



Araştırma Makalesi

Eskişehir Atmosferinde Toplanan PM_{2.5} Örneklerinin Organik Karbon (OC) ve Elementel Karbon (EC) Derişimlerinin Belirlenmesi

Akif ARI, Eftade O.GAGA[✉]

Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Eskişehir

Sunuluş tarihi: 10 Şubat 2014, Kabul edilme tarihi: 10 Haziran 2014

ÖZET

Atmosferik partikül madde (PM) farklı kaynaklardan salınan, organik ve inorganik pek çok farklı bileşeni bünyesinde barındıran son derece karmaşık bir yapıdır. Yanma aktiviteleri sonucu atmosfere salınan partiküller yüksek oranda organik içeriğe sahiptirler. Atmosferik partiküller kaynaklarına göre birincil ve ikincil partiküller olarak başlıca iki kategoriye ayrılabilirler. Atmosferik aerosol içerisindeki ikincil organik kısmın katkısının belirlenmesinde organik karbon/elementel karbon (OC/EC) oranlarının incelenmesi sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Birincil yanma kaynaklarının bir belirteci olarak kabul edilen EC derişimlerinin aynı örneklerdeki OC derişimiyle ilişkisi aerosol kaynak belirleme çalışmalarında kullanılan önemli bir veridir. Çalışma kapsamında Eskişehir'de kent merkezinden yaklaşık 8 km uzaklıkta bulunan İki Eylül Kampüsü içerisinde PM_{2.5} örnekleri toplanmış ve bu örneklerde OC-EC derişimleri belirlenmiştir. 2012 yılının Mart, Nisan ve Kasım aylarında toplanan örneklerin ortalama PM_{2.5} derişimleri $28.6 \pm 10.8 \mu\text{g m}^{-3}$ bulunmuştur. Örneklerde ölçülen ortalama OC derişimi $4.4 \pm 1.9 \mu\text{g m}^{-3}$, EC derişimleri ise $1.5 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$ bulunmuştur. OC/EC oranları ise ortalama 3.2 ± 0.9 dur. OC/EC oranlarının birincil partikül kaynaklarının baskın olduğu otoyol tüneli veya emisyon bacaları yakını gibi bölgelerde belirlenen oranlardan ($0.8 - 1.2$) oldukça yüksek oldukları görülmüştür. Bu ortamlardaki ölçümlerde OC/EC oranının düşük olmasının başlıca sebepleri; ölçümlerin PM kaynaklarının (otomobiller ve emisyon bacaları) çok yakınında gerçekleştiriliyor olması sebebiyle toplanan PM'in çok büyük oranda birincil kaynaklı olması ve ikincil OC oluşumu için yeterli tepkime süresine ulaşamaması olarak tanımlanabilmektedir. Toplanan örneklerde yanma kaynaklı partiküllerin baskınlığının belirlenmesi amacıyla çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH), NO₃⁻ ve SO₄²⁻ gibi anyonların analizleri de yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PM_{2.5}, organik karbon (OC), elementel karbon (EC), ikincil organik aerosol, aerosol kaynak belirleme

© Tüm yayın hakları Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Milli Komitesi'ne aittir.

1. Giriş

Ülkemizde ve dünyanın birçok yerinde atmosferik partikül maddenin (PM) önemli sağlık sorunlarına yol açtığını destekleyen sayısız çalışma bulunmaktadır (Ruuskanen vd., 2001; Tolocka vd. 2001; Wilson vd. 2005; Hoek vd. 2010). Kentsel ortamda solunan ince (fine) ve ultra-ince (ultra-fine) partikül maddelerin derişimlerinin artması, özellikle solunum ve kardiyovasküler sistemler kaynaklı hastane başvurularının artmasına sebep olduğu konusunda yapılan bir çok araştırma mevcuttur (Wilson vd., 2005; Yatkın ve Bayram, 2007; Walgraeve vd., 2010; Wichers Stanek vd., 2011). Partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte insan solunum sistemindeki savunma mekanizmalarını aşarak, akciğerlerdeki solunum keseciklerine kadar ulaşma riskinin arttığı bilinen bir gerçektir (Van Dingenen vd. 2004). Bu sebeple son yıllarda yapılan çalışmalarda atmosferde mümkün olabildiğince küçük boyutlu partiküllerin ölçülmesine yönelinmiştir. Özellikle Avrupa'nın büyük şehirlerinde atmosferik PM_{2.5}, PM₁ ve ultralince partikül ölümlerine yönelik çalışmaların sayısı hızla artmaktadır.

(Ruuskanen vd., 2001; Hoek vd., 2010; Caggiano vd., 2010; Chen vd., 2010).

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

Dış ortam PM ölçümleri birçok farklı amaç doğrultusunda yapılmaktadır. Farklı boyutlardaki atmosferik partiküllerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin incelenmesi bu

arastırmaların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Farklı boyutlardaki atmosferik aerosollerin kimyasal içeriklerinin belirlenerek, bir takım yaklaşımlarla partikül maddenin kaynaklarının belirlenmesi, dış ortam kirlilik seviyelerinin azaltılmasına yönelik alınacak önlemlerin belirlenmesinde, farklı bir ifadeyle öncelikli olarak üzerine gidilecek kirletici kaynaklarının tanımlanmasında oldukça önemlidir.

Atmosferik partiküllerin hava kalitesi üzerindeki diğer olumsuz etkilerini görüş mesafesi azalması, tarımsal ve doğal ekosistemlere olan etkiler, yapılar ve heykeller üzerinde sebep oldukları tahribatlar şeklinde özetlemek mümkündür (Caggiano vd., 2010). Atmosferik partiküller aynı zamanda Dünya'nın radyasyon dengesini de yeryüzüne gelen ve yansıyan ışınları absorblamak-saçmak yollarıyla doğrudan etkilerken, bulut yoğunlaşma çekirdeği (cloud condensation nuclei – CCN) ve buz çekirdeği (ice nuclei) şeklinde dolaylı olarak da etkilemektedirler. Bu olaylar sonucu oluşan bulut ve buz taneciklerinin mikrofiziksels yapıları, optik özellikleri ve yağış verimleri değişmektektir (Yu vd., 2006; IPCC, 2007; Caggiano vd., 2010).

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

Özellikle kentsel ortamlarda bulunan atmosferik aerosoller önemli miktarda karbon içermektedir (Castro vd., 1999). Atmosferik partiküllerdeki karbon ise, çeşitli organik bileşiklerden oluşmakla birlikte, temel olarak elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC) olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılmaktadır. Aerosolün kaynağının veya türünün belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi; içeriği organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) derişimlerinin belirlenmesidir. Siyah karbon olarak da bilinen EC, yanma artığı olarak atmosfere atılan grafit yapıda ve siyah renktedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma tepkimelerinden kaynaklanan EC kısmındaki karbon izotopik yapısı, inert karakterinden dolayı çok fazla değişmesi beklenmez. Buna karşın, OC kısmı birincil kaynakların yanında, atmosferdeki fotokimyasal tepkimeler gibi pek çok faktörün de etkisiyle değişik modifikasyonlar geçirebilmektedir (Huang vd. 2006). Partikül OC, temel olarak hidrokarbonlar ve çeşitli oksidasyon ürünü diğer organik bileşikleri içermektedir (Hidlemann vd., 1993; Castro vd., 1999).

Atmosferik partikül maddenin yapısında pekçok yarıuçucu organik bileşik de bulunmaktadır. Bu grup içinde yer alan

çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) maruz kalındıkları takdirde çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilen önemli dayanıklı organik kırleticilerdir. Dış ortam havasındaki en önemli kaynakları ise fosil yakıtların yakılmasıdır (Nielsen vd., 1996). 2004/107/EC numaralı Avrupa Birliği yönetmeliğinde dış ortam havasında karsinojen bir PAH bileşiği olan Benzo[a]pyrene derişimi yıllık ortalama 1 ng m^{-3} ile sınırlanmıştır (EUD 2005).

İnce mod partiküler örneklemeye bölgesinin özelliklerine göre büyük oranda organik içeriğe sahip olsalar da, bazı yanma kaynaklı iyonik bileşenleri de ihtiva edebilmektedirler. Bu iyonik bileşiklerden nitrat gibi iyonların ince partiküller içerisindeki miktarları partiküllerin yanma kaynaklı olabileceğini gösterirken, sülfat partikülleri ise ikincil inorganik partikül oluşumuna yönelik önemli bir belirteçtir (Finlayson Pitts ve Pitts, 2000; Ayvaz Kahramantekin vd., 2008).

Bu çalışmanın amacı, Eskişehir'de kent merkezinden yaklaşık 5 km uzaklıktaki bir örneklemeye noktasında toplanan $PM_{2.5}$ örneklerindeki organik karbon ve elementel karbon derişimlerini belirlemek ve ikincil organik aerosol derişimlerini hesaplamaktır.

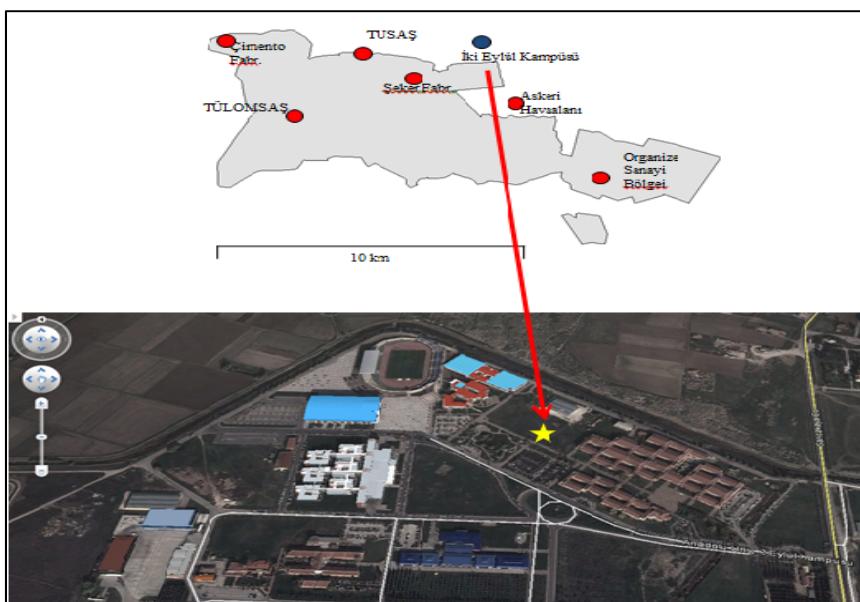
2. Yöntem

2.1. Örneklemeye noktası ve partikül örneklerinin toplanması

$PM_{2.5}$ örnekleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsü arazisi içinde fakülte yerleşimlerinden, ısıtma binalarından ve otoparklardan olabildiğince az etkilenecek boş bir arazi üzerine kurulan istasyonda toplanmıştır (Şekil 1). Örneklerin toplanmasında $PM_{2.5}$ seçici başlıklı yüksek hacimli bir örnekleyici kullanılmıştır (Thermo VFC 2.5). 24 saatlik $PM_{2.5}$ örnekleri $20,32 \text{ cm} \times 25,4 \text{ cm}$ ölçülerindeki kuvars filtreler üzerine toplanmıştır. Filtreler örneklemeden önce 900°C de 6 saat muamele edilerek girişim yapabilecek karbon içeren bileşiklerden arındırılmış, ilk tartımları alınarak kaplı şekilde desikatörde muhafaza edilmiştir. Örneklemeye sırasında yüksek hacimli örnekleyici $1.13 \text{ m}^3\text{dak}^{-1}$ ortalama hava debisiyle çalıştırılmıştır. 15 Mart 2012 – 5 Nisan 2012 tarihleri arasında on iki adet ve 15 – 26 Kasım 2012 tarihleri arasında yine on iki adet günlük örnekler toplanmıştır.

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

Toplanan partikül örnekleri $0,01 \text{ mg}$ hassasiyetli yarı-mikro terazi ile tartılmıştır. Filtreler kullanılmadan önce sabit sıcaklık ve nem koşullarında 24 saat bekletilip tartılmış, örneklemeden sonra da kullanılan filtreler de yine aynı şartlarda sabit tartıma getirilerek tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme noktası

OC-EC analizleri için filtrelerden 4.7 cm çaplı bir delgeç kullanılarak kesilen parçalar petri kaplarına konularak ABD'de bulunan Desert Research Institute' a gönderilmiştir. Örnekler, termo-optik yöntemle (DRI model 2001) ve IMPROVE protokolü kullanılarak (Chow vd., 2001) analiz edilmiştir. Kuvars fiber filtreler sekiz karbon fraksiyonunun belirlenmesi amacıyla 120 °C'de (OC1), 250 °C'de (OC2), 450 °C'de (OC3) ve 550 °C'de (OC4) saf He gazi ortamında, ve devamında 550 °C'de (EC1), 700 °C'de (EC2), and 800 °C'de (EC3) O₂-He (%2-%98) karışımı ortamında analiz edilmiştir. Piroliz sonucu oluşan OC (POC) IMPROVE protokolünde belirtilen anlık lazer sinyali yansımaya oranı ile sürekli olarak izlenerek belirlenmiştir. OC ve EC derişimlerinin toplamı ise toplam karbon (total carbon-TC) olarak tanımlanmıştır.

2.3. PAH ve iyon analizleri

PAH analizleri için filtrelerden 47 mm çaplı bir delgeçle kesilen örnekler ¼ diklorometan-petrol eteri karışımında 1 saat ultrasonik olarak ekstrakte edilmiş ve çeşitli saflaştırma – temizleme yöntemleri kullanılarak gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazında (Agilent 6890 GC, 5973 inert MS) analiz edilmiştir (Gaga ve Ari, 2011).

Iyon analizleri ise yine 47 mm çaplı bir filtre örneğinin saf su içerisinde 1 saat ultrasonik ekstraksiyonun ardından Dionex 2500 iyon kromatografi cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Ayvaz Kahramantekin vd., 2008; Özden ve Dögeroğlu, 2006).

3. Tartışma

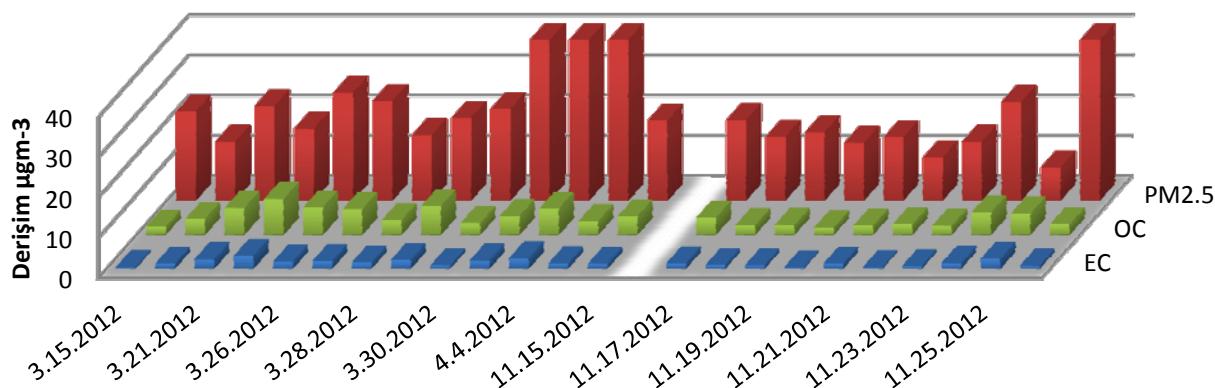
3.1. PM_{2.5} derişimleri

Çalışma kapsamında ölçülen PM_{2.5} derişimleri Şekil 2'de görülmektedir. Örnekleme günlerine ait ortalama PM_{2.5} derişimi $28.6 \pm 10.8 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. En düşük

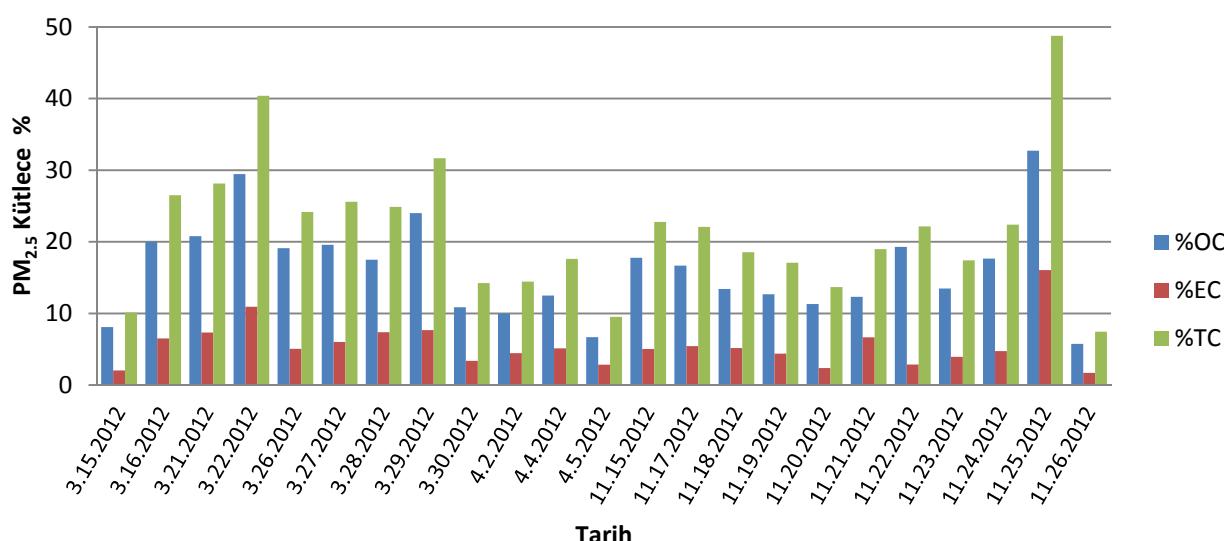
ve en yüksek PM_{2.5} derişimleri sırasıyla 14 ve $52.8 \mu\text{g m}^{-3}$ seviyelerinde ölçülümuştur. Ölçülen derişimlerin daha önceki yıllarda Eskişehir kent merkezinin farklı bölgelerinde yapılan ölçüm sonuçlarına göre (kent merkezi ortalama $42 - 50 \mu\text{g m}^{-3}$ PM_{2.5}) daha düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Ölçülen derişimlerin kent merkezinden daha düşük olmasının en önemli sebebi, ölçüm yapılan noktanın olası emisyon kaynaklarına daha uzak olmasıdır.

3.2. PM_{2.5} modu EC, OC ve TC derişimleri

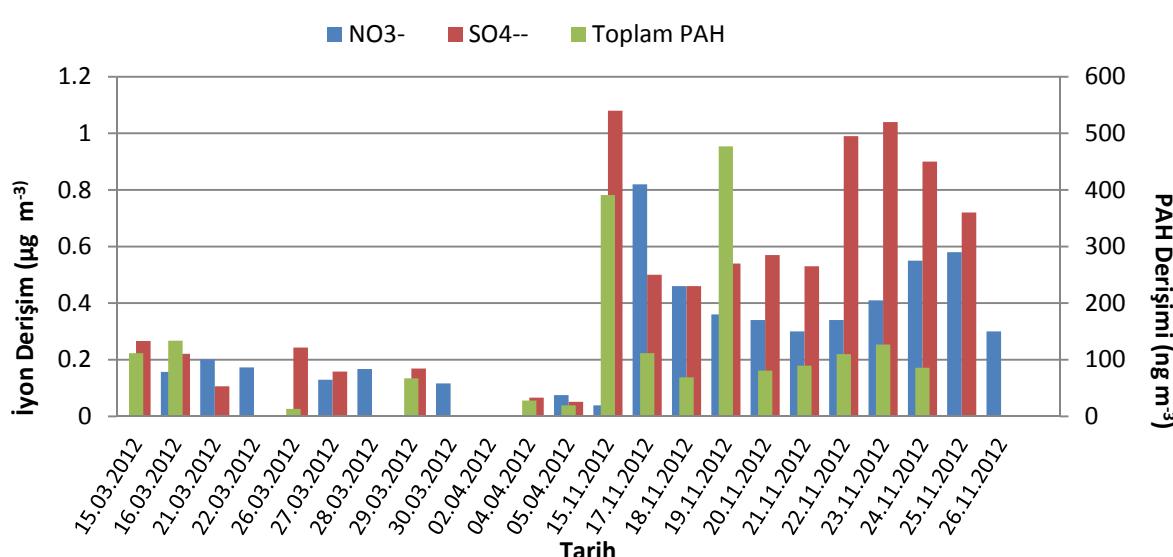
PM_{2.5} derişimleri ile OC, EC ve TC (OC+EC) derişimleri arasındaki ilişki Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir. OC ve EC derişimlerinin toplamı olan TC, PM_{2.5} derişimlerinin %10'u ile 40'ı arasında değişen yüzdelerde bulunmuş ve ortalama değer olarak PM kütlesinin %22'si seviyelerinde olduğu görülmüştür. Seçilmiş iyon ve toplam PAH derişimlerinin ise ince partiküllerin kütlesinin oldukça küçük bir kısmını açıkladığı görülmüştür. PAH derişimlerinin bekendiği gibi hava sıcaklığının düşük olduğu günlerde (Kasım ayının sonu) en yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Evsel isıtma amaçlı odun, kömür ve doğalgaz tüketiminin atmosferik PAH derişimlerinin özellikle kiş aylarında en önemli sebebi olduğu bilinmektedir (Gaga ve Ari, 2011). İyon derişimleri de toplam PAH derişimleriyle aynı eğilimi izlemekte ve aynı ölüm günlerinde yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Nitrat derişimleri $0,04-0,82 \mu\text{gm}^{-3}$ aralığında (ortalama $0,307 \mu\text{g m}^{-3}$) ve sülfat iyon derişimleri $0,051-1,08 \mu\text{g m}^{-3}$ aralığında (ortalama $0,478 \mu\text{gm}^{-3}$) bulunmuştur. Bu eğilim, ölçülen anyon bileşiklerinin de yanma kaynaklarıyla ilişkili olduğu sonucunu ortaya çıkartmaktadır. Atmosferik NO₃⁻ ve SO₄²⁻ bileşiklerinin derişimleri, doğrudan yanma kaynaklı öncülleri olan SO_x ve NO_x atmosferik derişimleriyle ilişkilidir. Toplam PAH derişimleri ile NO₃⁻ ve SO₄²⁻ derişimleri Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 2. $\text{PM}_{2.5}$, OC ve EC derişimleri



Şekil 3. $\text{PM}_{2.5}$ modu OC, EC ve TC kütlece yüzdeleri



Şekil 4. NO_3^- , SO_4^{2-} ve Toplam PAH Derişimleri

OC, EC ve TC derişimlerinin $PM_{2.5}$ kütlesi içindeki kütlece yüzdeleri ise Şekil 3'te gösterilmiştir. Toplanan örneklerdeki $PM_{2.5}$ modu OC derişimleri $1,9 - 9 \mu\text{g m}^{-3}$ aralığında ve ortalama $4,4 \mu\text{g m}^{-3}$ seviyesinde olduğu görülmüştür. EC derişimleri ise $0,5 - 3,3$ aralığında ve ortalama $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ölçülmüştür. Partikül fazında ölçülen karbon derişimleri ölçümülerin gerçekleştirildiği bölgenin coğrafi özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu bileşenlerin atmosferik derişimleri bölgelerdeki trafik yoğunluğu, trafikte seyreden araçların kullandığı yakıt türleri, bölgede evsel işinma amacıyla kullanılan yakıt türü, endüstri seviyesi ve endüstriyel güç üretimi için kullanılan yakıt, bölgenin coğrafi durumu ve meteorolojik koşullar gibi sayısız parametre tarafından belirlenmekte, ayrıca uzun mesafe taşınım olayları ve bölgenin geri plan kirlilik seviyeleri de ölçülen değerleri etkilemektedir. Çizelge 1'de farklı bölgelerde ölçülen OC-EC derişimleri ve bu çalışmada elde edilen değerler karşılaştırılmış olarak verilmektedir. Elde edilen ortalama $28.6 \mu\text{g m}^{-3}$ $PM_{2.5}$ derişimi, literatürde farklı özelliklerdeki farklı şehir ve bölgelerde ölçülen derişimlerle benzerlik göstermektedir. Buna bağlı olarak OC ve EC derişimleri de literatürde belirtilen en düşük ve en yüksek aralıklar dahilinde ve nispeten düşük seviyelerdedir. Bu karşılaştırmayı yaparken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir kriter ise, çalışmanın gerçekleştirildiği Eskişehir'in nüfus, araç sayısı ve endüstri tesisi ve üretim kapasitesi ile, Kaliforniya, Pekin ve São Paulo gibi son derece kalabalık metropollerde ölçülmüş olan değerlerin karşılaştırılıyor olduğudur. Atmosferik kirliliğin özellikle kentsel atmosferde doğrudan nüfus, trafik ve endüstrinin yoğunluğuyla orantılı olacağının bilinmesi durumunda, çalışma bölgesinde ölçülen atmosferik derişimlerin oldukça makul değerler olduğu kabul edilebilir. Çizelge 1'te belirtilen bazı çalışmalarında OC ve EC derişimleri toplamı $PM_{2.5}$ derişimlerinin yüzde olarak yaridan fazlasını oluşturuğu görülmektedir. Bu çalışmada ise örnekleme yapılan noktanın karakteristik özellikleri sebebiyle toplam $PM_{2.5}$ derişimlerinin yaklaşık %20'lik bir kısmının OC ve EC'den olduğu görülmüştür. OC ve EC derişimlerinin $PM_{2.5}$ modu toplam PAH derişimleri ve anyonik bileşenler gibi örnekleme dönemiyle doğrudan bir ilişkisi gözlemlenmemiştir. EC derişimleri farklı zamanlarda toplanan örneklerin tamamında hemen hemen aynı seviyelerdeyken, OC derişimlerinin Mart ve Nisan aylarında toplanan örneklerde Kasım ayı örneklerine göre daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür (Kasım ayı ortalama OC $1.9 \mu\text{g m}^{-3}$ ve Mart - Nisan ortalama OC $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$). Bu gözlem, OC bileşeninin atmosferdeki tek kaynağının birincil emisyon kaynakları olmadığı, bazı bölgelerde önemli miktarlarda da ikincil oluşabildiği yorumuya açıklanabilir.

3.3. OC/EC oranları ve SOA derişimlerinin hesaplanması

Atmosferik partikül madde bünyesindeki karbon içeren kısım, en temel şekilde OC ve EC'den oluşmaktadır. OC; atmosfere birincil yanma kaynaklarından doğrudan

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

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

ve

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

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

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

ve

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

Atmosferik ikincil organik aerosol derişimleri ise;

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

formülüyle hesaplanabilmektedir (Saylor vd., 2006).

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

İkincil organik aerosol derişimlerini belirlemek üzere OC/EC oranlarını kullanmanın temeli; EC'nin sadece

Çizelge 1. Ölçüm sonuçlarının farklı çalışmalarla karşılaştırılması

| Kaynak | Çalışma Bölgesi | $PM_{2.5} \mu\text{gm}^{-3}$ | $OC \mu\text{gm}^{-3}$ | $EC \mu\text{gm}^{-3}$ |
|--------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| Na vd., 2004 | Kalifornia, ABD | 41,8 | 10,8 | 2,1 |
| He vd., 2001 | Pekin, Çin | 115 | 21,5 | 8,7 |
| Castanho ve Artaxo, 2001 | Sao Paulo, Brezilya | 30,2 | 15,8 | 7,6 |
| Lin ve Tai, 2001 | Kaohsiung, Tayvan | 68 | 10,4 | 4 |
| Brook ve Dann, 1999 | Abbotsford, Kanada | 6,3 | 2,1 | 0,9 |
| Tolocka vd., 2001 | Philedephia, ABD | 17,4 | 4,3 | 1,5 |
| Bu Çalışma | Eskişehir | 28,6 | 4,4 | 1,5 |

yanma kaynaklarından salınması, bu sebeple birincil aerosol içerisinde yer olması ve dolayısıyla birincil OC ile doğrusal bir ilişkisi olması gerektiği prensibidir. Bu sebeple hesaplanan birincil OC ile ölçülen toplam OC arasındaki fark büyük oranda ikincil OC, yani SOA olarak kabul edilmektedir. Ölçülen toplam aerosolün büyük bir yüzdesinin birincil olduğu durumlarda OC ve EC derişimleri arasında son derece yüksek bir korelasyon olması beklenmektedir. Şekil 5'te OC derişimlerine karşı EC derişimleri kullanılarak çizilen grafikte oldukça yüksek bir korelasyon görülmektedir ($r^2=0.81$; $p<0.05$). Bu sebeple bölgede ölçülen aerosolün büyük oranda birincil kaynaklardan salınmakta olduğu sonucuna ulaşılabilir (Barthelmie ve Pryor, 1997; Cabada vd. 2004; Huang vd. 2007; Keywood vd. 2011).

Birincil OC/EC oranının belirlenmesi konusunda literatürde verilmiş bazı değerler mevcuttur. Bu değerlerin bulunmasında çoğunlukla OC ve EC'nin tamamen birincil kaynaklı olduğu ortamlarda gerçekleştirilmiş ölçüm sonuçları kullanılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi otoyol tünelleri bu amaç için sıklıkla kullanılan ölçüm atmosferleridir. Literatürde trafik emisyonlarının baskın olduğu ortamlarda (tunnel gibi) belirlenen OC/EC oranlarının 0.75 – 0.85 arasında değiştiği görülmektedir (Keywood vd. 2011). Daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada (Gaga vd. 2013) bölgeye en yakın trafik tunneli olan Bilecik-İstanbul karayolundaki 2475 metre uzunluğundaki Osmangazi tunnelinde karbon ölçümleri gerçekleştirılmıştır. Bu ölçümleerde, tunnel içerisinde toplanan aerosoldeki OC/EC oranının da 0.80 civarında olduğu bulunmuştur. Tunnel içinde ölçülen EC ve OC derişimlerinin dağılım grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Grafiğin eksen kesim noktası ise 0.80'dir. Şekil 6'daki denklem kullanılarak $(OC/EC)_{\text{birincil}}$ değeri 0.76 ve $OC_{\text{yanma harici}}$ derişimi $0.80 \mu\text{gm}^{-3}$ kabul edilmiştir.

Çizelge 2'de ölçülen $PM_{2.5}$, EC, birincil ve ikincil OC ve nihayetinde SOA derişimleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre İki Eylül Kampüsünde ölçülen $PM_{2.5}$

derişimlerinin yaklaşık olarak %18'i ikincil organik aerosol olarak tanımlanabilmektedir.

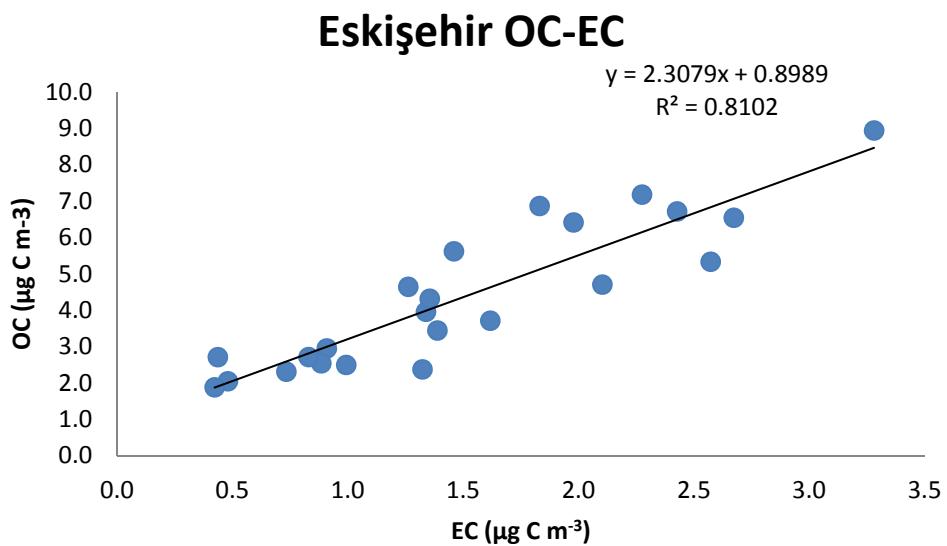
4. Sonuçlar

Geçerleştirilen ve halen devam etmekte olan bu çalışma ülkemizde atmosferik ikincil organik aerosol derişimlerinin belirlenmesi konusunda yapılmakta olan az sayıda çalışmadan bir tanesidir. Bu çalışmada özellikle organik öncül bileşenlerin atmosferik ikincil organik aerosol oluşturma potansiyellerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla toplanmakta olan $PM_{2.5}$ örneklerinin detaylı kimyasal analizleri devam etmektedir. Analiz sonuçlarının elde edilmesinin ardından ise PMF modeli ile detaylı bir kaynak belirleme çalışması yapılarak $PM_{2.5}$ modundaki ikincil organik aerosol katkısının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

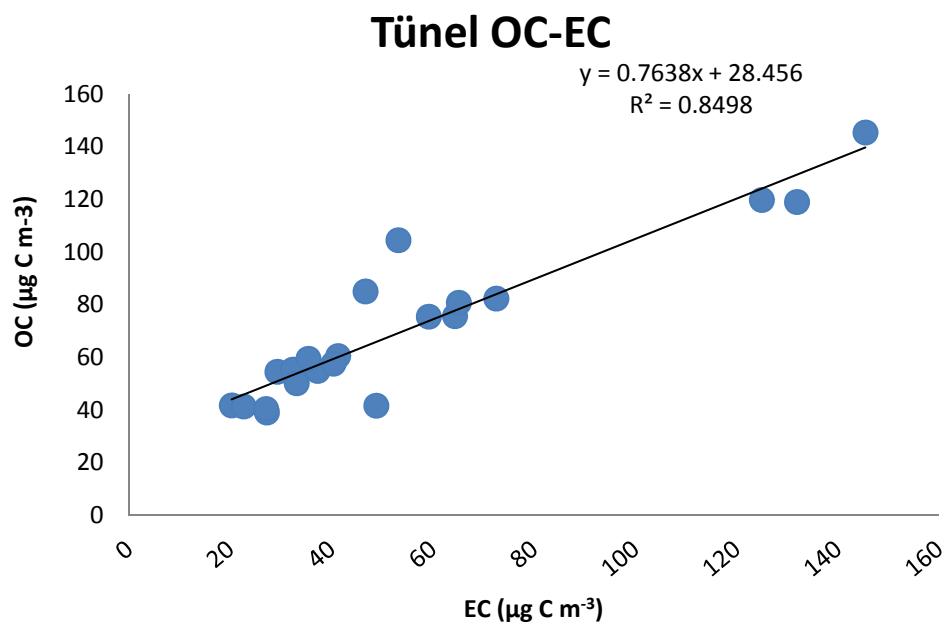
Atmosferik ikincil organik aerosol derişimlerinin belirlenmesi, PM azaltma çalışmaları konusunda alınacak önlemlerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Kentsel geri plan PM derişimleri ve ikincil organik aerosol oluşum düzeyi, bazı bölgelerde alınan kirlilik azaltma önlemlerinin başarısız olmasına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

Teşekkür

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi BAP 1107F127 No'lu proje kapsamında desteklenmektedir. Yazarlar desteğinden ötürü Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür eder.



Şekil 5. İki eylül kampüsü OC-EC



Şekil 6. Osmangazi tüneli OC-EC

Çizelge 2. PM_{2.5}, EC, OC_{birincil}, OC_{ikincil} ve SOA Derişimleri (μgm^{-3})

| Tarih | PM _{2.5} | EC | OC _{birincil} | OC _{ikincil} | SOA | %SOA |
|------------|-------------------|---------|------------------------|-----------------------|---------|----------|
| 15.03.2012 | 24.7 | 0.5 | 1.3 | 0.7 | 2.6 | 10.5 |
| 16.03.2012 | 20.0 | 1.3 | 2.1 | 1.9 | 4.4 | 22.1 |
| 21.03.2012 | 32.7 | 2.4 | 3.1 | 3.7 | 7.3 | 22.3 |
| 22.03.2012 | 30.2 | 3.3 | 3.8 | 5.1 | 9.6 | 31.9 |
| 26.03.2012 | 35.6 | 1.8 | 2.5 | 4.3 | 8.4 | 23.6 |
| 27.03.2012 | 33.2 | 2 | 2.7 | 3.8 | 7.5 | 22.4 |
| 28.03.2012 | 21.7 | 1.6 | 2.4 | 1.4 | 3.6 | 16.8 |
| 29.03.2012 | 30.0 | 2.3 | 2.9 | 4.3 | 8.3 | 27.5 |
| 30.03.2012 | 26.7 | 0.9 | 1.7 | 1.2 | 3.4 | 12.8 |
| 02.04.2012 | 47.1 | 2.1 | 2.8 | 1.9 | 4.5 | 9.6 |
| 04.04.2012 | 52.8 | 2.7 | 3.3 | 3.3 | 6.7 | 12.6 |
| 05.04.2012 | 49.4 | 1.4 | 2. | 1.3 | 3.5 | 7.2 |
| 15.11.2012 | 25.9 | 1.3 | 2 | 2.6 | 5.6 | 21.8 |
| 16.11.2012 | 28.2 | 1.6 | 1.9 | 2.4 | 5.2 | 18.4 |
| 17.11.2012 | 25.8 | 1.4 | 2.1 | 2.2 | 5 | 19.3 |
| 18.11.2012 | 19.4 | 1 | 1.9 | 0.7 | 2.6 | 13.3 |
| 19.11.2012 | 20.5 | 0.9 | 1.7 | 0.9 | 2.8 | 13.7 |
| 20.11.2012 | 16.8 | 0.4 | 1.3 | 0.6 | 2.4 | 14.3 |
| 21.11.2012 | 19.5 | 1.3 | 2.1 | 0.3 | 1.9 | 9.8 |
| 22.11.2012 | 14.0 | 0.4 | 1.3 | 1.4 | 3.7 | 26.5 |
| 23.11.2012 | 17.8 | 0.7 | 1.6 | 0.8 | 2.7 | 14.9 |
| 24.11.2012 | 31.7 | 1.5 | 2.2 | 3.4 | 6.9 | 21.8 |
| 25.11.2012 | 16.2 | 2.6 | 3.2 | 2.1 | 4.9 | 30.1 |
| 26.11.2012 | 47.0 | 0.8 | 1.6 | 1.1 | 3.2 | 6.7 |
| Ortalama | 28.6±10.8 | 1.5±0.8 | 2.2±0.7 | 2.1±1.4 | 4.9±2.2 | 17.9±7.2 |

Kaynaklar

- Ayvaz Kahramantekin, T., Özden, Ö., Dögeroğlu, T., Kara, S., Tuncel, G., Gaga, E.O. 2008. Eskişehir Atmosferindeki Partikül Maddenin İyonik Bileşenler Açısından Karakterizasyonu. *Çevre Bilim ve Teknoloji* 3 (1).
- Barthelmie, R.J., Pryor, S.C., 1997. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data. *The Science of the Total Environment* 205, 167-178.
- Brook, J.R., Dann, T.F., 1999. Contribution of nitrate and carbonaceous species to PM2.5 observed in Canadian cities. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 193-199.
- Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B. 2004. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM2.5 using the EC tracer method. *Aerosol Science and Technology* 38 (S1), 140 – 155.
- Caggiano, R., Macchiato, M., Trippetta, S., 2010. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM1) in an area of the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment* 408, 884-895.
- Castanho, A.D.A., Artaxo, P., 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment* 35, 4889-4902.

- 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.
- Chen, S.C., Tsai, C.J., Huang, C.Y., Chen, H.D., Chen, S.J., Lin, C.C., Tsai, J.H., Chou, C.C.K., Lung, S.C.C., Huang, W.R., Roam, G.D., Wu, W.Y., Smolik, J., Dzumbova, L., 2010. Chemical mass closure and chemical characteristics of ambient ultrafine particles and other PM fractions. *Aerosol Science and Technology* 44, 713-723.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology* 34, 23 – 34.
- EUD (European Union Directive) 2005. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal L vol.23, no. 26/01, 0003-0016.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, Jr., J.N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, London, 2000.
- Gaga, E.O., Ari, A., 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban-traffic site in Eskişehir, Turkey, *Atmospheric Research* 99, 207-216.

- Gaga, E.O., Dögeroğlu D., Özel E., Özden Ö., Arı, A., 2013. Kırsal, Kentsel ve Tünel Ortamlarında Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH) ve Uçucu Organik Bileşikler (UOB): Derişimleri, Kaynakları, Emisyon Faktörleri ve PAH'ların Gaz Partikül Dağılımları, 1103F065 Nolu Anadolu Üniversitesi BAP Final Raporu.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., 2001. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 35, 4959-4970.
- Hidlemann, L.M., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R., 1993. Mathematical modelling of urban organic aerosol: properties measured by high resolution gas chromatography. *Environmental Science and Technology* 27, 2045-2055.
- Hoek, G., Boogaard, H., Knol, A., Hartog, J.D., Slottie, P., Ayres, J.G., Borm, P., Brunekreef, B., Donaldson, K., Forastiere, F., Holgate, S., Kreyling, W.G., Nemery, B., Pekkanen, J., Stone, V., Wichmann, H.E., Van Der Sluijs, J., 2010. Concentration response functions for ultrafine particles and all-cause mortality and hospital admissions: Results of a European expert panel elicitation. *Environmental Science and Technology* 44, 476-482.
- 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.
- IPCC, Climate Change 2007: The Physical Change Basis. United Kingdom and New York, NY, USAIn; Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K.B, Tignor M, Miller H.I, editors. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge: Cambridge University Press, 2007, Page:996.
- Keywood, M., Guyes, H., Selleck, P., Gillett, R., 2011. Quantification of secondary organic aerosol in an Australian urban location. *Environmental Chemistry* 8, 115-126.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593-3624.
- Lin, J.J., Tai, H.S., 2001. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment* 35, 2627-2636.
- Moore, K.F., Ning, Z., Ntziachristos, L., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Daily variation in the properties of urban ultrafine aerosol – Part I: Physical characterization and volatility. *Atmospheric Environment* 41, 8633-8646.
- Na, K., Sawant, A.A., Song, C., Cocker III, D.R., 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside Country, California. *Atmospheric Environment* 38, 1345 – 1355.
- Nielsen, T., Jorgensen, H.E., Larsen, J.C., Poulsen, M., 1996. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Science of the Total Environment* Vol. 189-190, no. 0, 41-49.
- Özden, Ö., Dögeroğlu, T., 2006. A Field Evaluation of a Passive Sampler for the Simultaneous Determination of NO₂ and SO₂ in an Urban and Rural Area, *WSEAS Transactions on Environment and Development* Issue 8, Vol. 2, pp. 1008-1015.
- Ruuskanen, J., Tuch, Th., Brink, H.T., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., Kos, G.P.A., Brunekreef, B., Wichmann, H.E., Buzorius, G., Vallius, M., Kreyling, W.G., Pekkanen, J., 2001. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment* 35, 3729-3738.
- 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.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment* 33, 4849 – 4863, 1999.
- Tolocka, M.P., Solomon, P.A., Mitchell, W., Norris, G.A., Gemmill, D.B., Wiener, R.W., Vanderpoll, R.W., Homolya, J.B., Rice, J., 2001. East versus West in the US: chemical characteristics of PM_{2.5} during the winter of 1999. *Aerosol Science and Technology* 34, 88-96.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Torseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P., 2004. A European aerosol phenomenology -1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561 – 2577.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., Van Langenhove, H., 2010. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment* 44 (15), 1831-1846.
- Wichers Stanek, L., Sacks, J.D., Dutton, S.J., Dubois, J.J.B., 2011. Attributing health effects to apportioned components and sources of particulate matter: An evaluation of collective results. *Atmospheric Environment* 45 (32), 5655-5663.
- Wilson, J.G., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A.P., 2005. A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39 (34), 6444-6462.
- Yatkin, S., Bayram, A., 2007. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research* 85 (1), 126-139.
- Yu, H., Kaufman, Y.J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L.A., Anderson, T.L., 2006. A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 613-666.
- Yu, S., Dennis, R.L., Bhate, 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.



Research Article

Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon Concentrations of Atmospheric PM_{2.5} Samples Collected in Eskişehir Atmosphere

Akif ARI, Eftade O.GAGA✉

Anadolu University, İki Eylül Campus, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering Eskişehir

Received: February 10, 2014; Accepted: June 10, 2014

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (PM) is a complex mixture of organic and inorganic constituents emitted from various sources. Particles emitted from combustion sources usually contain more organic content. Atmospheric particles can be divided into two main categories according to their formation mechanisms as primary and secondary particles. Organic carbon/elemental carbon (OC/EC) ratios have been widely used to determine contribution of secondary particles to total PM. Relation of the EC concentrations, known to be a surrogate of primary combustion sources, to the OC concentrations are a good data for source categorization of atmospheric particles. In this study, PM_{2.5} samples were collected and analyzed for OC-EC concentrations from the atmosphere of İki Eylül Campus, which is about 8km to Eskişehir city center. Average PM_{2.5} concentrations were found $28.6 \pm 10.8 \mu\text{g m}^{-3}$ collected in the March, April and November 2012. Average OC and EC concentrations measured in samples were found 4.4 ± 1.9 , and $1.5 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Average OC/EC ratio was found 3.2 ± 0.9 , which is relatively higher than the sampling points which are dominated by primary particle sources such as highway tunnels and close places to emission stacks (0.8 – 1.2). In these kind of environments, primary PM emissions are dominant because of the closeness to the exhausts and stacks, and there is not enough reaction time for secondary particle formations. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), NO₃⁻ ve SO₄²⁻ ion analyses were done to define the dominancy of the primary combustion particles in samples.

Keywords: PM_{2.5}, organic carbon (OC), elemental carbon (EC), secondary organic aerosol, aerosol source attribution

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.