

YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM_{2.5} ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ

Akif ARI^(*), Pelin ERTÜRK, Eftade O. GAGA

Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET

Atmosferik ince mod partikül madde (PM_{2.5}), daha büyük boyutlu partiküllerin aksine çoğunlukla antropojenik kaynaklardan atmosfere salınmaktadır. Partikül maddenin kimyasal karakterizasyonu (elementler, anyonik ve katyonik bileşenler, n-alkanlar, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ve bazı özel yarı uçucu organik bileşikler (karboksilik asitler, şeker ve alkol türevleri, vb.) partikül maddenin kaynakları hakkında önemli bilgiler verebilmektedir.

Çalışma kapsamında Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 2014 yılında toplanan günlük PM_{2.5} örneklerinin organik ve inorganik kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Toplanan örneklerde gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyon çalışmaları; suda çözünabilir anyonik bileşiklerin belirlenmesi, PM elementel bileşiminin belirlenmesi, PM organik çözücüde çözünür PAH, n-alkan, karboksilik asit ve levoglucosan derişimlerinin belirlenmesi olarak özetlenebilir.

Gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen veriler pozitif matris faktörizasyonu (EPA-PMF 3.0.2.2) programı kullanılarak değerlendirilmiş ve PM_{2.5} kaynakları belirlenmiş, ayrıca her bir kaynağın toplam aerosol kütlelerine olan katkı payları hesaplanmıştır.

Elde edilen verilere göre; NO₃⁻ derişimleri ortalama 2.43±1.16 µg m⁻³ seviyelerinde ölçülmüş ve 0.34 – 4.78 µgm⁻³ aralığında değişmiştir. SO₄²⁻ iyon derişimleri de maksimum 5.45 µg m⁻³ ve minimum 0.45 µg m⁻³, ortalama 2.80 ±1.48 µg m⁻³ seviyelerinde bulunmuştur. Partikül fazdaki elementlerden en yüksek derişimde bulunanlar sırasıyla Al (299.4 ng m⁻³), Ca (129.3 ng m⁻³), Fe (111.4 ng m⁻³) olarak sıralanırken, Zn (12.7 ng m⁻³), Sn (5.4 ng m⁻³), Pb (4.9 ng m⁻³) Ba (4.7 ng m⁻³) ve Cr (2.5 ng m⁻³) seviyelerinde ölçülmüştür.

Partikül organik bileşenlerinden toplam PAH derişimleri yıllık ortalama 77.7 ng m⁻³, n-alkan derişimi ise 227 ng m⁻³ olarak belirlenmiştir. Kış mevsimi örneklerindeki toplam karboksilik asit derişimi 100 ng m⁻³ iken, bu değer yaz örneklerinde 59.9 ng m⁻³'e düşmüştür. Bileşen bazında sadece pyruvic asitin yaz mevsiminde ölçülen derişimleri kış mevsiminde ölçülenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Asetik asit ve 1,2,4 benzen tricarboxylic asit bileşenlerinin kış ve yaz derişimleri arasındaki farkın oldukça düşük seviyelerde oldukları görülmüştür. Karboksilik asitlerle birlikte analiz edilen ve biyokütle yakılması emisyonlarının izlenmesinde kullanılan levoglucosan bileşiği ise kış örneklerinde ortalama 48 ng m⁻³ iken, yaz örneklerinde bu değer 10 ng m⁻³'e düşmüştür.

* akifari@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

Atmospheric fine particles ($PM_{2.5}$) emitted to the atmosphere from anthropogenic sources in contrast to coarse particles which are emitted mainly from natural sources. Chemical composition of the particulate matter (trace elements, anionic and cationic ions, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and some special semi-volatile organic compounds (carboxylic acids, sugar and alcohol derivatives, etc.) provide important information about the its origin.

In this study, organic and inorganic composition of the aerosol samples collected at Anadolu University İki Eylül Campus, in 2014, were determined. Chemical characterization of the particulate matter can be classified as; water soluble ions, elemental composition, organic extractable PAHs, n-alkanes, carboxylic acids and levoglucosan concentrations.

The data was evaluated by the positive matrix factorization (EPA- PMF 3.0.2.2) to investigate source profiles of $PM_{2.5}$.

The measurement results can be summarized as follows: Average NO_3^- concentration was $2.43 \pm 1.16 \mu g m^{-3}$ and varied between 0.34 to $4.78 \mu g m^{-3}$, SO_4^{2-} ion concentrations were varied between $0.45 \mu g m^{-3}$ and $5.45 \mu g m^{-3}$ and with an average of $2.80 \pm 1.48 \mu g m^{-3}$. The dominant elements measured in $PM_{2.5}$ were ; Al ($299.4 ng m^{-3}$), Ca ($129.3 ng m^{-3}$), Fe ($111.4 ng m^{-3}$), Zn ($12.7 ng m^{-3}$), Sn ($5.4 ng m^{-3}$), Pb ($4.9 ng m^{-3}$), Ba ($4.7 ng m^{-3}$) and Cr ($2.5 ng m^{-3}$).

Annual average of PAH concentrations were found as $77.7 ng m^{-3}$, and it was $227 ng m^{-3}$ for the n-alkanes . Average of total carboxylic acid concentration was measured as $100 ng m^{-3}$ in winter, and it was decreased to $59.9 ng m^{-3}$ in summer samples. Only the pyruvic acid concentration was increased in summer samples compared to winter samples. Minimum winter to summer difference was observed for acetic acid and 1,2,4 benzene tricarboxylic acid concentrations. Levoglucosan concentrations, an indicator compound that indicates the biomass burning emissions, were found as $48 ng m^{-3}$ and $10 ng m^{-3}$ in winter and summer samples, respectively.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

$PM_{2.5}$, Atmosferik metaller, Anyonlar, PAH'lar, Karboksilik asitler

1. GİRİŞ

Partikül madde yapısında pek çok kirletici bileşeni bulunduran bir karışımdır. Çeşitli insansal ve doğal aktivite sonucunda oluşan partikül maddenin bileşiminin belirlenmesi oldukça önemlidir. Partikül maddenin kütesel miktarının bilinmesi bile bir kentte yaşayan insanların sağlığının korunması açısından çok önemlidir (Pascal vd., 2014; Zhai vd., 2014).

Atmosferik partikül maddelerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin ve partikül kaynaklarının belirlenebilmesi için kimyasal karakterizasyon çalışmaları son derece önemlidir (Di Tullio, vd., 2008). Partikül maddelerin bilinen doğal kaynaklarının dışında, özellikle kentsel atmosferde sayısız insansal (antropojenik) kaynağı mevcuttur (Dimitriou ve Kassomenos 2014; Hasheminassab vd., 2014; Zhai vd., 2014).

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

Partikül maddenin kimyasal içeriği, büyüklüğü ve yüzey özellikleri olası sağlık etkilerini belirleyen önemli parametrelerdir. Özellikle 2.5µm ve daha küçük çaplı partiküller insan solunum sistemindeki savunma mekanizmalarını aşarak hedef organlar olan akciğerlerdeki hava keseciklerine kadar ulaşabilmektedirler (Moore vd., 2007). Bu nedenle nüfus yoğunluğunun fazla olduğu, yani çok sayıda insanın hava kirlleticilerine maruz kaldığı büyük şehirlerde atmosferik aerosollerin zamansal ve mekansal derişimlerinin, fiziko-kimyasal yapılarının ve kaynaklarının belirlenmesine yönelik çalışmaların yoğunlaştırılması zorunluluk haline gelmektedir.

Kentsel atmosferdeki partikül maddeler; endüstriyel süreçler, trafik, enerji üretimi, evsel ısınma ve doğal kaynaklardan gelen partiküller ile gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan ikincil partiküllerden oluşmaktadırlar. Özellikle yanma süreçlerinden kaynaklı ve gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan partiküller ince mod (2.5 µm ve altı) partiküllerdir (Finlayson ve Pitts, 2000).

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 (Gaga vd., 2012).

Toprak kaynaklı partiküller ise daha çok Si, Ca, Mg, Al ve Fe gibi yer elementlerini içermekte, polenler ve bitki sporları gibi biyojenik partiküllerle birlikte kaba mod (2.5 µm ve üzeri) partikülleri oluşturmaktadırlar (Finlayson ve Pitts, 2000).

Kentsel ince mod partikül maddeler çeşitli kaynaklardan salınan çok sayıda iz elementi bünyesinde bulundurmaktadır. Odun, kömür ve petrol yakılması, demir-çelik üretimi, ısı kazanları, maden işleme tesisleri, atıkların yakılması, çimento üretimi, asfalt tozu ve araçlardan kaynaklanan egzost harici emisyonlar (motor aşınmaları ve fren balataları) bu elementlerin başlıca kaynaklarıdır (Morawska ve Zhang, 2002).

Suda çözünebilen iyonlar partikül maddenin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Önemli iyonlardan sülfatın (SO₄²⁻) kaynakları arasında deniz tuzu, toprak ve büyük oranda biyokütle yakılması bulunmaktadır. Partikül NO₃⁻ ise başlıca azot oksitlerin oksidasyonu sonucu oluşmaktadır (Wang ve Shooter, 2001).

Kentsel atmosferdeki organik hava kirleticilerinin başında çok halkalı aromatik bileşikler gelmektedir. PAH'lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici vd., 2003).

Kentsel atmosferde ölçülen ince mod partiküllerdeki bir diğer baskın organik bileşik grubu n-alkanlardır. Bu bileşenlerin önemli antropojenik kaynakları arasında fosil yakıt yakılması ve madeni yağlar yer alırken, doğal kaynakları da atmosferdeki bitki polenleri, mikro organizmalar ve böceklerdir (Bi vd., 2005; Caravaggio vd., 2007; Cincinelli vd., 2007).

Proje kapsamında Eskişehir'de ilk kez atmosferik partikül madde örneklerinde anyonik bileşenler, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), C₁₀ - C₃₅ alkanlar, levoglucosan,

karboksilik asitler ve ağır metaller karakterize edilmiştir. Kirletici bileşenlerin kaynakları mevsimsel salınımları ve dağılımları araştırılmıştır

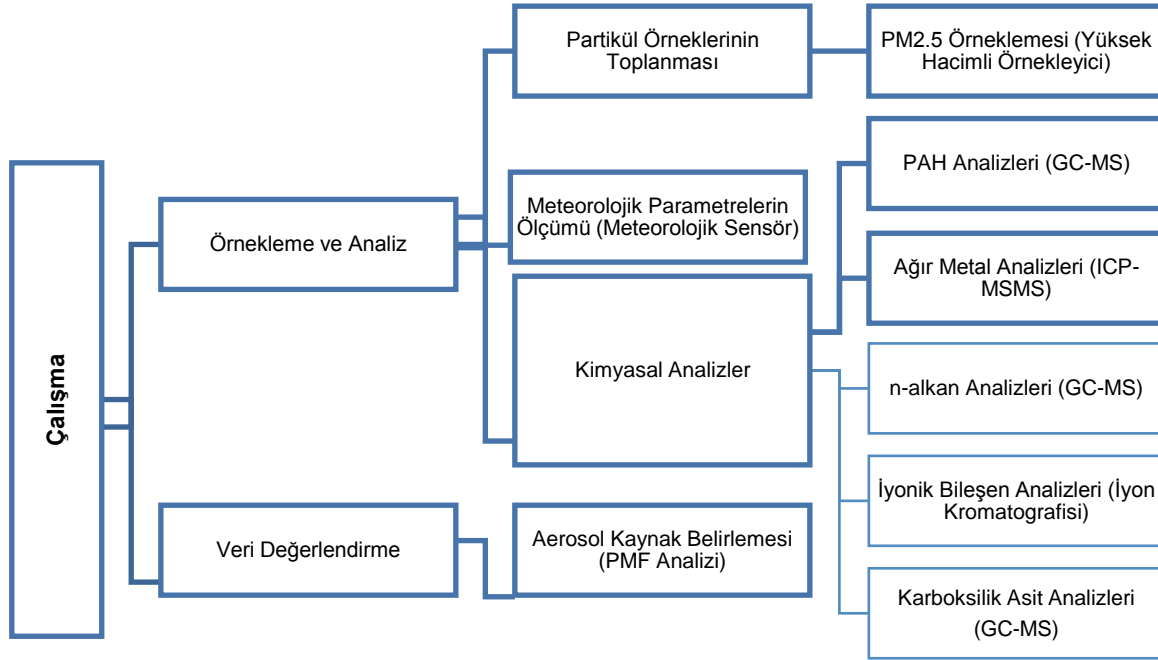
2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örneklemeye 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. Örneklemeye istasyonu şehir merkezinden 7 km, Eskişehir Organize Sanayi bölgesinden 20 km ve Bursa-Ankara karayolundan yaklaşık 4 km uzaklıktadır. 1 Kasım 2013 – 10 Haziran 2014 tarihleri arasında 100 adet günlük PM_{2.5} örneği toplanmıştır.

Örneklerin toplanmasında PM_{2.5} seçici başlıklı yüksek hacimli bir örnekleyici kullanılmıştır (Thermo VFC 2.5). 24 saatlik PM_{2.5} örnekleri 20.32cmx25.4cm ölçülerindeki kuvars filtreler üzerine toplanmıştır. Filtreler örneklemeye önce 900°C’de 6 saat muamele edilerek girişim yapabilecek karbon içeren bileşiklerden arındırılmış, ilk tartımları alınarak kapalı şekilde desikatörde muhafaza edilmiştir. Örneklemeye sırasında yüksek hacimli örnekleyici 1.13 m³ dak⁻¹ ortalama hava debisiyle çalıştırılmıştır. Toplanan partikül örnekleri 0.01mg hassasiyetli yarı-mikro terazi ile tartılmıştır. Filtreler kullanılmadan önce sabit sıcaklık ve nem koşullarında 24 saat bekletilip tartılmış, örneklemeye sonra kullanılan filtreler de yine aynı şartlarda sabit tartıma getirilerek tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen kimyasal analizler, kullanılan teknik ve yaklaşımlar aşağıda Şekil 1’de özetlenmektedir.



Şekil 1. Çalışma kapsamında kullanılan örneklemeye, analiz ve veri değerlendirme yöntemleri özeti

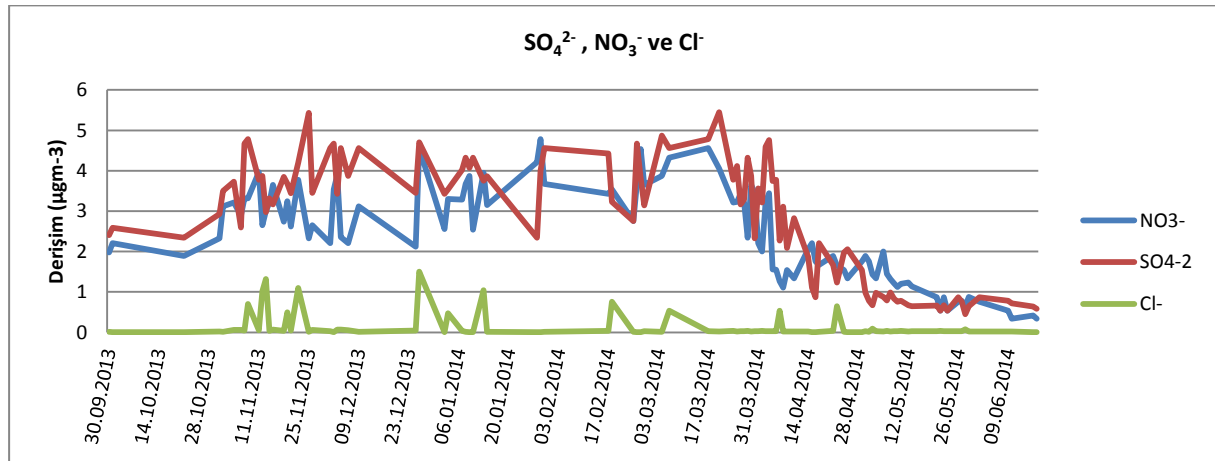
3. SONUÇLAR

3.1. PM_{2.5} inorganik bileşimi

2014 yılında gerçekleştirilen ölçümlerde en yüksek PM_{2.5} derişimleri Kasım (ortalama 62.6±17 µgm⁻³) ve Aralık (ortalama 73.0±16 µgm⁻³) aylarında ölçülmüştür. Ölçüm yapılan diğer aylarda ise PM_{2.5} derişimleri aylık 21.4 µgm⁻³ (Mart) ile 48.0 µgm⁻³ (Ocak) değerleri arasında salınmış ve nispeten sabit bir karakter göstermiştir.

PM_{2.5} örneklerinde gerçekleştirilen anyonik bileşen analizlerinde, F⁻, Br⁻ ve NO₂⁻ iyonlarına rastlanmamıştır. F⁻ ve Br⁻ iyonları genelde doğal kaynaklıdır ve antropojenik kaynaklı ince mod partiküllerde rastlanmamaları beklenen bir durumdur. NO₂⁻ iyonunun ise atmosferde kolayca okside olduğu bilinmektedir (Lammel ve Cape, 1996). NO₃⁻, SO₄²⁻ iyonları ise partiküllerdeki baskın anyonlar olarak göze çarpmaktadır. Cl⁻ iyonu ise oldukça düşük seviyelerde bulunmuştur (Şekil 2).

NO₃⁻ ve SO₄²⁻ iyonları ise literatürde birçok farklı araştırmacı tarafından antropojenik kaynaklı anyonlar olarak tanımlanmaktadır (Di Tullio vd., 2008; Huang vd., 2012; Kirchgeorg vd., 2014). Gerçekleştirilen analizler sonucunda bütün örneklerde bu iki anyona değişen derişimlerde rastlanmıştır. NO₃⁻ derişimleri ortalama 2.43±1.16 µgm⁻³ seviyelerinde ölçülmüş ve 0.34 – 4.78 µgm⁻³ aralığında değişmiştir. Minimum değerler yaz örneklerinde ölçülürken, maksimum değerler ise Aralık, Ocak ve Şubat aylarında ölçülmüştür. SO₄²⁻ iyon derişimleri de benzer şekilde kış mevsiminde maksimum 5.45 µgm⁻³ ve yaz örneklerinde minimum 0.45 µgm⁻³ olarak belirlenmiştir. Ortalama olarak ise 2.80 ±1.48 µgm⁻³ değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2. PM_{2.5} modu iyonik bileşenlerin zamansal değişimi

Toplanan örnekler iyon derişimlerinin yanında, elemental bileşimlerinin de değerlendirilmesi amacıyla analiz edilmişlerdir. PM_{2.5} fazı partiküllerde analizi gerçekleştirilen element derişimlerinin 0.01 ngm⁻³ ile (Lu ve Tm) 299 ngm⁻³ (Al) arasında değiştikleri görülmüştür. Analizi gerçekleştirilen 48 element ve elde edilen sonuçlar Tablo 1’de özetlenmiştir.

Metal derişimleri kullanılarak oluşturulan very, birincil PM_{2.5} emisyonlarının kaynaklarının belirlenmesi amacıyla PMF modeli ile değerlendirilmiştir. Evsel ısınma, endüstriyel

emisyonlar, trafik ve yer tozu olmak üzere dört faktörün toplam $PM_{2.5}$ 'e katkıları PMF modeli ile değerlendirilmiştir.

Birinci faktör, evsel ısınma olarak tanımlanan, %94 K, %56 V ve %55 Se ile baskın bir profile sahiptir. Kömür ve odun yanmasının izleyicilerinden olan K, Se ve As bu faktör içerisinde yer almakta olup, literatürde benzer yorumlar yer almaktadır (Lee vd., 2008, Tokgöz, 2013). Birçok kaynaktan yayıldığı bilinen elementler bu çalışmada ağırlıklı olarak ölçülmüştür. Vanadyum, Cr, Mn, K ve Na gibi elementler birçok kaynaktan gelebilmekte ve bütün faktörlere katkı sağlayabilmektedirler. Örnekleme noktası etrafında yer alan küçük yerleşim bölgelerinde yakılan odun ve kömürün bu faktöre katkı sağladığı düşünülmektedir.

İkinci faktör; %83 Hg, %66 Sn ve %43 Sb ile endüstri faktörü olarak tanımlanmaktadır. Organize sanayi bölgesi içerisinde yer alan işletmelerden kaynaklandığı tahmin edilen bu faktör içerisinde yüksek yüzdelerle katkı yapan antropojenik elementler rahatlıkla izlenebilmektedir.

Üçüncü faktör; %83 Zn, %69 Pb, %57 Cd ve %37 Se katkısıyla net olarak trafik emisyonları faktörüdür. Literatürde yer alan çalışmalarda Zn, Pb, Cd ve Se trafik izleyicisi elementler olarak nitelendirilmiştir (Cuccia vd., 2011, Tecer vd., 2012, Tokgöz, 2013).

Dördüncü ve son faktör ise %60 Sm, %56 U, %54 La, %54 Ce, %51 Sc, %50 P, %46 Ba ve %44 Eu katkısıyla, baskın toprak elementlerini içeren yer tozu faktörüdür. Özellikle nadir toprak elementleri barındıran bu faktör, çeşitli çalışmalarda benzer şekilde tanımlanmaktadır (Kulkarni vd., 2007).

3.2. $PM_{2.5}$ organik bileşimi

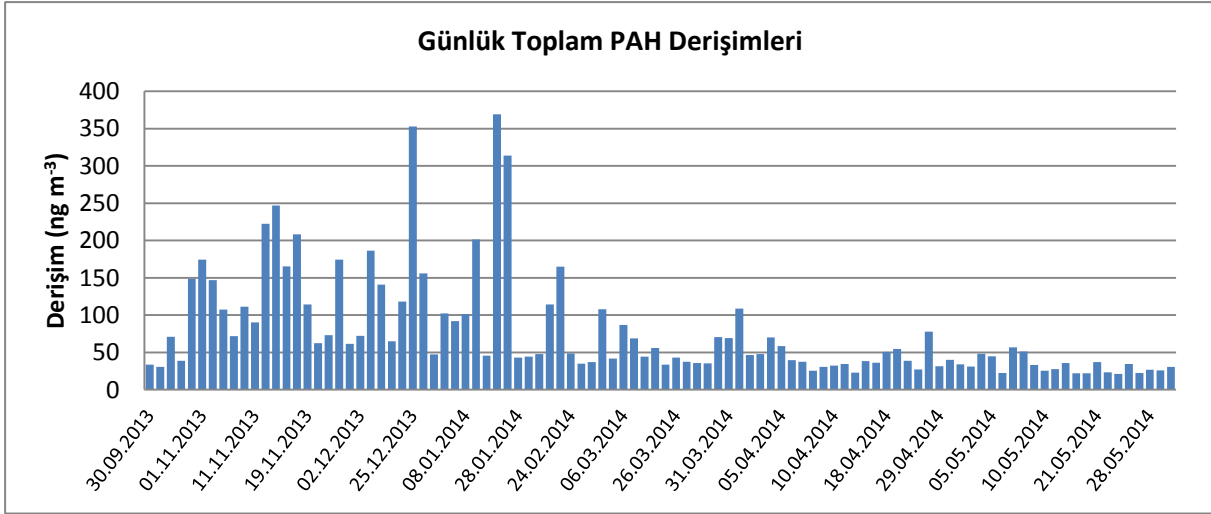
PAH derişimleri. Toplanan örneklerde $PM_{2.5}$ fazı PAH bileşiklerinin derişimleri belirlenmiştir. Günlük Toplam PAH derişimleri Şekil 3'te görülmektedir. $PM_{2.5}$ fazı atmosferik PAH derişimlerinin günlük derişimleri incelendiğinde, evsel ısınma amaçlı yakıt tüketiminin artmasına bağlı bir mevsimsel dağılıma rastlanmaktadır. Kentsel atmosferde kaynaklarının neredeyse tamamı yanma süreçleri olan PAH bileşikleri, kış mevsiminde alınan örneklerde oldukça yüksek derişimlerdeyken, yaz mevsiminde alınan örneklerde kayda değer şekilde azalmaktadırlar.

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

Tablo 1. Elementel analizlere ait istatistiksel özet (ngm^{-3})

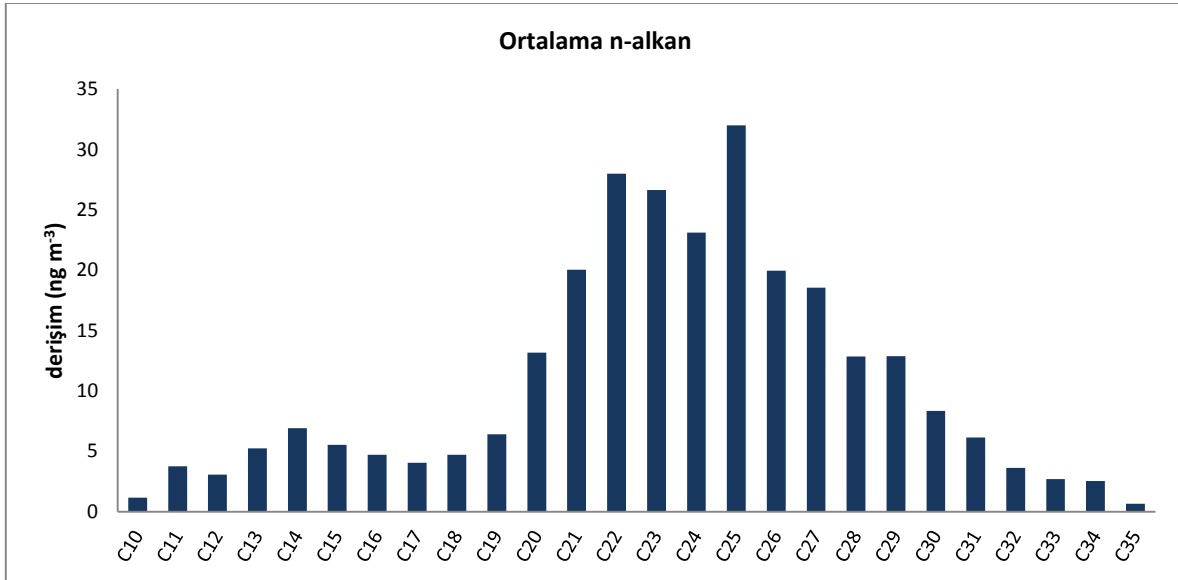
Element	N ^a	Ort ^b	STD ^c	Ortanca ^d	Min ^e	Max ^f	(%) ^g
Al	100	299.40	153.48	278.14	61.52	774.00	100
As	100	0.56	0.59	0.38	0.02	3.71	100
Ba	100	4.66	2.94	3.75	1.59	14.32	100
Bi	100	0.02	0.03	0.02	0.00	0.21	80
Ca	100	129.32	74.42	114.57	7.03	326.13	100
Cd	100	0.14	0.11	0.12	0.02	0.67	100
Ce	100	0.44	0.28	0.36	0.15	1.64	100
Co	100	0.26	0.26	0.17	0.01	1.37	100
Cr	100	2.53	1.57	2.13	0.53	9.70	100
Cs	100	0.03	0.03	0.03	0.00	0.21	87
Dy	100	0.14	0.10	0.10	0.05	0.53	100
Er	100	0.06	0.04	0.04	0.02	0.27	100
Eu	100	0.02	0.03	0.01	0.00	0.22	100
Fe	100	111.42	63.65	99.95	20.43	277.97	100
Ga	100	0.68	0.35	0.63	0.14	1.54	100
Gd	100	0.11	0.08	0.08	0.04	0.44	100
Hf	100	0.24	0.17	0.18	0.08	0.86	100
Hg	100	0.69	1.12	0.25	0.01	7.34	76
Ho	100	0.03	0.03	0.02	0.01	0.20	100
Ir	100	0.16	0.28	0.08	0.00	1.87	100
K	100	59.56	56.30	45.89	4.18	225.24	73
La	100	0.22	0.16	0.18	0.07	0.99	100
Lu	100	0.01	0.03	0.00	0.00	0.20	100
Mg	100	70.78	40.39	61.69	12.71	197.23	100
Mn	100	3.04	1.46	2.94	0.60	6.60	100
Na	100	66.40	39.49	57.61	9.08	265.00	100
Nd	100	0.19	0.11	0.16	0.07	0.59	100
P	100	39.98	16.43	38.08	3.08	108.69	99
Pb	100	4.89	5.08	2.98	0.18	25.69	100
Pd	100	0.04	0.04	0.03	0.01	0.22	100
Rb	100	0.21	0.13	0.18	0.00	0.55	100
Sb	100	0.68	0.66	0.51	0.03	3.54	95
Sc	100	0.58	0.33	0.53	0.18	2.27	100
Se	100	0.15	0.13	0.08	0.01	0.58	73
Sm	100	0.08	0.05	0.05	0.02	0.31	100
Sn	100	5.39	6.06	2.80	0.03	32.95	95
Sr	100	1.39	0.70	1.31	0.40	3.37	100
Tb	100	0.03	0.03	0.02	0.01	0.20	100
Te	100	0.03	0.06	0.01	0.00	0.42	76
Tl	100	0.15	0.28	0.07	0.00	1.61	85
Tm	100	0.01	0.03	0.00	0.00	0.19	100
U	100	0.32	0.23	0.22	0.11	1.15	100
V	100	0.38	0.24	0.31	0.00	1.16	100
Yb	100	0.10	0.08	0.06	0.03	0.51	100
Zn	100	12.74	8.83	10.50	1.45	46.07	100

N^a örnek sayısı, Ort^b ortalama, STD^c standart sapma, Min^e en düşük değer, Max^f en yüksek değer, (%)^g bulunma yüzdesi



Şekil 3. Günlük toplam PAH derişimleri

N-alkan derişimleri. Çalışma kapsamında toplanan PM_{2.5} partiküllerinin n-alkan derişimleri belirlenmiştir. En yüksek günlük toplam n-alkan derişimleri Aralık, Ocak ve Şubat aylarında görülmüştür ve kış sezonu ortalaması $320 \pm 92 \text{ ng m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. En yüksek günlük toplam n-alkan derişimi ise yine Şubat ayı içerisinde görülmüştür. Yaz mevsiminde ise derişimler düşerek Mayıs ve Haziran ayları örneklerinde sezon ortalaması olarak $136 \pm 58 \text{ ng m}^{-3}$ seviyelerine inmiştir. En düşük günlük toplam derişime Haziran ayında rastlanmıştır. n-alkan sonuçlarına ait istatistiksel özetler Tablo 2'de görülmektedir. Şekil 4'te ise bileşen bazında ortalamalar verilmiştir.



Şekil 4. Ortalama n-alkan derişimleri

Tablo 2. n-Alkan bileşikleri istatistiksel değerlendirmesi

n-alkan (ng m ⁻³)	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	Minimum	Maksimum
C ₁₀	1.2	1.2	0.8	0.2	7.1
C ₁₁	3.7	4.9	1.3	0.3	20.7
C ₁₂	3.1	1.9	2.6	0.6	9.4
C ₁₃	5.2	3.4	4.4	0.8	15.7
C ₁₄	6.9	4.0	6.0	1.2	20.9
C ₁₅	5.5	2.7	5.2	1.2	15.4
C ₁₆	4.7	2.0	4.8	1.2	12.1
C ₁₇	4.0	1.5	4.0	1.1	10.5
C ₁₈	4.7	1.8	4.5	1.3	10.3
C ₁₉	6.4	2.9	6.1	1.4	15.4
C ₂₀	13.2	8.3	10.6	2.3	32.9
C ₂₁	20.0	12.6	17.2	2.9	48.4
C ₂₂	28.0	16.6	25.5	4.5	66.8
C ₂₃	26.6	16.5	23.3	5.0	68.7
C ₂₄	23.1	14.3	19.6	2.1	58.6
C ₂₅	32.0	20.0	30.1	1.3	94.6
C ₂₆	20.0	15.2	17.3	1.3	71.0
C ₂₇	18.5	13.0	16.8	0.0	67.9
C ₂₈	12.9	8.3	11.4	2.9	57.6
C ₂₉	12.9	7.9	11.5	2.3	43.1
C ₃₀	8.3	4.9	7.6	0.0	31.8
C ₃₁	6.1	3.1	5.9	0.0	19.0
C ₃₂	3.6	2.5	3.7	0.0	14.3
C ₃₃	2.7	2.2	3.2	0.0	10.4
C ₃₄	2.5	3.7	0.6	0.0	19.9
C ₃₅	0.6	1.1	0.1	0.0	4.6
Σ n-alkan	227.0	102.9	218.9	51.7	476.1

Aerosoldeki n-alkan bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bir takım yaklaşımlar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, en yüksek karbon sayısı (C_{max}) olarak isimlendirilen ve örnekleme yapılan bir zaman aralığında gözlemlenen en baskın n-alkan bileşiğinin karbon numarasının, bu bileşiklerin genelinin kaynağı hakkında ipucu verdiği yaklaşımdır (Duan vd., 2010).

Şekil 4'te n-alkan bileşikleri bileşen bazında gösterilmiş ve en yüksek derişimdeki (C_{max}) bileşen belirlenmiştir. Ayrıca n-alkan bileşikleri her ay için ayrı ayrı incelenmiş ve Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart aylarında C_{max} olarak C₂₂ belirlenirken, evsel ısınmanın olmadığı Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında C_{max} C₂₅ olduğu görülmüştür.

Literatürde yer alan birçok çalışmada C₂₄'ten küçük n-alkan bileşiklerinin kaynağının daha çok fosil yakıt tüketimi ve C₂₉ gibi büyük olanların kaynağının ise bitkiler olduğu belirtilmektedir (Simoneit vd., 1991; Zheng vd., 1997; Duan vd., 2010). Sonuç olarak; yarı kentsel-yarı kırsal bir bölgede toplanan örneklerdeki alkan bileşiklerinin evsel ısınmanın yoğun olduğu kış aylarında fosil yakıt kaynaklı, diğer zamanlarda ise daha farklı kaynaklardan salınmakta oldukları makul bir açıklamadır. C₂₉, C₃₀ ve C₃₀'un üzerindeki ağır bileşikler toplanan örneklerin bazılarında ölçülürken, bazılarında hiç rastlanamayan bileşikler olarak belirlenmiştir. Bu durum, örnekleme yapılan noktada biyojenik emisyonların katkısının oldukça küçük olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

N-alkan bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem de tek karbon sayılı bileşiklerin toplam derişiminin çift karbon sayılı n-alkan bileşiklerinin toplam derişimine bölünmesiyle elde edilen karbon öncelik endeksi (*carbon preference index – CPI*) katsayılarının belirlenmesidir.

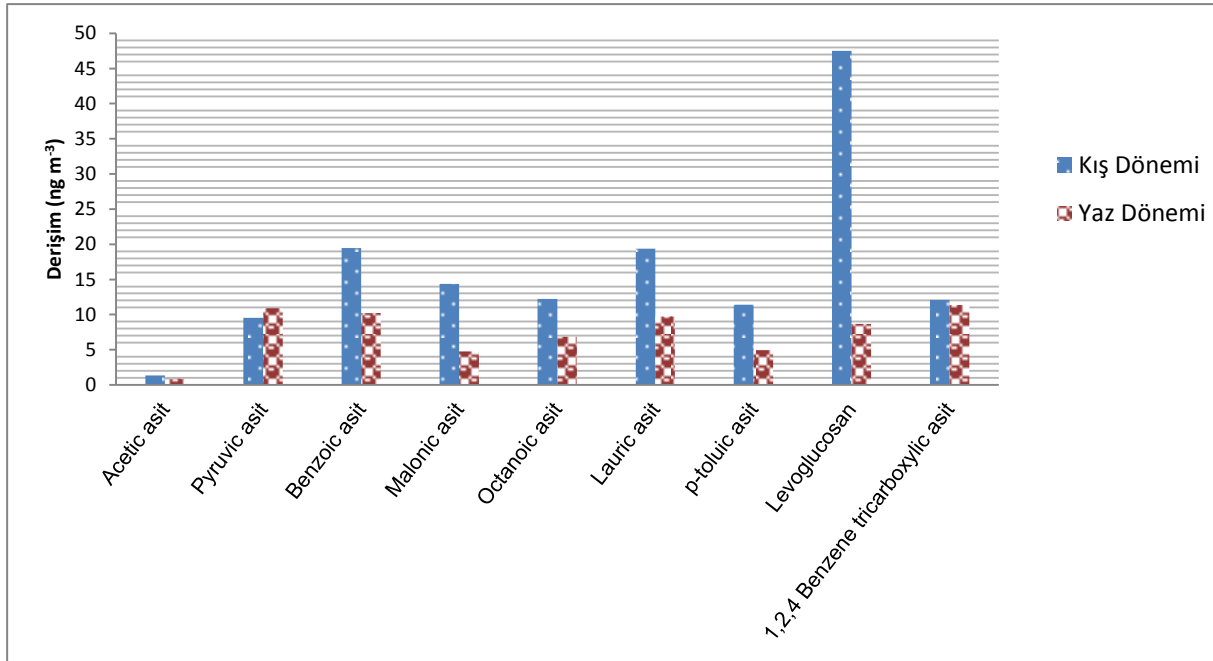
$$CPI = \frac{\sum C_{tek}}{\sum C_{çift}}$$
 şeklinde hesaplanır ve C_{max} yaklaşımında olduğu gibi biyogenik organik maddelerin ve antropojenik emisyonların katkısı hakkında bilgi verir. CPI değerinin 3'ten büyük olması, aerosol kaynaklarına biyogenik faktörlerin etkisinin yüksek olduğunu, 1 civarında olması ise aerosolün büyük oranda antropojenik kaynaklı olduğunu ifade etmektedir (Simoneit vd., 1991; Zheng vd., 1997; Duan vd., 2010).

Aylık olarak hesaplanan CPI sonuçlarının kış ayları için 0.99 ile 1.2 ve yaz ayları için 1.1 ile 1.3 aralıklarında değişmekte olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar da ölçülen aerosolün büyük kısmının antropojenik kaynaklı olduğunu doğrulamaktadır.

Karboksilik asit derişimleri. Çalışma kapsamında toplanan $PM_{2.5}$ partiküllerinin bazı karboksilik asitlerin ve önemli bir selüloz pirolizi ürünü olan levoglucosan bileşiğinin derişimleri belirlenmiştir.

Karboksilik asitler troposferde geniş bir yayılıma sahip oksijenlenmiş organik bileşiklerdir. Kentsel atmosferde bulunabildikleri gibi, kırsal ortamlardan toplanan örneklerde de bu bileşiklere rastlanabilmektedir. Literatürde birçok çalışmada bu bileşiklerin atmosferde motorlu taşıt emisyonları, biyogenik emisyonlar ve biyokütle yakılması gibi kaynakların yanında büyük oranda doğal ve antropojenik kaynaklardan salınan hidrokarbonların foto-oksidasyonu sonucu oluştukları belirtilmektedir (Edney vd., 2003; Jaoui vd., 2004).

Çalışma kapsamında toplanan $PM_{2.5}$ örneklerinde UOB foto-oksidasyon ürünleri oldukları düşünülen polar organik bileşiklerden acetic asit (iki karbon- C_2), pyruvic (α -ketopropionic) asit (C_3), malonic (carboxyactic) asit (C_3), benzoic (benzene carboxylic) asit (C_7), p-toluic (p-methyltoluic) asit (C_8), octanoic (n-caprylic) asit (C_8), 1,2,4-benzene tricarboxylic (trimellitic) asit (C_9) ve lauric (n-dodecanoic) asit (C_{12}) bileşikleri analiz edilmiştir. Ayrıca örneklerde biyokütle yakılması indikatörü olduğu bilinen levoglucosan (1,6-Anhydro-beta-glucopyranose) bileşiğinin derişimleri de belirlenmiştir. Bu bileşiklerin atmosferik $PM_{2.5}$ fazı mevsimsel ortalama derişimleri Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. PM_{2.5} fazı karboksilik asit ve levoglucosan derişimleri

Şekil 5'te de görüldüğü gibi karboksilik asit derişimleri benzoic, malonic, octanoic, lauric ve p-toluic asitler için kış örneklerinde yaz dönemine göre daha yüksektir. Atmosferdeki bu asitler endüstriyel yanma süreçleri ve motorlu taşıt emisyonlarının yanında literatürde ikincil foto-oksidasyon tepkimelerinin ara ürünleri olarak da tanımlanmaktadır (Kawamura vd., 2005; Lee vd., 2006; Yang vd., 2008). Kış mevsimi örneklerindeki toplam asit derişimi 100 ngm⁻³ iken, bu değer yaz örneklerinde 59.9 ngm⁻³'e düşmüştür. Bileşen bazında sadece pyruvic asitin yaz mevsiminde ölçülen derişimleri kış mevsiminde ölçülenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Asetik asit ve 1,2,4 benzene tricarboxylic asit bileşenlerinin kış ve yaz derişimleri arasındaki farkın oldukça düşük seviyelerde oldukları görülmüştür. Bu durum, özellikle bu bileşikler için birim yüzey alana düşen güneş radyasyonu şiddetinin katalizlediği fotokimyasal tepkimeler sonucunda atmosferik derişimlerinin artmakta olduğu ihtimalini ortaya çıkartmaktadır.

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışma sonucunda Eskişehir'de yarı kentsel bir noktada toplanan aerosolün kimyasal bileşimi detaylı olarak yapılmış ve PM_{2.5} kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Hem inorganik, hem de organik kirleticiler bakımından PM_{2.5} modundaki derişimlerin en önemli kaynaklarının trafik ve evsel ısınma emisyonları oldukları görülmüştür.

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

- 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).
- Zhai, Y.B., Liu, X.T., Chen, H.M., Xu, B.B., Zhu, L. vd., Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} from Changsha, *Science of the Total Environment*, 493, 109-115, (2014).
- 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).
- Dimitriou, K. ve Kassomenos, P., Indicators reflecting local and transboundary sources of PM_{2.5} and PMCOARSE in Rome - Impacts in air quality, *Atmospheric Environment*, 96, 154-162, (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).
- Moore, K.F., Ning, Z., Ntziachristos, L., Schauer, J.J., Sioutas, C., Daily variation in the properties of urban ultrafine aerosol - Part I, Physical characterization and volatility, *Atmospheric Environment*, 41, 8633-8646, (2007).
- Finlayson-Pitts, B.J. ve Pitts, J.N., *Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, (2000).
- 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).
- Morawska, L. ve Zhang, J.F. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49(9), 1045-1058, (2002).
- Wang, H. ve Shooter, D., Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources, *Atmospheric Environment*, 35, 6031–6040, (2001).
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P., Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants, *Chemosphere*, 50, 377-382, (2003).
- Bi, X.H., Sheng, G.Y., Peng, P., Chen, Y.J., Fu, J.M., Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 39, 477-487, (2005).

- Caravaggio, G.A., Charland, J. P., MacDonald P., Graham, L., n-Alkane profiles of engine lubricating oil and particulate matter by molecular sieve extraction, *Environmental Science & Technology*, 41, 3697-3701, (2007).
- Cincinelli, A., Del Bubba, M., Martellini, T., Gambaro A., Lepri, L., Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), *Chemosphere*, 68, 472-478, (2007).
- Lammel, G. ve Cape, J.N., Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Reviews*, 25, 361-369, (1996).
- Huang, H., Zou, C.W., Cao, J.J., Tsang, P.K., Zhu, F.X. vd., Water-soluble Ions in PM_{2.5} on the Qianhu Campus of Nanchang University, Nanchang City, Indoor-Outdoor Distribution and Source Implications, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 435-443, (2012).
- Kirchgeorg, T., Schupbach, S., Kehrwald, N., McWethy, D.B., Barbante, C., Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments, *Organic Geochemistry*, 71, 1-6, (2014).
- Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A.G. and Edgerton, E.S., Source apportionment of PM_{2.5}: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States, *Atmospheric Environment*, Vol. 42. 4126–4137, (2008).
- Tokgöz, D.D.G., *Temporal Variation In Aerosol Composition At Northwestern Turkey*, (Doktora Tezi), ODTÜ, Ankara, (2013).
- Tecer, L.H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Suren, P., Zararsız, A. and Kirmaz, R., 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, (2012).
- Cuccia, E., Piazzalunga, A., Bernardoni, V., Brambilla, L., Fermò, P., Massabò, D., Molteni, U., Prati, P., Valli, G. and Vecchi, R., Carbonate measurements in PM₁₀ near the marble quarries of Carrara (Italy) by infrared spectroscopy (FT-IR) and source apportionment by positive matrix factorization (PMF), *Atmospheric Environment*, 45, 6481 – 6487, (2011).
- Kulkarni, P., Chellam, S., Flanagan, J.B. and Jayanty, R.K.M., Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material, *Analytica Chimica Acta*, 599; 170–176, (2007).
- Duan, F., He, K., Liu, X., Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China, *Journal of Environmental Sciences*, 22, 998-1005, (2010).
- Zheng, M., Wan, T.S.M., Fang, M., Wang, F., Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin, *Atmospheric Environment*, 31, 227-237, (1997).

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

Simoneit, B.R.T., Sheng, G.Y., Chen, X., Fu, J.M., Zhang, J., Xu, Y., Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmospheric Environment*, 25A, 2111-2129, (1991).

Jaoui, M., Corse, E., Tadeusz, E., Kleindienst, J.H., Offenber, M.L., Edney, E.O., Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of d-limonene in the presence of NO_x and their detection in ambient PM_{2.5}, *Environmental Science and Technology*, 40, 3819-3829, (2006).

Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Weathers, W.S., Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States, *Atmospheric Environment*, 37, 3947-3965, (2003).

Kawamura, K., ve Yasui, O., Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmospheric Environment*, 39, 1945-1960, (2005).

Lee, S.C., Cao, J.J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, T., Chow, J.C., Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 40, 3030-3040, (2006).

Yang, L., Ray, M.B., Yu, L.E., Photooxidation of dicarboxylic acids- Part II: kinetics, intermediates and field observations, *Atmospheric Environment*, 42, 2473-2479, (2008).