

ESKİŞEHİR'DE PM_{2.5} DERİŞİMLERİNE İKİNCİL ORGANİK AEROSOL KATKISININ BELİRLENMESİ

Akif ARI^{1,2(*)}, Eftade O. GAGA²

1Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, BOLU
2Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR

ÖZET

Atmosferik PM_{2.5} yapısının önemli bir bölümünü organik partiküller oluşturmaktadır. Atmosferik organik PM ise temel olarak doğrudan yanma kaynaklarından salınan elementel karbon (EK) ve hem yanma kaynaklarından, hem de bir takım uçucu organik bileşiklerin fotokimyasal tepkimeleri sonucunda gerçekleşen çekirdeklenme-partikül faza yoğunlaşma olayları sonucunda atmosferde ikincil olarak oluşarak, içeriğinde sayısız organik bileşiği barındıran organik karbon (OK) bileşenlerinden oluşur. Atmosferik EK bileşeninin sadece yanma kaynaklarından salındığı, OK kaynaklarının ise birincil olarak yanma ve bunun yanında ikincil tepkimeler olduğu düşünüldüğünde, EK derişimlerinin OK bileşeninin birincil miktarları için iyi bir izleyici olarak kullanılabilceği varsayımı ortaya çıkmaktadır. Bu varsayım ile atmosferde ölçülen PM derişimlerine ikincil aerosol katkısının olmadığı, veya çok az olduğu durumlarda alınan örneklerdeki minimum OK/EK derişim oranları belirlenerek, oranın yüksek olduğu durumlardaki ikincil OK derişimleri hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Minimum OK/EK oranları ise farklı ortamlarda gerçekleştirilen örneklemeler ve çeşitli istatistiksel yaklaşımlarla hesaplanabilmektedir. Çalışma kapsamında Eskişehir'de kent merkezine yaklaşık 10 km uzaklıkta bulunan yarı-kentsel bir noktada 1 yıl süre ile günlük PM_{2.5} örnekleri toplanarak OK ve EK derişimleri belirlenmiştir. Minimum OK/EK oranlarının belirlenmesi için ise ölçülen PM derişimlerinin büyük oranda birincil sayılabileceği bir trafik tüneli (Bilecik Osmangazi Tüneli, 2465m) içerisinde PM örnekleri toplanmış ve bu örneklerden elde edilen OK/EK oranları incelenmiştir. Tünel örneklerinin yanında yarı-kentsel noktadan toplanan örneklerde ölçülen OK/EK oranları doğrusal regresyon analizi ve ortogonal regresyon analizi teknikleriyle incelenerek ikincil OK derişimlerinin hesaplanması için kullanılacak optimum OK/EK oranları belirlenmiştir.

Yıllık birincil ve ikincil OK derişimleri sırasıyla $5.6 \pm 4.6 \mu\text{gC m}^{-3}$ ve $3.6 \pm 2.1 \mu\text{gC m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. İkincil OK derişimlerinin toplam PM_{2.5}'a yıllık bazda kütlece yaklaşık %7.6 oranında katkı yaptığı görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

PM_{2.5}, OK, EK, ikincil organik aerosol

ABSTRACT

A significant portion of the atmospheric PM_{2.5} structure is organic particles. Atmospheric organic PM is mainly composed of elemental carbon that released from direct combustion sources (EC) and organic carbon (OC) which comes from secondary sources in the atmosphere as a result of

(*) akifari@ibu.edu.tr

nucleation of the volatile organic compounds on particulate phase by the photochemical reactions and also primary emissions from combustion sources. The assumption is that the EC concentrations can be used as a good tracer for the primary portion of the OC component when the atmospheric EC component is released only from combustion sources and the OC sources are considered to both primary combustion and secondary reactions. With this assumption, the minimum OC/EC ratios in the samples when the secondary aerosol contribution to the measured PM concentrations in the atmosphere are none or very low, can be interpreted in cases where the ratio is high. Minimum OC/EC ratios can be calculated by sampling performed in different environments and various statistical approaches. Within this study, daily PM_{2.5} samples were collected in a semi-urban location in Eskişehir about 10 km from the city center and OC and EC concentrations were determined. PM samples were collected from a traffic tunnel atmosphere (Bilecik Osmangazi Tunnel, 2465m) where the measured PM concentrations could be regarded as primary and the OC/EC rates obtained from these samples were inspected. In addition to the tunnel samples, the OC/EC ratios measured in the samples were examined by linear regression analysis and orthogonal regression analysis techniques to determine the optimum OC/EC ratios to be used for calculation of secondary OC concentrations.

The annual primary and secondary OC concentrations were calculated as $5.6 \pm 4.6 \mu\text{gC m}^{-3}$ and $3.6 \pm 2.1 \mu\text{g C m}^{-3}$, respectively. Secondary OC concentrations were found to contribute about 7.6% of the total PM_{2.5} to the mass on an annual basis.

KEYWORDS

PM_{2.5}, OC, EC, secondary organic aerosol

1. GİRİŞ

Epidemiyolojik araştırmalar sonucunda atmosferik ince mod partikül maddelerin (PM_{2.5}) çeşitli solunum (Schwartz ve Neas, 2000; Hrubá vd., 2001; Yap vd., 2013) ve kardiyovasküler sistem rahatsızlıklarına (Ward vd., 2002; Laden vd., 2006; Ostro vd., 2006; Pope ve Dockery, 2006; Samoli vd., 2008; Huang vd., 2012) sebep olduğu kanıtlanmıştır. Atmosferik PM_{2.5} kanıtlanmış olumsuz sağlık etkileri sebebiyle kısa zaman önce Avrupa Birliği (AB) tarafından dış ortamda sınır değerle düzenlenmiştir (Direktif 2008/50/EC). Atmosferik PM bilinen sağlık etkilerinin dışında radyasyon dengesini bozması (Xia vd., 2007; Kumar vd., 2017) ve bulut yoğunlaşma çekirdeği olarak davranıp hidrolojik dengeye etki etmesi (Ramanathan vd., 2001; Gettelman vd., 2013) gibi etkileri sebebiyle farklı çevresel etkilere de sahiptir. Bunlara karşın etkinin seviyesi daha çok PM kimyasal bileşimi ve morfolojisiyle, dolayısıyla kaynaklarıyla ilişkilendirilmektedir (Banerjee vd., 2015; Singh vd., 2017).

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde trafik ve diğer emisyonlar neticesinde PM kirliliği günümüzde oldukça yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Antropojenik kaynaklı partiküller ise içerdikleri sülfat, nitrat, organik ve elementel karbon (OK ve EK) gibi bileşenler neticesinde ölümle sonuçlanabilen kardiyovasküler ve solunum sistemi rahatsızlıklarına yol açmaktadır (Peng vd., 2009; Bell vd., 2009; Brokamp vd., 2015).

Atmosferik PM'in önemli bir fraksiyonunun karbonlu bileşenlerden oluştuğu bilinmektedir (Pio vd., 2011; Querol vd., 2013; Srinivas ve Sarin, 2014). Atmosferik partiküllerdeki karbon içeren bileşenler ise temel olarak OK ve EK olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Bu bileşenlerin her ikisi de fiziko-kimyasal özellikleri sebebiyle iklim ve sağlık üzerinde çeşitli etkilere sahiptir (Turpin vd., 2000; Kanakidou vd., 2005; Pio vd., 2011). Elementel karbon bileşeni, özel yüzey karakteristikleri sebebiyle pek çok organik bileşik için iyi bir adsorpsiyon bölgesi olmasının yanında (Pio vd., 2011), aynı zamanda kararlı yapısı sebebiyle birincil organik emisyonları için de iyi bir izleyicidir (Huang vd., 2006). Diğer yandan OK bileşeni atmosferde fotokimyasal tepkimeler gibi bazı süreçlerden de geçerek oldukça çeşitli bir kimyasal bileşime sahip olabilir (Hildemann vd., 1996; Castro vd., 1999). Güçlü ışık saçma karakteri dolayısıyla hem iklim hem de görüş mesafesi üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır (Saxena ve Hildemann, 1996). Aerosol OK'nın büyük bir bölümünün suda çözünür olması ise aerosol-bulut etkileşimlerinde bu bileşeni hayati bir komona sokmaktadır (Kanakidou vd., 2005).

Atmosferik organik aerosol birincil organik aerosol (BOA) ve ikincil organik aerosol (İOA) olmak üzere iki başlıkta incelenebilir. Elementel karbon bileşeni yanma kaynaklarından doğrudan salınırken, OK bileşeni birincil olarak yanma kaynaklarından (OK_{yanma}) ve yanma harici kaynaklardan ($OK_{yanma\ harici}$) salınabilir. Bu bileşen birincil kaynakların dışında ikincil olarak ($OK_{ikincil}$) atmosferik toplam OK kütlelerinin belirli bir kısmını oluşturabilmektedir (Yu vd., 2004). Birincil ve ikincil OK derişimlerinin birbirinden ayrılması ise günümüzde gravimetrik yöntemlerle gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında analitik tekniklerin yeterli olmaması sebebiyle mümkün değildir (Turpin ve Huntzicker, 1995).

EK izleyici (EC tracer) yaklaşımı $OK_{birincil}$ ve $OK_{ikincil}$ derişimlerinin tahmin edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntemin temel yaklaşımı ise $OK_{birincil}$ derişimlerinin hesaplanmasında aerosoldeki kaynaklarının tamamı birincil olan EK bileşeninin bir izleyici olarak kullanılması, yani hesaplanan (veya ölçülen) bir $\left(\frac{OK}{EK}\right)_{birincil}$ oranı kullanmaktır (Turpin ve Huntzicker, 1995; Strader vd., 1999). Bu düşünceyle; belirli bir bölgedeki aerosol $OK_{birincil}$ ve EK'nin kaynaklarının aynı olduğu durumlarda $\left(\frac{OK}{EK}\right)_{birincil}$ oranı olmalıdır. Bu oranın aşıldığı durumlarda ise OK derişimleri üzerinde ek bir katkı olduğu ve bu katkının da $OK_{ikincil}$ sebebiyle gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu hipotez doğrultusunda toplam OK içerisindeki $OK_{birincil}$ ve $OK_{ikincil}$ aşağıdaki eşitlikler sayesinde hesaplanabilmektedir (Saylor vd., 2006):

$$OK_{toplam} = OK_{birincil} + OK_{ikincil} \quad (1)$$

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

$$OK_{yanma} = \left(\frac{OK}{EK}\right)_{birincil} \times EK \quad (3)$$

$$\text{ve } OK_{ikincil} = OK_{toplam} - \left(OK_{yanma\ harici} + \left(\frac{OK}{EK}\right)_{birincil} \times EK\right) \quad (4)$$

Bu yaklaşımdaki en önemli zorluk ise $\left(\frac{OK}{EK}\right)_{birincil}$ ve $OK_{yanma\ harici}$ derişimlerinin doğru olarak hesaplanmasındaki zorluktur. Her ne kadar detaylı emisyon envanterleri sayesinde OK ve EK kaynak profilleri hakkında detaylı bilgiye sahip olma imkanı olsa da, $OK_{yanma\ harici}$ derişimlerinin bu yolla belirlenmesi mümkün değildir. Bu sebeple bu iki parametrenin belirlenmesinde daha çok

ölçülen OK ve EK derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen regresyon yaklaşımları kullanılmaktadır. Bu maksatla gerçekleştirilen uzun süreli izleme sonuçları incelenerek, İOA oluşumunun olmadığı veya minimum düzeyde gerçekleştiği düşünölen günlere ait OK ve EK derişimlerinin regresyon eğrisinin eğimi $\frac{OK}{EK}$ birincil oranına, eğrinin y eksenini kesişme noktası ise $OK_{yanma\ harici}$ derişimine eşit olduğu kabul edilmektedir (Saylor vd., 2006).

Bu çalışma kapsamında Eskişehir’de şehir merkezine yaklaşık 10 km uzaklıkta bulunan Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 2014 yılında 200 adet 24 saatlik PM_{2.5} örneği toplanarak OK ve EK derişimleri belirlenmiştir. İnce mod PM kütesine katkı yapan İOA derişimleri EK izleyici yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Yanma harici OK ve $\frac{OK}{EK}$ birincil oranlarının hesaplanmasında genel doğrusal regresyon ve ortogonal regresyon teknikleri kullanılarak elde edilen bulgular tartışılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme

PM_{2.5} örneklemeleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi’ne (İki Eylül Kampüsü) kurulan istasyonda Kasım 2013 – Eylül 2014 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Günlük (24 saatlik) PM_{2.5} örnekleri Thermo VFC2.5 model yüksek hacimli örnekleyici ile 20 x 25.4 cm ölçülerindeki kuvars filtreler (*Tissuquartz*- Pall Corp.) üzerine toplanmıştır. Kuvars filtreler kullanılmadan önce 900°C’de 6 saat muamele edilerek organik kirlilikten arındırılmış, örneklemeden önce ve sonra desikatörde 24 saat sabit sıcaklık ve nem koşullarında şartlandırılmıştır. Örnekleme esnasında yüksek hacimli örnekleyici 1,13 m³ dak⁻¹ debide çalıştırılmıştır.



Şekil 1. Örnekleme noktası

2.2. OK-EK analizleri

Organik ve elementel karbon analizleri Sunset marka laboratuvar tipi OK/EK analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde NIOSH termo optik iletim metodu kullanılmıştır (Birch ve Cary, 1996). Kuvars filtrelerden kesilen 1 x 1,5 cm boyutlarındaki parçalar kuvars kaşık

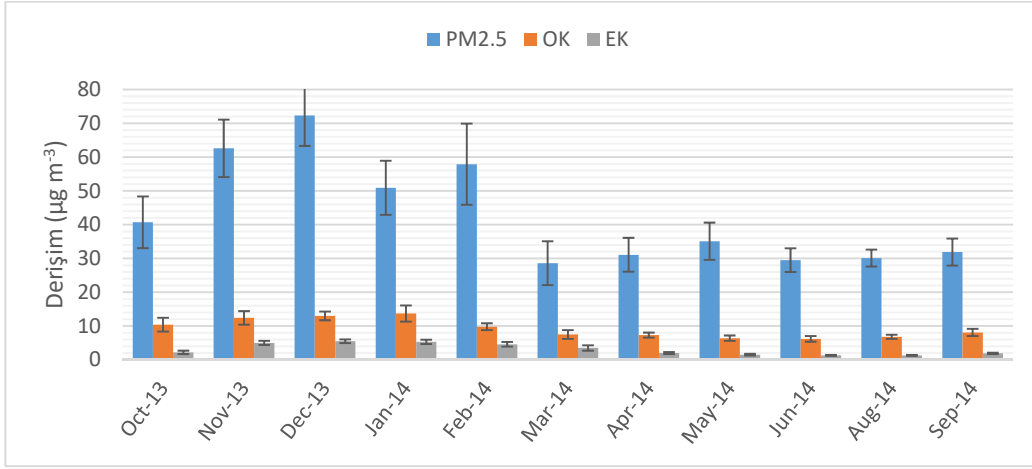
üzerine alınarak cihaza yerleştirilmiştir. Fırın helyum gazıyla dolduğunda kademeli olarak sıcaklık 870°C'ye çıkartılmıştır. Bu sıcaklık organik bileşiklerin termal olarak desorbsiyonunun gerçekleştiği ve piroliz ürünlerinin mangan dioksitle fırında oksitlendiği sıcaklıktır. Mangan dioksitle oksitlenen karbon nicel olarak CO₂ gazına dönüştürülmektedir. Oluşan CO₂ oksitlenme fırınından helyum buharıyla süpürülmekte ve hidrojen gazıyla karıştırılmakta, 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 (%90/%10) taşıyıcı gaz karışımı kullanılmaya başlanmaktadır. İkinci kademeli sıcaklık artışıyla filtredeki elementel karbon oksitlenme fırınında oksitlenmektedir. Bu işlemden sonra elementel karbon organik karbonda olduğu gibi metana çevrilerek analiz tamamlanmaktadır. Metodun doğruluğu için bilinen derişimlerde sukroz içeren standart çözelti kullanılmıştır. Filtrelerin analize hazırlanma işlemleri aktif karbon filtreyle donatılmış laminar akış kabini içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu sayede örneklerin laboratuvarında analize hazırlanmaları sırasında önemli bir kör katkısının olmadığı görülmüştür. OK ve EK analizlerinde metod tespit sınırları sırasıyla 0.20±0.07 µgC m⁻³ and 0.02±0.02 µgC m⁻³ olarak bulunmuştur.

Geri kazanım hesaplamaları için SRM 1648a, Urban Particulate Matter kullanılmış ve geri kazanım oranı yaklaşık olarak %98 olarak bulunmuştur. Yüksek geri kazanım oranı, teknik ve uygulanan metodun yüksek güvenilirlikle çalıştığını göstermektedir.

3. SONUÇLAR

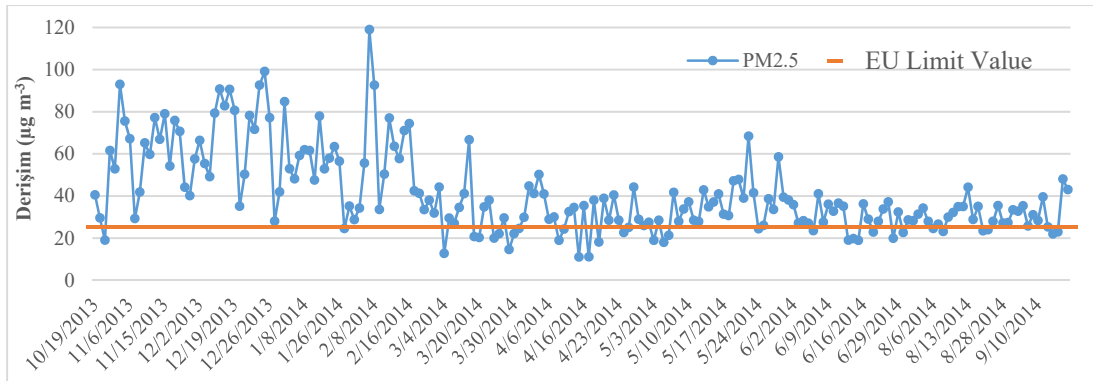
3.1. PM derişimleri

Örnekleme süresince elde edilen PM_{2.5}, OK ve EK derişimlerine ait aylık ortalamalar Şekil 2'de özetlenmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi en yüksek PM_{2.5} derişimleri kış mevsimi olan Kasım (62,6 ± 17 µg m⁻³) ve Aralık (72,3 ± 17,8 µg m⁻³) aylarında gözlenmiştir. Diğer aylardaki PM_{2.5} derişimleri 26,3 ± 8,3 µg m⁻³ (Haziran) ile 57,8± 23,5 µg m⁻³ (Şubat) arasında değişerek yıllık 40,0 ± 20.8 µg m⁻³ olarak hesaplanmıştır. Kış ve yaz mevsimlerine ait PM_{2.5} derişimleri sırasıyla 53,5±22,7 ve 31,7±8,9 µg m⁻³ bulunmuştur. İki mevsim arasındaki farklılık t testi ile sınanmış, kış mevsimi derişimlerinin yaz mevsimine göre yaklaşık %40 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür (p<0,05). Bu gözlem ise kış mevsiminde gerek inversiyon sıklığı ve karışma yüksekliğinin azalmasının, daha önemlisi yakıt tüketiminin artmasının ince PM derişimlerinin artışında oldukça önemli olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 2. Aylık PM2.5, OK ve EK derişimleri

Ülkemizde henüz yürürlükte yasal bir PM2.5 sınır değeri olmamasına karşın, ölçüm sonuçları AB ülkelerinde uygulanan ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önerilen $25 \mu\text{g m}^{-3}$ 'lük sınır değeri ile karşılaştırıldığında, alınan 200 günlük örneğin %75'inde bu sınır değerin aşılma olduğu görülmüştür (Şekil 3).

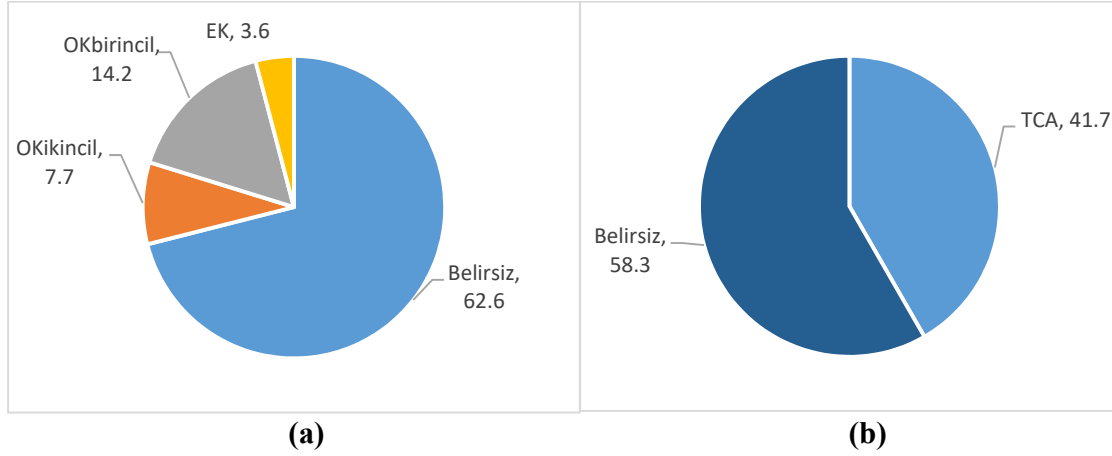


Şekil 3. Günlük PM2.5 derişimleri ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Eskişehir ülkemizde hava kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla Eylül 2011 tarihi itibariyle Temiz Hava Eylem Planı'nın ilk kez yazılarak uygulamaya konulduğu şehir olmasına rağmen, bu tarihten günümüze atmosferik PM2.5 derişimlerinde istenilen düzeyde bir iyileşme gerçekleşmemiştir. Bu durum ise ince PM derişimlerinin azaltılması konusunda birincil kaynakların yanında bu parametreye önemli ölçüde katkı sağlayabilen İOA kaynaklarının saptanması ve önlemler alınması gerekliliğini ortaya çıkartmaktadır.

3.3. EK-OK derişimleri ve PM2.5'a ikincil OK katkısı

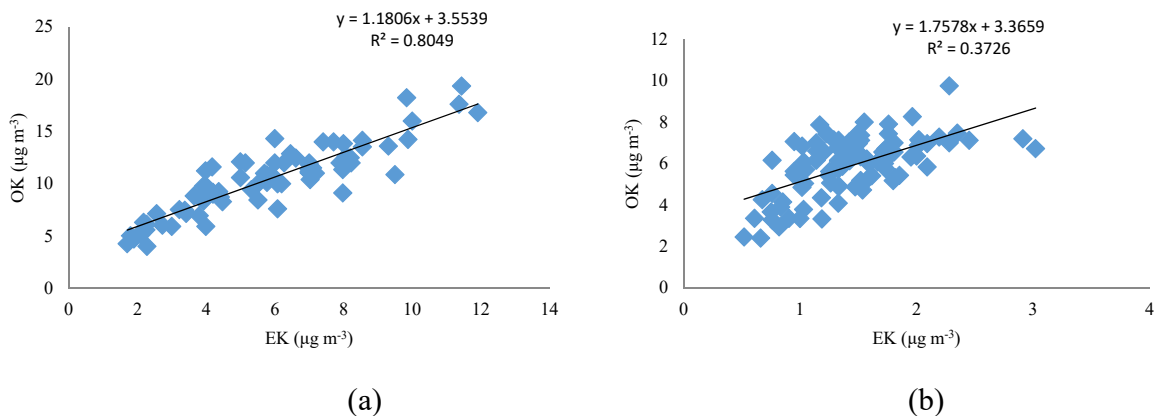
Aylık ortalama EK ve OK derişimleri Çizelge 1'de görülmektedir. Şekil 4a ve 4b'de ise karbon türlerinin PM2.5 derişimlerine katkı yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 4. Birincil/ikincil OK ve EK derişimlerinin PM2.5'a katkı yüzdesi (a), toplam karbonlu aerosolün PM2.5'a katkı yüzdesi (b)

PM2.5 içerisindeki EK derişimleri $1,3 - 5,5 \mu\text{gC m}^{-3}$ (ort. $3,5 \pm 2,2 \mu\text{gC m}^{-3}$) arasında değişerek kütlece %3.6'lık bir katkı yapmıştır. Toplam OK derişimleri ise $6,2 - 13,7 \mu\text{gC m}^{-3}$ (ort. $8,7 \pm 2,5 \mu\text{gC m}^{-3}$) arasında değişmiş ve PM2.5 kütlesinin yaklaşık %22'sini oluşturmuştur. Toplam karbonlu aerosol derişimleri (TCA-total carbonaceous aerosol) organik madde (OM) ve EK derişimlerinin toplamı olarak hesaplanmıştır. OM miktarları hesaplanırken ise OK derişimleri 1,6 dönüşüm faktörü ile çarpılmıştır (Turpin ve Lim, 2001). TCA parametresinin PM2.5 kütlesine katkısı yıllık bazda %40'ın üzerinde hesaplanmıştır.

İkincil OK derişimlerinin oldukça düşük olduğu ve ölçülen OK derişimlerinin büyük oranda birincil, yani EK kaynaklarıyla benzer olduğu kış mevsimi örneklerinde yapılan basit doğrusal regresyon analizlerinde, bu iki parametre arasında oldukça yüksek korelasyonlar elde edilebilmektedir. Bu şekilde kış mevsimine ait örneklerde gerçekleştirilen basit doğrusal regresyon analizine ait korelasyon katsayısı (r^2) 0,80 civarında hesaplanmıştır. İkincil OK derişimlerinin arttığı yaz dönemine ait örneklerin basit doğrusal regresyon analizine ait r^2 değeri ise 0,37 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. OK - EK parametrelerine ait basit doğrusal regresyon eğrileri [(a) kış örnekleri (b) yaz örnekleri]

Organik karbonun ikincil fraksiyonu çoğunlukla yaz mevsiminde uçucu organik bileşiklerin (UOB) foto-kimyasal tepkimeleri sonucu oluşmakta ve ince mod PM derişimlerine önemli katkı yapabilmektedir (Gelencser vd., 2007; Deng vd., 2017). İkincil OK derişimlerinin OK_{toplam} ve dolayısıyla PM_{2.5} derişimlerine katkısı EK izleyici yöntemiyle hesaplanabilmektedir. Ancak bu yöntem kullanılırken baz alınacak minimum OK/EK oranı ve hesaplamaları etkileyebilecek $OK_{yanma\ harici}$ derişimlerinin belirlenmesi oldukça önemlidir (Strader vd., 1999; Chu, 2005; Saylor vd., 2006). Her ne kadar EC izleyici yöntemi yaygın olarak kullanılan ve uygulanması oldukça basit bir yaklaşım da olsa, bu katsayıların hesaplanması yöntemin en hayati kısmını oluşturmaktadır. Özellikle $\frac{OK}{EK}$ birincil oranlarının ölçüme gerçekleştirilen bölgenin birçok özelliğine ve örnekleme zamanına olan bağımlılığı göz önüne alındığında, gerçekçi bir oranın belirlenebilmesi adına ölçüm sonuçlarında ve istatistiksel analizlerde minimum hatanın olması gerekmektedir. Literatürde kentsel atmosfer için önerilmiş olan 1,7 ile 2,4 arasında değişen çeşitli değerler mevcuttur (Turpin ve Huntzicker, 1995; Strader vd., 1999).

EK izleyici yönteminin literatürdeki sayısız kullanımı incelendiğinde, bazı araştırmacılar tarafından toplam OK ile EK'nın basit doğrusal regresyonuyla türetilen katsayılarla belirsizlikler olabileceği belirttikleri görülmektedir (Turpin ve Huntzicker, 1995). OK_{toplam} ile EK'nın basit doğrusal regresyonunda OK_{toplam} parametresi bağımlı (y eksen) ve EK parametresi bağımsız (x eksen) olarak tanımlanmaktadır. Bu yaklaşımla sayısal değerlerdeki örnekleme ve analizlerden kaynaklanabilecek basit hataların sadece kontrollü değişken olan OK_{toplam} parametresine etki ettiği, EK'nın ise bu hatalardan etkilenmediği kabul edilmektedir. İleri regresyon yöntemleri olan Deming, York ve ortogonal regresyon gibi tekniklerinde ise her iki parametre için istenilen seviyelerde hata katsayıları tanımlanabilmekte, bu sayede daha hassas en iyi doğrular hesaplanabilmektedir (Strader vd., 1999; Chu, 2005; Saylor vd., 2006; Day vd., 2015).

$OK_{yanma\ harici}$ derişimlerinin belirlenmesi ise nispeten minimum oranları belirlemeye göre daha zor bir karardır. Literatürde yayınlanan çalışmaların pek çoğunda bu parametre hesaplamalara katılmamaktadır. Fakat bu değerın sıfır olmadığı durumlarda $OK_{ikincil}$ derişimlerinin gerçekte olan değerden daha yüksek seviyelerde hesaplanmasına sebep olmaktadır. Saylor vd. (2006)'ya göre ortogonal ve Deming regresyon teknikleriyle hesaplanan $OK_{yanma\ harici}$ derişimleri gerçeğe en yakın sonuçları vermektedir.

Çalışma kapsamında elde edilen OK ve EK sonuçları değerlendirildiğinde; kış dönemine ait ortalama OK/EK oranınının 3'ün altında, yaz dönemindeki oranın ise 4,5'in üzerinde olduğu görülmüştür. Bütün veriler her iki regresyon tekniğiyle de analiz edildiğinde elde edilen eğri eğimi ve y eksen kesişim noktası değerleri Çizelge 2'de özetlenmiştir. Örneklerde görülen en düşük OK derişimi $6.2\ \mu\text{gC m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Ortogonal regresyon tekniğiyle hesaplanan $OK_{yanma\ harici}$ derişimi $0,72\ \mu\text{gC m}^{-3}$ ve $\frac{OK}{EK}$ birincil oranı 1,76 olarak seçilmiştir. Regresyon parametreleri Çizelge 1'de özetlenmiştir. Bu katsayılar kullanılarak hesaplanan $OK_{ikincil}$ derişimleri ise Çizelge 2'de görülmektedir.

Tablo 1. EK ve EK derişimleri kullanılarak hesaplanan ortogonal ve basit doğrusal regresyon analizi katsayıları

	Mevsim	OK= $m \cdot EK + b$		r^2	n	Hata
		m	b			
Basit Doğrusal Regresyon	Kış	1,18	3,55	0,80	80	2,24
	Yaz	1,75	3,37	0,37	115	0,58
	Yıllık	1,13	4,43	0,81	195	2,28
Ortogonal Regresyon	Kış	1,76	0,72	0,80	80	1,26
	Yaz	7,05	-4,68	0,44	115	0,47
	Yıllık	1,51	3,16	0,80	195	1,81

Tablo 2. Aylık OK_{toplam} ve OK_{ikincil} derişimleri

Aylar	EK	OK _{toplam}	OK/EK	OK _{birincil}	OK _{ikincil}	%OK _{ikincil} / PM2.5
Ekim.2013	2.2±1.0	10.4±4.1	4.7±0.7	5.4±2.0	5.0±2.8	10.8±4.5
Kasım.2013	5.0±1.2	12.4±4.0	2.5±0.7	8.1±2.1	4.3±3.2	6.8±2.3
Aralık.2013	5.5±1.1	13.0±2.6	2.4±0.4	10.0±2.7	3.0±2.2	4.2±1.6
Ocak.2014	5.3±1.3	13.7±4.8	2.6±0.7	9.4±2.8	4.3±3.0	8.1±2.5
Şubat.2014	4.6±1.4	9.8±2.0	2.1±0.3	7.5±2.5	2.3±0.7	2.3±3.3
Mart.14	3.5±1.6	7.5±2.6	2.2±0.9	4.4±2.5	3.1±1.5	3.9±3.8
Nisan.2014	2.0±0.6	7.3±1.5	3.7±1.2	4.1±1.0	3.2±1.6	8.0±4.32
Mayıs.14	1.5±0.5	6.4±1.6	4.3±1.1	3.3±0.9	2.9±1.2	6.8±4.0
Haziran.2014	1.3±0.3	6.2±1.7	4.8±1.4	3.0±0.5	3.2±1.6	10.9±3.2
Ağustos.2014	1.3±0.3	6.8±1.2	5.2±1.0	2.8±0.5	4.0±1.1	8.6±3.5
Eylül.2014	1.9±0.4	8.1±2.1	4.3±1.2	4.0±0.7	4.1±2.0	13.0±5.1
Ort.	3.5±2.2	9.2±3.5	3.5±2.2	5.6±4.6	3.6±2.1	7.6±4.2

OK ikincil derişimlerinin OK_{toplam} derişimlerine katkısı yıllık bazda %39 olarak hesaplanmıştır. Yüzde katkı %23'ten (Aralık) %58'e (Ağustos) kadar değişen bir aralıktadır. OK_{ikincil} derişimleri beklenildiği gibi kış örneklerinde oldukça düşük seviyelerdeyken, yaz mevsiminde önemli ölçüde artmıştır. OK_{ikincil} derişimlerinin toplam PM2.5 derişimlerine katkısı ise yıllık bazda %8 civarlarındadır. En düşük ve en yüksek katkı ise sırasıyla Eylül ve Şubat aylarında gözlenmiştir.

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında PM2.5, OK ve EK derişimleri 1 yıllık bir zaman periyodunda günlük olarak incelenmiştir. PM2.5 kütlesine birincil ve ikincil karbonlu bileşenlerin katkısı iki farklı regresyon tekniğiyle hesaplanmıştır. Ölçüm gerçekleştirilen bölgede çoğu gelişmiş ülkede gözlemlenen PM2.5 derişimlerinin oldukça üstünde derişimlere rastlanmıştır. Buna bağlı olarak OK ve EK derişimleri de yüksek seviyelerdedir. Yıllık toplam karbonlu aerosol derişimlerinin PM2.5 derişimlerine katkısının %40'ın üzerinde olduğu hesaplanmıştır. İkincil OK derişimlerinin ise

toplam OK derişimlerinin yaklaşık %39'unu kapsadığı görülmüştür. İkincil OK'nın PM2.5 derişimlerine katkısının ise %2,3 ile %13 arasında değiştigi sonucuna ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 113Y324 No'lu proje ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu (AUBAP) 1107F127 No'lu projeler kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve AUBAP'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- Banerjee, T., Murari, M., Kumar, M., Raju, M.P., 2015. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research* 164-165, 167-187.
- Bell, M.L., Ebisu, K., Peng, R.D., Samet, J.M., Dominici, F., 2009. Hospital admissions and chemical composition of fine particle air pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 179, 1115-1120.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: Methodology and exposure issues. *Analyst* 121, 1183-1190.
- Brokamp, C., Rao, M.B., Fan, Z.T., Ryan, P.H., 2015. Does the elemental composition of indoor and outdoor PM2.5 accurately represent the elemental composition of personal PM2.5? *Atmospheric Environment* 101, 226-234.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment* 33, 2771-2781.
- Chu, S.H. 2005. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. *Atmospheric Environment* 39, 1383 – 1392.
- Day, M.C., Zhang, M., Pandis, S.N., 2015. Evaluation of the ability of the EC tracer method to estimate secondary organic carbon. *Atmospheric Environment* 112, 317-325.
- Deng, W., Liu, T., Zhang, Y., Situ, S., Hu, Q., He, Q., Zhang, Z., Lü, S., Bi, X., Wang, X., Boreave, A., George, C., Ding, X., Wang, X., 2017. Secondary organic aerosol formation from photo-oxidation of toluene with NO_x and SO₂: Chamber simulation with purified air versus urban ambient air as matrix. *Atmospheric Environment* 150, 67-76.
- Direktif 2008/50/EC Avrupa Konsül Paramentosu 21 Mayıs 2008. Ambient air quality and cleaner air for Europe.

- Dockery, D.W., Schwartz, J., Spengler, J.D., 1992. Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols. *Environmental Research* 59, 362-73.
- Gelencser, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S04.
- Gettelman, A., Morrison, H., Terai, C.R., Wood, R., 2013. Microphysical process rates and global aerosolecloud interactions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 9855-9867.
- Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T., 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles, *Journal of Geophysical Research* 101, 19541-19549.
- Hrubá, F., Fabianová, E., Koppová, K., Vandenberg, J.J., 2001. Childhood respiratory symptoms, hospital admissions, and long-term exposure to airborne particulate matter. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 11, 33-40.
- Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G., 2006. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate, A new dimension for source characterization and apportionment, *Atmospheric Environment* 40, 2690-2705.
- Huang, W., Cao, J., Tao, Y., Dai, L., Lu, S.E., Hou, B., Wang, Z., Zhu, T., 2012. Seasonal variation of chemical species associated with short-term mortality effects of PM(2.5) in Xi'an, a central city in China. *American Journal of Epidemiology* 175, 556-566.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modeling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.
- Kumar, M., Raju, M.P., Singh, R.K., Singh, A.K., Singh, R.S., Banerjee, T., 2017. Wintertime characteristics of aerosols over middle Indo-Gangetic Plain: vertical profile, transport and radiative forcing. *Atmospheric Research* 183, 268-282.
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F.E., Dockery, D.W., 2006. Reduction in fine particulate air pollution and mortality: extended follow-up of the Harvard Six Cities Study. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 173, 667-672.
- Ostro, B., Broadwin, R., Green, S., Feng, W.Y., Lipsett, M., 2006. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives* 114, 29-33.

- Peng, R.D., Bell, M.L., Geyh, A.S., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M., Dominici, F., 2009. Emergency admissions for cardiovascular and respiratory diseases and the chemical composition of fine particle air pollution. *Environmental Health Perspectives* 117, 957-963.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanches de la Campa, A., Artinano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observed in Europe: re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment* 45, 6121-6132.
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 709-42.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillon, M.C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Perez, N., Pey, J., Cusack, M., Vazquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Fernandez-Camacho, R., Rodriguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artinano, B., Salvador, P., Garcia Dos Santos, S., Fernandez Patier, R., 2013. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: implications for air quality policy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 6185-6206.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* 294, 2119-2124.
- Samoli, E., Peng, R., Ramsay, T., Pipikou, M., Touloumi, G., Dominici, F., Burnett, R., Cohen, A., Krewski, D., Samet, J., Katsouyanni, K., 2008. Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA study. *Environmental Health Perspectives* 116, 1480-1486.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57-109.
- Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E., 2006. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation, *Atmospheric Environment* 40, 7546-7556.
- Schwartz, J., Neas, L.M., 2000. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology* 11, 6-10.
- Singh, N., Murari, V., Kumar, M., Barman, S.C., Banerjee, T., 2017. Fine particulates over South Asia: Review and meta-analysis of PM_{2.5} source apportionment through receptor model. *Environmental Pollution* 223, 121-136.

- Srinivas, B., Sarin, M.M., 2014. PM_{2.5}, EC and OC in atmospheric outflow from the Indo-Gangetic plain: temporal variability and aerosol organic carbon-to-organic mass conversion factor. *Science of the Total Environment* 487, 196-205.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment* 33, 4849-4863.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment* 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983-3013.
- Xia, X., Chen, H., Goloub, P., Zhang, W., Chatenet, B., et al., 2007. A compilation of aerosol optical properties and calculation of direct radiative forcing over an urban region in northern China. *Journal of Geophysical Research* 112, D12203, doi:10.1029/2006JD008119.
- Yap, P.S., Gilbreath, S., Garcia, C., Jareen, N., Goodrich, B., 2013. The influence of socioeconomic markers on the association between fine particulate matter and hospital admissions for respiratory conditions among children. *American Journal of Public Health* 103, 695-702.
- Yu, S., Dennis, R.L., Bhave, P.V., Eder, B.K., 2004. 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.