

DOĞU KARADENİZ VE BATI KARADENİZ ATMOSFERİ AEROSOLLERİ KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN KARŞILAŞTIRILMASI

İlker BALCILAR^{1(*)}, Abdullah ZARARSIZ², Yakup KALAYCI², Güray DOĞAN³,
Gürdal TUNCEL¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara/Türkiye

²Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Ankara/Türkiye

³Çevre Mühendisliği Bölümü, Akdeniz Üniversitesi, Antalya/Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, Batı ve Doğu Karadeniz bölgelerinde kurulan iki istasyonda ölçülen eser element konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Batı Karadeniz istasyonu Kırklareli ili, Dereköy’de kurulmuştur (41°58’00’’N 27°23’36’’E). İstasyonun denize uzaklığı yaklaşık olarak 50 km, Bulgar sınırına uzaklığı ise 10 km’dir. Doğu Karadeniz istasyonu ise Gümüşhane ili Torul ilçesinin yaklaşık olarak 7 km kuzeydoğusunda (40°32’34’’N 39°16’57’’E) bulunmaktadır. İstasyonun denize uzaklığı 70 km’dir. Her iki istasyon da kırsal kesimde olup, 50 km’lik bir çapta herhangi bir endüstriyel aktivite bulunmamaktadır. İki istasyonda da günlük kaba (PM_{2,5-10}) ve ince (PM_{2,5}) boyut dağılımlı partikül madde örnekleri polikarbonat (Nucleopore) filtre üzerine “Gent Stacked Filter Unit” (SFU) örnekleme sistemi kullanılarak Mart 2011 ve Aralık 2012 tarihleri arasında toplanmıştır. Toplanan partikül madde örnekleri eser element içeriği için Oxford ED-2000 enerji dağılımlı X-Ray Spektrometre kullanarak EDXRF 18 eser elementin ölçümü mümkün olmuştur. Ölçülen konsantrasyonların Doğu Karadeniz istasyonunda As ve SO₄²⁻ için 0.44 ng m⁻³ - 2216 ng m⁻³ aralığında, Batı Karadeniz istasyonunda ise yine As ve SO₄²⁻ için 0.55 ng m⁻³ - 3416 ng m⁻³ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Antropojenik kökenli element konsantrasyonlarının Batı Karadeniz atmosferinde daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İstasyonların bulundukları konumlardaki endüstriyel kaynakların dağılımı düşünüldüğünde bu sonuç şaşırtıcı değildir. Ama Mn ve Cr gibi bazı spesifik eser element konsantrasyonlarının Doğu Karadeniz atmosferinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Doğu Karadeniz’i çevreleyen Gürcistan, Ukrayna ve Rusya gibi ülkelerde bulunan metalürji ve ergitme endüstrilerinden kaynaklanan emisyonlarının bu bölgedeki yüksek Mn ve Cr konsantrasyonlarında etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, oluşturulan veri setine Faktör Analizi (FA) uygulanarak aerosollerin kaynaklarına göre karakteristik özellikleri, bu kaynakların belirlenmesi ve bu kaynakların Doğu ve Batı Karadeniz atmosferine olan etkileri belirlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Doğu Karadeniz, Batı Karadeniz, Eser Element, Aerosol, EDXRF

(*) balcilar@metu.edu.tr

ABSTRACT

In this study, measured concentrations of trace elements at two stations located on the Western and Eastern Black Sea region are compared. Western Black Sea station was located at the Dereköy village at the Kırklareli province (41°58'00"N 27°23'36"E). The distance between the station and Black Sea was 50 km and 10 km with the Bulgarian border. Eastern Black Sea station was located approximately 7 km to northeast of the Torul village at the Gümüşhane province (40°32'34"N 39°16'57"E). The distance between the station and Black Sea was 70 km. Both stations are situated at rural locations and there isn't any significant industrial activity within a 50 km radius. Daily size distributed, coarse (PM_{2.5-10}) and fine (PM_{2.5}), particulate matter samples were collected using Gent Stacked Filter Unit on polycarbonate (Nucleopore) filters. Sampling was performed between March 2011 and December 2012. Energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) using an Oxford ED-2000 Spectrometer was used for the determination of trace elements in the collected samples. 18 trace elements was detected in the collected samples. Concentrations measured trace elements varied between 0.44 ng m⁻³ and 2216 ng m⁻³ for As and SO₄²⁻ at the Eastern Black Sea atmosphere, respectively. At the Western Black Sea atmosphere measured concentration varied between 0.44 ng m⁻³ and 3416 ng m⁻³ again for As and SO₄²⁻, respectively. Anthropogenic trace element concentrations were higher at Western Black Sea atmosphere. It is not surprising when we consider the distribution of industrial zones around the Western Black Sea basin. But it was found that some specific trace element concentrations such as, Mn and Cr, were higher at the Eastern Black Sea atmosphere. Emissions from smelters and metallurgical industries located at Georgia, Eastern part of Ukraine and central Russia thought to be the reason for higher concentrations of Mn and Cr at the Eastern Black Sea atmosphere. Factor analysis was applied to the data generated at both stations to characterize aerosols with respect to sources and quantify the different sources and their importance for the composition of the aerosols at both Eastern and Western atmospheres.

KEYWORDS

Eastern Black Sea, Western Black Sea, Trace Elements, Aerosol, EDXRF

1. GİRİŞ

Atmosferik aerosolün çok çeşitli doğal ve antropojenik kaynağı bulunmaktadır. Atmosferdeki parçacıklar farklı kaynaklardan atmosfere salındığından çok farklı fiziksel (parçacık çapı, yüzey alanı, yoğunluk sayısal ve kütsel konsantrasyon gibi) ve kimyasal hallerde olabilmektedir. Aerosollerin atmosferdeki konsantrasyonları ve kompozisyonları, doğal ve antropojenik emisyonlara, çökme, taşınma, hava kütlelerinin bölgesel dönüşümü gibi iklimsel koşullara, söz konusu noktanın kaynaklara uzaklıklarına, bitki örtüsüne ve bunlar gibi pek çok coğrafik, demografik ve meteorolojik faktöre bağlıdır. Bu faktörler dünya üzerinde bir yerden diğerine büyük farklar gösterdiğinden aerosollerin özellikleri de benzer şekilde değişmektedir.

Akdeniz Bölgesi aerosolünün kimyasal ve fiziksel özellikleri birçok çalışmada incelenmiştir ve özellikle Doğu Akdeniz Bölgesi aerosolü kompozisyonu ile ilgili geniş bir veri seti bulunmaktadır (Koçak vd., 2007; Koulouri vd., 2008; Koçak vd., 2012; Öztürk vd., 2012; Pey vd., 2013). Akdeniz Bölgesi'nde yapılan çalışmalar bu bölgedeki mevcut aerosol popülasyonunun 4 ana bileşenli bir sistem oluştuğunu göstermiştir; Kuzey Afrika ve Ortadoğu

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

bölgelerinde bulunan kurak bölgelerinden kaynaklanan toprak parçacıkları (Kocak vd., 2012; Öztürk vd., 2012), havzanın kuzeyinde bulunda endüstriyel bölgelerden kaynaklanan antropojenik emisyonlar (Öztürk vd., 2012; Pey vd., 2013), deniz tuzu bileşeni ve son olarak biyojenik bileşeni (Koçak vd., 2007; Koulouri vd., 2008).

Türkiye'nin Karadeniz havzasında yapılan çalışmalar diğer bölgelerinde yapılan çalışmalara kıyasla daha sınırlıdır ve mevcut çalışmaların birçoğu kentsel bölgelerde yapılmıştır (Çelik ve Kadı, 2007; Türk ve Kavraz, 2010; Tecer vd., 2012). Bu amaçla Türkiye'nin Doğu ve Batı Karadeniz havzasında bulunan iki farklı kırsal istasyonda örnekleme yapılmıştır. Batı Karadeniz (Kırklareli) istasyonu Türkiye'yi etkileyen hava kütlelerin %70'inin Türkiye'ye giriş yaptığı Bulgaristan sınırında kurulmuştur. Bu bölgenin Balkanlar, Kuzey Afrika ve Rusya'dan kaynaklanan emisyonların etkisi altında olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (Tokgöz, 2013). Doğu Karadeniz (Torul) istasyonu ise Türkiye'nin Doğu Karadeniz kıyı bölgesinde kurulmuştur. Bu bölgenin Sovyetler Birliği döneminden kalan ve kirlletici emisyonları çok yüksek endüstri bölgelerinin etkisi altında olduğuna dair çeşitli belirtiler mevcuttur. Karadeniz havzasının önemli kirlletici kaynakları ile çevrelenmiş olmasına rağmen bu bölgedeki mevcut aerosol popülasyonunun kimyasal ve fiziksel özellikleri ve kaynakları hakkında bilginin sınırlı olması önemli bir eksikliktir.

Bu çalışmada Doğu ve Batı Karadeniz istasyonlarda toplanan partikül madde örneklerinin ($PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$) eser element içeriği analiz edilerek bu bölgeye uzun mesafeli taşınım ile gelen kirlilik araştırılmıştır. Ayrıca Faktör Analizi (FA) uygulanarak bölgedeki mevcut aerosol popülasyonunu etkilen kaynaklar belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme istasyonları

Batı Karadeniz istasyonu Kırklareli'ne bağlı Dereköy kırsalında ($41^{\circ}58'00''N$ $27^{\circ}23'36''E$) olup Bulgar sınırına 10 km mesafededir. Kırklareli'ne mesafesi ise 30 km kadardır. Karadeniz'e uzaklığı ise yaklaşık olarak 50 km kadardır. İstasyonun denizden yüksekliği 574 metredir. İstasyonu çevreleyen 50 km'lik çap içerisinde herhangi bir endüstriyel aktivite bulunmamaktadır.

Doğu Karadeniz istasyonu ise Gümüşhane'nin Torul ilçesinin yaklaşık 7 km kuzeydoğusunda yer alan orman odun deposu ($40^{\circ}32'34''N$ $39^{\circ}16'57''E$) bulunmaktadır. İstasyonun denize uzaklığı yaklaşık 70 km olup denizden yüksekliği 1150 metredir. İstasyonu çevreleyen 50 km'lik çap içerisinde herhangi bir endüstriyel aktivite bulunmamaktadır.

2.2. Örnekleme sistemi

Her iki istasyonda da kaba ($PM_{2,5-10}$) ve ince ($PM_{2,5}$) boyut dağılımlı partikül madde örnekleri Gent Stacked Filter Unit (SFU) (Hople vd., 1997) kullanılarak toplanmıştır. Örnekleme sisteminin temeli artarda konmuş delik boyutu farklı iki filtreden $16,7 L \text{ dakika}^{-1}$ hızla hava çekildiğinde, çapı $2,5 \mu m$ den büyük parçacıkların ön, $PM_{2,5}$ parçacıkların ise arka filtrede toplanması prensibine dayanmaktadır. Partikül madde örneklemesinde 47 mm çapında kaba ve ince gözenekli iki tip polikarbonat nükleopor membran filtre kullanılmıştır. Kaba gözenekli filtrelerin gözenek çapı $8 \mu m$, ince gözenekli filtrelerin gözenek çapı ise $0,4 \mu m$ 'dir.

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

Filtrelerin örneklemeye hazırlanması ve örnekleme sonrası filtre tutuculardan boşaltılması işlemleri temiz odada yapılmıştır. Kaba ve ince gözenekli filtreler farklı petri kaplarına yerleştirilerek 24 saat boyunca sabit sıcaklık ($25\pm5^{\circ}\text{C}$) ve sabit neme ($\%26\pm4$) sahip haznede şartlandırılmıştır. Hem örnekleme sonrası hem de örnekleme sonrası filtreler $0,1\ \mu\text{g}$ hassasiyete sahip hassas terazi (Sartorius A210P) ile tartılmış ve ağırlıkları kaydedilmiştir.

Boyut dağılımlı partikül madde örnekleri istasyonlarda 24 saatlik periyotlar şeklinde toplanmıştır. Örnekleme Mart 2011 ve Aralık 2012 arasında gerçekleştirilmiştir. Bu süre zarfında her bir istasyonda 300 günlük boyut dağılımlı partikül madde örnekleri toplanmıştır. Her iki istasyonda da toplanan partikül madde örneklerinde Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Pb eser element düzeyleri Oxford ED-2000, dalgaboyu saçılımlı X-ışınları Flurosan Spektrometresi (EDXRF) ile ölçülmüştür. Toplanan aerosol örneklerinin hepsinde bu eser elementlerin yanında Atelometre cihazı kullanılarak elemental karbon ölçümü de yapılmıştır.

3. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında Doğu Karadeniz (Torul) ve Batı Karadeniz (Kırklareli) istasyonlarında toplanan günlük kaba ($\text{PM}_{2,5-10}$) ve ince ($\text{PM}_{2,5}$) boyut dağılımlı partikül madde örneklerinin EDXRF tekniği ölçüm sonuçları Doğu Karadeniz için Tablo 1’de ve Batı Karadeniz için Tablo 2’de verilmiştir. Her tabloda o istasyonda ölçülen elementlerin ortalama, standart sapmaları ve medyan değerleri gösterilmiştir. Her iki istasyonda da toplanan boyut dağılımlı partikül madde örneklerinde 18 eser element ölçülmüştür.

Her iki istasyonda da ölçülen elementlerin birçoğu log-normal dağılım göstermektedir. Dağılımları log-normal olmayanlar da simetrik olmayan dağılımlar göstermektedir. Bu, tablolarda elementlerin tamamına yakın bir bölümünde ortalama konsantrasyonların medyan değerinin iki katına yakın olmasıyla görülebilmektedir.

Doğu Karadeniz istasyonunda ölçülen element konsantrasyonları As ve SO_4^{2-} için $0.44\ \text{ng m}^{-3}$ - $2216\ \text{ng m}^{-3}$ aralığında, Batı Karadeniz istasyonunda ise yine As ve SO_4^{2-} için $0.55\ \text{ng m}^{-3}$ - $3416\ \text{ng m}^{-3}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Her iki istasyon için de tablolardaki elementleri 3 farklı grupta değerlendirmek mümkündür. Birinci grubu Al, Fe gibi toprak kökenli elementler oluşturmaktadır. Her iki istasyonda da toprak kökenli bu elementlerin konsantrasyonları kaba fraksiyonda daha yüksektir. Torak kökenli bu elementlerin aerodinamik çapı $3,0$ ile $3,5\ \mu\text{m}$ aralığında değiştiğinden (Kuloğlu ve Tuncel, 2005) bu beklenen bir durumdur. İki istasyonda toprak kökenli Al ve Fe konsantrasyonları karşılaştırıldığında Batı Karadeniz atmosferinde bu elementlerin daha yüksek düzeyde olduğu görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda bu bölgenin özellikle Kuzey Afrika’dan kaynaklanan Sahra tozu etkisi altında olduğu gösterilmiştir (Tokgöz, 2013). Bu nedenle Batı Karadeniz atmosferinde ölçülen yüksek Al ve Fe düzeylerinde Sahra tozu etkisi olduğu düşünülmektedir.

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

Tablo 1. Doğu Karadeniz aerosolü istatistik değerleri (ng m^{-3})

	Doğu Karadeniz			
	Kaba ($\text{PM}_{2.5-10}$)		İnce ($\text{PM}_{2.5}$)	
	Ort. $\pm$ Std	Medyan	Ort. $\pm$ Std	Medyan
Kütle	11858 $\pm$ 24099	7041	10409 $\pm$ 21385	7795
E.K.	123 $\pm$ 291	86	294 $\pm$ 755	222
Na	67 $\pm$ 96	42	31 $\pm$ 39	25
Mg	139 $\pm$ 351	70	69 $\pm$ 144	39
Al	376 $\pm$ 867	210	178 $\pm$ 355	111
Si	1078 $\pm$ 3125	518	445 $\pm$ 855	300
SO₄²⁻	308 $\pm$ 699	210	1763 $\pm$ 4858	1263
K	141 $\pm$ 375	94	90 $\pm$ 147	69
Ca	804 $\pm$ 1697	482	272 $\pm$ 526	153
Ti	196 $\pm$ 2455	13	22 $\pm$ 59	8
V	39 $\pm$ 194	1	3,89 $\pm$ 4,49	0,98
Cr	11 $\pm$ 40	6	7,06 $\pm$ 8,92	4,71
Mn	24 $\pm$ 71	11	14,74 $\pm$ 15,99	8,11
Fe	733 $\pm$ 3224	147	502 $\pm$ 1103	159
Ni	1,91 $\pm$ 3,60	0,88	3,70 $\pm$ 15,93	1,99
Cu	9,16 $\pm$ 19,72	3,27	6,92 $\pm$ 14,21	2,56
Zn	31 $\pm$ 44	22	29 $\pm$ 29	20
As	0,23 $\pm$ 0,69	0,16	0,23 $\pm$ 0,38	0,18
Ba	3,49 $\pm$ 2,02	3,27	3,90 $\pm$ 2,72	3,17
Pb	3,77 $\pm$ 5,81	2,35	4,10 $\pm$ 5,25	2,99

İkinci grup elementler ise Na ve Mg gibi deniz tuzu elementleridir. Bu elementler de yine beklenildiği gibi her iki istasyonda da kaba fraksiyonda daha yüksek düzeyde gözlenmiştir. Deniz tuzu düzeyi istasyonun ne kadar rüzgarlı bölgede kurulduğuna ve denize olan uzaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle Na ve Mg gibi elementler bir istasyondan diğerine büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Doğu ve Batı Karadeniz istasyonlarında ölçülen deniz tuzu elementleri karşılaştırıldığında Batı Karadeniz istasyonunda bu elementlerin daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu duruma iki istasyonun denize olan farklı uzaklıklarının neden olduğu düşünülmektedir. Batı Karadeniz istasyonunun deniz olan uzaklığın 50 km iken; Doğu Karadeniz istasyonunun denize olan uzaklığı 70 km kadardır.

Üçüncü grup elementler ise hava kirliliği açısından önemli bir yer teşkil eden antropojenik kökenli elementlerden oluşmaktadır. Her iki istasyonda da Pb, As, Zn, Mn, Cr, Cu gibi antropojenik kaynaklı elementlerin kaba fraksiyon konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bir çok çalışmada antropojenik kökenli bu elementlerin ince fraksiyon parçacıklarla ilişkilendirildiği gösterilmiştir (Dulac vd., 1989; Yatin vd., 2000). Sadece SO_4^{2-} beklenildiği gibi ince fraksiyonda daha yüksek düzeylerde gözlenmiştir. Her iki istasyonda ölçülen antropojenik kökenli elementlerin konsantrasyonu karşılaştırıldığında Cu, Zn, As ve SO_4^{2-} 'ün Batı Karadeniz atmosferinde daha yüksek düzeylerde gözlenmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi Batı Karadeniz istasyonu bulunduğu konum itibariyle Türkiye'yi etkileyen hava kütlelerinin %70'inin bu bölgeden geldiği bir konumdur. Batı Karadeniz atmosferinin Rusya, Bulgaristan, Ukrayna ve Orta Avrupa ülkelerinden kaynaklanan antropojenik

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

emisyondan etkisi altında daha önce Tokgöz (2013) tarafından da belirtilmiştir. Doğu Karadeniz atmosferinde ise Mn ve Cr gibi metalürji ve ergitme endüstrilerinden kaynaklanan eser element konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalar da yine bu durumu teyit eden bulgulara rastlanmıştır. Doğu Karadeniz istasyonu Gürcistan Ukrayna ve Rusya gibi ülkelerin çevrelediği bir havzada bulunmaktadır. Özellikle bu ülkelerde bulunan metalürji ve ergitme endüstrilerinin bu yüksek Mn ve Cr düzenlerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 2. Batı Karadeniz aerosolü istatistik değerleri (ng m^{-3})

	Batı Karadeniz			
	Kaba ($\text{PM}_{2.5-10}$)		İnce ($\text{PM}_{2.5}$)	
	Ort. $\pm$ Std	Medyan	Ort. $\pm$ Std	Medyan
Kütle	9210 $\pm$ 10038	6923	10301 $\pm$ 7036	8923
E.K.	1837 $\pm$ 21997	72	2946 $\pm$ 22878	91
Na	170 $\pm$ 238	84	65 $\pm$ 85	41
Mg	261 $\pm$ 852	94	75 $\pm$ 122	30
Al	459 $\pm$ 1389	179	192 $\pm$ 339	82
Si	1107 $\pm$ 3037	438	460 $\pm$ 905	159
SO₄²⁻	500 $\pm$ 530	354	2915 $\pm$ 1999	2593
K	149 $\pm$ 144	101	149 $\pm$ 132	108
Ca	700 $\pm$ 1382	322	198 $\pm$ 353	78,42
Ti	69 $\pm$ 443	16	19 $\pm$ 34	8,20
V	5,63 $\pm$ 23	1,48	1,58 $\pm$ 1,60	1,07
Cr	9,16 $\pm$ 11	6,42	6,91 $\pm$ 6,79	5,00
Mn	19 $\pm$ 35	11	9 $\pm$ 10	7,35
Fe	1000 $\pm$ 2459	311	514 $\pm$ 504	357
Ni	4,17 $\pm$ 7,19	1,90	1,84 $\pm$ 1,30	1,60
Cu	15 $\pm$ 34	5	5,44 $\pm$ 5,44	3,64
Zn	39 $\pm$ 85	25	23 $\pm$ 24	14
As	0,34 $\pm$ 0,82	0,19	0,26 $\pm$ 0,15	0,23
Ba	27 $\pm$ 89	5,66	7,71 $\pm$ 8,76	4,67
Pb	7,16 $\pm$ 12,27	4,35	5,46 $\pm$ 4,52	4,59

Her iki istasyonda partikül madde örneklerinde ölçülen elementlerin yaz ve kış mevsimi medyan değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Ölçülen elementlerin daha çok log-normal bir dağılım göstermesi ve dolayısıyla medyan değerinin veri popülasyonunu daha iyi temsil ettiğinin düşünülmesinden Tablo 3'te medyan değerlerine yer verilmiştir.

Yaz ve kış mevsimleri medyan değerlerinin hesaplanmasında yılın iki mevsimden oluştuğu var sayılmıştır. Kış mevsimi Ocak, Şubat, Mart, Ekim, Kasım ve Aralık aylarından oluşmaktadır. Yaz mevsimi ise, arada kalan Nisan, Mayıs, Haziran Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarından oluşmaktadır. Yılın bu şekilde iki mevsime bölünmesi, daha önce Akdeniz bölgesinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır (Güllü vd., 2000; Öztürk vd., 2012).

Tablo 3'ten görülebileceği gibi her iki istasyonda da Al ve Si gibi toprak kökenli elementlerin yaz mevsimi konsantrasyonları kışa nazaran 1,5 – 2 kat daha yüksektir. Bu da toprak

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

parçacıklarının oluşumundaki mevsimsel değişimleri işaret etmektedir. Atmosferdeki toprak parçacıkları, yerdeki tozun rüzgar etkisiyle havalanmasıyla oluşmaktadır (Güllü vd., 1998; Kubilay et al., 2000). Yaz mevsiminde ise rüzgâr kışa nazaran daha yavaş olsa da, yer yüzeyi kuru olduğundan paracık üretimi nispeten kolaydır. Bu oluşum mekanizmalarının sonucu torak kökenli elementlerin yaz mevsimi konsantrasyonları yüksek kış mevsimi konsantrasyonları düşük olmaktadır.

Tablo 3. Yaz ve kış mevsimi medyan değerleri (ng m^{-3})

	Doğu Karadeniz					Batı Karadeniz			
	Kaba		İnce			Kaba		İnce	
	Yaz	Kış	Yaz	Kış		Yaz	Kış	Yaz	Kış
Kütle	7072,8	6929,1	8138,0	6898,9	Kütle	6124	7828	7649	9704
BC	89,0	72,7	223,8	214,5	BC	86	52	108	86
Na	48,1	27,7	29,1	17,5	Na	82	86	56	33
Mg	72,1	58,0	37,4	41,9	Mg	115	69	57	15
Al	239,5	165,7	117,0	63,4	Al	240	103	153	21
Si	566,3	458,0	308,8	187,6	Si	684	200	380	43
SO ₄	228,5	190,2	1450,8	929,7	SO ₄	292	466	2726	2498
K	98,1	77,3	74,1	60,2	K	139	79	129	90
Ca	498,1	433,3	158,8	124,0	Ca	375	277	146	35
Ti	13,5	11,6	8,6	7,8	Ti	22	10	12	3
V	0,9	1,7	1,1	1,0	V	1,7	1,3	1,2	0,9
Cr	6,4	5,8	4,8	4,6	Cr	6,1	6,6	4,8	5,4
Mn	11,1	9,3	9,2	5,9	Mn	15,6	10,5	9,3	7,5
Fe	156,6	135,4	138,6	266,5	Fe	322	300	324	387
Ni	1,0	0,5	2,3	1,4	Ni	1,4	2,4	1,9	1,5
Cu	3,9	2,7	2,2	2,9	Cu	4,3	5,8	3,5	4,0
Zn	21,9	20,8	25,1	8,6	Zn	18	32	11	17
As	0,2	0,2	0,2	0,2	As	0,19	0,18	0,22	0,25
Ba	2,7	4,3	2,7	4,6	Ba	5,7	5,7	4,7	4,6
Pb	3,0	2,1	3,8	2,1	Pb	4,4	4,2	5,2	4,1

Antropojenik elementlerin Doğu Karadeniz istasyonundaki mevsimsel değişimleri Batı Karadeniz istasyonundaki mevsimsel değişimlere benzemektedir. Tek önemli fark Cu' ın konsantrasyonlarının As de olduğu gibi kış mevsiminde yüksek olmasıdır. Bu da, lokal bir Cu kaynağının olabileceğini gösteriyor olabilir.

SO₄²⁻ iyonunun diğer antropojenik elementlere nazaran daha belirgin bir mevsimsel farklılık göstermesinin nedeni SO₂'nin SO₄²⁻ 'a oksitlenmesini en azından bir bölümünün fotokimyasal bir mekanizmayla olması ve bu mekanizmanın yaz aylarında artan güneş akısı ile hızlanmasıdır.

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

Sodyum, Batı Karadeniz istasyonunda olduğu gibi yaz aylarında yüksektir. Doğu Karadeniz istasyonunun kıydan 70 km içerde olması ve kıyı ile arasında çok yüksek dağların bulunması sodyumun bu istasyonda tipik bir toprak elementi gibi davranmasını açıklamaktadır.

3.1. Faktör analizi

Doğu ve Batı Karadeniz istasyonlarında oluşturulan veri setlerine Faktör Analizi (FA) uygulanarak bu bölgelerdeki aerosol popülasyonunun hangi bileşenlerden oluştuğu ve bu bileşenlerin doğu ve Batı Karadeniz’de farklı olup olmadığı değerlendirilmiştir.

Batı Karadeniz atmosferi için Faktör Analizi ile hesaplanan faktör yükleri Tablo 4’te, Doğu Karadeniz atmosferi için hesaplana faktörler ise Tablo 5’te verilmiştir.

Faktör Analiz ile Batı Karadeniz atmosferinde 4 faktör tanımlanmıştır. Faktör sayısı faktörlerin “eigen value” değerleri baz alınarak ve Kaizer prensibine göre belirlenmiştir. Birinci faktörün SO_4^{2-} ve K varyanslarının %80 kadarını açıkladığı görülmektedir. Ayrıca $PM_{2.5}$ kütleli konsantrasyonundaki değişkenliğin de (varyans) %79’u yine Faktör 1 tarafından açıklanmaktadır. SO_4^{2-} genellikle fosil yakıtlardan kaynaklanan aerosollerin bir izleyicisidir. Potasyum ise, iyi bilinen toprak ve deniz tuzu kökenlerinin yanında, biokütle yanmasından oluşan parçacıklarda da bol miktarda bulunmaktadır. Potasyum ve SO_4^{2-} ’ın aynı faktörde olması Kırklareli’nde SO_4^{2-} ’ın biokütle yanması kaynaklı olup olmayacağını düşündürmektedir. Daha önce aynı istasyonda yapılan başka bir çalışmada Batı Karadeniz bölgesinin, Ukrayna’daki orman yangınlarından önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir (Tokgöz, 2013). Kırklareli’nde toplanan örneklerin XRF tekniği ile analiz edilmesi sonucu ölçülen izleyici element sayısının sınırlı olması bu konuda kesin bir yargıya varmayı zorlaştırmaktadır.

Tablo 4. Batı Karadeniz Faktör Analizi – Faktör yükleme değerleri

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tahmini komünite
Kütle	0,79				0,68
Na	0,40		0,66		0,63
SO₄	0,76				0,76
K	0,80				0,74
Cr		0,89			0,86
Cu		0,85		0,34	0,83
Zn				0,95	0,92
Si			0,91		0,84

İkinci faktör ise Cr ve Cu verilerindeki değişkenliğin büyük bölümlerini açıklamaktadır. Bu iki element ergitme tesislerinin önemli göstergesidir. Dolayısı bu faktörün bölgedeki madenlerden metal elde etme işlemleri sırasında oluşan parçacıkları temsil ettiği düşünülmektedir.

Üçüncü faktör de ise Silisyumun yüksek yüklemesi görülmektedir. Bu nedenle Faktör 3 toprak parçacıklarını temsil eden bir faktör olarak tanımlanmıştır.

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

Faktör Analizi ile Batı Karadeniz atmosferinde tanımlanan 4'üncü faktör ise; endüstriyel aktivelerden kaynaklanan Zn ve Cu eser elementlerinin yüksek yükleme oranlarında görüldüğü endüstri faktörüdür.

Doğu Karadeniz'de oluşturulan veri setinde Faktör Analizi ile yine Batı Karadeniz atmosferinde olduğu gibi 4 faktör tanımlanmıştır. Faktör 1 SO_4 , V, Mn, Ni, ve Cd gibi eser elementlerin yüksek yükleme oranlarına sahip olduğu antropojenik bir faktördür. SO_4^{2-} iyonunun varyansının büyük ölçüde Faktör 1 tarafından açıklanması bu faktörün bir yanma faktörü olduğuna işaret etmektedir. Nikel ve V'un da varyanslarının önemli bölümlerin Faktör 1 tarafından açıklanması ve bu iki elementin petrol yanmasından kaynaklanan parçacıklarda çokça bulunması Faktör 1 in kömürden ziyade petrol yanmasından kaynaklanan parçacıkları temsil ettiğini göstermektedir.

Tablo 5. Batı Karadeniz Faktör Analizi – Faktör yükleme değerleri

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tahmini komünite
Na			0,67		0,49
Kütle		0,96			0,96
SO_4	0,77				0,69
Ca	0,37		0,71		0,65
Ti			0,77		0,60
V	0,67				0,57
Cr				0,52	0,30
Mn	0,58			0,45	0,58
Fe		0,94			0,91
Ni	0,50			0,51	0,51
Zn					0,50
Cd	0,65				0,56

Çok iyi bir toprak göstergesi olan Fe'in varyansının %94 gibi büyük bir bölümünün Faktör 2 tarafından açıklanması bu faktörün toprak parçacıklarını temsil eden bir faktör olduğunu göstermektedir. Ölçülen $\text{PM}_{2.5}$ kütleli konsantrasyonlarının bu faktörde olması (veya varyansının %96 kadarı Faktör tarafından açıklanması) atmosferdeki toprak kökenli parçacıkların toprak kökenli olduğunun bir göstergesi olmuştur.

Deniz tuzunun önemli eser elementlerinden olan Na büyük bir oranı Faktör 3'te tanımlanmıştır. Bu da Faktör 3'ün deniz tuzu parçacıklarını temsil ettiği düşündürmektedir.

Doğu Karadeniz'de tanımlanan son faktör ise; Cr, Mn ve Ni içermektedir. Bu elementler metallerin filizlerden ayrılması sırasında oluşan parçacıklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğundan Faktör 4 ün bu tür parçacıkları temsil ettiği düşünülmüştür.

Karadeniz'in doğusunda ve batısındaki aerosol popülasyonlarını oluşturan bileşenlerin bazı benzerliklerinin yanında farklılıklarının da olduğu görülmektedir. Her iki bölgedeki aerosollerin içerisinde de deniz tuzu, toprak ve metallerin filizlerden ayrılması sırasında

oluşan parçacıklar bulunmaktadır. Her iki bölgede de yanma kökenli parçacıkların da partikül popülasyonunun bir bileşeni olduğu görülmüştür. Yalnız yanma bileşeni iki bölgede aynı değildir. Batı Karadeniz bölgesinde yanma kökenli parçacıkların daha çok biokütle yanmasından kaynaklandığına dair belirtiler varsa da Batı Karadeniz bölgesinde yanma kökenli parçacıkların daha çok petrol veya mazot yanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Her iki bölgede de yanma kökenli parçacıkları temsil eden faktörler birden fazla kaynaktan salınan parçacıkların bir karışımını temsil ediyor da olabilir. Örneğin Batı Karadeniz’de toplanan örneklerle uygulanan FA de SO_4^{2-} ve K’un aynı faktörde olması, termik santrallardan salınan ve yüksek miktarda SO_4^{2-} içeren parçacıklarla, orman yangınlarında salınan ve yüksek konsantrasyonlarda K içeren parçacıkların taşınım sırasında karışmasından da kaynaklanmış olabilir. FA’de yeterli sayıda izleyici nitelikte element kullanılmamış olması nedeniyle bu iki kaynak ayırlamamış olabilir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada Türkiye’nin Karadeniz havzasında Doğu ve Batı Karadeniz’de olmak üzere iki farklı istasyonda boyut dağılımlı partikül madde örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerdeki eser element içerikleri analiz edilerek Doğu ve Batı Karadeniz atmosferleri karşılaştırılmıştır. İki istasyonda oluşturulan veri setlerinde birçok antropojenik eser element Batı Karadeniz atmosferinde daha yüksek seviyelerde gözlenmiştir. Ama Doğu Karadeniz atmosferinde antropojenik element düzeylerin de Batı Karadeniz atmosferi ile kıyaslanabilir seviyede olduğu da gözlenmiştir. Doğu Karadeniz atmosferinin ergitme ve metalürji endüstrileri kaynaklı emisyonlardan daha fazla etkilendiği görülmüştür.

Her iki istasyonda oluşturulan veri setlerine Faktör analizi uygulanarak Doğu ve Batı Karadeniz atmosferini etkileyen kaynaklar ve bu kaynakların etkileri belirlenmiştir. Faktör Analizi her iki atmosferin de 4 ana bileşenli bir sistem olduğunu göstermiştir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 108Y306 No’lu araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Çelik, M. B., Kadi, İ., 2007. The Relation between meteorological factors and pollutants concentrations in Karabük city. *G.U. Journal of Science* 20, 87-95.

Dulac, F., Menard, P.B., Ezat, U., Melki, S., Begametti, G., 1989. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean uncertainties in modeling and dry deposition from cascade impactor data. *Tellus* 41B, 362–378.

Güllü, G., Ölmez, I., Aygun, S., Tuncel G. 1998. Atmospheric trace element concentrations over the Eastern Mediterranean sea: factors affecting temporal variability. *J Geophys Res* 103, 21943-21954.

Güllü, G.H., Ölmez İ., Tuncel, G., 2000. Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Spectrochim Acta B* 55:7, 1135-1150.

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

Hopke, P.K., Xie, Y., Raunema, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D., 1997. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. *Aerosol Sci Tech* 27, 726-735.

Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmos Environ* 41:34, 7351-7368.

Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Séguret, M.J.M., Herut, B., Kallos, G., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., Nimmo, M., 2012. Influence of mineral dust transport on the chemical composition and physical properties of the Eastern Mediterranean aerosol. *Atmos Environ* 57, 266-277.

Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, M.Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, M.T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmos Environ* 42:26, 6542-6550.

Kubilay, N., Nickovi, 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.

Kuloğlu, E., Tuncel, G., 2005. Size distribution of trace elements and major ions in the eastern Mediterranean atmosphere. *Water Air Soil Poll* 167, 221-241.

Öztürk, F., Zararsız, A., Dutkiewicz, V.A., Husain, L., Hopke, P.K., Tuncel, G., 2012. Temporal Variations and Sources of Eastern Mediterranean Aerosols Based on a 9-Year Observation. *Atmos Environ* 61, 463-475.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. *Sci Total Environ* 456, 267-277.

Tokgöz, D. D. G., 2013. *Temporal Variation in Aerosol Composition at Northwestern Turkey*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

Tecer, L. H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Suren, P., Zararsız, A., Kirmaz, 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.

Turk, Y.A., Kavraz, M., 2010. The relation between some meteorological factors and air pollutants in Trabzon city. *Fresenius Environmental Bulletin* 19, 721-729.

Yatın, M., Tuncel, S., Aras, N.K., Ölmez, İ., Aygün, S., Tuncel, G., 2000. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. factors affecting chemical composition of fine particles. *Atmos Environ* 34:8, 1305-1318.