

## ANKARA'DA PM<sub>2.5</sub> FRAKSİYONUNDAKİ PARTİKÜLLERDE PAH DERİŞİMLERİNİN VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Ebru KOÇAK <sup>1(\*)</sup>, Seda ASLAN KILAVUZ <sup>2</sup>, İpek İMAMOĞLU<sup>1</sup>, Gürdal TUNCEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

<sup>2</sup> Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

### ÖZET

Ankara atmosferindeki partiküle bağlı olan izleyici organik bileşenlerin PM<sub>2.5</sub> fazındaki partikül madde miktarına olan katkısı, mevsimsel değişimi belirlenmiş ve kaynaklarının tanımlanması için de Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF) kullanılmıştır. Ankara'da bulunan biri kentsel diğeri yarı-kentsel özellikler gösteren iki istasyondan Temmuz 2014- Eylül 2015 tarihleri arasında günlük olarak toplanan PM<sub>2.5</sub> örneklerinde PAH analizleri gerçekleştirilmiştir. PM<sub>2.5</sub> örnekleri yüksek hacimli örnekleyici ile günlük olarak toplanmış ve GC/MS ile PAH bileşenleri toplanan örneklerde tayin edilmiş ve kaynak belirleme çalışmaları yürütülmüştür. PMF ile her iki istasyon için de optimum sonuç 6 faktörle elde edilmiştir. Kentsel istasyon faktör dağılımları %12, 11,9, 21,1, 25,3, 14,4 ve 15,3 ile sırasıyla dizel emisyonları, pirojenik kaynaklar, biyokütle yakılması, petrol emisyonları, evsel ısınma emisyonları ve kömür yakılması; yarı-kentsel istasyon faktör dağılımları %21, 22, 13, 14, 17 ve 13 ile sırasıyla petrol emisyonları, kömür yakılması, pirojenik kaynaklar, evsel ısınma emisyonları, dizel emisyonları ve trafik-karışık olarak tanımlanmıştır.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

PAH, PMF, PM<sub>2.5</sub>, kaynak belirleme

### ABSTRACT

Positive Matrix Factorization (PMF) using particle bound organic compounds as tracers is applied to determine the primary source contributions to PM<sub>2.5</sub> phase atmospheric particulate matter in Ankara to identify the seasonal variability of these compounds concentrations. Source contributions to fine particulate matter collected from urban and sub-urban sites in Ankara during July 2014 and September 2015 are calculated and prepared for this study. PAH compounds in daily collected samples at each site are determined and quantified by GC/MS and then are used as tracers in PMF model. The optimum result for both stations with PMF was obtained with 6 factors. Urban station factor distributions were 12, 11,9, 21,1, 25,3, 14,4 and 15,3 % respectively with diesel emissions, pyrogenic sources, biomass burning, petroleum emissions, domestic heating emissions and coal burning; for sub-urban station factor distributions were 21, 22, 13, 14, 17 and 13 % respectively with petroleum emissions, coal burning, pyrogenic sources, domestic heating emissions, diesel emissions and traffic mix were defined.

(\*) ebsarika@metu.edu.tr

## KEYWORDS

PAH, PMF, PM<sub>2.5</sub>, source apportionment

## 1. GİRİŞ

Şehirlerdeki hava kalitesinin araştırılması, özellikle antropojenik faaliyetlerin insan sağlığına olabilecek potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle, çevresel açıdan oldukça ilgi çeken bir konudur. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) sadece karbon ve hidrojen içeren ve iki veya daha fazla aromatik halkadan oluşan bir organik bileşik grubudur. PAHlar, kalıcı organik kirleticiler (POP'lar) gibi kabul edilirler ve esas olarak biyokütle yakma, araç emisyonları, endüstriyel prosesler gibi organik materyallerin tamamlanmamış yanma proseslerinden oluşurlar (Simoneit, 2002; Callen vd., 2013). PAHlarla ilgili temel kaygı, potansiyel maruz kalma ve kanserojenik, mutajenik ve teratojenik gibi insanlar üzerindeki olumsuz sağlık etkileriyle ilgilidir (Gammon ve Santella 2008; Gao vd., 2013). US, EPA (2001) yedi PAH bileşenini (benzo[a]pyrene (BaP), benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b] fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]anthracene, and indeno[1,2,3-cd]pyrene) muhtemel kanserojen olarak Grup B2 adı altında sınıflandırmıştır. Bu yedi PAH bileşeni aynı zamanda Uluslararası Kanserojen Araştırma Merkezi (IARC, 2010) tarafından da muhtemel kanserojen bileşenler olarak sınıflandırılmış ve benz[a] anthracene ve BaP Grup 2A, ve diğer PAH bileşenleri de Grup 2B olarak tanımlanmışlardır. Avrupa'da 2004/107/EC direktifinde BaP dış ortam yıllık ortalama limit değeri PM<sub>10</sub> fraksiyonunda 1.0 ng/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Kirletici konsantrasyonlarının belirlenmesi hava kalitesinin ortaya çıkartılmasında ilk adımlardan biridir. Ancak kirletici emisyonlarında azalma sağlamanın esas amacı insan sağlığına olan olumsuz etkileri ortadan kaldırarak çevreye verilen zararı minimize etmektir. Hava kalitesini etkileyen ana kirlilik kaynaklarını belirlemek de bu yüzden önemlidir. Bu sebeple de kaynak belirleme modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Kim vd., 2003; Park vd., 2011; Zhang vd., 2012). Bu çalışmada PM<sub>2.5</sub> ölçümleri Ankara'da iki farklı istasyondan toplanan örneklerle gerçekleştirilmiş ve örneklerdeki PAH konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimleri değerlendirilmiş ve kaynak belirleme çalışmaları PMF kullanarak gerçekleştirilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Örnekleme çalışmaları

112Y036 Nol'lu TÜBİTAK projesi kapsamında başlatılan çalışmada, örnekler Ankara'da iki farklı istasyondan toplanmıştır. Birincisi ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünün arka bahçesinde (39°53'12.9"N 32°46'58.8"E) yer almaktadır. Bu istasyon yarı-kentsel olarak sınıflandırılmakla birlikte, kampüs sınırları içerisinde olması, ana yollara ve noktasal kaynaklara uzak olması sebebiyle seçilmiştir. Kampüsün dışında iki ana yol bulunmaktadır. Biri Eskişehir Yolu, diğeri de 1071 Malazgirt Bulvarıdır. İkinci istasyon Dışkapı'da bulunan Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi'nde (39°57'47.4"N 32°51'42.6"E) yer almaktadır. Birinci istasyona kıyasla, burası kentsel olarak sınıflandırılmakla birlikte, etrafında birçok okul, ev ve hastane bulunmaktadır. Bu istasyon çok işlek olan iki ana bulvarın ortasında bulunmaktadır. Bunlar Turgut Özal Bulvarı ve İrfan Başbuğ Caddesidir.

Örnekleme için Thermo Scientific, HVAIR100 yüksek hacimli örnekleme cihazı kullanılmıştır. Örnekleme başlığı PM<sub>2.5</sub> örneklerini toplamak üzere özel bir geometrik yapıya sahiptir. Değişen akışa göre örnekleme hava akışı 1,01-1,18 m<sup>3</sup>/dak aralığında olup değişim çok azdır. Hesaplamalar için ortalama akış değeri kullanılmıştır. Ortalama akış değerleri cihaz üzerinde bulunan akış diyagramlarının günlük olarak değiştirildikten sonra, cihazdan alınıp üzerinde işaretli akış değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Örneklemeden önce kullanılacak quartz filtreler (Pallflex, Tissuquartz 2500QAT-UP, 8×10 inch<sup>2</sup>) 5 saat 500°C’ de şartlandırılmıştır.

Kentsel istasyona filtreler uygun koşullarda (alüminyum folyo içerisinde) gönderilmiş ve haftada iki kez istasyona gidilerek örnekleme tamamlanan filtreler yine uygun koşullarda ODTÜ Çevre Mühendisliği’ne getirilerek, bir gün şartlandırma kabini içinde bekletilmiş ve tartımı gerçekleştirildikten sonra, alüminyum folyo ve hava geçirmeyen poşet içinde -20°C’de analiz gününe kadar muhafaza edilmiştir. Yarı-kentsel istasyondaki filtre değişimi yine günlük gerçekleştirilmiştir ve örnekleme tamamlanan filtreler aynı gün şartlandırma kabini içinde bekletildikten sonra alüminyum folyo ve hava geçirmeyen poşet içinde -20°C’de analiz gününe kadar muhafaza edilmiştir. Her altı günlük örnek için bir laboratuvar ve bir de saha kör örneği alınmıştır.

Örnekleme 2014 Temmuz’da başlatılmıştır. 2015 Eylül ayı sonunda bitirilmiştir ve toplamda yarı-kentsel istasyondan 275, kentsel istasyondan 336 günlük örnek toplanmıştır. Bunlara ek olarak 30 saha ve 30 laboratuvar kör örnek alınarak analiz edilmiştir.

## 2.2. Analiz edilen bileşenler

Bu çalışmada Ankara’da farklı iki istasyondan toplanan PM<sub>2.5</sub> örneklerindeki PAH konsantrasyonları analiz edilmiştir. İncelenen PAHların listesi ve fiziksel özellikleri Tablo 1’de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Analiz edilen PAHların listesi ve fiziko-kimyasal özellikleri

Bileşenler	Moleküler formül	Moleküler ağırlık	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (mm Hg)
Fluorene (Fl)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.2	114.8	295	0.0006
Phenanthrene (Phe)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	98.2	340	0.000121
Anthracene (An)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	215	339.9	5.53E-06
Fluoranthene (Flut)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	107.8	384	9.22E-06
Pyrene (Pyr)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	151.2	404	4.50E-06
Benzo[a]anthracene (BaA)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	84	437.6	2.10E-07
Chrysene (Chr)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	68		
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	168		5.00E-07
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	217	480	9.65E-10
Benzo(e)pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	177.5	310-312	5.70E-09
Benzo[a]pyrene (BaP)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	176.5	495	5.49E-09
Perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	274		5.25E-09
Dibenzo[a,h]anthracene (DBA)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278			
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	163.6	536	3.48E-07
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276			
Retene	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	234	101	390	
Picene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278			
Coronene	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300	437.3	525	2.17E-12

### 2.3 PAHlar için GC-MS metodu geliştirilmesi

Yöntem optimizasyon çalışmasının aşamaları şunlardır: (1) bileşiklerin m/z değerlerinin belirlenmesi, (2) sıcaklık programının belirlenmesi ve (3) analiz hassasiyetini arttırmak için bir SIM yöntemi yazılması, PAH analizleri için filtrelerden 47 mm çapında iki parça delgeç yardımıyla kesilerek 40 ml diklorometan içerisinde yarım saat ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuştur, Ardından rotary-evaporator ve yüksek saflıkta azot işlemleriyle hacmi azaltılarak, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi cihazında (7890A (GC) - Agilent 5975 (MS)), J&W Scientific HP-5ms kapilar kolon kullanılarak analiz edilmiştir, Gerçekleştirilen metot çalışması sonrasında PAHlar için sim metodu çıkartılarak bir sıcaklık programı oluşturulmuştur, Inlet sıcaklığı 250°C, interface sıcaklığı 280°C, MS source sıcaklığı 230°C (mak 250°C), MS quadropole sıcaklığı 150°C (mak 200°C) olarak ayarlanmıştır, GC fırın sıcaklığı ise farklı 3 program denendikten sonra şu şekilde oluşturulmuştur: başlangıç sıcaklığı 80°C (1 dk), ilk artış oranı 5 °C/dk (180°C, 3 dk), ikinci artış oranı 8°C ( 240°C, 5 dk), üçüncü artış oranı 2°C ( 300°C, 10 dk) toplam süre 81.5 dk, İncelenen PAHların listesi, alıkonma süreleri ve m/z değerleri Tablo 2’de sunulmuştur

PAH bileşenlerinin vekil (surrogate) geri kazanım oranları ve tespit sınır değerleri saptanmıştır ve vekil geri kazanım oranları %73,6-126,7 arasında değişmiştir.

**Tablo2.** Analiz edilen PAHların listesi, alıkonma süreleri ve m/z değerleri

PAHs	Alıkonma süresi (dk)	m/z
Fluorene (Fl)	17.051	166
Phenanthrene (Phe)	21.184	178
Anthracene (An)	21.408	178
Fluoranthene (Flut)	27.63	202
Pyrene (Pyr)	28	202
Benzo[a]anthracene (BaA9)	33.544	228
Chrysene (Chr)	33.5	228
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	39.698	252
Benzo[k]fluoranthene(BkF)	39.865	252
Benzo(e)pyrene	41.439	252
Benzo[a]pyrene (BaP)	41.753	252
Perylene	42.352	252
Dibenzo[a,h]anthracene(DBA)	49.647	278.1
Indeno[1,2,3,-cd]pyrene (IP)	50.111	276.1
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	51.268	276.1
Retene	30.225	219.1,234.1
Picene	50.895	278
Coronene	61.197	300, 150

## 2.4. PMF

Bu çalışmada, diğer PMF programlarına kıyasla daha kullanıcı dostu olan EPA PMF 5.0 sürümünü kullanmıştır. Her bir numune için hedef kirleticilerin konsantrasyonları ve bunlara karşılık gelen belirsizlikler, PMF programında girdi verileri olarak kullanılır. PMF analizi için, veri setinde tamamlanmamış kirleticiler bulunmamalıdır. Bu eksiklikleri gidermek için literatürde (Reff vd., 2007) çeşitli yöntemler kullanılmıştır (1) eksik kirleticilere sahip örnekler veri kümesinden tamamen çıkarılır, 2) eksik ölçümlerden kaynaklanan kirleticiler veri kümesinden çıkarılır, 3) ölçümlerin belirsizlikleri artar. Eksik ölçümler için genellikle aritmetik ortalama, medyan veya geometrik ortalama kullanılır.

Konsantrasyonları tespit limitinin (LOD) altındaki kirleticiler, tespit limit değerinin yarısı (LOD/2) ile değiştirilir ve belirsizlikler, LOD'un 5/6 oranında artırılır. Böylece, belirtilen LOD'un altındaki değerlerin belirsizlikleri artar. Kirleten numunelerin% 95'inden azı LOD'un altındaysa, bu kirletici veri setinden çıkarılır.

Kullanıcı istatistiksel sonuçları inceler ve kirleten kategorilerini güçlü, zayıf veya kötü olarak atar. Paatero ve Hopke (2003) kötü için S / N değeri 0.2'den düşük, güçlü için S / N değeri 2 veya daha fazla ve zayıf için S / N değeri 0.2 ile 2 olan kirleticileri tanımlar. PMF Zayıf olarak kategorize edilmiş kirleticilerin belirsizliklerini üç katına çıkarırken, Kötü olarak kategorize edilen kirleticiler

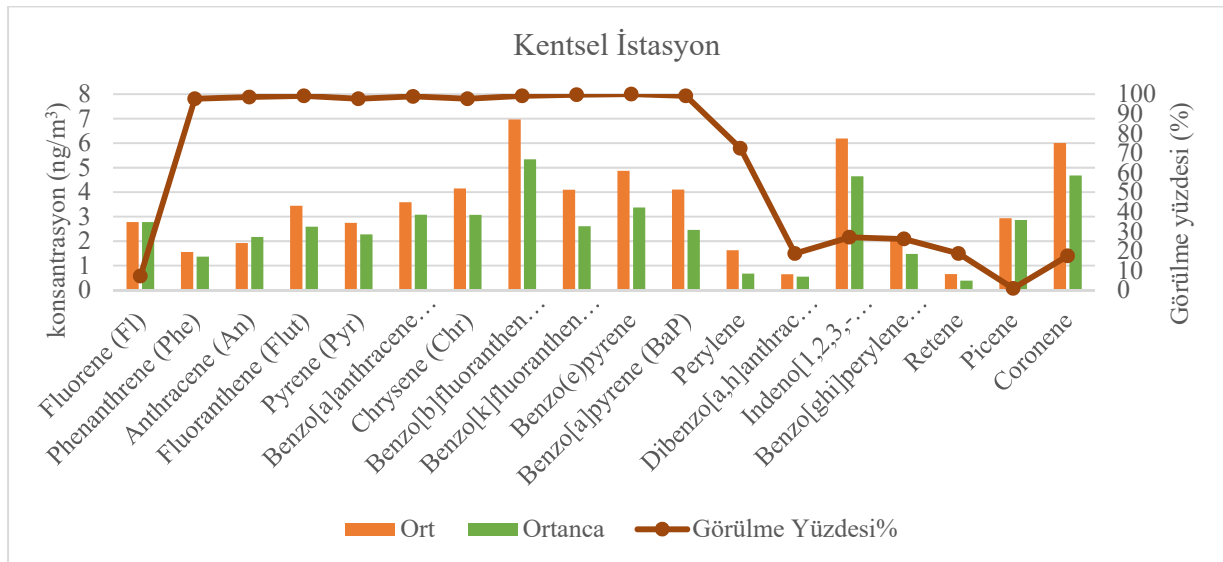
analize dahil edilmezler. Bununla birlikte, kötü olarak kategorize edilebilecek bir kirletici analize dahil edilmek istenirse, kirleticinin veri dosyasındaki belirsizlik 5 ile 10 kat artırılarak işleme dahil edilebilir (Paatero ve Hopke, 2003).

PMF'de hedef nesne işlevi, Q değerini en aza indirmektir. Dolayısıyla, Q değerinin model performansının en önemli göstergesi olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Çeşitli tekrarlar arasındaki en küçük Q değeri seçilir ve bu değer yerel minimum veya global minimum olup olmadığı aranır. PMF analizi sonucunda robust ve true olmak üzere iki Q değeri elde edilmiştir. Robust Q-değeri veri setinden aykırı değerlerin çıkartılması sonucu, sonuç olarak hesaplanan bir Q değeri olurken, true Q, tüm verinin kullanılması sonucunda elde edilen Q değeridir. PMF tarafından üretilen Q değerleri teorik Q değerine yakın olmalıdır.

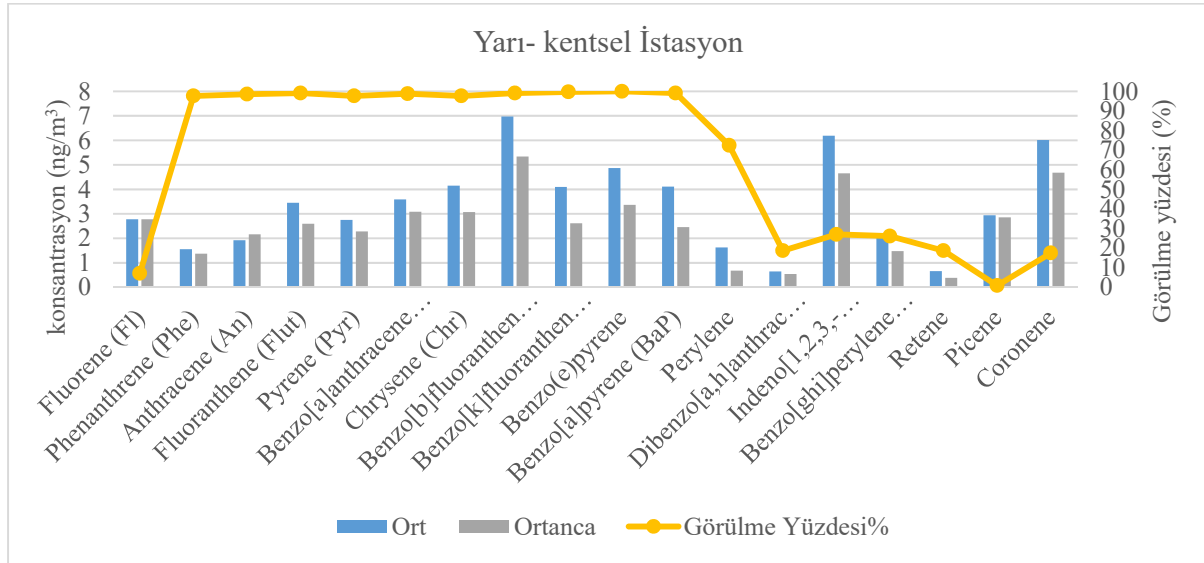
### 3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

#### 3.1 PAH derişimlerinin değerlendirilmesi

Şekil 1 ve 2'de kentsel ve yarı kentsel istasyonları için analiz edilen PAH bileşenlerinin ortalama ve ortanca değerleri ile örneklerdeki görülme yüzdeleri sunulmuştur. Baskın PAH bileşenlerinin Chr, BbF, BkF, BeP ve BaP oldukları ve bunların ortalamalarının sırasıyla yarı-kentsel (ODTÜ) istasyonu için 1,65, 1,99, 1,72, 1,51 ve 1,81 ng/m<sup>3</sup> ve kentsel (AÜ) istasyonu için 4,15, 6,96, 4,10, 4,87 ve 4,11 ng/m<sup>3</sup> görülmüştür. Özellikle BaP konsantrasyonunun her iki istasyon için de endişe verici olduğu görülmüştür. Avrupa Birliği dış ortam yıllık BaP derişiminin sınır değerini 1,0 ng/m<sup>3</sup> olarak belirlemiştir. Kentsel (AÜ) istasyonda ortalama ve ortanca değerler sınır değerinin yaklaşık 4 katı bulunmuştur. Ülkemizde yarı-kentsel ve kentsel olarak tanımlanabilecek iki istasyonumuzda da değerlerin bu sınır değerinin üzerinde çıkmış olması ilgi çekici olarak yorumlanmıştır.



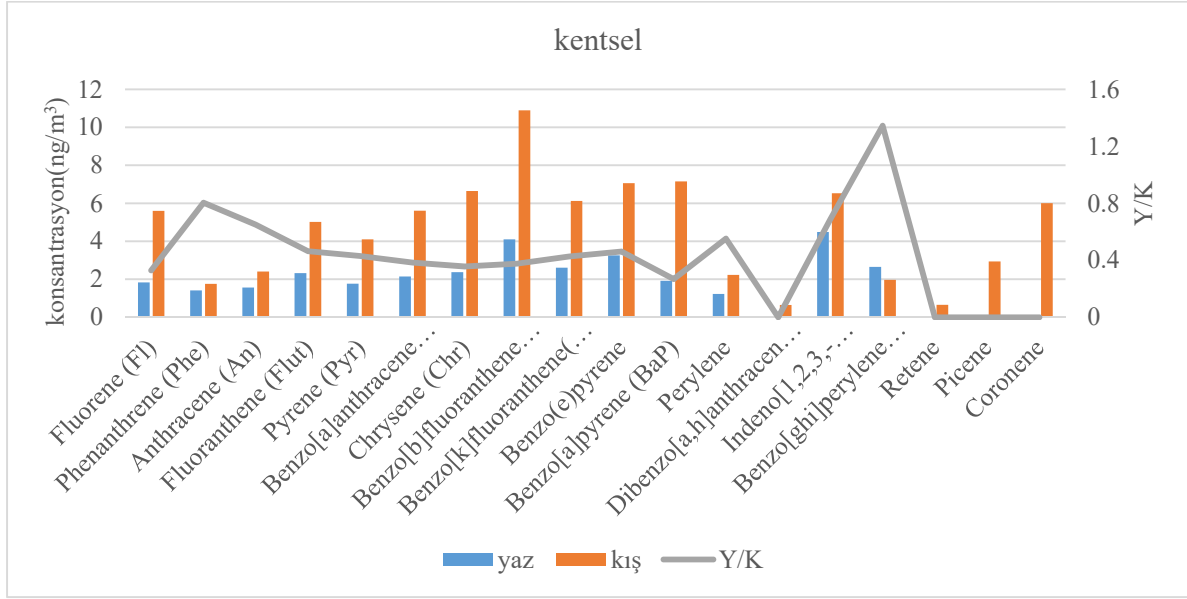
Şekil 1. Kentsel istasyon- PAH ortalama ve ortanca değerleri ile görülme yüzdeleri



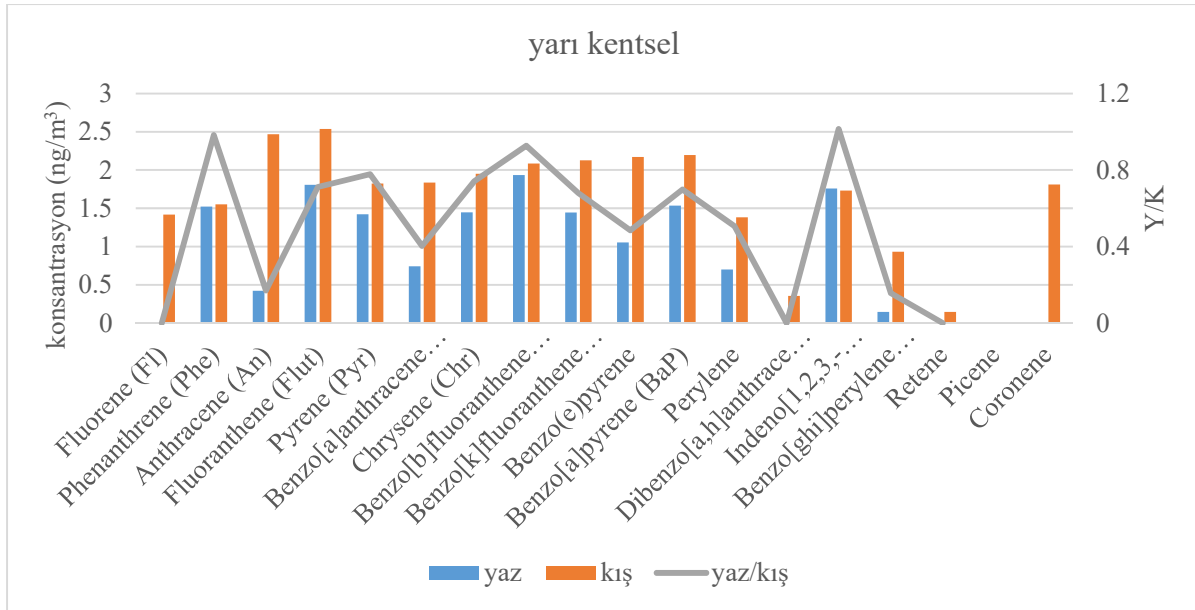
Şekil 2. Yarı-kentsel istasyon- PAH ortalama ve ortanca değerleri ile görülme yüzdeleri

ΣPAH derişimlerinin hafta içi ve hafta sonu değişimleri incelendiğinde dönem dönem hafta içi konsantrasyonlarının hafta sonu konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu, dönem dönem de tam tersi olduğu görülmektedir. PAH bileşikleri genellikle fosil yakıtların yanmasından ileri gelir ve bu nedenle evsel ısınma ve trafik gibi kaynaklar en önemli kaynaklardır. Her iki istasyon için de Hafta içi hafta sonu konsantrasyonlarına bakıldığında PAH konsantrasyonlarının hafta sonu kışın daha yüksek yazın ise hafta içi daha yüksek olduğu görülmektedir. Kışın ısınma amaçlı yakıt kullanımı yüksektir ancak kentte yaşayan birçok insan hafta içi okul, işyeri vb. yerlerde bulduklarından genellikle hafta içi ısınma kaynaklı PAH emisyonları azalır. Hafta sonu ise tam tersine ısınma amaçlı yakıt tüketimi ve emisyonlar artar. Yazın ise ısınmadan kaynaklı emisyonlar çok azaldığından dolayı PAH emisyonlarını daha çok araç trafiği etkiler. Dolayısıyla kışın hafta sonu PAH emisyonlarının yüksek olması evsel ısınmanın hafta sonu daha fazla olmasına, yazın da trafiğe bağlanabilir.

Şekil 3 ve 4’de her iki istasyon için PAH bileşenlerinin yaz ve kış ayı ortalama değerleri ve yaz/kış katsayıları sunulmuştur. Yaz ayları için Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül ayları, kış ayları için de Ekim, Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart ayları dikkate alınmıştır Yarı-kentsel bir bölge olan ODTÜ’de kış ayları ΣPAH konsantrasyonları 3,9-45,3 ng/m<sup>3</sup>, yaz ayları ΣPAH konsantrasyonları 0,01-40,9 ng/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Kentsel özellik gösteren AÜ’de ise kış ayları ΣPAH konsantrasyonları 17,02-285,07 ng/m<sup>3</sup>, yaz ayları ΣPAH konsantrasyonları 0,78-132,6 ng/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Kış mevsiminde oldukça yüksek PAH konsantrasyonları elde edilmiştir. Bunun en önemli nedeni kış mevsiminde evsel ısınma amacıyla tüketilen odun, kömür, fuel oil ve doğalgaz miktarlarındaki artıştır. Öte yandan yaz ve kış aylarındaki farklılık yarı-kentsel istasyonda kentsel istasyona göre daha düşük bulunmuştur. Bu bağlamda, konsantrasyonların da eylül ayında artmaya başladığı ve haziran ayından itibaren önemli oranda düşmeye başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 3. Kentsel istasyon PAHların yaz ve kış ayı ortalama değerleri ve yaz/kış katsayıları



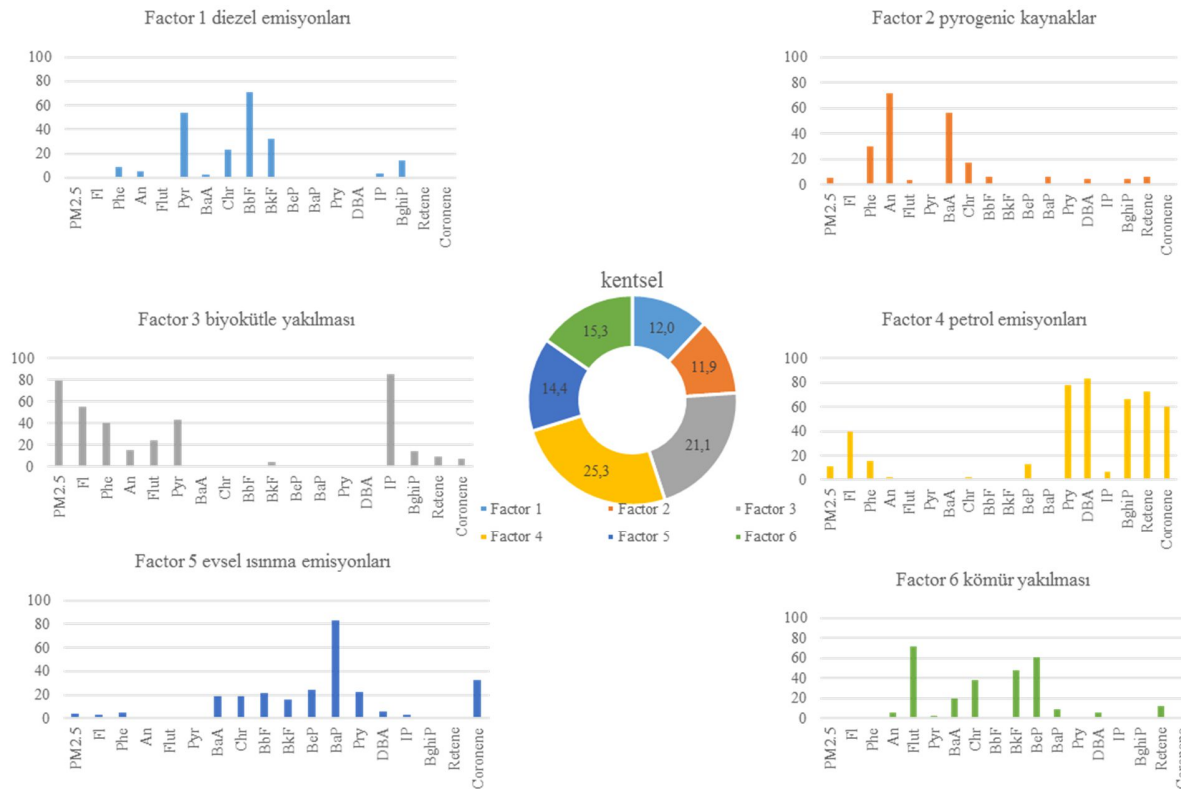
Şekil 4. Yarı kentsel istasyon PAHların yaz ve kış ayı ortalama değerleri ve yaz/kış katsayıları

### 3.2 Kaynak belirleme çalışmaları (PMF)

Spesifik kaynaklardan gelen katkıları kantitatif olarak hesaplayan PMF modellemesi, PAH'ların kaynaklarını belirlemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada kentsel istasyon için 337×18 (337 örnekte 18 bileşen), yarı-kentsel istasyon için 275×18 (275 örnekte 18 bileşen) veri EPA PMF 5.0 ile çalışılmış ve PAHların kaynakları belirlenmiştir. 4 ile 8 arası faktör denenerek, optimum sonucu veren 6 faktörlü çözüm ile çalışılmaya karar verilmiştir. %15 ekstra

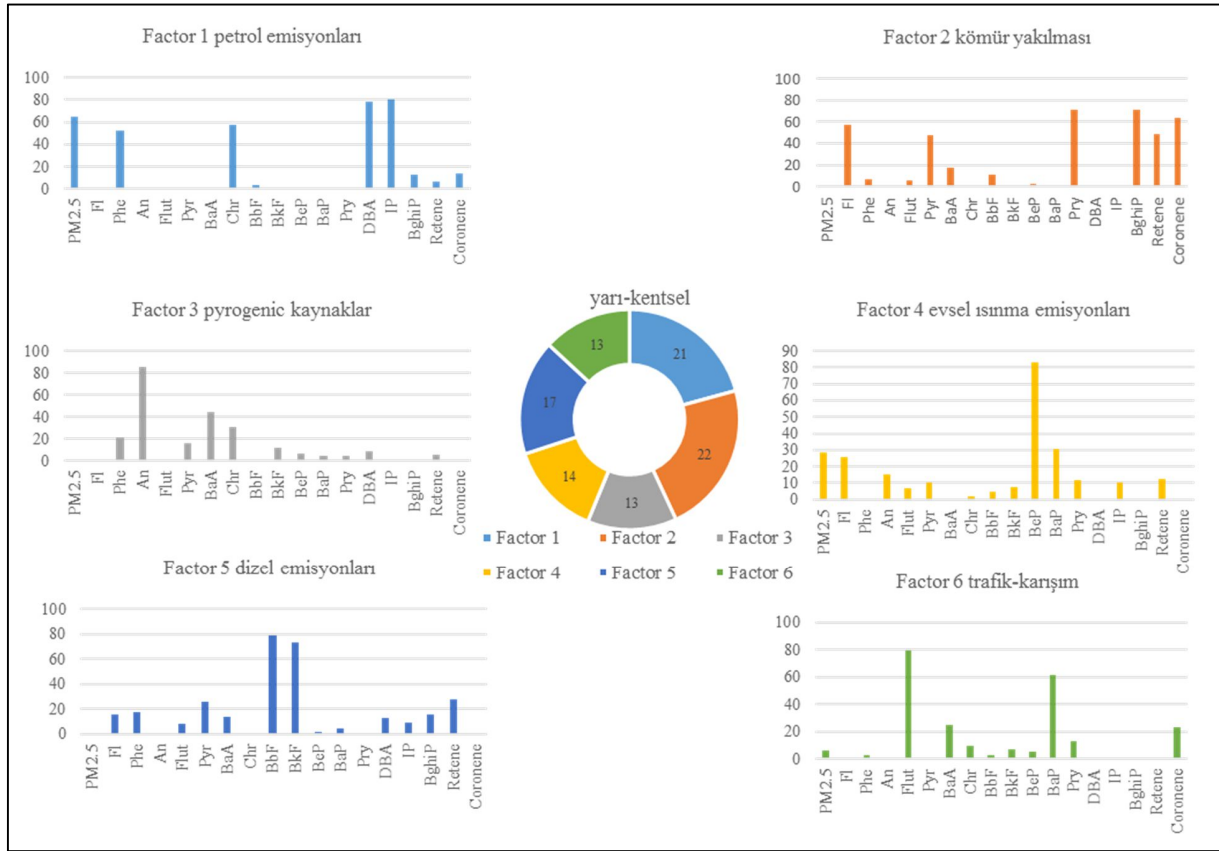


modelleme belirsizliği ile çalışılmış Qrobust/Qteorik değeri kentsel istasyon için 1,9, yarı-kentsel istasyon için 1,7 elde edilmiştir. Kalıntı analizi (residual analysis) sonucunda da dağılımın -3 ve +3 arasında değiştiği görülmüştür. Modelin stabilitesini analiz etmek için Fpeak ve Bootstrap proses edilmiştir. Minimum dQ -0,5 Fpeak ile edilmiş ve bootstrap sonucunda da iki istasyon için de eşleşme olmayan faktör (unmapped factor) bulunmamıştır. Şekil 5 ve 6'da faktör yük dağılımları verilmiştir. Bazı faktörlerin açıklanmalarında PAH diyagnostik oranları kullanılmıştır. Detaylı bilgiye Tobiszewski ve Namiesnik (2012)'nin çalışmasından ulaşılabilir.



Şekil 5. Kentsel istasyon PMF faktör yükü dağılımları

Kentsel istasyon faktör bilgileri şu şekildedir; Faktör 1 diesel emisyonları olarak açıklanmıştır. %71, 53 ve 32 ile sırasıyla BbF, Pyr ve BkF faktördeki baskın bileşenlerdir (Harrison vd., 1996; Lee vd., 2004); Faktör 2 Pirojenik (petrol, odun ve kömür yanması) kaynaklar olarak açıklanmıştır. An/(An+Phe) diyagnostik oranı 0,1'den büyüktür (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). %71, 56, 29 ile sırasıyla An, BaA ve Phe faktördeki baskın bileşenlerdir; Faktör 3 Biyokütle yakılması olarak tanımlanmıştır. IP/IP+BghiP) oranı 0,5'den büyüktür (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). %85, 55, 43, 40, 24 ile sırasıyla IP, Fl, Pyr, Phe ve Flut faktördeki baskın bileşenlerdir; Faktör 4 petrol emisyonları olarak açıklanmıştır. %83, 77, 66 ile sırasıyla DBA, Pry ve BghiP faktördeki baskın bileşenlerdir (Cristale vd., 2012; Manoli vd., 2004).; Faktör 5 evsel ısınma olarak tanımlanmıştır. %82 ile faktördeki en baskın bileşen BaP'tır (Kulkarni, ve Venkataraman, 2000); Faktör 6 kömür yanma emisyonları olarak tanımlanmıştır. BaA/(BaA+Chry) oranı 0,2-0,35 arasında çıkmıştır. %71, 61, 47 ile sırasıyla faktördeki baskın bileşenler Flut, BeP ve BkF'dir.



Şekil 6. Yarı-kentsel istasyon PMF faktör yükü dağılımları

Yarı-kentsel istasyon faktör bilgileri ise şu şekildedir; Faktör 1 Petrol emisyonları olarak açıklanmıştır. %80, 76, 53 ile sırasıyla IP, DBA ve Chry faktördeki baskın bileşenlerdir (Monoli vd., 2001; Cristale vd., 2012); Faktör 2 Kömür yakılması olarak tanımlanmıştır. %71, 70, 63 ile sırasıyla Pry, BghiP ve coronene faktördeki baskın bileşenlerdir (Harrison vd., 1996); Faktör 3 Pirojenik (petrol, odun ve kömür yanması) kaynaklar olarak açıklanmıştır. An/(An+Phe) diyagnostik oranı 0,1'den büyüktür (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). %85, 44, 30 ile sırasıyla An, BaA ve Chry faktördeki baskın bileşenlerdir; Faktör 4 Evsel ısınma emisyonları olarak tanımlanmıştır. %82, 30, 11 ile sırasıyla BeP, BaP ve Pry faktördeki baskın bileşenlerdir (Bari vd., 2009); Faktör 5 Dizel emisyonları olarak açıklanmıştır. %78, 73 ile sırasıyla BbF ve BkF faktördeki baskın iki bileşendir (Harrison vd., 1996; Lee vd., 2004); Faktör 6 Trafik karışım emisyonları olarak tanımlanmıştır. %79, 60, 23 ile sırasıyla Flut, BaP ve Coronene faktördeki baskın bileşenlerdir (Ho vd., 2002; Abrantes vd., 2004).

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, Ankara'da farklı iki noktada bulunan, biri kentsel diğeri yarı-kentsel özellikler gösteren istasyonlardan 15 ay boyunca PM<sub>2.5</sub> örnekleri toplanmıştır. PM<sub>2.5</sub> fazındaki PAHların mevsimsel değişimleri ve kaynak belirleme çalışmaları sonuçları elde edilmiştir. Bu kapsamda bir çalışma Ankara'da ilk kez yapıldığından gelecek çalışmalara referans olması açısından önem arz

etmektedir. Kış mevsiminde oldukça yüksek PAH konsantrasyonları elde edilmiştir. Bunun en önemli nedeni kış mevsiminde evsel ısınma amacıyla tüketilen odun, kömür, fuel oil ve doğalgaz miktarlarındaki artıştır. Öte yandan yaz ve kış aylarındaki farklılık yarı-kentsel istasyonda kentsel istasyona göre daha düşük bulunmuştur. Kaynak çalışması sonuçlarına bakıldığında da PMF ile her iki istasyon için de optimum sonuç 6 faktörle elde edilmiştir. Kentsel istasyon faktör dağılımları %12, 11,9, 21,1, 25,3, 14,4 ve 15,3 ile sırasıyla dizel emisyonları, pirojenik kaynaklar, biyokütle yakılması, petrol emisyonları, evsel ısınma emisyonları ve kömür yakılması; arı-kentsel istasyon faktör dağılımları %21, 22, 13, 14, 17 ve 13 ile sırasıyla petrol emisyonları, kömür yakılması, pirojenik kaynaklar, evsel ısınma emisyonları, dizel emisyonları ve trafik-karışık olarak tanımlanmıştır

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112Y036 No'lu araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abrantes, R., Assuncao, J., Pesquero, C.R., 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhausts. *Atmospheric Env.* 38, 1631-1640.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2009. Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Env.* 43, 4722-4732
- Callén, M. S., López, J. M., Iturmendi, A., & Mastral, A. M. (2013). Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*, 183, 166-174.
- Cristale, J., Silva, F.S., Zocolo, G.J., Marchi, M.R., 2012. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environmental Pollution* 169, 210-216
- Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 Relating to Arsenic, Cadmium, Mercury, Nickel and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air.
- Gammon, M. D., & Santella, R. M. (2008). PAH, genetic susceptibility and breast cancer risk: an update from the Long Island Breast Cancer Study Project. *European journal of cancer*, 44(5), 636-640.
- Gao, B., Guo, H., Wang, X. M., Zhao, X. Y., Ling, Z. H., Zhang, Z., & Liu, T. Y. (2013). Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> in Guangzhou, southern China, using positive matrix factorization (PMF). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2398-2409.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825-832.

- Ho, K.F., Lee, S.C., Chiu, G.M., 2002. Characterization of selected volatile organic compounds, PAH and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment* 36, 57-65.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 2010. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. In: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures, vol. 92. Lyon, France.
- Kim, E., Larson, T.V., Hopke, P.K., Slaughter, C., Sheppard, L.E., Claiborn, C., 2003. Source identification of PM<sub>2.5</sub> in an arid northwest US city by positive matrix factorization. *Atmospheric Research* 66 (4), 291-305
- Kulkarni, P., Venkataraman, C., 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34, 2785-2790
- Lee, J.H., Gigliotti, C.L., Offenber, J.H., Eisenreich, S.J., Turpin, B.J., 2004. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed. *Atmos. Environ.* 38, 5971–5981
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2009). Rotational tools for factor analytic models. *Journal of Chemometrics*, 23(2), 91-100.
- Park, S.-U., Kim, J.-G., Jeong, M.-J., Song, B.-J., 2011. Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60, 576-589
- Reff, A., Eberly, S. I., & Bhave, P. V. (2007). Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(2), 146-154.
- Simoneit, B. R. (2002). Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3), 129-162.
- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA), 2001. Office of Environmental Information, Emergency Planning and Community Right-to-Know Act e Section 313: Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds Category. EPA 260-B-01-03, Washington, DC
- Zhang, Y., Guo, C.-S., Xu, J., Tian, Y.-Z., Shi, G.-L., Feng, Y.-C., 2012. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models. *Water Research* 46, 3065-3073