

## X IŞINLARI FLORESANS SPEKTROMETRESİ İLE SAPTANMIŞ, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> FİLTRELERİNDEKİ SOLUNABİLİR PARTİKÜLLERİN İÇERDİĞİ, ELEMENT DAĞILIMLARININ İSTATİSTİKSEL YÖNTEMLER İLE ARAŞTIRILMASI

Tanıl AKYÜZ<sup>1(\*)</sup>, Sermin ÖRNEKTEKİN<sup>1</sup>, Ülkü ALVER ŞAHİN<sup>2</sup>, Burcu ONAT<sup>2</sup>

<sup>1</sup> İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ataköy yerleşkesi, İstanbul

<sup>2</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Böl. , Avcılar, İstanbul

### ÖZET

Bu çalışmada partiküler madde (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>) içeriği Enerji Dağılımlı X-Işınları Floresans Spektrometresi ile saptanmıştır. PM örnekleme İstanbul-Avcılar'da 2012 yılı Ocak/Şubat aylarında yapılmıştır. 33 elementin (Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, La, Ce, Bi, U, Ni) derişimleri belirlenmiştir. Toplanan solunabilir partikül madde içeriği çok değişkenli veri analizi metodları kullanılarak değerlendirilmiştir. Saptanan elementlerin temel bileşen analizi PCA (Principle Component Analizi) ile, faktör analizi (FA) saptanan majör ve eser element derişimlerine ayrı ayrı uygulanmıştır. Sonuçlar farklı kirlilik faktörlerinin, çevreye etkilerini göstermiştir. Sonuçta, antropojenik kaynaklı elementler olarak gruplandırığımız (V, Cr, Co, As, Se, Mo, Cd) element derişimlerinin ağırlıklı olarak ince tozlarda, toprak kökenli elementlerin (Al, Si, Ca, Mg, K, Fe, Ti) ise kaba tozlarda yoğunlaştığı gözlenmiştir.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

EDXRF, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, PCA

### ABSTRACT

In this study, elemental concentrations of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>) have been determined using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. PM sampling has been done during January and February 2012 at Avcılar -Istanbul Station, a densely populated industrial area with heavy traffic. The concentrations of the 33 elements (Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, La, Ce, Bi, U, Ni) were determined. The collected respirable particular matter content was evaluated using multivariate data analysis methods. Principal component analysis and factor analysis were performed on the concentrations of the major and minor elements, separately. Results showed the environmental impact of different pollution factors. The elements of anthropogenic origin (V, Cr, Co, As, Se, Mo, Cd) are mainly concentrated in fine particulate matter whereas earth origin elements (Al, Si, S, Ca, Mg, K, Fe, Ti) are concentrated in rough dusts.

### 1.GİRİŞ

Atmosferde toz, duman, gaz, koku ve su buharı şeklinde bulunabilecek kirleticilerin, insan ve canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyecek miktarlara yükselmesi, "Hava Kirliliği" olarak

\* akyuz.t@iku.edu.tr

adlandırılmaktadır. İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklarla hava tabakası kirlenerek, yeryüzündeki canlı hayatı olumsuz yönde etkilenmektedir (Akyuz 2013, Şahin 2013).

Havayı kirleten maddelerin sınır değerleri, her ülkenin ilgili kuruluşları tarafından yönetmeliklerle belirlenir. Kirletici maddelerin niteliğine göre, canlılara vereceği zarar şekil ve dereceleri de değişir. Hava kirliliğine karşı alınabilecek önlemler, kirlilik kaynağına göre çok çeşitlidir (fabrika, termik santral, konutlar, taşıt araçları gibi). Bu ön çalışma, yerleşimin yoğunlaştığı Avcılar yöresinde, kış aylarında atmosferdeki solunabilir partiküler madde (PM) miktarı ve içeriğinde bulunabilecek elementleri belirlemek için yapılmıştır. Bölgede metalürji, makine, kimya, tekstil sanayi faaliyet göstermektedir. İstanbul nüfusunun yoğun olarak yaşadığı bu bölgeden, ayrıca şehirler arası tem karayolu geçmektedir. İstanbul Üniversitesi Avcılar Yerleşkesi yoğun öğrenci sayısı ile bölgede bulunan önemli bir yaşam alanıdır. Bu etkenler göz önüne alınarak, örnekleme yeri olarak bu nokta belirlenmiştir. Ocak/Şubat 2012 aylarında PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> olmak üzere, bu noktada 25 adet örnekleme yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Örneklemede PARTISOL (Thermo) sistemi kullanılarak, PTFE filtreleri üzerinde 24 saat boyunca örnek toplanmıştır. PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> filtreleri üzerinde toplanan elementel partiküllerin içerikleri OXFORD, SPECTRO IQ-II, hava soğutmalı 50 W, son pencereci tüplü, EDXRF Spektrometresi kullanılarak saptanmıştır. İstatistiksel analizler Unscrambler CAMO programı kullanılarak yapılmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PM örneklerinde 33 farklı elementin, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, La, Ce, Bi, U, Ni ölçülebilir düzeyde olduğu görülmüş ve derişimleri belirlenmiştir. PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>10</sub> filtreleri üzerinde toplanan elementel partiküllerin içerikleri sırasıyla Tablo 1 ve 2 de verilmiştir.

PM farklılıkları data madenciliği yaparak ortaya çıkartmak için PCA, Ana bileşen analizi (principal component analysis PCA) den yararlandık. EDXRF sonuçlarından majör ve minör elementleri ayrı ayrı istatistiksel olarak inceledik.

PCA, çoklu değişken analizidir, data matrisini, en düşük boyutlu dik uzaya indirger (Esbensen, 2004). Fizikte öz-değer-öz-vektör problemine benzer. Data setindeki değişkenlerin kovaryans (covariance) matrisinin öz vektörlerinin bulunmasıdır. Bir X data matrisi “m” satırlı ve “n” sütunlu ise (sütunlar değişkenleri ve satırlar da örnek sayısını göstermek üzere). Bu matrisin kovaryansı 1 eşitliği ile verilir:

$$\{kov\}(X) = X^T X / m-1 \quad (1)$$

Burada  $X^T = X$  data matrisinin transpoz ve  $m=$  örnek sayısıdır.

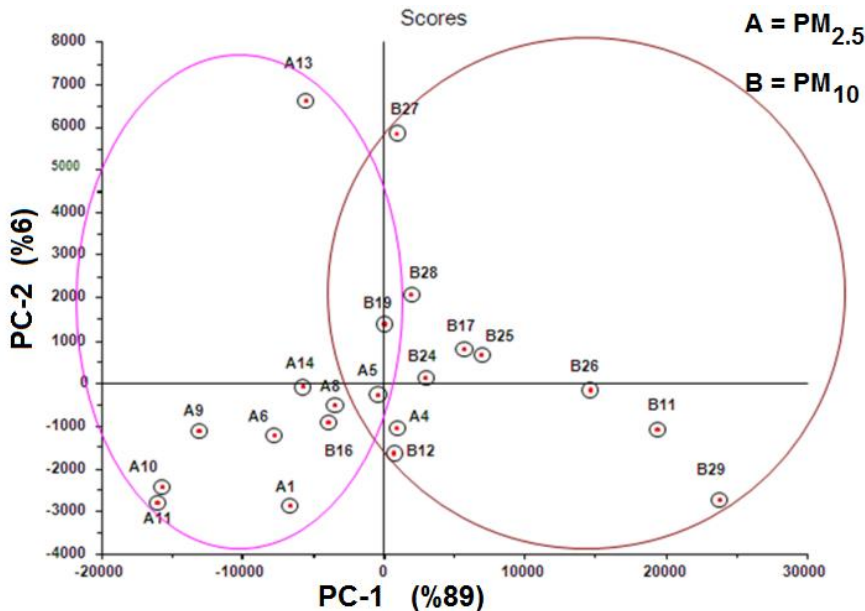
PCA sonucunda X data matrisi temel bileşenlere “score” ve “loading” vektörlerine ayrılır. Bu temel bileşenler arasındaki ilişki 2 eşitliği ile verilir:

$$X = T P^T + E \quad (2)$$

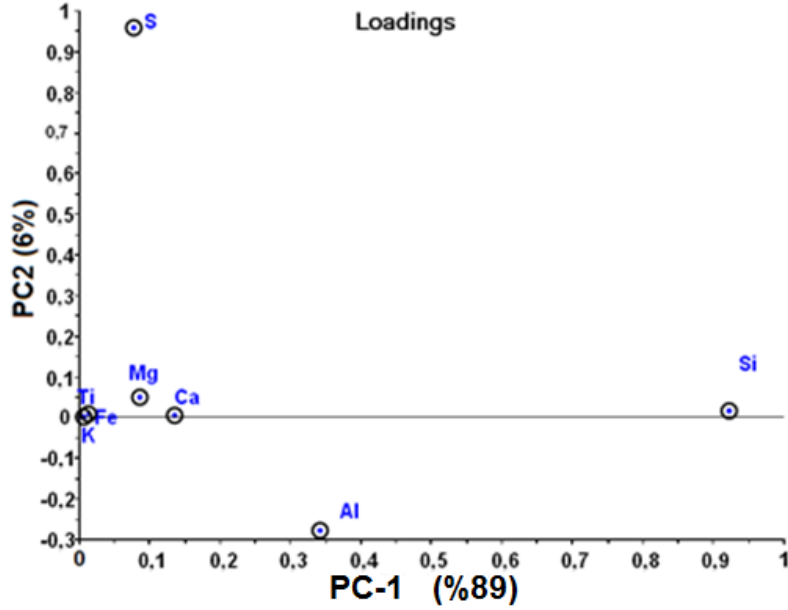
Burada T = “score” matrisi,  $P^T$  ise P = “loading” matrisinin transpozudur. E ise artık matristir. “Score” ve “loading” matrisleri, örnek ve değişkenlerin birbiri ile nasıl ilişkili olduğunu gösterir.

PM<sub>2.5</sub> derişimleri A ve PM<sub>10</sub> derişimleri B olarak gösterilmiştir. EDXRF yöntemi ile saptanan majör elementlerin PCA istatistiksel analizi Şekil 1 de verilmiştir. Şekil 1 den görüldüğü gibi öz vektörlerden birincisinin katkısı (PC-1) %89 ve ikincisinin katkısı (PC-2) % 6 dır. Dolayısıyla PC-1 ve PC-2 tüm data’nın gruplanmasına toplam katkıları % 95 olduğundan sadece bunları incelemek yeterli olacaktır. Geri kalan elementlerin katkısı %5 dir. Çok az katkıları olmasına rağmen PC-3 den PC-5 e kadar da katkıları mevcuttur.

Şekil 1 den görüldüğü gibi A (PM<sub>2.5</sub>) daha çok negatif PC-1 ve negatif PC-2 değerlerinde kümelenirken, B (PM<sub>10</sub>) pozitif PC-1 de kümelenmiştir. PC-2 değerleri pozitif ve negatif değerler almıştır. PC-1 öz vektörüne hangi değişkenlerin pozitif ve negatif katkılarını saptamak için, majör elementlerin “Loading” matrisine bakmamız gereklidir. Şekil 2 de PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>10</sub> derişimlerinin majör elementlerin PC-1 ve PC-2 vektörlerine bağlı “loading” değerleri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi PC-1 in pozitif değerlerine katkı büyüklük sırasıyla Si > Al > Ca > Mg ≈ S > Fe ≈ K ≈ Ti konsantrasyonlarından gelmektedir. Al derişiminin PC-2 katkısı negatiftir. PC-2 ye en büyük pozitif katkı S içeriğinden gelmektedir. Diğer elementlerin PC-2 ye katkısı merkez civarındadır. Şekil 2 den görüldüğü gibi majör elementlerin negatif PC-1 değerleri yoktur. Bu elementler sıfır ve pozitif PC-1 değerlerinde dağılmıştır. Bu durumda negatif PC-1 değerlerinde dağılım gösteren A noktaları, yani PM<sub>2.5</sub> partiküllerinde gruplandırma açısından etkin elementler majör elementler değildir.



Şekil 1. EDXRF yöntemi ile saptanan majör elementlerin PCA istatistiksel analizinde PC-1 ve PC-2 özvektörleri



Şekil 2. EDXRF yöntemi ile saptanan majör elementlerin PCA istatistiksel analizinde PC-1 ve PC-2 vektörlerine bağlı “loading” değerleri.

Sonuçlar insan aktiviteleri kaynaklı (Antropojenik kaynaklı) kirliliklerin (örneğin Trafik, sanayi ve evsel ısınma gibi), (V, Cr, Co, As, Se, Mo, Cd derişimlerinin) ince tozlarda, toprak kökenli kirliliklerin (Al, Si, Ca, Mg, K, Fe, Ti) ise kaba tozlarda yoğunlaştığı gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

Akyuz T., Örnektekin, Alver-Şahin Ü., Onat B., 2008, *İstanbul'un Yerleşim /Trafik /Endüstriyelce Yoğun bir Bölgesinde örnekelen Solunabilir Partiküllerin, XRF Yöntemi ile Elementel İçeriklerinin Saptanması*,30. Türk Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013.

K.H. Esbensen, 2004. Multivariate Data Analysis -in Practice, CAMO Process AS, Norway, ISBN: 82-993330-3-2, 2004, pp. 19-72.

Şahin, Ü.A, Onat B., Polat G., 2013. Trace element concentrations of size-fractionated particulate matter in the atmosphere of Istanbul, Turkey, Air Pollution XXI, Book series: WIT Transactions on Ecology and the Environment ( Eds: Longhurst, JWS; Brebbia, CA) WIT Press UK, Vol.174, Pages:137-147. ISBN: 978-1-84564-718-6