

DÜZCE İLİNDE PARTİKÜL MADDE (PM₁₀) KONSANTRASYONLARININ VE ELEMENT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Zehra BOZKURT^{1(*)}, Fatih TAŞPINAR¹, Eftade O. GAGA², Tuncay DÖĞEROĞLU²,
Özlem ÖZDEN ÜZMEZ², Beyhan PEKEY³, Hakan PEKEY³

¹Düzce Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Düzce

²Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

³Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

ÖZET

Partikül madde (PM) doğal ve antropojenik kaynaklardan açığa çıkan ve önemli sağlık etkileri olan bir kirlenicidir. Bu çalışmada Düzce atmosferinde PM₁₀ konsantrasyonları belirlenmiştir. Ölçümler şehir merkezinde bulunan Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulunda ve yarı-kırsal özellikteki Düzce Üniversitesi Konuralp Yerleşkesi'nde eş zamanlı olarak 28 Ocak-25 Mart 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. PM₁₀ örneklemeleri yüksek hacimli hava örnekleyicileri ile gerçekleştirilmiştir. Kentsel istasyonda ölçülen PM₁₀ konsantrasyonlarının kütle ortalaması 85,67 µg/m³ iken yarı kırsal PM₁₀ ortalaması 27,13 µg/m³ olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına göre; şehir merkezinde günlük PM₁₀ konsantrasyonlarının yüksek değerlere ulaştığı ve çoğunlukla sınır değer olan 50 µg/m³ değerini aştığı, yarı kırsal örnekleme noktasında ise günlük konsantrasyonların sınır değerinin altında kaldığı belirlenmiştir. Çalışmada partikül madde konsantrasyonlarının rüzgâr yönü, hızı, yağış gibi meteorolojik değişkenlerle ilişkisi araştırılmış ve bu etmenlerin etkisinin önemli boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Kütle konsantrasyonları belirlenen örnekler çözünürleştirilmiş ve kimyasal içeriğinin belirlenmesi amacı ile ICP-MS cihazı ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Günlük olarak toplanan PM örneklerinde Al, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb ve Bi elementlerinin derişimleri belirlenmiştir Trafik ve evsel ısınma gibi kaynaklara daha yakın konumda olan şehir merkezinde belirlenen metal konsantrasyonlarının yarı kırsal örnekleme noktasında belirlenenlere kıyasla genellikle yüksek olduğu görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Hava Kirliliği, PM₁₀, Element, Yüksek Hacimli Hava Örnekleme, Düzce

ABSTRACT

Particular matter (PM) is of health concern and emitted from natural and anthropogenic sources. In this study, PM₁₀ concentrations in Düzce atmosphere was determined. Measurements were performed simultaneously from 28 January to 25 March 2015 in Düzce University, Vocational School that is located in the city center and Düzce University, Konuralp Campus that has semi-rural property. PM₁₀ sampling was performed by high-volume air samplers. Average PM₁₀ mass concentration measured at urban station was 85,67 µg/m³, while it was measured as 27,13 µg/m³ at semi-rural station. Higher PM₁₀

* zehrabozkurt@duzce.edu.tr

concentrations were measured at urban location often exceeding the limit values of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. On the other hand, PM_{10} limit value was not exceeded in none of the measurement days at the semi-rural sampling station. In this study the relationship between particulate matter concentration and meteorological variables such as wind direction, speed, rainfall was investigated and it was found that meteorological factors have profound effects on the measured PM mass concentrations. PM mass collected on quartz fiber filters were digested in acid mixture and analyzed with ICP-MS. Concentrations of elements, Al, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb and Bi were determined in daily collected filters. Trace element concentrations measured at urban station which is close to major sources such as traffic and domestic heating were found to be higher than semi rural station.

KEYWORDS

Air Pollution, PM_{10} , Element, High Volume Air Sampling, Düzce

1. GİRİŞ

Partikül madde, başlıca karbon (elemental ve organik karbon), amonyum, nitrat, sülfat, minerallerden oluşan katı, sıvı veya katı ve sıvı fazda kompleks bir karışımdır. Askıda partiküllerin boyutları, birkaç nm'den 10'larca μm 'ye kadar değişebilir. Büyük (kaba) partiküller, daha büyük partiküllerin mekanik olarak aşınması ile oluşur. Küçük partiküller ($<1 \mu\text{m}$) çoğunlukla gazlardan oluşur, en küçük partiküller ise ($<0.1 \mu\text{m}$, ultra ince) kimyasal reaksiyonlar veya yoğunlaşmalar sonucunda gerçekleşen çekirdeklenme ile oluşur. Pratikte partiküller aerodinamik çaplarına göre PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ ve ultra ince partiküller şeklinde sınıflandırılabilir (Brunekreef ve Holgate, 2002; Hueglin vd. 2005)

Solunabilir partiküllerin neden olduğu hava kirliliği, çevre ve insan sağlığı ile önemli bir şekilde bağlantılı olduğundan partiküler hava kirliliği üzerine birçok çalışma yapılmaktadır (Dongarra vd., 2007; Toledo vd., 2008; Cheng vd., 2015). Partiküllerin toksisiteleri büyük ölçüde boyutu ile ilgilidir. Partikül çapı $10 \mu\text{m}$ 'den (PM_{10}) veya $2.5 \mu\text{m}$ 'den ($\text{PM}_{2.5}$) küçük olan partiküller akciğerlerin alveollerine kadar nüfuz edebildikleri, akciğerlerde depolanarak solunum sistemi rahatsızlıkları ve ölüm oranlarının artmasına sebep olmaları nedeniyle özellikle tehlikelidirler (Monn 1997, Querol 2001, Wiseman vd., 2014). Partiküllerin toksisiteleri onların kimyasal bileşimine bağlı olarak da değişebilmektedir. Yapısında kurşun ve civa gibi toksik metaller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve dioksinler gibi kalıcı organik toksik bileşikler içeren partiküller özellikle tehlikelidir (Dallarosa vd., 2008). Bu nedenle atmosferik PM'in kimyasal özelliklerine ilişkin detaylı araştırmalar partiküllerin toksisitesinin belirlenebilmesi için gereklidir (Hueglin vd., 2005). Partiküler maddelerin yapısında da bulunabilen Arsenik (As), Berilyum (Be), Kadmiyum (Cd), Klor (Cl), Kobalt (Co), Krom (Cr), Civa (Hg), Nikel (Ni), Kurşun (Pb) ve Selenyum (Se) gibi bazı eser elementler insanlar için kanser de dahil olmak üzere çok çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu elementlerin emisyon kaynakları olarak kömür ve petrol yanması, insineratörler, motorlu taşıtlar, metal endüstrileri yol tozlarından gelen yer kabuğu maddeleri, inşaat aktiviteleri, tekerlek/fren aşınması ve çimento fabrikaları sayılabilir (ATSDR, 2003)

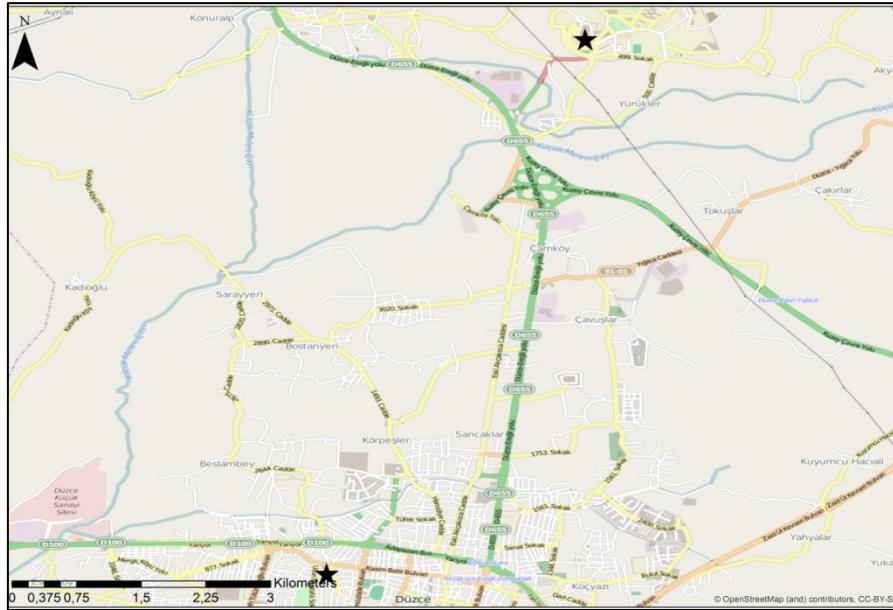
Bu çalışmada Düzce atmosferinde kentsel ve yarı kırsal iki örnekleme istasyonunda PM_{10} konsantrasyonları ve partiküllerin elemental içerikleri (Al, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,

As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, , Pb, Bi) belirlenmiştir. Her iki istasyonda ölçülen eser elementler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Çalışma alanı

Düzce, 40° 49. 8' kuzey enleminde 31° 10. 2' doğu boylamında bulunan, Türkiye'nin kuzey-batısında yer alan bir ildir. İlin topografyası genellikle dağlık ve tepelik (yaklaşık %85) olarak tanımlanır. İlin yüz ölçümü 2.574 km², nüfusu 355.545 kişidir. İlin nüfusu yüz ölçümüne oranla düşüktür. Düzce merkezinde hakim rüzgar akışı etrafını çevreleyen dağ ve tepeler tarafından engellenmektedir. Bu nedenle özellikle ilin merkezinde kirleticiler dağılamamakta ve yüksek seviyelerde maruziyet gerçekleşmektedir. Düzce'de hava, sıcaklık inversiyonu nedeniyle Ekim ayından Mart ayına kadar, kış aylarında yaklaşık altı ay sislidir. Şehir merkezinin üzerinde düşük inversiyon tabakası hem kış ve hem de yaz mevsiminde görülebilmektedir. Çalışmada ölçümler şehir merkezinde bulunan Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulunda ve yarı-kırsal özellikteki Düzce Üniversitesi Konuralp Yerleşkesi'nde eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktalarının konumları şekil 1'de görülmektedir. Örnekleme noktaları seçilirken muhtemel kaynaklar (trafik, endüstriyel tesisler, evsel ısınma) düşünülerek kentsel ve kent merkezinden uzak iki örnekleme noktası seçilerek karşılaştırma yapılması sağlanmıştır.



* örnekleme noktası

Şekil 1. Düzce ili örnekleme noktaları

2.2. Örnekleme periyodu

Ölçümler şehir merkezinde bulunan Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulunda ve yarı-kırsal özellikteki Düzce Üniversitesi Konuralp Yerleşkesi'nde eş zamanlı olarak 28 Ocak-25 Mart 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Her bir noktada örnekleme periyodu günler arasında döngü sağlayabilmek için 3 gün arka arkaya örnek alındıktan sonra 2 gün ara verilip takiben 3 gün örnek alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde örnekleme kampanyası boyunca

haftanın her günü için eşit sayıda örnek toplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca her bir örnekleme noktasından toplam 35 örnek alınmıştır.

2.3. Örnek toplama ve hazırlama

Bu çalışmada Thermo marka yüksek hacimli hava örnekleyicisi kullanılmıştır. Cihazda PM₁₀ başlığı bulunmaktadır. PM₁₀ örnekleri Palm marka quartz filtre üzerine toplanmıştır. Örnekleme süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Örnekleme sırasında cihazın hava akış debisi 1,13 m³/dk olarak ayarlanmıştır. Örneklemeden önce quartz filtreler sabit tartıma gelineye kadar, 24 saat sabit sıcaklık ve nem koşullarının sağlandığı desikatörlerde bekletilerek tartılmıştır. Örnekleme sonrasında quartz filtreler uygun koşullarda laboratuara taşınarak 24 saat süresince desikatörde bekletilmiş ve son tartımları alınmıştır. Örnekler analiz edilmeden önce 4 eşit parçaya ayrılarak, metal analizleri için 1/4'lük örnekler ayrılmıştır.

2.4. Özütleme ve analiz

Özütlenmek üzere kesilen filtre tartılıp, daha küçük parçalara bölünerek, Politetrafloroetilen (PTFE) kaplara aktarılmış, üzerine 4 ml Hidroflorik asit (HF), 2 ml Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve 8 ml Nitrik asit (HNO₃) ilave edilip mikrodalga fırında özütlenmiştir. Mikrodalga fırınından çıkarılan örnekler ısıtıcıda 1 ml kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra üzerine 1 ml H₂O₂, 3 ml HNO₃ ve 9 ml Hidroklorik asit (HCl) ilave edilip tekrar 1 ml kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak 1 ml ye kadar buharlaşmış numunelerin üzerine 2 ml HNO₃ eklenip ultra saf su ile 50 ml ye tamamlanarak örnekler analiz için hazır hale getirilmiştir. Bu aşamalar, şahit numune içinde aynı şekilde uygulanmıştır. Özütlemesi gerçekleşen örneklerde bulunan metal konsantrasyonları ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR

Çalışmada kentsel ve yarı kırsal örnekleme noktalarında ölçülen PM₁₀ ve element konsantrasyonlarına ait istatistiksel sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir. Tablo 1 incelendiğinde hem PM₁₀ hem de element konsantrasyonlarının kentsel örnekleme noktasında yarı kırsal örnekleme noktasına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kent merkezinin kaynaklara olan yakınlığı, rakımın düşük olması ve etrafının dağlık ve tepelik olması nedeni ile kirleticilerin dağılamamasından kaynaklanabilir. Partiküllerin eser element içeriği incelendiğinde en yüksek konsantrasyonlar Al ve Fe (sırasıyla 5,35; 2,47 µg/m³) elementleri için, en düşük konsantrasyonlar ise Ag, Bi, Cd, Co, Se (sırasıyla 0,133; 0,286; 0,6117; 0,708; 0,879 ng/m³) elementleri için belirlenmiştir. Kentsel/Yarı kırsal konsantrasyon oranları her bir örnekleme noktası için ayrı ayrı hesaplanarak Tablo 1'de ortalama olarak verilmiştir. Oranlar incelendiğinde en yüksek oran Cu, Zn, Sc, Mn elementleri için belirlenmiştir. Bu elementler kent merkezi için önemli kaynaklardan olan trafik ve ısınma kaynaklı elementler arasındadır (Manousakas vd., 2015; Baez vd., 2015). Bu nedenle de kent merkezindeki konsantrasyonlar, merkeze uzak noktaya göre daha yüksek bulunmuştur. Hava kalitesi değerlendirme ve yönetimi yönetmeliğinde (HKKDY) eser elementlerden yalnızca Pb (0,5 µg/m³) için verilen yıllık sınır değer mevcuttur. Avrupa birliği yönetmeliklerinde ise Pb, As, Cd, Ni için (sırasıyla 0,5; 0,006; 0,005; 0,02 µg/m³) yıllık sınır değerler bulunmaktadır. Çalışmada belirlenen ortalama konsantrasyon değerleri, sınır değerler ile karşılaştırıldığında Pb için sınır değerlerin altında sonuçlar ölçüldüğü görülmüştür. Bununla birlikte As, Cd ve Ni konsantrasyonlarının AB yönetmeliklerinde verilen değerlerin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Çalışmada belirlenen PM₁₀ ve element konsantrasyonları için istatistiksel sonuçlar

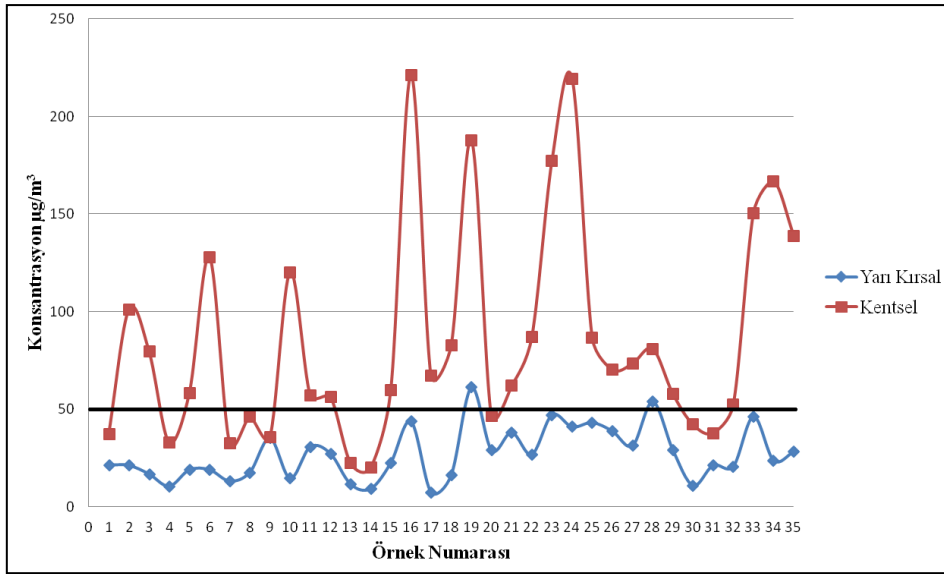
Element		Kentsel					Yarı Kırsal					K/Y.K. ^a
		Ort.	Std. Sp.	ortanca	min.	mak.	Ort.	Std. Sp.	ortanca	min.	mak.	
PM ₁₀		85,67	55,37	67,31	20,13	221,18	27,13	13,52	23,78	7,38	61,28	3,4
Al	(µg/m ³)	5,35	5,56	2,16	0,14	18,39	3,62	3,56	1,87	0,13	10,02	2,5
Fe		2,47	2,22	1,95	0,66	9,33	1,04	0,69	1,04	0,20	3,28	2,6
Sc		1,13	1,80	0,26	0,01	6,60	1,00	1,93	0,27	0,01	8,34	4,9
V		2,63	2,12	1,78	0,39	7,55	1,07	0,56	1,01	0,25	2,22	2,5
Cr		14,66	6,40	12,73	5,31	34,96	15,78	6,41	14,52	4,43	32,69	1,1
Mn		28,96	28,46	22,92	1,81	118,97	11,09	8,43	8,35	1,47	35,62	3,5
Co		0,71	0,42	0,52	0,17	1,60	0,29	0,12	0,28	0,12	0,58	2,6
Ni		11,76	4,39	11,58	4,03	22,35	11,74	6,42	12,53	3,24	34,57	1,2
Cu		12,40	10,41	9,89	0,45	36,02	4,28	4,47	2,76	0,56	20,29	5,5
Zn		115,28	80,73	88,70	30,68	371,50	54,77	31,48	47,14	16,19	134,96	2,3
As	(ng/m ³)	1,79	1,00	1,71	0,42	3,81	0,74	0,42	0,69	0,32	2,74	2,6
Se		0,88	0,56	0,86	0,14	3,07	0,39	0,21	0,36	0,09	1,02	3
Mo		43,08	11,42	41,12	18,67	86,92	41,48	8,21	41,78	17,91	53,41	1,1
Ag		0,13	0,06	0,12	0,02	0,33	0,13	0,03	0,13	0,06	0,20	1,1
Cd		0,61	0,33	0,48	0,19	1,39	0,29	0,07	0,30	0,14	0,43	2,2
Sn		6,00	5,74	3,77	1,44	24,94	4,00	6,76	2,23	0,62	30,70	2,1
Sb		6,30	4,46	5,21	1,41	20,87	2,65	1,18	2,68	0,64	4,61	2,6
Ba		21,43	17,14	17,34	5,07	76,15	10,23	3,60	9,24	5,25	21,48	2
Pb		21,14	16,15	18,32	5,44	84,79	8,80	4,01	8,41	1,86	16,64	2,6
Bi		0,29	0,13	0,25	0,12	0,71	0,15	0,07	0,14	0,03	0,41	2,5

^a Kentsel/Yarı Kırsal

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Partiküler madde (PM₁₀) konsantrasyonlarının değişimi

Şekil 2'de örnekleme periyodu boyunca belirlenen partikül madde konsantrasyonları verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde trafiğin yakınındaki kentsel örnekleme noktasında günlük PM₁₀ konsantrasyonlarının kritik değerlere ulaştığı ve çoğunlukla AB yönetmeliklerinde günlük sınır değer olarak verilen 50 µg/m³ değer aşılmaktadır. Bu değer yönetmelikte bir yılda 35 defadan fazla aşılmaması gereken sınır değer olarak tanımlanmaktadır. Buna karşın yarı kırsal örnekleme noktasında konsantrasyonlar sınır değerinin altındadır. Ayrıca örnekleme süresince her iki örnekleme noktası için konsantrasyonların artış ve azalış eğilimleri benzerlik göstermektedir. Kentsel istasyonda ölçülen PM₁₀ konsantrasyonlarının kütle ortalaması 85,67 µg/m³ iken yarı kırsal PM₁₀ ortalaması 27,13 µg/m³ olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Örnekleme periyodu boyunca belirlenen PM₁₀ konsantrasyonları

4.2. Meteorolojik faktörlerin partiküler madde konsantrasyonlarına etkisi

Örnekleme boyunca ortalama sıcaklık 7,02 ° C, ortalama rüzgar hızı 1,08 m/s'dir. Hakim rüzgar yönü güneydoğu sektörüdür. Çalışmada partikül madde konsantrasyonlarının rüzgâr hızı, yağış ve rüzgar yönü gibi meteorolojik değişkenlerle ilişkisinin olduğu belirlenmiştir. Tablo 2'de rüzgar hızı, yağış, sıcaklık gibi meteorolojik parametreler için partikül madde konsantrasyonu ile ilişkisi pearson korelasyon katsayıları belirlenerek gösterilmektedir. Tablo 2'ye göre partikül madde konsantrasyonu rüzgar hızı ile negatif bir ilişki göstermekte ve rüzgar hızının artması ile partikül madde konsantrasyonu azalmaktadır. Benzer ilişki daha zayıf olmakla birlikte yağış durumunda da görülmüş ve yağışın varlığında partikül madde konsantrasyonu yarı kırsal örnekleme noktasında ortalama 22,59±8,28 µg/m³ olarak belirlenirken kentsel örnekleme noktasında 64,92±15,94 µg/m³ olarak belirlenmiştir. Yağışın olmadığı günler için ise ortalama partikül madde konsantrasyonu yarı kırsal örnekleme noktasında ortalama 30,96±31,48 µg/m³ olarak belirlenirken kentsel örnekleme noktasında 103,14±65,27 µg/m³ olarak belirlenmiştir.

Tablo 2. PM₁₀ konsantrasyonu ile meteorolojik faktörler arasındaki ilişki

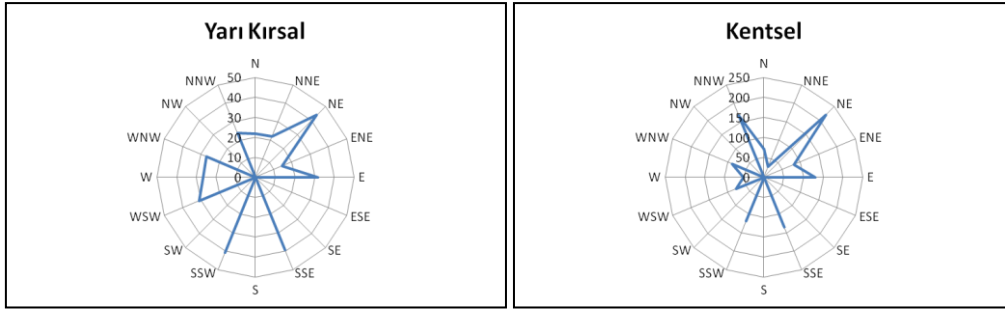
		MRH ^a	ORH ^b	Yağış	T ^c	Kentsel
PM ₁₀	Yarı Kırsal	-0,613	-0,482	-0,313	0,256	0,58
	Kentsel	-0,51	-0,469	-0,314	0,4	1

a Günlük maksimum rüzgar hızı

b Günlük ortalama rüzgar hızı

c Sıcaklık

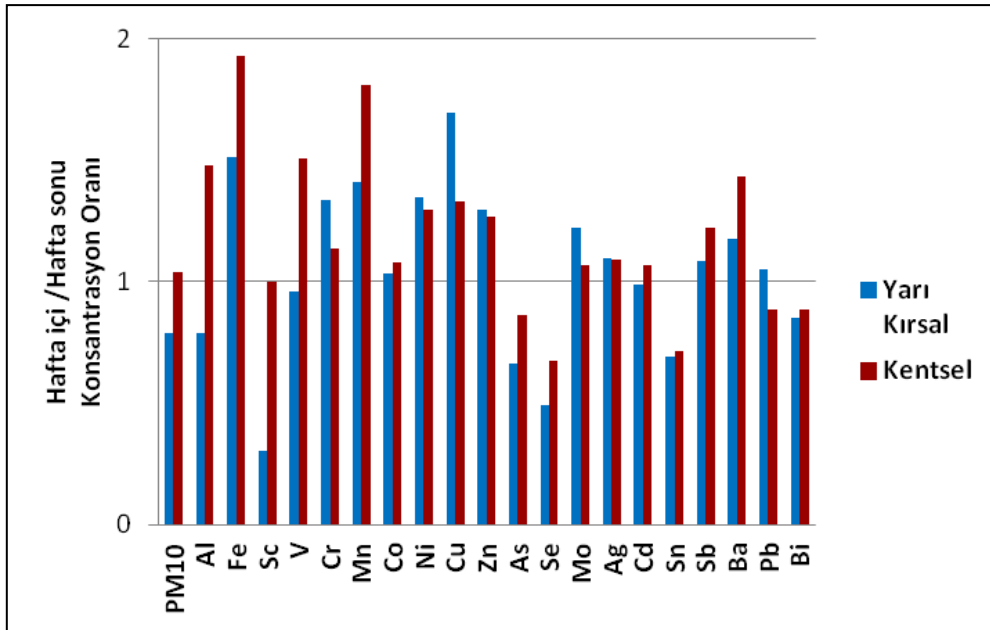
Rüzgar yönü kirlenici konsantrasyonlarına ve türlerine etki eden meteorolojik bir faktördür. Şekil 3'de Yarı Kırsal ve Kentsel örnekleme noktaları için partikül madde konsantrasyonunun rüzgar yönü ile ilişkisi incelenmiştir. Her iki örnekleme noktasında da maksimum rüzgar yönü kuzey doğu olduğunda en yüksek PM₁₀ konsantrasyonlarının ölçüldüğü görülmektedir.



Şekil 3. Yarı kırsal ve kentsel örnekleme noktaları için partikül madde konsantrasyonunun rüzgar yönü ile ilişkisi

4.3. Konsantrasyonların hafta içi ve hafta sonu değişimi

Örnekleme periyodu süresince konsantrasyonların çalışma günleri ile tatil günleri arasında değişim gösterip göstermeyeceği incelenmiştir. Şekil 4'de kirleticilerin hafta içi/hafta sonu konsantrasyon oranları verilmektedir. Havadaki bazı kirletici konsantrasyonları için hem endüstriyel hem de trafikselle aktiviteler haftasonu günlerinde kısmen yavaşladığı için bu kaynaklardan yayılan kirletici konsantrasyonları tatil günlerinde azalmaktadır. Şekil 4'de de görüldüğü gibi Al, Fe, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Ba, Pb elementleri için hafta içi ölçülen konsantrasyonlar haftasonu ölçülen konsantrasyonlardan yüksektir. Ayrıca Şekil 4. incelendiğinde kentsel ve yarı kırsal örnekleme noktaları için konsantrasyon oranlarının genellikle birbirine yakın olduğu söylenebilir. Bu durum iki örnekleme noktası için benzer kaynakların etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Konsantrasyonların hafta içi ve hafta sonuna göre değişimi

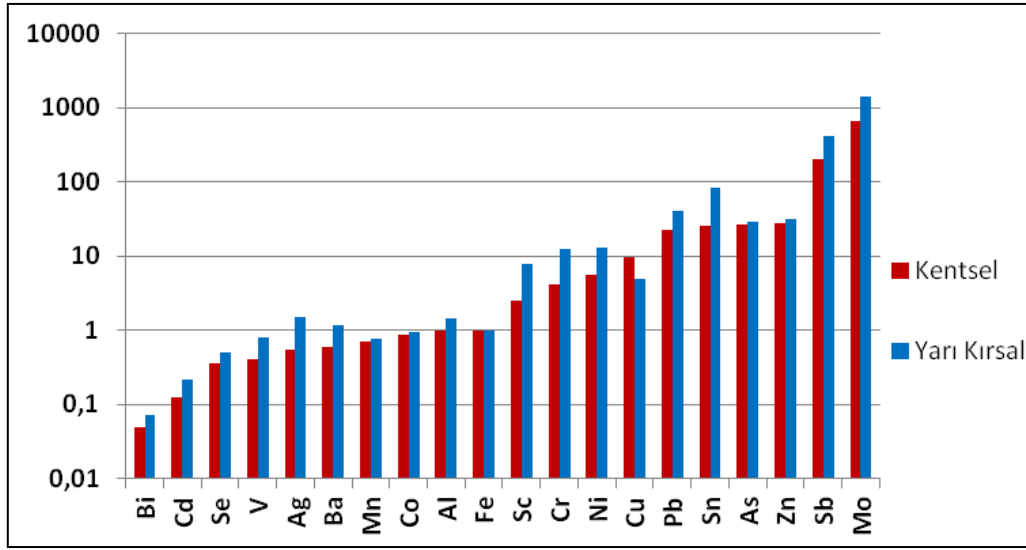
4.4. Zenginleştirme faktörlerinin belirlenmesi

Elementleri kaynaklarına göre iki gruba ayırmak mümkündür. Bu gruplar yer kabuğu veya toprak kaynaklı ve antropojenik kaynaklı elementlerdir. Toprak kaynaklı elementler Na, Al, K, Mg, Ca, Fe, Ti ve Mn iken V, Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, As, Sn ve Se kaynak bölgesine ve hava kütesinin taşınım yoluna bağlı olarak kısmen doğal, kısmen antropojenik kaynaklı olarak sınıflandırılabilir. Zenginleştirme faktörü (EF) bir elementin toprak kaynaklı ya da toprak kaynaklı olmayışının derecesini gösterebilir (Gao vd. 1992). EF hesaplamalarında denklem 1 kullanılır (Duce vd.,1975). Çalışmada her bir element için EF değerleri, demir elementi referans element olarak kullanılarak ve yer kabuğu elementlerinin bileşimi McLennan tarafından verilen ortalama üst kıtasal kabuk kompozisyonundan alınarak hesaplanmıştır (McLennan, 2001).

$$EF = (X/Fe)_{\text{hava}} / (X/Fe)_{\text{yer kabuğu}} \quad (1)$$

Burada $(X/Fe)_{\text{hava}}$; X elementinin havadaki konsantrasyonunun demir elementinin havadaki konsantrasyonuna oranını ve $(X/Fe)_{\text{yer kabuğu}}$; X elementinin yer kabuğu bileşimindeki konsantrasyonunun demir elementinin yer kabuğu bileşimindeki konsantrasyonuna oranını ifade eder. Yüksek zenginleştirme faktörü bir element için güçlü antropojenik kaynak veya kaynaklar olduğunu göstermektedir. Örneğin Cr kömür yanması, arıtma çamurlarının yakılması gibi çok çeşitli kaynaklardan havaya geçebilir. Kadmiyum, Zn, Pb gibi toprak kaynaklı olmayan uçucu metallerin atmosfere salınmasına metal döküm, yakıtların yanması gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşen işlemler neden olur (Vang vd., 2006). Taşıtlardan egzoz emisyonları dışında, fren ve lastik aşınmaları nedeniyle, farklı emisyonlarda yayılmaktadır. Bu emisyonlar Mo, Sb, Zn, As, Cr, Ni, Pb ve Cu içermektedir. (Kummer vd., 2009, Dongarra vd., 2007). Ayrıca Ba, As, Ni elementleri fosil yakıt kullanımı yağların yakılması, endüstri ve egzoz emisyonlarından da kaynaklanabilir. Bunun dışında Zn de benzin ve dizel yakıt emisyonlarının belirteci olarak kullanılabilir. Vanadyum elementi ise yağ yakılması sonucu açığa çıkabilir (Lopez vd., 2005; Dongarra vd. 2007). Benzin yapımında kullanılan kurşunlu bileşiklerin kullanımı tamamen kaldırılmasına rağmen uzun yıllar hem rafineri hem de benzinli araçlardan ortama yayılan kurşunlu bileşiklerin atmosferik çökelmeleri sonucu kirlenmiş toprağın sirkülasyonla yeniden atmosfere karışması ve rüzgarlarla örnekleme noktalarına taşınması en önemli kaynak olarak düşünülmektedir (Bozkurt, 2009).

Çalışmada ölçülen element konsantrasyonları için EF değerleri belirlenmiş ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Burada, Bi, Cd, Se, V, Ag, Ba, Mn, Co, Al, Fe, için EF değerinin 1'in altında olduğu; Sc, Cr, Ni, Cu için 1 ile 10 arasında; Pb, Sn, As, Zn için 10 ile 100 arasında; Sb, Mo için 100 'ün üzerinde olduğu görülmektedir. Buradan, Pb, Sn, As, Zn, Sb, Mo gibi elementlerin yüksek EF değerine sahip olması ile ısınma amaçlı yakıt kullanımı ve trafik gibi kentsel kirlenici kaynaklarının incelenen çalışma bölgesinde partikül madde kompozisyonu üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Çalışmada belirlenen zenginleştirme faktörü düşük olan elementlerin ise başlıca kaynağının yer kabuğu olduğu söylenebilir.



Şekil 5. Yarı kırsal ve kentsel örnekleme noktaları için belirlenen elementlerin zenginleştirme faktörleri

4.5 Sonuçların benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Çalışma kapsamında Düzce ili için belirlenen element düzeyleri dünyanın diğer bölgelerinde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Farklı kentsel alanlarda ölçülen partikül madde seviyeleri ve kompozisyonu örnekleme ve analiz metotları aynı olsa bile örnekleme bölgesinin emisyon kaynaklarına, bu kaynaklara olan yakınlığına ve kaynak kuvvetine göre değişebilir. Bununla birlikte, ölçüm yapılan yerde tespit edilen kirliliğin boyutunun anlaşılabilmesi ve diğer bölgelere göre durumunun ortaya çıkması için böyle bir karşılaştırma yapmak iyi olabilir. Tablo 3'de PM_{10} kütle konsantrasyonu ortalamaları ve çalışmamız kapsamında değerlendirilen 20 elementin ortalama konsantrasyonları (Al, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Bi) benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla birlikte verilmektedir. Tablo 3 incelendiğinde çalışmamızda partikül madde fraksiyonlarında elde edilen toprak kaynaklı Al ve Fe element düzeyleri, karşılaştırılan diğer bütün çalışmalardan yüksek bulunmuştur. Bu durum Düzce ilinin genelde kırsal bir il olması ve ilde tarımsal faaliyetlerin yüksek olması nedeni ile yer kabuğu elementlerinin havaya geçişinin yüksek olması ile açıklanabilir. Çalışma bölgesinde elemental kirlilik düzeyleri, trafik ve endüstrinin yoğun olduğu ve hava kirliliği açısından sorunlu bir şehir olan Hong Kong'ta (Cheng vd., 2015) yapılan çalışmanın sonuçlarından düşük bulunurken, İspanyada kent merkezlerinde yapılan çalışmalarla (Lopez vd. 2005; Baez vd. 2015) karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmektedir. Kocaeli'de (Pekey vd., 2010) yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında ise element düzeyleri düşük bulunmuştur.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Tablo 3. Element konsantrasyonlarının benzer çalışmalarla karşılaştırılması

	Element ng/m ³										Kaynak
	Al	Fe	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	
Düzce (Kentsel)	5348	2469	1,13	2,63	14,66	28,96	0,71	11,76	12,40	115,28	Bu çalışma
Düzce (Yarı Kırsal)	3617	1039	1,00	1,07	15,78	11,09	0,29	11,74	4,28	54,77	Bu çalışma
İtalya, Milan 1997-1998	1560	2440		9	14	45		10	90	285	Marcazzan vd., 2001
İsviçre, Bern 1998-1999	152	2048		1,4		25		3	74		Hueglin vd., 2005
İspanya Barcelona,1999-2000		2970		13	6	24		7	74	250	Qerol vd. 2001
İspanya, Zaragoza 2001-2002	2690	666		6,6	7,7	25	0,1	0,8	23	212	Lopez vd. 2005
İspanya, Seville 2002	595	1112		6	5	19	0,4	4	17	63	Baez vd. 2015
Fransa, Dunkirk 2003-2005	270	977	0,5	18,5	7,5	147	0,55	12,4	12,6	80	Alleman vd., 2010
Hong Kong- 2004-2005	960	1800		19		50		6,6	57	350	Cheng vd., 2015
Brezilya, Rio de janeiro 2004-2005	1490	775			2,4	16	0,9	2,1	22	2124	Toledo vd., 2008
Türkiye, Zonguldak 2004-2005	589	483			7,5	20		5,9	121	84	Tecer vd., 2012
Türkiye, İzmir 2004-2005	1311,5	921,2		14,4	26,4	29,2		15,8	44,6	288,6	Yatkın ve Bayram, 2008
İtalya, Palermo 2005	733	496		20	6,5	12	0,3	5,5	49	48	Dongarra vd., 2007
Türkiye, Kocaeli 2007	655	1325		13	23	188		5	102	377	Pekey vd., 2010
Rodos Yunanistan 2007	163	148		10,5	6,38	9,1	3,1	6,2	6,8	34,4	Argyropoulos vd. 2012
Kolkata, Hindistan 2013-2014	5223	11242	1,49	18	101	249	4,1	48	107	761	Das, vd., 2015
	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi	
Düzce (Kentsel)	1,79	0,88	43,07	0,13	0,61	6,00	6,30	21,43	21,14	0,29	Bu çalışma
Düzce (Yarı Kırsal)	0,74	0,39	41,48	0,13	0,29	4,00	2,65	10,23	8,80	0,15	Bu çalışma
İtalya, Milan 1997-1998									310		Marcazzan vd., 2001
İsviçre, Bern 1998-1999	0,8	0,3	4,5		0,3		5,6		49		Hueglin vd., 2005
İspanya Barcelona,1999-2000							38	149			Qerol vd. 2001
İspanya, Zaragoza 2001-2002							33	19			Lopez vd. 2005
İspanya, Seville 2002	1	0,6	0,8	0,2	0,3			20	23		Baez vd. 2015
Fransa, Dunkirk 2003-2005	5,1		7,4	0,2	1,3		2,3	6,8	37,5	0,3	Alleman vd., 2010
Hong Kong- 2004-2005	16					34	50	90	69		Cheng vd., 2015
Brezilya, Rio de janeiro 2004-2005					0,4				15,9		Toledo vd., 2008
Türkiye, Zonguldak 2004-2005									19,2		Tecer vd., 2012
Türkiye, İzmir 2004-2005			29,2		1,5			21,2	140,6		Yatkın ve Bayram, 2008
İtalya, Palermo 2005	1,5		3,9				11	31	18		Dongarra vd., 2007
Türkiye, Kocaeli 2007	7								159		Pekey vd., 2010
Rodos Yunanistan 2007		2,2					8,6	33,7	16,3		Argyropoulos vd. 2012
Kolkata, Hindistan 2013-2014			15		8,6	21	10		394		Das, vd., 2015

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

PM₁₀ partikül fraksiyonunda belirlenen elementlerin büyük bir bölümü için Kentsel/Y.kırsal konsantrasyon oranlarının 1'den büyük bulunması, kentsel kirletici kaynaklarının doğal kaynaklara göre daha baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum insan kaynaklı elementlerin zenginleştirme faktörlerinin yüksek olması ile de anlaşılmaktadır. Yeryüzünden havaya karışan partikül maddelerin azalması ve havada askıda bulunan partiküllerin yağışlarla yıkanması nedeni ile PM₁₀ kütle konsantrasyonları yağışlı günlerde diğer günlere göre düşük bulunmuştur. Ayrıca rüzgar hızı ve yönünün de konsantrasyonlar üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. PM₁₀ partikül fraksiyonlarındaki eser element düzeylerinin dünyada trafik ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde yapılan çalışmalarda raporlanan düzeyler ile kıyaslanabilir olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, kışın ısınma amacıyla ve endüstride üretimlerin artmasına bağlı olarak fosil yakıt kullanımının artması gibi etkenlerin kirletici konsantrasyonlarına etkisi yaz örnekleme sonuçlarının alınması ile daha iyi anlaşılacaktır. Her iki örnekleme sonuçlarının alınmasını takiben yapılacak pozitif matriks faktörizasyonu (PMF) çalışması ile kirletici kaynakları daha net olarak anlaşılacaktır.

Gelecekte yapılacak çalışmalar için, her bir örnekleme noktası için meteorolojik parametrelerin kurulacak meteorolojik istasyon ile örneklenen noktaya özel belirlenmesi ve böylece incelenen kirleticiler ile meteorolojik parametreler arasında daha anlamlı bir ilişkilendirme yapılması önerilmektedir. Bu çalışmada PM₁₀ kütlelerinin sadece yaklaşık %10'u analiz edilmiştir. Literatürde yapılan diğer çalışmalar partikül madde kütlelerinin büyük bir bölümünü elemental karbon (EC) ve organik karbonun (OC) oluşturduğunu göstermektedir. Bu nedenle gelecekte yapılacak çalışmalarda EC/OC analizleri yapılması özellikle çalışılan bölgedeki kirliliğe etki eden kaynakların daha iyi açıklanabilmesi açısından önemlidir. Ayrıca partiküllerin toksisitelerinin belirlenebilmesi için PAH ve PCB gibi organik kirleticilerin de analiz edilmesi gerekmektedir. Boyut seçimli örnekleyiciler (PM_{2.5}, PM_{1.0}, PM_{0.5} ve PM_{0.25}) kullanılarak partikül maddelerin boyut dağılımının belirlenmesi de önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen (DÜBAP) 2014.06.02.219 no'lu Araştırma Projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.-C., 2010. PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research* 96, 612–625.

Argyropoulos, G., Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2012. Concentrations and source apportionment of PM₁₀ and associated major and trace elements in the Rhodes Island, Greece. *Science of the Total Environment* 432, 12–22.

ATSDR, 2003 (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Department of Health and Human Services, Toxicological Profile Information Sheet, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>. son erişim tarihi: 26/08/2015.

Baez, E.S.M., Guzman-Gomez, J.M., Chamizo, E., Abril, J.M., 2015. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmospheric Research* 155,118–129.

Bozkurt, Z., 2009. *Determination of levels, sources and health effects of inorganic gaseous pollutants and trace elements in indoor air*, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.

Brunekreef, B. and Holgate, S.T., 2002. Air pollution and health. *Lancet* 360, 1233–1242.

Cheng, Y., Lee, S., Gu, Z., Ho, K., Zhang, Y., Huang, Y., Chow, J.C., Watson, J.G., Cao, J., Zhang, R., 2015. PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway. *Particuology* 18, 96–104.

Dallarosa, J., Teixeira, E.C., Meira, L., Wiegand, F., 2008. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM₁₀ and PM_{2.5} in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research* 89, 76–92.

Das, R., Khezri, B., Srivastava, B., Datta, S., Sikdar, P.K., Webster, R., Wang, X., 2015. Trace element composition of PM_{2.5} and PM₁₀ from Kolkata—a heavily polluted Indian metropolis. *Atmospheric Pollution Research* 6, 742–750.

Dongarra, G., Manno, E., Varrica, D., Vultaggio, M., 2007. Short communication Mass levels, crustal component and trace elements in PM₁₀ in Palermo, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 7977–7986.

Duce, R. A., Hoffman, G. L. and Zoller, W. H., 1975, Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: Pollution or natural?. *Science* 187, 339–342.

Gao, Y., Arimoto, R., Duce, R. A., Lee, D. S. and Zhou, M. Y., 1992. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *Journal of Geophysical Research* 97, 3767–3777.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637–651.

Kummer, U., Pacyna, J., Pacyna, E., Friedrich, R., 2009. Assessment of heavy metal releases from the use phase of road transport in Europe. *Atmospheric Environment* 43, 640–647.

Lopez, J.M., Callen, M.S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M.V, Cruz, M.T., Mastral, A.M. 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58–67.

Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Migliori A., Karydas, A.G., Padilla-Alvarez, R., Bogovac, M., Kaiser, R.B., Jaksic, M., Bogdanovic-Radovic, J., Eleftheriadis, K., 2015. Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

analysis of PM₁₀ samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 349,114–124.

Marcazzan, G.M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639–4650.

McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2-4, 1021.

Monn, C.H., Fuchs, A., Hogger, D., Junker, M., Kogelschatz, D., Roth, N., Wanner, H.U., 1997. Particulate matter less than 10 µm (PM₁₀) and fine particles less than 2.5 µm (PM_{2.5}): relationships between indoor, outdoor and personal concentrations. *The Science of the Total Environment* 208, 15–21.

Pekey, B., Bulut, Z.B., Pekey, H., Doğan, G., Zararsız, A., Efe, N., Tunceli 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.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407–6419 PM₁₀ and PM_{2.5}.

Wang, X., Bi, X., Sheng, G., Fu, J., 2006. Chemical Composition and Source of PM₁₀ and PM_{2.5} Aerosols in Guangzhou, in China. *Environmental Monitoring and Assessment* 119, 425–439.

Wiseman, C.L.S., Zereini, F., 2014. Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt. Germany using simulated lung fluids, *Atmospheric Environment* 89, 282-289.

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. *Atmospheric Research* 118, 153-169.

Toledo, V.E., Almeida Junior P.B., Quiterio, S.L., Arbilla, G., Moreira A., Escalera, V., Moreira, A., Escalera, V., Moreira, J.C., 2008. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM₁₀ in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 139,49–59.

Yatkin, S., Bayram, A., 2008. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 71, 685–696.