0.042	0.123
Co	0.163	-0.049	0.149	-0.039	-0.013	-0.078	0.071	0.684
Sc	-0.686	-0.325	-0.110	0.176	-0.226	0.153	0.109	0.057
Se	0.859	0.259	0.028	0.132	-0.075	0.199	0.055	0.040
As	0.831	0.260	-0.051	0.185	0.135	0.113	0.059	0.059
Sb	0.160	0.072	0.111	0.566	-0.159	0.473	0.111	-0.253
Mg	0.728	0.049	-0.025	0.159	-0.124	-0.159	0.063	-0.240
Hg	0.432	0.124	-0.141	0.226	0.366	0.127	-0.350	0.460
Ni	0.372	0.090	-0.092	0.790	0.009	-0.102	-0.001	0.033
NO ₃ ⁻	0.808	0.304	-0.073	0.278	0.119	-0.072	0.065	0.125
SO ₄ ²⁻	0.872	0.268	-0.046	0.154	0.105	-0.006	-0.089	0.019

Girdi dosyalarının hazırlanmasının ardından, PMF modelinden tatmin edici sonuçların elde edilmesi için bazı düzenlemeler yapılmıştır. Model ilk olarak faktör analizinden elde edilen 8 faktörlü çözüm için çalıştırılıp sonuçlar incelenmiştir. Öncelikle girdi dosyasını oluşturan bileşenlerin sinyal/gürültü (S/N) değerleri incelenmiştir. S/N değerleri, bileşenlerin modeldeki çözüme katkılarını ortaya koymaya yarayan önemli bir parametredir. Elde edilen S/N değerleri, modelde girdi olarak kullanılan verilerin modele kuvvetli, zayıf etkili ve kötü etkili bileşenler olarak tanımlanmasında kullanılmaktadır. Genel bir yaklaşımla S/N değeri 0,2'den düşük olan bileşikler modele *kötü* (bad), 0,2 - 2

arasındakiler *zayıf* (*weak*) ve 2'den büyük olanlar *kuvvetli* (*strong*) parametreler olarak işaretlenerek, analizin bu yeni tanımlamalara göre tekrar gerçekleştirilmesi için model tekrar çalıştırılmaktadır. S/N değeri 0,2'nin altında olan Cu elementi bu sebeple *kötü* olarak seçilerek analizden çıkartılmıştır. Demir ve Hg elementleri ise sırasıyla 0,41 ve 0,47 olan S/N değerleri sebebiyle *zayıf* bileşenler olarak seçilmiştir.

Faktör sayısı değişikliklerinden kaynaklanan eğri uygunluğu parametresi ise Q değerlerinin incelenmesi ile belirlenmektedir. Oluşturulan veri dosyası için beklenen Q değerinin hesaplanmasında eşitlik 4.7 kullanılmıştır (EPA, 2008).

$$Q_{\text{teorik}} = n m - p(n+m) \quad (4.7)$$

Burada n : bileşen sayısı, m : örnek sayısı ve p : faktör sayısını ifade etmektedir. Hesaplanan Q_{teorik} değerinin modelde oluşturulan Q_{robust} değerine yakın olması, ayrıca Q_{true} ve Q_{robust} değerleri arasındaki oranın 1,5 değerinden az olması beklenmektedir (EPA, 2008). Q_{teorik} değeri eşitlik 4.7 kullanılarak 191 günlük ölçüm, 56 bileşen ve 8 faktör için **8720** olarak hesaplanmıştır.

PMF modeli yukarıda belirtilen düzenlemeler yapıldıktan sonra 5, 6, 7 ve 8 faktör için %10 ekstra modelleme belirsizliği önkoşulu tanımlanarak 100 iterasyon ile ayrı ayrı çalıştırılmıştır. Farklı faktör sayılarına göre elde edilen model sonuçları birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Uygun faktör tercihinin belirlenmesi için ise modelde hesaplanan Q_{robust} değeri Q_{teorik} değeri ile karşılaştırılmış, ayrıca belirlenen faktörler altında gruplanan bileşenlerin dağılımının açıklanabilirliği incelenmiştir. Hedef fonksiyonu olarak ta isimlendirilen Q fonksiyonu bölüm 1.4 eşitlik PMF.2'de açıklanmıştır. Modelde farklı faktör sayıları ve %10 ekstra modelleme belirsizliği ön koşulu için gerçekleştirilen analizlere ait Q_{teorik} , Q_{robust} ve Q_{true} değerleri Çizelge 4.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı sayıdaki faktörlü çözümlerde elde edilen Q değerleri (%10 ekstra modelleme belirsizliği)

Faktör Sayısı	Q_{teorik}	Q_{robust}	Q_{true}	$Q_{\text{robust}}/Q_{\text{teorik}}$	$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$
5	9614	14599	15381	1,52	1,05
6	9364	13963	14390	1,49	1,03
7	9114	12552	12823	1,37	1,02
8	8720	10130	10294	1,14	1,01

Modelleme belirsizliğini azaltmak adına ekstra modelleme belirsizliği %5 seçilerek model 8, 9, 10 ve 11 faktör için tekrar çalıştırılmış ve Q_{robust} değerinin değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15'te görülmektedir.

Çizelge 4.15. Farklı sayıdaki faktörlü çözümlerde elde edilen Q değerleri (%5 ekstra modelleme belirsizliği)

Faktör Sayısı	Q_{teorik}	Q_{robust}	Q_{true}	$Q_{\text{robust}}/Q_{\text{teorik}}$	$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$
8	8720	26534	31040	2,99	1,17
9	8614	24343	28007	2,82	1,15
10	8364	22278	25229	2,66	1,13
11	8114	20463	22667	2,52	1,10

Çizelge 4.14 ve 4.15'te görülebileceği gibi, PMF modelinin doğruluğunu gösteren Q_{robust} değerleri faktör sayısı her ne kadar adım adım arttırılsa da, model çalıştırılmadan önce tanımlanan ekstra modelleme belirsizliğinden daha fazla etkilenmiştir. Bu sebeple ekstra modelleme belirsizliği model programın açılışında doğrudan tanımlanan %5 değeri yerine %10 seçilmiş ve model 8 faktör için çalıştırılmıştır.

Modelleme sonuçlarının uygunluğunun sınanmasında başvuru en temel göstergesi Q değerlerinin kontrolü olsa da, ileri aşamalarda modeli tekrar tekrar çalıştırarak sonuçları en uygun seviyeye çekmek için yapılabilecekler bundan ibaret değildir. Model yukarıda belirtilen koşullar için veri dosyaları hazırlanarak çalıştırdıktan sonra, model sonuçları kontrol edilmiş, model performansının bir diğer göstergesi olan bileşenlerin korelasyon katsayıları (r^2) incelenmiştir. Her bir bileşen için elde edilen r^2 değerleri kontrol edilerek değeri 0,80'den küçük olan bileşikler modelde **zayıf** korelasyon gösteren bileşenler olarak seçilmişlerdir. Bu bileşenler sırasıyla OK, laurik asit, C29, Fe, Cr, Co, Sb, Mg, Hg ve Ni'dir. Her bir bileşenin günlük tahmin edilen ve ölçülen derişimleri PMF 3.0 modelinin kullanıcı arayüzünde yer alan model sonuçlarının görüldüğü *derişim zaman serileri (concentration time series)* ve *kalıntı analizi (residual analysis)* menüleri ile incelenmiş ve örnekleme günlerinden 21/10/2013; 15/11/2013; 06/12/2013; 09/12/2013; 21/04/2014; 11/05/2014; 11/06/2014 ve 04/09/2014 tarihleri de veri setindeki beklenmedik eğilimleri sebebiyle analiz dosyasından çıkartılmışlardır.

Yukarıda belirtilen son düzenlemeler yapıldıktan sonra model %10 ekstra modelleme belirsizliği, 8 faktör için 100 iterasyon ve 25 Seed koşullarında çalıştırılmıştır.

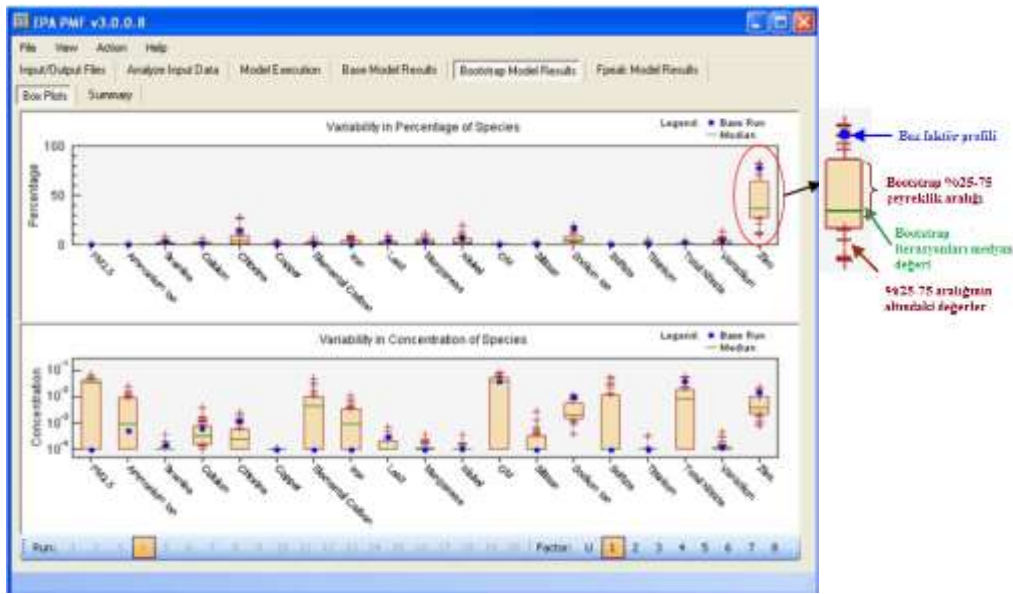
Sonuç olarak elde edilen Q_{robust} ve Q_{true} değerleri sırasıyla 10112 ve 10287 bulunmuştur. Model ile veri setinin açıklanan varyansı %81,4 olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan veri seti PMF modelinde değerlendirildikten sonra, programdan faktör profilleri ve faktör katkıları (*G-Score*) değerleri elde edilmiştir. Faktör profilleri, her bir bileşenin faktörler arasındaki dağılımını göstermektedir. Ölçülen kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesinde başvurulan yöntem; kirleticinin her bir faktör altında paylaştırılan derişimi ve o faktörler tarafından açıklanan varyanslarının değerlendirilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. *G-Score* değerleri ise örneğin faktöre katkısını ifade etmektedir.

Model çalıştırılıp, hataların minimum seviyeye indirildiği düşünülen çözümler elde edilmesini takiben; çözümün belirsizliğini ve stabilitesini belirlemek için *bootstrap* işlemi gerçekleştirilmiştir. PMF modeli bootstrap işlemini, örnek veri setinden rastgele seçilen sütunlardan oluşturduğu (blok boyutu kullanıcı tarafından tanımlanan) ve orijinal veri setiyle aynı boyuttaki veri matrisini çözerek gerçekleştirmektedir. Modelde bu yeni veri seti tekrar çözümlenerek, her bir faktörün katkıları karşılaştırılarak bootstrap faktörleri ile baz faktörler (*base run factor*) eşleştirilmektedir. Bootstrap faktörün baz faktöre eşleştirilmesi, kullanıcı tarafından tanımlanan bir minimum korelasyon katsayısının üzerinde korelasyon gösteren bootstrap faktörleri ile baz faktörlerin eşleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bir bootstrap faktörünün kullanıcı tarafından tanımlanan minimum korelasyon katsayısının üzerinde bir korelasyonla baz faktörlerden herhangi biriyle eşleşmediği durumlarda bu bootstrap faktör *eşlenmemiş* (*unmapped*) bir faktör olarak isimlendirilmektedir. Aynı iterasyon içerisinde birden fazla bootstrap faktörünün aynı baz faktörle yüksek korelasyon gösterdiği durumlarda ise her iki bootstrap faktörü de aynı baz faktörle eşleştirilmektedir. Bu işlem yine kullanıcı tarafından tanımlanan iterasyon sayısı kadar sürdürülmekte (100 iterasyon) ve sonuçlar model tarafından özetlenmektedir. Kullanıcı tarafından analiz sonunda stabilitenin araştırılması için Q değerleri ve faktör tanımlamalarının, ayrıca çeyrek değerler arasındaki değişimlerin incelenmesi gerekmektedir (EPA, 2008).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analize ait PMF modelinin tutarlılığını test etmek için model bootstrap işlemine tabi tutulmuştur. Baz sonuçlardan optimumu olarak belirlenen 61 numaralı iterasyon sonucu oluşturulan profiller, aynı iterasyonun bootstrap modunda seçilmesi ile blok boyutu 24 (program tarafından önerilen boyut) ve 0.6 minimum korelasyon katsayısı koşullarında 100 iterasyon için çalıştırılmıştır. Elde

edilen sonuçlar incelenmiş ve bottstrap faktörler ile baz faktörler arasında eşleşme oranının %68 ile %100 arasında değişerek ortalama %89 olduğu görülmüştür. Bu bulgular sonucunda faktör sayısının ve analiz tutarlılığının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bootstrap sonuçlarını gösteren grafikler Şekil EK 1’de 8 faktör için verilmiştir. Bu grafiklerden de baz faktör sonucu ile bootstrap medyan değerlerinin her faktör için hemen hemen bütün bileşenlerde yakın ve %25-%75 (interquartile) aralığında oldukları görülmektedir. Bottstrap grafiklerinin neyi ifade ettiklerini gösteren şekil açıklaması aşağıda Şekil 4.23’te görülmektedir.



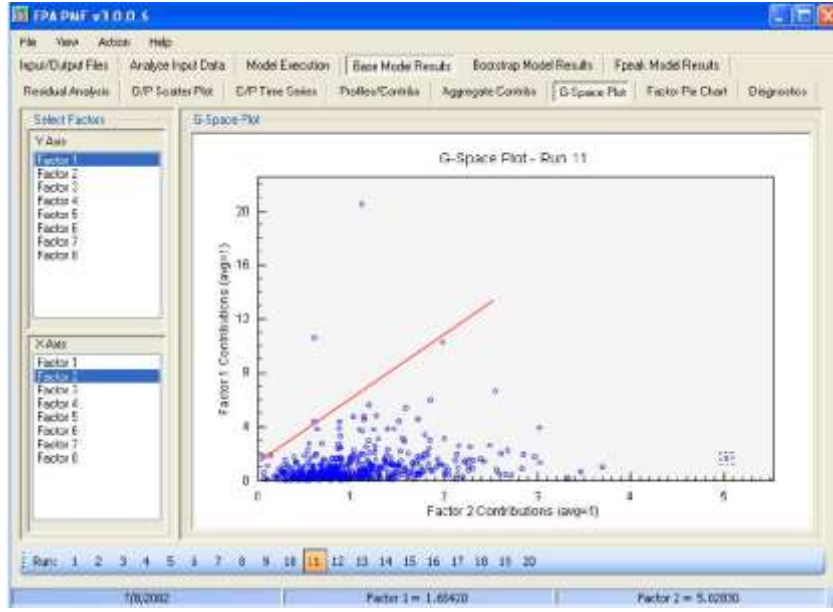
Şekil 4. 23. Bootstrap sonuçlarının yorumlanması (temsili bir analiz için) (EPA, 2008)

G ve F simgeleriyle ifade edilebilen faktör matris çiftleri, Q değeri aynı olan G* ve F* gibi farklı faktör çiftlerine dönüştürülebilir (rotated). Bu dönüşüm işlemi eşitlik 4.8’de gösterilmektedir:

$$G^*=G.T \text{ ve } F^*= T^{-1}F \quad (4.8)$$

Burada T matrisi $p \times p$ boyutlu tekil olmayan bir matristir. PMF modelinde bu döndürme (*rotation*) aslen doğrusal bir dönüşüm (*linear transformation*) olarak tanımlanabilir. Modeldeki negatif olmama sınırlamasından dolayı, spesifik bir T matrisi için dönüşüm ancak ve ancak yeni matristeki bütün bileşenlerin sıfırdan büyük olduğu

durumlarda mümkün olabilmektedir. Şayet bir dönüşüm elde edilemiyorsa, çözümün yegane olduğu varsayılmaktadır (EPA, 2008). Bu amaçla baz çözümden her bir faktör için elde edilen G-space grafikleri incelenmektedir. Tatmin edici sonuçlara ulaşıldığı durumda, G-space grafiklerindeki noktalar eksenlerden uzaklaşmaktadır. Şekil 4.24'te uygun olmayan bir çözüme ait, eksen yakınında kümelenmiş bir G-space grafiği örneği görülmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen 8 faktöre ait G-space grafikleri incelenerek, çözümün uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.24. Uygun olmayan bir çözüme ait G-space grafiği

Model 8 faktör için çalıştırıldıktan sonra, analiz sonuçlarının ileri düzey doğrulanması amacıyla F-Peak sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla 5 farklı F-Peak değeri için program tekrar çalıştırılmıştır. 0,1'den 0,5'e kadar değişen F-Peak kuvveti değerleri için sınanan modelde Q değerindeki değişimin (dQ_{robust}) minimum olduğu değer belirlenmiştir. Minimum dQ değerine 0,1 F-Peak kuvveti noktasında ulaşılmıştır. Ayrıca baz faktör profilleri ile F-peak faktör profilleri birbiriyle karşılaştırılmış, profillerin değişmediği görülmüştür. F-peak analizi sonucunda elde edilen Q_{robust} değeri ile (10182) baz model sonucunda hesaplanan Q_{robust} değeri (10130) arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Analiz sonucunda tanımlanan faktörler ve her bir faktörün aerosole yüzde katkıları aşağıda açıklanmıştır. Buna göre örnekleme noktasında toplanan PM2.5 emisyonlarının büyük bir yüzdesinin biyokütle yakılması, kömür yakılması, benzinli ve dizel

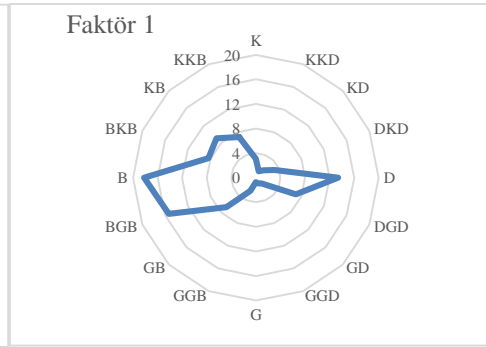
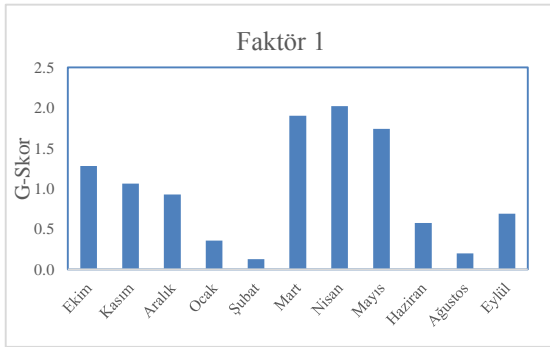
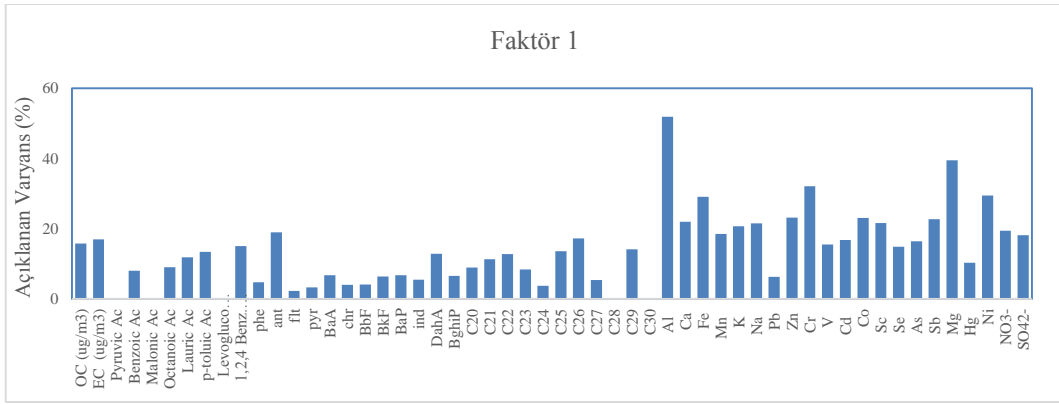
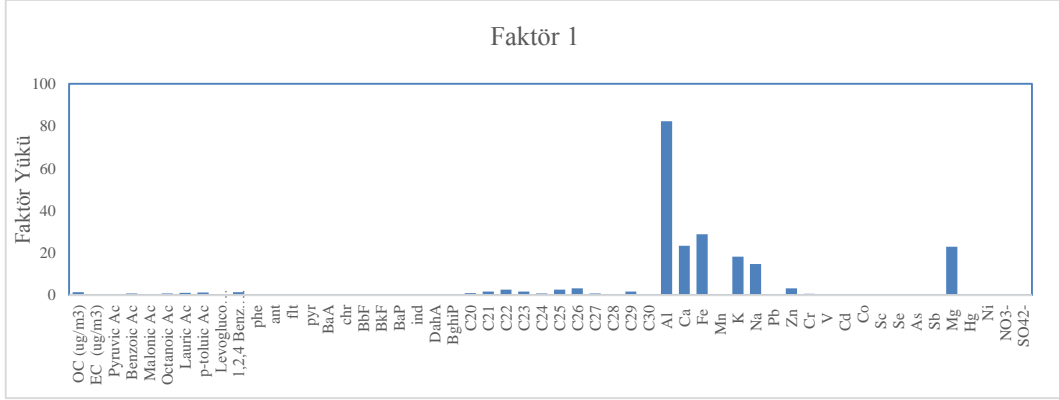
otomobillerden salınan trafik emisyonlarından kaynaklanmakta olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarında dikkat çeken bir ayrıntı ise, örnekleme noktasının kırsal bölgeye yakın olması sebebiyle bitkisel emisyonların da organik aerosol içerisinde hissedilir bir şekilde bulunduğu görülmüştür.

Farklı faktör sayıları ile yukarıda da belirtildiği gibi gerçekleştirilen çeşitli denemelerin ardından, faktör analizi sonuçları ve çözümlenen PMF faktörlerinin mantıklı dağılımları da dikkate alınarak 8 faktörlü çözüm için aerosol kaynak belirleme çalışması tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve faktörlerin detaylı açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Bileşenlerin her faktör tarafından açıklanan derişim değerleri ve yine bu faktörler tarafından açıklanan yüzde katkıları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir. Ayrıca faktör skorlarının aylık değişimleri grafiksel olarak gösterilmiş, her faktörün rüzgar yönüyle olan ilişkisi rüzgar sektör analizi ile açıklanmıştır.

Çalışma sonucunda elde edilen faktörlerden ilki genel olarak Al, Fe, Mg, Ca gibi toprak kaynaklı elementlerin baskın olduğu, bunun yanında %20'nin altında NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi ikincil inorganik bileşenlerin görüldüğü bir karakter sergilemektedir. Ayrıca bu faktörde OK ve EK derişimlerinin kütlece %20'si ve Ni, Cr ve Zn gibi elementler aynı seviyelerde yer almaktadır.

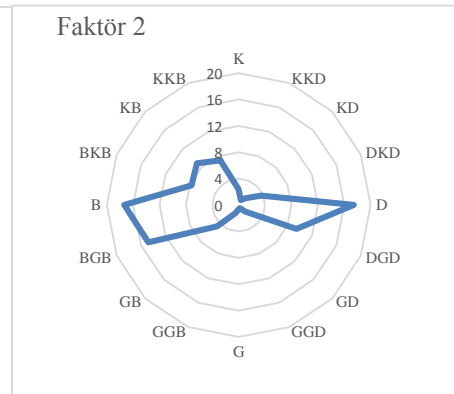
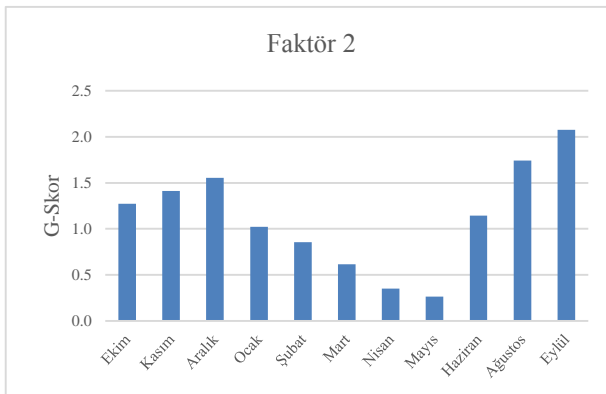
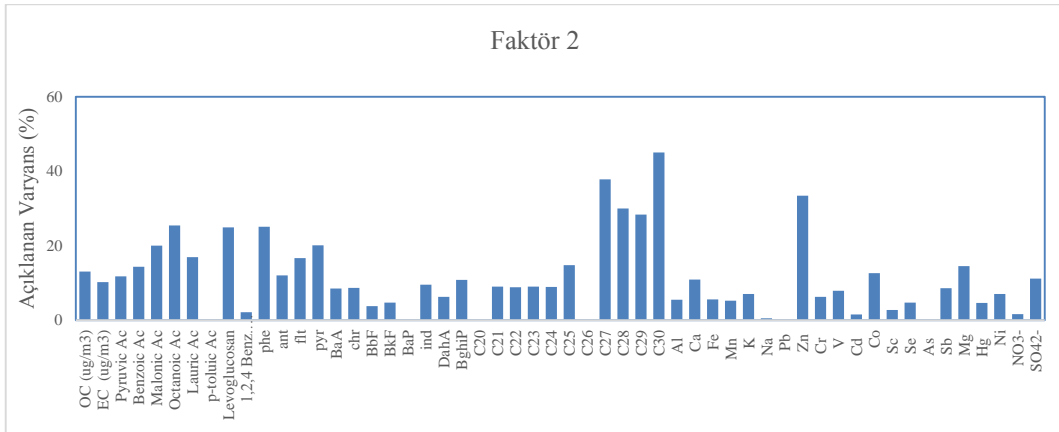
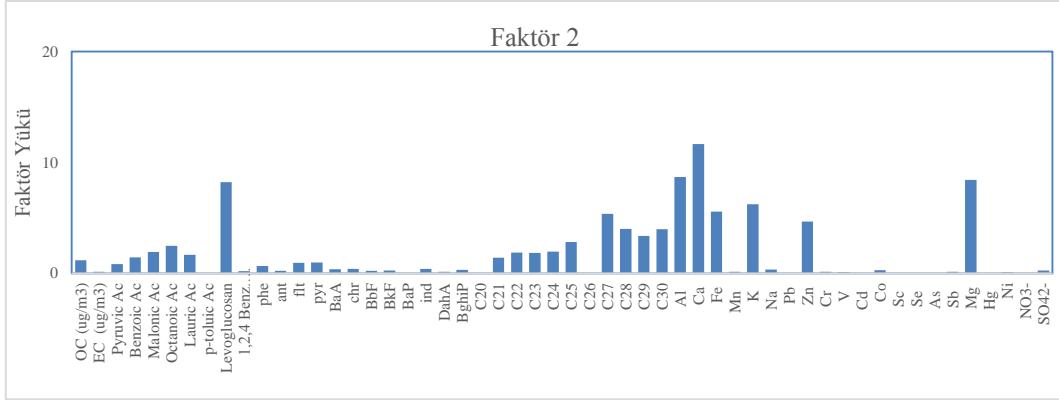
Aluminyum, Fe, Mg ve Ca tipik toprak kaynaklı elementlerdir. Ayrıca literatürde pek çok çalışmada Cr, Ni, Se, Mn ve sülfat bileşiklerinin yersel kaynaklı olabilecekleri söylenmektedir (Moreno vd., 2009, s. 20; Tecer vd., 2012, s. 160; Calvo vd., 2013, s. 15) Bu bulgular ışığında birinci faktörün büyük oranda toprak kaynaklı ince partikülleri temsil ettiği söylenebilir. Faktör skorlarının aylık değişimleri incelendiğinde ise en yüksek değerlerin Mart, Nisan ve Mayıs aylarında gözleendiği, Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında minimum seviyelere indiği, Eylül ayında yükselmeye başladığı, sonrasında ise Ekim, Kasım, Aralık ve Ocak aylarında kademeli olarak azaldığı, Şubat ayında ise yine Ağustos'a benzer şekilde minimuma indiği görülmektedir. Faktörün bu şekilde bir aylık değişim göstermesi, örnekleme noktasının yaklaşık 9000 nüfuslu bir üniversite kampüsünün giriş noktasında yer alması ve eğitim öğretim faaliyetlerinin ve tatillerin olduğu dönemler de göz önüne alındığında doğrudan kampüs içerisindeki trafik yoğunluğuyla ilişkili olduğu sonucunu ortaya çıkartmıştır. Bu sebeple bu faktör; *yer tozu* faktörü olarak isimlendirilmiştir. Faktör tanımlayıcı görselleri olan 4 grafik Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Faktör 1 grafikler

Şekil 4.26'da ise Faktör 2'ye ait grafikler yer almaktadır. Bu faktör genel olarak baskın şekilde organik bileşenlerden C27-C30 aralığındaki n-alkan bileşikleri, 3 ve 4 halkalı PAH bileşikleri (phe, ant, flt ve pyr), %30-40 aralığında malonik ve oktanoik asitler, %20'nin üzerinde levoglukosan, %10'un üzerinde SO_4^{2-} , OK ve EK'nin açıklandığı bir faktördür. İnorganik bileşenlerden ise baskın olarak (%40 seviyelerinde) Zn ve daha düşük varyansta Ca, Co ve Mg görülmektedir. Bu karakter sonucunda antropojenik emisyonları temsil eden bir faktör olduğu açıktır. Faktör skorlarının rüzgar yönüne bağımlılığı incelendiğinde; hem Doğu, hem de Batı yönlü rüzgarlardan eşit şekilde zenginleştiği anlaşılmaktadır. Faktör skorlarının aylık değişimleri incelendiğinde ise ilkbahar mevsimi ayları olan Mart, Nisan ve Mayıs haricindeki zamanlarda nispeten sabit, bu aylarda ise oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Çinko elementi literatürde çok sayıda çalışmada fosil yakıt emisyonlarının izleyicisi olarak tanımlanmaktadır (Rodriguez vd., 2004, s. 100; Mazzei vd., 2012, s. 85). 3 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin, ayrıca C27-C30 n-alkan bileşiklerinin önemli kaynaklarından bir tanesi biyokütle yakılmasıdır (Wang vd., 2002, s. 1302). Yüksek karbon sayısına sahip n-alkan bileşiklerinin en önemli kaynaklarından bir tanesi bitki döküntüleri olduğu bilinmektedir (Simoneit vd., 1991, s. 2120). Bu bileşikler ince mod aerosole doğal yollardan taşınarak katkı yaptığı gibi, çoğu zaman da biyokütlenin yakılması sırasında uçuculaşarak da ince mod PM kütlelerine katılabilir (Wingfors vd., 2011, s. 4362). Örnekleme noktasının çevresinde yer alan köylerde yıl boyu tarımsal faaliyetler sürdürülmekte, tarımsal atık yakılması ise özellikle yaz aylarında oldukça sık gerçekleştirilmektedir. Bu değerlendirmeler sonucunda da bu faktörün temel olarak **lokal biyokütle yakılması** olarak tanımlanması uygun görülmüştür. Ayrıca bu faktörde %15 seviyelerinde çözümlenmiş olan önemli bir biyokütle yakılması indikatörü levoglukosan ve yine her ne kadar UOB oksidasyonu sonucu oluşmalarının yanında çeşitli yanma kaynaklarından birincil olarak da atmosfere salındıkları bilinen malonik ve oktanoik asitler de bu açıklamayı desteklemektedir (Perrone vd., 2012, s. 350; Kawamura ve Bikkina, 2016, s. 150).

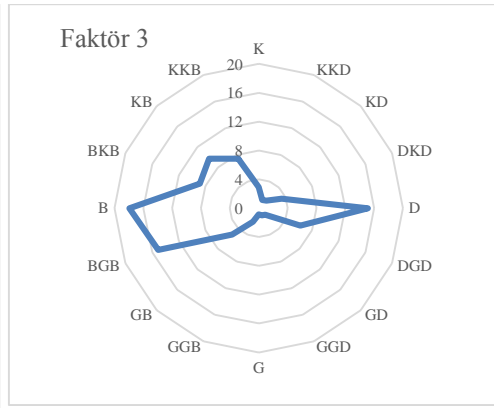
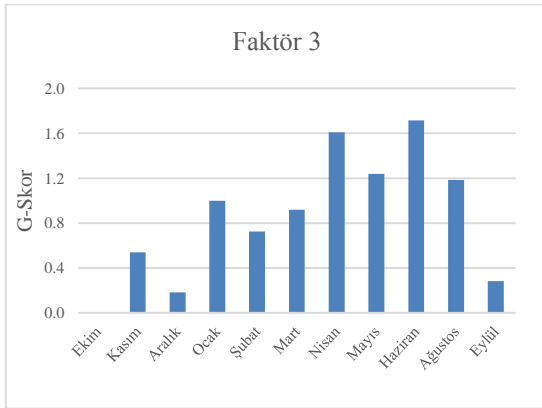
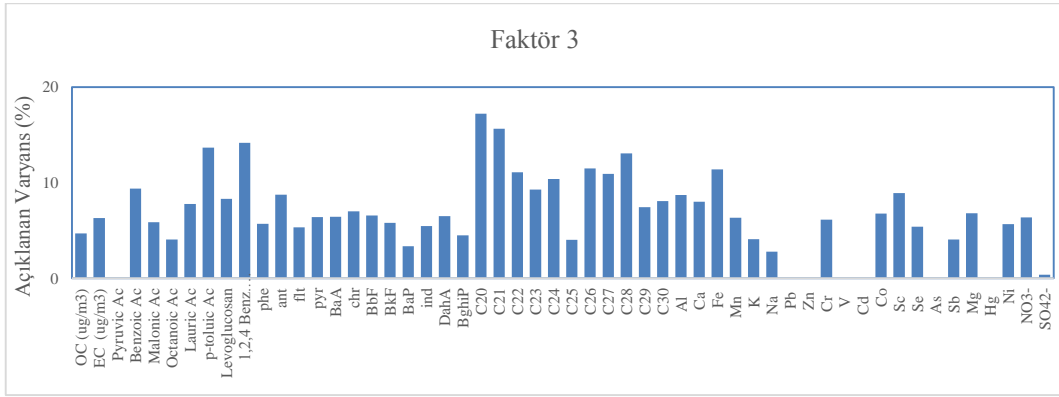
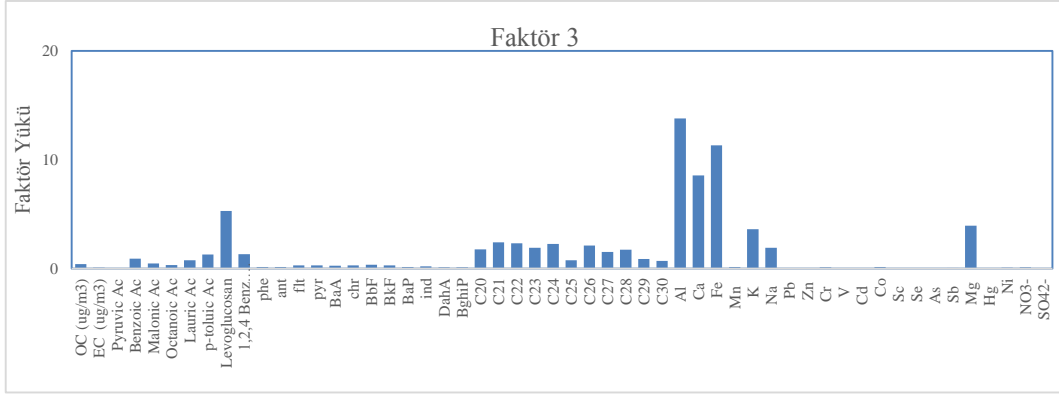


Şekil 4.26. Faktör 2 grafikler

Faktör 3'e ait açıklayıcı grafikler Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Bu faktör baskın olarak C20-C26 arası n-alkan bileşiklerinin (%15-20 aralığında) ve benzoik asit, p-toluik asit ve 1,2,4, benzen trikarboksilik asit gibi karboksilik asitlerin yer aldığı bir karakter göstermektedir.

Elementel olarak ise en baskın bileşenin Fe, Al, Ni, Co ve Ca olduğu ve bu bileşenlerin toplam varyansının %10'un altında açıklandığı bir profile sahiptir. Faktör skorları kış mevsiminden yaz mevsimine doğru artmakta ve genel olarak Batı-Batı Güneybatı kaynaklı rüzgarlar ve Doğu yönlü rüzgarlarla artan bir ilişki göstermektedir.

C20-C27 arası n-alkan bileşikleri fosil yakıt yakılmasını, çoğunlukla da motorlu araç emisyonlarını işaret etmektedir (Choi vd., 2015, s. 485). Yine Cr, Ni, Co, Fe, Mg ve Ca emisyonları literatürde trafik emisyonlarını (egzoz ve egzoz harici emisyonlar) temsil etmektedirler (Yatkın ve Bayram, 2008, s. 115). Bu açıklamalar dahilinde faktörün **asfalt tozu** olarak tanımlanmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.

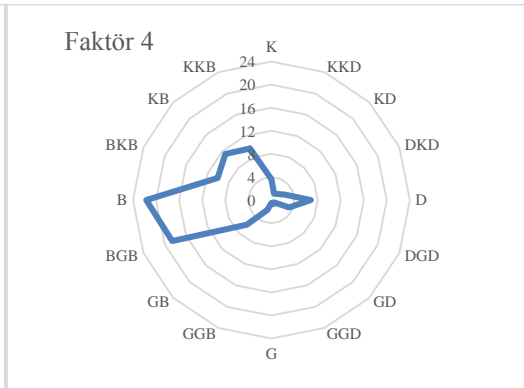
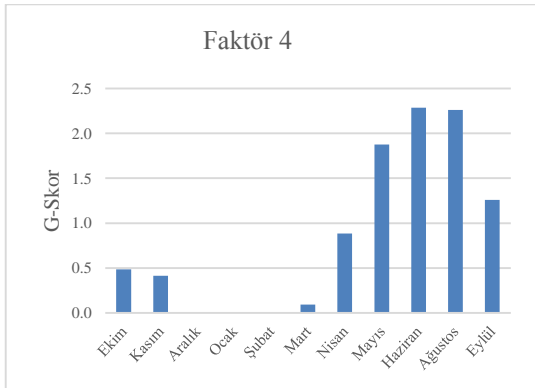
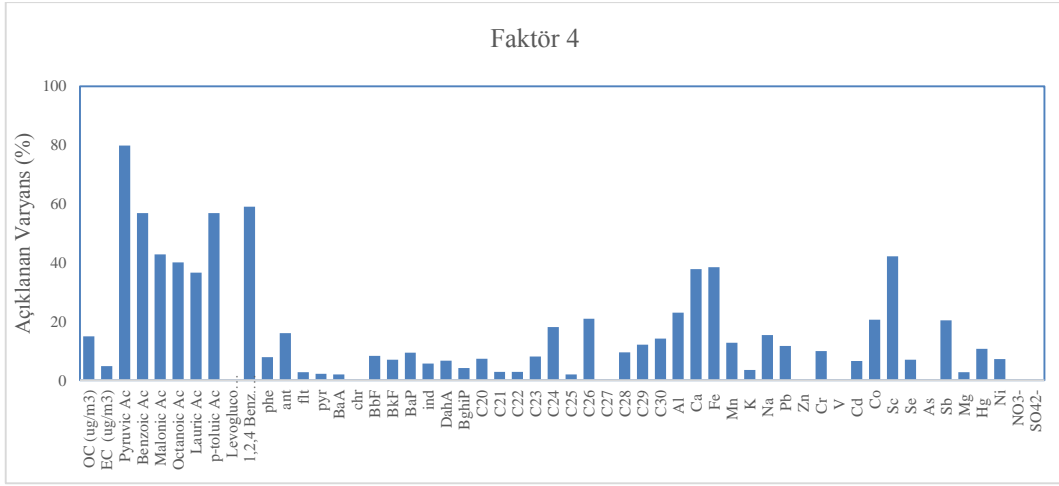
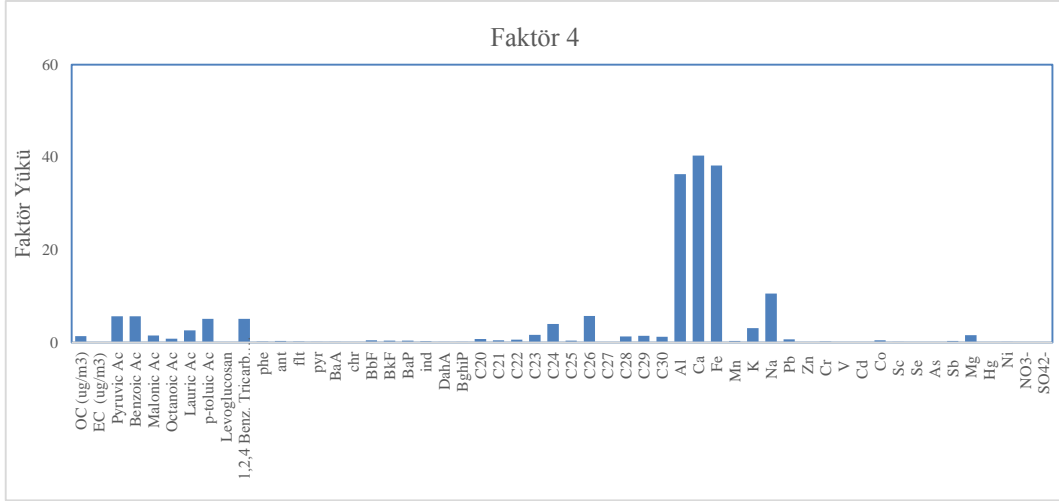


Şekil 4.27. Faktör 3 grafikler

Faktör 4 incelendiğinde biyokütle yakılmasına ait indikatör bileşenlerden K ve levoglukosan bileşenlerinin yer almadığı, fosil yakıt yakılmasına ait markörlerden SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi inorganik ve PAH'lar ve n-alkanlar gibi organik bileşiklerin de yine yok denecek kadar az bir varyansla açıklandığı görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı bu faktör herhangi bir yakma aktivitesiyle ilişkilendirilememektedir. Organik karbon bileşeninin varyansının %15'inin açıklandığı bu faktör genel olarak karboksilik asit bileşiklerinin domine ettiği bir karakter göstermektedir. Faktör skorlarının aylık değişimleri incelendiğinde ise beklenildiği gibi kış aylarında neredeyse yok seviyelerinde olan G-skor değerleri, yaz aylarında maksimum seviyelere ulaşmaktadır (Şekil 4.28).

İlkbahar ve Yaz mevsimlerinde artan güneş radyasyonu şiddeti, atmosfere çeşitli kaynaklardan salınan UOB'lerin foto-oksidasyonunu önemli ölçüde hızlandırmaktadır (Forstner vd., 1997, s. 1350; Claeys vd., 2007, s. 1630; Kleindienst vd., 2012, s. 8120). Bu durum da atmosferik UOB oksidasyonu ara ve son ürünleri olan karboksilik asit bileşiklerinin derişimlerini arttırmakta, dolayısıyla ikincil organik aerosol oluşumunu tetiklemektedir (Vivanco vd., 2011, s. 710). Bu sebeple faktör 4, **ikincil organik aerosol** olarak tanımlanmıştır.

İnorganik bileşenlerden Ca, Al, Fe ve Sc gibi büyük oranda toprak kaynaklı olan elementlerin de yer aldığı faktör, her ne kadar yer tozunu temsil ediyor gibi görünse de, bu benzerliğin temel sebebi, faktör skorlarının yer tozunun atmosferik döngüsüne benzer şekilde seyretmesidir. Yer tozu da kuru mevsimlerde ıslak mevsimdekine oranla atmosferde daha yüksek derişimde görülmektedir. Bu eğilim sebebiyle de yer tozunu temsil eden belli başlı elementlerin SOA indikatörü bileşiklerle benzer bir yıllık seyir izlemesi kaçınılmazdır.



Şekil 4.28. Faktör 4 grafikler

Faktör 5'e ait açıklayıcı grafikler aşağıda Şekil 4.29'da görülmektedir. Bu faktör genel itibarı ile 4, 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin, Pb, V, Cd, Se, As, Hg, Zn, NO₃⁻ ve SO₄²⁻ bileşenlerinin varyansının büyük bir kısmının açıklandığı bir profil sergilemektedir. Bu faktör altında açıklanan OK varyansı %15, EK ise %10 seviyelerindedir.

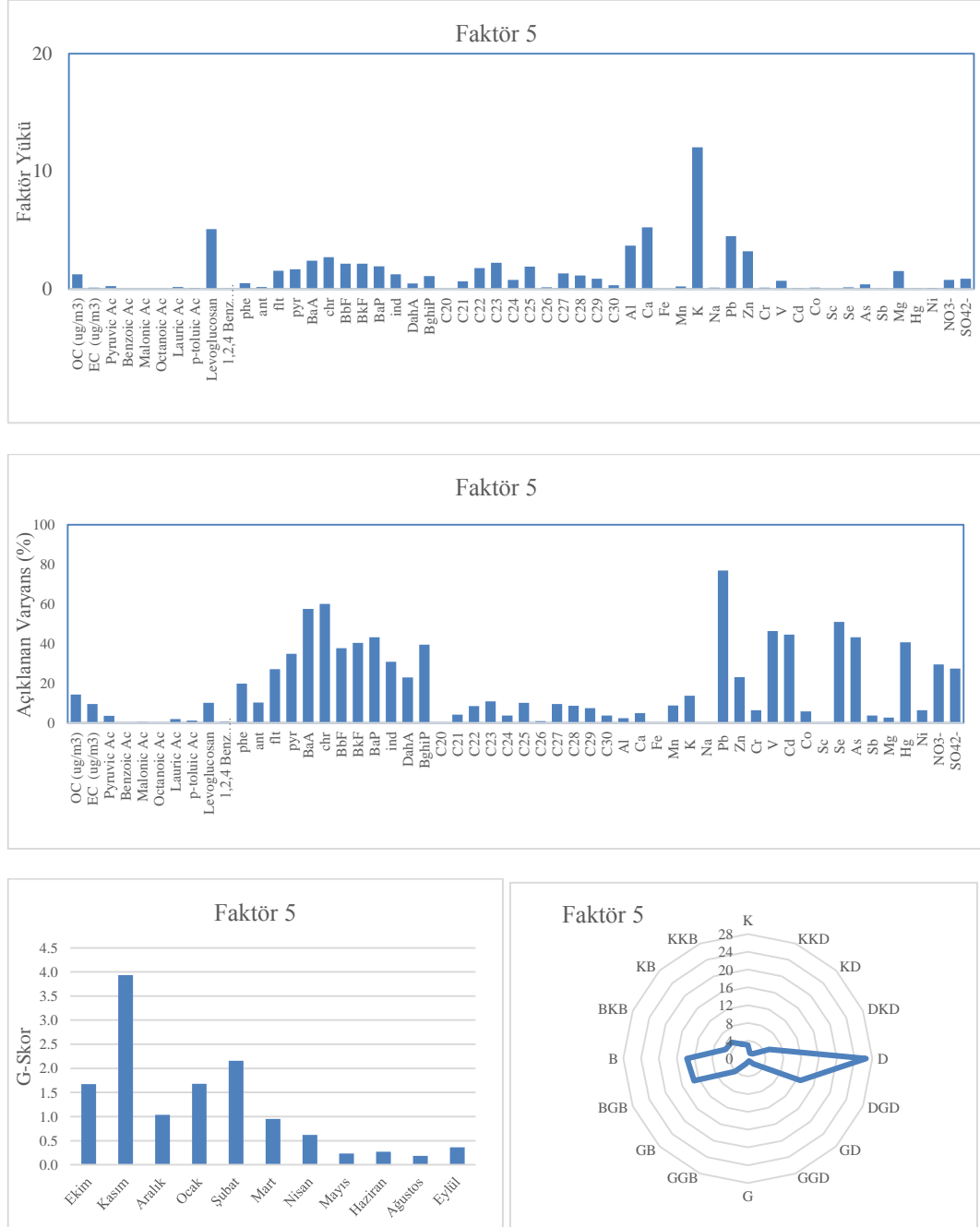
PAH bileşikleri özellikle kentsel atmosferde sayısız yanma kaynağından atmosfere salınabilmektedir. Bu bileşiklerin fosil yakıtların yakıldığı her çeşit yanma ortamından farklı bileşimlerde atmosfere salınmakta oldukları bilinmektedir. Yine PAH bileşiklerinin baskın olarak hangi kaynaktan atmosfere salındıkları, ölçüm yapılan mevsimsel koşullara göre de önemli oranda değişmektedir (Tang vd., 2006, s. 195; Taşdemir ve Esen, 2007, s. 10; Brown ve Brown, 2012, s. 2078). Bu sebeple bu faktörün tanımlanmasında doğrudan PAH bileşiklerine bakılarak bir sonuca ulaşılması oldukça zordur.

Faktör inorganik profili genel olarak antropojenik ve sanayi kaynaklı emisyonlar tarafından domine edilmektedir. Yine NO₃⁻ ve SO₄²⁻ bileşenlerinin varyanslarının yaklaşık %30'lar seviyesinde toplandığı bu faktör yanma kaynakları ile doğrudan ilişkilidir.

Faktör skorlarının aylık değişimleri incelendiğinde; Kasım ayında görülen maksimum değer haricinde diğer zamanlarda yıl boyunca önemli bir seviyede değişmemekte, sadece yaz mevsiminde hesaplanan G-skor değerleri kış mevsimindekilerden biraz daha düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Faktör rüzgar yönü ilişkisi incelendiğinde ise; G-skor değerlerinin Doğu yönlü rüzgarlarla önemli bir seviyede zenginleştiği görülmektedir. Bu değerlendirmeler sonucunda örnekleme noktasında toplanan PM2.5 örneklerinin, noktanın yaklaşık 4 km DKD doğrultusunda yer Mutlalip Organize Sanayi Bölgesi (MOSB) ve 15 km Doğu istikametinde yer alan Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi (EOSB) emisyonlarından önemli seviyede etkilenmekte olduğu kanısına varılmıştır. Bu nedenler faktör 5 ***çeşitli endüstri emisyonları***'nı temsil etmektedir.

Eskişehir sanayi işletmelerinin diğer bazı bölgelere benzer şekilde düzenli ve birbirine benzer üretim kollarından oluşmaması, sanayi emisyonlarını da doğal olarak çeşitlendirmektedir. Örneğin EOSB içinde yer alan döküm ve cam üretim tesisleri Zn ve Se elementlerinin önemli birer kaynağı iken, fuel-oil kullanan pek çok küçük çaplı tesis de V, Ni, Cr gibi elementler için önemli birer emisyon kaynağıdır. Kurşun ve Cd

elementleri ise MOSB içinde yer alan büyük kapasiteli bir atık akümülatör ve trafo geri dönüşüm tesisiyle ilişkilendirilmektedir.



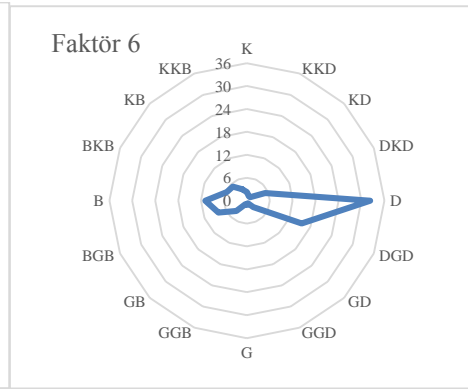
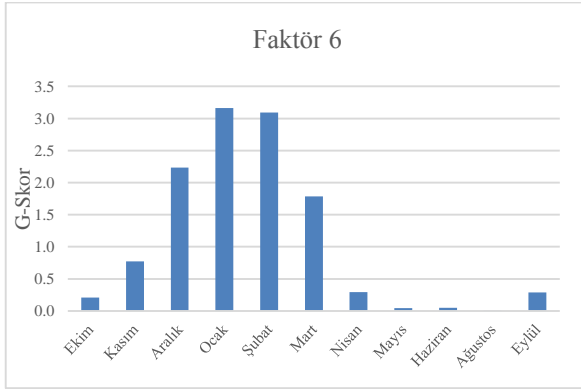
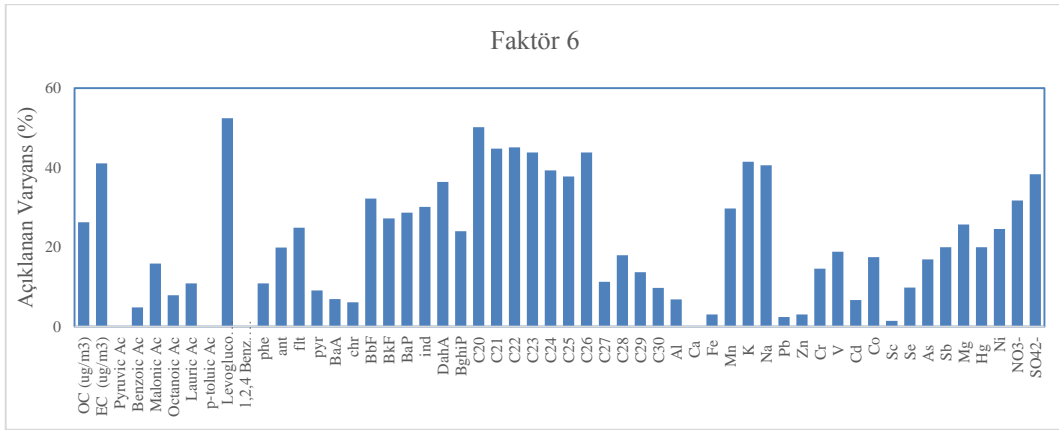
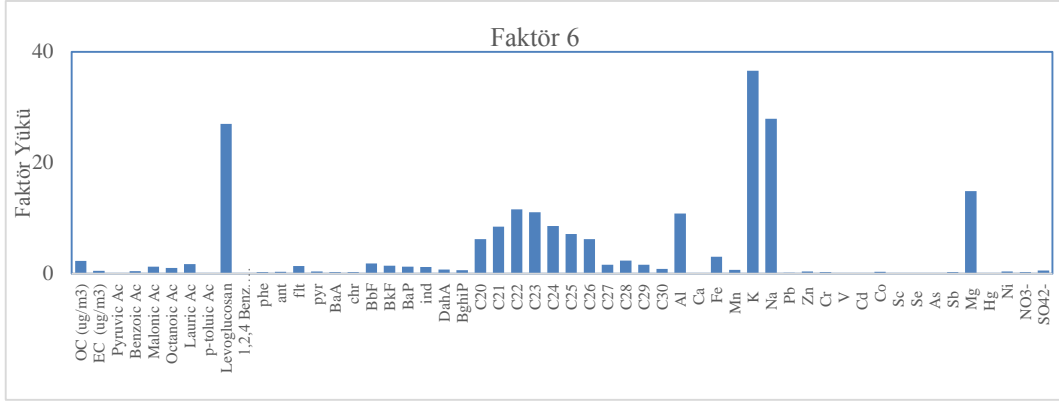
Şekil 4.29. Faktör 5 grafikler

Faktör 6'ya ait açıklayıcı grafikler aşağıda Şekil 4.30'da görülmektedir. Bu faktör net bir biçimde fosil yakıt yakılması indikatörleri olan NO_3^- , SO_4^{2-} , EK, OK, levoglukosan, K, As, Sb, Na, ağır PAH ve hafif n-alkan bileşikleri tarafından oluşturulmakta, faktör skorları ise dış ortam sıcaklığıyla net bir biçimde negatif bir korelasyon göstererek Kış aylarında artarken, yaz aylarında azalmaktadır.

Faktör 6 bu profili dolayısıyla tipik *evsel ısınma emisyonları* yani odun ve kömür yakılması faktörü olarak isimlendirilebilir. Eskişehir'de 1990'lı yılların sonundan itibaren evsel ısınma amacıyla odun, kömür ve fuel-oil'den doğalgaza geçiş büyük oranda gerçekleşmiş olsa da, doğalgaz arzındaki dışa bağımlılığa bağlı olarak birim fiyatların artması, bazı dönemlerde halkın doğalgaz yerine daha ucuz olan odun ve kömür tüketmesine sebep olabilmektedir.

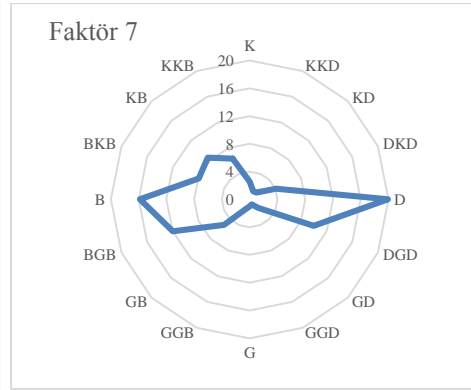
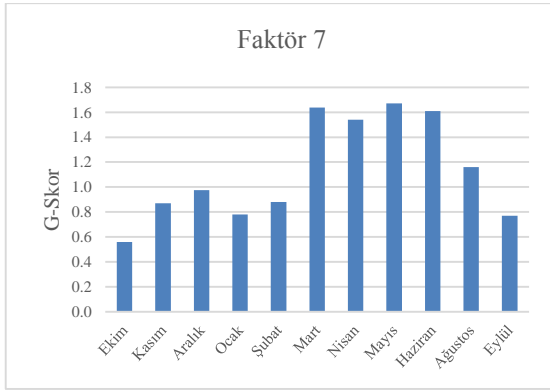
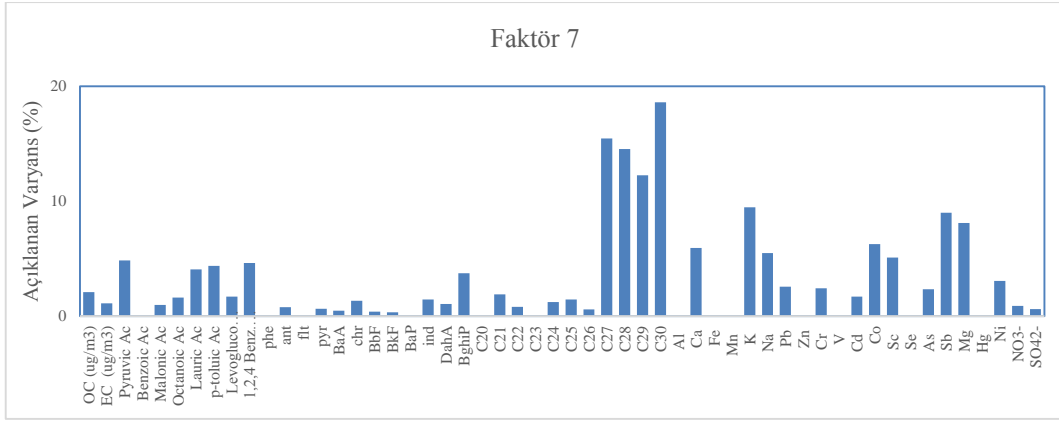
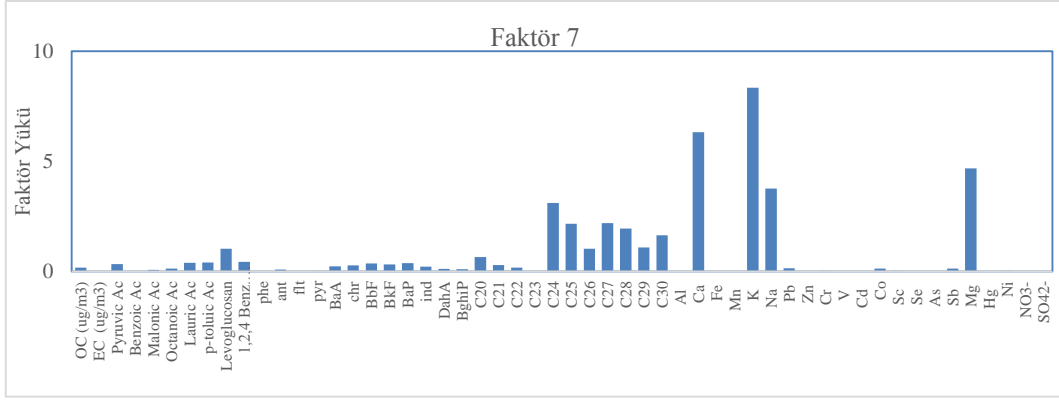
Eskişehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü tarafından 2015 yılında yayınlanan Eskişehir 2014 yılı Çevre Durum Raporu'na göre şehir merkezinde 2013-2014 yılları arasında toplamda 83428 ton Rusya'dan ithal edilen ve alt ısı değeri 7200-7800 kcal/kg olan ve ortalama %0.2-0.6 kükürt içeriğine sahip ithal kömür tüketilirken, 18412 ton da %0.8-1.8 kükürt içerikli ve alt ısı değeri 5000-6200 kcal/kg olan yerli kömür (sosyal yardımlaşma kömürü adı altında) tüketilmiştir. Yıllık doğalgaz tüketimi ise belirtilen tarihlerde konutlar için 223617 m³ iken, sanayi amaçlı 212784 m³ olarak rapor edilmiştir (EÇŞİM, 2015).

Eskişehir gibi yılın neredeyse yarısından daha fazla bir dönemde evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi gerçekleştirilen bir şehirde bu aktivitenin hava kalitesine olan gözle görülür etkisi kaçınılmazdır. Evsel ısınma amaçlı tüketilen yakıtlar ise doğalgazdan ithal kömüre, yerli kömürden oduna kadar çeşitlenmekte, buna bağlı olarak da evsel ısınma emisyonlarını işaret eden bir kaynak belirleme çalışmasında bu yakıt türlerine ait markör bileşenlerin tamamına rastlanmaktadır.



Şekil 4.30. Faktör 6 grafikler

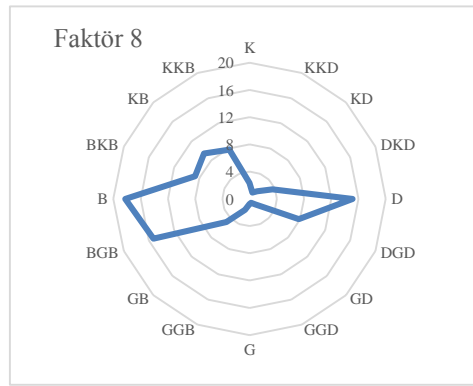
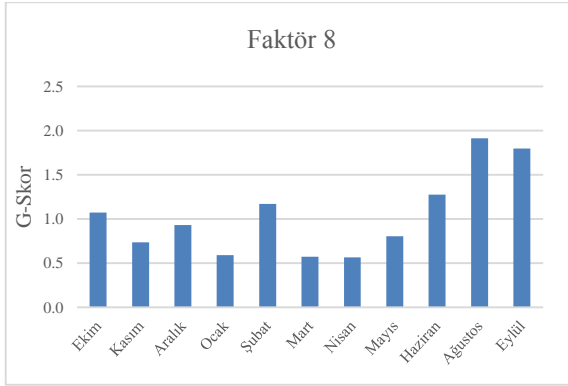
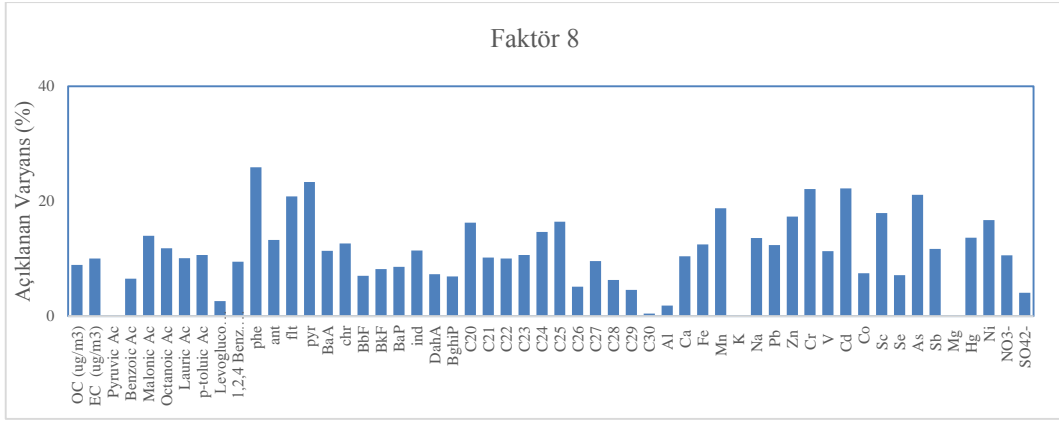
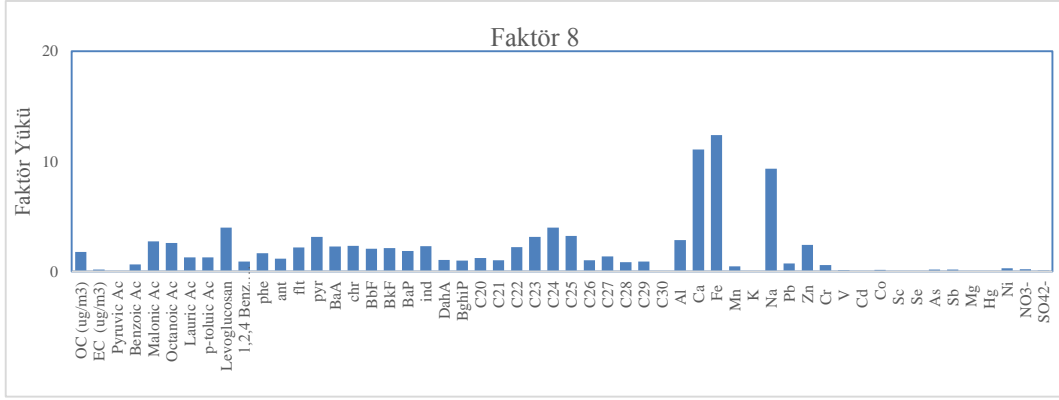
Aşağıda Şekil 4.31’de faktör 7’ye ait grafikler görülmektedir. Bu faktör ağır n-alkan bileşikleri, K, Mg, Na ve az miktarda piruvik asit katkısıyla oluşan ve G-skor değerlerine bakıldığında yıl içerisindeki faktör skoru değişiminin yaz mevsiminde kışa göre yaklaşık %50 daha yüksek olduğu bir karakter göstermektedir. Literatürde C26’nın üzerindeki n-alkan bileşiklerinin kaynağı sıklıkla biyojenik emisyonlara, daha detaylı tarif edilecek olursa; yüksek bitkilerin kabuk ve yapraklarından gerçekleşen mikro boyutlu partikül döküntülerine bağlanmaktadır (Atkinson vd., 2008, s. 5865; Andreou ve Rapsomanikis, 2009, s. 5755; Perrone vd., 2014, s. 396). Yine bitki yapısında bol miktarda bulunabilen K, Na, Mg ve piruvik asit gibi bileşenlerin de varlığı sebebiyle bu faktörün **biyojenik PM emisyonları**’nı temsil ettiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.31. Faktör 7 grafikler

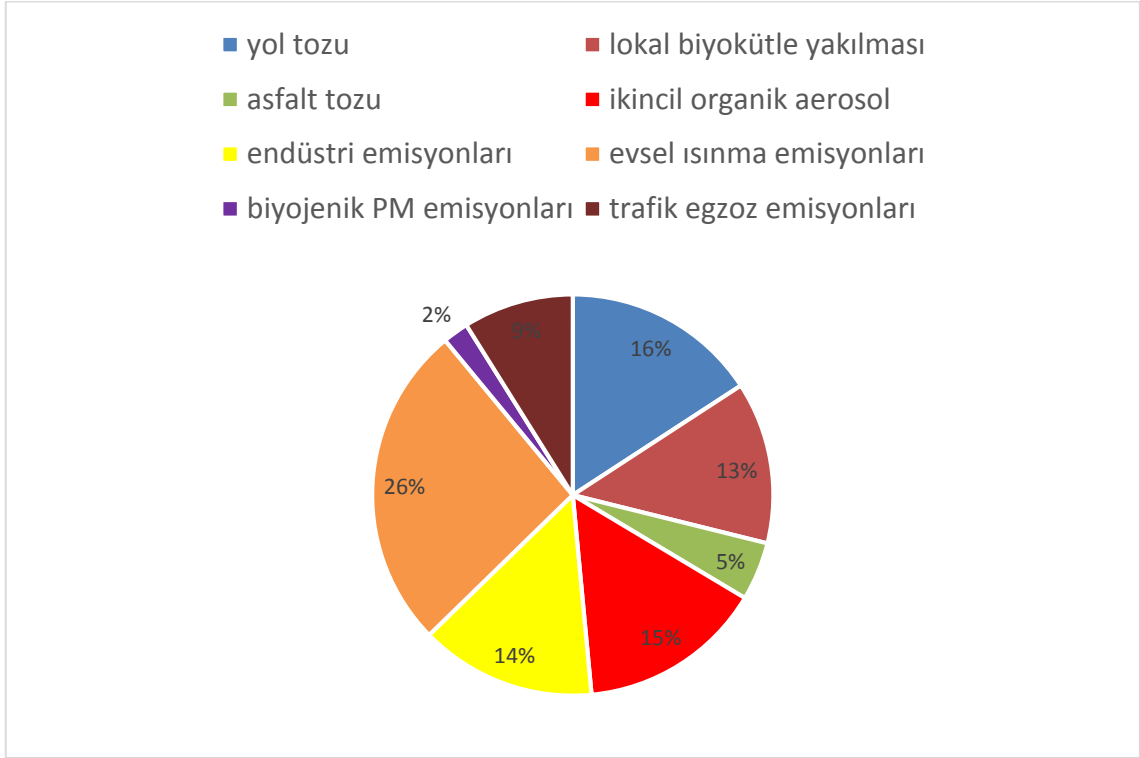
Pozitif matris faktörizasyonu modeli kullanılarak elde edilen 8. ve son faktöre ait açıklayıcı grafikler Şekil 4.32’de görülmektedir. Faktör profili incelendiğinde inorganik bileşenlerden Fe, Mn, Ni, Zn, Pb, Na, As, Sc, Hg, NO₃⁻ ve SO₄²⁻, organik bileşenlerden ise hafif PAH ve n-alkan bileşikleri ile OK ve EK’dan oluştuğu görülmektedir. Faktör skorları yaz aylarında kışa göre yaklaşık %30 seviyelerinde artsa da, yıl boyunca hatırı sayılır bir mevsimsel değişiklik göstermemektedir.

Hafif PAH ve n-alkan bileşikleri literatürde sıklıkla fosil yakıt yakılması ile ilişkilendirilmektedirler (Gelencser vd., 1998, s. 225; Bi vd., 2005, s. 480; Andreou ve Rapsomanikis, 2009, s. 5755; Wingfors vd., 2011, s. 4365; Zhu vd., 2015, s. 280). Demir, Ca, Ni, Pb, Na ve Zn gibi elementler ise pek çok kaynakta trafik emisyonlarını temsil ettiği ileri sürülen elementlerdir (Yatkın ve Bayram, 2008, s. 118; Tecer vd., 2012, s. 160). Bu sebeplerden dolayı faktör 8, *araç egzoz emisyonları* olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 4.32. Faktör 8 grafikler

PMF modeli yardımıyla atmosferik PM2.5 örneklerinin kaynakları incelenmiş ve elde edilen veriler yıllık bazda değerlendirilip, aerosol kaynakları 8 ana kategoriye ayrılmıştır. Aerosol organik bileşiminin bu 8 faktör tarafından açıklanan bileşimi aşağıda Şekil 4.33'te gösterilmektedir.



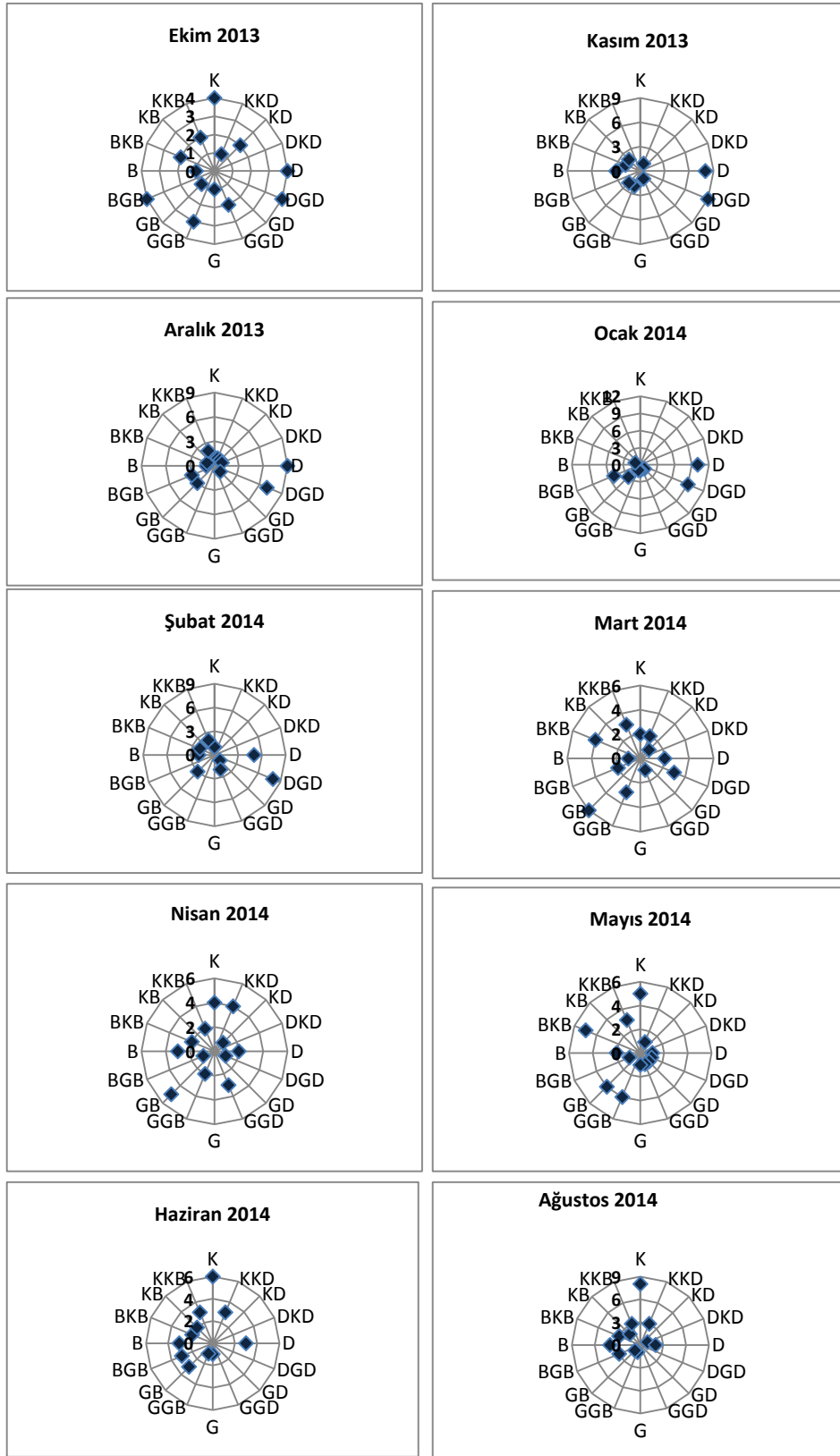
Şekil 4.33. PM2.5 modu OK kaynak katkıları

Yukarıdaki şekle göre örnekleme noktasında ölçümü gerçekleştirilen OK'un toplam derişimine %26'lık bir katkıyla evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi yaparken, yol tozu, endüstriyel amaçlı yakma işlemleri ve lokal biyokütle yakılması birbirine yakın oranlarda bu kaynağı takip etmektedir. İkincil organik aerosol ise OK'a önemli derecede katkı yapmaktadır.

4.5. Kirleticilerin Meteorolojik Parametrelerle İlişkisi

Örnekleme yapılan dönemlerdeki dış ortam meteorolojik parametreleri (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve birim alana düşen güneş radyasyonu) Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden alınmıştır. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi örnekleme gerçekleştirilen noktada kaydedilen hakim rüzgar yönleri mevsimsel olarak değişmektedir. Kış aylarında hakim rüzgar yönü Doğu ve Güneydoğu iken, yaz mevsiminde Kuzey, Kuzeybatı ve Batı yönleridir.

Mart ayından itibaren takip eden süreçte Ekim ayına kadar Batı yönünden esmekte olan rüzgarlar, özellikle yaz mevsiminde toplanan partiküllerdeki endüstri kaynaklı oldukları düşünülen elementlerin muhtemel kaynağı olarak organize sanayi bölgesini işaret etmektedir. Özellikle Sb, Sn ve Hg gibi elementlerin kaynağı olarak PMF modeli ile aerosol kaynaklarının araştırılması başlığı altında PMF faktör 5'in çözümlenmesinde sanayi emisyonlarının bu elementlerin aerosoldeki mevcudiyetine katkısı olabileceğinden bahsedilmiştir. Meteorolojik verilerden edinilen kanı da bu yorumu destekler niteliktedir. Ayrıca örnekleme noktasının Güney yönünde kalan Bursa-Ankara otoyolundan kaynaklandığı düşünülen trafik emisyonlarına ait faktörden elde edilen G-Skor değerleri, Güney orijinli rüzgarlarla zenginleşmektedir.



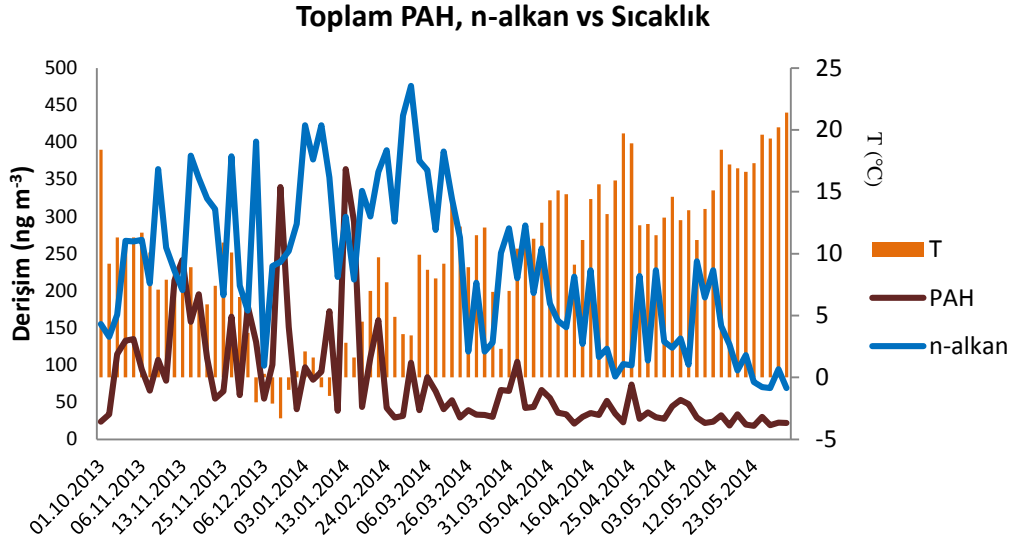
Şekil 4.34. Aylık rüzgar yönleri

Çizelge 4.16’da ise meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları görülmektedir. Özellikle Aralık, Ocak ve Şubat aylarında düşük olan sıcaklık sebebiyle evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi artmaktadır. Bu durum ise evsel ısınma kaynaklı ince partiküllerin ve PAH’lar gibi organik bileşenlerin derişimlerinin Kış mevsiminde oldukça yüksek seviyelere ulaşmasına sebep olmaktadır. Dış ortam sıcaklıklarındaki bu düşüş, dolaylı olarak atmosferik karışma yüksekliğinin düşmesine, dolayısıyla kirleticilerin daha küçük bir hacimde konsantre olarak atmosferdeki derişimlerinin yükselmesine de sebep olmaktadır. Ayrıca kış mevsimine evsel ısınma, diğer zamanlarda ise trafik emisyonları ile atmosfere verilen bir takım organik öncül gazların atmosferik tepkimeleri sonucunda ikincil partikül oluşumları da gerçekleşebilmektedir. Özellikle öncül bileşen derişiminin, güneşlenme şiddetinin ve ozon gibi oksitleyici bileşenlerin derişimlerinin yüksek oldukları günlerde atmosferik ikincil partiküllerin de derişimlerinin artması beklenen bir durum olarak tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.16. *Aylık ortalama meteorolojik değerler*

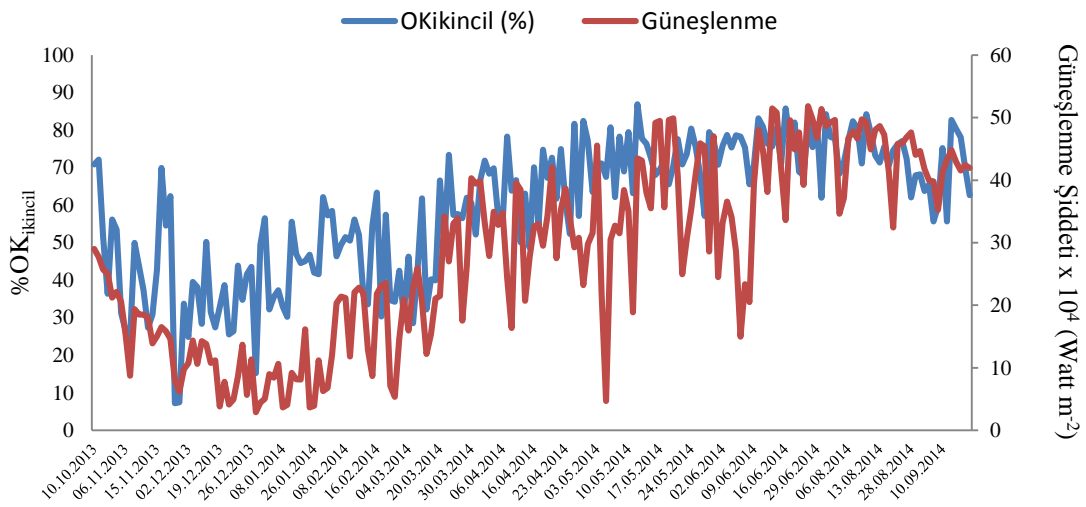
Tarih	Güneş Radyasyonu (W/m ²)	Ort. Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/sn)	Rüzgar Yönü
Ekim 2013	224320±63414	10,9±3,5	59,9±14,0	6,5±2,7	D
Kasım 2013	147405±45998	8,4±2,3	67,8±10,2	5,5±1,2	DGD
Aralık 2013	99607±38307	-1,1±3,4	73,6±9,0	6,1±1,8	D
Ocak 2014	90668±40961	3,7±3,2	81,1±10,0	6,2±2,4	D
Şubat 2014	184675±54734	5,9±4,0	61,9±13,9	6,2±2,6	DGD
Mart 2014	247498±95750	8,0±3,2	64,2±14,9	7,6±1,7	GB
Nisan 2014	320348±64911	13,0±2,9	58,6±9,7	7,7±2,0	GB
Mayıs 2014	353837±106297	16,3±2,9	63,6±10,7	7,7±1,9	K
Haziran 2014	405791±100710	19,8±2,1	64,5±10,9	7,6±1,9	K
Temmuz 2014	449414±54520	23,6±2,1	58,1±8,1	8,2±1,7	K
Ağustos 2014	405906±35432	23,1±2,8	58,7±9,1	7,4±1,4	K
Eylül 2014	341258±29852	17,6±3,8	70,7±7,1	11,0±2,9	B

Günlük toplam PAH ve toplam n-alkan derişimlerinin sıcaklıkla ilişkisi Şekil 4.35’teki grafikte görülmektedir. Dış ortam sıcaklığına bağlı olarak kış günlerinde n-alkan ve PAH gibi organik kirleticilerin derişimlerinin artarak, sıcaklığın arttığı ilkbahar ve yaz günlerinde aynı eğilimi göstererek birlikte azalması, bu kirleticilerin büyük ölçüde evsel ısınma kaynaklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.35. Toplam PAH, toplam n-alkan ve dış ortam sıcaklığı ilişkisi

Şekil 4.36’da ise $OK_{ikincil}$ yüzdesi ile güneşlenme şiddeti ilişkisi görülmektedir. Buradaki eğilim yanma kaynaklı kirleticilerin tam aksine, güneşlenme şiddetinin arttığı yaz aylarında toplam OK içerisindeki ikincil OK’nın miktarı, fotokimyasal aktivite sebebiyle artmaktadır.



Şekil 4.36. $OK_{ikincil}$ -güneşlenme şiddeti ilişkisi

5. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 2013-2014 yılları arasında toplanan ince partiküllerde 48 elementin, anyonların, Amerikan Çevre Koruma Ajansının (EPA) “kentsel atmosferde öncelikli kirleticiler” listesindeki 16 PAH bileşiğinin, C10-C35 aralığındaki 25 n-alkan bileşiğinin, 8 karboksilik asit ve biyokütle yakılması indikatörü levoglukosan bileşiğinin, partikül fazdaki organik ve elementel karbon ile suda çözünebilir anyonik bileşenlerin derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen tüm verilerin değerlendirmesinde istatistiksel yöntemler kullanılmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

•PAH derişimleri kış aylarında artmakta, yaz aylarında azalmaktadır. Bu durum kışın artan evsel ısınma ile yakından ilişkilidir. Öte yandan kışın meteorolojik koşullar sebebiyle azalan atmosferik karışma yüksekliği kirleticilerin nispeten küçük bir hacimde sıkışmasına yol açarak dağılımlarını engellemektedir. Bir diğer husus ise kışın azalan solar akıdır. Zira PAH bileşiklerinin atmosferden süpürülme mekanizmalarından biri de güneş ışığı katalizörlüğündeki tepkimeler sonucunda başka bileşiklere dönüşmesidir. Bu bağlamda kış aylarında azalan güneş ışığı PAH bileşiklerinin fotokimyasal yolla giderimlerinde bir azalmaya neden olmaktadır. n-alkan bileşikleri için de gerek emisyon kaynakları, gerekse mevsimsel değişim ve giderilme mekanizmaları PAH’larınkine benzer şekilde gerçekleşmektedir. Elde edilen sonuçlardan bu durum görülmektedir.

•Diagnostik PAH oranları kullanılarak PAH bileşiklerinin kaynakları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ölçüm yapılan noktadaki atmosferik PAH bileşiklerinin en önemli kaynağının kömür ve biyokütle yakılması, ardından ise benzinli araç emisyonları olduğu görülmüştür. PAH bileşiklerinin özellikle kentsel atmosferdeki en önemli kaynaklarından biri olan dizel araç emisyonlarının ise benzinli araç emisyonlarından daha az bir katkı yapması, kampüsteki araçların büyük çoğunluğunun benzinli olmasının haricinde, yakın noktadaki eğitim uçuşlarından kaynaklanan uçak motoru emisyonlarının katkısıdır.

•Yüksek atmosferik organik kirletici derişimlerinin temel kaynağı genel olarak eksik yanma süreçleri olduğundan, insan sağlığına etkilerini minimuma indirmek için alınabilecek tedbirler, yanma sistemlerinin yenilenerek tam ve etkili yanmanın sağlanabileceği yeni sistemler üzerinde çalışmaktır. Kalitesiz kömür tüketimi terk

edilerek emisyonlar azaltılabilecek, toplu taşıma sistemleri daha etkili kullanılarak trafikte seyreden araç sayıları düşürülebilecektir. Ayrıca kent içi ulaşımında bisiklet gibi temiz ve sağlıklı yöntemlerin kullanılmaya başlanması için çalışmalar yapılmalıdır. Şu anda mesafe olarak kısıtlı ve ulaşım hatlarından uzak yerlerde tasarlanmış olan bisiklet yollarının şehrin önemli muhitlerine bağlanması gerekmektedir. Ayrıca şehir sınırlarında olan Anadolu ve Osmangazi üniversiteleri ve kampüsleri gibi yoğun merkezleri şehir merkeziyle bağlayan bisiklet yollarının tasarlanması, on binlerce öğrencinin bisiklet kullanmaya teşvik edilmesi anlamına geleceğinden dikkate alınması gereken bir çözüm önerisidir.

•Yıl boyunca ölçülen PAH derişimleri incelendiğinde, özellikle BaP bileşiminin yıllık ortalamasının yaklaşık $5,5 \text{ ng m}^{-3}$ olduğu görülmektedir. Bu bileşen, birçok uluslararası sağlık kuruluğu tarafından 1. derece karsinojenik bir bileşik olarak tanımlanmakta ve yıllık izin verilebilir atmosferik derişiminin 1 ngm^{-3} 'ün altında olması istenmektedir. Özellikle solunabilir bir boyut olan PM_{2.5} partiküllerinde atmosferik gaz fazı derişimi hiç hesaba katılmamışken bile belirtilen seviyelerde seyreden BaP derişimleri, bölgede yaşayan insanlar için oldukça önemli bir sağlık riski oluşturmaktadır.

•Metaller için zenginleşme faktörleri (ZF'ler) hesaplanmış ve PM_{2,5} bileşiminde K, Fe, Na, V, Mn, Mg, Al, Ca, Sr, La, Ce, Nd, Ba, Co, Eu, Sm ve Cr elementlerinin hemen hemen tamamen toprak kaynaklı oldukları görülmüştür (ZF<10). Arsenik, Zn ve Pb elementlerinin toprağa göre zenginleşmiş oldukları (ZF>10) bulunmuştur. Bu elementlerin hem toprak bileşeni hem de antropojenik kaynakları olduğu görülmektedir. Kadmiyum, Sn, Se, Sb, Hg ve P elementlerinin ise tamamen antropojenik kaynaklı oldukları zenginleşme faktörlerinin daha da yüksek çıkması ile anlaşılmaktadır. Örnekleme noktasında yaklaşık bir yıl süresince ince partiküllerde ölçülen elementlerin kaynakları PMF modeli ile belirlenmiştir. Kaynaklar genel olarak tipik kentsel hava kirletici kaynakları olan evsel ısınma, trafik, endüstri ve yer tozu olmak üzere 4 ana kategoride sınıflandırılmıştır.

•Yerel meteorolojik parametreler incelendiğinde ise özellikle yaz aylarında ölçülen partikül madde derişimlerine kentin batısında yer alan endüstriyel faaliyetlerin katkıda bulunduğu görülmüştür.

•İnce partiküllerde iyon derişimleri belirlenmiş, nitrat ve sülfat iyonlarının örneklerin tamamında tespit edildikleri görülmüştür. F⁻, Br⁻ ve NO₂⁻ iyonları ise alınan örneklerin neredeyse tamamında algılama sınırı altında kalmıştır.

•Atmosferik n-alkan derişimleri belirlenmiş ve bu kirletici grubunun da PAH bileşiklerine benzer bir yıllık değişim gösterdikleri görülmüştür. Gerek ortalama toplam derişimleri, gerekse yaz ve kış mevsimlerindeki atmosferik seviyeleri PAH bileşiklerine oldukça yakın değerlerde ölçülmüştür. Bu sebeple bu bileşiklerin azaltılması için de gerekli stratejiler, diğer organik bileşiklerle birlikte değerlendirilebilir.

•Tez çalışması kapsamında, Eskişehir’de ilk defa atmosferik OK ve EK derişimleri belirlenmiştir. PM2.5 fazında, ölçüm yapılan günlerdeki diğer etmenlerin değişimine göre partiküllerin yaklaşık olarak %8’i ile %70’i arasında değişen bir salınımla ortalama olarak %30’unun karbonlu bileşenlerden (TK) oluştuğu görülmüştür. Ayrıca EK izleyici yöntemi ilk kez kullanılarak toplanan örneklerdeki ortalama ikincil organik karbon PM2.5 kütlesinin Kış mevsiminde %8,8’i, Yaz mevsiminde ise %13,5’i olarak hesaplanmıştır. Yıllık ortalama ise %10,9 olarak hesaplanmıştır. Ölçülen OK’un ise yaklaşık %56,8’inin ikincil olduğu hesaplanmıştır.

•Toplanan örneklerde gerçekleştirilen organik bileşen analizlerinin ardından elde edilen veriler yine PMF modeliyle değerlendirilmiş, toplam aerosol için 8 ana kaynak belirlenmiştir. Bunlardan bir tanesi ise aerosol kaynaklarının yaklaşık %15’inin açıklandığı SOA faktörü olarak göze çarpmıştır. EK izleyici yöntemi ile hesaplanan ortalama OK_{ikincil} değerinin PM2.5 kütlesinin tüm örneklerde %10,9; yaz mevsiminde ise %13,5 ve PMF modeliyle belirlenen SOA faktörüne dahil OK yüzdesinin de %15 olması, bu çalışma kapsamında birbirinden çok farklı iki yaklaşımla ulaşılmaya çalışılan OK_{ikincil} yüzdelerini birbirine oldukça yakın seviyelerde tahmin etmiştir.

PMF modelinden elde edilen en önemli çıktı, örnekleme noktasında ölçülen PM2.5 derişimlerine en yüksek katkıların %26 ile evsel ısınmadan kaynaklanan emisyonlar ile %16’lık bir katkı ile yer tozu olduğu, buna çok yakın seviyelerde SOA, biyokütle yakılması ve endüstriyel emisyonların katkısı olduğudur.

Genel kanı olarak; ölçüm yapılan nokta aradaki yaklaşık 7 km mesafe sebebiyle Eskişehir kent merkezinde oluşan emisyonlardan özellikle kış aylarında önemli seviyede etkilenebilmektedir. Eskişehir genelinde ise özellikle kış sezonunda artan kirliliği azaltıcı

yönde önlemlerin alınması gerekmektedir. Her ne kadar kirletici bileşenlerin derişimleri kaynaklar dışında, meteorolojik parametrelere bağılı olsa da, fosil yakıt kullanımının, özellikle kalitesiz kömür tüketiminin terk edilmesinin kısmın ölçülen kirletici derişimlerini azaltacağı açıktır. Öte yandan partikül madde derişimlerine önemli katkısı olduğu bilinen trafik emisyonlarının azaltılması için toplu taşıma ve bisikletin özendirilmesi gerekmektedir. Çalışma sonunda elde edilen veriler yerel yönetimlerle paylaşılması, çalışmanın yaygın etkisinin artmasını sağlayacaktır. Bu bağlamda, çalışmadan elde edilen sonuçların her fırsatta gerek yurt içi, gerekse yurt dışı bilimsel toplantılarda yerel yönetimlerle paylaşılmasına devam edilecektir.

KAYNAKÇA

- Akyüz, M. ve Çabuk, H. (2009). Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the Atmos. Environ. of Zonguldak, Turkey, *J. Hazard. Mater.*, 170, 13-21.
- Almomani, I.F., Aygün, S., Tuncel, G. (1998). Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *J. Geophys. Res-Atmos.*, 103, 8287-8299.
- Andreou, G. ve Rapsomanikis, S. (2009). Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece, *Sci. Total Environ.*, 407, 5750 – 5760.
- Arı, A. ve Gaga, E.O. (2014). Eskişehir Atmosferinde Toplanan PM_{2.5} Örneklerinin Organik Karbon (OC) ve Elementel Karbon (EC) Derişimlerinin Belirlenmesi, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 3, 39-52.
- Atkinson, R., Arey, J., Aschmann, S.M. (2008). Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments, *Atmos. Environ.*, 42, 5859-5871.
- Ayvaz-Kahramantekin, T., Özden, Ö., Döğeroğlu, T., Kara, S., Tuncel, G., Gaga, E.O. (2008). Eskişehir Atmosferindeki Partikül Maddenin İyonik Bileşenler Açısından Karakterizasyonu, *Çevre Bilim ve Teknoloji*, 3, 1-10.
- Bahera, S.N., Cheng, J., Huang, X., Zhu, Q., Liu, P., Balasubramanian, R. (2015). Chemical composition and acidity of size-fractionated inorganic aerosols of 2013-14 winter haze in Shanghai and associated health risk of toxic elements, *Atmos. Environ.*, 122, 259-271.
- Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M.R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A.S.H., Sjogren, S., Weingartner, E., Zenobi, R. (2005). Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors, *Faraday Discuss.*, 130, 265-278.
- Barthelmie, R. J. ve Pryor, S.C. (1997). Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data, *Sci. Total Environ.*, 205, 167-178.

- Baumbach, G. (1996). *Air Quality Control*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Bayraktar, H. (2006). *Erzurum Kent Atmosferinde Partikül Madde Kompozisyonu*, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Benarie, M. (1981). Living on a volcano, *Sci. Total Environ.*, 19, 95-96.
- Bi, X.H., Sheng, G.Y., Peng, P., Chen, Y.J., Fu, J.M. (2005). Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China, *Atmos. Environ.*, 39, 477-487.
- Bikkina, S., Kawamura, K., Miyazaki, Y., Fu, P. (2014). High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 3649-3657.
- Bikkina, S., Kawamura, K., Imanishi, K., Boreddy, S.K.R., Nojiri, Y. (2015). Seasonal and longitudinal distributions of atmospheric water-soluble dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and *α*-dicarbonyls over the North Pacific, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 5191-5213.
- Birch, M.E. ve Cary, R.A. (1996). Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: Methodology and exposure issues, *Analyst*, 121, 1183-1190.
- Blanchard, C.L., Hidy, G.M., Tanenbaum, S., Edgerton, E., Hartsell, B., Jansen, J. (2008). Carbon in southeastern U.S. aerosol particles: Empirical estimates of secondary organic aerosol formation, *Atmos. Environ.*, 42, 6710 – 6720.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H., Klimont, Z. (2004). A technology based global inventory of black and organic carbon aerosol from combustion. *J. Geophys. Res.*, 109, D14203.
- Borras, E. ve Tortajada-Genaro, L.A. (2012). Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments, *Int. J. Environ. An. Ch.*, 92 (1), 110 – 124.

- Bressi, M., Sciare, J., Gherzi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.E., Nicolas, J.B., Moukhtar, S., Rosso, A., Feron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C. (2014). Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8813-8839.
- Brown, A.S. ve Brown, R.J.C. (2012). Correlations in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in UK ambient air and implications for source apportionment, *J. Environ. Monitor.*, 14, 2072-2082.
- Burnett, R.T., Dales, R., Krewski, D., Vincent, R., Dann, T., Brook, J.R. (1995). Associations between ambient particulate sulfate and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory disease, *Am. J. Epidemiol.*, 142, 15-22.
- Cabada, J. C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A. (2004). Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method, *Aerosol Sci. Tech.*, 38, 140-155.
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120-121, 1-28.
- Caravaggio, G.A., Charland, J. P., MacDonald P., Graham, L. (2007). n-Alkane profiles of engine lubricating oil and particulate matter by molecular sieve extraction, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3697-3701.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 33, 2771-2781.
- Chen, J. ve Griffin, R.J. (2005). Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene and d-limonene, *Atmos. Environ.*, 39, 7731-7744.
- Chen, Y., Cao, J., Zhao, J., Xu, H., Arimoto, R., Wang, G., Han, Y., Shen, Z., Li, G. (2014). n-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in total suspended particles from the southeastern Tibetan Plateau: Concentrations, seasonal variations, and sources, *Sci. Total Environ.*, 470-471, 9-18.

- Choi, J.K., Ban, S.J., Kim, Y.P., Kim, Y.H., Yi, S.M., Zoh, K.D. (2015). Molecular marker characterization and source apportionment of particulate matter and its organic aerosol, *Chemosphere*, 134, 482-491.
- Christoffersen, T.S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N.R., Kotzias, D., Molander, L.L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., Larsen, B.R. (1998). cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene, *Atmos. Environ.*, 32 (10), 1657 – 1661.
- Chu, S.H. (2005). Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method, *Atmos. Environ.*, 39, 1383-1392.
- Cincinelli, A., Del Bubba, M., Martellini, T., Gambaro A., Lepri, L. (2007). Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), *Chemosphere*, 68, 472-478.
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van Der Veken, P., Vermeulen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O. (2007). Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1628-1634.
- Clements, N., Eav, J., Xie, M., Hannigan, M.P., Miller, S.L., Navidi, W., Peel, J.L., Schauer, J.J., Shafer, M.M., Milford, J.B. (2014). Concentrations and source insights for trace elements in fine and coarse particulate matter, *Atmos. Environ.*, 89, 373-381.
- Cucciaa, E., Piazzalungab, A., Bernardonic, V., Brambillad, L., Fermod, P., Massabò, D., Moltenid, U., Pratia, P., Vallic, G. and Vecchic, R. (2011). Carbonate measurements in PM10 near the marble quarries of Carrara (Italy) by infrared spectroscopy (FT-IR) and source apportionment by positive matrix factorization (PMF), *Atmos. Environ.*, 45, 6481 – 6487.
- Czoschke, N.M. ve Jang, M. (2006). Markers of heterogeneous reaction products in α -pinene ozone secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 40, 5629-5639.
- Day, M.C., Zhang, M., Pandis, S.N. (2015). Evaluation of the ability of the EC tracer method to estimate secondary organic carbon, *Atmos. Environ.*, 112, 317-325.

- Di Tullio, A., Reale, S., Ciammola, M., Arrizza, L., Picozzi, P. (2008). Characterization of atmospheric particulate: Relationship between chemical composition, size, and emission source, *Chemosuschem*, 1, 110-117.
- Dimitriou, K. ve Kassomenos, P. (2014). Indicators reflecting local and transboundary sources of PM_{2.5} and PMCOARSE in Rome - Impacts in air quality, *Atmos. Environ.*, 96, 154-162.
- Dockery, D.W. ve Pope, III, C.A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu. Rev. Publ. Health*, 15, 107-132.
- Doğan, G. (2005). Comparison of rural atmosphere aerosol compositions at different parts of Turkey. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Doğan, G., Güllü, G., Karakaş, D., Tuncel, G. (2010). Comparison of source regions affecting SO₄²⁻ and NO₃⁻ concentrations at the Eastern Mediterranean and Black Sea atmospheres. *Curr. Anal. Chem.*, 6, 66-71.
- Dreyfus, M.A., Adou, K., Zucker, S.M., Johnston, M.V. (2009). Organic aerosol source apportionment from highly time-resolved molecular composition measurements, *Atmos. Environ.*, 43, 2901-2910.
- Duan, F., He, K., Liu, X. (2010). Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China, *J. Environ. Sci.*, 22, 998-1005.
- Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H., Pio, C.A., Duarte, A.C. (2007). Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmos. Environ.*, 41, 8100-8113.
- Dusek, U. (2000). *Secondary Organic Aerosols – Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe*, (Interim Report), IR-00-066. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria.
- EÇŞİM, (2015). Eskişehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Eskişehir İli 2014 Yılı İl Çevre Durum Raporu.

- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Weathers, W.S. (2003). Polar organic oxynates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States, *Atmos. Environ.*, 37, 3947-3965.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cordeiro, R.C., Turcç, B. (2001). Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajas, Amazonia: A comparison to the charcoal record, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65, 267-272.
- EPA, (2003). Appendix A to 40 CFR. Part 423-126 *Priority Pollutants Available from*.
- EPA, (2008). Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide.
- EPA, (2014). Protection of Environment, Chapter I – Environmental Protection Agency – Toxic Pollutants.
- Esen, F. (2006). *Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları*, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Esen, F., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. (2006). Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey. *Environ. Forensics*, 7, 303-312.
- EU CAFE, (2008). Avrupa Birliği CAFE Direktifi, DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B.R.T., Marynowski, L., Rushdi, A.I., Fabianska, M.J. (2009). Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites, *Atmos. Environ.*, 43, 2286-2295.
- Feng, J. L., Zhong, M., Xu, B.H., Du, Y., Wu, M.H. (2014). Concentrations, seasonal and diurnal variations of black carbon in PM_{2.5} in Shanghai, China, *Atmos. Res.*, 147, 1-9.
- Finlayson-Pitts, B.J. ve Pitts, J.N. (2000). *Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley.
- Fisseha, R., Dommen, J., Sax, M., Paulsen, D., Kalberer, M., Maurer, M., Höfler, F., Weingartner, E., Baltensperger, U. (2004). Identification of organic acids in

secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments, *Anal. Chem.*, 76, 6535-6540.

Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1997). Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1345-1358.

Gaga, E.O. ve Ari, A. (2011). Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey, *Atmos. Res.*, 99, 207-216.

Gaga, E.O., Ari, A. Döğeroğlu, T., Çakırca, E.E., Machin, N.E. (2012). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation, *J. Environ. Monitor.*, 14, 2219 – 2229.

Gary, J.H. ve Handwerk, G.E. (2001). *Handwerk Petroleum Refining: Technology and Economics* (4th ed.). CRC Press.

Gelencser, A., Barcza, T., Kiss, G., Molnar, A., Hlavay, J. (1998). Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols, *Atmos. Res.*, 46, 223-231.

Gelencser, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M. (2007). Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: primary/secondary, Natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S04.

Giang, N.T.H. ve Oanh, N.T.K. (2014). Roadside levels and traffic emission rates of PM_{2.5} and BTEX in Ho Chi Minh City, Vietnam, *Atmos. Environ.*, 94, 806-816.

Glaser, K. ve Baumbach, G. (1997). *Characterization of particulate matter in the ambient air in the city of Izmir*?. Air quality management at urban, regional and global scales: proceedings of the 10th Regional IUAPPA Conference, Gümüşsuyu, Istanbul, Türkiye, Eylül 23-26.

Gong, W., Dastoor, A.P., Bouchet, V.S., Gong, S., Makar, P.A., Moran, M.D., Pabla, B., Menard, S., Crevier, L.P., Cousineau, S., Venkatesh, S. (2006). Cloud processing

- of gases and aerosols in a regional air quality model (AURAMS), *Atmos. Res.*, 82, 248-275.
- Götschi, T., Arx, M.E.H., Heinrich, J., Bono, R., Burney, P., Forsberg, B., Jarvis, D., Maldonado, J., Norbäck, D., Stern, W.B., Sunyer, J., Toren, K., Verlato, G., Villani, S., Künzli, N. (2005). Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations, *Atmos. Environ.*, 39, 5947-5958.
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Höke, H., Mayer, D. (2005). "Hydrocarbons" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH.
- Güllü, G.H., Ölmez, I., Aygün, S., Tuncel, G. (1998). Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability, *J. Geophys. Res-Atmos.*, 103 (D17), 21943 – 21954.
- Güllü, G., Doğan, G., Tuncel, G. (2005). Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of atmospheric source regions, *Atmos. Environ.*, 39, 6376-6387.
- Günaydın, G.C. ve Tuncel, G. (2003). Sources regions affecting chemical composition of aerosols and precipitation in the eastern Mediterranean atmosphere determined using trajectory statistics. *Air Pollution Processes in Regional Scale*. Volume 30 of the series NATO Science Series pp 121-133.
- Grosjean, D., Vancawenberghe, K., Schmid, J.P., Kelley, P.E., Pitts, J.N. (1978). Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 313-317.
- Grosjean, D. ve Seinfeld, J.H. (1989). Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.*, 23, 1733-1747.
- Gül H., Gaga E.O., Döğeroğlu T., Özden Ö., Ayvaz Ö., Özel S., Güngör G. (2011). Respiratory Health Symptoms Among Students Exposed to Different Levels of Air Pollution in a Turkish City, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 8, 1110-1125.

- Gwynn, C.R, Burnett, R.T, Thurston, G.D. (2000). A time series analysis of acidic particulate matter and daily mortality and morbidity in the Buffalo, New York, region, *Environ. Health Persp.*, 108, 125-133.
- Harrison, R.M. ve Kito, M.N. (1990). Field Intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, *Atmos. Environ.*, 24A, 2633-2460.
- Hasheminassab, S., Daher, N., Ostro B.D., Sioutas, C. (2014). Long-term source apportionment of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in the Los Angeles Basin, A focus on emissions reduction from vehicular sources, *Environ. Pollut.*, 193, 54-64.
- Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J.H., Bandow, H., Takagi, H., Akimoto, H. (1985). Ozone cyclohexene reaction in air-quantitative analysis of particulate products and the reaction-mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 935-942.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P. (2001). The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35, 4959-4970.
- Heo, J., Dulger, M., Olson, M.R., McGinnis, J.E., Shelton, B.R., Matsunaga, A., Sioutas, C., Schauer, J.J. (2013). Source apportionment of PM_{2.5} organic carbon using molecular marker Positive Matrix Factorization and comparison of results from different receptor models, *Atmos. Environ.*, 73, 51-61.
- Henry, W.M. ve Knapp, K.T. (1980). Compound forms of fossil fuel ash emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 14,4, 450-456.
- Hien, P.D., Bacb, V.T., Thinhb, N.T.H. (2004). PMF receptor modelling of fine and coarse PM₁₀ in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam, *Atmos. Environ.*, 38, 189–201.
- Hidlemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T. (1996). Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles, *J. Geophys. Res.*, 101, 19541-19549.

- Hoffmann P., Dedik, A.N., Deutsch, F., Sinner, T., Weber, S., Eichler, R., Sterkel, S., Sastri, C.S., Ortner, H.M. (1997). Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water, *Atmos. Environ.*, 31, 2777- 2785.
- Holes, A., Eusebi, A., Grosjean, D., Allen, D.T. (1997). FTIR analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1,3,5 Trimethyl benzene, *Aerosol Sci. Tech.*, 26, 517-526.
- Hoque, M., Kawamura, K., Seki, O., Hoshi, N. (2015). Spatial distributions of dicarboxylic acids, w-oxoacids, pyruvic acid and a-dicarbonyls in the remote marine aerosols over the North Pacific, *Mar. Chem.*, 172, 1-11.
- Hou, B., Zhuang, G.S., Zhang, R., Liu, T.N., Guo, Z.G. (2011). The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze, Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China, *J. Hazard. Mater.*, 190, 529-536.
- Hu, J. L., Wang, Y.G., Ying, Q., Zhang, H.L. (2014). Spatial and temporal variability of PM_{2.5} and PM₁₀ over the North China Plain and the Yangtze River Delta, China, *Atmos. Environ.*, 95, 598-609.
- Huang, X.F., Hu, M., He, L.Y., Tang, X.T. (2005). Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 39, 2819-2827.
- Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G. (2006). Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate, A new dimension for source characterization and apportionment, *Atmos. Environ.*, 40, 2690-2705.
- Huang, H., Zou, C.W., Cao, J.J., Tsang, P.K., Zhu, F.X. (2012). Water-soluble Ions in PM_{2.5} on the Qianhu Campus of Nanchang University, Nanchang City, Indoor-Outdoor Distribution and Source Implications, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 435-443.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmout, H. (2005). Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmos. Environ.*, 39, 637-651.

- Hyder, M., Genberg, J., Sandahl, M., Swietlicki, E., Jonsson, J.A. (2012). Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution, *Atmos. Environ.*, 57, 197-204.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), (1987). *IARC Monographs on the Evaluation on Carcinogenic Risks to Humans*. 7, 42.
- Jaoui, M., Kleindienst, E., Lewandowski, M., Edney, E.O. (2004). Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development, *Anal. Chem.*, 76, 4765 – 4778.
- Jaoui, M., Kleindienst, E., Lewandowski, M., Offenber, J.H., Edney, E.O. (2005). Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5661-5673.
- Jaoui, M., Corse, E., Tadeusz, E., Kleindienst, J.H., Offenber, M.L., Edney, E.O. (2006). Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of d-limonene in the presence of NO_x and their detection in ambient PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3819-3829.
- Jang, E., Alam, M.S., Harrison, R.M. (2013). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis, *Atmos. Environ.*, 79, 271-285.
- Jankowski, N., Schmidl, C., Marr, I.L., Bauer, H., Puxbaum, H. (2009). Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmos. Environ.*, 42, 8055-8064.
- Jiang, M., Marr, L.C., Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Knighton, W.B., Rogers, T.M., Zavala, M., Molina, L.T., Molina, M.J. (2005). Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3377-3387.
- Karakaş, D., Ölmez, I., Tosun, S., Tuncel, G. (2004). Trace and major element compositions of Black Sea aerosol, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 259, 187-192.

- Kawamura, K., ve Kaplan, I.R. (1987). Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227-2235.
- Kawamura, K. ve Ikushima, K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227-2235.
- Kawamura, K., ve Yasui, O. (2005). Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 1945-1960.
- Kawamura, K. ve Bikkina, S. (2016). A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation, *Atmos. Res.*, 170, 140-160.
- Keywood, M., Guyes, H., Selleck, P., Gillett, R. (2011). Quantification of secondary organic aerosol in an Australian urban location, *Environ. Chem.*, 8, 115-126.
- Khalil, M.A.K. ve Rasmussen, R.A. (2003). Tracers of wood smoke, *Atmos. Environ.*, 37, 1211-1222.
- Khan, Md.F., Shirasuna, Y., Hirano, K., Masunaga, S. (2010). Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM_{>10} in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmos. Environ.*, 96, 159-172.
- Kim, E., Larson, T.V., Hopke, P.K., Slaughter, C., Sheppard, L.E., Claiborn, C. (2003). Source identification of PM_{2.5} in an arid Northwest U.S. City by positive matrix factorization, *Atmos. Res.*, 66, 291-305.
- Kim, W., Lee, H., Kim, J., Jeong, U., Kweon, J. (2012). Estimation of seasonal diurnal variations in primary and secondary organic carbon concentrations in the urban atmosphere: EC tracer and multiple regression approaches, *Atmos. Environ.*, 56, 101-108.
- Kindap, T., Unal, A., Chen, S.H., Hu, Y., Odman, M.T., Karaca, M. (2006). Long-range aerosol transport from Europe to İstanbul, Turkey, *Atmos. Environ.*, 40, 3536-3547.

- Kirchgeorg, T., Schupbach, S., Kehrwald, N., McWethy, D.B., Barbante, C. (2014). Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments, *Org. Geochem.*, 71, 1-6.
- Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Docherty, S. (2012). The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8711-8726.
- Koch, D., Bauer, S.E., Del Genio, A., Faluvegi, G., McConnell, J.R., Menon, S., Miller, R.L., Rind, D., Ruedy, R., Schmidt, G.A., Shindell, D. (2011). Coupled aerosol chemistry climate twentieth century transient model investigation: trends in short lived species and climate responses, *J.Climate*, 24, 2693-2714.
- Kourtidis, K. ve Ziomas, I. (1999). Estimation of secondary organic aerosol production from traffic emissions in the city of Athens, *Global Nest: Int. J.*, 1, 33-99.
- Kroll, J.H. ve Seinfeld J.H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol, Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., Dulac, F. (2000). An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 34, 1293-1303.
- Kulkarni, P.,Chellam, S., Flanagan, J.B. and Jayanty, R.K.M. (2007). Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material, *Anal. Chim. Acta*, 599; 170–176.
- Kuo, S.C., Tsai, Y.I., Tsai, C.H., Hsieh, L.Y. (2011). Carboxylic acids in PM_{2.5} over Pinus morrisonicola forest and related photorecreation mechanisms identified via Raman spectroscopy, *Atmos. Environ.*, 45, 6741-6750.
- Ladji, R., Yassaa, N., Calducci, C., Cecinato, A., Meklati, B.Y. (2009). Annual variation of particulate organic compounds in PM₁₀ in the urban atmosphere of Algiers, *Atmos. Res.*, 92, 258-269.

- Lammel, G. ve Cape, J.N. (1996). Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chem. Soc. Rev.*, 25, 361-369.
- Lee, S.C., Cao, J.J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, T., Chow, J.C. (2006). Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 40, 3030-3040.
- Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A.G., Edgerton, E.S. (2008). Source apportionment of PM_{2.5}: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States, *Atmos. Environ.*, 42, 4126–4137.
- Lim, H.J. ve Turpin, B.J. (2002). Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite Experiment, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4489-4496.
- Lin, J.J. ve Lee, L.C. (2004). Characterization of n-alkanes in urban submicron aerosol particles (PM₁), *Atmos. Environ.*, 38, 2983-2991.
- Lindberg, S.E. ve Harriss, R.C. (1983). Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 88, C9, 5091-5100.
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants, *Chemosphere*, 50, 377-382.
- Lonati, G., Ozgen, S., Giugliano, M. (2007). Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy), *Atmos. Environ.*, 41, 4599-4610.
- Mancilla, Y., Herckes, P., Fraser, M.P., Mendoza, A. (2015). Secondary organic aerosol contributions to PM_{2.5} in Monterrey, Mexico: Temporal and seasonal variation, *Atmos. Res.*, 153, 348-359.
- Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C. (2002). Chemical characterization and source identification / apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, 36, 949-961.
- Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., Cincinelli, A. (2012). One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area

- of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications, *Environ. Pollut.*, 164, 252-258.
- Masih, A. ve Taneja, A. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India, *Chemosphere*, 65, 449-456.
- Mason, B. (1996). *Principles of Geochemistry*, Wiley, New York.
- Mazzei, F., Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R. (2008). Characterization of particulate matter sources in an urban environment, *Sci. Total Environ.*, 401, 81-89.
- McDonald, J.D., Doyle-Eisele, M., Kracko, D., Lund, A., Surratt, J.D. (2012). Cardiopulmonary response to inhalation of secondary organic aerosol derived from gas-phase oxidation of toluene, *Inhal. Toxicol.*, 24, 689-697.
- Mikuska, P., Krumal, K., Vecera, Z. (2015). Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmos. Environ.*, 105, 97-108.
- Moore, K.F., Ning, Z., Ntziachristos, L., Schauer, J.J., Sioutas, C. (2007). Daily variation in the properties of urban ultrafine aerosol - Part I, Physical characterization and volatility, *Atmos. Environ.*, 41, 8633-8646.
- Morawska, L. ve Zhang, J.F. (2002). Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 1045-1058.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W. (2009). Identification of chemical tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview, *Biomarkers*, 14, 17-22.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T. (1999). Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3101-3104.
- Novakov, T. ve Penner, J.E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature*, 365, 823-826.

- Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Holsen, T.M. (2001). Mass transfer coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the water sampler: Comparison to modeled results, *Atmos. Environ.*, 35, 1655-1662.
- Odabaşı, M., Çetin, E., Sofuoğlu, A. (2006). Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 6615-6625.
- Oros, D.R. ve Simoneit, B.R.T. (2000). Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel*, 79, 515-536.
- Öz, M. (2009). Characterization of PCBs, PAHs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Bolu and source apportionment: Gas to particle, soil to particle, soil to gas exchanges, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Özlü, E. (2014). Source apportionment of pm2.5, pm2.5-10 and ozone in bolu atmosphere in relation to meteorological variables, Doktora Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Paatero, P. ve Tapper, U. (1993). Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems, *Chemometr. Intell. Lab.*, 18, 183-194.
- Paatero, P. ve Tapper U. (1994). Positive Matrix Factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometr. Intell. Lab.*, 37, 25-35.
- Paatero, P. ve Hopke, P.K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Anal. Chim. Acta*, 490, 277-289.
- Pandis, S.N., Donahue, N.M., Murphy, B.N., Riipinen, I., Fountoukis, C., Karnezi, E., Patoulias, D., Skyllakou, K. (2013). Introductory lecture: Atmospheric organic aerosols: insights from the combination of measurements and chemical transport models, *Faraday Discuss.*, 165, 9-24.

- Pascal, M., Falq, G., Wagner, V., Chatignoux, E., Corso, M. (2014). Short-term impacts of particulate matter (PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) on mortality in nine French cities, *Atmos. Environ.*, 95, 175-184.
- Pekey, B., Bozkurt, Z.B., Pekey, H., Doğan, G., Zararsız, A., Efe, N., Tuncel, G. (2010). Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM₁₀/PM_{2.5} in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey, *Indoor Air*, 20, 112 – 125.
- Pekey, H. ve Doğan, G. (2013). Application of positive matrix factorization for the source apportionment of heavy metals in sediments: A comparison with a previous factor analysis study, *Microchem. J.*, 106, 233-237.
- Perrone, M.G., Larsen, B.R., Ferrero, L., Sangiorgi, G., De Gennaro, G., Udisti, R., Zangrando, R., Gambaro, A., Bolzacchini, E. (2012). Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: molecular marker data and CMB modeling, *The Sci. Total Environ.*, 414, 343-355.
- Perrone, M.G., Carbone, C., Faedo, D., Ferrero, L., Maggioni, A. (2014). Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes, *Atmos. Environ.*, 82, 391-400.
- Pietrogrande, M.C., Bacco, D., Visentin, M., Ferrari, S. (2014). Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns – Part 1: Low molecular weight carboxylic acids in cold seasons, *Atmos. Environ.*, 86, 164-175.
- Pietrogrande, M.C., Bacco, D., Ferrari, S., Ricciardelli, I., Scotto, F., Trentini, A., Visentin, M. (2016). Characteristics and major sources of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} in Emilia Romagna Region (Northern Italy) from four-year observations, *Sci. Total Environ.*, 553, 172-183.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez De La Campa, A., Artinano, B., Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon, *Atmos. Environ.*, 45, 6121-6132.

- Plaza, J., Gomez-Moreno, F.J., Nunez, L., Pujadas, M., Artinano, B. (2006). Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area, *Atmos. Environ.*, 40, 1134-1147.
- Plaza, J., Artinano, B., Salvador, P., Gomez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Pio, C.A. (2011). Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain), *Atmos. Environ.*, 45, 2496-2506.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L. (2001). Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4604-4621.
- Presto, A.A., Hartz, K.E.H., Donahue, N.M. (2005). Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7036-7045.
- Pun, K.B., Seigneur, C., Grosjean, D., Sazena, P. (2000). Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: a retrosynthetic analysis, *J. Atmos. Chem.*, 35, 199-223.
- Qiao, L.P., Cai, J., Wang, H.L., Wang, W.B., Zhou, M. (2014). PM_{2.5} Constituents and Hospital Emergency-Room Visits in Shanghai, China, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10406-10414.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M. (2009). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4575-4591.
- Reimann, C. ve De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors, *Sci. Total Environ.*, 337, 91-107.
- Robert, J.D. ve Caserio, M.C. (1977). Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd edition. W. A. Benjamin, Inc. , Menlo Park, CA.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarcon, M., Mantilla, E., Ruiz, C.R. (2004). Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban

- and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain, *Sci. Total Environ.*, 328, 95-113.
- Sağırılı, E. (2013). Chemical composition of particles at a rural site at Northwestern Turkey: Gateway to the Central Anatolian Plateau, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Sarwar, G. ve Corsi, R. (2007). The effects of ozone/limonene reactions on indoor secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.*, 41, 959-973.
- Saxena, P. ve Hildemann, L.M. (1996). Water soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E. (2006). Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation, *Atmos. Environ.*, 40, 7546-7556.
- Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles, *J. Air Waste Man. Assoc.*, 46, 927-939.
- Seinfeld, J. ve Pandis S. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Sem G.J., Boulaud, D., Brimblecombe, P., Ensor, D. S., Gentry, J. W., Marijnissen, J. C. M., Preining, O. (2005). History and reviews of aerosol science, *American Association for Aerosol Research*, New Jersey.
- Shindell, D. ve Faluvegi, G. (2009). Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century, *Nat. Geosci.*, 2, 294-300.
- Shrivastava, M.K., Subramanian, R., Rogge, W.F., Robinson, A.L. (2007). Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, *Atmos. Environ.*, 41, 9353-9369.
- Silva, T.R., Lopes, S.R.P., Sporl, G., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A. (2012). Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic

composition of n-alkanes in sediment cores from the tropical Mundau-Manguaba estuarine-lagoon system, Brazil, *Org. Geochem.*, 53, 25-33.

Simoneit, B.R.T., Sheng, G.Y., Chen, X., Fu, J.M., Zhang, J., Xu, Y. (1991). Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmos. Environ.*, 25A, 2111-2129.

Sparling, D.W. (2016). *Ecotoxicology Essentials*, 1st Edition, Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants, Academic Press.

Spurny, K.R. (1993). Aerosol science of the early days, *J.Aerosol Sci.*, 24, 1-2.

Srinivas, B. ve Sarin, M.M. (2014). PM_{2.5}, EC and OC in atmospheric outflow from the Indo-Gangetic Plain: Temporal variability and aerosol organic carbon-to-organic mass conversion factor, *Sci. Total Environ.*, 487, 196-205.

Stefanova, M., Gonsalvesh, L., Marinov, S., Czech, J., Carleer, R., Yperman, J. (2016). Reductive pyrolysis of Miocene aged lignite humic acids, Bulgaria. *Fuel*, 165, 324-330.

Stone, E.A., Hedman, C.J., Zhou, J., Mieritz, M., Schauer, J.J. (2010). Insights into the nature of secondary organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, *Atmos. Environ.*, 44, 312-319.

Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmos. Environ.*, 33, 4849 – 4863.

Tan, J.H., Duan, J.C., Chai, F.H., He, K.B., Hao, J.M. (2014). Source apportionment of size segregated fine/ultrafine particle by PMF in Beijing, *Atmos. Res.*, 139, 90-100.

Tang, X.L., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Tan, J.H., Fu, J.M. (2006). Seasonal variation of the particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China, *Environ. Monit. Assess.*, 117, 193-213.

- Taşdemir, Y. ve Esen, F. (2007). Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmos. Res.*, 84, 1-12.
- Tecer, L.H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Suren, P., Zararsız, A., Kırmaz, R. (2012). Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere, *Atmos. Res.*, 118, 153–169.
- Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zarmas, P., Yenigün, O., Mihalopoulos, N. (2010). Aerosol chemical over İstanbul, *Sci. Total Environ.*, 408, 2482-2491.
- Thomsen, V.B.E. (1996). *Modern Spectrochemical Analysis of Metals*, ASM International, OH.
- Tokgöz, D.D.G. (2013). *Temporal Variation In Aerosol Composition At Northwestern Turkey*, (Doktora Tezi), ODTÜ, Ankara.
- Tolis, E.I., Saraga, D.E., Lytra, M.K., Papathanasiou, A.Ch., Bougaidis, P.N., Prekas-Patronakis, O.E., Ioannidis, I.I., Bartzis, J.G. (2015). Concentration and chemical composition of PM_{2.5} for a one-year period at Thessaloniki, Greece: A comparison between city and port area, *Atmos. Environ.*, 113, 197-207.
- Tsai, Y.I. ve Kuo, S.C. (2013). Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved forest environment, *Atmos. Environ.*, 81, 270-279.
- Tuncel, G. (2013). Türkiye’de hava kirliliği çalışmaları – 1, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 2, 103-104.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E. (2000). Measuring and simulating particle organics in the atmosphere: Problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34, 2983 – 3013.
- Türküm, A., Pekey, B., Pekey, H., Tuncel, G. (2008a). Comparison of sources affecting chemical compositions of aerosol and rainwater at different locations in Turkey, *Atmos. Res.*, 89, 315-323.

- Türküm, A., Pekey, H., Pekey, B., Tuncel, G. (2008b). Investigating relationships between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey, *Atmos. Res.*, 89, 315-323.
- Wang, H. ve Shooter, D. (2001). Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources, *Atmos. Environ.*, 35, 6031–6040.
- Wang, G., Huang, L., Gao, S., Gao, S., Wang, L. (2002). Characterization of water-soluble species of PM10 and PM2.5 aerosols in urban area in Nanjing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 1299 – 1307.
- Wingfors, H., Hagglund, L., Magnusson, R. (2011). Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs, and n-alkanes in urban environments in Afghanistan, *Atmos. Environ.*, 45, 4360-4369.
- Wolff G.T. (1984). On the nature of nitrate in coarse continental aerosols, *Atmos. Environ.*, 18, 977-981.
- Wu, P.M. ve Okada, K. (1994). Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere; A single particle approach, *Atmos. Environ.*, 28, 2053-2060.
- Xie, M., Piedrahita, R., Dutton, S.J., Milford, J.B., Hemann, J.G., Peel, J.L., Miller, S.L., Kim, S.Y., Vedal, S., Sheppard, L., Hannigan, M.P. (2013). Positive matrix factorization of a 32 month series of daily PM2.5 speciation data with incorporation of temperature stratification, *Atmos. Environ.*, 65, 11-20.
- Vivanco, M.G., Santiago, M., Martinez-Tarifa, A., Borrás, E., Rodenas, M., Garcia-Diego, C., Sanchez, M. (2011). SOA formation in a photoreactor from a mixture of organic gases and HONO for different experimental conditions, *Atmos. Environ.*, 45, 708-715.
- Yang, L., Ray, M.B., Yu, L.E. (2008). Photooxidation of dicarboxylic acids- Part II: kinetics, intermediates and field observations, *Atmos. Environ.*, 42, 2473-2479.
- Yatın, M., Tuncel, S., Aras, N.K., Olmez, I., Aygun, S., Tuncel, G. (2000). Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey, 1. Factors affecting chemical composition of fine particles, *Atmos. Environ.*, 34, 1305-1318.

- Yatkin, S. ve Bayram, A. (2008). Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey, *Sci. Total Environ.*, 390, 109 – 123.
- Yenisoy-Karakaş, S., Gaga, E.O., Cankur, O., Karakaş, D. (2009). Uncertainty of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based aerosol measurements, *Talanta*, 79, 1298-1305.
- Yu, S., Dennis, R.L., Bhave, P.V., Eder, B.K. (2004). Primary and secondary organic aerosols over the United States, estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios, *Atmos. Environ.*, 38, 5257 – 5268.
- Yu, F. (2011). A secondary organic aerosol formation model considering successive oxidation aging and kinetic condensation of organic compounds: global scale implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1083-1099.
- Zhai, Y.B., Liu, X.T., Chen, H.M., Xu, B.B., Zhu, L. (2014). Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM2.5 from Changsha, *Sci. Total Environ.*, 493, 109-115.
- Zhang, Q., Jimenez, J., Canagaratna, M., Allan, J., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M., Takami, A., Middlebrook, A., Sun, Y. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801.
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W. (2008). Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker, *Atmos. Environ.*, 42 7013-7021.
- Zhang, Y., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Lewandowski, M., Jaoubi, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O. (2009). Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers, *Atmos. Environ.*, 43, 5567-5574.

Zheng, M., Wan, T.S.M., Fang, M., Wang, F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin, *Atmos. Environ.*, 31, 227-237.

Zhu, Y., Yang, L., Meng, C., Yuan, Q., Yan, C., Dong, C., Sui, X., Yao, L., Yang, F., Lu, Y., Wang, W. (2015). Indoor/outdoor relationships and diurnal/nocturnal variations in water-soluble ion and PAH concentrations in the atmospheric PM_{2.5} of a business office area in Jinan, a heavily polluted city in China, *Atmos. Res.*, 153, 276-285.

http 1- (2016). Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi: www.eskisehir.gov.tr (Erişim Tarihi: 01.04.2016).

http 2- (2015). Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA). Hava kalitesi trendleri: www.epa.gov/airtrends/pm.html (Erişim Tarihi: 01.04.2016).

http 3- (2016). Eskişehir Sanayi Odası Web Sitesi: <http://www.eso.org.tr> (Erişim Tarihi: 01.04.2016).

EKLER

EK 1. Günlük PM, OK ve EK derişimleri

Çizelge Ek 1. Günlük PM2.5, OK, EK ve TK derişimleri

Tarih	PM2.5 (ug m ⁻³)	OK (ug m ⁻³)	EK(ug m ⁻³)	TK (ug m ⁻³)	OK/EK
19.10.2013	40,5	6,9	1,9	8,8	3,6
20.10.2013	29,6	3,8	0,9	4,7	4,2
21.10.2013	19,0	8,7	2,1	10,8	4,1
22.10.2013	61,6	15,6	4	19,6	3,9
31.10.2013	52,8	12,1	2,1	14,2	5,8
01.11.2013	92,9	8,68	3,8	12,5	2,3
04.11.2013	75,5	17,34	9,1	26,4	1,9
06.11.2013	67,2	9,93	6,9	16,8	1,4
07.11.2013	29,2	6,40	4,6	11,0	1,4
08.11.2013	41,8	10,60	5,0	15,6	2,1
11.11.2013	65,1	12,45	6,6	19,1	1,9
12.11.2013	59,7	19,34	11,4	30,8	1,7
13.11.2013	77,2	18,79	8,2	27,0	2,3
14.11.2013	66,8	11,01	7,2	18,2	1,5
15.11.2013	79,0	18,23	9,8	28,1	1,9
18.11.2013	54,1	9,64	2,7	12,4	3,5
19.11.2013	75,8	14,69	5,1	19,8	2,9
20.11.2013	70,6	11,23	4,0	15,2	2,8
25.11.2013	44,1	9,12	8,0	17,1	1,1
26.11.2013	40,1	10,88	9,5	20,4	1,1
01.12.2013	57,5	16,00	7,0	23,0	2,3
02.12.2013	66,4	16,80	11,9	28,7	1,4
03.12.2013	55,3	10,13	5,8	15,9	1,8
04.12.2013	49,2	12,00	9,5	21,5	1,3
05.12.2013	79,3	10,40	7,0	17,4	1,5
06.12.2013	90,8	8,37	3,9	12,3	2,1
09.12.2013	82,8	17,60	11,4	29,0	1,5
18.12.2013	90,57	13,60	9,3	22,9	1,5
19.12.2013	80,63	11,04	4,4	15,4	2,5
20.12.2013	35,09	13,84	5,9	19,7	2,3
21.12.2013	50,20	11,36	8,0	19,3	1,4
22.12.2013	78,17	14,24	9,9	24,1	1,4
23.12.2013	71,60	14,00	7,4	21,4	1,9
24.12.2013	92,61	11,38	9,1	20,5	1,2
25.12.2013	99,1	16,09	7,7	23,8	2,1
26.12.2013	77,1	10,83	5,8	16,6	1,9

Çizelge Ek 1. Günlük PM2.5, OK, EK ve TK derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 (ug m ⁻³)	OK (ug m ⁻³)	EK(ug m ⁻³)	TK (ug m ⁻³)	OK/EK
02.01.2014	28,0	7,6	6,1	13,7	1,3
03.01.2014	41,9	7,2	3,4	10,6	2,1
04.01.2014	84,7	9,8	10,8	20,6	0,9
05.01.2014	52,9	14,0	7,0	21,0	2,0
06.01.2014	48,1	9,9	6,1	16,0	1,6
07.01.2014	59,2	11,8	5,1	17,0	2,3
08.01.2014	61,9	13,5	8,6	22,1	1,6
09.01.2014	61,5	18,9	6,0	24,8	3,2
10.01.2014	47,5	14,3	4,6	18,9	3,1
13.01.2014	77,9	22,1	12,2	34,2	1,8
14.01.2014	52,9	15,2	6,3	21,5	2,4
24.01.2014	57,9	15,9	5,7	21,6	2,8
25.01.2014	63,4	12,9	6,5	19,3	2,0
26.01.2014	56,4	6,9	3,8	10,7	1,8
27.01.2014	24,6	15,3	5,5	20,8	2,8
28.01.2014	35,1	5,0	3,8	8,8	1,3
29.01.2014	28,8	4,7	4,0	8,7	1,2
30.01.2014	34,2	5,4	5,1	10,6	1,1
06.02.2014	55,6	8,7	4,4	13,2	2,0
07.02.2014	118,9	9,1	3,9	13,0	2,3
08.02.2014	92,6	9,2	3,8	13,0	2,4
09.02.2014	33,6	8,0	3,7	11,7	2,1
11.02.2014	50,3	8,8	3,7	12,5	2,4
12.02.2014	77,0	7,5	3,4	10,8	2,2
13.02.2014	63,5	14,1	8,6	22,7	1,7
14.02.2014	57,7	11,2	5,1	16,3	2,2
15.02.2014	71,0	7,5	3,2	10,7	2,3
16.02.2014	74,3	6,3	3,2	9,5	2,0
17.02.2014	42,4	12,5	7,2	19,7	1,7
18.02.2014	41,2	9,8	3,9	13,7	2,5
24.02.2014	33,4	11,5	4,8	16,3	2,4
25.02.2014	38,0	10,0	4,4	14,4	2,3
26.02.2014	31,8	10,9	4,6	15,4	2,4
27.02.2014	44,2	8,5	5,5	14,0	1,5
04.03.2014	12,7	5,9	6,3	12,2	0,9
05.03.2014	29,5	5,9	4,0	9,9	1,5
06.03.2014	27,0	8,3	4,5	12,8	1,8
07.03.2014	34,5	11,6	4,2	15,8	2,8
08.03.2014	41,1	12,6	6,1	18,7	2,1
09.03.2014	66,7	9,4	5,3	14,8	1,8

Çizelge Ek 1. Günlük PM2.5, OK, EK ve TK derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 (ug m ⁻³)	OK (ug m ⁻³)	EK(ug m ⁻³)	TK (ug m ⁻³)	OK/EK
17.03.2014	20,7	4,0	2,3	6,3	1,8
20.03.2014	20,3	7,0	5,5	12,5	1,3
24.03.2014	34,8	9,3	4,4	13,6	2,1
25.03.2014	38,0	3,4	1,3	4,7	2,6
26.03.2014	19,9	5,6	2,3	7,8	2,5
27.03.2014	22,0	4,3	1,7	6,0	2,5
28.03.2014	29,6	5,1	2,1	7,2	2,4
29.03.2014	14,6	7,1	1,4	8,6	5,0
30.03.2014	22,1	6,1	2,3	8,4	2,7
31.03.2014	24,6	6,0	2,7	8,8	2,2
01.04.2014	29,8	7,5	2,3	9,8	3,2
02.04.2014	44,7	8,1	1,6	9,7	5,1
03.04.2014	41,2	8,6	1,6	10,2	5,3
04.04.2014	50,2	7,1	2,0	9,1	3,5
05.04.2014	40,9	3,2	1,3	4,5	2,5
06.04.2014	28,9	7,1	2,9	10,0	2,4
07.04.2014	30,0	4,1	0,9	5,0	4,9
08.04.2014	18,9	5,4	1,9	7,3	2,9
09.04.2014	24,2	6,4	2,0	8,4	3,2
10.04.2014	32,5	4,2	2,0	6,2	2,1
14.04.2014	34,5	4,7	1,6	6,3	2,9
15.04.2014	11,0	2,6	2,9	5,5	0,9
16.04.2014	35,4	7,2	2,0	9,2	3,5
17.04.2014	11,1	5,4	2,3	7,7	2,3
18.04.2014	38,0	8,3	2,0	10,2	4,2
19.04.2014	18,1	6,3	2,0	8,3	3,2
20.04.2014	38,9	7,0	1,8	8,8	3,9
21.04.2014	28,5	6,6	2,4	8,9	2,8
22.04.2014	40,4	7,4	1,8	9,2	4,2
23.04.2014	28,5	5,7	2,1	7,8	2,7
24.04.2014	22,6	6,7	3,0	9,7	2,2
25.04.2014	25,0	6,6	1,1	7,7	5,8
29.04.2014	44,2	7,2	2,9	10,1	2,5
30.04.2014	28,9	7,4	1,2	8,7	6,0
01.05.2014	25,9	7,0	1,5	8,5	4,6
02.05.2014	27,5	7,1	2,5	9,6	2,9
03.05.2014	18,9	6,1	1,7	7,7	3,7
04.05.2014	28,5	4,9	1,3	6,2	3,7
05.05.2014	17,9	5,0	1,5	6,5	3,3
06.05.2014	21,3	3,4	0,6	4,0	5,5

Çizelge Ek 1. Günlük PM2.5, OK, EK ve TK derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 (ug m ⁻³)	OK (ug m ⁻³)	EK(ug m ⁻³)	TK (ug m ⁻³)	OK/EK
07.05.2014	41,7	3,3	1,2	4,5	2,8
08.05.2014	27,9	3,7	0,8	4,4	4,9
09.05.2014	33,7	6,9	2,0	8,9	3,4
10.05.2014	37,2	7,0	1,3	8,3	5,2
11.05.2014	28,5	5,2	1,8	7,0	2,9
12.05.2014	27,8	6,2	0,8	6,9	8,1
13.05.2014	42,9	7,0	1,5	8,5	4,8
14.05.2014	34,8	7,9	1,8	9,7	4,5
15.05.2014	37,1	6,7	1,7	8,5	3,9
16.05.2014	40,9	5,8	1,7	7,5	3,3
17.05.2014	31,3	6,0	1,7	7,7	3,5
18.05.2014	30,6	6,5	1,7	8,2	3,8
19.05.2014	47,1	4,7	1,5	6,3	3,1
20.05.2014	47,8	2,9	0,8	3,8	3,6
21.05.2014	38,9	2,5	0,5	3,0	4,7
22.05.2014	68,4	2,4	0,7	3,1	3,6
23.05.2014	41,4	5,1	1,3	6,3	4,0
24.05.2014	24,4	6,2	1,1	7,3	5,4
25.05.2014	26,0	5,8	1,3	7,1	4,3
26.05.2014	38,6	7,3	2,2	9,5	3,3
27.05.2014	33,5	7,2	2,9	10,1	2,5
28.05.2014	58,5	8,0	1,6	9,6	5,2
29.05.2014	39,4	7,1	1,5	8,6	4,7
01.06.2014	38,0	6,5	1,8	8,3	3,6
02.06.2014	35,8	6,6	1,5	8,1	4,4
03.06.2014	27,1	7,4	1,5	8,9	5,0
04.06.2014	28,2	9,8	1,4	11,2	6,8
05.06.2014	27,0	7,0	1,4	8,5	5,0
06.06.2014	23,5	6,7	1,4	8,1	4,9
07.06.2014	41,0	9,3	1,4	10,7	6,9
08.06.2014	27,6	4,1	1,3	5,4	3,1
09.06.2014	36,1	6,6	1,8	8,4	3,6
10.06.2014	32,7	4,3	0,7	4,9	6,3
11.06.2014	36,6	7,1	1,3	8,4	5,5
12.06.2014	35,1	9,6	1,3	10,9	7,7
13.06.2014	19,0	5,4	1,2	6,7	4,3
14.06.2014	19,7	6,6	1,2	7,8	5,4
15.06.2014	18,9	4,3	1,2	5,5	3,7
16.06.2014	36,2	7,1	1,0	8,0	7,4
17.06.2014	29,0	6,1	1,3	7,4	4,6

Çizelge Ek 1. Günlük PM2.5, OK, EK ve TK derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 (ug m ⁻³)	OK (ug m ⁻³)	EK(ug m ⁻³)	TK (ug m ⁻³)	OK/EK
18.06.2014	22,8	6,1	1,0	7,1	5,9
21.06.2014	27,9	5,2	1,5	6,7	3,4
22.06.2014	33,7	5,2	1,6	6,8	3,3
24.06.2014	37,2	5,6	1,0	6,6	5,9
25.06.2014	19,8	3,3	0,8	4,0	4,3
29.06.2014	32,3	5,4	1,0	6,4	5,7
30.06.2014	22,6	3,3	1,2	4,5	2,8
01.08.2014	28,6	7,9	1,2	9,0	6,7
02.08.2014	28,2	5,0	1,0	6,1	4,9
03.08.2014	31,4	4,9	1,0	5,9	4,8
04.08.2014	34,2	3,4	1,0	4,3	3,4
05.08.2014	27,9	3,4	0,9	4,3	3,7
06.08.2014	24,5	3,9	0,8	4,7	4,7
07.08.2014	26,6	4,6	0,8	5,3	6,0
08.08.2014	23,1	5,7	1,0	6,8	5,4
09.08.2014	29,9	3,8	1,0	4,8	3,7
10.08.2014	32,1	6,8	1,0	7,9	6,7
11.08.2014	34,9	6,8	1,3	8,1	5,1
12.08.2014	35,0	6,2	1,6	7,8	4,0
13.08.2014	44,1	4,9	1,3	6,3	3,7
18.08.2014	28,8	5,8	1,3	7,1	4,3
19.08.2014	35,0	6,1	1,7	7,9	3,6
20.08.2014	23,4	6,3	1,5	7,9	4,2
25.08.2014	24,0	5,9	1,3	7,3	4,5
26.08.2014	27,9	6,2	1,3	7,5	4,6
27.08.2014	35,4	6,6	1,7	8,3	3,8
28.08.2014	27,1	5,8	2,1	7,9	2,8
01.09.2014	27,3	4,9	1,5	6,3	3,3
02.09.2014	33,4	7,0	2,1	9,1	3,3
03.09.2014	32,7	5,3	1,8	7,1	2,9
04.09.2014	35,3	10,0	2,3	12,3	4,4
05.09.2014	25,7	10,1	2,1	12,2	4,8
09.09.2014	31,0	11,5	2,3	13,7	5,0
10.09.2014	28,3	9,7	2,3	12,0	4,3
11.09.2014	39,5	8,4	2,1	10,4	4,0
15.09.2014	25,3	8,2	1,1	9,3	7,2
16.09.2014	21,9	7,1	1,3	8,5	5,4
17.09.2014	22,9	7,4	1,5	8,9	4,8
22.09.2014	48,0	10,4	1,7	12,2	6,1
23.09.2014	43,0	11,6	1,9	13,5	6,1

Çizelge Ek 2. Günlük ikincil OK derişimleri

Tarih	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
10.10.2013	40,5	1,9	2,01	4,89	70,81	12,06
11.10.2013	29,6	0,9	1,06	2,74	72,11	9,27
21.10.2013	19,0	2,1	4,24	4,46	51,26	23,49
22.10.2013	61,6	4	6,36	3,64	36,40	5,91
31.10.2013	52,8	2,1	5,30	6,80	56,20	12,87
01.11.2013	92,9	3,8	4,04	4,64	53,48	5,00
04.11.2013	75,5	9,1	9,62	4,38	31,27	5,80
06.11.2013	67,2	6,9	7,29	2,64	26,55	3,92
07.11.2013	29,2	4,6	4,83	1,57	24,48	5,36
08.11.2013	41,8	5,0	5,31	5,30	49,96	12,66
11.11.2013	65,1	6,6	7,01	5,44	43,71	8,35
12.11.2013	59,7	11,4	12,13	7,22	37,31	12,09
13.11.2013	77,2	8,2	8,72	3,28	27,35	4,25
14.11.2013	66,8	7,2	7,61	3,39	30,84	5,08
15.11.2013	79,0	9,8	10,43	7,80	42,80	9,87
18.11.2013	54,1	2,7	2,90	6,74	69,91	12,45
19.11.2013	75,8	5,1	5,45	6,55	54,55	8,63
20.11.2013	70,6	4,0	4,22	7,01	62,39	9,92
25.11.2013	44,1	8,0	8,46	0,66	7,25	1,50
26.11.2013	40,1	9,5	10,07	0,81	7,44	2,02
01.12.2013	57,5	7,0	10,60	5,40	33,75	9,39
02.12.2013	66,4	11,9	12,62	4,18	24,85	6,29
03.12.2013	55,3	5,8	6,12	4,01	39,59	7,25
04.12.2013	49,2	9,5	7,42	4,58	38,17	9,32
05.12.2013	79,3	7,0	7,45	2,95	28,35	3,72
06.12.2013	90,8	3,9	4,17	4,20	50,20	4,63
09.12.2013	82,8	11,4	12,05	5,55	31,55	6,71
18.12.2013	90,57	9,3	9,87	3,73	27,44	4,12
19.12.2013	80,63	4,4	7,42	3,62	32,82	4,50
20.12.2013	35,09	5,9	8,48	5,36	38,73	15,28
21.12.2013	50,20	8,0	8,46	2,90	25,54	5,78
22.12.2013	78,17	9,9	10,47	3,77	26,46	4,82
23.12.2013	71,60	7,4	7,85	6,15	43,90	8,58
24.12.2013	92,61	9,1	7,42	3,96	34,79	4,27
25.12.2013	99,1	7,7	8,18	5,82	41,59	5,87
26.12.2013	77,1	5,8	6,12	4,72	43,56	6,12
02.01.2014	28,0	6,1	6,44	1,16	15,20	4,13
03.01.2014	41,9	3,4	3,63	3,55	49,49	8,47
04.01.2014	84,73	10,8	4,24	5,52	56,56	6,51

Çizelge Ek 2. Günlük ikincil OC derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
05.01.2014	52,93	7,0	7,45	3,55	32,26	6,70
06.01.2014	48,11	6,1	6,44	3,56	35,55	7,39
07.01.2014	59,2	5,1	7,42	4,42	37,33	7,47
08.01.2014	61,9	8,6	9,06	4,46	32,97	7,19
09.01.2014	61,5	6,0	8,37	3,63	30,22	5,89
10.01.2014	47,5	4,6	6,36	7,96	55,59	16,76
13.01.2014	77,9	12,2	6,36	5,64	47,00	7,24
14.01.2014	52,9	6,3	6,65	5,35	44,62	10,13
24.01.2014	57,93	5,7	6,04	4,96	45,07	8,56
25.01.2014	63,40	6,5	6,85	6,02	46,80	9,50
26.01.2014	56,44	3,8	4,03	2,92	42,03	5,17
27.01.2014	24,56	5,5	5,84	4,16	41,59	16,94
28.01.2014	35,14	3,8	1,91	3,13	62,11	8,90
29.01.2014	28,8	4,0	2,01	2,71	57,33	9,41
30.01.2014	34,2	5,1	2,26	3,18	58,50	9,30
06.02.2014	55,57	4,4	4,68	4,05	46,39	7,29
07.02.2014	118,95	3,9	4,61	4,52	49,48	3,80
08.02.2014	92,57	3,8	4,45	4,73	51,52	5,11
09.02.2014	33,57	3,7	4,45	4,55	50,53	13,55
11.02.2014	50,31	3,7	3,87	4,97	56,20	9,88
12.02.2014	77,00	3,4	3,58	3,89	52,06	5,05
13.02.2014	63,51	8,6	9,06	5,08	35,94	8,01
14.02.2014	57,73	5,1	7,42	3,75	33,55	6,49
15.02.2014	70,99	3,2	3,41	4,11	54,64	5,79
16.02.2014	74,34	3,2	2,31	4,00	63,37	5,38
17.02.2014	42,4	7,2	8,69	3,79	30,37	8,94
18.02.2014	41,2	3,9	4,16	5,62	57,46	13,62
24.02.2014	33,4	4,8	7,53	3,99	34,67	11,95
25.02.2014	38,0	4,4	6,57	3,43	34,28	9,03
26.02.2014	31,8	4,6	6,25	4,63	42,52	14,54
27.02.2014	44,2	5,5	5,84	2,62	30,96	5,93
04.03.2014	12,7	6,3	3,18	2,74	46,28	21,51
05.03.2014	29,5	4,0	4,23	1,69	28,59	5,74
06.03.2014	27,0	4,5	4,75	3,54	42,69	13,10
07.03.2014	34,5	4,2	4,43	7,17	61,80	20,77
08.03.2014	41,1	6,1	8,56	4,08	32,24	9,92
09.03.2014	66,7	5,3	5,64	3,80	40,26	5,70
17.03.2014	20,7	2,3	2,42	1,61	39,95	7,77
20.03.2014	20,3	5,5	2,33	4,65	66,60	22,94
24.03.2014	34,8	4,4	4,63	4,63	49,97	13,28

Çizelge Ek 2. Günlük ikincil OC derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
25.03.2014	38,0	1,3	1,38	3,82	73,39	10,04
26.03.2014	19,9	2,3	2,39	3,21	57,35	16,11
27.03.2014	22,0	1,7	1,81	2,46	57,61	11,17
28.03.2014	29,6	2,1	2,22	2,89	56,51	9,77
29.03.2014	14,6	1,4	2,71	4,42	61,97	30,36
30.03.2014	22,1	2,3	2,41	3,71	60,64	16,81
31.03.2014	24,6	2,7	2,89	3,15	52,16	12,83
01.04.2014	29,8	2,3	2,49	4,98	66,66	16,70
02.04.2014	44,7	1,6	1,69	4,31	71,88	9,64
03.04.2014	41,2	1,6	1,71	3,70	68,36	8,98
04.04.2014	50,2	2,0	2,15	4,97	69,86	9,91
05.04.2014	40,9	1,3	1,37	1,82	56,96	4,44
06.04.2014	28,9	2,9	3,13	3,93	55,70	13,63
07.04.2014	30,0	0,9	0,90	3,24	78,24	10,82
08.04.2014	18,9	1,9	1,96	3,46	63,82	18,35
09.04.2014	24,2	2,0	2,12	4,24	66,67	17,53
10.04.2014	32,5	2,0	2,11	2,12	50,13	6,53
14.04.2014	34,5	1,6	1,73	2,96	63,07	8,57
15.04.2014	11,0	2,9	3,02	2,87	48,71	26,12
16.04.2014	35,4	2,0	2,14	5,01	70,09	14,18
17.04.2014	11,1	2,3	2,45	2,94	54,60	26,56
18.04.2014	38,0	2,0	2,08	6,18	74,81	16,29
19.04.2014	18,1	2,0	2,07	4,25	67,26	23,48
20.04.2014	38,9	1,8	1,92	5,09	72,63	13,07
21.04.2014	28,5	2,4	2,51	4,05	61,76	14,23
22.04.2014	40,4	1,8	1,86	5,58	74,96	13,81
23.04.2014	28,5	2,1	2,22	3,46	61,00	12,17
24.04.2014	22,6	3,0	3,20	3,52	52,35	15,57
25.04.2014	25,0	1,1	1,21	5,39	81,67	21,55
29.04.2014	44,2	2,9	3,09	4,11	57,11	9,31
30.04.2014	28,9	1,2	1,30	6,14	82,47	21,23
01.05.2014	25,9	1,5	1,59	5,37	77,15	20,73
02.05.2014	27,5	2,5	2,60	4,52	63,50	16,44
03.05.2014	18,9	1,7	1,76	4,32	70,98	22,83
04.05.2014	28,5	1,3	1,41	3,47	71,11	12,19
05.05.2014	17,9	1,5	1,61	3,35	67,52	18,69
06.05.2014	21,3	0,6	0,65	2,71	80,78	12,74
07.05.2014	41,7	1,2	1,26	2,07	62,14	4,96
08.05.2014	27,9	0,8	0,80	2,87	78,25	10,27
09.05.2014	33,7	2,0	2,13	4,75	68,97	14,07

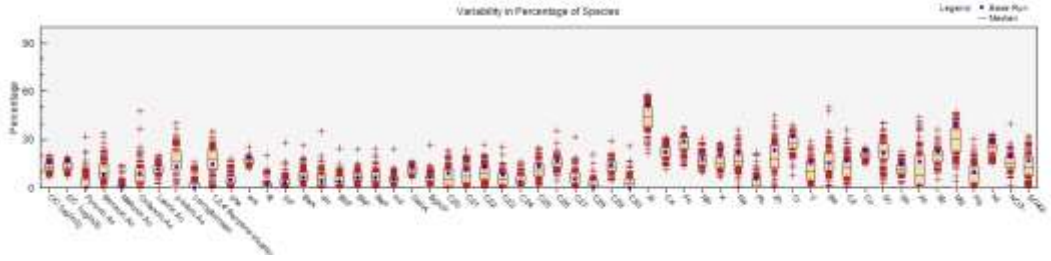
Çizelge Ek 2. Günlük ikincil OC derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
10.05.2014	37,2	1,3	1,43	5,53	79,50	14,88
11.05.2014	28,5	1,8	1,91	3,27	63,16	11,49
12.05.2014	27,8	0,8	0,81	5,35	86,92	19,23
13.05.2014	42,9	1,5	1,57	5,47	77,75	12,77
14.05.2014	34,8	1,8	1,86	6,04	76,40	17,35
15.05.2014	37,1	1,7	1,84	4,88	72,61	13,15
16.05.2014	40,9	1,7	1,84	3,92	68,07	9,58
17.05.2014	31,3	1,7	1,83	4,17	69,53	13,32
18.05.2014	30,6	1,7	1,83	4,66	71,83	15,21
19.05.2014	47,1	1,5	1,63	3,10	65,55	6,57
20.05.2014	47,8	0,8	0,87	2,07	70,45	4,34
21.05.2014	38,9	0,5	0,55	1,91	77,57	4,89
22.05.2014	68,4	0,7	0,70	1,70	70,83	2,49
23.05.2014	41,4	1,3	1,34	3,73	73,58	8,99
24.05.2014	24,4	1,1	1,21	4,95	80,38	20,33
25.05.2014	26,0	1,3	1,41	4,35	75,52	16,75
26.05.2014	38,6	2,2	2,32	4,96	68,07	12,83
27.05.2014	33,5	2,9	3,09	4,11	57,13	12,27
28.05.2014	58,5	1,6	1,64	6,36	79,45	10,86
29.05.2014	39,4	1,5	1,61	5,51	77,37	13,98
01.06.2014	38,0	1,8	1,89	4,59	70,77	12,05
02.06.2014	35,8	1,5	1,59	4,97	75,84	13,90
03.06.2014	27,1	1,5	1,58	5,86	78,72	21,61
04.06.2014	28,2	1,4	1,51	4,63	75,40	16,42
05.06.2014	27,0	1,4	1,51	5,53	78,62	20,47
06.06.2014	23,5	1,4	1,45	5,24	78,30	22,34
07.06.2014	41,0	1,4	1,45	4,42	75,37	10,80
08.06.2014	27,6	1,3	1,41	2,68	65,53	9,70
09.06.2014	36,1	1,8	1,92	4,64	70,80	12,88
10.06.2014	32,7	0,7	0,72	3,54	83,17	10,81
11.06.2014	36,6	1,3	1,37	5,78	80,88	15,79
12.06.2014	35,1	1,3	1,33	4,29	76,37	12,23
13.06.2014	19,0	1,2	1,32	4,10	75,62	21,63
14.06.2014	19,7	1,2	1,28	5,29	80,54	26,80
15.06.2014	18,9	1,2	1,26	3,09	71,14	16,35
16.06.2014	36,2	1,0	1,01	6,06	85,74	16,73
17.06.2014	29,0	1,3	1,41	4,71	76,95	16,25
18.06.2014	22,8	1,0	1,09	4,99	82,02	21,83
21.06.2014	27,9	1,5	1,61	3,57	68,90	12,78
22.06.2014	33,7	1,6	1,67	3,55	68,06	10,53

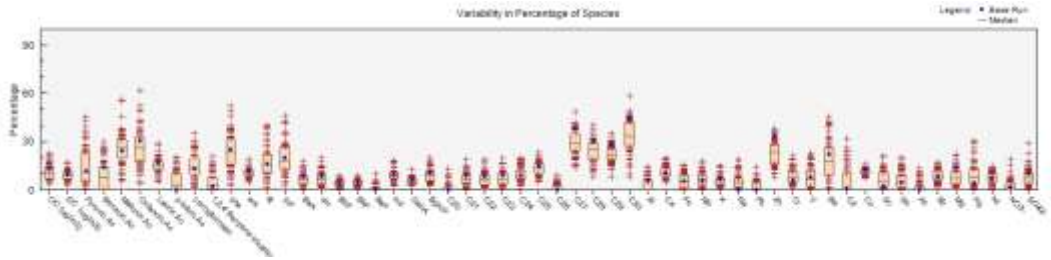
Çizelge Ek 2. Günlük ikincil OK derişimleri (devamı)

Tarih	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EK ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OK _{toplam} %OK _{ikincil}	PM2.5 %OK _{ikincil}
22.06.2014	33,7	1,6	1,01	4,62	82,10	12,42
24.06.2014	37,2	1,0	0,81	2,47	75,44	12,47
25.06.2014	19,8	0,8	1,01	4,44	81,50	13,73
29.06.2014	32,3	1,0	1,26	2,05	61,96	9,08
30.06.2014	22,6	1,2	1,24	6,62	84,24	23,16
01.08.2014	28,6	1,2	1,10	3,94	78,16	13,97
02.08.2014	28,2	1,0	1,08	3,78	77,80	12,05
03.08.2014	31,4	1,0	1,06	2,29	68,39	6,70
04.08.2014	34,2	1,0	0,96	2,40	71,44	8,59
05.08.2014	27,9	0,9	0,88	3,01	77,30	12,29
06.08.2014	24,5	0,8	0,81	3,75	82,33	14,11
07.08.2014	26,6	0,8	1,11	4,60	80,54	19,92
08.08.2014	23,1	1,0	1,09	2,69	71,14	9,00
09.08.2014	29,9	1,0	1,08	5,76	84,24	17,95
10.08.2014	32,1	1,0	1,40	5,36	79,23	15,37
11.08.2014	34,9	1,3	1,67	4,56	73,21	13,03
12.08.2014	35,0	1,6	1,41	3,51	71,37	7,97
13.08.2014	44,1	1,3	1,41	4,35	75,52	15,10
18.08.2014	28,8	1,3	1,81	4,33	70,50	12,38
19.08.2014	35,0	1,7	1,61	4,72	74,57	20,18
20.08.2014	23,4	1,5	1,41	4,51	76,19	18,83
25.08.2014	24,0	1,3	1,41	4,75	77,11	17,02
26.08.2014	27,9	1,3	1,81	4,75	72,37	13,41
27.08.2014	35,4	1,7	2,22	3,62	62,07	13,38
28.08.2014	27,1	2,1	1,56	3,31	67,97	12,13
01.09.2014	27,3	1,5	2,22	4,74	68,17	14,20
02.09.2014	33,4	2,1	1,93	3,39	63,75	10,35
03.09.2014	32,7	1,8	2,42	4,58	65,47	12,98
04.09.2014	35,3	2,3	2,22	2,78	55,69	10,84
05.09.2014	25,7	2,1	2,42	3,58	59,72	11,56
09.09.2014	31,0	2,3	2,42	7,33	75,21	25,91
10.09.2014	28,3	2,3	2,22	2,78	55,69	7,04
11.09.2014	39,5	2,1	1,21	5,79	82,74	22,91
15.09.2014	25,3	1,1	1,41	5,71	80,20	26,03
16.09.2014	21,9	1,3	1,61	5,75	78,11	25,07
17.09.2014	22,9	1,5	1,81	4,19	69,79	8,72
22.09.2014	48,0	1,7	2,01	3,39	62,70	7,87
23.09.2014	43,0	1,9	1,01	4,62	82,10	12,42

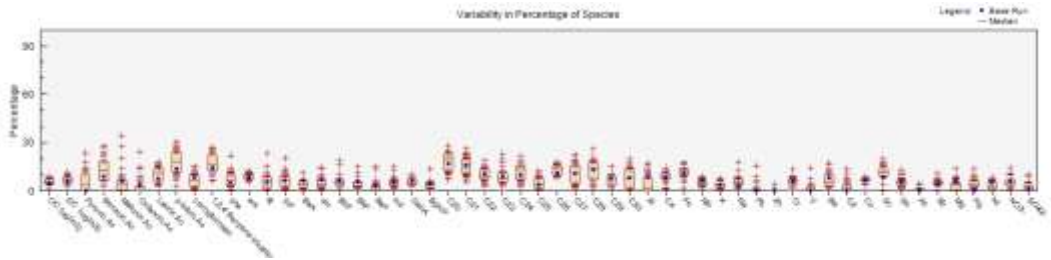
Ek 2. PMF analizi açıklayıcı grafikler



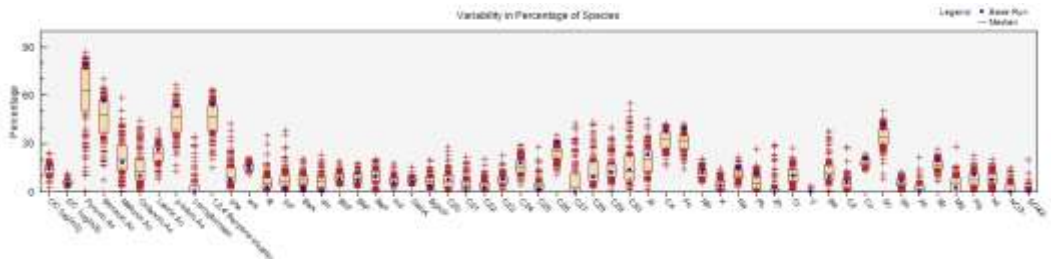
a) Faktör 1 bootstrap sonucu



b) Faktör 2 bootstrap sonucu

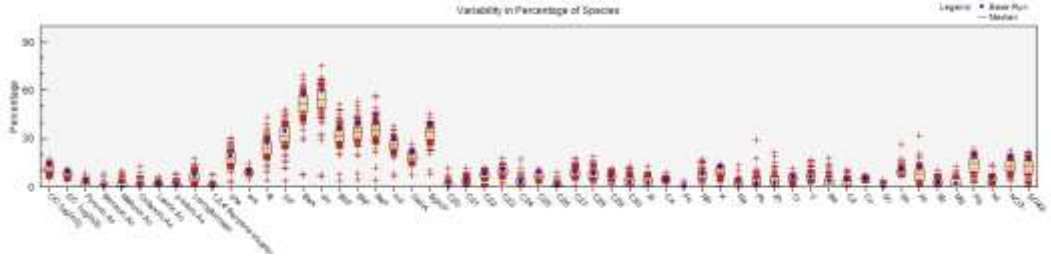


c) Faktör 3 bootstrap sonucu



d) Faktör 4 bootstrap sonucu

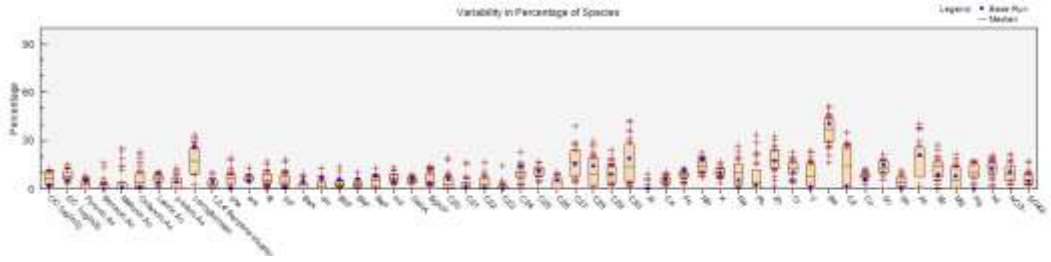
Şekil Ek 2. PMF analizi bootstrap sonuçları



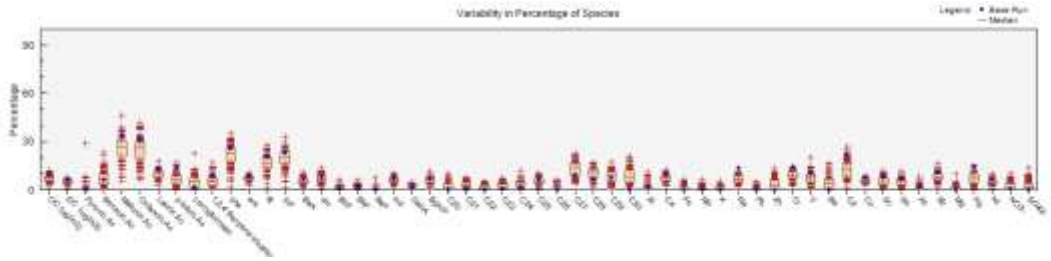
e) Faktör 5 bootstrap sonucu



f) Faktör 6 bootstrap sonucu



g) Faktör 7 bootstrap sonucu



h) Faktör 8 bootstrap sonucu

Şekil Ek 2. PMF analizi bootstrap sonuçları (devamı)

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Akif ARI
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Bursa / 1982
E-Posta : akifari@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2006, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
2008, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD
2008, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi
2008, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri:

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1) Gonca Çakmak Demircigil, Onur Erdem, Eftade O. Gaga, Hicran Altuğ, Özlem Özden, Akif Ari, Sermin Örnektekin, Tuncay Döğeroğlu, Wim van Doorn, Sema Burgaz. Cytogenetic Biomonitoring of Primary School Children Exposed to Air Pollutants: Micronuclei Analysis of Buccal Epithelial Cells, Environmental Science and Pollution Research, 2013; doi:10.1007/s11356-013-2001-6, 01/07/2013
- 2) Gaga E.O., Döğeroğlu T., Özden Ö., Ari A., Yay O.D., Altuğ H., Akyol N., Örnektekin S., Doorn W. "Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure", Environmental Science and Pollution Research, 19 (8), 3579-3596, 2012
- 3) Eftade O. Gaga, Akif Ari, Tuncay Döğeroğlu, E. Emel Çakırca and Nesrin E. Machin, "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation" Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14, 8, 2219 - 2229, 2012
- 4) Gaga, E.O., Ari, A., 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey, Atmospheric Research, 99 (2), 207-216., 01/02/2011
- 5) Hacıoğlu H.İ., Ari A., Özkan A., Elbir T., Tuncel G., Yay O.D., Gaga E.O. "A New Approach for Site Selection of Air Quality

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- 1) E.O. Gaga, A. Ari, P. Ertürk, N. Polat, Inorganic constituents of PM_{2.5} aerosols in a suburban location in Turkey, European Aerosol Conference, EAC2015, 6-11 September 2015, Milano, Italy, 2ACH_P039, 06/09/2015
- 2) A. Ari, E.O. Gaga, P. Ertürk, Organic Composition of PM_{2.5} in a suburban location in Turkey, European Aerosol Conference, EAC2015, 6-11 September 2015, Milano, Italy, 2ACH_P038, 06/09/2015
- 3) E.O. Gaga, A. Ari, M. Kara, J.C. Chow, J.G. Watson, M. Odabaşı, Mixed fleet traffic particulate emission factors of EC, OC and trace metals by a tunnel study in Turkey, European Aerosol Conference, EAC2015, 6-11 September 2015, Milano, Italy, ICOA_P013, 06/09/2015
- 4) Gaga E.O., Akyol N., Arı A., Özden Ö., Kara M., Döğeroğlu T., Odabaşı M. Chemical characterization of air samples and road dust in a roadway tunnel in Turkey: determination of emission factors for vehicles, Air Quality management at Urban, Regional and Global Scales, 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, Proceedings Book, 194-199, 10-13 September, Istanbul –Turkey, 2012., 2012
- 5) Gaga E.O., Ari A., Akyol N., Özden Ö., Döğeroğlu T., Odabasi M. On-Road Particulate Matter Emissions measured in a Roadway Tunnel in the Osmangazi Tunnel, Bilecik, Turkey, II. International Conference on Air Pollution and Control, Abstract Book, 37, Antalya, 19-23 September 2011., 2011
- 6) Gaga E.O., Arı A., Argante J., Meliefste K., Yay O.D., Örnektekin S., Döğeroğlu T., Doorn W.V. "A summertime study of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations in urban and industrialized cities in Turkey" EAC 2009: European Aerosol Conference, Germany, pp T113A11, September 6-11, 2009, 06/11/2009
- 7) Yenisoym-Karakaş S., Öz M., Gaga E.O., Arı A., "Source apportionment and partitioning of persistent organic pollutants in rural site of Turkey" T150A17, EAC 2009: European Aerosol Conference, Germany, pp T150A17, September 6-11, 2009, 06/11/2009
- 8) Arı A., Özer E., Olten N., Gaga E., "A Wintertime Study of PAHs in Two Urban Cities of Turkey", 14th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Appropriate Solutions for Environmental Problems in Emerging Economies (MESAEP), Sevilla, Spain, page:214, October 10th to 14th, 2007., 10/10/2007
- 9) Yay, O.D., Altuğ, H., Arı, A., Özden Üzmez, Ö., Gaga, E., Döğeroğlu, T., "A GIS-Based Exposure and Health Effect

- Assessment of Traffic-Related Air Pollution in an Urban Center”, Urban Environmental Pollution 2014, Climate Change and Urban Environment, P2.42, Toronto, Canada, 12 - 15 June 2014.
- 10) Altug, H., Gaga, E.O., Yay, O.D., Özden, Ö., Ari, A., Örnektekin, S., Döğeroğlu, T., Brunekreef, B., Hoek, G., Van Doorn, W., “Respiratory Effects of Ambient Air Pollution on School Children from Turkey”, 26th Annual Conference of the International Society for Environmental Epidemiology, P3-628, Seattle, Washington, USA, August 24-28, 2014.
- 11) Polat N., Özden Üzmez Ö., Ari A., Altuğ H., Yay O.D., Döğeroğlu T., Gaga E.O., “Atmospheric Concentrations and Spatial Distribution of Gaseous Inorganic Air Pollutants by Passive Sampling In Kütahya, Turkey”, 9th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2014), Book of Abstracts, P3-35, Chios, Greece, 29 September-3 October 2014.

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

- 1) Akif Arı ve Eftade O. Gaga, 2014. “Eskişehir Atmosferinde Toplanan PM2.5 Örneklerinin Organik Karbon (OC) ve Elementel Karbon (EC) Derişimlerinin Belirlenmesi” Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi, 3, 29-38.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- 1) Arı, A., Gaga, E.O. "Eskişehir atmosferinde toplanan PM2.5 örneklerinin organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) derişimlerinin belirlenmesi" Uluslararası Katılımlı 5. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu (HKK2013), 18-20 Eylül 2013, Eskişehir. Sayfa 49, 18/09/2013
- 2) Kurada, B., Güllü, G., Lakkestani, S., Kaya, G., Gaga, E.O., Arı, A. "Ankara ili polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) iç ortam derişimlerinin belirlenerek bebek sağlığı ile ilişkilendirilmesi" Uluslararası Katılımlı 5. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu (HKK2013), 18-20 Eylül 2013, Eskişehir. Sayfa 19, 18/09/2013
- 3) Özden, Ö., Tuncalı, A., Arı, A., Gaga, E.O., Döğeroğlu, T., Eskişehir Atmosferindeki Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Aktif Örnekleme Yöntemi İle Belirlenmesi. Hava Kirliliği ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu-2010, 25-27 Ekim 2010, Ankara,, 25/10/2010
- 4) Gaga,E.O., Arı,A., Özer,E., Olten, N., Atmosferik Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların Endüstriyel Bir Kent Atmosferindeki Dış Ortam Derişimlerinin, Mevsimsel Değişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi, Hava Kirliliği ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu-2010, 25-27 Ekim 2010, Ankara,, 25/10/2010
- 5) Özden Ö., Erkan, V.Ö., Gaga, E., Arı, A., Döğeroğlu, T., "Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Örnekleme Amacıyla Geliştirilen

- Pasif Örnekleyciler İçin Örnekleme ve Analiz Metodu Oluşturulması", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Sayfa 636, 12-14 Kasım 2009, Antalya, 13/11/2009
- 6) Kurada, B., Evci, Y.M., Arı, A., Gaga, E.O., "Eskişehir'de Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toprak/Hava Geçişlerinin İncelenmesi", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Sayfa 295, 12-14 Kasım 2009, Antalya, 13/11/2009
 - 7) Arı, A., Gaga, E.O., Döğeroğlu, T., Örnektekin, S., Meliefste, K., Argante, J., Van Doorn, W., "Eskişehir ve İskenderun'da Atmosferik PM10 Derişimleri ve Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon İçerikleri", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Sayfa 175, 12-14 Kasım 2009, Antalya, 13/11/2009
 - 8) Arı A., Argante J., Meliefste K., Gaga E.O., Yay O.D., Örnektekin S., Döğeroğlu T., van Doorn W., "İskenderun ve Payas'ta Atmosferik PM10 ve PM2,5 Derişimlerinin İncelenmesi", Hava Kirliliği ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu-2008, Sayfa 54-63, 22-25 Ekim 2008, Hatay., 22/10/2008
 - 9) Gaga E.O., Arı, A., Yenisoay Karakaş, S., Karakaş, D., Tuncel, G., "Eskişehir Kent Merkezi'nde İnce ve Kaba Partikül Madde Derişimlerinin İncelenmesi ve Kaynak Belirlenmesi", Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, 30-31 Mayıs, Konya, 2008., 31/05/2008
 - 10) Arı A., Özer E., Olten N., Gaga E.O., "Kocaeli Kent Merkezindeki Atmosferik Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar: Derişimler Ve Kaynaklarının Belirlenmesi", Çevre Sorunları Sempozyumu, Sayfa 26, Kocaeli, 14-17 Mayıs 2008., 14/05/2008
 - 11) Arı A., Gaga E.O. "Eskişehir Atmosferinde Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH's) Mevsimsel Değişimi ve Kaynaklarının Belirlenmesi", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Sayfa 126-132, 24-27 Ekim 2007, İzmir, 24/10/2007
 - 12) Arı A., Gaga E.O. "Atmosferik Örneklerde Gaz ve Partikül Faz Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların (Pah) Derişimlerinin Belirlenmesi" 21.Ulusal Kimya Kongresi, Sayfa:ANL044P, Malatya, 23-27 Ağustos 2007., 24/08/2007
 - 13) Arı A., Gaga E.O. "Kış Mevsiminde Eskişehir Atmosferinde Gözlemlenen Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar(PAH)", VI. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Sayfa 193-201, 18-21 Eylül 2006, Diyarbakır., 18/09/2006
 - 14) Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Akif ARI, Tuncay DÖĞEROĞLU, Eftade O. GAGA. ANADOLU UOB PASİF ÖRNEKLEYİCİSİNİN TİCARİ PASİF ÖRNEKLEYİCİLERLE PERFORMANS KARŞILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:763-771

- 15) Akif ARI, Eftade O. GAGA. YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM2.5 ÖRNEKLERİNDE İKİNCİL ORGANİK KARBON MİKTARININ BELİRLENMESİ. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:814-825
- 16) Akif ARI, Pelin ERTÜRK, Eftade O. GAGA. YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM2.5 ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:826-839
- 17) Sevim Burçin CAN, Akif ARI, Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Eftade O. GAGA, Tuncay DÖĞEROĞLU, Ozan Devrim YAY. REGRESYON HARİTALAMA (ALAN KULLANIMI REGRESYON MODELİ) YÖNTEMİ İLE KÜTAHYA İLİNDE HAVA KİRLİLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:755-762
- 18) Gonca ÇAKMAK DEMİRCİGİL, Esra EMERCE, Pelin ERTÜRK, Akif ARI, Roel F. SCHINS, Sema BURGAZ, Eftade O. GAGA. KÜTAHYA KENTSEL VE KIRSAL İSTASYONLARINDA TOPLANAN PARTİKÜL MADDENİN İN VİTRO GENOTOKSİSİTE VE SİTOTOKSİSİTE DEĞERLENDİRİLMESİ. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:554-561
- 19) Gülzade KÜÇÜKAÇIL, Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Akif ARI, Eftade O. GAGA. KÜTAHYA'DAKİ TERMİK SANTRAL BÖLGESİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN (UOB) ALANSAL VE MEVSİMSEL DAĞILIMI. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:542-553
- 20) Pelin ERTÜRK, Akif ARI, Eftade O. GAGA. KIRSAL VE KENTSEL İSTASYONLARDA TOPLANAN PARTİKÜL MADDENİN BOYUT DAĞILIMI VE KİMYASAL KOMPOZİSYONU. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:406-410
- 21) Narin POLAT, Özlem ÖZDEN ÜZMEZ, Akif ARI, Hicran ALTUĞ, Ozan Devrim YAY, Tuncay DÖĞEROĞLU, Eftade O. GAGA. KÜTAHYA'DA BAZI İNORGANİK BİLEŞENLERİN (NO₂, SO₂ ve O₃) MEVSİMSEL VE ALANSAL DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ. 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015. 7-9 Ekim 2015, İzmir, Sf:397-405
- 22) Halil İbrahim Hacıoğlu, Pelin Ertürk, Ozan Devrim Yay, Akif Arı, Gürdal Tuncel Eftade O. Gaga. KÜTAHYA KENT VE KIRSALINDA ÖLÇÜLEN NO_x, SO₂ ve O₃ DERİŞİMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ. Uluslararası Katılımlı 7. Atmosfer Bilimleri Sempozyumu, ATMOS2015, 28-30 Nisan 2015, İstanbul.
- 23) Akif Arı, Serpil Yenisoy Karakaş, Eftade O. Gaga. ESKİŞEHİR'de KENTSEL ve YARI-KENTSEL İKİ NOKTADA

Ulusal ve Uluslararası Projeler

- 1) Görevi: Araştırmacı. Hava Kirliliği Pasif Örnekleme Çalışmalarının Sürekliliğinin Sağlanması, Anadolu Üniversitesi BAP Proje No:1404F233, 2014.
- 2) Görevi: Araştırmacı. Atmosferik Partikül Madde Kimyasal Bileşiminin Araştırılması. Anadolu Üniversitesi BAP Proje No: 1404F163, 2014.
- 3) Görevi: Araştırmacı. Kırsal, Kentsel ve Tünel Ortamlarında Çok Halkalı Aromatik Bileşenler (PAH) ve Uçucu Organik Bileşikler: Derişimleri, Kaynakları, Emisyon Faktörleri ve PAH'ların Gaz Partikül Dağılımları. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.
- 4) Görevi: Araştırmacı. Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Ölçümünde Kullanılan Pasif Örnekleycilerin Saha ve Laboratuvar Koşullarında Validasyonu. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.
- 5) Görevi: Araştırmacı. Hava Kalitesi İzleme ve Değerlendirme Çalışmalarının İyileştirilmesi. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.
- 6) Görevi: Araştırmacı. Kütahya Hava Kalitesinin ve Partikül Madde Genotoksitesinin Araştırılması. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.
- 7) Görevi: Araştırmacı. Eskişehir Atmosferindeki Organik Aerosollerin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.
- 8) Görevi: Araştırmacı. TOGETHER TOWARDS CLEAN AIR in ESKİSEHIR and İSKENDERUN (Eskişehir ve İskenderun'da Temiz Hava İçin Elele). Hollanda Hükümeti MATRA Programı Araştırma Projesi (AB).
- 9) Görevi: Proje Yürütücüsü. Eskişehir Atmosferindeki PM2.5 Örneklerinin Kimyasal Karakterizasyonu ve İkincil Organik Aerosol Katkısının Belirlenmesi. TÜBİTAK Projesi.
- 10) Görevi: Bursiyer. Eskişehir İlinin Hava Kalitesinin Belirlenmesi: Karakterizasyon, Kaynak Belirleme ve Sağlık Etkileri. TÜBİTAK Projesi.
- 11) Görevi: Araştırmacı. Partikül Madde Örneklerinin Kimyasal İçeriğinin Belirlenmesi ve Genotoksik Özelliklerinin Araştırılması. Anadolu Üniversitesi BAP Projesi.