

YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM_{2.5} ÖRNEKLERİNDE İKİNCİL ORGANİK KARBON MİKTARININ BELİRLENMESİ

Akif ARI^(*), Eftade O. GAGA

Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET

Atmosferik partikül madde (PM) kentsel atmosferdeki öncelikli kirlenici parametrelerden bir tanesidir. Özellikle aerodinamik çapı 2.5 µm ve altındaki ince mod partiküller (PM_{2.5}) insan solunum sisteminin derinlerine ulaşabildikleri için oldukça önemli sağlık sorunlarına sebep olabilmektedirler. Partikül maddenin kimyasal içeriği, büyüklüğü ve yüzey özellikleri olası sağlık etkilerini belirleyen önemli parametrelerdir. Aerosol kimyasal içeriğinin belirlenmesi ise partiküllerin toksik ve kanserojenik etkilerinin tanımlanmasında, ayrıca kirlenici kaynağının belirlenmesinde sıklıkla başvurulan bir yaklaşımdır.

Kentsel atmosferde toplanan PM_{2.5} kütlelerinin ölçüm yapılan bölgenin özelliklerine göre %20'si ile %90'ı arasında değişen bir yüzdesinin organik maddelerden oluşabileceği bilinmektedir. Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir. Atmosferik partiküllerdeki karbon ise, çeşitli organik bileşiklerden oluşmakla birlikte, temel olarak elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC) olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadır.

Çalışma kapsamında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 2014 yılında toplanan günlük PM_{2.5} örneklerinde OC ve EC derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak PM_{2.5}'un içerdiği toplam karbon yüzdeleri belirlenmiş, ayrıca OC ve EC derişimleri kullanılarak EC izleyici yaklaşımı ile (EC tracer) teorik olarak partikülün ne kadarının birincil kaynaklardan, ne kadarının atmosferik çekirdeklenme tepkimeleri sonucu ikincil olarak oluştuğu hesaplanmıştır.

Partikül fazdaki EC derişimleri kış ve yaz dönemlerinde sırasıyla 2.2±1.6 ve 0.9±0.4 µgC m⁻³ olarak hesaplanmıştır. Organik karbon derişimleri ise aynı dönemlerde 11.2 (kış) ve 5.9 (yaz) µgC m⁻³ seviyelerindedir. Atmosferik OC/EC oranları kış örneklerinde birincil yanma kaynaklarının etkisiyle ortalama 4.3 iken, yaz döneminde bu oranın 1.9'a düştüğü görülmüştür. EC izleyici yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ikincil OC derişiminin ölçülen PM_{2.5} derişimlerinin yaklaşık %12'si civarında, ikincil organik aerosol yüzdesinin ise yaklaşık %35 seviyelerinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

ABSTRACT

Particulate matter (PM) is one of the priority pollutants in urban atmospheres. Especially particles which has an aerodynamic diameter below 2.5 micrometers are health concern because they can reach deep into the respiratory tract of human body. Chemical composition, aerodynamic diameter and surface characteristics of particulates are main factors determining

* akifari@anadolu.edu.tr

the health effects. Determination of aerosol chemical composition is important for toxicity and carcinogenicity assessment of particles, and for source determination.

Organic matter may comprise 20 to 90% of the fine aerosol depending on characteristics of the sampling point. Especially particulates collected in urban atmosphere contains significant amount of carbonaceous material. Particulate carbon is classified into two main categories; organic carbon (OC) and elemental carbon (EC).

In this study, PM_{2.5} samples were collected at İki Eylül Campus in 2014 and OC-EC concentrations were determined. Total carbon percentage of the PM was determined by measuring EC and OC. Secondary organic aerosol contribution was estimated by using measured EC and OC concentrations.

Particulate EC concentrations were measured as 2.2±1.6 and 0.9±0.4 µgC m⁻³ for winter and summer samples, respectively. Organic carbon concentrations were found as 11.2 µgC m⁻³ (winter) and 5.9 µgC m⁻³ (summer). Average OC/EC ratio was 4.3 in winter season due to contribution of primary combustion activities, and it was decreased to 1.9 in summer season. Secondary OC calculated by EC tracer method was found as 12% of PM_{2.5} mass, and secondary organic aerosol was 35% of total aerosol.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

PM_{2.5}, OC/EC, İkincil Organik Aerosol, EC İzleyici Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Atmosferik partikül madde, solunum sistemine girdiğinde önemli sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Ülkemizde ve dünyanın sayısız farklı bölgesinde yapılan araştırmalar, atmosferik partikül maddenin solunması durumunda astım ve bronşit ataklarını tetiklediğini, akciğer enfeksiyonlarına, kronik öksürük ataklarına, ve kalp-damar rahatsızlıklarına sebep olduğunu göstermiştir (McDonald, vd. 2012; Pascal, vd. 2014; Qiao, vd. 2014).

İnce mod partiküller; sülfat, nitrat, amonyum, sayısız organik bileşikler, ağır metaller ve karbon parçacıklarını içermekte, toksik ve kanserojenik karaktere sahip olabilmektedirler. Ayrıca bu moddaki partiküller kolaylıkla insan solunum sisteminin derinliklerine nüfuz edebildiklerinden dolayı önemli sağlık riskleri oluşturabilmektedir (Manoli vd., 2002; Gaga, vd. 2012).

Atmosferdeki ince partiküllerin (PM_{2.5}) ölçüm yapılan yerin özelliklerine göre %20-90'ı arasında değişen bir yüzdesini organik maddelerin oluşturduğu bilinmektedir. Organik partiküller üzerindeki en önemli belirsizlik ise, atmosferdeki bazı uçucu organik bileşiklerin (UOB) kimyasal tepkimeleri sonucu oluşmuş olan kısımları, yani ikincil organik aerosollerdir (secondary organic aerosol-SOA) (Barthelmie ve Pryor 1997; Kroll ve Seinfeld 2008).

Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir (Castro vd. 1999). Atmosferik partiküllerdeki karbon ise, çeşitli organik bileşiklerden oluşmakla birlikte, temel olarak elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC) olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadır. Aerosolün kaynağının veya türünün

belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi; içerdiği organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) derişimlerinin belirlenmesidir. Siyah karbon olarak da bilinen EC, yanma artığı olarak atmosfere atılan grafit yapıda ve siyah renktedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma tepkimelerinden kaynaklanan EC kısmındaki karbonun izotopik yapısı, inert karakterinden dolayı çok fazla değişmesi beklenmez. Buna karşın, OC kısmı birincil kaynakların yanında, atmosferdeki fotokimyasal tepkimeler gibi pek çok faktörün de etkisiyle değişik modifikasyonlar geçirebilmektedir (Huang vd. 2006). Partikül OC, temel olarak hidrokarbonlar ve çeşitli oksidasyon ürünü diğer organik bileşikleri içermektedir (Hidlemann vd. 1996; Castro vd. 1999; Arı ve Gaga, 2014).

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

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme detayları

PM_{2.5} örnekleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsü arazisi içinde fakülte yerleşimlerinden, ısıtma binalarından ve otoparklardan olabildiğince az etkilenecek boş bir arazi üzerine kurulan istasyonda toplanmıştır. Örnekleme istasyonu şehir merkezinden 7 km, Eskişehir Organize Sanayi bölgesinden 20 km ve Bursa-Ankara karayolundan yaklaşık 4 km uzaklıktadır. 1 Ekim 2013 – 30 Haziran 2014 tarihleri arasında 100 adet günlük PM_{2.5} örneği toplanmıştır.

Örneklerin toplanmasında PM_{2.5} seçici başlıklı yüksek hacimli bir örnekleme cihazı kullanılmıştır (Thermo VFC 2.5). 24 saatlik PM_{2.5} örnekleri 20.32cmx25.4cm ölçülerindeki kuvars filtreler üzerine toplanmıştır. Filtreler örneklemeden önce 900°C’de 6 saat tutularak girişim yapabilecek karbon içeren bileşiklerden arındırılmış, ilk tartımları alınarak alüminyum folyoyla sarılı şekilde desikatörde muhafaza edilmiştir. Örnekleme sırasında yüksek hacimli örnekleme cihazı 1.13 m³dak⁻¹ ortalama hava debisiyle çalıştırılmıştır.

2.2. PM_{2.5} derişimlerinin belirlenmesi ve OC-EC analizleri

Toplanan partikül örnekleri 0.01mg hassasiyetli yarı-mikro terazi ile tartılmıştır. Filtreler kullanılmadan önce sabit sıcaklık ve nem koşullarında 24 saat bekletilip tartılmış, örneklemeden sonra kullanılan filtreler de yine aynı şartlarda sabit tartıma getirilerek tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

OC-EC analizleri için filtrelerden 4.7cm çaplı bir delgeç kullanılarak kesilen parçalar Abant İzzet Baysal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Sunset Laboratuvar tipi OC-EC analizöründe analiz edilmiştir.

Kuvars filtreden 1cm x 1.5cm boyutlarında kesilen parça özel kuvars kaşık üzerine yerleştirilerek cihaza yerleştirilmiştir. Fırın helyum gazıyla dolduğunda kademeli olarak sıcaklık 870°C’ye çıkartılmıştır. Bu sıcaklık organik bileşiklerin termal olarak desorbsiyonunun gerçekleştiği ve piroliz ürünlerinin mangan dioksitle fırında oksitlendiği sıcaklıktır. Mangan dioksitle oksitlenen karbon nicel olarak CO₂ gazına dönüştürülmektedir.

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

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

Termal değişim metodunda önemli faktör OC ile EC'nin ayırma noktasıdır. Karbon analizi metodlarının bazıları OC'nin EC'ye dönüşümünü ve EC'nin CO₂'e oksidasyonunu izlemek için optik yansıma (thermo optical reflectance) veya optik geçirgenlik (thermo optical transmittance) kullanılmaktadır. Bunun gerekçesi de EC'nin yüksek sıcaklıklarda bile uçucu olmaması ve oluşumunun yalnızca oksijen varlığında gerçekleşen oksidasyona bağlı olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda oksijensiz ortamlarda OC bileşenlerinin bir kısmının piroliz sonucu EC'ye dönüşmesi beklenen bir durumdur. Bu da EC'nin derişiminin hatalı hesaplanmasına sebep olabilmektedir. Filtre üzerindeki örneklerin yansıma ya da geçirgenlik ışık yoğunluğu orijinal ışık yoğunluğuna ulaştığında yanmış OC'nin ortamdan uzaklaştığı kabul edilmektedir. OC/EC'nin ayırma noktası genellikle bu şekilde açıklanır. Ayırma noktasından sonra gelen EC'nin yaklaşık olarak filtre üzerinde bulunan orijinal EC olduğu varsayılmaktadır.

3. SONUÇLAR

3.1. PM_{2.5}, OC, EC ve TC Derişimleri

Çalışma sonucunda elde edilen veriler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Aylık ortalama PM_{2.5}, OC, EC ve TC derişimleri

Aylar	Ortalama Sıcaklık (°C)	PM _{2.5} (µg m ⁻³)	OC (µgC m ⁻³)	EC (µgC m ⁻³)	TC (µgC m ⁻³)
Ekim 2013	10	46.1±12.1	8.0±5.1	2.0±1.3	10.0±6.2
Kasım 2013	8	62.6±17.0	15.0±5.7	3.2±1.4	18.2±6.9
Aralık 2013	-2	75.0±16.0	18.2±9.7	3.7±1.6	21.9±10.9
Ocak 2014	3	50.4±15.1	10.2±7.2	1.3±0.9	11.5±8.2
Şubat 2014	5	38.5±4.6	8.3±4.8	1.1±0.7	9.4±5.4
Mart 2014	7	21.4±7.0	7.2±2.5	1.0±0.5	8.2±2.7
Nisan 2014	11	31.7±11.0	7.1±2.3	1.0±0.3	8.1±2.5
Mayıs 2014	15	35.9±14.4	4.8±1.3	0.8±0.4	5.6±1.5
Haziran 2014	18	34.4±3.2	5.8±1.8	0.9±0.3	6.7±2.2

Tablo 1'de görüldüğü gibi, atmosferik PM_{2.5} derişimleri ve bunun yanında partikül fazdaki karbon derişimleri büyük ölçüde örnekleme yapılan zamandaki meteorolojik şartlarla ilişkilidir. Dış ortam sıcaklığının en düşük olduğu Aralık ayında (-2°C aylık ortalama) alınan örneklerden elde edilen aylık 73 µgm⁻³ PM_{2.5} derişimi ve buna bağlı olarak ölçülen 22.4 µgm⁻³ toplam karbon derişimi, bu kirleticilerin büyük oranda kış aylarında arttıklarının göstergesidir.

Partikül fazdaki EC derişimleri kış ve yaz dönemlerinde sırasıyla 2.2 ± 1.6 ve $0.9 \pm 0.4 \mu\text{gC m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

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

Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir (Castro vd., 1999). Atmosferik partiküllerdeki karbon ise, çeşitli organik bileşiklerden oluşmakla birlikte, temel olarak elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC) olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadır. Aerosolün kaynağının veya türünün belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi; içerdiği organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) derişimlerinin belirlenmesidir. Siyah karbon olarak da bilinen EC, yanma artığı olarak atmosfere atılan grafit yapıda ve siyah renktedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma tepkimelerinden kaynaklanan EC kısmındaki karbon izotopik yapısı, inert karakterinden dolayı çok fazla değişmesi beklenmez. Buna karşın, OC kısmı birincil kaynakların yanında, atmosferdeki fotokimyasal tepkimeler gibi pek çok faktörün de etkisiyle değişik modifikasyonlar geçirebilmektedir (Huang vd. 2006). Partikül OC, temel olarak hidrokarbonlar ve çeşitli oksidasyon ürünü diğer organik bileşikleri içermektedir (Hidlemann vd., 1996; Castro vd., 1999). Bu bağlamda ölçümlerin gerçekleştirildiği noktada elde edilen sonuçlara bakıldığında, Kasım, Aralık ve Ocak aylarında elde edilen EC derişimleri, diğer aylarda elde edilen derişimlere göre gözle görülür bir seviyede yüksektir. Kış aylarında Eskişehir kent merkezinde oluşan emisyonların, mesafe göz önüne alındığında ölçüm yapılan noktaya taşınmaları beklenen bir durumdur. Şayet EC derişimlerinin doğrudan birincil emisyon kaynaklarından gelmekte olduğu kabul edilirse; detaylı olarak açıklanması gereken kısım OC derişimlerinin ne kadarının birincil kaynaklardan gelmekte olduğu, ne kadarının ise atmosferik tepkimeler sonucu ikincil olarak oluştuğunun belirlenmesidir. Raporun ilerleyen bölümlerinde tartışılacak en önemli başlıklardan bir tanesi de bu ayrımın yapılması olacaktır.

3.2. OC/EC Oranları ve SOA Derişimlerinin Hesaplanması

Atmosferik partikül madde bünyesindeki karbon içeren kısım, en temel şekliyle OC ve EC'den oluşmaktadır. OC; atmosfere birincil yanma kaynaklarından doğrudan partikül formda salınabildiği gibi (birincil), atmosferdeki bazı tepkimeler sonucunda gaz formundan partikül formuna dönüşmüş bir kütleyi de ihtiva edebilmektedir (ikincil). EC ise sadece yanma kaynaklarından atmosfere salınmaktadır. Ölçülen ince partiküllerdeki OC'nin birincil ve ikincil kısımlarının hesaplanmasında en çok kullanılan yöntem EC izleyici yöntemidir (Castro vd., 1999; Strader vd., 1999; Yu vd., 2004). Birincil OC ve EC'nin tamamının aynı kaynaklardan atmosfere salındığı göz önüne alındığında, EC bileşeninin OC'nin birincil yanma kaynaklarından salınan kısmı için iyi bir izleyici olarak kullanılabilmesi kabul edilebilmektedir. Bu yaklaşımla ikincil aerosol oluşumu doğrudan OC'nin dış ortam derişimini ve OC/EC oranının sayısal değerini yükseltmektedir. Bu bağlamda bir bölgedeki birincil kaynakların emisyonları için beklenen OC/EC oranını aşan durumlar için SOA oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir (Strader vd., 1999; Cabada vd., 2004). Ölçülen OC'nin yanma kaynaklarının yanında yanma harici kaynaklardan da salındığı durumlar için toplam OC;

$$OC_{ölçülen} = OC_{birincil} + OC_{ikincil} \quad (1)$$

ve

$$OC_{birincil} = OC_{yanma} + OC_{yanma \text{ harici}} \quad (2)$$

OC_{yanma} 'nın hesaplanmasında ölçülen EC derişimleri $(OC/EC)_{birincil}$ oranını sabit kabul edilerek;

$$OC_{yanma} = (OC/EC)_{birincil} \times EC \quad (3)$$

ve

$$OC_{ikincil} = OC_{ölçülen} - [OC_{yanma \text{ harici}} + (OC/EC)_{birincil} \times EC] \quad (4)$$

Atmosferik ikincil organik aerosol derişimleri ise aerosol organik madde oranı 1.6 kabul edildiği durumda;

$$SOA = 1.6 \times [OC - (EC(OC/EC)_{birincil})] \quad (5)$$

formülüyle hesaplanabilmektedir (Saylor vd., 2006).

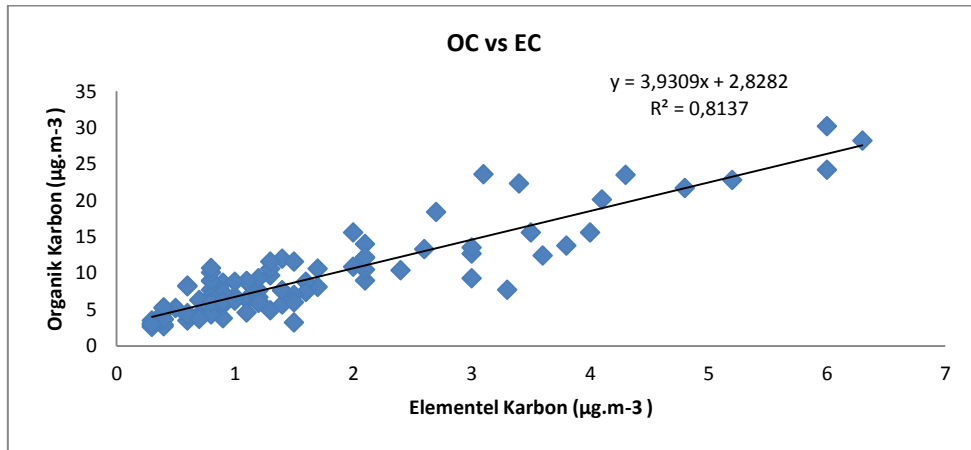
Bu yaklaşımda karşılaşılan en önemli zorluk, $OC_{yanma \text{ harici}}$ ve $(OC/EC)_{birincil}$ değerlerini doğru olarak belirleyebilmektir. Özellikle $(OC/EC)_{birincil}$ değerinin hesaplanmasında en sık kullanılan yaklaşım, birincil OC ve EC için detaylı emisyon envanterlerini kullanmak veya otoyol tüneli gibi ortamlarda ölçümler yapmaktır. $OC_{yanma \text{ harici}}$ derişimini hesaplamak için ise ölçülen OC ve EC derişimleri kullanılarak yapılan doğrusal regresyon analizinin y eksenini kesim noktası değeri, $(OC/EC)_{birincil}$ değeri için doğrunun eğimi kullanılmaktadır (Strader vd., 1999; Cabada vd., 2004; Saylor vd., 2006).

İkincil organik aerosol derişimlerini belirlemek üzere OC/EC oranlarını kullanmanın temeli; EC'nin sadece yanma kaynaklarından salınması, bu sebeple birincil aerosol içerisinde yer alması ve dolayısıyla birincil OC ile doğrusal bir ilişkisi olması gerektiği prensibidir. Bu sebeple hesaplanan birincil OC ile ölçülen toplam OC arasındaki fark büyük oranda ikincil OC, yani SOA olarak kabul edilmektedir. Ölçülen toplam aerosolün büyük bir yüzdesinin birincil olduğu durumlarda OC ve EC derişimleri arasında son derece yüksek bir korelasyon olması beklenmektedir. Şekil 1'de OC derişimlerine karşı EC derişimleri kullanılarak çizilen grafikte oldukça yüksek bir korelasyon görülmektedir ($r^2=0.81$; $p<0.05$). Bu sebeple bölgede ölçülen aerosolün büyük oranda birincil kaynaklardan salınmakta olduğu sonucuna ulaşılabilir (Barthelmie ve Pryor, 1997; Cabada vd. 2004; Huang vd. 2006; Keywood vd. 2011).

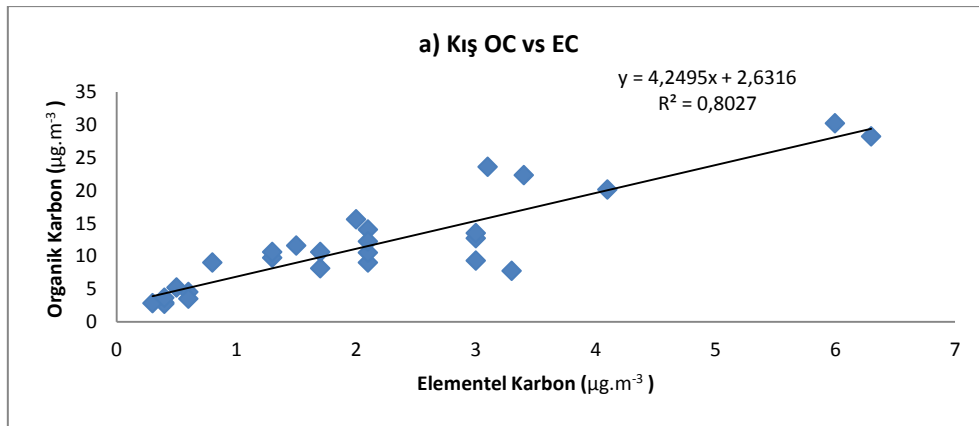
Bütün veriler kullanılarak çizilen grafikten elde edilen eğim değeri 3.93 seviyelerindedir. Şekil 2a ve 2b'de ise sadece kış dönemi ve sadece yaz dönemi örnekleri kullanılarak çizilen grafikler görülmektedir. Kış dönemi grafiğinden elde edilen eğim değeri 4.25 iken, yaz dönemi grafiğinden 1.87 gibi daha düşük bir eğim değeri elde edilmiştir.

Birincil OC/EC oranının belirlenmesi konusunda literatürde verilmiş bazı değerler mevcuttur. Bu değerlerin bulunmasında çoğunlukla OC ve EC'nin tamamen birincil kaynaklı olduğu ortamlarda gerçekleştirilmiş ölçüm sonuçları kullanılmaktadır. Örnek olarak otoyol tünelleri bu amaç için sıklıkla kullanılan ölçüm atmosferleridir. Literatürde trafik emisyonlarının baskın olduğu ortamlarda (tünel gibi) belirlenen OC/EC oranlarının 0.75 – 0.85 arasında değiştiği görülmektedir (Keyword vd. 2011). Daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada (Arı ve Gaga, 2014) bölgeye en yakın trafik tüneli olan Bilecik-İstanbul karayolundaki 2475 metre uzunluğundaki Osmangazi tüneline aerosol karbon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, tünel içerisinde toplanan aerosoldeki OC/EC oranının da 0.80 civarında (0.76) olduğu bulunmuştur (Şekil 3).

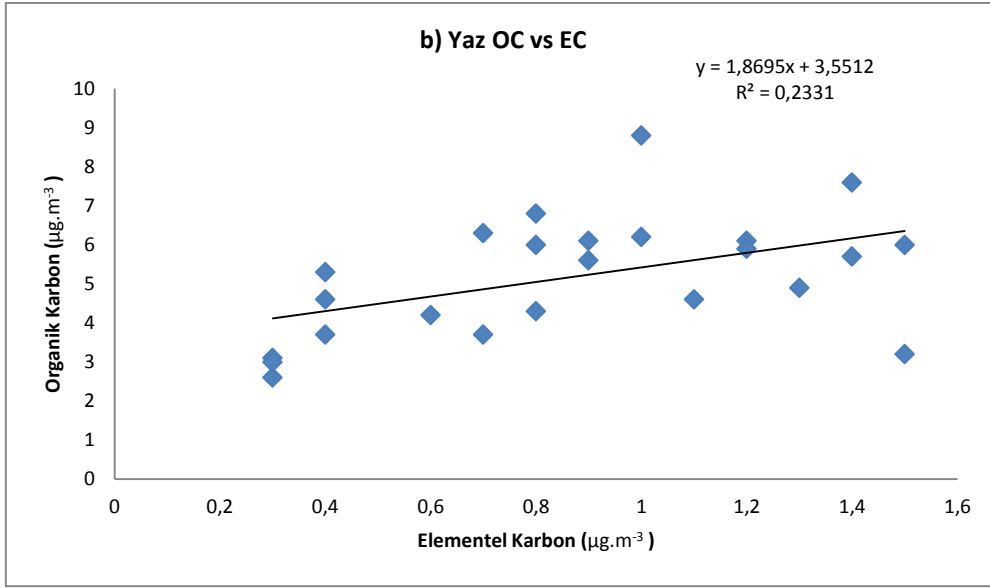
Literatürde de farklı bölgelerde ölçümler yapan araştırmacılar tarafından (OC/EC)_{birincil} değerinin bu seviyelerde olması nedeniyle (OC/EC)_{birincil} değeri 0.80 kabul edilmiştir. Yıllık veriler kullanılarak çizilen OC-EC grafiğinin y eksenini kesim noktası ise 2.82 olarak görülmektedir. Yıl boyunca elde edilen OC değerlerinden sayısal olarak en küçüğü de 2.6 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Bu verilere dayanarak OC_{yanma harici} derişimi grafikten elde edilen kesim noktasına yakın bir değer, aynı zamanda da ölçülen en düşük derişimin altında bir değer olan 2.5 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ kabul edilmiştir.



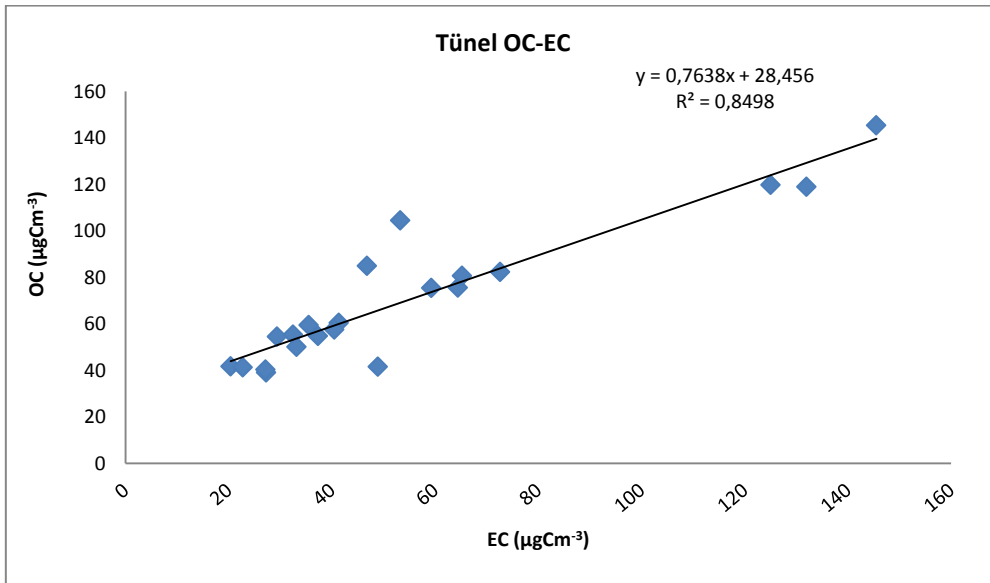
Şekil 1. Yıllık OC-EC grafiği



Şekil 2.a) Kış dönemi OC - EC



Şekil 2.b) Yaz dönemi OC - EC



Şekil 3. Tünel ortamı OC-EC grafiği

Tablo 2’de ölçülen $\text{PM}_{2.5}$, EC, birincil ve ikincil OC ve nihayetinde SOA derişimleri görülmektedir. EC izleyici yaklaşımı kullanılarak elde edilen sonuçlara göre İki Eylül Kampüsünde ölçülen $\text{PM}_{2.5}$ derişimlerinin yaklaşık olarak %35’i ikincil organik aerosol olarak tanımlanabilmektedir. Ayrıca $\text{OC}_{\text{ikincil}}$ değerinin toplam $\text{PM}_{2.5}$ ’un yaklaşık %12’sini oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 2. Aylık ortalama PM_{2.5}, EC, OC_{birincil}, OC_{ikincil} ve SOA derişimleri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Tarih	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC _{birincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC _{ikincil} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	%SOA
Ekim 2013	46.1±12.1	2.0±1.3	4.1±1.0	5.5±3.6	12.8±5.8	26.2±6.3
Kasım 2013	62.6±17.0	3.2±1.4	5.1±1.1	9.9±4.8	19.9±7.7	31.8±9.3
Aralık 2013	75.0±16.0	3.7±1.6	5.4±1.3	11.2±6.8	21.9±10.9	29.6±14.2
Ocak 2014	50.4±15.1	1.3±0.9	3.5±0.7	5.7±5.1	13.2±8.2	24.5±9.2
Şubat 2014	38.5±4.6	1.1±0.7	3.4±0.6	5.0±4.2	11.9±6.7	29.8±14.5
Mart 2014	21.4±7.0	1.0±0.5	3.3±0.4	4.2±2.1	10.7±3.3	52.9±16.5
Nisan 2014	31.7±11.0	1.0±0.3	3.3±0.3	4.1±1.8	10.5±2.9	38.2±18.3
Mayıs 2014	35.9±14.4	0.8±0.4	3.2±0.3	1.8±1.0	6.9±1.6	24.6±17.7
Haziran 2014	34.4±3.2	0.9±0.3	3.3±0.3	3.5±1.1	9.7±1.8	28.4±5.9
Ortalama	44.0±15.6	1.7±1.0	3.8±0.8	5.7±2.9	13.1±4.6	31.8±8.5

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

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

Çalışma kapsamında, Eskişehir’de ilk defa atmosferik OC ve EC derişimleri belirlenmiştir. PM_{2.5} fazında, ölçüm yapılan günlerdeki diğer etmenlerin değişimine göre partiküllerin yaklaşık olarak %8’i ile %70’i arasında değişen bir salınımla ortalama olarak %30’unun karbon içeren materyalden (TC) oluştuğu görülmüştür. Ayrıca EC izleyici yöntemi ilk kez kullanılarak toplanan örneklerdeki ortalama SOA, PM_{2.5} kütlesinin %33’ü olarak hesaplanmıştır. Ölçülen OC’nin ise yaklaşık %12’sinin ikincil olduğu hesaplanmıştır

Çalışma sonucunda Eskişehir için elde edilen OC ve EC derişimleri Avrupa’nın farklı şehirlerinde gerçekleştirilen benzer çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma için seçilen kaynaklarda toplanan örneklerin PM_{2.5} modunda olmasına dikkat edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3’te özetlenmiştir.

Tablo 3 incelendiğinde, Eskişehir için şehir merkezinden yaklaşık 7-8 km uzaklıkta ölçülen PM_{2.5}, OC ve EC derişimlerinin ABD ve Japonya gibi ülkelerde kentsel ortamda ölçülen derişimlerden bile oldukça yüksek, Avrupa’da ölçülen derişimlere ise yaklaşık olarak yakın seviyelerde oldukları görülmektedir.

Tablo 3. OC ve EC derişimlerinin benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Ölçüm yeri	PM _{2.5} (µg m ⁻³)	OC (µgC m ⁻³)	EC (µgC m ⁻³)	OC/EC	Referans
Shanghai, Çin (İlkbahar-Yaz)	31.2	6.1	2.4	2.5	Hou vd., 2006
Shanghai, Çin (Sonbahar-Kış)	50.8	8.7	3.3	2.6	Hou vd., 2006
Pensacola, Florida-ABD	12.5	2.8	0.8	3.5	Blanchard vd., 2008
Milan, İtalya	40	9.2	1.4	6.5	Lonati vd., 2007
Yokohama, Japonya	20.6	3.8	1.9	2	Khan vd., 2010
Eskişehir, Kış	47.8	11.7	2.1	5.6	Bu çalışma
Eskişehir, Yaz	32.2	5.9	0.9	6.6	Bu çalışma

Genel kanı olarak; ölçüm yapılan nokta aradaki yaklaşık 7-8 km mesafe sebebiyle Eskişehir kent merkezinde oluşan emisyonlardan özellikle kış aylarında rüzgar yönleri sebebiyle etkilenmektedir. Eskişehir genelinde ise özellikle kış sezonunda artan kirliliği azaltıcı yönde önlemlerin alınması gerekmektedir. Her ne kadar kirletici bileşenlerin derişimleri kaynaklar dışında, meteorolojik parametrelere bağlı olsa da, fosil yakıt kullanımının, özellikle kalitesiz kömür tüketiminin terk edilmesinin kışın ölçülen kirletici derişimlerini azaltacağı açıktır. Öte yandan partikül madde derişimlerine önemli katkısı olduğu bilinen trafik emisyonlarının azaltılması için toplu taşıma ve bisikletin özendirilmesi gerekmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 113Y324 No'lu ve Anadolu Üniversitesi BAP 1107F127 No'lu projeler tarafından desteklenmiştir. Yazarlar TÜBİTAK ve Anadolu Üniversitesi'ne desteklerinden dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Arı, A. ve Gaga, E.O., Eskişehir Atmosferinde Toplanan PM_{2.5} Örneklerinin Organik Karbon (OC) ve Elementel Karbon (EC) Derişimlerinin Belirlenmesi, Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi, 3, 39-52, (2014).

Barthelmie, R. J. ve Pryor, S.C., Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data, Science of the Total Environment, 205, 167-178, (1997).

Cabada, J. C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., vd., Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method, Aerosol Science and Technology, 38, 140-155, (2004).

Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, Atmospheric Environment, 33, 2771-2781, (1999).

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

Chu, S.H., Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method, *Atmospheric Environment*, 39, 1383-1392, (2005).

Di Tullio, A., Reale, S., Ciammola, M., Arrizza, L., Picozzi, P. vd., Characterization of atmospheric particulate: Relationship between chemical composition, size, and emission source, *Chemosuschem*, 1, 110-117, (2008).

Dusek, U., Secondary Organic Aerosols – Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe, (Interim Report), IR-00-066. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria, (2000).

Feng, J. L., Zhong, M., Xu, B.H., Du, Y., Wu, M.H., vd., Concentrations, seasonal and diurnal variations of black carbon in PM_{2.5} in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 147, 1-9, (2014).

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

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

Hasheminassab, S., Daher, N., Ostro B.D., Sioutas, C., Long-term source apportionment of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in the Los Angeles Basin, A focus on emissions reduction from vehicular sources, *Environmental Pollution*, 193, 54-64, (2014).

Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T., Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles, *Journal of Geophysical Research*, 101, 19541-19549, (1996).

Hou, B., Zhuang, G.S., Zhang, R., Liu, T.N., Guo, Z.G. vd., The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze, Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 529-536, (2011).

Hu, J. L., Wang, Y.G., Ying, Q., Zhang, H.L., Spatial and temporal variability of PM_{2.5} and PM₁₀ over the North China Plain and the Yangtze River Delta, China, *Atmospheric Environment*, 95, 598-609, (2014).

Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G., Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate, A new dimension for source characterization and apportionment.” *Atmospheric Environment*, 40, 2690-2705, (2006).

Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G., Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate, A new dimension for source characterization and apportionment.” *Atmospheric Environment*, 40, 2690-2705, (2006).

Keywood, M., Guyes, H., Selleck, P., Gillett, R., Quantification of secondary organic aerosol in an Australian urban location, *Environmental Chemistry*, 8, 115-126, (2011).

Kroll, J.H. ve Seinfeld J.H., Chemistry of secondary organic aerosol, Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624, (2008).

Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C., Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36 (6), 949-961, (2002).

McDonald, J.D., Doyle-Eisele, M., Kracko, D., Lund, A., Surratt, J.D. vd., Cardiopulmonary response to inhalation of secondary organic aerosol derived from gas-phase oxidation of toluene, *Inhalation Toxicology*, 24, 689-697, (2012).

Pascal, M., Falq, G., Wagner, V., Chatignoux, E., Corso, M. vd., Short-term impacts of particulate matter (PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) on mortality in nine French cities, *Atmospheric Environment*, 95, 175-184, (2014).

Qiao, L.P., Cai, J., Wang, H.L., Wang, W.B., Zhou, M. vd., PM_{2.5} Constituents and Hospital Emergency-Room Visits in Shanghai, China, *Environmental Science and Technology*, 48, 10406-10414, (2014).

Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E., Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation, *Atmospheric Environment*, 40, 7546-7556, (2006).

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

Yu, S., Dennis, R.L., Bhave, P.V., Eder, B.K., Primary and secondary organic aerosols over the United States, estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios, *Atmospheric Environment*, 38, 5257 – 5268, (2004).