

## YENİ AVRUPA KOMİSYONU GEREKLİLİKLERİ VE YARI UÇUCU BİLEŞİKLERİN TOZ KONSANTRASYONUNDAKİ ETKİLERİ

Wolfgang BRUNNHUBER<sup>1</sup>, Pınar HARMANCIOĞLU<sup>2(\*)</sup>, Bülent ATAMER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grimm Aeresol Technik GmbH And Co, Almanya

<sup>2</sup> Terralab Laboratuvar Malzemeleri San. Ve Tic. A.Ş., Ankara

### ÖZET

Avrupa Parlamentosunun yayınladığı Avrupa Hava Kalitesi direktifinde bulunan PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> parametreleri için ağırlıklı konsantrasyon değerleri dışında özellikle partikül sayısının etkileri ve örnekleme noktası yerleri, mevzuatlar, limit değerleri, aşım izinleri ve veri kalitesi ile ilgili bilgiler de ele alınmıştır. Yeni mevzuatlar şimdi özel yerel alan koşullarını da dikkate almaktadır. Bu üye ülkelerin yerel alan koşullarına bağlı olarak neden limit değer aşımını garanti edemeyeceklerini göstermektedir. Yerel alan koşullarının etkileri bilimsel çalışmalarla kanıtlanmalıdır.

Bundan başka yerel ortam havasının durumu tozun içerde ve dışarıda karışımı üzerinde büyük etkisi olan yarı uçucu bileşikler (SVC) tarafından ciddi bir şekilde etkilenmektedir. SVC değeri, PM içinde %20-30'lara ulaşarak PM<sub>2.5</sub> değeri üzerindeki etkiyi artırmaktadır. Devlet kuruluşlarının ve yerel araştırma departmanlarının AB yükümlülükleri konusunda çalışmalar yapmaları için bazı bilimsel çalışmalar yürütülmüştür.

Bu makalede, ortam hava izleme sonuçları, meteorolojik veriler, gaz konsantrasyonları ve Eddy denklemleriyle hesaplanmış SVC oranlarıyla 30 kanallı üstündeki partikül sayısına bağlı konsantrasyon değerleri ilişkilendirilerek çok daha detaylı olarak gösterilmiştir.

### ABSTRACT

The European Parliament has published the directives for European Air Quality, handling among other things dust mass concentration as PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> values and especially the influence of the number and site of measuring points, regulations, limit values, allowances of exceeding and data quality. The new regulations now take specific local area conditions into account. This allows the member states to show that based on the local area conditions why it is not possible to guarantee the number of limit values exceeding. The influence of the local area conditions must be proven by scientific studies.

Further more the local ambient air situation is strongly affected by the fraction of semi volatile compounds (SVC) which has a high influence on the internal and external mixing of the dust. The SVC fraction reaches up to 20-30% of the total PM values with increasing influence in the fraction of PM<sub>2.5</sub>. To give the governmental institutes and local research departments a possibility to take influence on the EC requirements several scientific studies had been done.

\* pinar.harmancioglu@terralab.com.tr

This paper will show the results of a much more detailed ambient air monitoring, combining meteorological data, gas concentrations and the fraction of the SVC with the Eddy covariance calculations and data from particle number concentration in over 30 size channels.

## ANAHTAR SÖZCÜKLER

Aerol Spektrometre, SVC, PM<sub>2,5</sub>, Nafion Kurutucu, Grimm, AB Direktifleri

## GİRİŞ

Bu makale Avrupa Topluluğu'nun EN12341 ve EN14907 ile ilgili ortam havası direktifleri için yayınlandığı yeni yönetmeliklerine ve yarı uçucu bileşiklerin toz konsantrasyonu üzerindeki etkilerine odaklanacaktır.

Aerol partikülleri konsantrasyonu, boyut dağılımı ve kütesinin belirlenmesi çeşitli uygulama alanları için gereklidir ve ortam havasındaki tozun insan sağlığına etkileri hakkında bilgi elde etmek için zorunludur.

### Hava Kalitesine Yönelik Yeni Avrupa Direktifleri ve Tanımları

Haziran 2008'de ortam havasına yönelik yeni direktifler yayınlanmıştır ve genel olarak PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ve veri kalitesiyle ilgili yönetmelikleri içermektedir. Partikül maddelerinin ölçümünü içeren bölümde Avrupa Topluluğu, tozun yanması ve insan sağlığı üzerindeki etkileri hakkında karar vermek için PM<sub>10</sub> değerlerinin yanında karşılaştırmalı PM<sub>2,5</sub> değerlerinin de görülmesi gerekliliğinin çok önemli olduğunu belirtmektedir.

Birçok dünya çapında çalışma PM<sub>10</sub> yanında diğer değerleri de eşzamanlı olarak ölçebilen cihazların direkt karşılaştırma yapma ve ölçüm yerinde tozla kaynak ayrımını analiz etmekte verilerden sonuç elde etme gibi çok büyük bir avantaj sağladığını göstermiştir.

### Tanımlar

'PM<sub>10</sub>' EN 12341'da PM<sub>10</sub> örnekleme ve ölçümü referans metodunda tanımlandığı gibi, %50 etkinlik sona erme noktası (cut-off) 10 µm aerodinamik çap değerine karşılık gelecek şekilde, büyüklüğe göre geçirgen bir girişten geçen partikül madde anlamına gelir.

'PM<sub>2,5</sub>' EN 12341'da PM<sub>2,5</sub> örnekleme ve ölçümü referans metodunda tanımlandığı gibi, %50 etkinlik sona erme noktası (cut-off) 2,5 µm aerodinamik çap değerine karşılık gelecek şekilde, büyüklüğe göre geçirgen bir girişten geçen partikül madde anlamına gelir.

### Aerol Spektrometrelerinin Temel Prensibi

Tek partiküllerin ışık saçınımı (Van der Hulst, 1957; Bohren ve Hufmann, 1998), aerol spektrometrelerin temel işlev prensipleri (Seinfeld ve Pandis, 1998; Haller, 1999) ve çeşitli teknik spesifikasyonlarla (Baron ve Willeke, 2001 ; Hinds, 1998) ilgili esaslar ve detaylı tanımlamalar literatürde bulunabilir.

Tek partikülde ışık saçınımı: Aerol spektrometreler, ışık demetiyle tek aerol partikülü arasındaki etkileşime dayalı olarak çalışmaktadır. Dalga boyuna göre elastik saçılım ve aerol partikülleri tarafından absorpsiyonun ilk tanımı ve hesaplanması Maxwell

denklemleriyle (Mie, 1908) yapılmıştır. Işık saçınımı, optik büyüklük parametresi tanımlanarak, üç aralığa bölünebilir:

$$X = a \cdot D_p \cdot a^{-1} \quad (1)$$

X : optik büyüklük

a . D<sub>p</sub> : aerosol çevresi

a : dalga boyu

$x \ll 1$ : Rayleigh-saçınımı: partikül çapı dalga boyundan daha küçüktür. Saçınan ışığın şiddeti partikül çapının altıncı kuvvetiyle orantılıdır ( $I \sim D_p^6$ ). Bu, örneğin atmosferde güneş radyasyonu ile etkileşerek mavi gökyüzü etkisi yaratan gaz molekülleri veya aerosol spektrometrenin küçük boyut belirleme sınırını etkileyen çok küçük aerosol partikülleri için tipiktir.

$x \cong 1$ : Mie-saçınım: partikül çapı yaklaşık dalga boyuyla aynıdır. Aerosol partikülüyle ışın demeti arasında, partikül kırılma indisine bağlı olmasına rağmen saçınım yoğunluğu ve partikül çapıyla basit bir ilişkisi olmayan güçlü bir etkileşim vardır (özellikle mono kromotik ışık, örn. lazer). Atmosferik aerosol partiküller için en uygunudur.

$x \gg 1$ : Geometrik Optikler: partiküle çarpan ışık ışınları yansıma, kırılma, absorpsiyona yol açar; partikül kenarlarından geçen ışınlar difraksiyona neden olur. Saçınım yoğunluğu partikül kesit alanıyla doğru orantılıdır ( $I \sim D_p^2$ ). Bu, örneğin su damlalarıyla bulut optik etkisi veya gökkuşağı etkisi yaratır veya aerosol spektrometrelerinin sıradaki partiküllerin üst boyut tespitini etkiler.

Dalga boyu ve partikül çapının yanında saçınım ve absorpsiyonu tanımlayan aerosol partikülünün kırılma indisi (kompleks) çok önemlidir. Kimyasal bileşimlerine ve aerosol partiküllerinin iç karışımlarına bağlı olarak kırılma indisi aerosol partikülünün saçınım yoğunluğunu etkiler. Saçınım yoğunluğunun aerosol partikülü etrafında simetrik olmadığı ama saçınım açılarındaki ( $0^\circ =$  geriye,  $90^\circ$  saçınım veya  $180^\circ$  öne) büyük farklılıklar bulunduğu belirtilmelidir.

Hep birlikte, tek bir partikülün sağladığı saçınım yoğunluğu ışığın dalga boyu, yoğunluğu ve polarizasyon açısına, saçınan ışığın tespit açısına ve aerosol partikülün çapıyla kompleks kırılma indisine bağlıdır. Farklı aerosol partikülleri farklı saçınmış ışık itkileri yaratır; bunlar partikül konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir ve saçınan ışık itkisinin yoğunluğunu darbe yükseklik analizörüyle belirleyerek aerosol partikülünün boyutunu belirleme olanaklıdır.

**Çalışma prensipleri.** Aerosol spektrometre tek aerosol partiküllerini bir ışık demetinden veya yoğun bir şekilde ışıklandırılmış ölçüm alanından geçirilmesiyle çalışır. Tek bir partikül tarafından saçınan ışık darbesi ve aynı zamanda yoğunluğu ölçülür. Numune akış hızı ve ölçüm aralığı bilinerek partikül konsantrasyonu sayısı saçınan darbelerden çıkarılabilir. Saçınan ışık yoğunluğuyla bir partikül boyutu belirlenebilir. Kalibrasyon prosedürüne ve ölçülen aerosol partiküllerinin mikro fiziksel özellikleri hakkındaki bilgilere dayanarak verili bir partikül boyutu için partikül kütlesini hesaplamak mümkündür.

Ticari olarak teknik kurulumları ve temel uygulama alanlarında değişen birçok aerosol spektrometre tipi vardır. Aşağıda değişik teknik çözümlerle birlikte bir aerosol spektrometrenin temel bileşenleri anlatılacaktır.

Işık kaynağı olarak ya lazer (örn. Diyot-lazer, He-Ne-lazer) veya yoğun beyaz ışık (örn. Ksenon yüksek basınçlı lamba) kullanılmaktadır. Işık bir demet optiğiyle iyi tanımlanmış, homojen olarak aydınlatılmış optik ölçüm alanına odaklanmalıdır. Demet optiğinin birkaç amaca hizmet etmesi gerekir. Lazer kullanan bir aerosol spektrometre, lazer demet çapının üzerindeki Gauss şekilli dağılımca yaratılan lazer demet yoğunluğunun homojensizliğini dengelemelidir. Aynı zamanda, optik ölçüm alanını tümüyle geçmeyen veya yoğunluğunun düşük olduğu alanda lazer demetini geçen aerosol partiküllerinin neden olduğu sınır bölge hatası ve iki veya daha fazla aerosol partikülünün optik ölçüm alanında aynı zamanda bulunmasından doğan rastlantı hatası önlenir (örn. Optik ölçüm alan kısıtlamasıyla) veya en aza indirilebilir. Optik kısıtlamanın yanında aerodinamik ölçüm alan kısıtlamasının sağlanması için aerosol akış ışık demetine odaklandırılabilir. Optik ölçüm alanından sonra demet bir ışık tuzağıyla toplanabilir. Aerosolun ölçüm alanında kaldığı süreden emin olmak ve numunedeki partikül konsantrasyonunu hesaplayabilmek için ölçüm alanında ışık demetini geçen aerosol akışı sıkı bir şekilde hacim açısından kontrol edilmelidir.

Saçınan ışık belirli bir açı altında bilinen bir delik genişliği ve detektördeki genellikle fotodiyot veya foton çoğaltıcı led bulunan dedektör optikle toplanır. Değişik açılı (geriye ortalama 0°-45°, ileriye ~180° veya 90° ) detektörler yerleştirilmiş aerosol spektrometreler bulunur. Lazer ışığı kullanıldığı zaman saçınma yoğunluğundaki Mie etkisini dengeleyecek ve saçınma yoğunluğu üzerindeki kırılma indisini en aza indirecek detektör pozisyonu ve delik genişliği seçilebilir. Bunun yanında saçınma sinyalinin sinyal ses oranı detektör pozisyonundan ve delik açısından çok etkilenir. Son olarak sinyal bir darbe yükseklik analizörü tarafından yükseltmeli ve analiz edilmelidir.

Aerosol spektrometrenin seçiminde hassasiyet, partikül boyut aralığı, boyut sınıflandırma sayısı, maksimum konsantrasyon aralığıyla birlikte fiyatı, kalibrasyon ve hizmet maliyeti, boyut ve ağırlık veya kabalık gibi özellikler etkilidir. Yukarıda bahsedilen optik detektörün teknik özellikleri yanında özel uygulamalara yönelik değişik ayarlı aerosol spektrometreler bulunur, örneğin:

- Sayım verimliliğini artırmak için otomatik çakışma işareti
- Yüksek hızlarda ölçüm için izokinetik örnekleme girişleri
- Isıtmadan ve partikül konsantrasyonunu veya boyut dağılımını etkilemeden örnekleme havasının içindeki nemi azaltmak için Nafion kurutucu uyarlama
- Partikül kütle hesaplamasını valide etmek veya analiz edilen aerosol partiküllerinin daha fazla araştırılmalarını sağlamak için entegre filtreler (gravimetrik, mikroskopik ve kimyasal)
- Kritik atmosferlerde ve koşullarda ölçümü olanaklı kılmak için alev sızdırmaz veya sıcaklığa dayanıklı sensörler
- Portatif, mobil kullanım için pil kullanımı

Cihaz saçınım yoğunluğunu tek partikülle değil de birden fazla partikül topluluğuyla ölçerse bu fotometre veya nefelometreler partikül boyut dağılımını ölçemez. Aynı zamanda bazı gereksinimler yerine getirildiği zaman partikül konsantrasyonu yalnızca bu sistemlerle ölçülebilir (bir seri çalışma sırasında partikül boyut dağılımıyla kırılma indisinin sabit olması

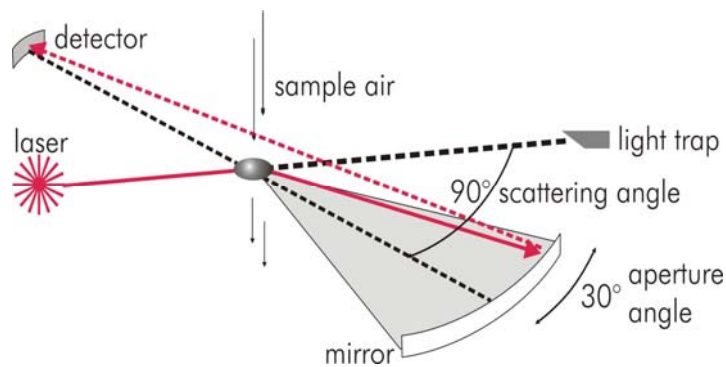
gerekir. Bu pek çok uygulama için olası değildir bu nedenle bu tür fotometreler aerosol spektrometrelerle karıştırılmamalıdır.

Bu makalede bahsedilen çalışmalar sadece  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_1$  ve toplam partikül sayısını gerçek zamanda, eş zamanlı olarak ölçebilen GRIMM çevre cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir.

**GRIMM aerosol spektrometre çalışma prensipleri.** GRIMM Çevre Toz Monitörü, havadaki partikül ve aerosolların sürekli ve kesintisiz ölçümü için kullanılır. Bu partiküller çeşitli yollarla raporlanabilir. Ancak bu ölçümler çevresel kütle  $\mu g m^{-3}$  olarak belirlenir. Bu ölçümler çeşitli boyut dağılım kanalları için raporlanabilir.

Tüm çevresel Grim cihazları tek partikül sayımları için ışık saçınımını kullanırken ışık kaynağı olarak yarı iletken lazer görev yapmaktadır. Lazer demetinden geçen partikülden saçınan sinyal bir ayna vasıtasıyla yaklaşık  $90^\circ$ 'de toplanır ve alıcı diyota gönderilir. Diyot sinyali uygun bir güçlendirmeden sonra çok kanallı boyut sınıflandırıcıdan geçer. Daha sonra bir darbe yükseklik analizörü her bir kanalda iletilen sinyali sınıflandırır. Bu sayılar görüntülenebilir ve aynı zamanda veri depolama kartında saklanabilir ve RS 232 ile daha sonraki analizler için aktarılabilir. Veri depolama kartı olmayan bir cihazın 80 Kbyte iç belleği vardır.

Analiz edilecek ortam havası bir iç hacim kontrollü pompa tarafından  $1,2$  litre dakika<sup>-1</sup> hızla çekilir. Örnek , lazer diyot detektöründen geçerek ölçüm hücresinden çıkar ve bir filtrede toplanır. Pompa aynı zamanda filtrelenen ve kılıf hava regülatörden geçerek optik hazneye geri dönen, gerekli temiz kılıf havayı üretir. Bu işlem toz bulaşığının lazer optikle temas etmesini sağlar. Partikülden arınmış hava akımı aynı zamanda otomatik kalibrasyon sırasında referans sıfır testi için kullanılır.



**Şekil 1.** Işık saçınımı yönteminin çalışma prensibi

## Dünyada Bilimsel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz Tipleri

### GRIMM EDM180

- EN12341'e göre PM<sub>10</sub> için onaylanmıştır
- EN14907 için sertifikasyon devam etmektedir
- EN14907 için denklik geçmiştir
- Yarı uçucu organik madde kaybı yoktur
- 19zoll raf monte edilmiştir
- Özel NAFION nem giderme sistemi
- Ağlar için GESYTEC MODE
- Uzun süreli ölçüm
- Sıcaklık sensörü
- Nem sensörü
- Çok düşük TCO



### GRIMM EDM 265

- Ortam havada bulunan yarı uçucu bileşiklerin belirlenimi
- Paslanmaz çelik kabin
- Uzun süreli ölçüm
- SVC kaybı yok
- sıcaklık sensörü
- Nem sensörü
- seçimlik yağmur sensörü
- Seçimlik rüzgar sensörü
- 47mm PTFE Filtre kullanılabilir
- Gaz analizi yapılabilir



### GRIMM EDM 365

- Özel paslanmaz çelik kabin içindedir
- Uzun süreli ölçüm için uygundur
- SVC kaybı yoktur.
- Sıcaklık ve nem sensörleri bulunmaktadır.
- Opsiyonel olarak rüzgar ve yağmur sensörü bulunmaktadır
- 47mm PTFE filtrede kullanılabilir
- Gaz analizi yapılabilir



## Avrupa Direktiflerdeki Önemli Bölümler

Kanun düzenlemeleri: Yeni direktif ve düzenlemeler 11 Haziran 2010'dan önce kanunlaşmalı ve yürürlüğe girmelidir.

PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> için her üye ülke en geç 1 Ocak 2009 tarihinden itibaren düzenlemeleri uygulamaya geçirmelidir.

Bir ülke, bölge veya şehrin PM<sub>10</sub> limit değerlerini ve PM<sub>2.5</sub> gelecek limit değerlerini sağlaması mümkün olmazsa uzun dönemli ölçümlere dayanan ve olanaksızlığın nedenlerini açıklayan bilimsel raporlar hazırlanıp kısıtlama dışı kalmak için Avrupa Topluluğuna sunulabilir.

Bunun temel nedeni sanayi, yerel koşullar, ülke koşulları, yakın alanlardan tozun uzun süreli taşınması ve geçmişten gelen yüksek değerler olabilir.

**Tablo 1.** Avrupa'daki ölçümlerin veri kalitesi (Kaynak: 2008/50/EC numaralı Avrupa Direktifi)

	Sülfür Dioksit, Nitrojen Dioksit ve Nitrojen ve Karbon Monoksitten gelen Oksitler	Benzen	Partikül Madde (PM <sub>10</sub> /PM <sub>2,5</sub> )	Ozon ve ilişkili NO ve NO <sub>2</sub>
<b>Sabit Ölçümler</b>				
Belirsizlik	% 15	%25	%25	%15
Minimum Veri Yakalama	%90	%90	%90	%90 (yaz boyunca) %75 (kış boyunca)
Minimum zaman				
- Kentsel altyapı ve trafik	-	%35	-	-
- Endüstriyel alanlar	-	%90	-	-
<b>Belirleyici Ölçümler</b>				
Belirsizlik	%25	%30	%50	%30
Minimum veri yakalama	%90	%90	%90	%90
Minimum zaman	%14	%14	%14	>%10 (yaz aylarında)
<b>Belirsizlik Modellemesi</b>				
Saatlik	%50	-	-	%50
7 saatlik ortalama	%50	-	-	%50
Günlük ortalamalar	%50	-	tanımlanmamıştır	-
Yıllık Ortalamalar	%30	%50	%50	-
<b>Objektif yargı</b>				
Belirsizlik	%75	%100	%100	%75

## PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> Direktifleri

“Gözden geçirmenin bir bölümü olarak, Komisyon, otomatik ölçüm tekniklerini dikkate alarak PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> gözlem gerekliliği ve tecrübesi hakkında da bir rapor hazırlayacaktır.

Uygun olursa PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> ölçümleri için yeni referans metotları önerilecektir.” (kaynak direktif 2008/50/EC)

“Ancak, üye ülkeler zaman çizelgesine ve Ek XIV Bölüm A’da belirtilen koşullara uygun olarak Ek V Bölüm B’ye göre, Ortalama Korunmasız Sinyali hesaplamak için yeterli sayıda kentsel PM<sub>2,5</sub> ölçüm istasyonu altyapısının en geç 1 Ocak 2009’da kurulacağını kesinleştirmelidir.” (Direktif, 2008/50/EC)

**Tablo 2.** Nüfuslarına göre üye ülkelerde bulunması gereken istasyon sayısı (Kaynak: 2008/50/EC numaralı Avrupa Direktifi)

Popülasyon ( x 1000)	Maksimum konsantrasyonu aşma durumu		Eğer maksimum konsantrasyon sınır değerler arasındaysa	
	PM harici kirleticiler	PM <sub>x</sub> (PM <sub>10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> )	PM harici kirleticiler	PM <sub>x</sub> (PM <sub>10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> )
0 – 249	1	2	1	1
250 – 499	2	3	1	2
500 – 749	2	3	1	2
750 – 999	3	4	1	2
1000 - 1499	4	6	2	3
1500 - 1999	5	7	2	3
2000 - 2749	6	8	3	4
2750 - 3749	7	10	3	4
3750 - 4749	8	11	3	6
4750 - 5999	9	13	4	6
≥ 6000	10	15	4	7

Bu bölümdeki temel konular:

- Her üye ülke bitiş tarihi olan 1 Ocak 2009’a kadar minimum sayıda PM<sub>2,5</sub> ölçüm noktasını kurmalı ve değerlerini Avrupa Birliği’ne raporlamalıdır.
- Metropol alanlarda Her 1 milyon insan için bir PM<sub>2,5</sub> ölçüm istasyonu bulunmalı ve 100.000’den fazla insan olan yerleşim yerlerinde de en az bir ölçüm noktası bulunmalıdır. Genel olarak iki PM<sub>10</sub> istasyonunun yanında en az bir adet PM<sub>2,5</sub> istasyonu olmalıdır.
- PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> ölçüm noktası sayısı Avrupa Direktifi Ek 5’te verilen tabloya uygun olmalıdır.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>

- PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> için yeni limit değerleri yayınlanmıştır ve yürürlüğe girmiştir. PM<sub>2,5</sub> için yayınlanan yeni değerler 2010’da yürürlüğe girecektir. (PM<sub>10</sub> : yılda 7 günlük değeri 35 µg’ın altında olmalıdır, PM<sub>2,5</sub> : yılda 7 günlük değeri 25 µg’ın altında olmalıdır)



## KAYNAK PAYLAŞTIRMA

GRIMM çevre partikül analizörleri partiküllerin kaynak paylaşımı hakkında gerçek zamanlı bilgi sağlama açısından bir tanedir. Gerçek zamanlı PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> değerleri ve toplam sayıyla birlikte meteorolojik veri doğru şekilde kaynak belirlenimine olanak sağlar. Aerosol partikül boyutunun PM değerleri içindeki değişiminin görülebilirliği belirlenen kontaminasyon tipini anlamamıza yardımcı olacaktır. Örneğin partikül konsantrasyonu yerel fabrikalar kaynaklı, yakınlardaki havaalanı kaynaklı veya diğer kirleticiler kaynaklı olarak artabilir.

Bu çevre gözleme felsefesinde önemli bir gelişmedir.

### Ortam Havasında Yarı Uçucuların Ölçüm Nedenleri

Farklı çalışmalar PM<sub>2,5</sub> partiküllerinin içindeki yarı uçucuların oranının, toplam PM<sub>2,5</sub> ağırlığının %20 – 50'si civarında değiştiğini göstermiştir. Yarı uçucular genel olarak sülfatlardan, nitratlardan, amonyum, amonyum nitrat, vb'lerinden oluşmaktadır. Gerçek PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> kütlesini belirlemek için sadece uçucu olmayanları değil aynı zamanda uçucu içeriğin de ölçülmesi önemlidir. Filtre örnekleyicilerde, devam eden örnekleme, gaz-katı veya hatta sıvı-katı reaksiyonlar nedeniyle uçucu bileşenler kaybolabilir. Diğer yaygın otomatik toz monitörleri yoğunlaşmayı önlemek için numune probunu ısıtmaktadır. Fakat bunu yaptıkları zaman numuneyi ısıttıkları için uçucular kaybolmaktadır. Sonuç olarak ölçümlerin çoğu eksik değerlendirilmektedir.

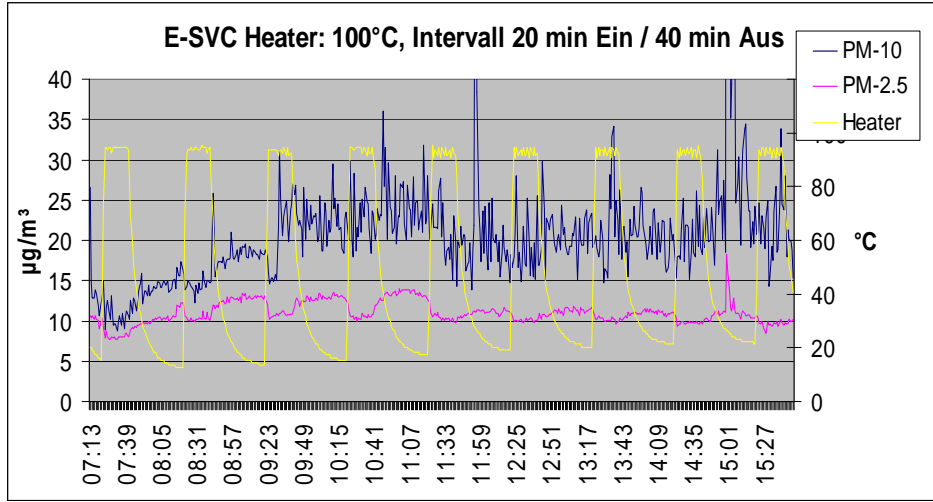
Uçucu maddeler PM<sub>10</sub> referans örnekleyicilerde de kaybolmaktadır, örneğin güneşli sıcak günlerde özellikle yazın. Filtre tutucu güçlü güneş radyasyonuna maruz kalırsa, referans örnekleyicinin filtresi ısınabilir.

Örnekleme periyoduna (örneğin kışın veya yazın) ve havada bulunan uçucu maddelerin miktarına bağlı olarak, "otomatik sürekli monitörler/FRM" konsantrasyon oranı 0,5 ile yaklaşık 1 gibi büyük bir aralıkta değişebilir. Bu nedenle, örnekleme süresince hava içindeki uçucu maddelerin miktarı hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir.

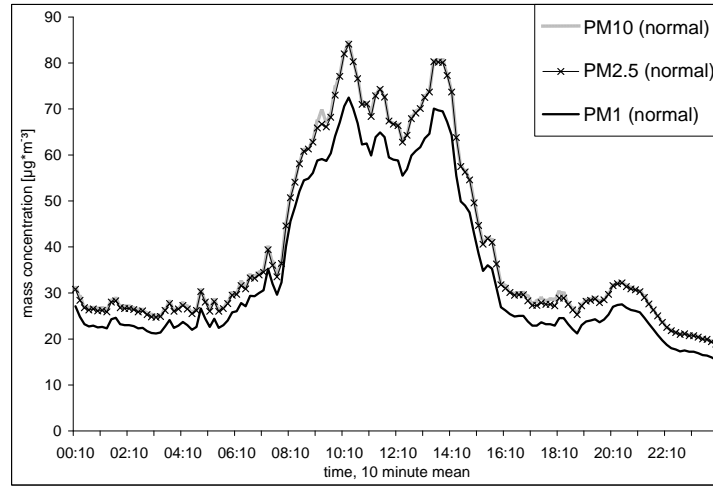
Çevre toz monitörleri için PM<sub>x</sub> değerlerinin doğru olması kesinlikle gereklidir. Bu nedenle yeni mobil sürekli ölçüm cihazı sadece uçucu ve uçucu olmayan parçaları ölçmemeli bunun yanında belli bir yerde PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> cinsinden yarı uçucuların miktarları hakkında da bir değer vermelidir. Bu değer var olan ölçme istasyonları için ortalama düzeltme/konum faktörünü hesaplamak için kullanılabilir.

Aşağıdaki grafik ısıtılan ve ısıtılmayan prob ile yarı uçucu bileşiklerde meydana gelen farklılığı göstermektedir.

Şekil 3 ve Şekil 4'teki grafikler kışın, iki çevre toz monitöründen – Grimm Model 107 – alınan eş zamanlı verileri göstermektedir. Bu aerosol spektrometreler eş zamanlı olarak PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>1</sub> kütle konsantrasyonlarını elde edebilir. Spektrometreler sıcaklık ve nem kontrolü için özel hava kabinine yerleştirilmiştir. Bir spektrometrede (Şekil 4) ısıtıcı örneklem girişi varken diğerinde (Şekil 3) ısıtıcısız standart örneklem girişi bulunmaktadır.



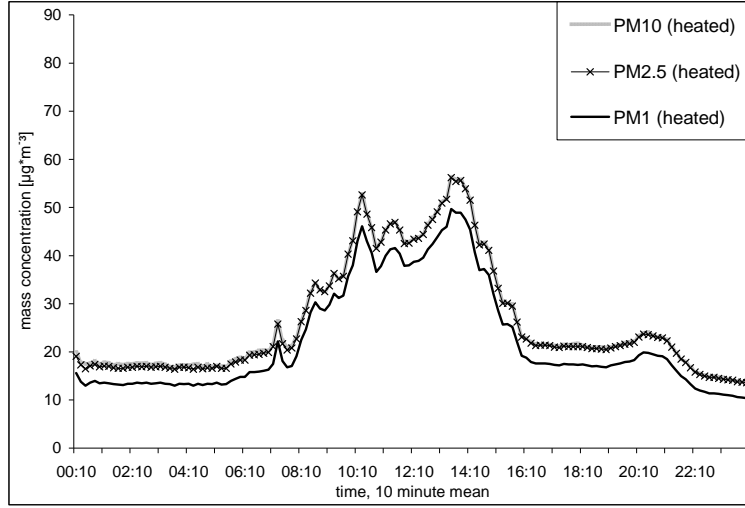
Şekil 2. Sıcaklık etkisiyle PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> konsantrasyonundaki değişimler



Şekil 3. Standart örnekleme başlığıyla kış ayları boyunca örneklenen PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyonları

Şekil 3 ve Şekil 4'teki grafiklerde görüldüğü gibi PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> değerleri neredeyse aynıdır. Isıtıcı örnekleme girişi etkisine baktığımızda partikül maddelerin 1/3'ünün örnekleme girişinin ısıtılmasından dolayı kaybolan yarı uçucu bileşikler olduğu kesindir. Bu ölçümler, aynı konumda eş zamanlı olarak ve aynı kimyasal analizle çalışan standart filtre örneklemeyle toplanan kütlelerle karşılaştırılmıştır. Birçok uluslararası kampanyada kullanılan Grimm 107 ile çok iyi sonuçlar alınmıştır (Gorny vd., 2002, Liao vd., 2003, Putaud vd., 2003, Querol vd., 2004).

Model 107'nin daha gelişmiş modeli Grimm Model 180 çevre toz monitörüdür. Sabit 19" raf versiyonu, EN12341'e göre standart PM<sub>10</sub> ölçüm sistemi eşdeğeri olarak onaylanmıştır (Umweltbundesamt, 2006) ve şu anda EN 14907'ye göre onaylanma süreci devam etmektedir.



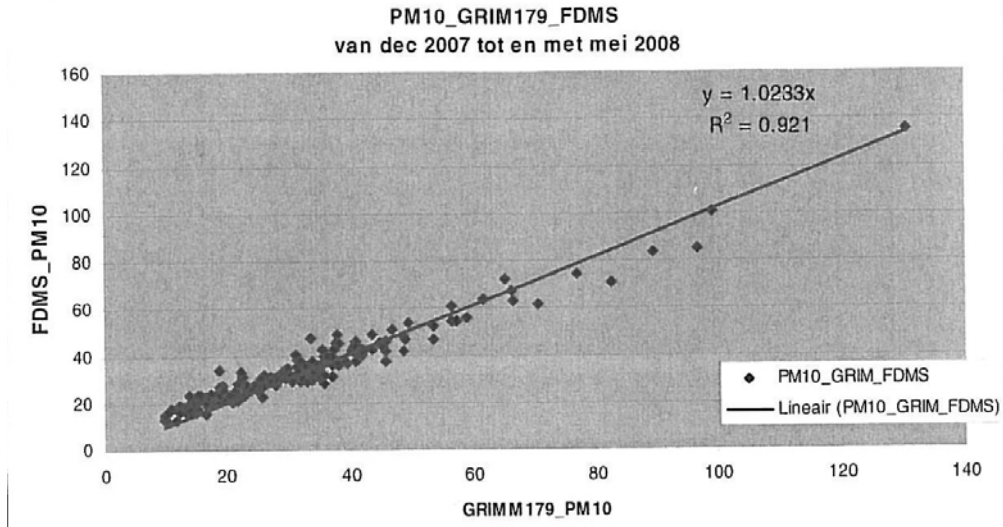
**Şekil 4.** Isıtıcıli örnekleme başlığıyla kış ayları boyunca örneklenen PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyonları

Nafion kurutucu ilave edilmiş olan cihaz PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>1</sub> kütlelerinin eş zamanlı olarak belirlenmesine olanak tanırken PM<sub>2.5</sub> kütlesi içinde su hariç yarı uçucu maddeler bulunmaktadır. Bu Delbert ve arkadaşları 2007’de anlatıldığı gibi diğer çevre toz örnekleyicileriyle karşılaştırıldığı zaman önemli bir avantaj sağlar.

Avrupa Topluluğundaki çeşitli devletler PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> ağı içinde yarı uçucu bileşiklerin de ölçülmesine dikkat etmektedir.

Aslında birçok çalışma son yıllarda gravimetrik referans metotlarının SVC’leri kaybettiğini göstermiştir. Bu problemi gidermek için bazı devlet ağları kendi sürekli ölçüm ağlarıyla PM<sub>2.5</sub> ile PM<sub>10</sub> ölçen gravimetrik metotları karşılaştırmak için yeni metotlar aramaktadır.

Aşağıdaki iki grafikte tümüyle farklı iki cihazla yapılmış SVC ölçümlerini görebilirsiniz.



**Şekil 5.** Aralık 2007 – Mayıs 2008 tarihleri arasında GRIMM ve diğer filtre örnekleme sistemi karşılaştırması

## KAYNAKLAR

Baron, P.A. ve Willeke K. Aerosol measurement : principles, techniques, and applications, 2. ed., New York, NY : Wiley, 2001.

Binning, J., Meyer J. ve Kasper G. Calibration of an optical particle counter to provide PM<sub>2.5</sub>-Mass for well defined particle materials, *Journal of Aerosol Science*, 38, 325-332, 2007.

Bohren, C.F. ve Hufmann, D.R. Absorption and scattering of light by small particles, Wiley Interscience, New York, 1998.

Boundy, R.H. ve Boyer, R.F.(Ed.). Styrene, its polymers, copolymers and derivatives, Reinhold Publishing Corp., New York, 523-525., 1952.

Delbert, J.E., Bates, B. L., Clark, J. M., Kuprov, R. Y., Mukherjee, P., Murray, J. A., Simmons, M. A., Waite, M. F., Woolwine, W., Eatough, N. L. ve Hansen, J. C. Comparison of semi-continuous measurement of PM<sub>2.5</sub> and anions by several samplers, *J.Aer. Sci* (to be published), 2007.

EN 12341, Air quality - Determination of the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods; Beuth Verlag, Berlin, 1998.

Gorny, R.L., Reponen, T., Willeke, K., Schmechel, D., Robine, E., Boissier, M., ve Grinshpun, S.A. Fungal Fragments as Indoor Air Biocontaminants, *Applied and environmental microbiology*, 07, 3522–3531, 2002

Haller, P. Leitfaden. Tips für Anwender. Herausgegeben vom AC-Laboratorium Spiez, 25 Jahre Aerosolphysik, CH-3700, Spiez., 1999

Hinds, W. C. Aerosol Technology - properties, behavior and measurement of airborne particles, *John Wiley & Sons, Inc.* New York, 1994.

Liao, C-M , Chen, J.W. ve Huang, S.J. Size-dependent PM<sub>10</sub> indoor/outdoor/personal relationships for a wind-induced naturally ventilated airspace, Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan, ROC; *Atmospheric Environment*, 37, 3065–3075, 2003.

Mahmoud-Yasin N. Measuring Aerosol Particle Emission from Swine and Poultry using Wide Range SMPS and OPC. Master's Thesis, School of Forest Science and Resource Management, Technical University of Munich, Germany, 2006.

Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 25, 377-445, 1908

Onyeneke-Edwards, H.C. Measuring Aerosol Particle Emission from cattle using Wide Range SMPS and OPC. Master's Thesis, School of Forest Science and Resource Management, Technical University of Munich, Germany, 43p., 2006

Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., *Facchini M.C.* ve Fuzzi, F.. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone during MINATROC. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy and Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto delle Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Bologna, Italy, 2003.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodriguez, S., Artinano, B., Salvador, P., Garcia do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., De la Rosa, J., Sanchez de la Campa, S., Menendez, M. ve Gil, J.L. Speciation and Origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Spain, *Aerosol Science*, 35, 1151-1172, 2004.

Schneider, C. Messen und modellieren von Partikelemissionen aus der Tierhaltung. Diplomarbeit, FH Rüsselsheim, 2006.

Seinfeld, J. H., ve Pandis, S. Atmospheric chemistry and physics, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. 1998

Umweltbundesamt <http://www.umweltbundesamt.de/luft/messeinrichtungen/moimi9.pdf>, 2006

Van den Hulst, H. C. Light Scattering by small Particles. Wiley, New York.1957

Vetter, T. Berechnung der Mie-Streufunktionen zur Kalibrierung optischer Partikelzähler; Abteilung Wolkenphysik und -chemie; Max-Planck-Institut für Chemie Main, 2004