

ANTALYA ORTAM HAVASINDAKİ PM_{2,5} VE PM_{2,5-10} KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

A. Mustafa TEPE^{1(*)}, Güray DOĞAN¹

¹Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konyaaltı/Antalya

ÖZET

Bu çalışmada, Temmuz 2014 – Temmuz 2015 tarihleri arasında Antalya’da bulunan Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çatısına yerleştirilen örnekleyici ile iki günde bir kez 24 saat boyunca çapı 2,5 µm’den küçük (PM_{2,5}) ve çapı 2,5-10 µm arası partikül maddeler (PM_{2,5-10}) toplanmıştır. Toplanan örnekler Ankara Sarayköy’de bulunan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi’nde Enerji Ayırmalı X-ışını Flüoresans (EDXRF) yöntemiyle analiz edilmiş ve içeriğindeki 15 metal (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Cu, As) belirlenmiştir.

Kaynak belirleme çalışması yapılırken kirlilik kaynaklarının belirlenmesi amacıyla Pozitif Matris Faktörizasyon modeli (PMF) kaba (PM_{2,5-10}) ve ince (PM_{2,5}) partikül boyutları için ayrı ayrı uygulanmıştır. Yapılan PMF analizi sonucunda her iki partikül boyutu için de beşer faktör belirlenmiştir. Kaba partikül boyutu için belirlenen faktörler toprak emisyonları, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz tuzu, Mn maden emisyonları ve yol tozu; ince partikül boyutu için belirlenen kaynaklar ise Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak emisyonları olarak isimlendirilmiştir. En önemli faktörler olarak kaba partikül boyutunda yol tozu, ince partikül boyutunda ise yanma faktörleri belirlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Kaynak belirleme, PMF, Partikül Madde, Antalya

ABSTRACT

In this study, sampling was carried out on the roof of the three-floor Engineering Faculty building at Akdeniz University Campus. Sampling was conducted 24 hours a day in every second day, between July 23, 2014 and July 23, 2015. PM_{2,5} (fine) and PM_{2,5-10} (coarse) were collected separately in each sample. Samples were analyzed at the Ankara Nuclear Research and Training Center of the Turkish Atomic Energy Authority using a Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and 15 elements (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Cu, As) in the contents were determined.

In this study, the Positive Matrix Factorization (PMF) model was used to determine the sources of elements and PM emissions for fine and coarse fractions, separately. Five factors were determined for both fine and coarse particle fractions. Coarse fraction factors were identified as crustal dust, combustion emissions, sea salt, Mn mining emissions and road dust and fine fraction factors were

(*) ahmettepe@akdeniz.edu.tr

named as Mn mining emissions, secondary sulfate, combustion emissions, sea salt and dust emissions. Combustion in the fine particle size and road dust in the coarse particle size were determined as the most important factors.

KEYWORDS

Source apportionment, PMF, Particulate matter, Antalya

1. GİRİŞ

Partikül madde (PM) insan ve hayvan sağlığına pek çok zararlı etkisi olan, çevre için zararlı sonuçlar doğuran ve iklim değişikliği üzerinde de önemli rol oynayan bir hava kalitesi parametresidir. Bu zararlara partikül maddenin içeriğindeki hangi bileşenlerin sebep olduğu tam olarak bilinmemektedir. Bununla birlikte partiküllerin kaynaklarının belirlenmesi, partiküllerin bileşimleri ve özellikleri hakkında bilgiler vererek partiküllerin etkilerini daha iyi anlamamızda önemli rol oynamaktadır.

Partikül maddeler doğal ve antropojenik kaynaklardan salınabilmektedirler. PM'lerin en önemli doğal kaynakları polenler, volkanlardan kaynaklanan emisyonlar, çöl tozları, doğal orman yangınları ve deniz tuzlarıdır (Seinfeld ve Pandis, 2006). Antropojenik kaynakları ise; fosil yakıtların yakılması, biokütle yakımı ve amonyak emisyonlarına sebep olan tarımsal aktiviteler sonucu salınan partiküller veya öncül gazlardır (WHO, 2006).

Partikül maddelerin boyutları taşınımı ve etkileri ile ilgili önemli bir değişkendir. Partiküller genellikle aerodinamik çapı 10 μm 'den küçük partiküller (PM_{10}) ve aerodinamik çapı 2,5 μm 'den küçük partiküller ($\text{PM}_{2,5}$) olarak iki grupta incelenmektedirler. PM_{10} 'dan büyük partiküllerin atmosferden hızlıca ayrışması ve solunum sistemine girememesinden dolayı aerodinamik çapı 10 μm 'den büyük olan partiküller genellikle dikkate alınmamaktadır. Antropojenik aktivitelerden kaynaklanan partikül maddeler genellikle $\text{PM}_{2,5}$ 'den küçük partiküllerdir ve atmosferde kalış süreleri uzundur.

Antalya'da uzun mesafe taşınım ile gelen antropojenik kaynakların yanı sıra tarımsal ve evsel ısınmadan kaynaklı emisyonların da etkisi görülmektedir. Son yıllarda artan dış göç ile de önemli bir tarım ve turizm kenti olan Antalya'da özellikle kış aylarında hava kalitesinde düşüş gözlenmektedir.

Bu çalışmada Antalya'yı etkileyen kaynakların belirlenebilmesi adına $\text{PM}_{2,5}$ ve $\text{PM}_{2,5-10}$ arası partikül madde ve bunlara bağlı elementlerin konsantrasyonları bir yıl boyunca her iki günde bir kez 24 saat kesintisiz olarak polikarbonat filtrelele toplanan örnekler ile belirlenmiştir. Bir alıcı ortam modellemesi olan Pozitif Matris Faktörizasyonu modeli kullanılarak Antalya ortam havasını etkisi altına alan kaynaklar belirlenmiştir. Rüzgar yönleri ve geri hava yörünge verileri kullanılarak hazırlanan Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (PKKF) ve koşullu olasılık fonksiyonu (KOF) analizleri ile bulunan kaynakların kaynak bölgeleri de belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

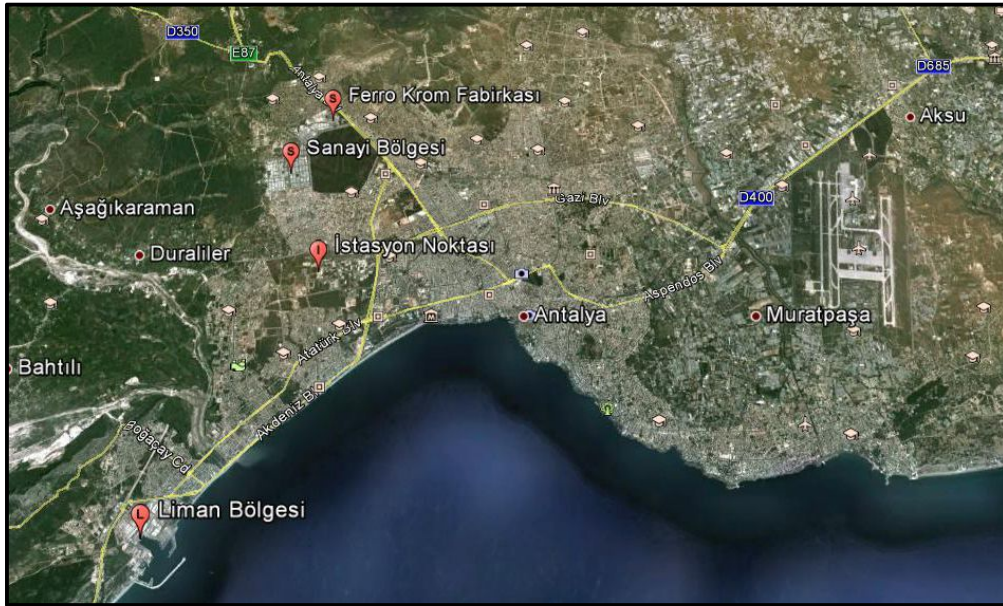
2.1. Örneklem alanı

Antalya, Türkiye'nin en büyük illerinden birisi olup 2016 yılının sonunda toplanan verilere göre nüfusu 2 milyonun üzerindedir (TÜİK, 2016). Türkiye'nin güneybatısında ve Akdeniz kıyısında yer almaktadır (

Şekil 1). Şehrin en önemli gelir kaynağı tarım ve turizmdir. Örtü altı (sera) tarımın da ülkemizde en çok yapıldığı bölgedir. Ayrıca yılda 10 milyondan fazla turist ağırlamaktadır (T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, 2014).

Bu çalışmada, örnekler Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi binasının çatısına yerleştirilen Örnekleyici ile toplanmıştır. Örneklem istasyonunun konumu ve çevresindeki yerleşim bölgeleri

Şekil 1'de gösterilmiştir. Kurulan istasyon yerden 15 m, deniz seviyesinden ise 30 m yukarıdadır. İstasyonun denizden uzaklığı ise 2,5 km'dir. İstasyonun çevresinde herhangi bir önemli antropojenik kaynak bulunmamaktadır. Üniversite yerleşkesinin çevresinde Antalya'yı doğu-batı ve kuzey -güney doğrultularında bağlayan ana yollar bulunmaktadır. Kampüsün doğusunda ve batısında bulunan yollarda gün boyu yoğun trafik gözlenmektedir. Yerleşim yerleri çoğunlukla kampüsün doğusunda yer almaktadır.



Şekil 1. İstasyonun bulunduğu kampüs çevresinin görüntüsü

İstasyonun kuzeyinde 36 farklı sektörde faaliyet gösteren 2200'ün üzerinde farklı iş yeri bulunan Akdeniz Sanayi Sitesi yer almaktadır. Sanayi sitesinin örneklem istasyonuna olan uzaklığı yaklaşık olarak 2,5 km'dir. İstasyonun 4,2 km kuzeyinde sanayi sitesinin arkasında Eti Elektrometalurji A.Ş. Ferrokrom Fabrikası yer almaktadır.

Örnekleme istasyonunun 7,5 km güney batısında Antalya Ticari Limanı yer almaktadır. Antalya ve civarındaki illerden üretilen çimento, cüruf alüminyum, mermer ve krom gibi maddelerin ihracatı bu limandan yapılmaktadır. 2011 yılı itibarıyla, limanın kuru yük ve genel yük elleçleme kapasitesi yıllık 5 milyon ton ve konteyner elleçleme kapasitesi ise yıllık 500,000 TEU'dur. Limanı kullanarak yapılan yüklemelerde tırlar kullanılmaktadır. Bu tırlar Üniversite'nin güneyini ve doğusundaki yolları kullanarak limana yük götürmekte ya da limandan yük getirmektedir (Global Liman İşletmeleri, 2014).

2.2. Örnekleme

Örnekleme ekipmanı ve süresi. Bu çalışmada örnekleme "GENT" Stacked Filter Unit (SFU) marka sıralı filtreler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. PM₁₀'dan büyük partiküllerin filtre sistemine girmesini önlemek için bir ön-impaktör kullanılmıştır. Ön-impaktörden geçen hava sıralı iki filtre sistemine girmektedir. İlk önce aerodinamik çapı 2,5 µm ile 10 µm arasındaki partiküller 47 mm çapında, 8 µm gözenekli polikarbonat nükleopore filtreler ile tutulmuştur. Aerodinamik çapı 2,5 µm'den daha küçük partiküller ise 47 mm çapında, 0,4 µm gözenekli polikarbonat nükleopore filtrede tutulmuştur.

PM₁₀'dan büyük partiküllerin ön-impaktörde tutularak filtre sistemine girmesini önlemek için vakum pompası 16,7 litre hava çekecek şekilde ayarlanmıştır.

Örnekleme 23 Temmuz 2014 ve 23 Temmuz 2015 tarihleri arasında her iki günde bir kesintisiz 24 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Her örneklemede PM_{2,5} (ince) ve PM_{2,5-10} (kaba) boyutlarındaki partiküller ayrı ayrı toplanmıştır. Örnekleme süresi boyunca toplam 169 örnek çifti toplanmıştır.

Gravimetrik analiz. Örneklemeye başlanmadan önce, filtreler sabit nem (%25-35) ve sıcaklıktaki (25°C) temiz odada 24 saat kapakları açık petri kaplarında tutulmuşlardır. 24 saatin sonunda mikro terazide iyon üfleyici eşliğinde tartılmışlardır. Tartım işlemi tamamlandıktan sonra filtreler plastik petri kaplarına geri yerleştirilmiştir. Petri kapları filtrelerin hava ile temasını engelleyecek şekilde parafilm ile sarılarak paketlenmiştir. Örnekleme tamamlandıktan sonra, örnekler ilk seferle aynı şekilde tartıma hazırlanmış ve iyon üfleyici eşliğinde temiz odada tartılmışlardır. Bütün tartım işlemleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yer alan Temiz Oda kullanılmıştır.

Elementel analiz. Örnekler tartım işleminden sonra Ankara Sarayköy'de bulunan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'nde Enerji Ayırmalı X-ışını Flüoresans (EDXRF) analizine tabii tutulmuş ve içeriğindeki 15 metal (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Cu, As) belirlenmiştir (Bandhu vd., 2000; Marcazzan vd., 2004).

2.3. Pozitif matris Faktörizasyonu ile kaynak belirleme

Bu çalışmada elde edilen sonuçların kaynaklarını ve bu kaynakların katkılarını belirleyebilmek amacıyla Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) modeli kullanılmıştır. Çok değişkenli bir alıcı ortam modellemesi olan PMF son yıllarda literatürde çok sıklıkla kullanılmaktadır (Polissar vd., 2001; Jaekels vd., 2007; Sahu vd., 2011; Seneviratne vd., 2011). PMF temel olarak (1'de gösterilen faktör analizi probleminin çözümüne dayanmaktadır:

$$X = GF + E \quad (1)$$

Denklemden X veri matrisini, F kaynakların ortalama profillerini, G kaynakların katkılarını, E ise modellenemeyen kısmı ifade etmektedir. Faktör analizi modellerinin amacı G ve F değerlerini tahmin etmektir.

EPA PMF 5.0 programında, modellenemeyen veya ortalama ölçüm sonucunun belirsizliğe oranının (Signal to Noise ratio) düşük olduğu kimyasallar ile parçaları da modelleme çalışmasının içerisinde olan ve bir bütünü temsil eden parametreler (PM10 veya Toplam Uçucu Organik Bileşik konsantrasyonu gibi) “zayıf” olarak tanımlanarak, model içerisinde hesaplanan belirsizlikleri üç ile çarpılıp modele dâhil edilmektedir. Ancak bu parametre ve kimyasallar yine de modellenemez ise modelden çıkartılmaktadır. Modele dâhil edilip de zayıf olarak tanımlanmayan kimyasallar kullanılarak teorik Q değeri Denklem (2)’deki gibi hesaplanmaktadır:

$$Q_{(teorik)} = K - (i + j)x(N) \quad (2)$$

Bu eşitlikte K, zayıf olmayan ancak modellemede kullanılan veri noktası sayısını (örnek sayısı x kimyasal sayısı), N ise faktör sayısını, i modelde kullanılan örnek sayısını, j ise modeldeki kimyasal sayısını göstermektedir. Teorik olarak hesaplanan Q değerinin ise Q(true) değerine yakın olması beklenmektedir (Q/Q_(teorik) değerinin en fazla 2 olması istenmektedir).

EPA PMF5.0 modelinde en uygun sonucu belirleyebilmek için modelin gerekli bütün parametreleri optimum şekilde karşılaştırılıp, değerlendirilmelidir. Bütün işlemlerin sonunda açıklanabilen kaynak katkıları ve kaynaklar, Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF), Potansiyel Kaynak Katkı Faktörü (PKKF) veya Zenginleştirme Faktörü (EF) gibi doğrulayıcı parametreler ile doğrulanabilirse kaynak belirleme işlemi tamamlanmış demektir. Doğrulayıcı parametreler ve kaynaklar arasında bir ilişki yok ise kaynak belirleme çalışmalarına uygun olmayan veri noktaları veya kimyasallar çıkartılarak baştan başlanması gerekmektedir.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1.Verilerin genel karakteristiği

Bu çalışma kapsamında 23 Temmuz 2014 ve 23 Temmuz 2015 yılları arasında toplanan 169 güne ait örneklerin EDXRF cihazı ile analiz edilmesi sonucu elde edilen 15 elementin sonuçları değerlendirilmiştir. Kaba ve ince partikül boyutundaki element konsantrasyonları ile her iki partikül boyutundaki elementlerin yaz ve kış konsantrasyonlarının karşılaştırması Tablo 1’de gösterilmiştir.

En çok ölçülen elementler her iki fraksiyon için de Ca, Si ve S olarak belirlenmiştir. En az ölçülenler ise Cu, V ve As olmuştur. Element konsantrasyonları As için 0,4 ng/m³ ile Ca için 2175,2 ng/m³ değerleri arasında bulunmuştur. Diğer elementler ile kıyaslandığı zaman ince partikül boyutunda S ve kaba partikül boyutunda Ca elementlerinin konsantrasyon değerlerinin 2,5-3 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Veri seti yaz ve kış ayları olmak üzere ikiye bölünerek elementlerin mevsimsel değişimleri incelenmiştir (Tablo 1).

Kaba fraksiyonda As, Cu, Zn, Pb ve Ti elementlerinin konsantrasyonları kış aylarında daha yüksek, Al, Si ve Na konsantrasyonlarının ise yaz aylarında daha yüksek olduğu görülmüştür.

İnce fraksiyonda As, Pb, K, Zn, Ca, Ti, Cu elementlerinin konsantrasyonları kış aylarında daha yüksek, Al, Si, Na, V ve S elementlerinin konsantrasyonlarının ise yaz aylarında daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

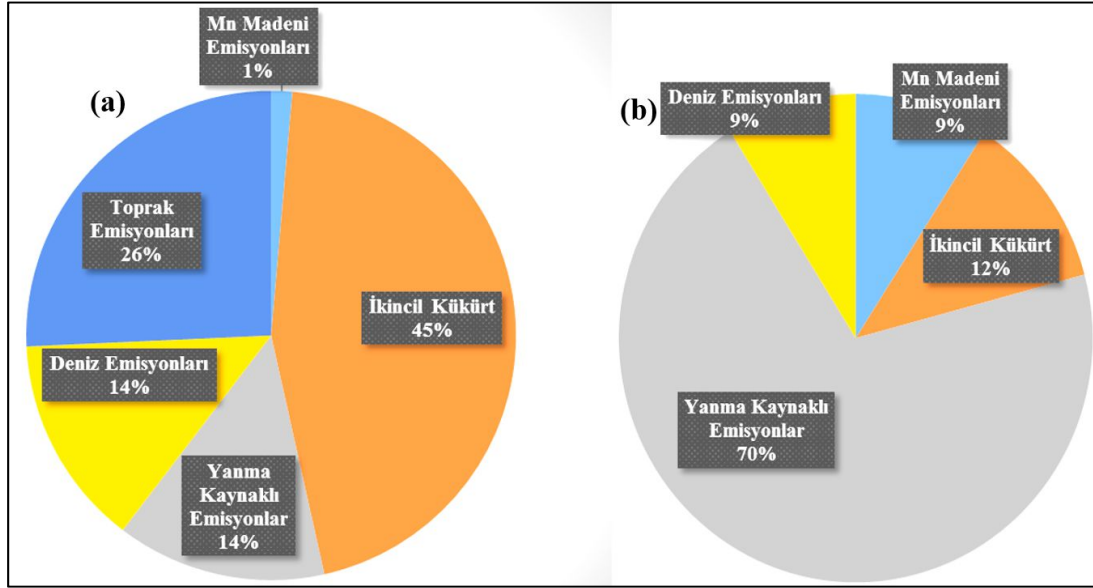
Tablo 1. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin konsantrasyon değerleri (ng/m³)

Elementler	Örnek Sayısı	Aritmetik Ortalama			
		PM _{2,5-10}	PM _{2,5}	PM _{2,5-10} Yaz/Kış	PM _{2,5} Yaz/Kış
Na	169	326 ± 286	82 ± 78	421,6/233,3	100/65
Mg	169	233 ± 152	91 ± 97	245/220,6	80,9/101
Al	169	286 ± 288	78 ± 110	338,6/234,5	86,3/70,3
Si	169	803 ± 739	250 ± 298	978,8/633,8	285/215,4
S	164	387 ± 314	999 ± 809	373,7/399,8	1385,8/625,6
K	169	170 ± 141	114 ± 72	175,1/164,5	89,9/137,8
Ca	169	2180 ± 1270	337 ± 215	2117,1/2231,2	286,8/385
Ti	168	43 ± 42	7,6 ± 8,9	37,2/49,3	6,4/8,5
V	164	2,1 ± 1,2	1 ± 0,9	2,1/2,1	1,2/0,8
Mn	161	13 ± 10	9 ± 8	13,6/12,5	9,3/8,7
Fe	151	295 ± 281	93 ± 75	321,1/267,6	86,9/97,5
Cu	144	6,4 ± 4,9	5,6 ± 5,4	5,6/8,6	5,6/5,6
Zn	168	17 ± 17	18 ± 24	16,9/20,8	14,6/20,6
As	129	0,4 ± 0,5	0,4 ± 0,4	0,3/0,5	0,3/0,4
Pb	159	11 ± 11	8,6 ± 8,5	8,7/12,6	6,3/10,7

3.2. Alıcı ortam modellemesi

Bu çalışmada incelenen elementlerin ve PM'in kaynaklarını belirleyebilmek için alıcı ortam modellemelerinden PMF modeli kullanılmıştır. İnce ve kaba partikül boyutlarının kaynakları ve oluşumları genellikle birbirlerinden farklı oldukları için model her iki boyut için ayrı ayrı çalıştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirilirken G-skor dağılımları, faktör profilleri, EF_C, EF_M, KOF ve PKKF hesaplamaları değerlendirilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

İnce partikül boyutu kaynakları. İçin 4-8 faktör arasında model çalıştırılmıştır. En optimum sonuçların model beş faktör için çalıştırıldığı zaman elde edildiği belirlenmiştir (Elementel kütlenin %98'i, PM_{2,5} kütlesinin %99'u açıklanabilmektedir). Bu beş faktör Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak kaynaklı emisyonları olarak adlandırılmışlardır. Faktörlerin PM_{2,5} kütlesine konsantrasyonuna ve modellenen toplam elementel konsantrasyona yaptıkları katkılar Şekil 2'de gösterilmiştir.

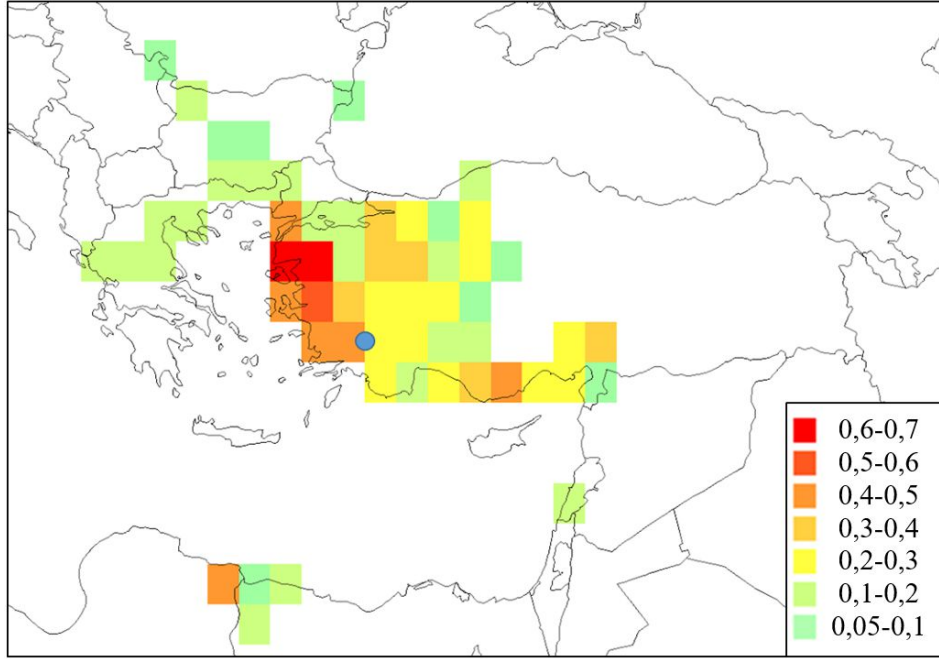


Şekil 2. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonlarına (a) ve modellenen PM_{2,5} kütle konsantrasyonuna (b) yaptıkları yüzde katkıları

Mn madeni emisyonları faktörü ince partikül boyutundaki Mn'nin kütlesinin %80'ini açıklamıştır. Ayrıca bu faktörde toprak kökenli elementlerin de bu faktörde düşük miktarlarda katkılarının olduğu belirlenmiştir. Mn'nin en önemli kaynağı topraktır. Ancak bu faktörde Mn toprakta olması gerekenden çok daha fazla zenginleşmiştir. Toprağın yanı sıra dökümhaneler, demir- veya siliko-manganez endüstrilerinin bulunduğu yerlerde yüksek konsantrasyonlarda Mn ölçülmüştür (WHO, 2000). Antalya'nın çevresinde ise bu kaynaklardan hiçbirisi bulunmamaktadır. Bununla birlikte Antalya'ya yaklaşık 160 km mesafede Denizli'ye bağlı Tavas Ulukent'de Türkiye'nin en önemli Mn maden sahası yer almaktadır. Mn çıkarılışı sırasında dinamit kullanılan ve açık olarak işletilen bu maden sahaları Mn kaynağı olabilmektedir.

Kaynak bölgenin belirlenebilmesi için Mn elementinin G-skor değerleri kullanılarak PKKf analizi gerçekleştirilmiş ve

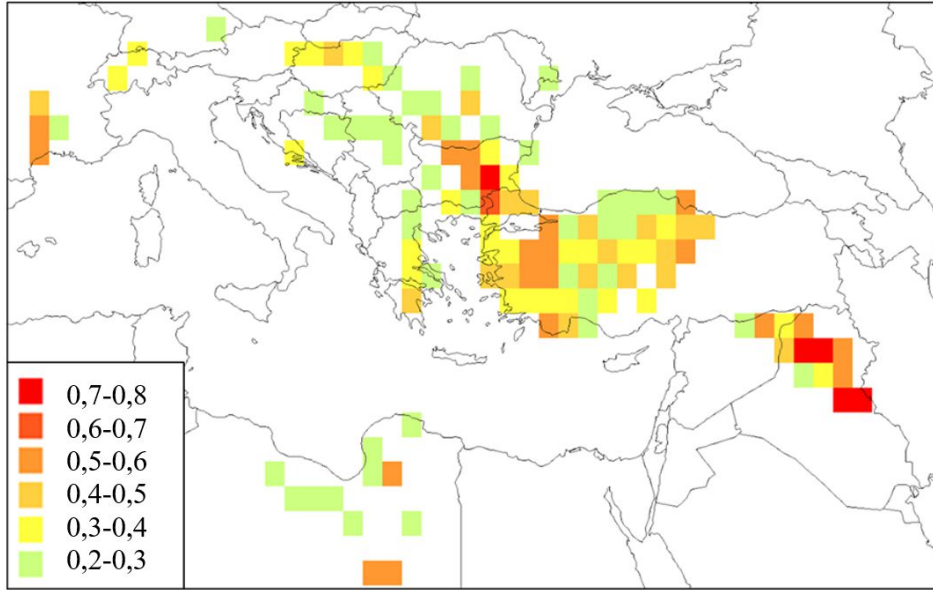
Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu faktöre etki eden kaynak bölgeler Ege bölgesi, Güney Marmara bölgesi, İç Anadolu bölgesinin batısı ile Akdeniz kıyı şeridi olarak gözükmektedir. Mn maden sahası olan bölgedeki PKKf değerleri 0,4-0,5 aralığında olduğu görülmüştür. Mn madeni emisyonları faktörü elementlerin kütlesinin %1'ini (25 ng/m³), PM_{2,5} kütlesinin %9'unu (0,9 µg/m³) açıklamıştır.



Şekil 3. Mn madeni emisyonları faktörünün G-skorum ile hazırlanan PKKF sonuçları

İkincil kükürt faktörü ince fraksiyondaki kükürt'ün kütlesinin yaklaşık %75'i ve vanadyum'un %30'unu açıklamıştır. Na, Si, K, Ca ve Mn'in kütlelerinin düşük bir kısmı yine bu faktörde açıklanmıştır. Yaz aylarında bu kaynağın katkılarının artması uzun mesafeli bir taşınımı göstermektedir fakat şehir merkezlerinde yapılan çalışmalarda böyle bir kaynak katkısı beklenmemektedir. Faktöre yüksek katkı sağlayan günlere ait geri hava yörüngeleri kullanılarak PKKF hesaplanmıştır (

Şekil 4).



Şekil 4. İkincil kükürt faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları

PKKF değerlerinin Bulgaristan, Orta ve Kuzey Irak, Trakya, Ege Bölgesinde yüksek olduğu belirlenmiştir. Bulgaristan ve Türkiye’de bulunan ve kömür ile elektrik üreten termik santraller

Şekil 5’de gösterilmiştir. Irak’ta bulunan ve ham petrol kullanarak üretim yapan bazı termik santraller de tespit edilmiştir. Fakat bunların çalışıp çalışmadığına yönelik herhangi bir kayıt bulunamadığı için onlar gösterilmemiştir.



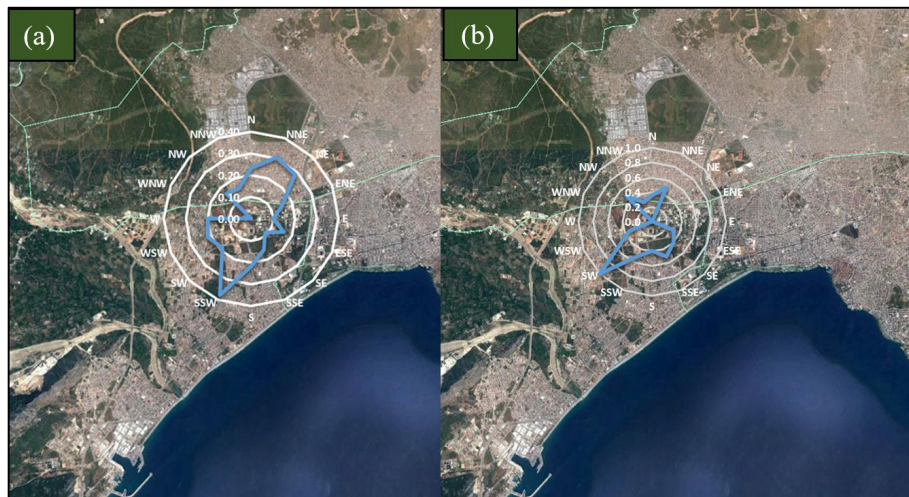
Şekil 5. Türkiye ve Bulgaristan’da yer alan kömür ile çalışan termik santrallerin yerleri

PKKF sonuçlarının yüksek çıktığı bölgeler ile Termik santrallerin yerleri karşılaştırıldığında zaman genellikle bir uyum olduğu görülmüştür. Bu faktörde en etkin kaynak bölgelerin kömür ile çalışan termik santraller olduğu düşünülmektedir. Ancak termik santrallerin yanı sıra, petrol rafinerileri, çimento fabrikaları ve metal işleme tesisleri de kükürt emisyonu gerçekleştirmektedir (NCTCOG, 2014). Dolayısıyla İzmir-Aliaga'da bulunan rafineri ve demir çelik endüstrilerinden kaynaklı emisyonların da bu faktörde etkili olduğu görülmüştür. Bu faktör modellenen elementel kütlenin ve $PM_{2.5}$ kütlesinin sırasıyla %45'ini (830 ng/m^3) ve %12'sini ($1,16 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklamaktadır.

Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü $PM_{2.5}$ kütlesinin %70'ini açıklamıştır. Özellikle kış aylarında faktörün katkısının yükselmesi evsel ısınmanın faktör üzerinde etkin olduğunu göstermektedir. Temmuz ve ağustos aylarında artan katkının sebebini anlayabilmek için KOF grafikleri çizilmiş ve bu katkının liman bölgesindeki emisyonlardan geldiği tespit edilmiştir (

Şekil 6). Böylece bu faktörün sadece evsel ısınma kaynaklı emisyonlardan değil aynı zamanda limandan kaynaklı emisyonlardan da etkilendiği belirlenmiştir.

Bu faktörde modellenen elementel kütlenin %13,9'u (250 ng/m^3) ve $PM_{2.5}$ kütlesinin %70'i ($7 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklanmıştır. $PM_{2.5}$ kütlesinin en önemli kaynağının bu faktör olduğu belirlenmiştir.

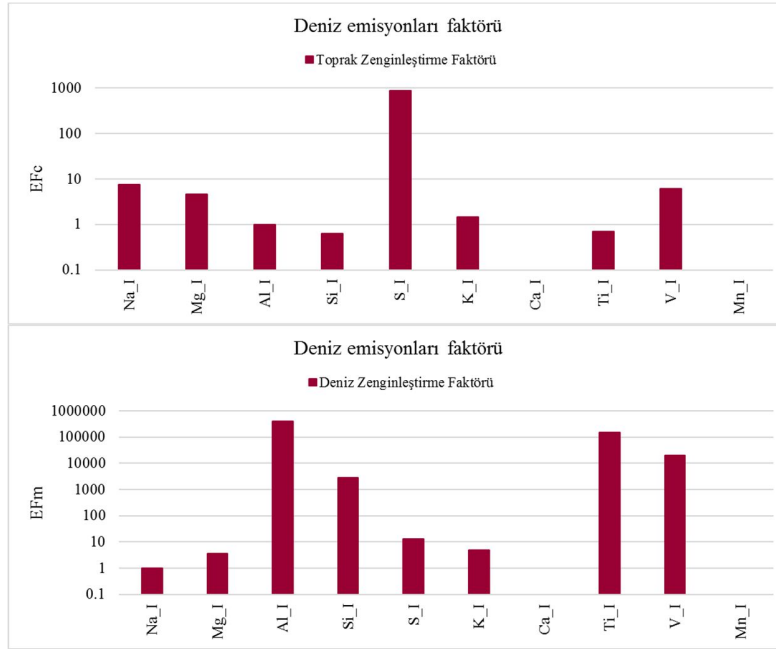


Şekil 6. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün tamamının (a) ve sadece Temmuz, Ağustos verileri kullanılarak hazırlanan (b) KOF grafikleri

Deniz emisyonları faktöründe Sodyum'un kütlesinin %80'i ile Al, Mg, Si ve V'un kütlelerinin yaklaşık %30-45'i açıklanmıştır. Faktörde ayrıca az miktarda kükürt ve potasyum katkıları da görülmüştür. Sodyum deniz emisyonlarında Mg ve S ile birlikte en sık görülen üçüncü elementtir. Toprak kökenli Al ve Si ile antropojenik kökenli vanadyum da bu faktörde görülmüştür. Bu nedenle farklı kaynakların katkılarını gösterebilmek için EF_C ve EF_M grafikleri hazırlanmış ve

Şekil 7'de gösterilmiştir. Sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde bu faktörde deniz emisyonlarının yanında toprak kaynaklarının da önemli bir rol oynadığı tespit edilmiş fakat bir sonraki faktör ile

karışmaması adına deniz faktörü olarak adlandırılmıştır. Bu faktör elementel konsantrasyonun %14'ünü (260 ng/m^3) ve $\text{PM}_{2,5}$ konsantrasyonunun %9'unu ($0,88 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklamıştır.



Şekil 7. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_c ve EF_m değerleri

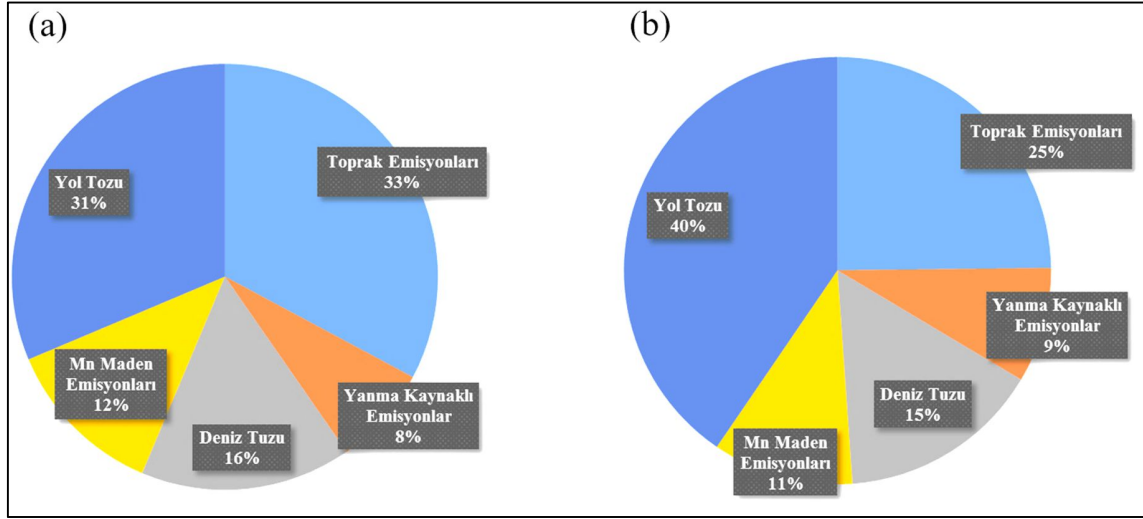
Toprak emisyonları faktörü ince partikül boyutundaki son faktör olup Mg, Al, Si, Ca ve Ti kütlelerinin %45 ile %75'ini açıklamıştır. Bu faktörde ayrıca K'un, V'un ve kükürdün kütlelerinin sırasıyla %30, %15 ve %5'inin açıklandığı gözlenmiştir. Mevsimsel değişimlerine bakıldığında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Standart bir toprak faktöründe toprağın kuru olduğu yaz aylarında en ufak bir rüzgar ile toprağın havaya karışması beklenmektedir. Bu faktörün kaynak bölgelerini belirlemek için KOF grafikleri hazırlanmış ve

Şekil 8'de gösterilmiştir. Kaynak bölge olarak KOF grafiğinden çıkan sonuç faktörün kesin kaynağına veya faktöre kaynak olabilecek bir aktiviteye işaret etmemektedir. Faktörde kesin olan konu faktörün topraktan gelen bir kaynağının oluşudur. Bu faktörün bir benzeri kaba partikül boyutu için uygulanan PMF çalışmasında da görülmüştür. Daha detaylı tartışma ilgili kısımda yapılmıştır. Bu faktör modellenen elementel konsantrasyonun %26'sını (474 ng/m^3) açıklamıştır. Ancak faktörde $\text{PM}_{2,5}$ gözlenmemiştir.



Şekil 8. Toprak emisyonları faktörünün KOF grafiği

Kaba partikül boyutu kaynakları, belirlenirken ince partikül boyutundaki ile aynı yaklaşım sergilenmiştir. Beş faktör çözümünün en optimum sonucu verdiği belirlenmiştir (Elementel kütlenin %99'u, $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %94'ü açıklanabilmektedir). Faktörler toprak kaynaklı emisyonlar, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları, Mn madeni emisyonları ve yol tozu olarak adlandırılmışlardır. Faktörlerin $PM_{2,5-10}$ kütle konsantrasyonuna ve modellenen toplam elementel konsantrasyona yaptıkları katkılar Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonlarına (a) ve modellenen PM_{2,5-10} kütle konsantrasyonuna (b) yaptıkları yüzde katkıları

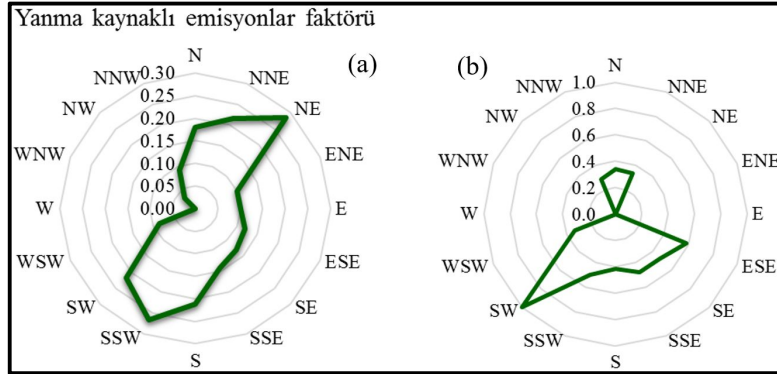
Toprak emisyonları faktöründe Al, Si ve Fe'in kütlelerinin %60'ından fazlası, K, Ti ve V'un %30'dan fazlası, Mg ve Ca'un yaklaşık %20'si açıklanmıştır. Faktörde düşük miktarlarda da olsa S, Mn ve Cu'da bulunmuştur. Faktörde kütlelerinin yüksek oranda açıklanan elementler genelde toprak kökenli elementler olarak görülmektedir. Hafta içi G-skorlarının medyan değerlerinin hafta sonu G-skorlarının medyan değerlerinden farklı olup olmadığı Mann-Whitney W-test ile test edilmiş ve hafta içi G-skorlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu testin sonucu, bu faktöre etki eden kaynakların hafta içi daha aktif olduklarını göstermiştir. Haziran ayı haricinde yaz aylarında G-skorların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum ince boyut PMF sonucunda yer alan toprak faktöründen farklı olarak göze çarpmaktadır. Partikül boyutunun bu tür farklılaşmada önemli olduğu düşünülmektedir. Bu kaynak, elementlerin kütlelerinin %33'ünü (1500 ng/m³) ve PM_{2,5-10} kütlelerinin %25'ini (4,9 µg/m³) açıklamıştır.

Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü kükürdün kütlelerinin yaklaşık %50'si ile K, Fe, Ti, V, Mn, As ve Pb'nin kütlelerinin %10'u ile %25'i arasını açıklamıştır. Faktörde Al ve Ca gibi toprak kökenli elementlerin hiç bulunmadığı, Si konsantrasyonunun ise çok düşük oranda olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu faktörde toprak katkısı bulunmadığı görülmüştür.

Faktörün kaynağını belirlemek için KOF grafiği hazırlanmış ve

Şekil 10a'da verilmiştir. İnce boyuttaki yanma kaynaklı emisyonlar faktörü gibi kuzey doğu ve güney batı yönlerinde yer alan bölgelerden gelen emisyonların önemli rol oynadığı bir faktör olarak dikkat çekmiştir. İnce partikül boyutu yanma faktöründe olduğu gibi bu faktörde de yaz aylarında etkin olan kaynak bölgeleri belirleyebilmek için haziran ve ağustos ayları verisini kullanarak KOF grafiği çizilmiş ve

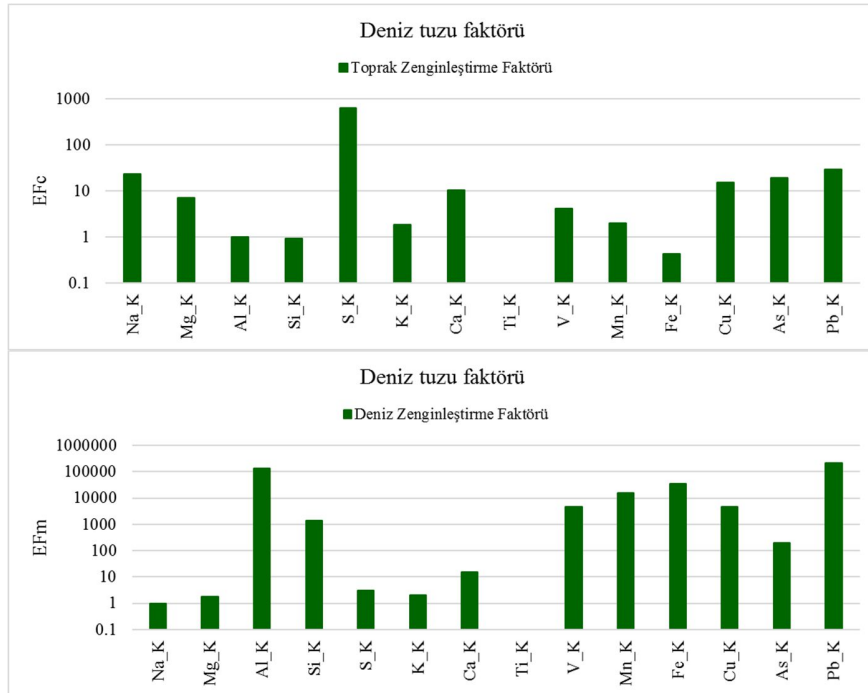
Şekil 10b'de gösterilmiştir. Güney batıda kalan liman bölgesinin önemli bir kaynak bölge olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu faktöründe kış aylarında ısınma emisyonlarından, yaz aylarında ise liman bölgesindeki gemilerin emisyonlarından kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Bu kaynak, elementlerin kütlelerinin %8'ini (350 ng/m³) ve PM_{2,5-10} kütlelerinin %9'unu (1,7 µg/m³) açıklamıştır.



Şekil 10. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün tamamının (a) ve Temmuz-Ağustos aylarının (b) KOF grafikleri

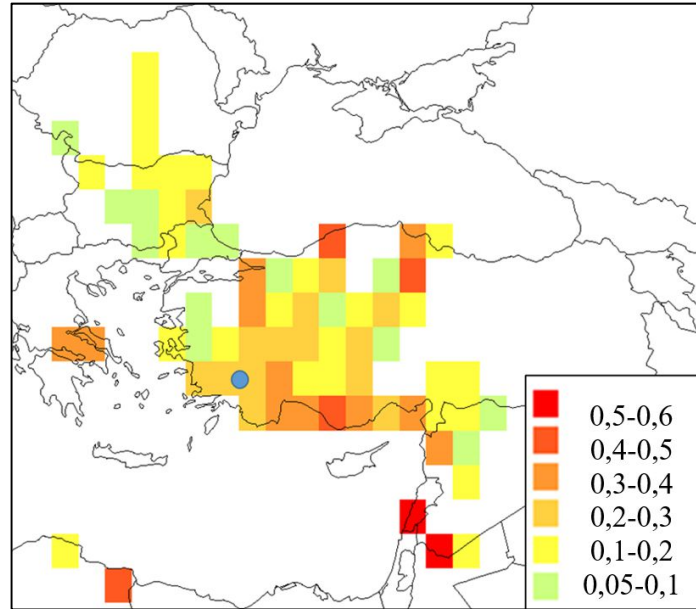
Deniz emisyonları faktöründe Na'un kütlesinin yaklaşık %80'i ile düşük oranlarda (%10-30) toprak kökenli elementlerin olduğu görülmüştür. Sodyumun yüksek konsantrasyonlarda olmasından dolayı bu faktörün deniz emisyonları faktörü olduğu düşünülmüş fakat içerisindeki Al, Si ve Ca gibi elementler sebebiyle toprağın da bu faktör için önemli bir kaynak olduğu düşünülmüştür. Bu faktörün tam olarak belirlenebilmesi için EF_M ve EF_C grafikleri çizilmiştir ve

Şekil 11'de gösterilmiştir. Özellikle istasyonun güneydoğusunda yer alan Akdeniz'den deniz emisyonlarının ve batısında yer alan toprak alanlardan atmosfere salınan toprak emisyonlarının faktörde etkili lokasyonlar olduğu belirlenmiştir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %16'sını (740 ng/m^3) ve $PM_{2.5-10}$ kütlesinin %15'ini ($3,0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklamıştır.



Şekil 11. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C ve EF_M değerleri

Mn madeni emisyonları faktörü Mn konsantrasyonlarının %80'ini açıklamıştır. Diğer elementlerin de %10 ile %20'si bu faktörde tanımlanmıştır. İnce partikül boyutunda olduğu gibi bu faktöründe Mn madeni emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat ince fraksiyondaki faktörde Ca hiç yokken bu faktörde gözlenmiştir. Toprak kökenli Al ve Si bu faktörde Mn'a göre daha yüksek konsantrasyona sahiptirler. Kaynak bölgeleri belirleyebilmek amacıyla G-skorlar kullanılarak PKKF değerleri hesaplanmış ve Şekil 12'de gösterilmiştir. Her ne kadar Mn madeni sahasının olduğu bölgedeki PKKF değerleri düşük olsa da bu faktör Mn madeni emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %12'sini (570 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %11'ini ($2,1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklamıştır.



Şekil 12. Mn maden emisyonları faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları

Yol tozu faktörü bu fraksiyondaki son faktör olup Ca, Cu, As ve Pb'nin varyanslarının %50'si ile %75'ini açıklamıştır. Ayrıca Ti ve V'un kütlelerinin yaklaşık %40'ı bu faktörde yer almıştır. Faktörde düşük konsantrasyonlarda da olsa toprak kökenli elementler bulunmaktadır. EF_C değerleri Şekil 13'de gösterilmiştir. Bu faktörde K ve S gibi ısınma kaynaklı emisyonların zenginleşmediği belirlenmiştir. Cu, As ve Pb ise referans toprağa (Mason, 1966) göre 100 ile 1000 kat arasında zenginleşmiştir. Literatürde eser elementlerden Pb, Cu ve V'un yol tozunda zenginleştiği (Banerjee vd., 2015), kükürdün ise asfaltlanmış yollarda ikincil aerosollerin toprak kökenli elementlerle bağlanması sonucu (Kumar vd., 2001) zenginleştiği rapor edilmiştir. Zenginleşen elementler incelendiğinde bu faktörün yol tozu faktörü olduğu sonucuna varılmıştır. Bu faktör, elementlerin kütlesinin %31'ini (1450 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %41'ini ($8,0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) açıklamıştır.



Şekil 13. Yol tozu faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri

4. TARTIŞMA

Bu çalışma ile Antalya şehir merkezinde ilk defa partikül madde konsantrasyonları ve kaynakları ortam havasında belirlenmiştir. Bu çalışmada Antalya atmosferini etkisi altına alan kaynaklar ve bunların elementel kompozisyonları belirlenmiştir. Kurulan istasyon ile elde edilen örnekler EDXRF cihazı ile analiz edilmiş ve metal kompozisyonları belirlenmiştir. Son olarak uygulanan ve Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) modeli yardımıyla, kirliliğe yol açan kaynaklar ve kaynakların katkı oranları belirlenmiştir.

PMF modeli ile kaynaklar kaba ve ince partikül boyutundaki elementler için ayrı ayrı belirlenmiştir. Her iki partikül boyutu için de optimum sonuçlar 5 faktör ile elde edilmiştir. Bu faktörler ince fraksiyon için elementel kütle konsantrasyonlarına katkıları %1, %45, %14, %14 ve %26 olmak üzere sırasıyla Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak emisyonları olarak bulunmuştur. Kaba partikül boyutu kaynakları için ise elementel kütle konsantrasyonlarına katkıları %33, %8, %16, %12 ve %31 olmak üzere sırasıyla toprak emisyonları, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz tuzu, Mn maden emisyonları ve yol tozu olarak adlandırılmıştır. İnce partikül boyutunda yanma, kaba partikül boyutunda ise yol tozu en önemli faktörler olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasına, FYL-2014-194 numaralı yüksek lisans projesi ve 2014.01.0102.002 numaralı BAP araştırma projeleri ile destek veren Akdeniz Üniversitesine teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Bandhu, H.K., Puri, S., Garg, M.L., Singh, B., Shahi, J.S., vd., 2000. Elemental composition and sources of air pollution in the city of Chandigarh, India, using EDXRF and PIXE techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 160 (1), 126-138.
- Banerjee, T., Murari, V., Kumar, M., Raju, M.P., 2015. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research*, 164–165, 167-187.

- Global Liman İşletmeleri, 2014. Port Akdeniz Hakkında. <http://www.globalports.com.tr/tr/liman-operasyonlari/ticari-liman-operasyonlari/port-akdeniz/port-akdeniz-hakkinda/Default.aspx>, Erişim tarihi: 09 Eylül 2017
- Jaeckels, J.M., Bae, M.-S., Schauer, J.J., 2007. Positive Matrix Factorization (PMF) Analysis of Molecular Marker Measurements to Quantify the Sources of Organic Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 41 (16), 5763-5769.
- Kumar, A.V., Patil, R.S., Nambi, K.S.V., 2001. Source apportionment of suspended particulate matter at two traffic junctions in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 35 (25), 4245-4251.
- Marcazzan, G.M., Ceriani, M., Valli, G., Vecchi, R., 2004. Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental EDXRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 33 (4), 267-272.
- Mason, B.H., 1966. *Principles of geochemistry*, Wiley
- NCTCOG, North Central Texas Council of Governments, 2014. Sulfur Dioxide. <http://www.nctcog.org/trans/air/conformity/pol/sulfdiox.asp>, Erişim tarihi: 09 Eylül 2017
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L., 2001. Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology*, 35 (23), 4604-4621.
- Sahu, M., Hu, S., Ryan, P.H., Le Masters, G., Grinshpun, S.A., vd., 2011. Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate. *Science of The Total Environment*, 409 (13), 2642-2651.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New Jersey
- Seneviratne, M.C.S., Waduge, V.A., Hadagiripathira, L., Sanjeevani, S., Attanayake, T., vd., 2011. Characterization and source apportionment of particulate pollution in Colombo, Sri Lanka. *Atmospheric Pollution Research*, 2 (2), 207-212.
- T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, A.İ.K.v.T.M., T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, 2014. Turizm Aktiviteleri. http://www.antalyakulturturizm.gov.tr/?_Dil=1, Erişim tarihi: 09 Eylül 2017
- TÜİK, Turkish Statistical Institute, 2016. Temel İstatistikler Nüfus ve Demografi. <http://tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>, Erişim tarihi: 09 Eylül 2017
- World Health Organization, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, No. Copenhagen, sf. 273-273.
- 2006. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, No. Switzerland, sf. 20-20.