

**KÜTAHYA İLİ GENELİNDE PARTİKÜL MADDE KİRLETİCİ
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Emre CAN

Eskişehir, 2016

**KÜTAHYA İLİ GENELİNDE PARTİKÜL MADDE KİRLETİCİ
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**

EMRE CAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eftade Emine Gaga

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Temmuz, 2016

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emre Can'ın "Kütahya İli Genelinde Partikül Madde Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi" başlıklı tezi 28/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Doç. Dr. EFTADE EMİNE GAGA
Üye	: Prof. Dr. GÜLEN GÜLLÜ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. OZAN DEVRİM YAY

Enstitü Müdürü

ÖZET

KÜTAHYA İLİ GENELİNDE PARTİKÜL MADDE KİRLLETİCİ KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Emre CAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz, 2016

Danışman: Doç. Dr. Emine Eftade GAGA

Kütahya ilinde kentsel ve kırsal istasyonlarda Mart 2014 ve Nisan 2015 zaman aralığında, iki ayrı boyutta ($PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$) günlük olarak partikül madde örnekleri toplanmıştır. Ortalama PM_{10} konsantrasyonu kentsel ve kırsal istasyonda sırasıyla $48 \mu g m^{-3}$ ve $35 \mu g m^{-3}$ olarak bulunmuştur. Kentsel istasyondaki sonuç Türkiye’de hedeflenen yıllık PM_{10} limit değerinin ($40 \mu g m^{-3}$) üzerindedir. Ortalama $PM_{2,5}$ konsantrasyonu ise kentsel ve kırsal istasyonda sırasıyla $20 \mu g m^{-3}$ ve $16 \mu g m^{-3}$ ’tür. Bu değerler de Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen yıllık $PM_{2,5}$ limit değerinin ($10 \mu g m^{-3}$) üzerindedir. Örneklerin element içeriği Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS/MS) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Element konsantrasyonlarındaki kısa ve uzun dönemli değişimler lokal meteorolojik faktörler ve emisyonlardaki değişimler ile ilişkilendirilmiştir. $PM_{2,5}$ kaynakları Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) modeli kullanılarak belirlenmiştir. Her iki istasyon için de 8 faktörlü çözüme ulaşılmıştır. Kentsel istasyon için belirlenen faktörler ve $PM_{2,5}$ kütlesine katkıları şöyledir; evsel ısınma (%70), termik santral (%19), endüstri (%5), petrol yanması (%2), toprak (%2), trafik (%1), yol tozu (%0,5) ve Zn (%0,5). Kırsal istasyonda ise kaynaklar şöyledir; evsel ısınma (%57), termik santral 1 (%17), toprak 2 (%9), endüstri (%9), toprak 1 (%6), Zn (%2), trafik (%0,7) ve termik santral 2 (%0,2).

Anahtar Sözcükler: Partikül madde, Kütahya, Kimyasal içerik, Pozitif Matris Faktörizasyon

ABSTRACT

SOURCE APPORTIONMENT OF PARTICULATE MATTER POLLUTANTS IN KÜTAHYA PROVINCE

Emre CAN

Department of Environmental Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eftade Emine GAGA

Daily PM_{2,5} and PM_{2,5-10} samples were collected at urban and rural stations in Kütahya between March 2014 and April 2015. At urban and rural stations, average concentrations of PM₁₀ were found as 48 µg m⁻³ and 35 µg m⁻³, respectively. Result at urban station was higher than target value for annual average PM₁₀ in Turkey (40 µg m⁻³). Average PM_{2,5} concentration at urban and rural stations were 20 µg m⁻³ and 16 µg m⁻³, respectively. These results also exceed annual limit value (10 µg m⁻³) for PM_{2,5} established by World Health Organization (WHO). Samples were analyzed for elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS). Short and long term variations of concentrations of elements were attributed to local meteorological parameters and variations in emission strength. Source apportionment of PM_{2,5} was carried out using Positive Matrix Factorization (PMF). PMF model identified 8 principle sources for both stations. For urban station, factors and contributions are as follows: space heating (70%), thermal power plant (19%), industry (5%), oil combustion (2%), crustal (2%), traffic (1%), road dust (0.5%) and Zn (0.5%). For rural station, sources are as follows: space heating (57%), thermal power plant 1 (17%), crustal 2 (9%), industry (9%), crustal 1 (6%), Zn (2%), traffic (0.7%) ve thermal power plant 2 (0.2%).

Keywords: Particulate matter, Kütahya, Chemical composition, Positive Matrix Factorization

TEŞEKKÜR

İlk olarak, bu çalışmaya başlamam için beni teşvik eden, çalışma boyunca bilgi, fikir, deneyim ve desteğini sunan danışmanım Sn. Doç. Dr. Eftade Emine GAGA'ya,

Tez savunma jürimde yer alarak, düşünce ve önerileri ile çalışmaya katkıda bulunan Sn. Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Ozan Devrim YAY'a,

Tezin kurgulanmasında ve PMF analizlerinde yardımcı olan Sn. Prof. Dr. Gürdal TUNCEL'e,

Kentsel istasyonda PM örneklerini toplayan, bize her türlü desteği sunan Kütahya Meteoroloji Müdürlüğü çalışanları Zihni KALE, Hasan Basri KEÇECİ ve Ramazan Bey'e, kırsal istasyonda PM örneklerini toplayan Veli DALKILIÇ'a,

Nucleopore filtrelerin ODTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında tartımlarını gerçekleştiren Tuğçe BEK'e,

ICP-MS/MS sisteminde element analizlerini gerçekleştiren, PM örnekleme ve laboratuvar çalışmalarında bir sıkıntı olduğunda yardım aldığım ilk kişi olan Araş. Gör. Akif ARI'ya,

PM örneklerinin çözündürülmesi işlemlerinde yardımcı olan arkadaşlarım Pelin ERTÜRK ve Abdallah DAWOOD'a,

PMF modelini ve WRPLOT programını öğrenmemde yardımcı olan arkadaşım Halil İbrahim HACIOĞLU'na,

3 yıldır beraber çalışmaktan keyif aldığım ve çok şey öğrendiğim Anadolu Üniversitesi Hava Kalitesi Araştırma Grubundaki hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi (BAP, 1306F272 nolu proje) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK 112Y305 nolu proje) tarafından desteklenmiştir. Çalışmamı destekledikleri ve sağladıkları burs desteğinden dolayı TÜBİTAK ve Anadolu Üniversitesine,

Son olarak, her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Bundan sonraki çalışmalara katkı sağlaması dileğiyle...

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Emre Can

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. PARTİKÜL MADDE	2
2.1. Partikül Maddenin Tanımı ve Genel Özellikleri.....	2
2.2. Partikül Madde Kaynakları	4
2.2.1. Doğal kaynaklar.....	4
2.2.2. Antropojenik kaynaklar	5
2.2.2.1. Termik santraller	5
2.3. Partiküllerin Atmosferden Uzaklaşma Süreçleri	9
2.4. Partikül Maddenin Çevresel Etkileri	10
2.5. Partikül Maddenin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	12
2.6. Ulusal ve Uluslararası Partikül Madde Hava Kalitesi Standartları	13
2.7. Türkiye'deki Partikül Madde Çalışmaları	14
2.8. Kütahya'da Gerçekleştirilen Çalışmalar	15

3. MATERYAL METOT	17
3.1. Örnekleme	17
3.1.1. Örnekleme yeri	17
3.1.2. PM Örneklemesi	17
3.1.3. Örnekleme Programı.....	20
3.2. Partikül Maddenin Kimyasal Kompozisyonun Belirlenmesi	20
3.2.1. Örneklerin ICP-MS/MS analizi için hazırlanması	21
3.3. Kalite Kontrolü ve Güvenilirlik Çalışmaları	22
3.3.1. Analitik çalışmalar	22
3.3.1.1. Kör örnekleri.....	22
3.3.1.2. Dedeksiyon limiti	24
3.3.1.3. Doğruluk.....	25
3.3.2. Veri kalite kontrolü	26
3.4. Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) Modeli	27
3.4.1. Modelin tanımı.....	27
3.4.2. Model girdi dosyaları	28
3.4.3. Modelin çalıştırılması	29
4. BULGULAR	32
4.1. Partikül Madde Kütleli Konsantrasyonları	32
4.2. Veri Setinin Genel Özellikleri	35
4.2.1. Elementlerin tanımlayıcı istatistikleri	35
4.2.2. Elementlerin frekans dağılımları	43
4.2.3. Elementlerin ince ve kaba fraksiyonlardaki dağılımları	46
4.2.4. Kentsel ve kırsal istasyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	47
4.3. Kütahya'daki Element Derişimlerinin Literatür ile Karşılaştırılması	49
4.3.1. Türkiye'de gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma	49
4.3.2. Dünya'da gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma	52

4.4. Element Değişimleri ile Meteorolojik Parametreler Arasındaki İlişki	55
4.4.1. Sıcaklık	55
4.4.2. Rüzgar hızı	65
4.4.3. Yağış.....	70
4.4.4. Karışma yüksekliği	78
4.4.5. Havalanma katsayısı	83
4.4.6. Rüzgar yönü	88
4.5. Element Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimi	100
4.5.1. Kısa dönemli değişimler	100
4.5.2. Hafta içi/hafta sonu değişimleri	110
4.5.3. Uzun dönemli değişimler	113
4.6. Kaynak Belirleme Çalışmaları.....	124
4.6.1. Korelasyon analizi	124
4.6.2. Zenginleşme faktörleri	129
4.6.3. PMF analizi	135
4.6.3.1. Kentsel istasyon PMF sonuçları	135
4.6.3.2. Kırsal istasyon PMF sonuçları	149
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	163
5.1. Sonuçlar	163
5.2. Öneriler	165
KAYNAKÇA	167
ÖZGEÇMİŞ	183

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. PM kaynakları ve karakteristik elementler.....	6
Çizelge 2. 2. Dünya genelinde oluşan yıllık PM miktarları	6
Çizelge 2. 3. Linyit yanması için belirlenen emisyon faktörleri	9
Çizelge 3. 1. Asit karışımı kör örnekleri, saha kör örnekleri ve örnek/kör örnek ortalamaları	23
Çizelge 3. 2. Elementlerin LOD ve LOQ değerleri	25
Çizelge 3. 3. SRM sertifikalı değerler, ölçülen konsantrasyonlar ve geri kazanım yüzdeleri.....	26
Çizelge 4. 1. Kentsel istasyonda PM _{2,5} fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri	36
Çizelge 4. 2. Kentsel istasyonda PM _{2,5-10} fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri.....	38
Çizelge 4. 3. Kentsel istasyonda PM ₁₀ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri	39
Çizelge 4. 4. Kırsal istasyonda PM _{2,5} fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri	40
Çizelge 4. 5. Kırsal istasyonda PM _{2,5-10} fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri.....	41
Çizelge 4. 6. Kırsal istasyonda PM ₁₀ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri	42
Çizelge 4. 7. Kütahya ve Türkiye'nin diğer bölgelerinde ölçülen ortalama element konsantrasyonları (ng m ⁻³).....	51
Çizelge 4. 8. Kütahya ve Dünya'nın diğer bölgelerinde ölçülen ortalama element konsantrasyonları (ng m ⁻³).....	54
Çizelge 4. 9. Kentsel istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları (ng m ⁻³) ve K/Y oranları.....	73
Çizelge 4. 10. Kırsal istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları (ng m ⁻³) ve K/Y oranları.....	75
Çizelge 4. 11. Kentsel istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları	117

Çizelge 4. 12. Kırsal istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları	119
Çizelge 4. 13. Kentsel istasyondaki PM _{2,5} elementlerinin korelasyon matrisi	125
Çizelge 4. 14. Kentsel istasyondaki PM _{2,5-10} elementlerinin korelasyon matrisi.....	126
Çizelge 4. 15. Kırsal istasyonda PM _{2,5} elementlerinin korelasyon matrisi.....	127
Çizelge 4. 16. Kırsal istasyonda PM _{2,5-10} elementlerinin korelasyon matrisi	128
Çizelge 4. 17. Kentsel istasyon PMF analizinde kullanılan veri setinin özellikleri	136
Çizelge 4. 18. Kentsel istasyon Bootstrap analiz sonuçları	137
Çizelge 4. 19. Kentsel istasyonda bulunan faktörler ve özellikleri	149
Çizelge 4. 20. Kırsal istasyon PMF analizinde kullanılan veri setinin özellikleri.....	150
Çizelge 4. 21. Kırsal istasyon bootstrap analiz sonuçları	151
Çizelge 4. 22. Kırsal istasyonda bulunan faktörler.....	162

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. PM oluşum ve giderim mekanizmaları	3
Şekil 3. 1. SO ₂ ve PM ₁₀ için hazırlanan kirlilik haritaları	18
Şekil 3. 2. Örnekleme noktaları ve başlıca kirletici kaynaklar	19
Şekil 3. 3. PMF analizlerinin akış şeması.....	29
Şekil 4. 1. Kentsel ve kırsal istasyondaki günlük PM _{2,5} ve PM _{2,5-10} konsantrasyonları	33
Şekil 4. 2. Kentsel ve kırsal istasyondaki aylık PM medyan konsantrasyonları	34
Şekil 4. 3. Kentsel istasyondaki elementlerin frekans dağılım grafikleri.....	44
Şekil 4. 4. Kırsal istasyondaki elementlerin frekans dağılım grafikleri	45
Şekil 4. 5. Elementlerin kaba fraksiyondaki yüzdeleri ve kaba fraksiyon/ince fraksiyon oranları.....	46
Şekil 4. 6. Elementlerin PM _{2,5} medyan değerleri ve kentsel/kırsal oranları	48
Şekil 4. 7. Elementlerin PM _{2,5-10} medyan değerleri ve kentsel/kırsal oranları.....	48
Şekil 4. 8. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri.....	57
Şekil 4. 9. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri.....	58
Şekil 4. 10. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri.....	59
Şekil 4. 11. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri	60
Şekil 4. 12. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları	61
Şekil 4. 13. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları	62
Şekil 4. 14. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları	63
Şekil 4. 15. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları	64
Şekil 4. 16. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri	66

Şekil 4. 17. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri	67
Şekil 4. 18. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri	68
Şekil 4. 19. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri	69
Şekil 4. 20. Kentsel istasyonda K/Y oranları.....	71
Şekil 4. 21. Kırsal istasyondaki K/Y oranları.....	72
Şekil 4. 22. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri	79
Şekil 4. 23. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri	80
Şekil 4. 24. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri	81
Şekil 4. 25. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri	82
Şekil 4. 26. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri	84
Şekil 4. 27. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri	85
Şekil 4. 28. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri	86
Şekil 4. 29. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri	87
Şekil 4. 30. Örnekleme dönemine ait rüzgar gülleri.....	91
Şekil 4. 31. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin kirlilik gülleri ..	92
Şekil 4. 32. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki kirlilik gülleri	93
Şekil 4. 33. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin kirlilik gülleri.....	94
Şekil 4. 34. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki kirlilik gülleri	95
Şekil 4. 35. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin KOF grafikleri.	96

Şekil 4. 36. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki KOF grafikleri.....	97
Şekil 4. 37. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin KOF grafikleri ..	98
Şekil 4. 38. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki KOF grafikleri.....	99
Şekil 4.39. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri	101
Şekil 4.40. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri	102
Şekil 4. 41. a) DREAM8b model sonuçları b) Uydu görüntüsü c) Geri yörüngeler	104
Şekil 4. 42. a) DREAM8b model sonuçları b) Uydu görüntüsü c) Geri yörüngeler	105
Şekil 4. 43. Hem antropojenik hem toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri	107
Şekil 4. 44. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin zaman serisi grafikleri.....	108
Şekil 4. 45. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin zaman serisi grafikleri.....	109
Şekil 4. 46. Kentsel istasyondaki elementlerin hafta içi ve hafta sonu ortalamaları ve Hİ/HS oranları.....	111
Şekil 4. 47. Kırsal istasyondaki elementlerin hafta içi ve hafta sonu ortalamaları ve Hİ/HS oranları	112
Şekil 4. 48. Kentsel istasyondaki element konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerindeki medyan oranları	115
Şekil 4. 49. Kentsel istasyondaki element konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerindeki medyan oranları	116
Şekil 4. 50. Toprak kaynaklı elementlerin aylık medyan değerleri.....	122
Şekil 4. 51. Antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki aylık medyan değerleri	123
Şekil 4. 52. Kentsel istasyondaki elementlerin ZF sonuçları	131
Şekil 4. 53. Kırsal istasyondaki elementlerin ZF sonuçları	132
Şekil 4. 54. Toprak kaynaklı elementlerin ZF ve Al konsantrasyonu dağılım grafikleri	133

Şekil 4. 55. Antropojenik kaynaklı elementlerin ZF ve Al konsantrasyonu dağılım grafikleri.....	134
Şekil 4. 56. Kentsel istasyon Birinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	138
Şekil 4. 57. Kentsel istasyon İkinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	140
Şekil 4. 58. Kentsel istasyon Üçüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri....	141
Şekil 4. 59. Kentsel istasyon Dördüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	142
Şekil 4. 60. Kentsel istasyon Beşinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	145
Şekil 4. 61. Kentsel istasyon Altıncı Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	146
Şekil 4. 62. Kentsel istasyon Yedinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri....	147
Şekil 4. 63. Kentsel istasyon Sekizinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri .	148
Şekil 4. 64. Kentsel istasyon için belirlenen kaynakların PM _{2,5} kütlesine yüzde katkıları	149
Şekil 4. 65. Kırsal istasyon Birinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri.....	153
Şekil 4. 66. Kırsal istasyon İkinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	154
Şekil 4. 67. Kırsal istasyon Üçüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	155
Şekil 4. 68. Kırsal istasyon Dördüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri...	156
Şekil 4. 69. Kırsal istasyon Beşinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri.....	157
Şekil 4. 70. Kırsal istasyon Altıncı Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri.....	159
Şekil 4. 71. Kırsal istasyon Yedinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	160
Şekil 4. 72. Kırsal istasyon Sekizinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri	161
Şekil 4. 73. Kırsal istasyon için belirlenen kaynakların PM _{2,5} kütlesine yüzde katkıları	162

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3. 1. Kentsel ve kırsal istasyonlar	19
---	----

SİMGELER DİZİNİ

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Au	: Altın
B	: Bor
Ba	: Baryum
Bi	: Bizmut
Br	: Brom
°C	: Santigrat
Ca	: Kalsiyum
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
CO	: Karbon monoksit
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
E	: Doğu
EC	: Elementel karbon
ENE	: Doğu-kuzeydoğu
ESE	: Doğu-güneydoğu
Fe	: Demir
g	: Gram
Ga	: Galyum
Ge	: Germanyum
Gj	: Gigajoule
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
HNO ₃	: Nitrik asit

Hg	:	Civa
Ho	:	Holmiyum
Ir	:	İridyum
K	:	Potasyum
km	:	kilometre
l	:	Litre
La	:	Lantan
Li	:	Lityum
Lu	:	Lutesyum
m	:	Metre
mg	:	Mikrogram
Mg	:	Magnezyum
ml	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
Mn	:	Mangan
Mo	:	Molibden
MW	:	Megavat
m ²	:	Metre kare
m ³	:	Metreküp
N	:	Kuzey
Na	:	Sodyum
Nb	:	Niobyum
Nd	:	Neodim
NE	:	Kuzeydoğu
ng	:	Nanogram
NNE	:	Kuzey-kuzeydoğu
NNW	:	Kuzey-kuzeybatı
NW	:	Kuzeybatı
Ni	:	Nikel
NO _x	:	Azot oksit
NO ₂	:	Azot dioksit
NO ⁻³	:	Nitrat
OC	:	Organik karbon

Pb	: Kurşun
PM	: Partikül Madde
PM ₁	: Aerodinamik çapı 1 µm'den küçük olan partiküller
PM _{2,5}	: Aerodinamik çapı 2,5 µm'den küçük olan partiküller
PM _{2,5-10}	: Aerodinamik çapı 2,5-10 µm arasında olan partiküller
PM ₁₀	: Aerodinamik çapı 10 µm'den küçük olan partiküller
Pt	: Platin
Rb	: Rubidyum
S	: Kükürt
S	: Güney
Sb	: Antimon
Sc	: Skandiyum
SE	: Güneydoğu
Se	: Selenyum
Sm	: Samaryum
Sn	: Kalay
sn	: Saniye
SO ₂	: Kükürt dioksit
SO ₄ ⁻²	: Sülfat
Sr	: Stronsiyum
SSE	: Güney-güneydoğu
SSW	: Güney-güneybatı
Te	: Tellür
Th	: Toryum
Ti	: Titanyum
Tl	: Talyum
TSP	: Toplam askıda partikül madde
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkon
W	: Vat
W	: Batı

WNW : Batı-kuzeybatı
WSW : Batı-güneybatı
µg : Mikrogram

KISALTMALAR DİZİNİ

CCN	: Cloud Condensation Nuclei
CMB	: Chemical Mass Balance
DL	: Dedeksiyon Limiti
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DREAM8b	: Dust Regional Atmospheric Model
EEA	: European Environment Agency
EMEP	: European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	: Environmental Protection Agency
FEF	: Forced Expiratory Flow
FEV1	: Forced Expiratory Volume in the first second
FVC	: Forced Vital Capacity
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IN	: Ice Nuclei
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change
KOF	: Koşullu Olasılık Fonksiyonu
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantification
MDL	: Method Detection Limit
MGM	: Meteoroloji Genel Müdürlüğü
MODIS	: Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PCA	: Principal Component Analysis
PIXE	: Particle-Induced X-Ray Emission
PMF	: Positive Matrix Factorization
SFU	: Stacked Filter Unit
SRM	: Standard Reference Material
SR-XRF	: Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
ZF	: Zenginleşme Faktörü
WHO	: World Health Organization

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Partikül madde (PM) kaynak belirleme çalışmalarının sayısı hem kırsal hem kentsel bölgelerde son yıllarda artmaktadır çünkü etkili hava kirliliği kontrolü politikalarının belirlenebilmesi için kirletici kaynaklarının ve bu kaynakların kirliliğe olan katkılarının tespit edilmesi gerekmektedir. Örneğin; Güney Avrupa şehirleri Kuzey Afrika'dan gelen sahra tozlarının etkisi altındadır ve bu sebeple Avrupa Birliği tarafından partikül madde için belirlenen sınır değerler aşılmaktadır (Nicolás vd., 2008, s. 8873, Pederzoli ve vd., 2010, s. 4181). Bu bölgeler için hava kalitesi kontrol stratejileri farklı olmak zorundadır. Partikül madde kaynaklarının tespit edilebilmesi için partikülün kimyasal kompozisyonu belirlenir ve bu bileşenler kirlilik kaynaklarına özgü göstergeler olarak kullanılırlar. Bu aynı zamanda partikül madde kaynaklı sağlık risklerinin anlaşılabilmesi için de gereklidir çünkü As, Cd, Co, Pb, Mn, Hg gibi toksik özellik taşıyan elementler partikül maddenin içeriğinde yer almaktadır.

Bu çalışma TÜBİTAK (112Y305) ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (1306F272) tarafından finanse edilen büyük ölçekli bir bilimsel araştırma projesinin bir parçasıdır. Bu projenin gerçekleştirilmesindeki nedenlerden bir tanesi Kütahya'daki partikül madde seviyesinin yüksek olmasıdır. Kütahya'da 2005 yılında doğalgaz kullanımına geçilmesine rağmen partikül madde konsantrasyonunda ciddi bir azalma görülmemiştir. 2015 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı istasyonunda ölçülen günlük PM₁₀ (aerodinamik çapı 10 mikrondan küçük partiküller) derişimleri yasal sınır değer olan 50 µg m⁻³ değerini 166 kez geçmiştir. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'ne göre 2019 yılı için hedeflenen bu sınır değer yılta 35'den fazla aşılmamasıdır. Bu durum Kütahya bölgesinde evsel ısınma haricindeki partikül madde kaynaklarının da PM₁₀ derişimlerine önemli katkı yaptıklarını akla getirmektedir. Kütahya'da iki tane yüksek kapasiteli, yakıt olarak linyit kömürü kullanan termik santralin (Tunçbilek ve Seyitömer Termik Santralleri) bulunması da bu şüpheyi güçlendirmektedir. Bu çalışmada Kütahya atmosferindeki partikül madde kaynaklarının belirlenmesi ve termik santral kaynağının partikül kirliliğine katkısının ne düzeyde olduğunun anlaşılması hedeflenmiştir.

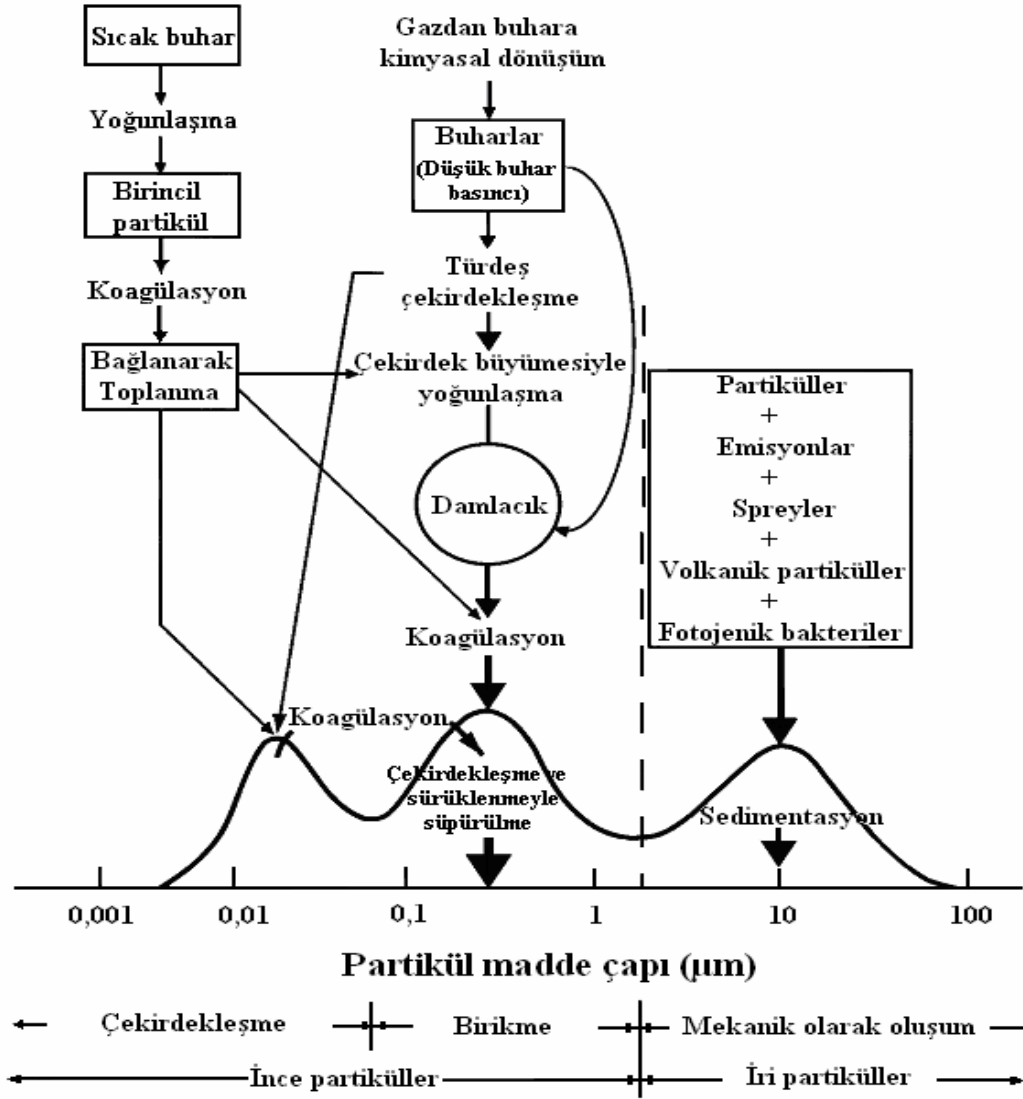
2. PARTİKÜL MADDE

2.1. Partikül Maddenin Tanımı ve Genel Özellikleri

Partikül madde katı veya sıvı halde bulunan, içinde organik ya da inorganik pek çok farklı bileşeni barındıran, atmosferde kalış süresi birkaç dakikadan haftalara kadar değişebilen parçacıklara verilen isimdir. Partikül madde yerine anlamı biraz farklı olsa da aerosol terimi de kullanılmaktadır. Aerosol gaz içerisinde askıda bulunan katı veya sıvı parçacıkları ifade eder (Pitts ve Pitts, 2000, s. 349).

Partikül madde boyutuna ve oluşum mekanizmasına göre sınıflandırılır. Partikül maddenin boyutu yaklaşık olarak $0,002 \mu\text{m}$ ile $100 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Aerodinamik çapı $10 \mu\text{m}$ 'den küçük olanlar PM_{10} terimi ile ifade edilir ve solunum sistemine girebilecek kadar küçük olduklarından dolayı bu boyuttaki partiküller çalışmaların odağındadır. Aerodinamik çapı $2,5 \mu\text{m}$ 'den küçük olanlar partikül maddenin ince (fine) kısmını ($\text{PM}_{2,5}$), çapı $2,5$ ile $10 \mu\text{m}$ arasında olanlar ise kaba (coarse) kısmı ($\text{PM}_{2,5-10}$) oluştururlar. $\text{PM}_{0,1}$ ise çapı $0,1 \mu\text{m}$ 'den küçük olan ultra-ince (ultrafine) partikülleri tanımlamak için kullanılır. Partikül maddenin ince kısmı çekirdeklenme aralığı (nucleation range) ve birikim aralığı (accumulation range) olarak ikiye ayrılmaktadır (Şekil 2.1). Çekirdeklenme aralığı çapı $0,05 \mu\text{m}$ 'den küçük partikülleri içerir. Bu boyuttaki partiküller yüksek sıcaklıkta yanma sonucu ortaya çıkan gazların yoğunlaşması sonucu oluşurlar. Atmosferde kalış süreleri kısadır çünkü daha büyük partiküller ya da birbirleri ile koagülasyon oluşturma eğilimindedirler. Birikim aralığı çapı $0,05$ ile $2 \mu\text{m}$ arasındaki partikülleri kapsar. Yanma sonucu oluşan daha küçük partiküllerin bir araya gelmesi, uçucu türlerin yoğunlaşması ve daha büyük partiküllerin parçalanması sonucu meydana gelirler. Atmosferde kalış süreleri çekirdeklenme aralığındaki ve kaba fraksiyondaki partiküllerden daha fazladır çünkü bir araya gelerek daha büyük partikül oluşturmaları zordur (Pitts ve Pitts, 2000, s. 358). Atmosferde uzun süre kalmaları ve bulut oluşumunda yer almalarından dolayı atmosfer kimyası için önemlidirler. Partikül maddenin oluşum ve atmosferden giderim mekanizmaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Partiküller oluşum mekanizmalarına göre ise birincil (primary) veya ikincil (secondary) partikül olarak sınıflandırılırlar. Birincil partiküller direkt olarak atmosfere yayılırlar veya atmosferdeki gazların hızlı bir şekilde yoğunlaşması sonucu oluşurlar.



Şekil 2. 1. PM oluşum ve giderim mekanizmaları

Kaynak: Bayraktar, 2006, s. 5 (Whitbey and Sverdrup, 1980 kaynağından uyarlanmıştır)

İkincil partiküller ise öncül gazların kimyasal dönüşümleri sonucu meydana gelirler. İkincil partiküller atmosferde homojen (gazların yoğunlaşarak birikmesi) veya heterojen (daha önceden oluşmuş partiküllerin üzerinde gazların yoğunlaşması) süreçler sonucunda oluşurlar (Pitts ve Pitts, 2000, s. 375-378). Kükürt dioksitin (SO_2) atmosferde oksidasyon sonucunda sülfat parçacıklarına dönüşümü homojen oluşumun bilinen örneklerindedir. Heterojen süreçler partikülün boyutunun artmasını sağlayan en önemli faktörlerdendir (Seinfeld ve Pandis, 1998, s. 545). Deniz tuzu veya mineral kaynaklı

partiküllerin üzerinde kükürt dioksit, azot oksit gibi düşük buhar basıncına sahip gazların yoğunlaşması tipik örneklerdir.

Partikül maddeyi oluşturan temel bileşenler sülfat, nitrat, amonyum, deniz tuzu gibi inorganik türler, organik türler, elementel ve organik karbon, toprak kaynaklı mineral maddeler, bitkilerden çıkan birincil biyogenik partiküllerdir. Bu bileşenler partikül madde içinde eşit olarak dağılmazlar, her bileşenin yoğun olarak bulunduğu spesifik bir boyut aralığı vardır. Genel olarak sülfat, nitrat gibi ikincil partiküller, yanma kaynaklı elementel ve organik karbon, Pb, As, Hg gibi eser metaller ince fraksiyonda yer alırlarken; toprak ve deniz tuzu gibi doğal kaynaklı elementler ise yoğun olarak PM_{2,5-10} kısmında bulunurlar.

2.2. Partikül Madde Kaynakları

2.2.1. Doğal kaynaklar

Partiküllerin yanardağ, deniz tuzu, toprak, orman yangını, polenler ve sporlar gibi çeşitli doğal kaynakları bulunmaktadır (Kara vd., 2014, s. 204; Liora vd., 2016, s. 172).

Toprak kaynaklı partiküller yoğun olarak partikül maddenin kaba fraksiyonunda yer alırlar. Alüminyum, Fe, Sc, Ti, Si bu kaynak için gösterge olarak kullanılırlar. Kuzey Afrika, Orta Doğu ve Orta Asya bölgeleri önemli toprak tozu kaynaklarıdır. Türkiye Akdeniz'e kıyısı olan bir ülke olarak Kuzey Afrika'da meydana gelen çöl fırtınalarından etkilenmektedir (Doğan vd., 2010, s. 66; Koçak vd., 2012, s. 267).

Deniz ve okyanuslardaki dalgalar sonucunda oluşan damlacıklar da bir diğer önemli doğal partikül madde kaynağıdır. Askıda bulunan damlacıklardaki su buharlaşır ve geriye deniz tuzu partikülleri kalır. Yeni oluşmuş deniz tuzu partikülü deniz suyu ile benzer içeriğe sahiptir ve Na⁺, Cl⁻, Mg⁺², Ca⁺², SO₄⁻², K⁺ iyonlarını içerir. Deniz tuzu partikülleri atmosfere dağıldıktan sonra diğer gazlar ve partiküller ile reaksiyona girdikleri için içerikleri değişir. Klor, SO₄⁻² ve NO⁻³ ile yer değiştirerek HCl emisyonuna ve sodyum sülfat ve nitrat oluşumuna sebep olur (Adachi ve Buseck, 2015, s. 1). Klor, Br gibi deniz kaynaklı halojen elementler ozon ve organik maddeler ile kompleks reaksiyonlar oluşturarak koşullara göre troposferik ozonun oluşumunda veya gideriminde rol alırlar. Deniz kaynaklı partiküller higroskopik (nem çeken) özelliktedirler ve bulut yoğunlaşma çekirdeği (cloud condensation nuclei-CCN) oluşumuna katkıda bulunurlar.

Yanardağlar da hem patlama sırasında hem de patlama olmayan zamanlarda doğal partikül madde kaynaklarıdır. Sülfat partikülleri için yanardağlar önemli kaynaklardır.

2.2.2. Antropojenik kaynaklar

Partikül maddenin elektrik üretimi (kömür yakıtlı termik santraller), evsel ısınma amaçlı kömür ve odun yakılması, endüstriyel faaliyetler (çimento üretimi, inşaat faaliyetleri, metal endüstrisi, madencilik), trafik, katı atıkların yakılarak bertaraf edilmesi, rafineriler, tarımsal faaliyetler başta olmak üzere çok çeşitli antropojenik kaynakları bulunmaktadır (Doğan, 2005, s. 7; Escudero vd., 2015, s. 10413; Oweade vd., 2015, s. 108). Bu kaynaklar birincil ve ikincil olarak ayrılabilirler. Yanma sonucu oluşan uçucu küller, egzoz emisyonları, endüstriyel üretim sürecinde oluşan partiküller birincil kaynaklara örnektirler. Antropojenik kaynaklı SO₂ ve NO_x gazlarının fotokimyasal reaksiyonlar sonucu sülfat ve nitrat partiküllerine dönüşmesi ise ikincil partikül oluşumuna örnektir. Antropojenik kaynaklı partiküller genellikle partikülün ince fraksiyonunda birikirler. Çizelge 2.1’de partikül madde kaynaklarından çıkan karakteristik elementler gösterilmiştir. Partikülün elementel içeriği kaynak belirleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de ise dünya genelinde antropojenik ve doğal kaynaklardan çıkan yıllık partikül madde miktarları verilmiştir.

2.2.2.1. Termik santraller

Kütahya’da iki tane yüksek kapasiteli termik santral bulunmaktadır. Tunçbilek Termik Santrali’nin kurulu gücü 365 MW, Seyitömer Termik Santrali’nin kapasitesi ise 600 MW’dır. Bu iki eski santralin yanında, 51 MW kurulu güce sahip Polat Termik Santrali Tavşanlı ilçesinde 2014 yılında faaliyete geçmiştir. Bu santrallerde Kütahya’da çıkartılan linyit kömürü yakılmaktadır. Termik santraller önemli partikül madde kaynaklarıdır. Santrallerde partikül madde kontrol mekanizması olarak yüksek verimli (%99,9) elektrostatik çöktürücüler kullanılmasına rağmen önemli miktarda ince uçucu kül atmosfere yayılmaktadır çünkü yüksek miktarda kömür yakılmaktadır (Samara, 2005, s. 6431). Baca gazı emisyonlarının yanında, kül içeriği yüksek kömür yakıldığında oluşan atık küller de ciddi bir çevre sorunudur. Bu kısımda termik santral bölgelerinde gerçekleştirilmiş olan PM örnekleme çalışmalarından bazı örnekler verilecektir.

Çizelge 2.1. PM kaynakları ve karakteristik elementler

Kaynak	Element
Toprak	Al, Sc, Mn, Fe, Nadir Toprak Elementleri, Th, U
Deniz Partikülleri	Na, Cl
Kömür Yanması	As, Se, Hg, Be, Co, Mo, Sb
Petrol Yanması	V, La, La/Sm
Rafineri	Nadir Toprak Elementleri
Motorlu Taşıtlar	Br, Zn, Sb
Odun Yanması	K
İnsineratör	Na, K, Cl, In, Hg
Klor Alkali Tesisleri	Cl, Hg
Alüminyum Tesisi	Al, Mg
Kentsel Endüstriyel Bölge	V, Zn, As, Se, Br, Sb
Demir Çelik Tesisleri	Fe, Zn, Se, Mo, Sb
Zn, Cd, Pb Dökümhaneleri	In, Zn, Cd, Pb, Zn
Ni, Cu Dökümhaneleri	Ni, Cu, Hg, As, As/Se

Kaynak: *Gone, Ölmez ve Ames, 1999, s. 136*

Çizelge 2.2. Dünya genelinde oluşan yıllık PM miktarları

Kaynak	PM Miktarı (10 ⁶ ton/yıl)
Doğal	
Deniz tuzu	3000
Mineral toz	1500
Volkanik toz	300
Orman yangını	100
Sülfat	40
Nitrat	30
Hidrokarbonlar	20
Toplam Doğal	5000
Antropojenik	
Birincil	200
İkincil	300
Toplam Antropojenik	500
Genel Toplam	5500

Kaynak: *Colls, 2002, s. 88*

İlaveten kömür yanması için partikül madde ve metaller için belirlenmiş emisyon faktörleri de gösterilecektir.

Yunanistan, Batı Makedonya’da gerçekleştirilen bir çalışmada (Samara, 2005), açık linyit ocaklarının ve termik santrallerin bulunduğu havzada, 10 noktada 1 yıl boyunca (2000-2001) toplam askıda partikül madde (TSP) örnekleri toplanmıştır. Partiküllerin element analizleri yapılmıştır ve Kimyasal Kütle Denklik (Chemical Mass Balance-CMB) modeli kullanılarak partikül madde kaynakları belirlenmiştir. Model sonuçlarına göre araçlarda ve termik santrallerde kullanılan petrol 10 örnekleme noktasında da en büyük katkıyı yapmıştır. Evsel ısınma amaçlı yakılan kömür, tarımsal alandaki yakma faaliyetleri, açık alanda çöp yakılması diğer önemli kaynaklar olarak bulunmuştur. Santral bacalarından çıkan uçucu küllerin ise PM katkısının düşük olduğu görülmüştür. Yine Yunanistan’da, benzer özellikler taşıyan (üç tane açık linyit maden sahasının ve iki tane termik santralin bulunduğu) bir bölgede (Megapolis) 2009 ile 2011 yılları arasında PM₁₀ örnekleme gerçekleştirilmiştir (Manousakas vd., 2015). Bu çalışmada partikül kaynakları Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) modeli ile belirlenmiştir. Model sonuçlarına göre kaynaklar ve katkıları şöyledir; toprak tozu (%33), biyokütle yanması (%19), yol tozu (%15), termik santral emisyonu (%13), trafik (%12) ve deniz kaynaklı partiküller (%8). Termik santrallerin hem direkt (baca gazı emisyonları) hem de dolaylı (ağır araç trafiği, atık küller) olarak PM kirliliğine katkı yaptığı bulunmuştur. İtalya’da ise yüksek kapasiteli bir termik santrale uzaklıkları 2,8 km ile 5,8 km arasında değişen üç farklı noktada (kentsel, kentsel arka plan ve kırsal), 2010 ile 2014 yılları arasında 347 adet PM₁₀ örneği toplanmıştır (Contini vd., 2016). Partikül maddenin elementel ve organik karbon içeriği, iyon ve metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Partikül madde kaynakları PMF ve CMB modelleri kullanılarak tespit edilmiştir. Deniz tuzu, sülfat, nitrat, biyokütle yanması, trafik, toprak, termik santral ve liman işletmesi PM₁₀ kaynakları olarak bulunmuştur. Termik santral kaynaklı emisyonların PM₁₀ konsantrasyonuna katkısı ortalama %3,5 olarak hesaplanmıştır. Güney Polonya’da gerçekleştirilen çalışmada kömür yakıtlı 4 termik santralin bulunduğu bir bölgede 4 ayrı noktada PM₁ (çapı 1 µm’den küçük partiküller) örnekleme yapılmıştır (Zubek, Kaczmarek, Mainka, 2015). Elementlerin hem toplam hem de suda çözünür fraksiyondaki konsantrasyonları bulunmuştur. Sonuç olarak; Cd, Mn, Sb, Pb’un konsantrasyonlarının büyük kısmının çözünür fraksiyonda (highly mobile fraction) yer aldığı; As, Co, Cr, Hg, Ni ve Se’un ise büyük oranda suda çözünmediği belirlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca PM₁ kaynakları Temel Bileşenler Analizi (Principal Components Analysis-PCA) kullanılarak yapılmıştır. Trafik emisyonları, antropojenik kaynaklar, toprak tozu ve fosil yakıt yakılması partikül kaynakları olarak belirlenmiştir. Hindistan'da yapılan bir çalışmada ise (Jayasekher, 2009) partiküllerin hücreler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla kömür yakıtlı bir termik santralin yakınında (hakim rüzgar yönünde 1 km uzaklıkta) ve santral emisyonlarından etkilenmeyen bir noktada (hakim rüzgar yönünün tersinde 1,5 km uzaklıkta) PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Partiküllerin DNA hasarları oluşturma potansiyelleri Comet yöntemi ile incelenmiştir. Santral yakınında toplanan partiküllerin DNA hasarına yol açtıkları belirlenmiştir. Bu hasarın, partikül maddenin fiziksel özelliklerinin yanında kimyasal içeriği ile de alakalı olduğu bulunmuştur.

Kömür yanması sonucunda SO₂, NO_x emisyonlarının yanında partikül madde ve Cu, Fe, Hg, V, Ni, Zn gibi toksik eser elementlerin de açığa çıktığı bilinmektedir (Saarnio vd., 2014, s. 15). Bu kirleticilerin emisyon miktarları emisyon faktörleri ve yanma aktivite bilgileri kullanılarak hesaplanır. Çizelge 2.3'de linyit kömürü yakılması kaynaklı partikül madde ve element emisyonlarının hesaplanabilmesi için gerekli emisyon faktörleri gösterilmiştir. Emisyon faktörleri EMEP/EEA Emisyon Envanteri Rehberinde Tier 1 yaklaşımı için verilen değerlerdir. Tier 1 yaklaşımı emisyonların genel olarak hesaplanabilmesi için geliştirilmiş bir yöntemdir. Yakma teknolojisinin detaylı olarak bilindiği durumlarda ise emisyon hesaplaması için Tier 2 ve Tier 3 yaklaşımları kullanılır. Rehberde bu yaklaşımlar için de emisyon faktörleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.3. Linyit yanması için belirlenen emisyon faktörleri

Kirletici	Değer	Birim
TSP	11,7	g/GJ
PM ₁₀	7,9	g/GJ
PM _{2,5}	3,2	g/GJ
Pb	15	mg/GJ
Cd	1,8	mg/GJ
Hg	2,9	mg/GJ
As	14,3	mg/GJ
Cr	9,1	mg/GJ
Cu	1	mg/GJ
Ni	9,7	mg/GJ
Se	45	mg/GJ
Zn	8,8	mg/GJ

Kaynak: EMEP/EEA Emisyon Envanter Rehberi, 2013, s. 16

2.3. Partiküllerin Atmosferden Uzaklaşma Süreçleri

Büyük partiküller (çapı 20 µm'den büyük olanlar) yer çekimi etkisi ile çökerek (sedimentation) atmosferden uzaklaşırken, daha küçük olanlar kuru çökme (dry deposition) veya yağ çökme (wet deposition, precipitation) ile uzaklaşırlar.

Kuru çökme yağış olmadığı zamanlarda gaz ve partiküllerin atmosferden yeryüzüne geçişi olarak tanımlanır. Atmosferik türbülans, çökelen türün kimyasal özellikleri ve çökmenin gerçekleşeceği yüzeyin özellikleri gibi faktörlere bağlıdır. Reaktif olmayan yüzeyler gazların tutulmasını engellerken, düzgün (smooth) yüzeyler partiküllerin yüzeye çarpıp sıçramalarına neden olabilir. Kuru çökme PM'nin yoğunluk, şekil ve özellikle boyutuna bağlıdır. Çapı 0,05 µm'den küçük partiküller kuru çökme ile uzaklaşırken, birikme aralığındaki partiküllerin kuru çökme ile uzaklaşması daha zordur ve başka bir giderim mekanizması yoksa günlerce atmosferde kalabilirler (Seinfeld ve Pandis, 1998, s. 969).

Yağ çökme kirleticilerin yağış, kar, bulut veya sis damlacıkları ile atmosferden uzaklaşmasıdır. Partiküllerin yağ çökmesi bulut içinde (in-cloud scavenging) ve bulut

altında (below-cloud scavenging) olarak ikiye ayrılır. Bulut içinde uzaklaşma partiküllerin CCN şeklinde bulut parçacıklarının oluşumuna katılarak atmosferden uzaklaşmasıdır. Bu süreç “washout” terimi ile ifade edilir. Bulut altındaki proses ise yağmur, kar, sis damlacıklarının partikülleri toplayarak uzaklaştırmasıdır ve “rainout” terimi kullanılır. Kuru çökelmeye benzer şekilde birikim aralığındaki partiküllerin giderimi daha küçük ve daha büyük partiküllere göre daha yavaştır (Seinfeld ve Pandis, 1998, s. 1018-1019).

2.4. Partikül Maddenin Çevresel Etkileri

Partikül maddenin görüş mesafesi (visibility), tarımsal ve doğal ekosistemler, kültürel miras sınıfındaki yapılar üzerinde olumsuz etkileri vardır (Lazaridis vd., 2002, s. 210). Partiküller yeryüzüne gelen ve yansıyan ışınları saçarak (scattering) ve absorbe ederek doğrudan, CCN ve buz çekirdeği (ice nuclei-IN) şeklinde ise dolaylı olarak Dünya'nın radyasyon dengesini etkilerler (Lee ve Sequeria, 2002, s. 225; Yu vd., 2006, s. 613; IPCC, 2013, s. 602).

Atmosferden geçen ışınlar partiküller ve gazlar tarafından saçılırlar ve absorbe edilirler. Azot dioksitin görünür bölgedeki ışınların absorbe edilmesinde en çok katkı yapan gaz olduğu düşünülür fakat bu katkı partikül kaynaklı katkıya göre düşüktür (Pitts ve Pitts, 1999, s.365). Partiküller boyutlarına göre görünür bölge aralığındaki ışınları (dalga boyu 0,4-0,7 μm arasında olanlar) üç farklı şekilde saçarlar; çapı ışının dalga boyundan çok küçük olanlar Rayleigh saçılımı, çapı dalga boyuna yakın olanlar Mie saçılması yaparlar. Çapı 10 μm 'den büyük olanlar ise optiklerde olduğu gibi ışının kırılarak yansımaya (refracted) neden olurlar. Mie saçılması yapan partiküller ışının saçılmasında diğer iki gruba göre daha etkilidirler. Partikülün boyutunun yanında içeriği, atmosferdeki bağıl nem miktarı gibi faktörler de saçılım özelliğini etkiler. Sülfat, nitrat gibi ikincil partiküller ve organik türlerin saçılımı arttırdığı bilinmektedir (Sequeria ve Lai, 1998, s. 2865, Tao vd., 2009, s. 68). Partiküller ışınları saçarak görüş mesafesini azalttıkları gibi ışınları absorbe ederek de aynı olumsuz etkiyi yaparlar. Elementel karbon absorpsiyon sürecindeki en önemli partikül bileşenidir (Jacobson, 2001, s. 695; Duan vd., 2005, s. 355).

Partikül madde iklim değişikliğini etkileyen faktörlerden birisidir. Partikül maddenin bu değişime direkt ve dolaylı etkileri vardır. Direkt etkiler ışınların saçılması ve absorbe edilmesidir. Partiküller ışınların yeryüzüne ulaşmadan uzaya geri

gönderilmesini sağlayarak soğuma etkisi yaparlar. Büyük yanardağ patlamaları sonrasındaki birkaç yılda yeryüzü sıcaklığının düşmesi bu etkinin görüldüğü ekstrem olaylardır. Patlama sonrasında oluşan sülfat partikülleri üst troposfere ve stratosfere kadar ulaşarak ışınların geri saçılımına neden olurlar. 1991 yılında meydana gelen Pinatubu yanardağı patlaması bu olaya bir örnektir (Jacob, 1999, s. 148). Sülfat partikülleri ile birlikte nitrat, deniz tuzu, organik ve mineral partiküller de ışınları geri saçarak soğuma etkisi yaparlar. Partiküller aynı zamanda ışınları absorbe ederek ısıya dönüştürürler ve troposferin ısınmasına katkı sağlarlar. Elementel karbon absorpsiyon sürecindeki en önemli partikül türü olmakta birlikte mineral partiküller de ışını absorbe ederler (Pitts ve Pitts, 1999, s. 349). Partiküller bulut yoğunlaşma çekirdeği (CCN) şeklinde iklim değişikliğine dolaylı olarak etki ederler. CCN su buharının aşırı doygunluk koşullarında (bağıl nemin %100'ün üzerinde olması) partikülün bulut parçacıklarının oluşumunda çekirdek işlevi görmesidir (Rissler vd., 2010, s. 1). Partiküller bu şekilde bulutların mikro fiziksel yapısını, albedosunu, atmosferde kalış süresini, boyutunu ve yağış hızını değiştirirler.

CCN konsantrasyonunun artması sonucunda daha küçük bulut parçacıklarının sayısı artar ve bu da bulutun ışınları geri yansıtma kapasitesini artırır. Bulutun yansıtma kapasitesinin artmasının bir diğer sebebi de küçük bulut parçacıklarının artması sonucu bulutun atmosferde kalış süresinin uzamasıdır (Lohmann ve Feichter, 2005, s. 716). Partikül maddenin iklim değişikliğine olan etkisi radyatif zorlama (radiative forcing) ifadesi ile sayısallaştırılır. Radyatif zorlama m^2 başına vat (W/m^2) olarak hesaplanır. Pozitif radyatif zorlama değeri iklimi etkileyen faktörün etkisinin ısınma olduğunu, negatif değer ise faktörün soğuma etkisi yaptığını gösterir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'nin (IPCC) 2013 yılında yayınlanan beşinci raporunda partikül maddenin küresel ısınmaya olan net katkısının negatif olduğu ($-0,9 W/m^2$) belirlenmiştir (IPCC, 2013, s. 55).

2.5. Partikül Maddenin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Partikül maddenin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu uzun yıllardır bilinmektedir (Pope ve Dockery, 2006, s. 709). Solunum yolu, akciğer fonksiyonlarının azalması, kalp rahatsızlıkları başta olmak üzere çok çeşitli olumsuz etkiler mevcuttur (WHO, 2005, s. 233). Epidemiyolojik çalışmalar partikül madde konsantrasyonu ile solunum yolu, kalp hastalıkları, akciğer kanseri kaynaklı ölümlerin, hastalık artışlarının, çocuklarda görülen astım hastalığının, hastanelere yapılan başvuru sayılarının arasındaki ilişkiyi gösterirken (Abbey vd., 1999, s. 373; Trasande ve Thurston, 2005, s. 689; Garrett ve Casimiro, 2011, s. 1585; Chen ve ark., 2012, s. 1173); toksikolojik çalışmalar da partiküllerin hücre üzerindeki olumsuz etkilerini (serbest radikal oluşumu, oksidatif stres, DNA hasarları) ortaya çıkarmaktadır ve epidemiyolojik bulguları tamamlayıcı niteliktedirler (Donaldson vd., 2004, s. 1369, Knaapen vd., 2004, s. 799, Valavanidis, Fiotakis, Vlachogianni, 2008, s. 340, Danielsen vd., 2011, s. 168). Partikül boyutu ve içeriği sağlık etkilerinin anlaşılmasında önemlidir. Çapı 10 µm'den küçük solunabilir partiküller çalışmaların hedefindedir. Bir genelleme yapmak mümkün değilse de bazı çalışmalar ultra-ince partiküllerin toksik etkilerinin daha büyük boyuttaki partiküllerden fazla olduğunu göstermektedir (Huang, Hsu, Chan, 2003, s. 478, Li vd., 2003, s. 455). Bu partiküllerin sayıca fazla olmaları, penetrasyon yeteneklerinin yüksek olması ve yüzey alanalarının daha büyük olmasından dolayı toksik kimyasalların yüzeyde daha çok tutulması bu farkı açıklayabilir (Donaldson, Li, MacHee, 1998, s. 553, Kelly ve Fussel, 2012, s. 513). Partikül maddenin hangi bileşenlerinin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu da yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Organik ve elementel karbonun toksik etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir (Hiura vd., 1999, s. 5582, Sorensen vd., 2003, s. 161). Metallerin de olumsuz sağlık etkileri olduğu bilinmektedir (WHO, 2005, s. 240). Demir, Ni, Cr, Cu gibi geçiş metalleri dokularda serbest oksijen türlerinin oluşumuna neden olurlar. Bu redoks aktif metaller d orbitallerinde eşleşmemiş elektron bulundururlar ve biyolojik indirgenler ile girdikleri redoks tepkimeleri sonucunda serbest radikallerin oluşumuna yol açarlar (Kelly ve Fussel, 2012, s. 511). Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada petrol yanması sonucu oluşan, metal içeriği yüksek uçucu küllerin kalp ve akciğerde oksidatif stres seviyesini artırdığı belirlenmiştir (Gurgueira vd., 2002, s. 749). Başka bir çalışmada ise Zn'nun toksik etkileri bulunmuştur (Adamson vd., 2000, s. 111).

2.6. Ulusal ve Uluslararası Partikül Madde Hava Kalitesi Standartları

Avrupa Birliği tarafından ilki 1980, sonuncusu ise 2008 yılında yayımlanan direktifler ile hava kirleticileri için limit değerler belirlenmiştir. 2008 yılında yayınlanan son direktife göre PM₁₀ için belirlenen günlük limit değer 50 µg/m³'tür ve bu değer bir yılda 35 kereden fazla aşılmaması gerekmektedir. Bu limit değer 2005 yılından beri yürürlüktedir. PM₁₀ yıllık limit değeri ise 40 µg/m³'tür. PM_{2,5} için belirlenen yıllık limit değeri ise 25 µg/m³'tür. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından da hava kirleticileri için limit değerler önerilmektedir. PM₁₀ için önerilen günlük ve yıllık limit değerler sırasıyla; 50 ve 25 µg/m³, PM_{2,5} için ise 25 ve 10 µg/m³'tür (WHO, 2005, s. 278-279).

Ülkemizde de hava kalitesi hedeflerini tanımlamak ve uygulamak amacı ile 2008 yılında Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği yayınlanmıştır. Bu Yönetmelik Avrupa Birliğinin 96/62/EC, 99/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC ve 2004/107/EC sayılı direktiflerine paralel olarak hazırlanmıştır. Çizelge 2.4'de yönetmelikte tanımlanan PM₁₀ limit değerlerinin yanında, ikincil partikül oluşumunda öncül gazlar olan SO₂, NO₂, azot oksitler (NO_x) ve partikül içeriğinde bulunan Pb, As, Cd, Ni için belirlenen limit değerler de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. PM ve ilgili kirleticilerin Türkiye mevzuatındaki limit değerleri

	Saatlik	Günlük	Yıllık	Birim
PM ₁₀		50	40	µg m ⁻³
NO _x			30	µg m ⁻³
NO ₂	200		40	µg m ⁻³
SO ₂	350	125	20	µg m ⁻³
Pb			0,5	µg m ⁻³
As*			6	ng m ⁻³
Cd*			5	ng m ⁻³
Ni*			20	ng m ⁻³

* Bir yılda PM₁₀ fraksiyonundaki toplam içerik için

2.7. Türkiye'deki Partikül Madde Çalışmaları

Türkiye'de uzun yıllardır partikül madde örneklmesi yapılmaktadır ve bu çalışmalar önemli bir literatür oluşturmaktadır. Bu çalışmalarda partikül madde içeriğinin ve kaynaklarının belirlenmesi, zamansal ve mekansal değişim, uzun taşınım emisyolların Türkiye'deki partikül madde kirliliğine katkısı, meteorolojik faktörlerin etkisi, partiküllerin sağlık etkisi gibi konular araştırılmıştır. Bu çalışmaları sınıflandırmak gerekirse; kırsal ve kentsel alan çalışmaları olarak ayırmak mümkündür.

Kırsal noktalarda gerçekleştirilen çalışmalarda uzun mesafeli atmosferik taşınımın partikül madde içeriğine olan etkisi araştırılmıştır. Doğu Akdeniz bölgesinde uzun yıllardır partikül madde örnekleri toplanmaktadır. Al-Momani vd., (1197) ve Güllü vd., (1998) tarafından gerçekleştirilen ilk çalışmalardan itibaren partikül maddenin kimyasal içeriği ve kaynakları belirlenmiştir. Öztürk vd. (2012, s. 463) tarafından Kuzey Afrika bölgesinin Antalya için önemli bir partikül kaynağı olduğu belirlenmiştir. Koçak vd., (2012, s. 266) Mersin'de gerçekleştirdikleri çalışmada, Orta Asya'dan gelen toz fırtınalarının, özellikle Ekim ayında Doğu Akdeniz bölgesini etkilediğini göstermişlerdir. Gürcistan ve Ukranya'daki metalurji endüstrilerinin Karadeniz bölgesine etkisi Balcılar vd. (2014, s. 426) tarafından belirlenmiştir. Tokgöz (2013, s. 182) tarafından ise Kırklareli'nde toplanan toplam askıda partikül madde kütlesinin %26'lık kısmını uzun mesafeli kirletici emisyollarının oluşturduğu bulunmuştur. Literatürde ulaşılabilen, Türkiye kırsalında gerçekleştirilmiş diğer çalışmalar bölgelere göre şöyledir; Akdeniz (Güllü, Ölmez ve Tuncel, 2000; Kubilay vd., 2000; Günaydın ve Tuncel, 2003; Güllü, Ölmez ve Tuncel, 2004; Koçak, Kubilay ve Mihalopoulos, 2004; Güllü, Doğan ve Tuncel, 2005; Kuloğlu ve Tuncel, 2005; Koçak, Mihalopoulos ve Kubilay, 2007; Koçak vd., 2007, Doğan, Güllü ve Tuncel, 2008; Koçak, Mihalopoulos ve Kubilay, 2009; Doğan vd., 2010), Karadeniz (Karakaş vd., 2004; Doğan vd., 2010; Sağırılı, 2013; Karadeniz vd., 2015), İç Anadolu (Doğan, 2005) ve Marmara (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel, 1997; Doğan, 2005).

Kentsel ortamlarda, partikül madde içeriğinin ve kaynaklarının belirlenmesi (Yatkın ve Bayram, 2008), Aliağa gibi endüstriyel bölgelerde PM kirlilik seviyesinin ortaya çıkartılması (Kara ve vd., 2015), partiküllerin sağlık etkilerinin araştırılması (Gaga vd., 2015), yüksek PM₁₀ konsantrasyonlarına uzun mesafeli taşınımın etkisinin araştırılması (Karaca, Anıl ve Alagha, 2009) gibi farklı konularda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kentsel ve yarı kentsel alanlarda yapılan diğer çalışmalar bölgelere

göre tasnif edilebilir; Karadeniz (Tecer vd., 2008; Tecer vd., 2012; Bozkurt vd., 2015; Demir, Yenisoay-Karakaş ve Karakaş, 2015; Ngagine, Keleş ve Öztürk, 2015; Öztürk ve Keleş, 2015), İç Anadolu (Yatın vd., 2000; Gaga vd., 2012; Arı ve Gaga, 2013; Çelik, 2014; Arı ve Gaga, 2015; Arı, Ertürk ve Gaga, 2015), Ege (Çetin vd., 2007; Yatkın ve Bayram, 2007a; Yatkın ve Bayram, 2007b; Yatkın ve Bayram, 2008; Kara vd., 2014; Ertürk, Arı ve Gaga, 2015; Gaga vd., 2015; Kara ve vd., 2015), Marmara (Karaca, Alagha ve Ertürk, 2005; Kindap vd., 2006; Taşdemir vd., 2006; Karaca vd., 2008; Karaca, Anıl ve Alagha, 2009; Karaca ve Camcı, 2010; Keskin, Oraltay ve Yollu, 2013) ve Doğu Anadolu (Turalıoğlu, Nuhoglu ve Bayraktar, 2005; Bayraktar, 2006).

2.8. Kütahya’da Gerçekleştirilen Çalışmalar

Kütahya’da kirletici kaynakların insanlar ve çevre üzerindeki etkileri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Hollanda hükümeti tarafından finanse edilen MATRA projesi kapsamında, 2003 ile 2005 yılları arasında Ankara ve Kütahya’da çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Doorn vd., 2005). Kütahya’da pasif örnekleyiciler kullanılarak bölgedeki hava kalitesinin ön değerlendirilmesi yapılmıştır. Kükürt dioksit (SO₂), azot dioksit (NO₂), ozon (O₃) ve benzen kirleticileri yaz ve kış aylarında ikişer haftalık örnekleme kampanyaları ile ölçülmüştür. Kükürt dioksit ve NO₂ 35, O₃ 22, benzen ise 3 noktada örneklenmiştir. Kış döneminde SO₂ konsantrasyonunun 60 ile 290 µg m⁻³, yaz aylarında ise 35 ile 100 µg m⁻³ değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Bu yüksek değerler düşük kaliteli kömür yakılması ile ilişkilendirilmiştir. Azot dioksit konsantrasyonu kışın 20 ile 48 µg m⁻³, yazın 10 ile 46 µg m⁻³ arasında bulunmuştur. Hem yaz hem kış döneminde, şehir merkezindeki NO₂ kirliliğinin ana kaynağı olarak trafik gösterilmiştir. Ozon konsantrasyonu şehir merkezinde 70 µg m⁻³, şehrin çevre bölgelerinde ise 140 µg m⁻³ olarak ölçülmüştür. Kış aylarında O₃ konsantrasyonu %20-25 azalmıştır. Benzen ölçümleri petrol istasyonunun yanında, otogarda ve şehir merkezindeki bir park alanında yapılmıştır. Kış dönemi ortalamasının yaza göre 2-3 kat fazla olduğu ve Avrupa Birliği tarafından belirlenen yıllık benzen limit değeri (5 µg m⁻³) aşıldığı bulunmuştur. Bu çalışmada sonuç olarak Kütahya’da Avrupa Birliği hava kalitesi standartlarının sağlanamadığı, daha detaylı örnekleme çalışmalarının yapılması gerektiği belirlenmiştir. Çiçek ve Koparal (2004) tarafından Tunçbilek Termik Santralının bölgedeki toprak ve ağaç yaprakları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Santralının 10 km çapındaki çevresinden, 2001 yılında toplanan toprak ve ağaç yaprağı

örneklerinin S ve ağır metal (Mn, Fe, Cr, Cd, Pb, Zn, Hg, Se) analizleri gerçekleştirilmiştir. Santral çevresinden farklı uzaklıklardan 28 adet toprak örneği ve 5 farklı ağaçtan 140 adet yaprak örneği toplanmıştır. Toprak ve yaprak örneklerindeki S konsantrasyonunun literatürdeki çalışmalara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Santralin hakim rüzgar yönünde kalan bölgede, element konsantrasyonları hem toprak hem yaprak örneklerinde daha yüksek ölçülmüştür. Örneğin bu bölgeden toplanan yaprak örneklerindeki S konsantrasyonu $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ iken, diğer bölgelerdeki ortalama S konsantrasyonu $0,112 \text{ g kg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Hakim rüzgar yönündeki 5 km uzaklığa kadar kirletici konsantrasyonlarının arttığı, bu noktadan sonra ise azalmaya başladığı ve 10 km'den sonra normale döndüğü bulunmuştur. Kükürt dioksitin çökmesi sonucunda, bölgedeki ağaç yapraklarında renk değişimi, boyut küçülmesi gibi morfolojik değişimler gözlenmiştir. Tunçbilek Termik Santrali etrafındaki topraktaki kükürt ve ağır metal kirliliğinin, santral civarında yaşayan insanların sağlığını ve ekosistemi etkileyebilecek düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır. 2002 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ise, santral emisyonlarının insan sağlığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Karavuş vd., 2002). Seyitömer Termik Santrali civarındaki köylerde yaşayan insanların solunum yolu rahatsızlıkları ile ilgili şikayetleri dinlenmiş ve çeşitli solunum fonksiyon testleri uygulanmıştır. Santrale yakın yerlerden (3-5 km arasında) 3 köy, uzak bölgelerden ise (30 km) 2 köy seçilmiştir. Çalışmaya santral yakınındaki köylerden 277, uzak köylerden ise 225 kişi dahil edilmiştir. Santral yakınında yaşayanlarda solunum yolu şikayetleri oranı %46 iken, bu oran uzakta yaşayanlarda %28'dir. 35 yaş üzeri insanlarda şikayetler açısından iki bölge arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu bulunmuştur. Solunum fonksiyon testlerinde FEV1, FVC ve FEF%25-75 parametreleri çalışmaya katılan bütün bireylerde, sigara içenlerde ve sigara içmeyen kişilerde ayrı ayrı olarak incelenmiştir. Katılımcıların hepsinin katıldığı test sonuçlarında FEV1 ve FEF%25-75 parametrelerinin, santrale yakın köylerde yaşayan insanlarda istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde daha düşük çıktığı görülmüştür. Sigara içmeyen kişilerin katıldığı testlerde ise üç parametre de santrale yakın yaşayan kişiler için daha düşük bulunmuştur. Sigara için bireylerde ise, santrale yakın ve uzak köylerde yaşayanlar arasında FEV1, FVC ve FEF%25-75 parametreleri açısından anlamlı bir fark bulunmamıştır. Sonuç olarak anketler ve solunum testleri, santrale yakın köylerde yaşayan insanların santral kaynaklı emisyonlardan olumsuz bir şekilde etkilendiğini göstermiştir.

3. MATERYAL METOT

3.1. Örnekleme

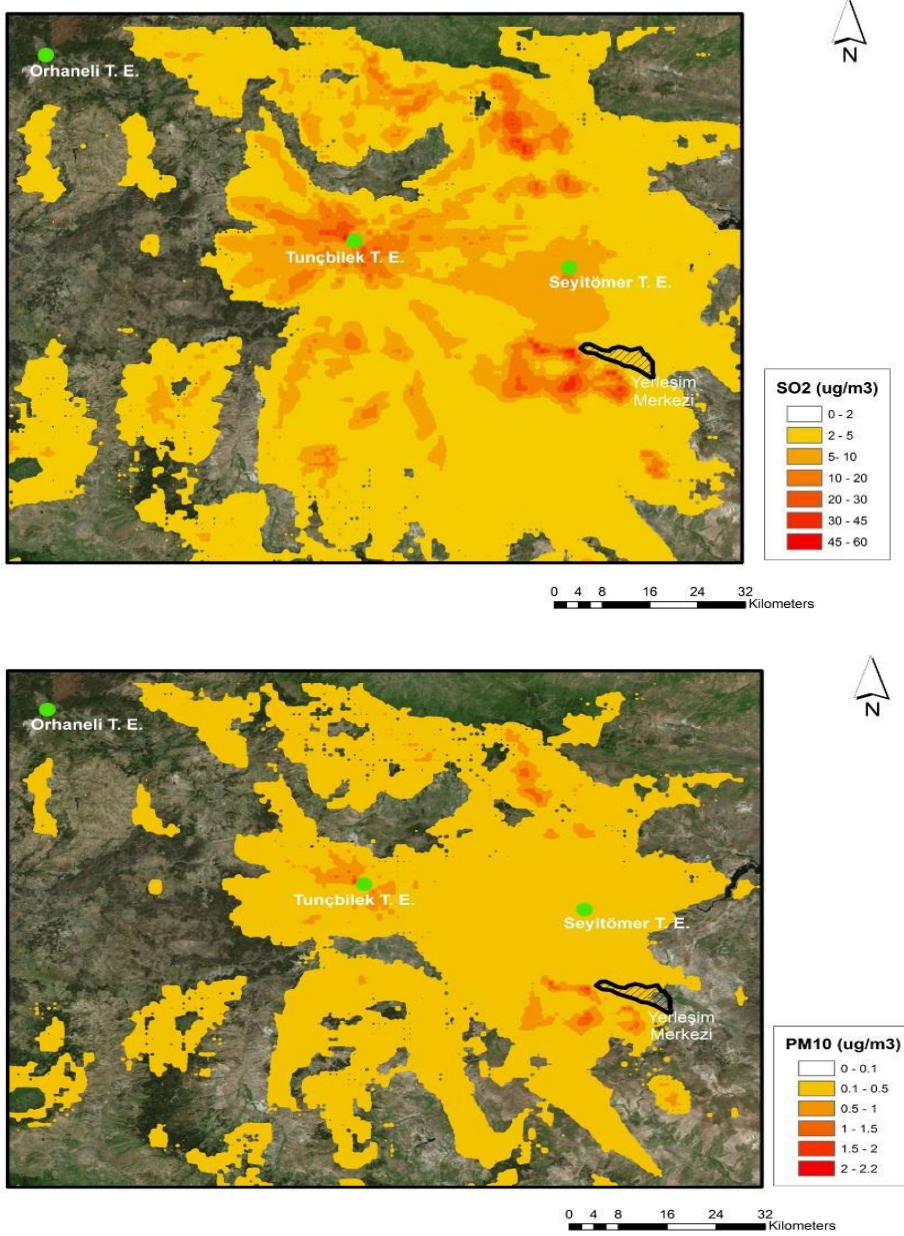
3.1.1. Örnekleme yeri

Partikül madde örnekleme Kütahya’da kentsel ve kırsal olmak üzere iki ayrı istasyonda gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktalarının seçiminde modelleme yardımıyla oluşturulan kirlilik haritaları yol gösterici olmuştur. Daha önce de bahsedildiği gibi bu çalışma büyük çaplı bir TÜBİTAK projesinin bir parçasıdır. Bu projenin çıkış noktası da termik santrallerin bölgedeki hava kalitesine etkisinin anlaşılmasıdır. Bu amaçla Tunçbilek, Seyitömer ve Orhaneli Termik Santrallerine ait emisyon verileri, meteoroloji ve topoğrafya bilgileri kullanılarak, Amerikan Çevre Örgütü (USEPA)’nın AERMOD hava kalitesi dağılım modeli ile kent atmosferindeki kirletici seviyeleri hesaplanmıştır (Gaga vd., 2016, s. 39). Model sonucu elde edilen veriler kullanılarak SO₂, CO, NO_x, PM₁₀ kirlilik haritaları oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Bu haritalara göre alternatif örnekleme noktaları belirlenip; güvenlik, ulaşım, elektrik, örnek toplamada yardımcı olacak personel desteği faktörleri göz önünde bulundurularak en uygun yerler belirlenmiştir. Hacıoğlu vd. (2016) tarafından istasyonların yer seçimi detaylı olarak tartışılmıştır. Kentsel istasyon şehir merkezine yakın olan Meteoroloji Genel Müdürlüğü bahçesine kurulmuştur (39° 25.020' Kuzey ve 29° 59.348' Doğu). Deniz seviyesinden yüksekliği 936 metredir. Seyitömer Termik Santrali yaklaşık olarak 30 km kuzeyinde, Tunçbilek Termik Santrali ise 60 km kuzeybatısında yer almaktadır. Kırsal istasyon ise Tavşanlı ilçesinin Göbel mevkiinde Göbel Termal Tesisleri’ne yakın bir yere kurulmuştur (39°29.930' Kuzey ve 29°26.073' Doğu). İstasyon Tavşanlı ilçe merkezine yaklaşık olarak 8 km, Kütahya il merkezine ise 60 km uzaklıkta bulunmaktadır. Deniz seviyesinden yüksekliği 885 metredir. Tunçbilek Termik Santrali istasyonun 20 km kuzeyinde, Seyitömer Termik Santrali ise 45 km kuzeydoğusunda yer almaktadır. Görsel 3.1’de istasyonların fotoğrafları, Şekil 3.2’de ise örnekleme noktaları ve başlıca kirletici kaynaklar haritada gösterilmiştir.

3.1.2. PM Örnekleme

Partikül madde, Stack Filtre Ünitesi (SFU) örnekleyicisi kullanılarak, polikarbonat (Nucleopore) filtre üzerinde kaba (PM_{2,5-10}) ve ince (PM_{2,5}) olmak üzere iki ayrı boyutta günlük olarak toplanmıştır. SFU sistemi, bir pompa, iki kademeli filtre ve aerodinamik çapı 10 mikrondan büyük olan partikülleri uzaklaştırmaya yarayan bir ön impaktörden

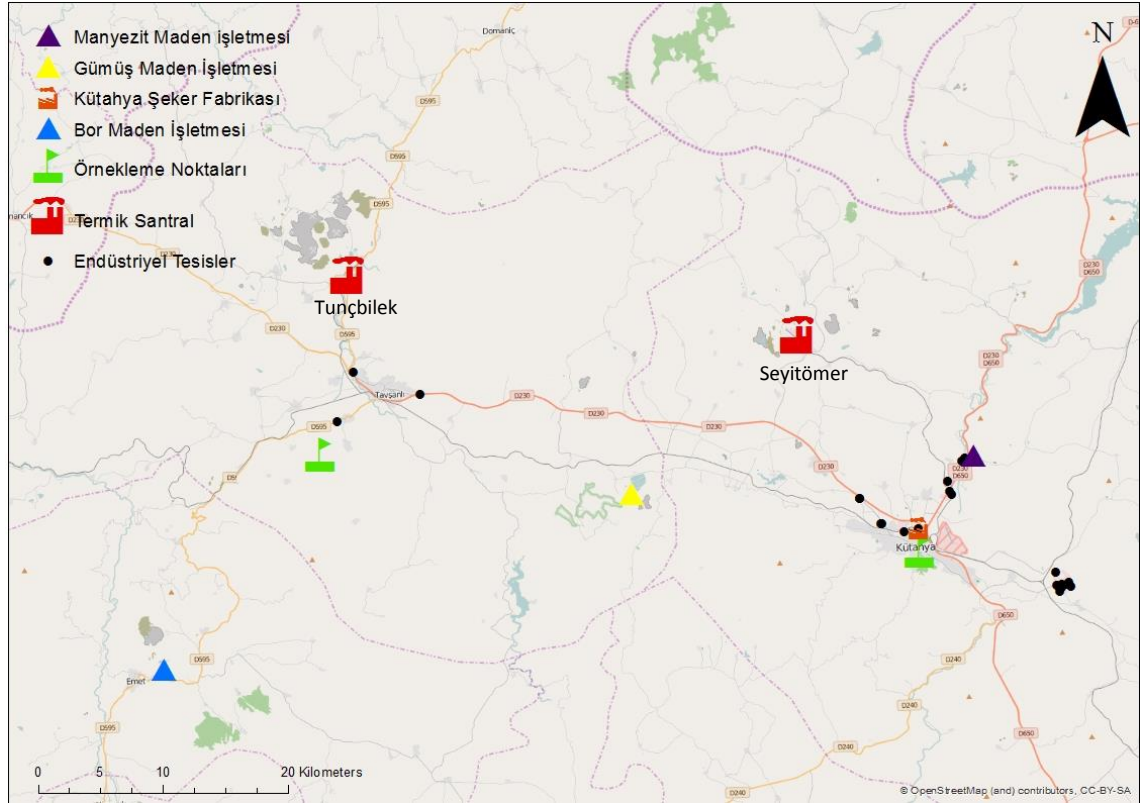
oluşmaktadır (Hopke vd., 1997, s. 727). Hava akışı başladığında ince partiküller gözenek boyutu 0,4 μm , çapı 47 mm olan filtrede toplanırken; kaba partiküller ise gözenek boyutu 8 μm , çapı 47 mm olan filtrede toplanırlar. SFU düşük hacimli bir hava örnekleyicisidir ve hava akış hızı 16,7 l/dk.'dır. Örnekleyici yerden 1,5-2 m yüksekliğe kurulmuştur.



Şekil 3.1. SO₂ ve PM₁₀ için hazırlanan kirlilik haritaları



Görsel 3.1. *Kentsel ve kırsal istasyonlar*



Şekil 3.2. *Örnekleme noktaları ve başlıca kirletici kaynaklar*

3.1.3. Örnekleme Programı

Partikül madde örnekleme 9 Mart 2014 ve 10 Nisan 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Bu süre içerisinde kentsel istasyonda 334, kırsalda ise 325 adet örnek toplanmıştır. Filtreler araziye gönderilmeden önce sabit sıcaklıkta (25 ± 5)°C 24 saat boyunca şartlandırılmışlardır ve tartımları 1 µg hassasiyetindeki mikro terazide yapılmıştır. Tartımları yapılan filtreler filtre tutuculara yerleştirilerek araziye gönderilmiştir. Örnekleme ortalama olarak sabah 10:00'da başlatılmış ve diğer gün sabah 10:00'da sonlandırılmıştır. Örnekleme sonunda örnekleme ekranındaki bilgiler (filtreden geçen toplam hava hacmi ve son hava akış hızı) örnekleme çizelgesine not edilmiştir. İstasyonda biriken örnekler ortalama iki haftada bir laboratuvara getirilmiştir. Filtre tutuculardan alınan filtreler örnekleme öncesi olduğu gibi şartlandırılmışlar ve tartımları yapılmıştır. Tartımdan sonra petri kaplarına alınan ve poşetlenen filtreler oda sıcaklığında saklanmıştır.

3.2. Partikül Maddenin Kimyasal Kompozisyonun Belirlenmesi

Partikül maddenin elementel içeriği İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS/MS) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. ICP-MS/MS elementlerin büyük çoğunluğu için düşük dedeksiyon limitine sahip, seçiciliği yüksek olan bir tekniktir. Tek bir analizde ve kısa sürede tüm elementlerin analiz ediliyor olması araştırmacılara büyük kolaylık sağlamaktadır. ICP-MS/MS analizi; örneğin enjeksiyonu, plazma, kütle spektrofotometresi ve dedeksiyon aşamalarını içermektedir. Sıvı halde bulunan örnek sisleştirme işlemi için pompa ile nebulizatöre gönderilir. Damlacıklar halindeki sıvı örnek, nebulizatöre dik gelen argon gazı ile karşılaşır ve sisleşme (nebulization) oluşur. Sisleştirme sırasında oluşan titreşimin giderilmesi ve aerosollerin daha küçük hale getirilmesi için örnek sprey odasına (spray chamber) gönderilir. Analitin az bir kısmı analiz için alınır ve kalan büyük kısmı atık kısmına gider. Sisleştirme ile üretilmiş aerosoller yüksek sıcaklıktaki plazmaya (elektriksel iletkenliği olan gaz karışımı) girerler ve önce atomlaşırlar, bir miktar daha enerji alarak pozitif yüklü iyon haline dönüşürler. Pozitif yüklü iyonlar arayüz (interface) kısmına geçerler. Plazmanın sıcaklığı ve basıncı iyonların spektrofotometreye geçişini sağlayacak olan iyon lenslerine göre oldukça fazladır, bu iki bölgenin sıcaklık ve basınç dengesi arayüzde sağlanır. Kütle spektrometresi (kuadropol) tek yüklü haldeki iyonları kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırır. ICP-MS/MS sisteminde iki tane kuadropol ve bunların arasında reaksiyon hücresi

(collosion/reaction cell) bulunmaktadır (Fernandez vd., 2012, s. 5853). Kuadropolden geçen iyonlar dedektörde sayılır ve kayda geçirilir.

Element analizleri Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Agilent 8800 ICP-QQQ markalı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lityum, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, S, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Ho, Lu, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U olmak üzere 50 elementin ince ve kaba fraksiyondaki konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.2.1. Örneklerin ICP-MS/MS analizi için hazırlanması

Filtreler seramik makas ile ikiye bölünerek yarısı ICP-MS/MS analizleri için kullanılmıştır. Filtreler teflon (TFM) kaplara alınarak üzerlerine yüksek saflıkta 7 mL nitrik asit (HNO_3 , Merck Suprapur, %65 saflık), 1 mL hidroklorik asit (HCl, Merck Suprapur, %37 saflık) ve 0,5 mL hidroflorik (HF, Merck Suprapur, %48 saflık) eklenmiştir. Nitrik Asit ve HCl kullanımdan önce kızılötesi distilatörde (Berghof Distillacid BSB 939 IR) safsızlaştırılarak elementel girişimler azaltılmaya çalışılmıştır. Çözündürme işlemi Milestone Start D marka mikrodalga fırında yapılmıştır. Bir tanesi kör örneği olmak üzere her sette 10 adet örnek çözündürülmüştür. Mikrodalga fırında kullanılan çözündürme programı iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada sıcaklık 15 dakika içinde $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılmış, ikinci aşamada bu sıcaklıkta 10 dakika beklenmiştir. Bu işlemin ardından örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, polietilen (PE) kaplara alınarak ultra saf su ($18,2\text{ M}\Omega/\text{cm}$) ilavesiyle 20 mL hacime seyreltilmiştir. Örnekler analizlerine kadar buzdolabında veya buzlukta saklanmıştır.

Çözündürme işleminde kullanılan teflon kap ve kapakların temizliği mikro dalga fırında yapılmıştır. Kaplara 5 mL HNO_3 ve 5 mL ultra saf su eklenerek temizlik programı uygulanmıştır. Temizlik programı iki aşamalıdır; ilk 15 dakikada sıcaklık $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılır, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilerek işlem tamamlanır. Kaplar soğuduktan sonra ultra saf su ile yıkanarak yeniden kullanılabilir duruma getirilir. Örneklerin saklandığı analit kapları %20 HNO_3 içeren su çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra ultra saf su ile yıkanarak temizlikleri yapılmıştır.

3.3. Kalite Kontrolü ve Güvenilirlik Çalışmaları

3.3.1. Analitik çalışmalar

3.3.1.1. Kör örnekleri

Çalışmada laboratuvar ve saha körleri olmak üzere iki tip kör örnek kullanılmıştır. Laboratuvar örnekleri, örneklerin hazırlanması ve çözündürme işlemleri sırasında oluşabilecek kontaminasyonu belirlemek için kullanılmıştır. Çözündürme işleminde kullanılan asit karışımı ve boş nucleopore filtreler laboratuvar kör örnekleridir. Çözündürme işleminde her set için bir tane asit kör karışımı kullanılmıştır. Bu kör örnekler kullanılan asitlerden kaynaklı herhangi bir kontaminasyonu olup olmadığını anlamak için hazırlanmıştır. Toplamda 152 adet asit kör örneğinin elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Boş filtre örnekleri ise filtre kaynaklı ya da filtrelerin ikiye bölünmesi sırasında oluşabilecek kontaminasyonu belirlemek için kullanılmıştır. Saha kör örnekleri ise hem laboratuvar hem de arazi çalışmaları esnasındaki olası kontaminasyonu tespit etmek için değerlendirilmiştir. Saha kör örnekleri petri kaplarına konulup diğer örnekler ile birlikte araziye gönderilip geri getirilmişlerdir. Çözündürme ve analiz işlemleri normal örnekler ile aynı şekilde yapılmıştır. Çalışma sonunda 64 adet saha kör örneği toplanmıştır. Saha kör örneklerinin ortalaması element konsantrasyonlarından çıkartılmıştır. Böylece örnekleme ve analiz işlemleri sırasında meydana gelen kontaminasyonlar elimine edilmiştir. Çizelge 3.1'de asit karışımı kör örneklerinin, saha kör örneklerinin ortalama değerleri ve örnek/kör örnek oranlarının ortalamaları gösterilmiştir. Örnek/kör örnek oranı hesaplanırken saha kör örnek değerleri kullanılmıştır. Kontaminasyonların element konsantrasyonlarına etkisinin yüksek olup olmadığı ayırt etmek için örnek/kör örnek oranı için 5 değeri sınır olarak belirlenmiştir. Kentsel istasyonda PM_{2,5} örneklerinde Li, Sc, Cr, Ni, Br, Sr, Zr, Nb, Au'nin; PM_{2,5-10} örneklerinde ise Li, Cr, Br, Nb, Au'nin örnek/kör örnek oranı 5'in altındadır. Kırsal istasyonda ise PM_{2,5} örneklerinde Li, Mg, Ca, Sc, V, Cr, Br, Nb, Au, Tl, B'un; PM_{2,5-10} örneklerinde de Li, B, V, Cr, Ni, Zn, Au için bu oran 5'den küçüktür. Örnek/kör örnek oranı bu değerin altında kalan elementler veri setinden çıkartılmamıştır fakat sonuçlar değerlendirilirken bu durum göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 3.1. Asit karışımı kör örnekleri, saha kör örnekleri ve örnek/kör örnek ortalamaları

Element	Asit Karışımı Kör Örnekleri (ng ml ⁻¹)	Saha Kör Örnekleri (ng ml ⁻¹)	Örnek/Kör (Kentsel PM _{2,5})	Örnek/Kör (Kentsel PM _{2,5-10})	Örnek/Kör (Kırsal PM _{2,5})	Örnek/Kör (Kırsal PM _{2,5-10})
Li	0,14	0,12	1,6	2,0	1,2	3,4
B	1,63	1,19	9,7	4,7	11	1,6
Na	1,40	1,26	55	29	113	56
Mg	6,42	6,77	15	50	4,0	14
Al	4,77	4,03	19	76	14	106
K	0	0				
Ca	25	24	6,1	40	3,6	8
Sc	0,004	0,005	2,3		4,5	
Ti	1,15	1,14	5,1	25	5,5	12
S	11	22	21	65	7,1	15
V	0,22	0,22	6,6	11	3,4	3,6
Cr	1,12	4,10	4,1	2,9	2,6	3,8
Mn	0,27	0,19	8,8	34	9,3	15
Fe	10	10	7,8	38	8,1	14
Co	0,003	0,002	42		13	66
Ni	0,458	0,416	3,5	7,3	5,5	3,8
Cu	0,015	0				
Zn	1,245	1,076	9,7	395	6,4	3,4
Ga	0,035	0,013	19		16	
Ge	0,004	0,003	18			9,3
As	0,044	0,039	14	24	14	11
Se	0,002	0				
Br	1,518	1,239	2,0	1,4	3,1	
Rb	0,018	0,010	20	278	20	19
Sr	0,086	0,083	11	21	11	14
Zr	0,056	0,476	1,8	16	1,3	20
Nb	0,062	0,027	4,9	4,6	9,8	17
Mo	0,033	0,015	7,2	11	7,0	4,8
Ag	0,131	0,002			26399	1870
Cd	0,004	0,003	247		56	31
Sn	0,025	0,007	68	2764	43	18
Sb	0,030	0,022	8,4	31	88	8,9
Te	0,009	0,001			85	65
Cs	0,004	0,002	41	62	11	15,3
Ba	0,066	0,039	13,1		24	
La	0,001	0,001			12	
Ce	0,004	0,001	24			
Nd	0,003	0,001	228		12	

Çizelge 3.1. (Devam) Asit karışımı kör örnekleri, saha kör örnekleri ve örnek/kör örnek ortalamaları

Element	Asit Karışımı Kör Örnekleri (ng ml ⁻¹)	Saha Kör Örnekleri (ng ml ⁻¹)	Örnek/Kör (Kentsel PM _{2,5})	Örnek/Kör (Kentsel PM _{2,5-10})	Örnek/Kör (Kırsal PM _{2,5})	Örnek/Kör (Kırsal PM _{2,5-10})
Sm	0,001	0,0003			12	
Ho	0,0005	0,00003			49	
Lu	0,0005	0,00003			36	
Ir	0,027	0,001		504	7,1	
Pt	0,003	0,0001		106		22
Au	0,306	0,143	4,6	1,0	4,4	1,8
Hg	0,019	0,009	86	5,2	13	101
Tl	0,018	0,002			3,6	
Pb	0	0				
Bi	0,009	0,006	26		4,5	3,3
Th	0,002	0,0005	413		14	626
U	0,002	0,001	89,9		101	20

3.3.1.2. Dedeksiyon limiti

Elementlerin dedeksiyon limit değerleri (Limit of dedection-LOD) 13 adet asit karışımı kör örneğinin arka arkaya analiz edilmesi sonucunda hesaplanmıştır. 3.1. nolu denklemde dedeksiyon limit hesaplaması gösterilmiştir (Skoog, Holler ve Nieman, 2007, s. 20). Tayin sınırı (Limit of quantification-LOQ) ise LOD değerinin 10 katı alınarak hesaplanmıştır (Yenisoy-Karakaş vd., 2009, s. 1300). Çizelge 3.2’de LOD ve LOQ değerleri gösterilmiştir.

$$LOD (ng ml^{-1}) = \frac{Sinyal sonuçlarının standart sapması * 3}{Kalibrasyon grafik eğimi} \quad (3.1)$$

Çizelge 3.2. Elementlerin LOD ve LOQ değerleri

Element	LOD (ng ml ⁻¹)	LOQ (ng ml ⁻¹)	Element	LOD (ng ml ⁻¹)	LOQ (ng ml ⁻¹)
Li	0,0299	0,30	Zr	0,029	0,29
B	0,38	3,76	Nb	0,0048	0,048
Na	1,88	18,81	Mo	0,011	0,11
Mg	0,18	1,82	Ag	0,081	0,81
Al	0,20	2,04	Cd	0,0019	0,019
K	2,80	28,03	Sn	0,01839	0,18
S	2,46	24,63	Sb	0,0021	0,021
Ca	1,37	13,66	Te	0,040	0,40
Sc	0,010	0,10	Cs	0,0020	0,020
Ti	0,071	0,71	Ba	0,049	0,49
V	0,0042	0,042	La	0,0031	0,031
Cr	0,015	0,15	Ce	0,0026	0,026
Mn	0,0076	0,076	Nd	0,0035	0,035
Fe	0,083	0,83	Sm	0,0033	0,033
Co	0,0026	0,026	Ho	0,0018	0,018
Ni	0,011	0,11	Lu	0,0016	0,016
Cu	0,093	0,93	Ir	0,023	0,23
Zn	0,088	0,88	Pt	0,0031	0,031
Ga	0,014	0,14	Au	0,24	2,37
Ge	0,017	0,17	Hg	0,0069	0,069
As	0,017	0,17	Tl	0,018	0,18
Se	0,049	0,49	Pb	0,011	0,11
Br	0,63	6,26	Bi	0,072	0,72
Rb	0,0044	0,044	Th	0,0039	0,039
Sr	0,0078	0,078	U	0,0018	0,018

3.3.1.3. Doğruluk

ICPMS analizlerinin doğruluğu Standart Referans Madde (SRM) analizleri ile test edilmiştir. SRM1648a (*urban dust*- NIST) standart referans maddesi örnekler ile aynı prosedür kullanılarak çözüldürülmüştür ve elementel analizler gerçekleştirilmiştir. SRM1648a için hesaplanmış sertifikalı değerler, analiz sonuçları ve geri kazanım yüzdeleri Çizelge 3.3’de gösterilmiştir. Elementlerin büyük çoğunluğu için (Hg, Ca, Ce, Sb, Br hariç) ölçülen konsantrasyonlar ile sertifikalı değerler arasındaki fark $\pm\%10$ aralığındadır.

Çizelge 3.3. SRM sertifikalı değerler, ölçülen konsantrasyonlar ve geri kazanım yüzdeleri

Element	SRM Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SRM Analiz Sonucu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) \pm Standart Sapma (n=14)
Al	34300 \pm 0,13	32418,9	94,5 \pm 15
Sb	45,4 \pm 1,4	40,6	89,4 \pm 6,1
As	115,5 \pm 3,9	120,8	104,5 \pm 12,2
Br	502 \pm 10	438,3	87,3 \pm 6,8
Ca	58400 \pm 0,19	41760,27	71,5 \pm 3,4
Cd	73,7 \pm 2,3	71,1	99,3 \pm 8,6
Ce	54,6 \pm 2,2	45,9	84,3 \pm 4,7
Co	17,93 \pm 0,68	16,9	94,5 \pm 7,8
Cr	402 \pm 13	386,4	96,1 \pm 9,7
Cu	610 \pm 70	562,8	92,3 \pm 11,1
Fe	39200 \pm 0,21	38605,8	101,4 \pm 11,3
Pb	6550 \pm 0,033	6613,8	100,9 \pm 9,5
Mg	9130 \pm 0,01	8247,1	90,4 \pm 13,7
Mn	790 \pm 44	808,9	102,3 \pm 10,1
Hg	1,323 \pm 0,064	1,04	78,3 \pm 13,5
Ni	81,1 \pm 6,8	74,7	92,3 \pm 20,1
K	10560 \pm 0,049	9939,3	94,2 \pm 17,6
Rb	51 \pm 1,5	47	92,2 \pm 7,3
Na	4240 \pm 60	4336,4	102,7 \pm 9,3
Sr	215 \pm 17	219,6	102,1 \pm 7,4
S	55100 \pm 0,36	52889,6	95,9 \pm 4,1
Ti	4021 \pm 86	3785,9	94,2 \pm 11,2
V	127 \pm 11	126,8	99,9 \pm 11,6
Zn	4800 \pm 270	4970,9	103,5 \pm 11,6

3.3.2. Veri kalite kontrolü

Veri setinin kontrolü elementlerin zaman serisi grafikleri ve korelasyon matrisleri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Elementlerin zaman serisi grafikleri incelenerek, yüksek değerlerin örnekleme ve analiz hatalarından kaynaklı olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu amaçla kör örnek değerleri ve SRM analiz sonuçları tekrar gözden geçirilmiş ve anormal bir durum olup olmadığı belirlenmiştir. Ölçülen yüksek değerlerin örnekleme veya analiz hatalarından kaynaklanmadığı anlaşılmıştır. İkinci yöntem olarak da elementlerin korelasyon matrisleri incelenmiştir (Bkz. Bölüm 4.6.1). Korelasyon analiz sonuçları da beklenildiği gibidir ve veri setinde veri setinde sıra dışı bir durum olmadığını göstermektedir.

3.4. Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) Modeli

3.4.1. Modelin tanımı

Kütahya atmosferindeki PM_{2,5} kaynaklarını belirlemek için Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) modeli kullanılmıştır. İlk olarak Paatero ve Tapper (1994) tarafından tanıtılan model, PM kaynak belirleme çalışmalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. PMF çok değişkenli bir alıcı (receptor) model tipidir. Alıcı modeller kullanılarak veri setinde benzer eğilim gösteren türler gruplandırılarak faktörler belirlenir ve bu faktörler veri setinin değişkenliğini açıklarlar.

PMF analizinde gerçekleştirilen temel işlem $i \times j$ (i:örnek sayısı, j:element sayısı) boyutundaki veri setinin, $i \times p$ (p:faktör sayısı) boyutlu katkı (g) ve $p \times j$ boyutlu faktör (f) matrisleri oluşturularak yeniden üretilmesidir. Bu işlemin matematiksel ifadesi 3.2. nolu denklemde gösterilmiştir.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (3.2)$$

Bu denklemde x_{ij} j elementinin i gününde alıcı noktadaki derişimini, g_{ik} k nolu faktörün i günündeki derişime olan katkısını, f_{kj} j elementinin k nolu faktördeki derişimini, e_{ij} ise ölçülmüş olan x matrisi ile g ve f matrislerinin bir fonksiyonu olarak modellenmiş y matrisinin farkını ifade eder ve kalıntı (residual) matris olarak isimlendirilir. Kalıntı matrisinin ifadesi ise 3.3 nolu denklemde gösterilmiştir.

$$e_{ij} = x_{ij} - y_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} \quad (3.3)$$

PMF analizinde x_{ij} matrisi bilinmektedir ve amaç katkı (g) ve faktör (f) matrislerinin belirlenmesidir. PMF modelinin geleneksel faktör analiz yöntemlerine göre ayırt edici özelliklerinden bir tanesi g ve f matrislerinde negatif değer olmamasıdır yani faktörler negatif element konsantrasyonuna sahip olamazlar ($f_{kj} > 0$) ve örneklere negatif katkıda bulunamazlar ($g_{ik} > 0$).

PMF modelinin bir diğer ayırt edici özelliği ise ağırlıklandırılmış en küçük kareler (weighted least squares) tekniğinin kullanılmasıdır (Paatero, 1997, s. 23). Veri setindeki her bir değer belirsizlik (uncertainty) değerine göre ağırlıklandırılır. Böylece belirsizliği yüksek olan örneklerin (kayıp veriler, dedeksiyon limitinin altında kalanlar) modele olan

etkisi sınırlandırılmış olur. PMF belirsizlik değerlerini kullanarak Q değerini (object function) 3.4 nolu denkleme göre hesaplar.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (3.4)$$

Bu denklemde u_{ij} belirsizlik değeridir, nasıl hesaplandığı Bölüm 3.4.2’de anlatılmıştır. Model tarafından Q (robust) ve Q (true) olmak üzere iki ayrı Q değeri hesaplanır. Q (robust) iyi modellenemeyen örnekler hesaba katılmadan hesaplanan değerdir, Q (true) ise tüm değerler kullanılarak hesaplanır. Q (true) değerinin Q (robust) değerinden 1,5 kat fazla olması iyi modellenemeyen verilerin modeli orantısız bir şekilde etkilediğini göstermektedir (EPA, 2008, s. 13). Q değerinin teorik hesaplaması model tarafından yapılmamaktadır fakat 3.5 nolu denkleme göre hesaplanabilir. Burada n analizde kullanılan element sayısını, m örnek sayısını, p ise faktör sayısını ifade eder. Q (teorik) değeri büyük veri setleri için veri setinin boyutu ($m \times n$) şeklinde de hesaplanabilir. Model tarafından hesaplanan Q değerinin (Q (true) veya Q (robust)) teorik Q değerine yakın olması analiz sonucunda iyi bir çözüme ulaşıldığının göstergelerinden bir tanesidir (Reff, Eberly, Bhave, 2007, s. 149).

$$Q (\text{teorik}) = (m \times n) - p \times (m + n) \quad (3.5)$$

3.4.2. Model girdi dosyaları

Bu çalışmada modelin PMF3.0 versiyonu kullanılmıştır. Modelde elementel konsantrasyon ve belirsizlik girdi dosyaları kullanılmaktadır. Elementel konsantrasyon dosyası elementel analiz sonuçlarını içermektedir. Belirsizlik dosyası ise iki şekilde hazırlanabilir. Birinci yol; her element için her örnekleme gününe dair belirsizlik değerinin kullanıcı tarafından hesaplanmasıdır. İkinci yol ise modelin belirsizlik değerlerini hesaplayabilmesi için gerekli parametrelerin hazırlanmasıdır. Bu parametreler metod dedeksiyon limit değerleri (MDL) ve analitik hata yüzdeleridir.

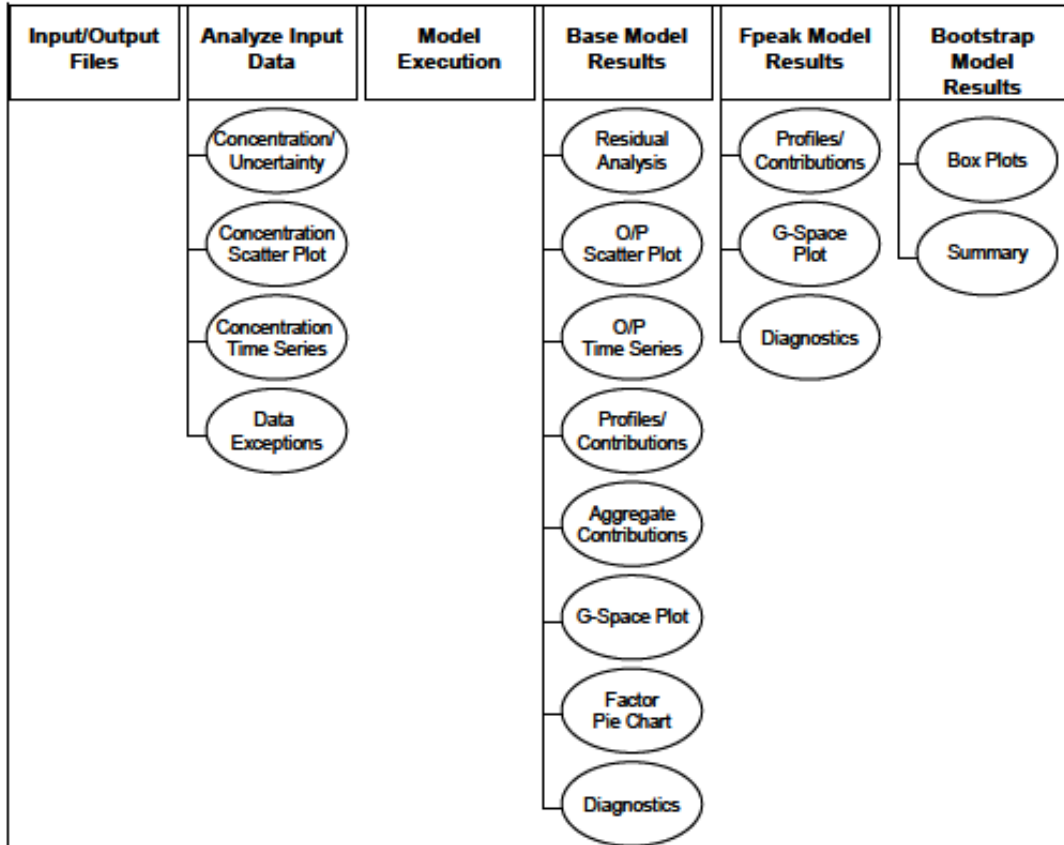
Elementin konsantrasyonu MDL değerine eşit ya da büyük ise 3.6 nolu denkleme göre, küçük ise 3.7 nolu denkleme eşitliğine göre belirsizlik değeri hesaplanır (Polissar vd., 1998, s. 19047).

$$Belirsizlik = \sqrt{(hata\ yüzdesi \times konsantrasyon)^2 + (MDL)^2} \quad (3.6)$$

$$Belirsizlik = \frac{5}{6} \times MDL \quad (3.7)$$

3.4.3. Modelin çalıştırılması

PMF modelinde gerçekleştirilen işlemler sırasına göre Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Bu işlemlerin hepsi burada ayrıntılı olarak anlatılmayacaktır, sadece bazı noktalara değinilecektir. Ayrıntılı açıklamalar için modelin kullanıcı rehberine bakılabilir (EPA, 2008).



Şekil 3.3. PMF analizlerinin akış şeması

Kaynak: EPA, 2008, s. 8

Model çalıştırılmadan önce verilerin ön değerlendirmesi için “Analyze Input Data” ekranındaki araçlar kullanılır. Bu ekranın altında 4 alt ekran vardır. “Concentration/Uncertainty” ekranındaki sinyal/gürültü (S/N) oranı değerlendirilerek elementler “güçlü” (strong), “zayıf” (weak) ve “kötü” (bad) olarak kategorize edilir. S/N oranı 3.8 nolu denkleme göre hesaplanır.

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n (s_{ij})^2}} \quad (3.8)$$

Denklemdaki s_{ij} belirsizlik değeridir. Element kötü olarak sınıflandırıldığında modelden çıkartılır, zayıf olarak işaretlenir ise modelden çıkarılmaz fakat belirsizliği üç kat artırılır. Elementlerin nasıl tasnif edilebileceğine ilişkin olarak Paatero ve Hopke (2003, s. 278) şu öneride bulunmuşlardır; S/N oranı 0,2’den küçük olan elementler kötü, 0,2 ile 2 arasında olanlar da zayıf olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma yapılırken, elementlerin örnek/kör örnek oranları ve belirlenme yüzdeleri de dikkate alınır. Elementler modelden çıkarılırken dikkatli olmak gerekmektedir çünkü elementin S/N değeri düşük olsa bile bir kirlenici kaynağa özgü olabilir ve model çözümünde yararlı olabilir.

Model çalıştırılmadan önce faktör sayısı kullanıcı tarafından belirlenir. Standart bir yolu olmadığı için PMF analizinde faktör sayısını belirlemek kolay değildir. Optimum faktör sayısına çeşitli denemeler sonucunda ulaşılır. PMF uygulamasında iyi bir çözüme ulaşıldığı bazı sonuçlar incelenerek anlaşılabilir. Bunlardan bir tanesi daha önce bahsedilen Q değeridir. Model tarafından hesaplanan Q değerinin teorik olarak bulunan Q değerine yakın olması gerekmektedir (Li vd., 2004, s. 6524). Bir diğer sonuç ölçülen değer ile modellenen değer arasındaki farktır. Bu fark “Residual Analysis” kısmında gösterilmektedir. Bu farkın ± 3 aralığında olması iyi bir sonucun göstergesidir (EPA, 2008, s. 14).

PMF analizinde optimum bir sonucu ulaşıldıktan sonra çözümün sağlamlığını (stability) test etmek için Bootstrap tekniği kullanılır. Veri setinden birbiriyle örtüşmeyen bloklar seçilerek veri seti ile aynı boyutlarda yeni bir veri seti oluşturulur ve bu yeni veri seti ile model çalışır (EPA 2008, s. 23). Bootstrap analizi sonucunda bulunan faktörler ile optimum çözümde belirlenen faktörlerin faktör katkılarının korelasyonlarına bakılır. Korelasyon katsayısı belirlenen değerden küçük ise faktörler eşleşmiyor (unmapped) sonucuna varılır.

Faktör analizlerinde rotasyon kaynaklı belirsizlikler (rotational ambiguity) bulunmaktadır (Paatero vd., 2002, s. 253). PMF modelinde bunu kontrol etmek ve benzersiz (unique) bir çözüme ulaşmak için Fpeak analizi kullanılır. Farklı Fpeak değerleri kullanılarak (-5 ile +5 arası değerlerin denenmesi önerilmektedir) model çalıştırılır ve rotasyon sonucunda Q değerinde ve faktör profillerinde meydana gelen değişiklikler incelenir.

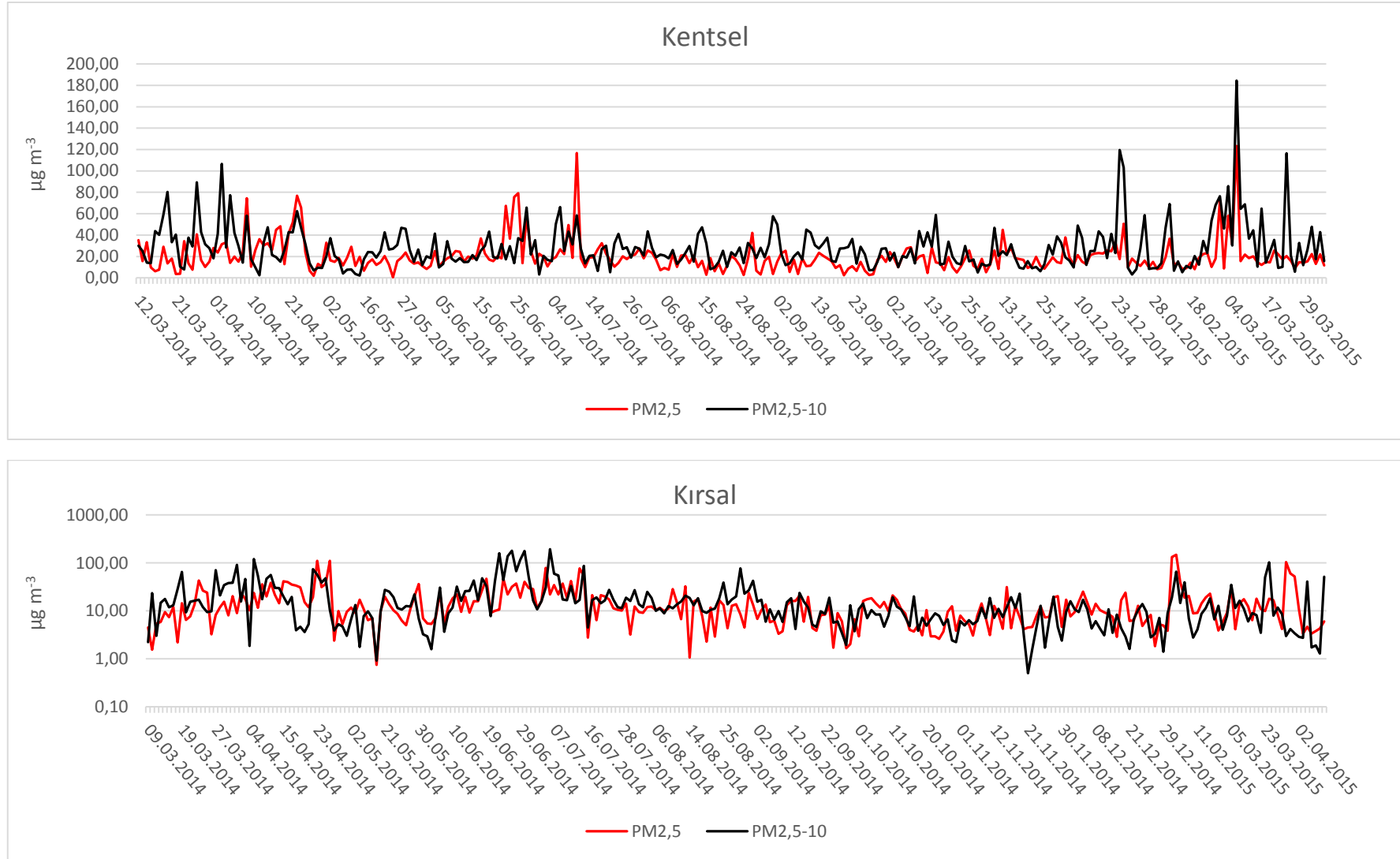
4. BULGULAR

4.1. Partikül Madde Kütlesel Konsantrasyonları

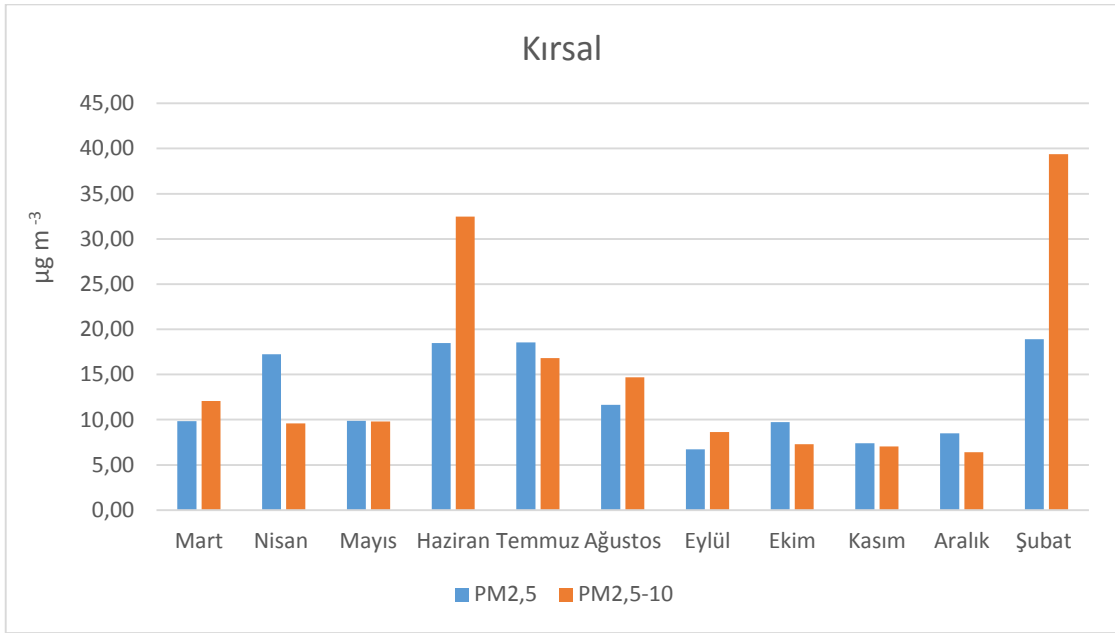
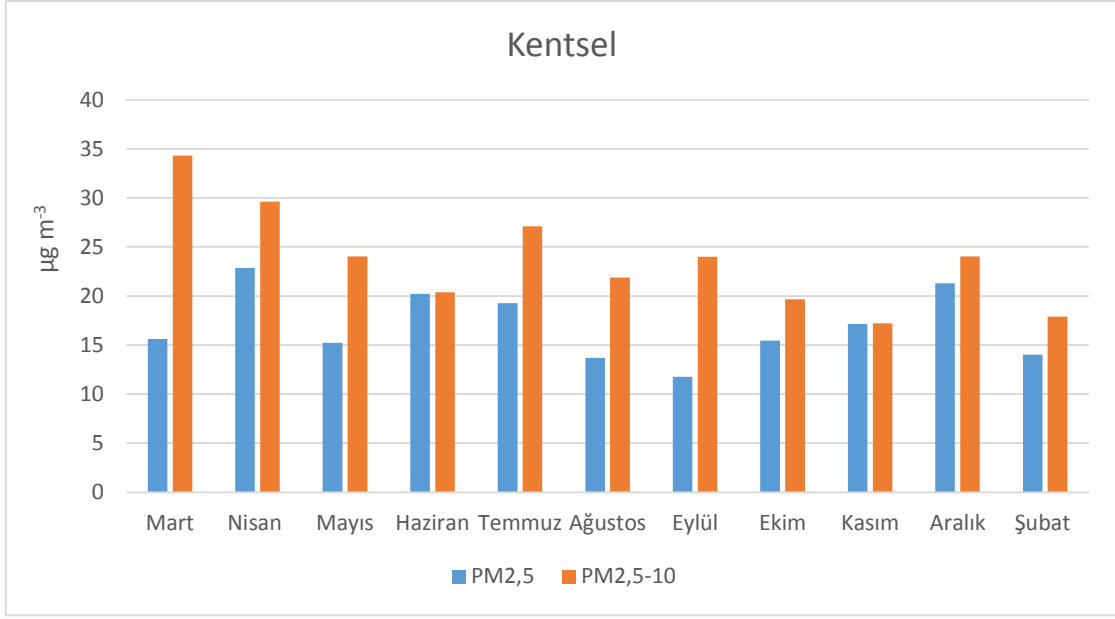
Bu çalışmada partikül madde $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ olarak iki ayrı boyutta toplanmıştır. $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonları toplanarak PM_{10} değeri elde edilmiştir. Kırsal istasyonda yıllık ortalama PM_{10} konsantrasyonu $35 \mu\text{g m}^{-3}$, kentsel istasyonda ise $48 \mu\text{g m}^{-3}$ 'tür. Kentsel istasyon sonucu, Türkiye'de 2019 yılı için ulaşılması planlanan yıllık limit değer (40 $\mu\text{g m}^{-3}$) üzerindedir. Günlük PM_{10} limit değeri ise (50 $\mu\text{g m}^{-3}$) kırsal istasyonda 58, kentsel istasyonda ise 99 kez aşılmıştır. 2019 yılı için hedeflenen bu değer yılda 35 kereden fazla aşılmamasıdır. $PM_{2,5}$ yıllık ortalama konsantrasyonu kırsalda $16 \mu\text{g m}^{-3}$, kent merkezinde ise $20 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Türkiye'de $PM_{2,5}$ için bir limit değeri belirlenmemiştir fakat sonuçlar Dünya Sağlık Örgütü'nün önerdiği yıllık $PM_{2,5}$ limit değerinin (10 $\mu\text{g m}^{-3}$) üzerindedir. $PM_{2,5-10}$ ortalama değerleri kentsel ve kırsal istasyon için sırasıyla $28 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $19 \mu\text{g m}^{-3}$ 'tür.

Kentsel ve kırsal istasyondaki günlük PM konsantrasyonları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kentsel istasyonda ince ve kaba fraksiyonda en yüksek yüksek konsantrasyonlar sırasıyla $123,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $184,4 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak aynı tarihte (06.03.2015) ölçülmüştür. Kırsal istasyonda ise en yüksek $PM_{2,5}$ konsantrasyonu $147,1 \mu\text{g m}^{-3}$ (30.01.2015); en yüksek $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonu $193,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (06.07.2014) olarak ölçülmüştür. Partikül madde konsantrasyonlarının aylık medyan değerleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Kentsel istasyonda hem $PM_{2,5}$ hem $PM_{2,5-10}$ için belirgin bir mevsimsel değişim görülmemektedir. Kırsal istasyonda ise her iki fraksiyonda da yaz ayları ortalamalarının yüksek olduğu görülmektedir.

Kentsel ve kırsal istasyonda $PM_{2,5}/PM_{10}$ oranları sırasıyla $0,43\pm 0,17$ ve $0,49\pm 0,20$ olarak hesaplanmıştır. $PM_{2,5}/PM_{10}$ oranının 1'e yakın olması antropojenik katkının yüksek olduğunu, bu oranın düşük olması (0,5 civarı) ise toprak veya yol tozu kaynaklı katkının yüksek olduğunu göstermektedir (Gehring ve Buchmann; 2003, s. 2574; Querol vd., 2004, s. 366; Putuad vd., 2010, s. 1312). Kütahya'da her iki istasyonda da bu oranın 0,5'e yakın olması, bölgede toprak etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Kentsel ve kırsal istasyondaki günlük PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} konsantrasyonları



Şekil 4.2. Kentsel ve kırsal istasyondaki aylık PM medyan konsantrasyonları

4.2. Veri Setinin Genel Özellikleri

4.2.1. Elementlerin tanımlayıcı istatistikleri

Lityum, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, S, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Ho, Lu, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U elementlerinin PM_{2,5}, PM_{2,5-10} ve PM₁₀ fraksiyonlarındaki aritmetik ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleri için dedeksiyon limitinin altında kalan örnek yüzdeleri Çizelge 4.1-6'da gösterilmiştir.

Kentsel istasyonda ince fraksiyonda elementlerin ortalama konsantrasyonları 0,018 ng m⁻³ (Sm) ile 742 ng m⁻³ (S); kaba fraksiyonda 0,004 ng m⁻³ (Pt) ile 1276 ng m⁻³ (Ca); PM₁₀ için ise 0,009 ng m⁻³ (Pt) ile 1533 ng m⁻³ (Ca) arasında değişmektedir. Kırsal istasyonda ise elementlerin PM_{2,5}, PM_{2,5-10} ve PM₁₀ ortalmaları sırasıyla; 0,008 ng m⁻³ (Pt) ile 682 ng m⁻³ (S), 0,009 ng m⁻³ (Ho) ile 404 ng m⁻³ (Al), 0,009 ng m⁻³ (Lu) ile 855 ng m⁻³ (S) arasında değişmektedir. İnce fraksiyonda kentsel ve kırsal istasyon için en yüksek ve en düşük konsantrasyonlar sırasıyla şöyledir; 7544 ng m⁻³ (S) ve 0,00003 ng m⁻³ (U), 4926 ng m⁻³ (S) ve 0,00001 ng m⁻³ (La). Kaba fraksiyonda kentsel istasyonda en yüksek değer 8413 ng m⁻³ (Ca), en düşük değer 0,0003 ng m⁻³ (Mo) olarak ölçülürken; kırsalda ise bu değerler sırasıyla 3962 ng m⁻³ (Al) ve 0,00003 ng m⁻³ (Bi) olarak bulunmuştur. PM₁₀ fraksiyonunda ise kentsel ve kırsal istasyon için en yüksek ve en düşük konsantrasyonlar sırasıyla şöyledir; 8413 ng m⁻³ (Ca) ve 0,0001 ng m⁻³ (Te), 5890 ng m⁻³ (Al) ve 0,00003 ng m⁻³ (Bi).

Elementlerin örneklerde belirlenme yüzdeleri, ortalama değerlerin veri setini temsil edip edemeyeceğini anlamak ve elementin daha ileri istatistiksel analizlerde (örneğin PMF analizi) kullanılıp kullanılmayacağına karar vermek için önemlidir. Çizelgelerde elementlerin dedeksiyon limiti (DL) altında kalan yüzdeleri gösterilmiştir. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda dedeksiyon limiti altında kalan örneklerin yüzdesi %0,3 (V ve S) ile %98 (Lu) arasında değişmektedir. 32 elementin belirlenme yüzdesi 80'in üzerinde, 9 tanesinin 50 ile 80 arasında, geri kalan 9 elementin ise 50'nin altındadır. Kaba fraksiyonda ise dedeksiyon limiti altında kalan örneklerin yüzdesi %0,3 (Ti, Al, Sr, S) ile %97 (Bi) arasında değişmektedir. 33 elementin belirlenme yüzdesi 80'in üzerinde, 5 tanesinin 50 ile 80 arasında, geri kalan 12 elementin ise 50'nin altındadır. Platin, Lu, Ag, Au ve Te'ün her iki fraksiyonda da belirlenme yüzdeleri 30'un altındadır. Kırsal istasyonda ise ince fraksiyonda dedeksiyon limiti altında kalan örneklerin yüzdesi %0,7

(Al) ile %98 (Pt) arasında değişmektedir. 19 elementin belirlenme yüzdesi 80'in üzerinde, 17 tanesinin 50 ile 80 arasında, geri kalan 14 elementin ise 50'nin altındadır. Kaba fraksiyonda ise dedeksiyon limiti altında kalan örneklerin yüzdesi %0,3 (S) ile %98 (Se) arasında değişmektedir. 31 elementin belirlenme yüzdesi 80'in üzerinde, 7 tanesinin 50 ile 80 arasında, geri kalan 12 elementin ise 50'nin altındadır. Platin, Lu, Ag, Au, Te, Ho'un her iki fraksiyonda da belirlenme yüzdeleri 30'un altındadır. Belirlenme yüzdesi 30'un altında kalan elementler değerlendirme dışında tutulmuştur.

Çizelge 4.1. Kentsel istasyonda $PM_{2,5}$ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

Element	Aritmetik Ortalama ($ng\ m^{-3}$)	Standart Sapma	Medyan ($ng\ m^{-3}$)	Minimum ($ng\ m^{-3}$)	Maksimum ($ng\ m^{-3}$)	DL altında kalan örnek yüzdesi
Li	0,19	0,28	0,12	0,0003	3,65	23
B	4,89	4,55	4,07	0,017	46,5	8
Na	66,4	50,5	56,4	0,071	359,0	9
Mg	103,8	86,9	82,7	0,31	529,8	2
Al	193,1	235,2	131,9	0,54	2187,1	1
K	103,1	79,8	92,7	1,67	584,1	8
Ca	261,4	304,1	210,5	2,78	3250,8	2
Sc	0,048	0,080	0,029	0,0004	0,93	35
Ti	11,17	12,36	7,92	0,062	92,5	9
S	742,1	624,9	602,5	14,455	7544,8	1
V	2,21	2,00	1,64	0,056	12,4	0,3
Cr	4,51	4,48	3,29	0,637	56,0	0,3
Mn	3,07	2,68	2,37	0,007	17,7	1
Fe	156,4	138,4	119,2	1,40	984,8	1
Co	0,10	0,08	0,082	0,002	0,61	5
Ni	2,14	2,29	1,49	0,081	19,2	1
Cu	1,61	2,24	1,14	0,032	18,9	35
Zn	17,5	18,2	13,1	0,14	129,5	2
Ga	0,76	0,67	0,59	0,008	4,91	2
Ge	0,15	0,15	0,11	0,001	1,57	1
As	1,49	1,57	1,12	0,0002	18,1	1
Se	0,33	0,41	0,25	0,005	4,63	34
Br	3,10	4,51	1,69	0,030	32,9	59
Rb	0,44	0,36	0,38	0,002	2,38	2
Sr	1,38	1,64	0,91	0,005	13,9	2
Zr	1,93	3,73	0,87	0,005	35,7	33

Çizelge 4.1. (Devam) *Kentsel istasyonda PM2,5 fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı özellikleri*

Element	Aritmetik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)	DL altında kalan örnek yüzdesi
Nb	0,14	0,94	0,03	0,0001	13,9	25
Mo	0,20	0,20	0,17	0,001	1,62	4
Ag	0,58	1,42	0,12	0,002	13,4	60
Cd	1,09	3,82	0,19	0,001	48,4	1
Sn	1,02	0,89	0,77	0,008	5,40	37
Sb	0,66	0,55	0,56	0,002	5,73	2
Te	0,078	0,207	0,016	0,0001	1,12	77
Cs	0,066	0,046	0,057	0,002	0,31	1
Ba	2,44	2,45	1,78	0,015	17,3	11
La	0,11	0,13	0,083	0,003	1,06	11
Ce	0,25	0,27	0,18	0,0001	2,21	11
Nd	0,084	0,110	0,055	0,0002	0,98	8
Sm	0,018	0,029	0,009	0,0001	0,19	54
Ho	0,024	0,036	0,005	0,0005	0,12	95
Lu	0,045	0,039	0,047	0,004	0,11	98
Ir	0,16	0,25	0,093	0,001	1,20	93
Pt	0,023	0,026	0,008	0,003	0,074	96
Au	0,46	0,61	0,23	0,006	2,99	85
Hg	0,61	0,90	0,19	0,002	4,74	47
Tl	0,045	0,058	0,028	0,0001	0,58	30
Pb	9,31	35,45	3,89	0,017	477,2	4
Bi	0,30	0,51	0,18	0,001	5,91	12
Th	0,039	0,042	0,028	0,001	0,28	17
U	0,024	0,029	0,018	0,00003	0,35	4

Çizelge 4.2. Kentsel istasyonda $PM_{2,5-10}$ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

Element	Aritmetik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)	DL altında kalan örnek yüzdesi
Li	0,38	0,33	0,28	0,0002	2,29	21
B	11,1	40,4	4,42	0,0003	508,2	38
Na	116,4	100,1	89,5	7,02	606,4	1
Mg	377,6	266,7	321,6	4,77	1575,9	0
Al	525,7	417,8	422,0	17,7	3032,6	0,3
K	143,3	128,6	106,5	2,67	710,0	7
Ca	1276,5	983,9	1039,2	32,9	8413,8	0,0
Sc	0,098	0,085	0,072	0,002	0,62	3
Ti	30,3	22,6	24,4	0,80	169,0	0,3
S	389,6	311,2	292,9	0,034	1999,0	0,3
V	3,53	3,16	2,69	0,34	32,4	0
Cr	4,19	2,01	3,90	0,95	17,8	0
Mn	7,30	5,50	5,99	0,003	40,6	0
Fe	359,5	256,7	308,1	0,28	1695,8	0
Co	0,23	0,16	0,18	0,006	0,87	1
Ni	3,48	4,23	2,86	0,010	63,3	1
Cu	2,41	4,58	1,53	0,012	52,7	26
Zn	14,0	12,9	10,4	0,047	105,9	2
Ga	1,74	1,25	1,45	0,025	6,67	1
Ge	0,12	0,12	0,09	0,004	0,98	1
As	1,30	1,27	0,94	0,083	9,42	1
Se	0,18	0,22	0,11	0,001	1,00	89
Br	5,68	7,57	3,90	0,044	56,5	60
Rb	0,85	0,64	0,71	0,011	3,83	0
Sr	3,69	3,00	2,87	0,15	21,1	0,3
Zr	2,22	2,41	1,75	0,006	19,9	1
Nb	0,15	0,24	0,11	0,0005	3,71	6
Mo	0,18	0,14	0,15	0,0003	0,90	7
Ag	0,70	1,48	0,30	0,004	12,1	73
Cd	0,86	3,51	0,11	0,005	40,9	1
Sn	1,03	0,84	0,88	0,014	4,93	7
Sb	0,76	0,64	0,58	0,010	4,55	0,0
Te	0,14	0,48	0,02	0,006	2,49	89
Cs	0,15	0,11	0,12	0,001	0,76	1
Ba	7,07	5,22	5,89	0,074	31,6	3
La	0,31	0,27	0,25	0,001	2,17	6
Ce	0,60	0,55	0,47	0,005	4,41	5
Nd	0,26	0,23	0,19	0,003	1,90	5
Sm	0,046	0,047	0,034	0,001	0,36	24
Ho	0,010	0,015	0,005	0,0003	0,081	82
Lu	0,015	0,021	0,004	0,001	0,063	96
Ir	0,140	0,309	0,010	0,0003	1,12	95
Pt	0,004	0,008	0,002	0,0005	0,038	88
Au	0,16	0,32	0,074	0,0003	2,40	75
Hg	0,29	0,40	0,13	0,002	2,28	60
Tl	0,049	0,069	0,028	0,0005	0,37	68
Pb	8,20	29,95	2,31	0,043	324,3	26
Bi	0,95	1,79	0,11	0,004	6,17	97
Th	0,12	0,11	0,086	0,001	0,80	10
U	0,078	0,059	0,062	0,001	0,35	1

Çizelge 4.3. Kentsel istasyonda PM₁₀ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

Element	Aritmetik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)
Li	0,48	0,46	0,39	0,001	3,65
B	11,9	32,9	6,99	0,087	508,2
Na	176,3	123,1	149,3	1,57	819,4
Mg	479,6	313,4	422,1	5,08	1895,0
Al	718,2	587,8	583,2	39,3	4533,1
K	232,7	171,5	197,7	3,23	1031,1
Ca	1533,5	1117,4	1282,0	32,9	8413,8
Sc	0,13	0,13	0,097	0,002	0,94
Ti	40,4	32,3	33,9	1,45	256,6
S	1123,0	736,8	1016,3	0,034	8035,6
V	5,74	4,61	4,51	0,71	36,9
Cr	8,69	5,06	7,59	1,59	62,8
Mn	10,3	7,2	8,81	0,011	46,8
Fe	513,8	354,9	448,1	1,94	2601,2
Co	0,32	0,21	0,28	0,022	1,11
Ni	5,58	4,92	4,63	0,18	63,6
Cu	3,40	5,02	2,44	0,012	52,7
Zn	30,8	24,9	24,6	1,11	168,3
Ga	2,47	1,60	2,25	0,082	9,65
Ge	0,28	0,21	0,23	0,022	1,59
As	2,78	2,20	2,31	0,15	18,8
Se	0,35	0,42	0,26	0,001	4,63
Br	5,05	6,94	3,08	0,030	57,7
Rb	1,29	0,85	1,13	0,011	5,35
Sr	5,05	4,09	3,97	0,25	33,8
Zr	3,52	5,27	2,45	0,055	54,9
Nb	0,25	0,85	0,14	0,0005	13,9
Mo	0,36	0,24	0,33	0,034	1,67
Ag	0,84	1,72	0,26	0,002	13,4
Cd	1,93	6,03	0,33	0,022	48,5
Sn	1,63	1,30	1,32	0,014	8,05
Sb	1,41	0,92	1,24	0,017	6,12
Te	0,10	0,33	0,018	0,0001	2,49
Cs	0,21	0,12	0,20	0,027	0,77
Ba	9,02	6,38	8,01	0,074	41,0
La	0,40	0,37	0,31	0,001	3,03
Ce	0,80	0,75	0,64	0,012	6,24
Nd	0,32	0,32	0,24	0,0003	2,67
Sm	0,055	0,063	0,037	0,001	0,48
Ho	0,014	0,023	0,005	0,0003	0,12
Lu	0,025	0,032	0,006	0,001	0,11
Ir	0,16	0,28	0,065	0,0003	1,21
Pt	0,009	0,016	0,003	0,0005	0,074
Au	0,29	0,49	0,11	0,0003	2,99
Hg	0,57	0,82	0,20	0,002	4,76
Tl	0,059	0,075	0,036	0,0001	0,58
Pb	15,2	52,8	6,26	0,064	590,3
Bi	0,33	0,63	0,18	0,001	6,17
Th	0,14	0,14	0,11	0,001	0,95
U	0,10	0,07	0,083	0,007	0,40

Çizelge 4.4. Kırsal istasyonda $PM_{2,5}$ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

Element	Aritmatik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)	DL altında kalan örnek yüzdesi
Li	0,18	0,40	0,084	0,0005	3,50	49
B	5,30	9,23	3,09	0,004	91,5	5
Na	52,4	62,4	36,2	0,92	597,6	12
Mg	75,0	103,8	50,0	0,41	973,9	6
Al	173,9	264,2	98,4	2,40	2082,0	1
K	65,8	72,2	47,7	0,19	516,3	22
Ca	120,8	164,2	69,7	3,37	1477,7	2
Sc	0,048	0,087	0,025	0,001	1,02	29
Ti	11,8	16,5	6,94	0,043	109,8	12
S	682,4	565,6	558,6	3,29	4926,9	1
V	0,90	0,74	0,66	0,009	5,11	14
Cr	4,65	6,86	3,74	0,089	112,8	2
Mn	3,14	4,54	1,92	0,001	44,7	2
Fe	137,8	159,2	92,9	0,027	1078,0	1
Co	0,10	0,12	0,068	0,001	1,06	24
Ni	2,35	2,24	1,67	0,023	18,2	16
Cu	3,05	16,32	0,81	0,013	160,0	67
Zn	15,5	49,4	7,12	0,10	539,5	31
Ga	0,84	1,49	0,40	0,005	10,9	7
Ge	0,083	0,105	0,043	0,002	0,63	40
As	0,77	0,68	0,57	0,021	4,48	2
Se	0,13	0,12	0,11	0,001	0,67	59
Br	4,83	3,73	3,88	0,018	19,8	53
Rb	0,26	0,30	0,17	0,001	2,11	4
Sr	1,01	1,49	0,59	0,005	14,1	1
Zr	2,48	3,07	1,60	0,018	20,2	55
Nb	0,072	0,247	0,030	0,0001	3,51	26
Mo	0,14	0,16	0,095	0,002	1,22	35
Ag	0,25	0,24	0,092	0,022	0,78	92
Cd	0,51	1,64	0,077	0,001	18,5	6
Sn	0,56	0,57	0,39	0,003	4,98	42
Sb	0,24	0,22	0,16	0,001	1,48	24
Te	0,14	0,19	0,067	0,004	1,01	78
Cs	0,04	0,03	0,032	0,000	0,209	4
Ba	2,68	4,92	1,28	0,001	33,8	6
La	0,12	0,15	0,070	0,00001	0,95	35
Ce	0,20	0,33	0,091	0,002	2,13	32
Nd	0,090	0,125	0,051	0,0003	0,86	30
Sm	0,025	0,027	0,019	0,0001	0,17	51
Ho	0,010	0,006	0,010	0,0002	0,034	79
Lu	0,008	0,005	0,007	0,002	0,030	81
Ir	0,052	0,094	0,030	0,001	0,69	82
Pt	0,008	0,005	0,007	0,0004	0,015	98
Au	0,10	0,13	0,046	0,00004	0,53	72
Hg	0,12	0,13	0,080	0,0002	0,79	58
Tl	0,041	0,042	0,025	0,0001	0,20	81
Pb	2,01	3,78	1,35	0,006	53,0	23
Bi	0,076	0,081	0,050	0,003	0,56	47
Th	0,038	0,043	0,025	0,0002	0,27	21
U	0,022	0,022	0,015	0,001	0,12	28

Çizelge 4.5. Kırsal istasyonda $PM_{2,5-10}$ fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

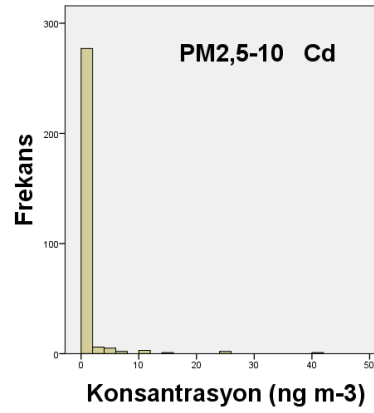
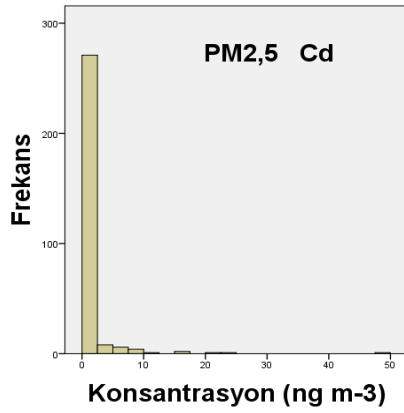
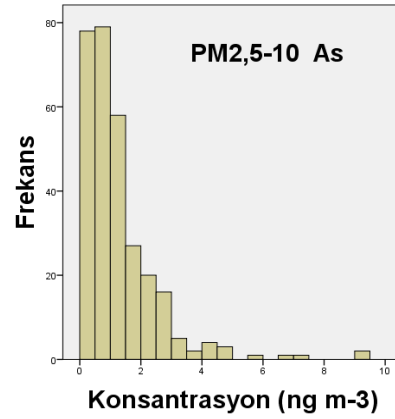
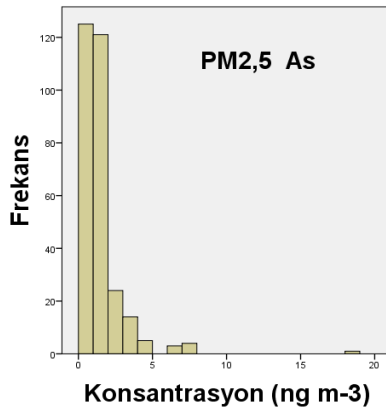
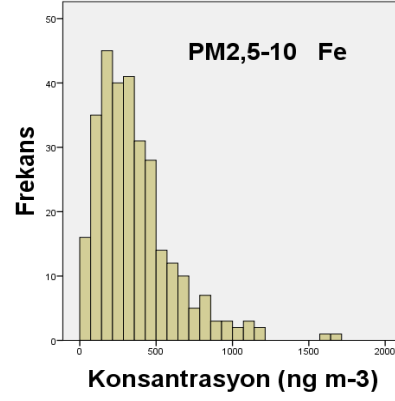
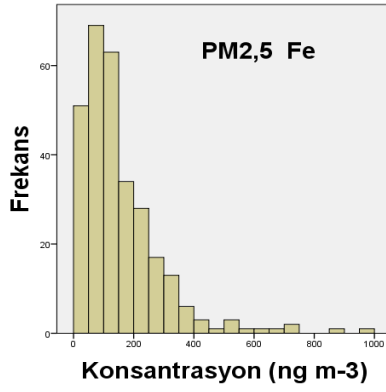
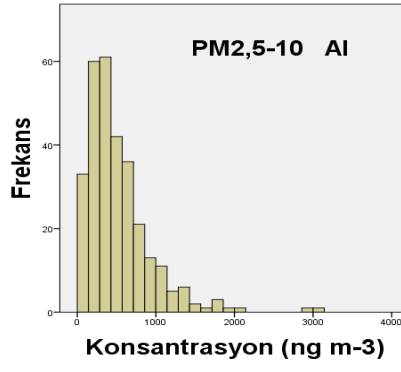
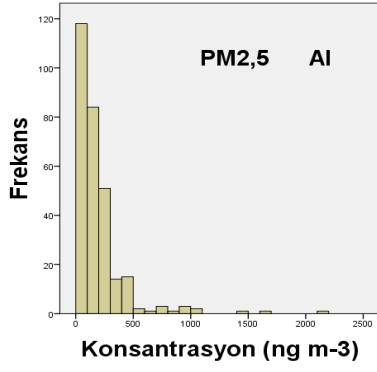
Element	Aritmetik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)	DL altında kalan örnek yüzdesi
Li	0,39	0,36	0,30	0,002	4,19	13
B	25,9	79,7	6,73	0,007	427,3	77
Na	110,9	111,5	75,9	4,245	786,0	5
Mg	217,4	174,8	182,8	1,132	1331,8	1
Al	404,2	421,5	270,6	1,576	3962,6	1
K	101,7	111,4	71,8	0,313	973,9	24
Ca	366,6	345,6	275,3	0,783	3233,9	2
Sc	0,097	0,092	0,076	0,002	0,77	5
Ti	24,2	24,6	16,8	0,058	233,2	3
S	180,9	136,7	144,2	7,665	1112,1	0,3
V	1,28	0,90	1,04	0,105	5,82	0,0
Cr	6,05	4,56	4,93	0,056	21,1	15
Mn	5,74	4,86	4,33	0,112	33,2	1
Fe	298,6	269,5	226,3	2,579	2169,3	1
Co	0,27	0,26	0,18	0,001	1,67	5
Ni	4,33	4,86	2,67	0,044	31,8	14
Cu	2,06	8,22	0,47	0,015	61,8	81
Zn	8,62	21,49	5,03	0,177	294,2	14
Ga	1,05	0,89	0,77	0,007	7,10	12
Ge	0,068	0,070	0,048	0,000	0,39	10
As	0,69	0,62	0,50	0,007	3,62	1
Se	0,35	0,34	0,13	0,041	0,90	98
Br	4,26	13,62	1,47	0,035	100,9	78
Rb	0,53	0,52	0,36	0,004	4,30	2
Sr	2,25	2,63	1,57	0,019	27,6	1
Zr	1,66	1,92	1,06	0,010	14,4	12
Nb	4,06	26,92	0,094	0,003	230,6	45
Mo	0,19	0,51	0,090	0,001	6,76	14
Ag	43,4	165,1	0,37	0,022	756,2	89
Cd	0,16	0,46	0,041	0,0001	5,17	5
Sn	0,45	1,22	0,28	0,005	13,4	19
Sb	0,38	1,41	0,17	0,001	15,9	2
Te	0,45	1,00	0,023	0,001	3,70	90
Cs	0,11	0,13	0,082	0,000	1,58	5
Ba	3,78	3,44	2,89	0,013	30,9	16
La	0,24	0,28	0,16	0,0001	2,93	22
Ce	0,47	0,57	0,30	0,001	5,98	14
Nd	0,20	0,24	0,13	0,001	2,59	10
Sm	0,043	0,048	0,032	0,001	0,47	40
Ho	0,009	0,017	0,003	0,0001	0,11	83
Lu	0,009	0,022	0,002	0,0002	0,095	94
Ir	0,61	1,57	0,076	0,001	7,48	84
Pt	0,019	0,020	0,010	0,002	0,071	91
Au	1,22	3,24	0,36	0,017	19,6	80
Hg	0,31	0,58	0,086	0,0004	3,13	50
Tl	0,025	0,026	0,018	0,0002	0,23	35
Pb	1,91	5,26	0,65	0,020	37,9	78
Bi	0,044	0,194	0,018	0,00003	1,90	40
Th	0,11	0,11	0,073	0,0001	0,78	15
U	0,064	0,078	0,037	0,0004	0,46	9

Çizelge 4.6. Kırsal istasyonda PM_{10} fraksiyonundaki elementlerin tanımlayıcı istatistik değerleri

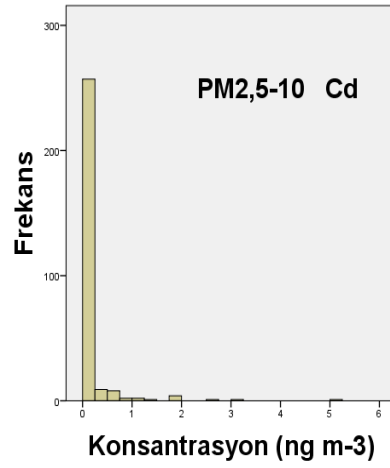
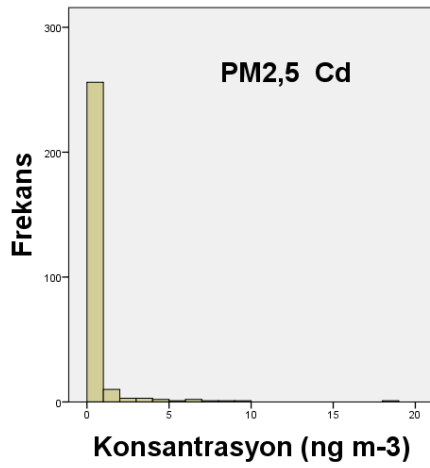
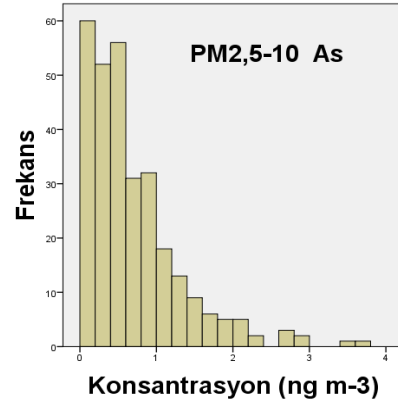
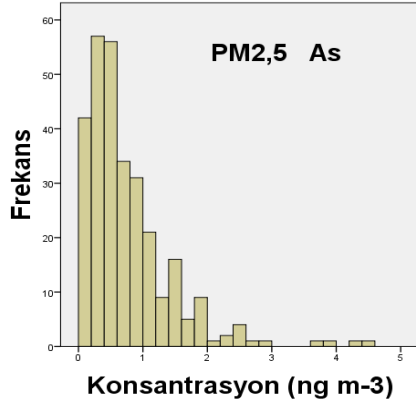
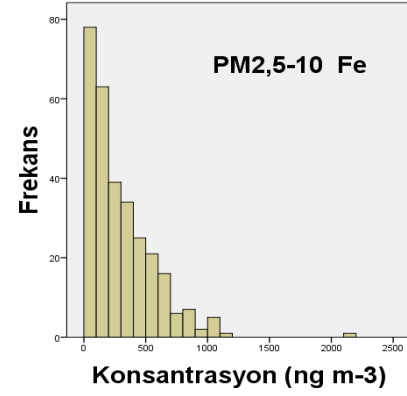
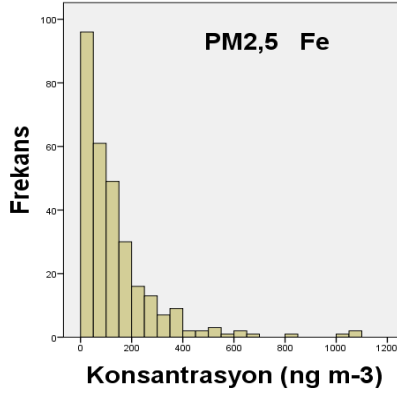
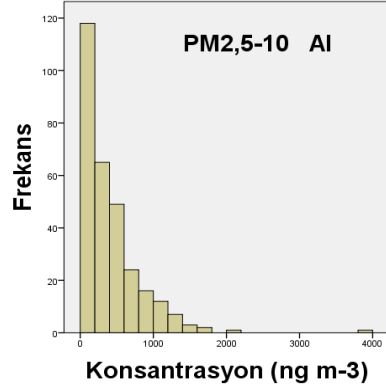
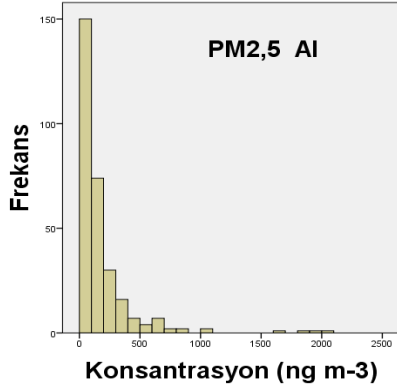
Element	Aritmatik Ortalama (ng m ⁻³)	Standart Sapma	Medyan (ng m ⁻³)	Minimum (ng m ⁻³)	Maksimum (ng m ⁻³)
Li	0,46	0,54	0,33	0,0005	5,32
B	11,4	41,3	4,00	0,038	432,6
Na	158,4	143,1	115,4	3,02	1083,9
Mg	286,4	237,2	231,6	5,57	1954,4
Al	576,1	641,8	392,3	6,91	5890,0
K	144,4	163,7	100,6	0,19	1431,6
Ca	479,2	463,6	358,3	3,37	4711,5
Sc	0,13	0,15	0,087	0,001	1,28
Ti	34,6	37,8	23,3	0,058	343,0
S	855,9	626,2	736,5	22,8	5094,3
V	2,06	1,41	1,65	0,19	9,26
Cr	9,76	8,17	8,43	1,05	112,8
Mn	8,77	7,98	6,41	0,049	53,024
Fe	433,9	394,8	321,3	3,47	3246,6
Co	0,34	0,33	0,25	0,001	2,20
Ni	5,84	6,12	3,79	0,10	43,8
Cu	3,37	16,10	1,03	0,013	160,0
Zn	18,2	47,0	8,87	0,10	544,8
Ga	1,74	1,95	1,11	0,005	12,6
Ge	0,12	0,13	0,076	0,0001	0,90
As	1,43	1,06	1,20	0,035	7,42
Se	0,14	0,14	0,11	0,001	0,90
Br	5,53	8,90	3,70	0,018	100,9
Rb	0,78	0,77	0,57	0,004	6,31
Sr	3,22	3,95	2,14	0,005	41,7
Zr	2,85	3,72	1,74	0,014	34,6
Nb	2,96	22,78	0,091	0,001	230,7
Mo	0,26	0,52	0,14	0,005	7,02
Ag	27,4	132,5	0,35	0,022	756,2
Cd	0,62	1,98	0,11	0,001	23,7
Sn	0,73	1,29	0,43	0,005	13,7
Sb	0,55	1,43	0,28	0,001	16,0
Te	0,24	0,60	0,059	0,001	3,70
Cs	0,14	0,14	0,10	0,0004	1,63
Ba	5,83	6,73	3,78	0,003	41,5
La	0,31	0,39	0,20	0,002	3,79
Ce	0,61	0,80	0,37	0,003	7,81
Nd	0,26	0,33	0,17	0,0003	3,37
Sm	0,054	0,066	0,036	0,0001	0,61
Ho	0,013	0,015	0,009	0,0001	0,11
Lu	0,009	0,012	0,007	0,0003	0,095
Ir	0,33	1,13	0,041	0,001	7,48
Pt	0,017	0,019	0,009	0,0004	0,071
Au	0,59	2,19	0,14	0,00004	19,6
Hg	0,32	0,53	0,15	0,0004	3,22
Tl	0,034	0,037	0,022	0,0002	0,23
Pb	2,53	6,43	1,49	0,013	90,9
Bi	0,079	0,176	0,040	0,00003	1,90
Th	0,13	0,15	0,082	0,0001	1,02
U	0,077	0,092	0,048	0,001	0,58

4.2.2. Elementlerin frekans dağılımları

Veri setini hangi ortalamanın (aritmetik veya medyan) temsil ettiğini anlamak ve uygun istatistiksel yöntemlerini seçebilmek için verinin nasıl bir dağılıma sahip olduğunu bilmek gerekmektedir. Bir önceki bölümde görüldüğü gibi elementlerin standart sapma değerleri aritmetik ortalama değerlerine yakındır. Bu durum atmosferik kirleticiler için tipiktir ve veri setinin normal olmayan bir dağılıma sahip olduğunu gösterir. Elementlerin normal dağılım gösterip göstermedikleri Kolmogorov-Smirnov testi kullanılarak test edilmiştir ve tüm elementlerin normal olmayan, sağa çarpık (right-skewed) dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumda veri setinin merkezini medyan değeri temsil etmektedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de Al, Fe, As ve Cd’un her iki istasyondaki PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} konsantrasyonlarının histogram grafikleri gösterilmiştir.



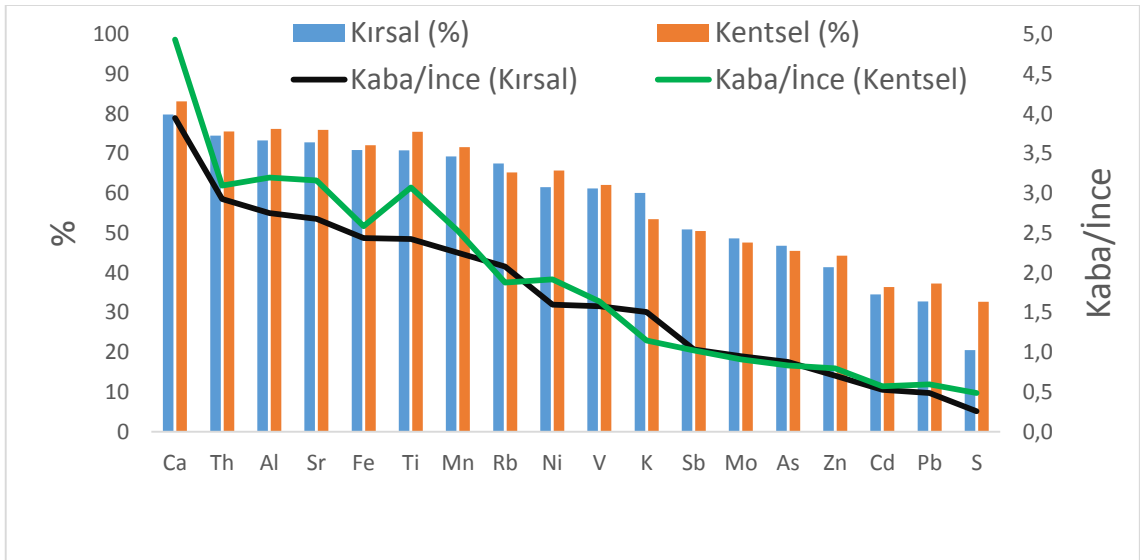
Şekil 4.3. Kentsel istasyondaki elementlerin frekans dağılım grafikleri



Şekil 4.4. Kırsal istasyondaki elementlerin frekans dağılım grafikleri

4.2.3. Elementlerin ince ve kaba fraksiyonlardaki dağılımları

Şekil 4.5’de elementlerin her iki istasyondaki kaba fraksiyon yüzdeleri ve kaba fraksiyon/ince fraksiyon oranları gösterilmiştir. Toprak kaynaklı Al, Ca, Fe, Ti, Rb, Sr, Th elementlerin kütlece büyük bir kısmının (en düşük %65), her iki istasyonda da kaba fraksiyonda yer aldığı görülmektedir. Bu elementler mekanik süreçler sonucunda atmosfere karıştıkları için daha büyük boyutludurlar ve kaba fraksiyonda toplandıkları birçok çalışmada gösterilmiştir (Yatın vd., 2000, s. 1308; Yongjie vd., 2009, s. 803; López vd., 2011, s. 5453; Tecer vd., 2012, s. 158). Antropojenik kaynaklı elementlerden S, Pb ve Cd büyük oranda ince fraksiyonda yer almaktadırlar. Bu sonuç da literatür ile uyumludur çünkü bu elementler yanma sonucu ortaya çıkan, küçük boyutlu partiküllerdir (Aldabe vd., 2011, s. 199; Das vd., 2015, s. 744). Çinko, As, Mo, Sb ise her iki istasyonda da %50 civarında kaba fraksiyonda bulunmaktadırlar. Bu yüksek oran, antropojenik kaynaklı elementlerin atmosferde daha büyük boyutlu partiküller ile bir araya gelmesi veya Kütahya’da toprak bileşiminin antropojenik kaynaklı kirlilik nedeniyle, uzun yıllar içinde değişmesi ile alakalı olabilir. Hem toprak hem de antropojenik kaynaklı Mn, V, K, Ni elementlerinin kaba fraksiyondaki oranları %50-70 arasında değişmektedir. Bölüm 4.5.1’de elementlerin toprak mı yoksa antropojenik kaynaklı mı oldukları zenginleşme faktörleri kullanılarak tartışılmıştır.

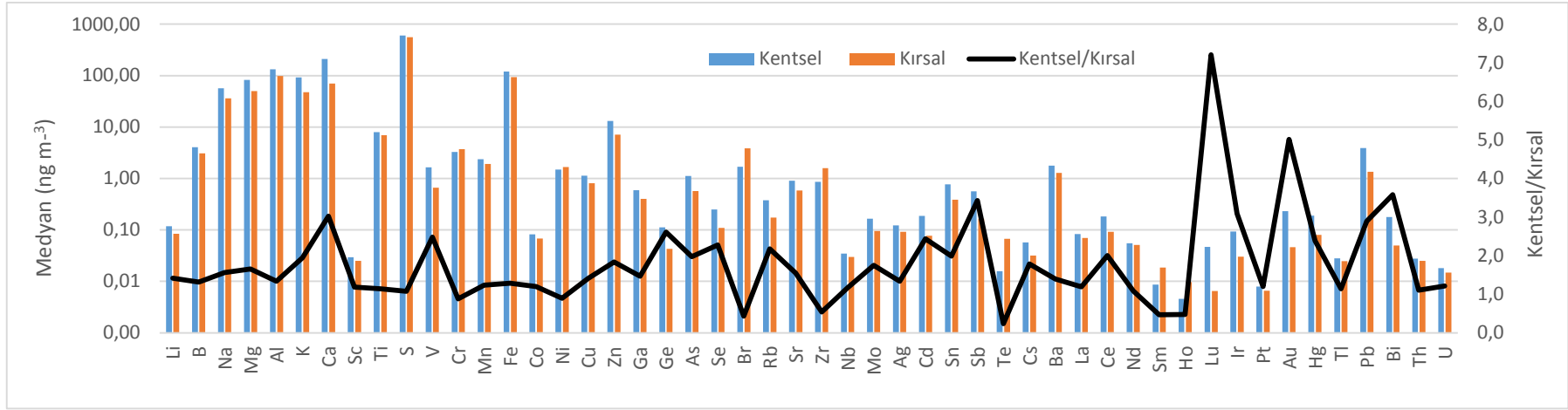


Şekil 4.5. Elementlerin kaba fraksiyondaki yüzdeleri ve kaba fraksiyon/ince fraksiyon oranları

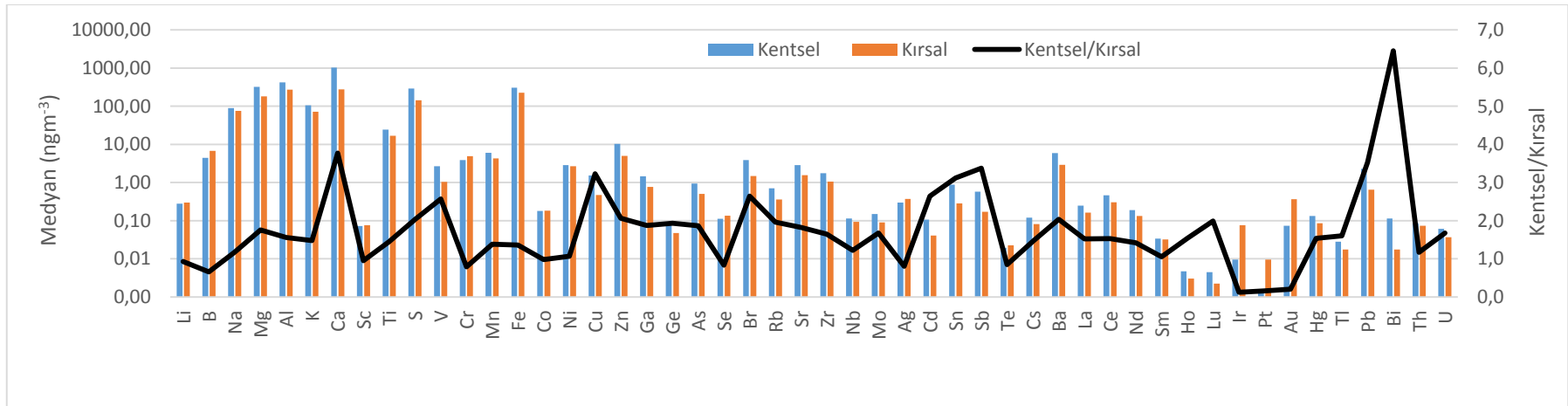
4.2.4. Kentsel ve kırsal istasyon sonuçlarının karşılaştırılması

Kentsel ve kırsal istasyonda ölçülen element konsantrasyonları medyan değerleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bölüm 4.2.2’de bahsedildiği gibi elementlerin tamamı normal olmayan dağılıma sahip oldukları için, ortalama olarak medyan değeri kullanılmıştır. Her iki istasyonda ölçülen element konsantrasyonları ve kentsel/kırsal oranları, ince ve kaba fraksiyon için sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Genel olarak, kentsel istasyon sonuçlarının her iki fraksiyonda da daha yüksek olduğu görülmektedir. İnce fraksiyonda Br, Sm, Zr, Cr, Ni; kaba fraksiyonda ise Cr haricindeki elementlerin konsantrasyonları kentsel istasyonda daha yüksektir. İnce fraksiyonda antropojenik kaynaklı As, Sn, Se, Cd, V, Ge, Pb, Bi elementlerinin kentsel/kırsal oranı 2’den fazladır. Kütleli konsantrasyonlar karşılaştırıldığında ise; PM_{2,5} ve PM₁₀ için kentsel/kırsal oranları sırasıyla 1,6 ve 1,8’dir. Bu sonuçlar şaşırtıcı değildir çünkü kent merkezleri hem nüfusun daha yoğun olduğu hem de kirletici kaynakların daha fazla ve çeşitli olduğu yerlerdir.

İki istasyonda ölçülen medyan değerleri arasında istatistiksel olarak bir fark olup olmadığı Mann-Whitney testi kullanılarak sorgulanmıştır. Mann-Whitney testi, bağımsız iki değişkenin medyan değerlerini karşılaştırmak için kullanılan, parametrik olmayan bir yöntemdir. Bu test sonucunda; ince fraksiyonda Sc, Ti, S, Cr, Ni, Nb, La, Nd, Th, U elementleri için, iki istasyon arasında %95 güven aralığında, istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı görülmüştür. Bu elementlerin medyan değerleri birbirine yakındır ve kentsel/kırsal oranları 0,9 (Cr) ile 1,2 (U) arasında değişmektedir. Kaba fraksiyonda aynı sonuç Li, Co, Ni, Nb, Sm, Th için geçerlidir. Bu elementlerin de medyan değerleri birbirine yakındır ve kentsel/kırsal oranları 0,9 (Li) ile 1,2 (Nb) arasında değişmektedir. Diğer elementler için kentsel ve kırsal istasyon arasında, %95 güven aralığında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu bulunmuştur. Kütleli konsantrasyonların kentsel ve kırsal istasyonda farklı oldukları da test sonucunda bulunmuştur.



Şekil 4.6. Elementlerin PM_{2,5} medyan değerleri ve kentsel/kırsal oranları



Şekil 4.7. Elementlerin PM_{2,5-10} medyan değerleri ve kentsel/kırsal oranları

4.3. Kütahya'daki Element Derişimlerinin Literatür ile Karşılaştırılması

Kütahya bölgesindeki hava kirliliğinin ne düzeyde olduğunu değerlendirebilmek için bu çalışmada bulunan element konsantrasyonları ile Türkiye'nin ve Dünya'nın farklı bölgelerinde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları karşılaştırılmıştır. İlk olarak Türkiye'deki çalışmalar değerlendirilecektir. Çalışmaların seçiminde farklı bölgeleri temsil etmeleri ve hem PM_{2,5} hem de PM₁₀ sonuçlarının olmasına dikkat edilmiştir.

4.3.1. Türkiye'de gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma

Karşılaştırmada kullanılan Türkiye'deki çalışmalarının özetleri şöyledir:

1) Zonguldak Kentsel (Tecer vd., 2012)

Aralık 2004 ile Ekim 2005 tarihleri arasında, şehir merkezinde Dichotomous örnekleme ile PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleri toplanmıştır. Magnezyum, Al, Ti, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Zn'nun analizleri X-ray floresans tekniği ile yapılmıştır.

2) Ankara Yarı-Kentsel (Çelik, 2014)

Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) kampüsünde Kasım 2013 ile Temmuz 2014 tarihleri arasında SFU örnekleme ile PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleri toplanmıştır. ICPMS tekniği ile 57 adet elementin analizleri gerçekleştirilmiştir.

3) İzmir Kentsel (Yatkın ve Bayram, 2007)

İzmir'de Haziran 2004 ile Mayıs 2005 tarihleri arasında Dichotomous örnekleme kullanılarak teflon filtre üzerinde PM_{2,5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Alüminyum, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn analizleri ICP-OES tekniği ile yapılmıştır. Bu çalışmada kentsel ve yarı-kentsel olarak iki ayrı yerde örnekleme yapılmıştır. Kış ve yaz dönemi ortalamaları ayrı olarak gösterilmiştir. Çizelge 4.7'de verilen sonuçlar kentsel nokta örneklemesinin kış dönemine aittir.

4) Aliğa Endüstriyel (Kara vd., 2015)

İzmir, Aliğa endüstriyel bölgesinde Haziran 2009 ile Nisan 2010 tarihleri arasında Dichotomous örnekleme kullanılarak 6 noktada partikül örnekleri toplanmıştır. Örnekleme noktalarının tümünde PM₁₀ örneklenirken, PM_{2,5} sadece bir noktada toplanmıştır. Çizelge 4.7'de gösterilen sonuçlar hem PM_{2,5} hem de PM₁₀ örneklerinin toplandığı yere aittir. Çalışmada elementlerin mevsimsel ortalamaları ve PM_{2,5}/PM₁₀ oranları verilmiştir. Bu veriler kullanılarak Çizelge 4.7'deki sonuçlar elde edilmiştir. Partikül element içeriği ICP-MS yöntemi ile belirlenmiştir.

5) Mersin Kırsal (Koçak, Mihalopoulos, Kubilay, 2007)

Mersin, Erdemli’de Nisan 2001 ile Nisan 2002 tarihleri arasında SFU örnekleyicisi kullanılarak PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleri toplanmıştır. Demir, Ti, Ca, Mn, K, Cr, V, Zn, Cr, S analizleri PIXE tekniği kullanılarak analiz edilmiştir.

6) Gümüşhane Kırsal (Balcılar vd., 2014)

Doğu Karadeniz’de Gümüşhane, Torul ilçesinde Mart 2011 ile Ocak 2013 tarihleri arasında, SFU örnekleyicisi kullanılarak PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleri toplanmıştır. Sodyum, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Pb elementlerinin analizleri X-ray floresans tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

Kütahya ve Türkiye’nin diğer bölgelerinde ölçülen PM_{2,5} ve PM₁₀ element konsantrasyonları Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Karşılaştırma için toprak elementlerinden Al, Fe, Ca, Ti; antropojenik elementlerden Pb, Zn, Ni, S; hem antropojenik hem toprak kaynaklı olanlardan ise K, V, Mn seçilmiştir. Literatürde genel olarak sonuçlar aritmetik ortalama olarak gösterildiği için, karşılaştırmalarda bu ortalama kullanılmıştır. Kütahya kentsel ve kırsal ortamında ölçülen element konsantrasyonlarının genel olarak diğer bölgelerden yüksek olmadığı görülmektedir. Kütahya’daki Al, Fe, Ti PM₁₀ konsantrasyonları Zonguldak, Mersin ve Ankara’da ölçülenler ile ciddi bir farklılık göstermemektedir. Bu elementler İzmir, Aliğa ve Gümüşhane’de daha yüksek konsantrasyonlara sahiptirler. Gümüşhane’deki yüksek sonuçların tam olarak anlaşamadığı, bunun Sahra veya Asya’dan gelen çöl tozları ile alakalı olabileceği belirtilmiştir (Balcılar vd., 2014, s. 425). Kalsiyum PM₁₀ sonuçları Kütahya kent merkezi, Zonguldak ve Mersinde birbirine yakındır, en yüksek değer Ankara’da çıkmıştır (6769 ng m⁻³). Bunun nedeni Ankara toprağının kalsiyum karbonat (CaCO₃) açısından zengin olması ile açıklanmıştır (Çelik, 2014, s. 51). Kütahya’da Ni, Mn, V’un PM_{2,5} konsantrasyonları diğer bölgelerden daha düşüktür. Bölgeler arasındaki en çarpıcı fark Zn ve Pb sonuçlarında görülmektedir. Kurşun PM_{2,5} konsantrasyonunun Kütahya, Zonguldak, Ankara ve Gümüşhane’de çok fazla değişiklik göstermediği fakat Aliğa ve İzmir’de yüksek olduğu söylenebilir. Çinko PM_{2,5} konsantrasyonu ise Aliğa’da diğer bölgelere göre oldukça yüksektir. İzmir nüfusun ve endüstrinin yoğun olduğu bir şehirdir. Aliğa ise metalurji ve diğer endüstrilerin bulunduğu bir sanayi bölgesidir. Bu iki bölgede antropojenik kaynaklı elementlerin seviyesinin yüksek olması şaşırtıcı değildir.

Çizelge 4.7. Kütahya ve Türkiye'nin diğer bölgelerinde ölçülen ortalama element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$)

Element	Bu Çalışma (Kırsal)		Bu Çalışma (Kentsel)		Zonguldak		Aliğa		Mersin		İzmir		Ankara		Gümüşhane	
	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀
Al	173,9	576,1	193,1	718,2	94	589	667	1689	-	-	946	1416	505	1127	337,3	1033
Fe	137,8	433,9	156,4	513,8	130	483	944	3255	53,3	351,3	412	874	182	513	1127	3130
Ca	120,8	479,2	261,4	1533,5	197	1187	674	3063	158	1888	2208	4346	2795	6769	550,9	1491
Ti	11,8	34,6	11,2	40,4	12	58	-	-	4,1	27,1	-	-	11,5	31,6	96,6	1012
Mn	3,1	8,8	3,1	10,3	8	20	73	167	5,8	7,6	17,3	24,8	4	10,7	14,5	63
V	0,9	2,1	2,2	5,7	-	-	12,4	18,2	4,2	8,7	13	15,5	1,63	2,47	4,4	47,9
K	65,8	144,4	103,1	232,7	208	407	464	672	116	360	273	384	101	222	123,5	294
Ni	2,4	5,8	2,1	5,6	3	5,9	8,6	15,4	1,6	3,7	10,6	14,5	15,6	71,1	8,6	17
Zn	15,5	18,2	17,5	30,8	58	84	1347	1952	4,9	9,7	193	293	260	719	28,4	100
S	682,4	855,9	742,1	1123,0	-	-	-	-	1122	1637	-	-	965	2150	-	-
Pb	2,0	2,5	9,3	15,2	12	19,2	273	375	-	-	118	184	6,7	25,6	13,1	119

4.3.2. Dünya’da gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma

Dünya’dan farklı bölgelerden seçilen çalışmaların özellikleri kısaca şöyledir:

1) İsviçre Kırsal (Hueglin vd., 2005)

İsviçre’de Nisan 1998 ile Mart 1999 tarihleri arasında kentsel ve kırsal bölgelerde yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak PM_{2,5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Sodyum, Mg, Al, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Ga, As, Se, Br, Rb, Y, Mo, Rh, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Tl, Pb elementlerinin analizler ICP-MS tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8’de kırsal örnekleme noktası sonuçları verilmiştir.

2) Gine Kırsal (Weinstein, Hedges, Kimbrough, 2010)

Gine, Konakri’de 2004 yılında, Batı Afrika toz fırtınalarının (Harmattan) meydana geldiği Ocak ve Şubat aylarında partikül örnekleri toplanmıştır. Element analizleri X-ray floresans tekniği ile yapılmıştır.

3) Arjantin Yarı Kentsel (López vd., 2011)

Arjantin, Córdoba’da Temmuz 2009 ile Nisan 2010 tarihleri arasında kentsel ve yarı-kentsel iki noktada partikül madde örnekleri toplanmıştır. Element analizleri Sinkrotron Radyasyonu X-ray floresans (SR-XRF) tekniği ile yapılmıştır. Çizelge 4.8’de yarı kentsel noktada ölçülen sonuçlar gösterilmiştir.

4) İspanya Kentsel (Aldabe vd., 2011)

Navarra’da (Kuzey İspanya) 2009 yılı boyunca yüksek hacimli örnekleyici ile kentsel, yarı-kentsel ve trafik etkisinde kalan bir noktada PM_{2,5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Berilyum, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Pb, Th elementlerinin analizleri ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8’de kentsel noktada ölçülen sonuçlar gösterilmiştir.

5) Suudi Arabistan Kentsel (Khodeir vd., 2012)

Suudi Arabistan, Cidde’de Haziran-Eylül 2011 tarihleri arasında kentsel bölgede 7 ayrı noktada, Teflon filtre üzerinde partikül örnekleri toplanmıştır. Element analizleri X-ray floresans tekniği ile yapılmıştır. Çizelge 4.8’de 7 noktada ölçülen elementlerin ortalaması verilmiştir.

6) Çin Endüstriyel (Wang vd., 2013)

Çin, Şangay’da Temmuz 2009 ile Eylül 2010 tarihleri arasında düşük hacimli örnekleyici ile, kentsel ve endüstriyel noktalarda partikül madde örnekleri toplanmıştır. Alüminyum, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn analizleri ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8’de endüstriyel noktada ölçülen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.8’de Kütahya ve Dünya’nın farklı noktalarında ölçülen ortalama konsantrasyonlar gösterilmiştir. Kütahya’da ölçülen Al, Ca, Fe, Ti’un PM_{10} konsantrasyonları İsviçre’den yüksek, Gine, Suudi Arabistan, Çin ve Arjantin’den düşük, İspanya’da ölçülen değerler ile yakındır. Tek istisna Kütahya’da Al değerinin Arjantin’den yüksek olmasıdır. Gine’de örnekleme Batı Afrika’dan toz fırtınalarının (Harmattan) geldiği dönemde gerçekleştirilmiştir. Suudi Arabistan da çöl fırtınalarından etkilenen bir ülkedir (Khodeir vd., 2012, s. 331). Dolayısıyla bu bölgelerde ölçülen toprak kaynaklı element konsantrasyonlarının Kütahya’dan yüksek olması şaşırtıcı değildir. İnce fraksiyon Ni ve Zn konsantrasyonları açısından Kütahya ile diğer ülkeler arasında –Çin hariç- önemli bir fark bulunmamaktadır. Çin’de ise Ni ve Zn dışındaki elementlerin de $PM_{2,5}$ konsantrasyonları oldukça yüksektir. Bu sonuçlar örneklemin endüstriyel bir bölgede yapılmış olması ile açıklanabilir. Kütahya, İsviçre ve İspanya’da ölçülen $PM_{2,5}$ Pb konsantrasyonlarının yakın olduğu, Gine ve Suudi Arabistan’da ise daha yüksek olduğu görülmektedir. İnce fraksiyondaki S konsantrasyonunun Kütahya ve Gine’de yakın, Arjantin’de daha düşük, Suudi Arabistan’da ise daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. Kütahya ve Dünya'nın diğer bölgelerinde ölçülen ortalama element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$)

Element	Kırsal		Kentsel		İsviçre		Gine		Arjantin		İspanya		Suudi Arabistan		Çin	
	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀
Al	173,9	576,1	193,1	718,2	34	91	3062	12613	0	78	-	-	800	3300	2905	3712
Fe	137,8	433,9	156,4	513,8	26	93	1868	9248	345	3048	80	330	590	3100	2381	6827
Ca	120,8	479,2	261,4	1533,5	46	138	537	2542	289	3926	120	1390	540	4400	3407	4641
Ti	11,8	34,6	11,2	40,4	-	-	184	821	22	269	6,31	17,11	55	290	-	-
Mn	3,1	8,8	3,1	10,3	0,8	2,4	35	113	13	73	2,57	6,88	19	98	132	189
V	0,9	2,1	2,2	5,7	0,8	1,8	14	22	7	16	-	-	23	31	-	-
K	65,8	144,4	103,1	232,7	68	91	1200	2231	170	1698	80	130	190	710	2253	2583
Ni	2,4	5,8	2,1	5,6	1,3	1,3	1,8	2,8	2,8	4	1,31	2,21	6,6	11	27	32
Zn	15,5	18,2	17,5	30,8	-	-	37	69	28	32	17,98	29,25	41	77	465	590
S	682,4	855,9	742,1	1123,0	-	-	633	831	140	276	-	-	3400	3500	-	-
Pb	2,0	2,5	9,3	15,2	4,7	5,4	36	42	0	3	3,36	4,33	160	200	133	137

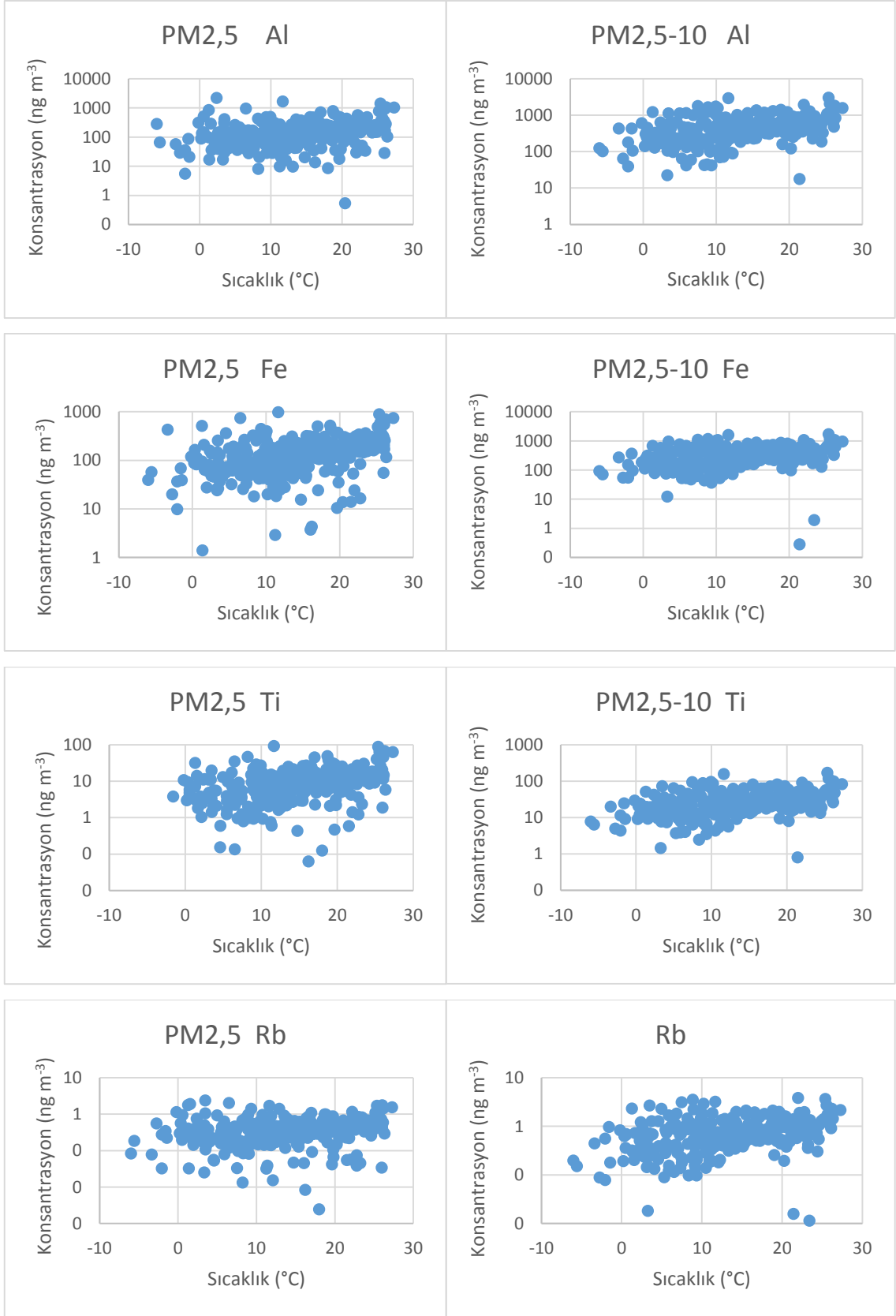
4.4. Element Derişimleri ile Meteorolojik Parametreler Arasındaki İlişki

Yüzey meteorolojisi hava kalitesini belirleyen önemli bir faktördür. Lokal kirletici kaynakların etkisinin anlaşılabilmesi için bu faktörün incelenmesi gerekmektedir çünkü emisyonların atmosferik dağılımı bununla alakalıdır. Bu bölümde yüzey meteoroloji faktörlerinden sıcaklık, rüzgar hızı, yağış, karışma yüksekliği, havalanma katsayısı ve rüzgar yönünün kentsel ve kırsal istasyonda ölçülen element konsantrasyonlarına etkisi incelenmiştir. Kentsel istasyon için meteoroloji verileri, istasyonunda bahçesinde bulunduğu Kütahya Meteoroloji Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kırsal istasyon için kullanılan veriler ise Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün Tavşanlı ilçe merkezinde bulunan otomatik istasyonuna aittir.

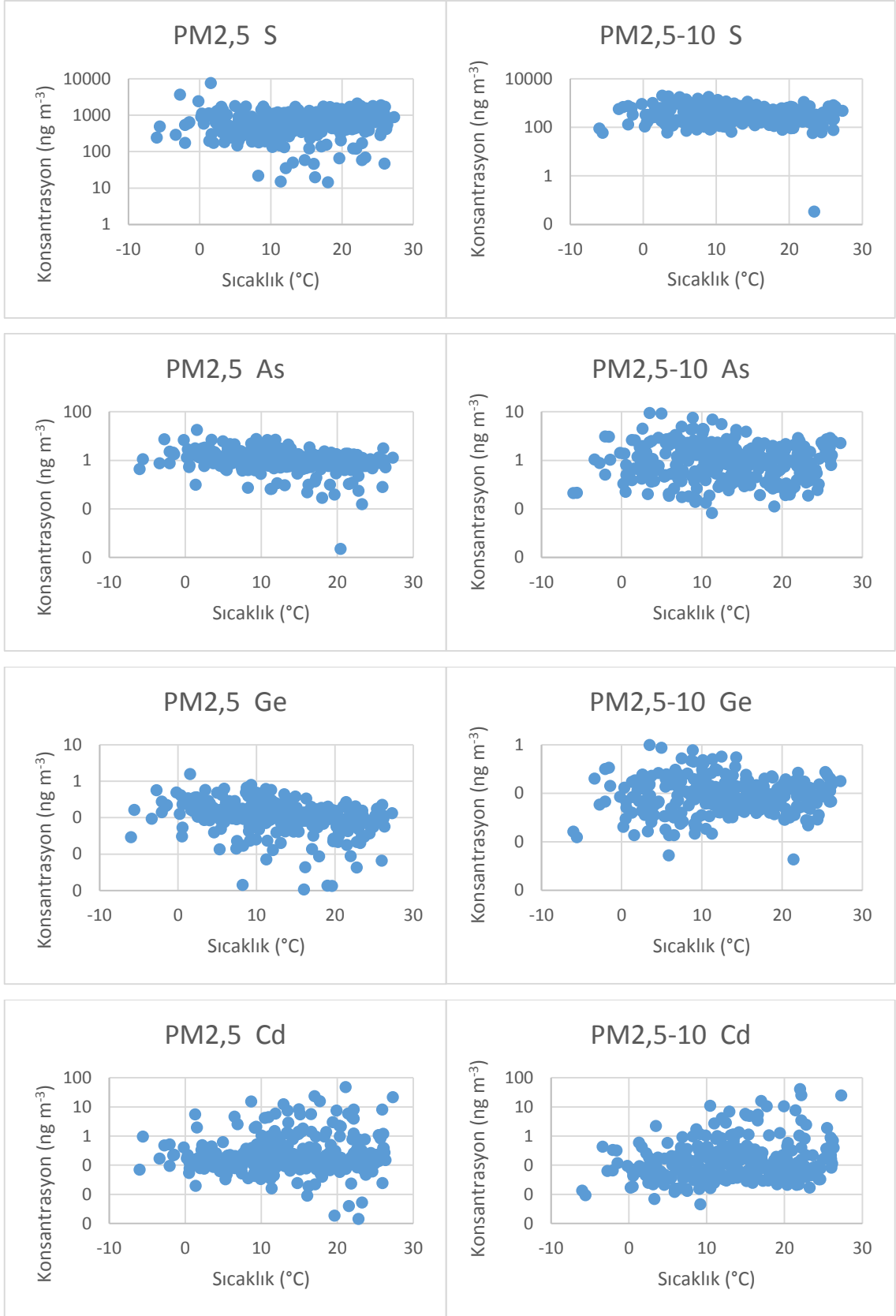
4.4.1. Sıcaklık

Sıcaklık ve element konsantrasyonları arasındaki ilişki günlük ve aylık ortalama değerler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da kentsel istasyon için hazırlanan dağılım grafikleri, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de ise kırsal istasyon için hazırlanan grafikler gösterilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de kentsel istasyondaki aylık ortalama değerler, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de ise kırsal istasyondaki seçilen elementler için aylık konsantrasyon ve sıcaklık ortalamaları gösterilmiştir. Sıcaklık ve element konsantrasyonları arasındaki ilişki lineer regresyon analizi kullanılarak incelenmiştir. Toprak kaynaklı elementlerin kentsel ve kırsal istasyonda, hem ince hem kaba fraksiyonda, %95 güven aralığında sıcaklık ile istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki gösterdikleri bulunmuştur. Bu elementlerin konsantrasyonları sıcaklık arttıkça artış göstermektedir. Sıcaklığın bu elementler üzerindeki etkisi dolaylıdır çünkü bunlar reaktif türler olmadıkları için direkt etki beklenemez. Sıcaklığın yüksek olduğu bahar ve yaz dönemlerinde toprak kuru olduğu için toprak kaynaklı elementlerin atmosfere karışması daha kolaydır. Anropojenik kaynaklı elementlerin (Zn, As, Ge, Se, Mo, Tl, Bi, Cr) kentsel istasyonda, ince fraksiyonda sıcaklık ile negatif ilişki gösterdikleri belirlenmiştir. Kırsal istasyonda, ince fraksiyonda As, Ge, Sb aynı eğilimi gösteren elementlerdir. Bu elementlerin konsantrasyonları sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Burada yine sıcaklığın dolaylı etkisi söz konusudur. Bu elementler kömür yanması kaynaklıdır. Sıcaklığın düşük olduğu dönemlerde emisyon kaynağındaki artış (evsel ısınma) konsantrasyonların yükselmesine neden olmaktadır. Emisyon kaynağında artış olmasa dahi, sıcaklığın düşük olduğu kış aylarında atmosferik dağılımın da düşük olması antropojenik kaynaklı element

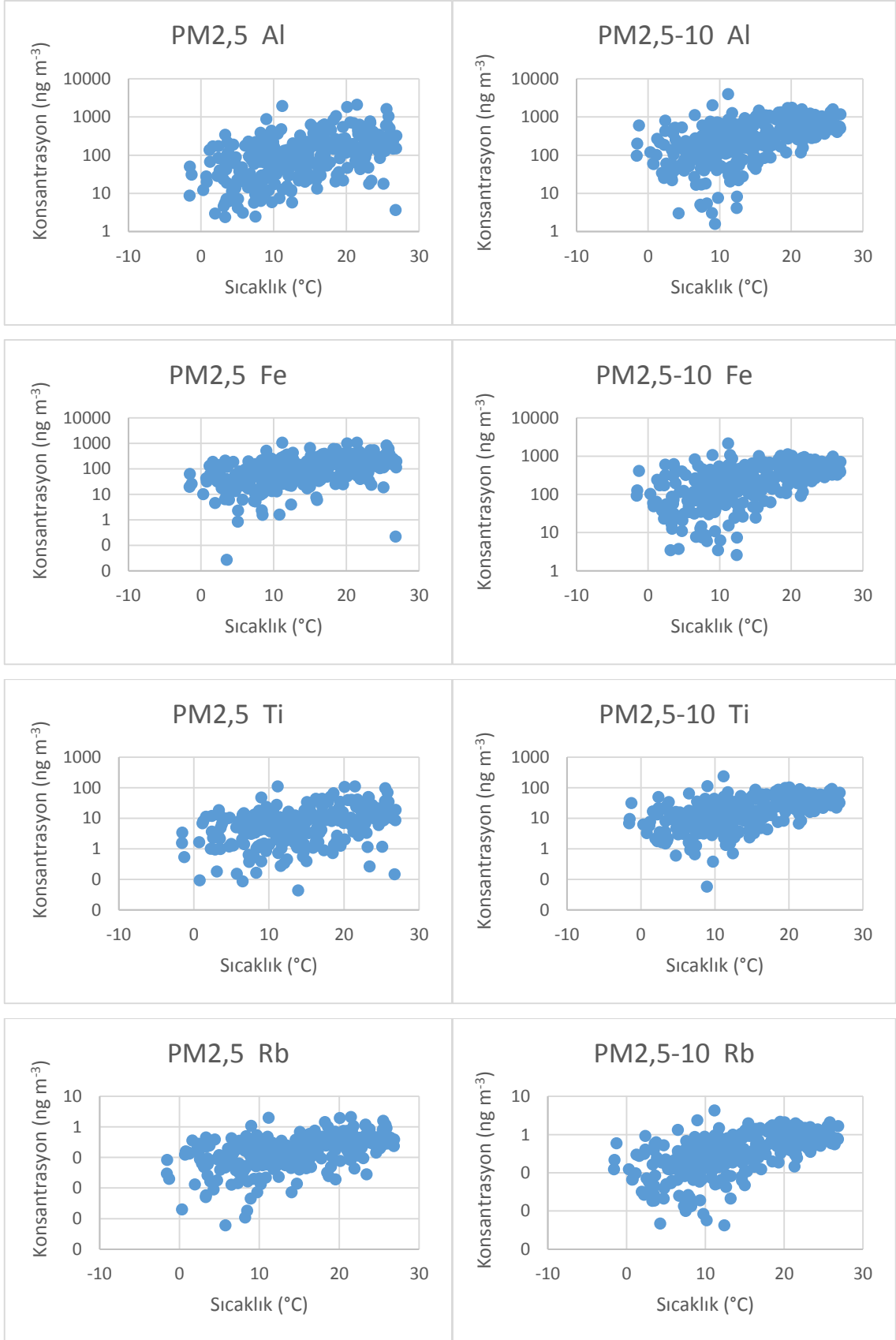
derişimlerinin yüksek çıkmasına neden olur. Kadmiyum kentsel istasyonda bu açıdan istisnadır. Her iki fraksiyonda da sıcaklık ile pozitif bir ilişki göstermektedir. Kaba fraksiyonda ise, kentsel istasyonda Sn, Sb; kırsal istasyonda As, Ge, Cd sıcaklık ile istatistiksel olarak anlamlı pozitif bir ilişki göstermektedirler. Sıcaklığın fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ikincil partiküller için direkt etkisi vardır. SO₂ gazı sülfat partiküllerine dönüşürken, yüksek sıcaklık oksidasyon hızını artırır ve sülfat oluşumu hızlanır (Tecer vd., 2012, s.162). Kırsal istasyonda, ince fraksiyonda S konsantrasyonu sıcaklık ile pozitif bir ilişki göstermektedir ve yaz aylarında ortamala değerler daha yüksektir. Kentsel istasyonda ise S ile sıcaklık arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmamıştır fakat yaz aylarında ortalama değerlerin daha yüksek olduğu Şekil 4.13’de görülmektedir.



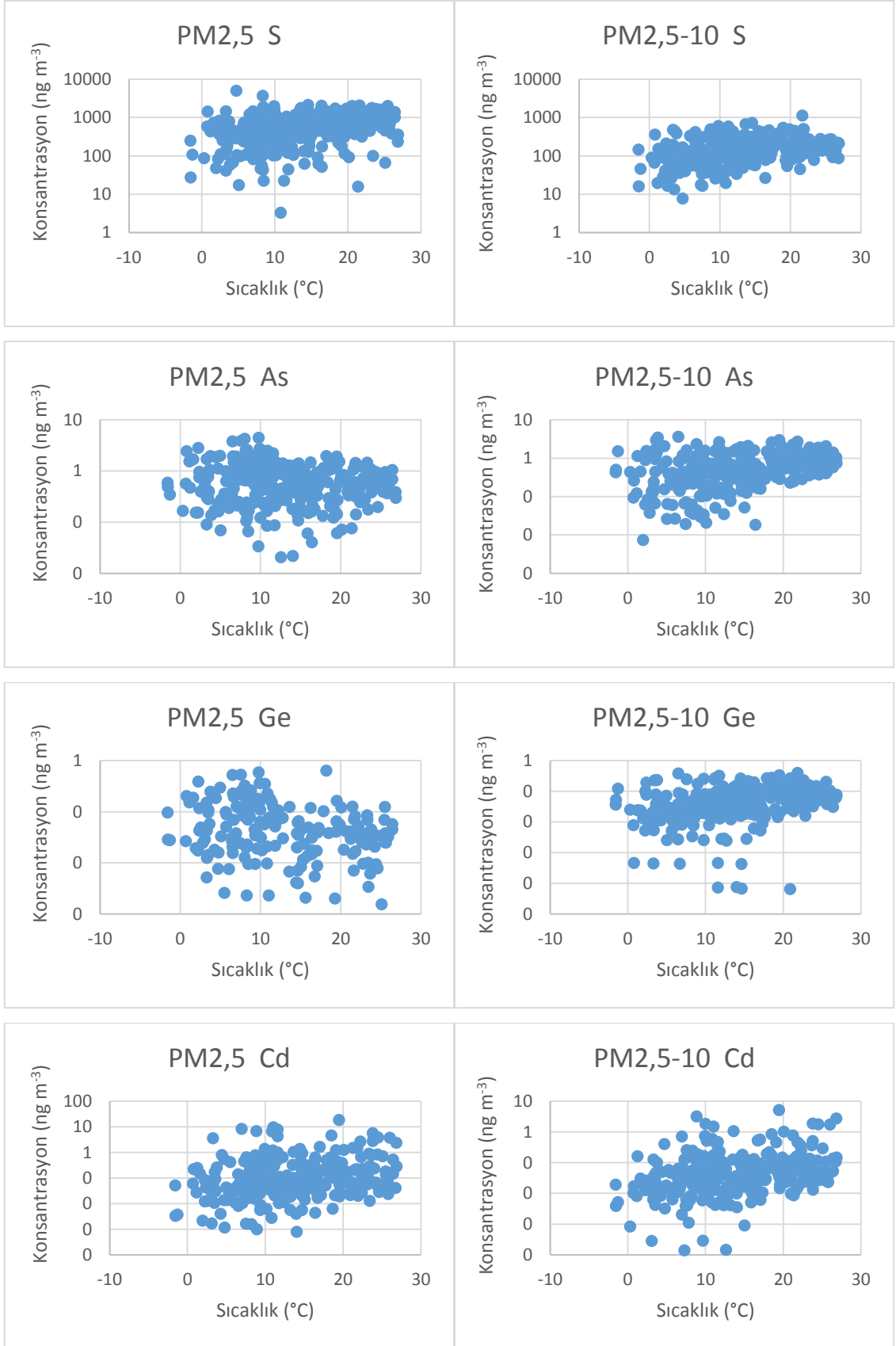
Şekil 4.8. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri



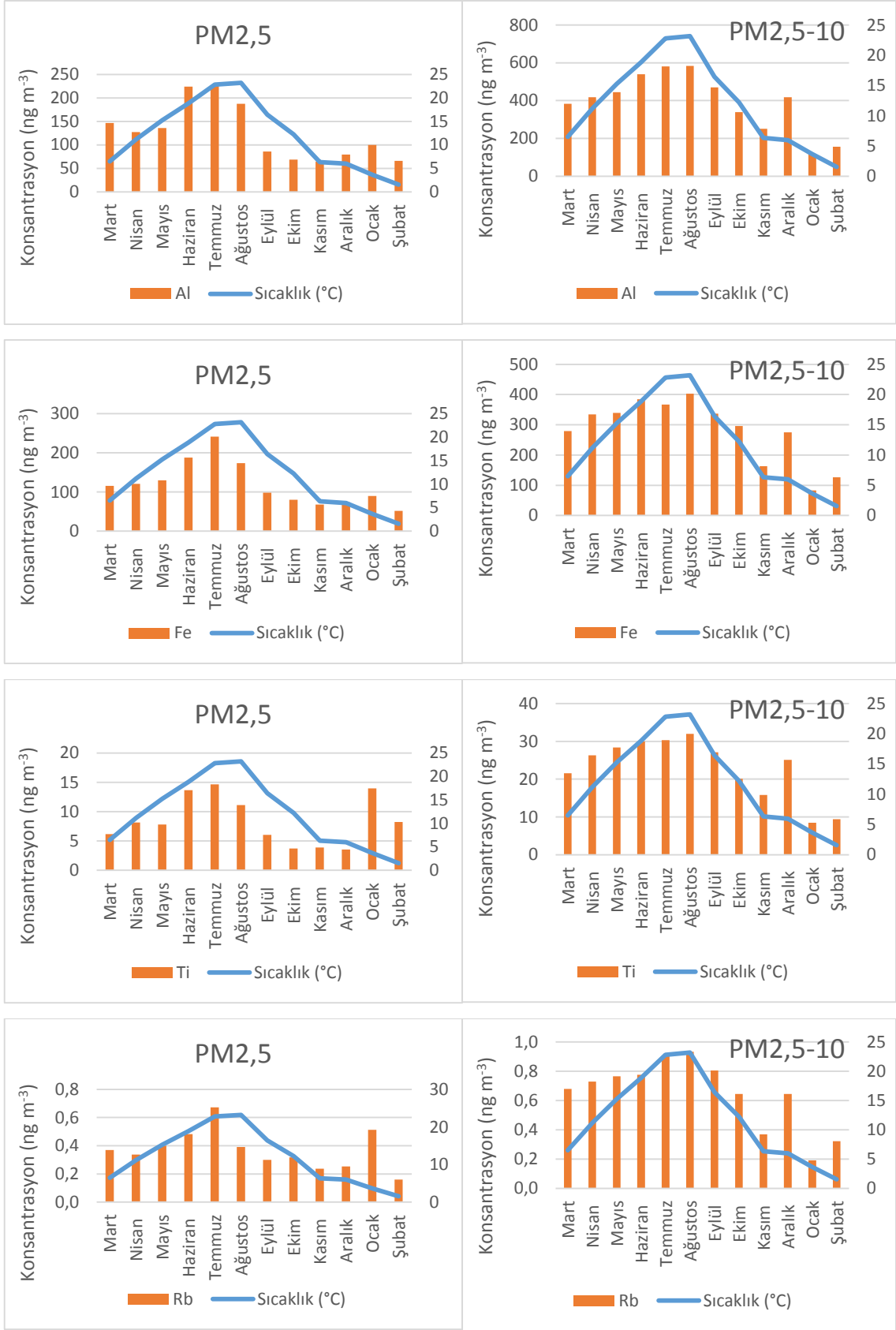
Şekil 4.9. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri



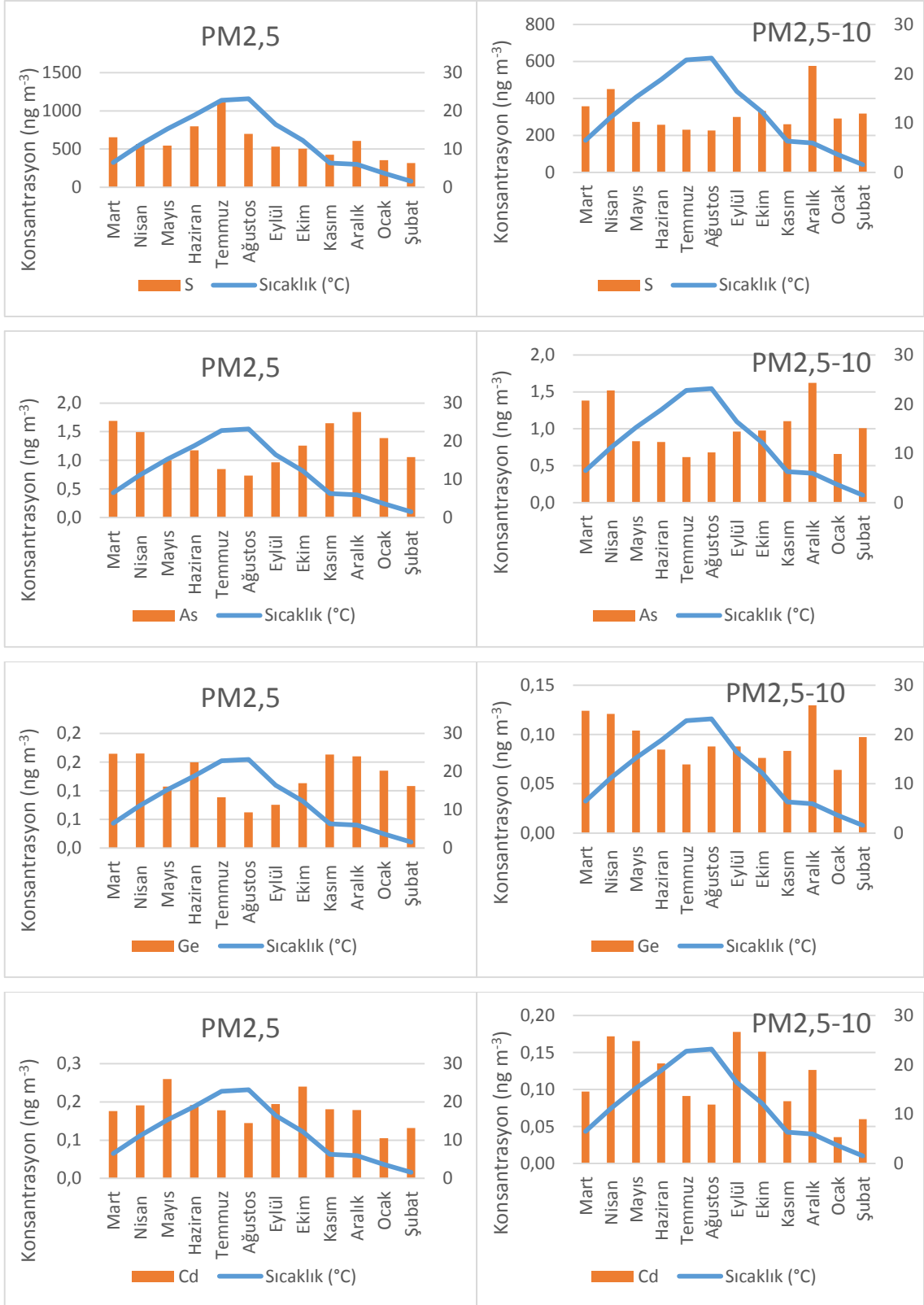
Şekil 4.10. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri



Şekil 4.11. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve sıcaklık dağılım grafikleri



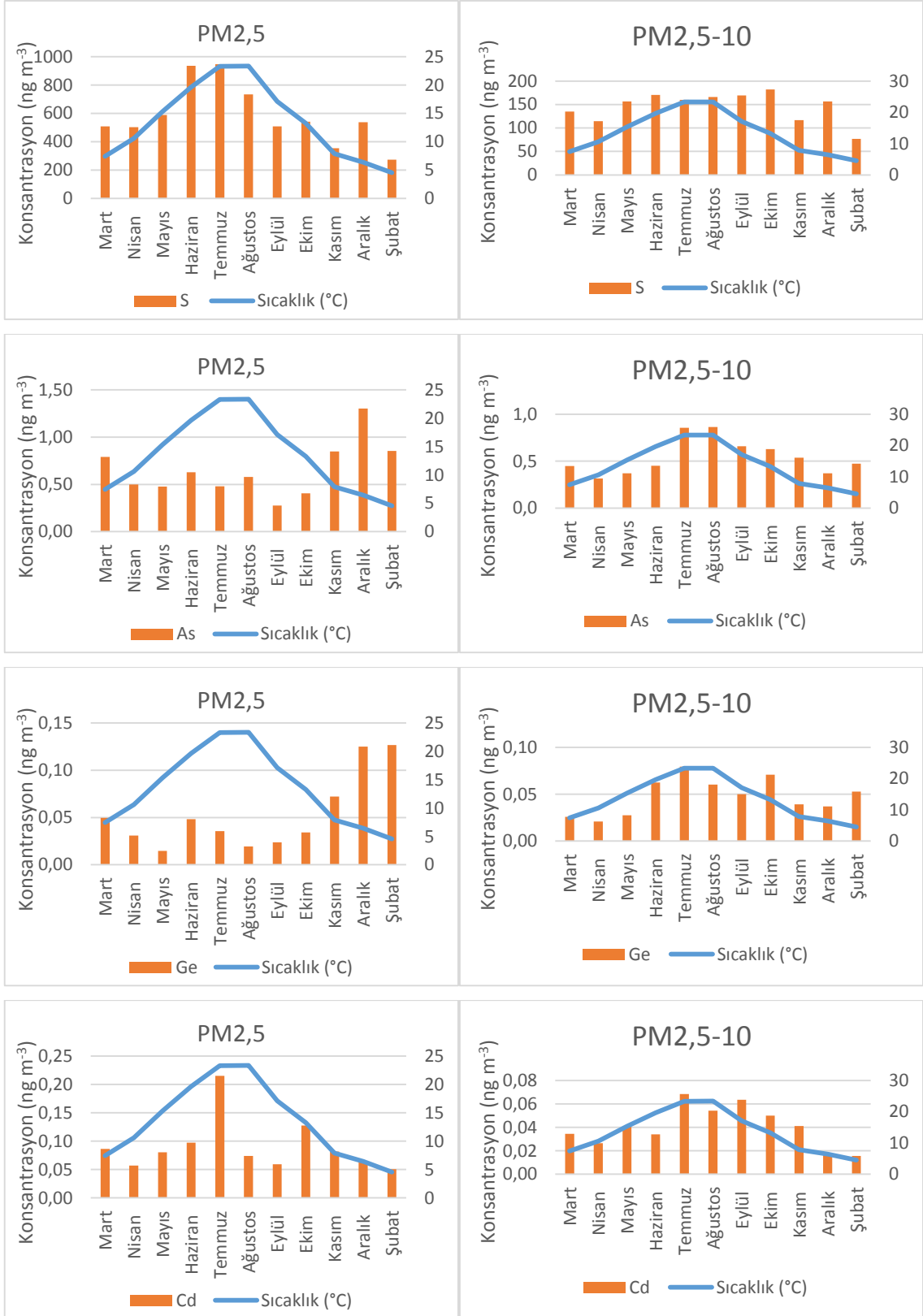
Şekil 4.12. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları



Şekil 4.13. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları



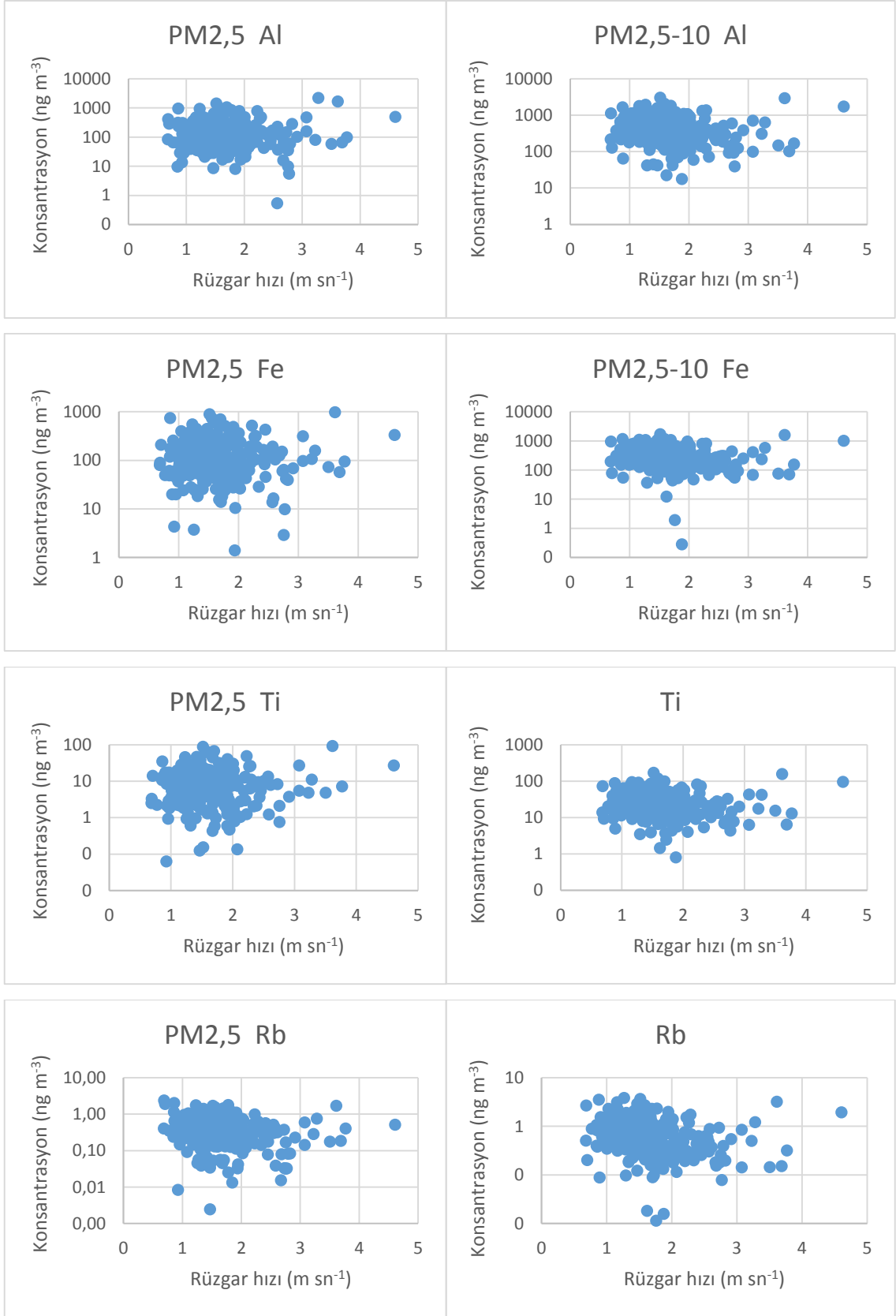
Şekil 4.14. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları



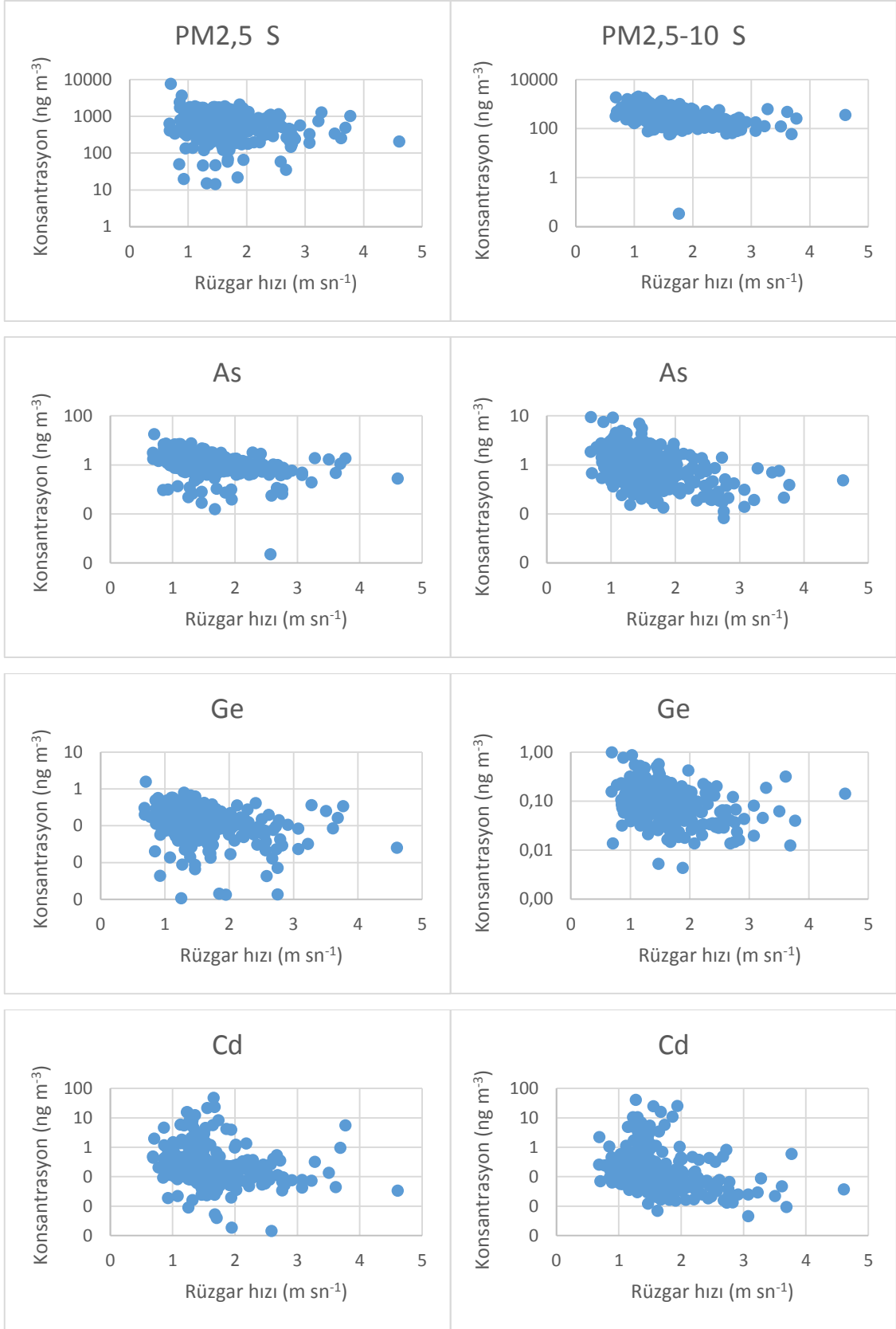
Şekil 4.15. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ve sıcaklığın aylık ortalamaları

4.4.2. Rüzgar hızı

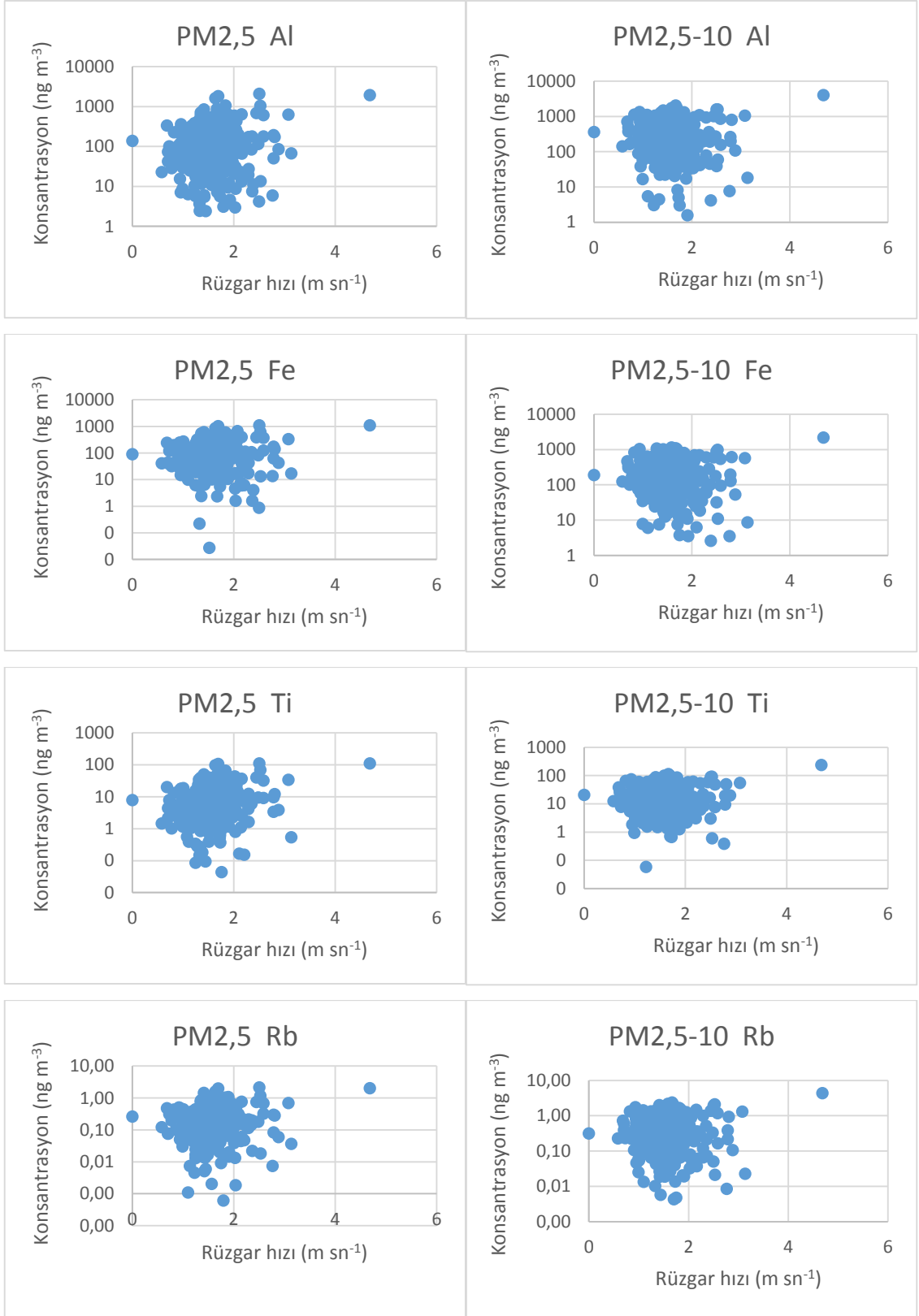
Rüzgar hızı ile element konsantrasyonları arasında bir ilişki bulunup bulunmadığı lineer regresyon analizi kullanılarak sorgulanmıştır. Kentsel istasyonda, PM_{2,5} kısmında B, K, S, V, Zn, Ge, As, Se, Rb, Mo, Sb, Bi, Tl, Cs elementlerinin, %95 güven aralığında rüzgar hızı ile ters orantılı bir ilişki gösterdikleri bulunmuştur. Kaba fraksiyonda ise Mg, Ca, Mn, Fe, Ga, Rb, Cs, Ba, Rb, Zr, Co, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ge, Mo, Sn, Sb, Pb elementlerinin rüzgar hızı arttıkça, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaldıkları bulunmuştur. Sodyum konsantrasyonu ise rüzgar hızı arttıkça artmaktadır. Rüzgar hızının antropojenik kaynaklı elementler için seyreltici bir etkisi olduğu görülmektedir. Rüzgar hızı arttıkça bu elementlerin atmosferde dağılımları kolaylaşmakta ve örnekleme noktasındaki konsantrasyonları azalmaktadır. Toprak kaynaklı elementlerin bir kısmının rüzgar hızı ile ters orantılı olduğu, kalanların ise anlamlı bir ilişki göstermedikleri bulunmuştur. Kırsal istasyonda ince fraksiyonda, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Th rüzgar hızı ile doğru orantılı ; S, Zn, Ge, As, Mo ve Sb ters orantılı bir ilişki göstermektedir. Kaba fraksiyonda Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Nd, Ce, Sm, Th rüzgar hızı ile doğru orantılı; S, Cr ve As ise ters orantılı bir ilişki göstermektedir. Kırsal istasyonda antropojenik ve toprak kaynaklı elementler her iki fraksiyonda da, rüzgar hızı ile ilişkileri açısından ayrılmaktadırlar. Antropojenik kaynaklı elementler için, kentsel istasyondaki durum burada da geçerlidir. Yani rüzgar hızındaki artış bu elementlerin atmosferik dağılımını artırmaktadır. Rüzgar hızı arttıkça toprak kaynaklı element konsantrasyonunun artması ise örnekleme noktasının konumu ile alakalı olabilir. İstasyonun etrafı boş araziler ile çevrilidir ve şiddetli rüzgarlar toprak tozunun atmosfere karışmasını kolaylaştırmaktadır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de kentsel istasyon, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da ise kırsal istasyon için seçilen örnek elementler ile rüzgar hızının dağılım grafikleri gösterilmiştir.



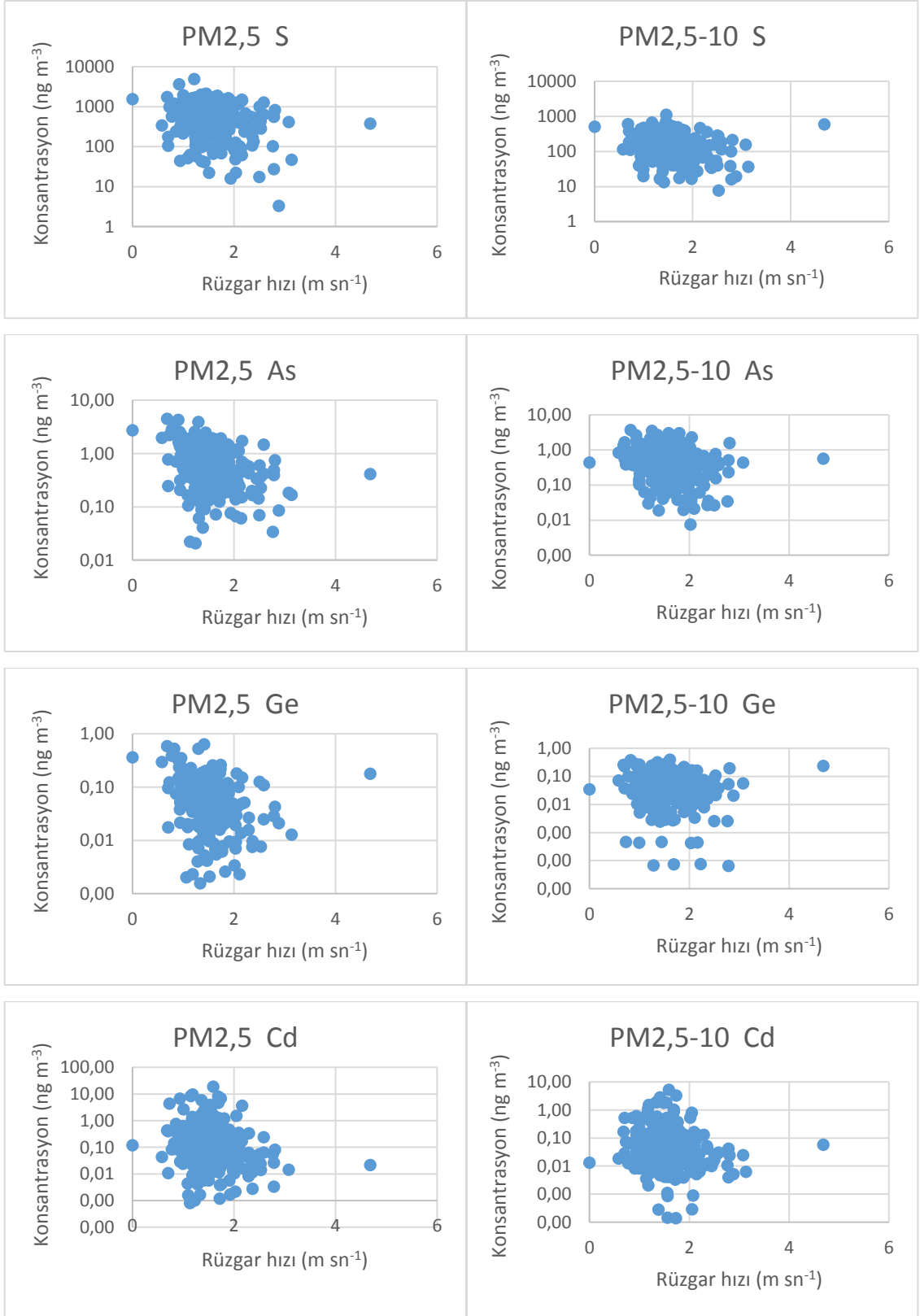
Şekil 4.16. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri



Şekil 4.17. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri



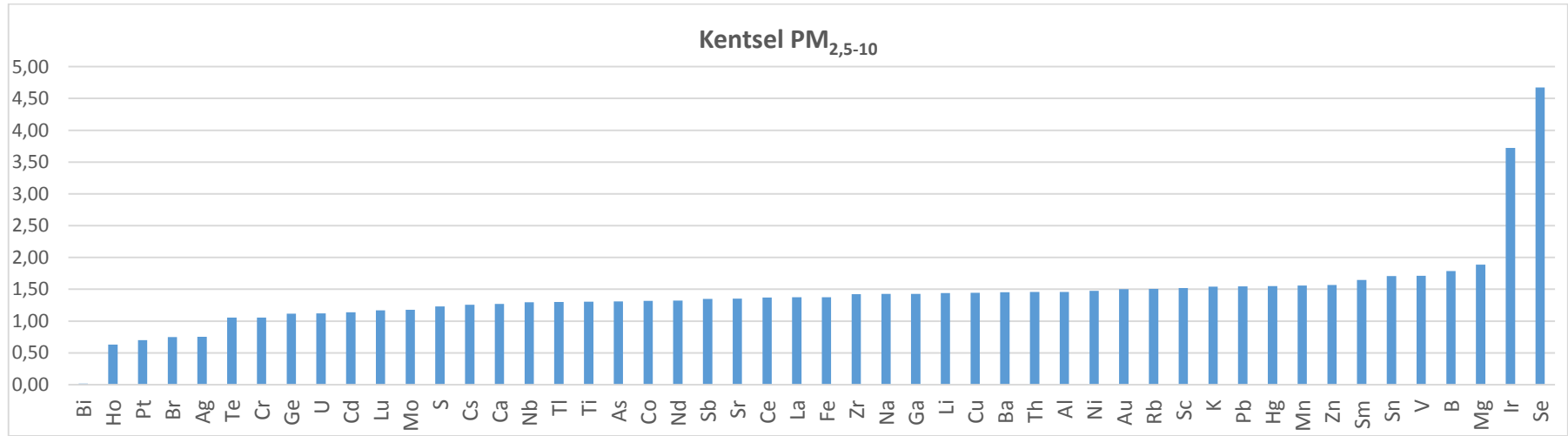
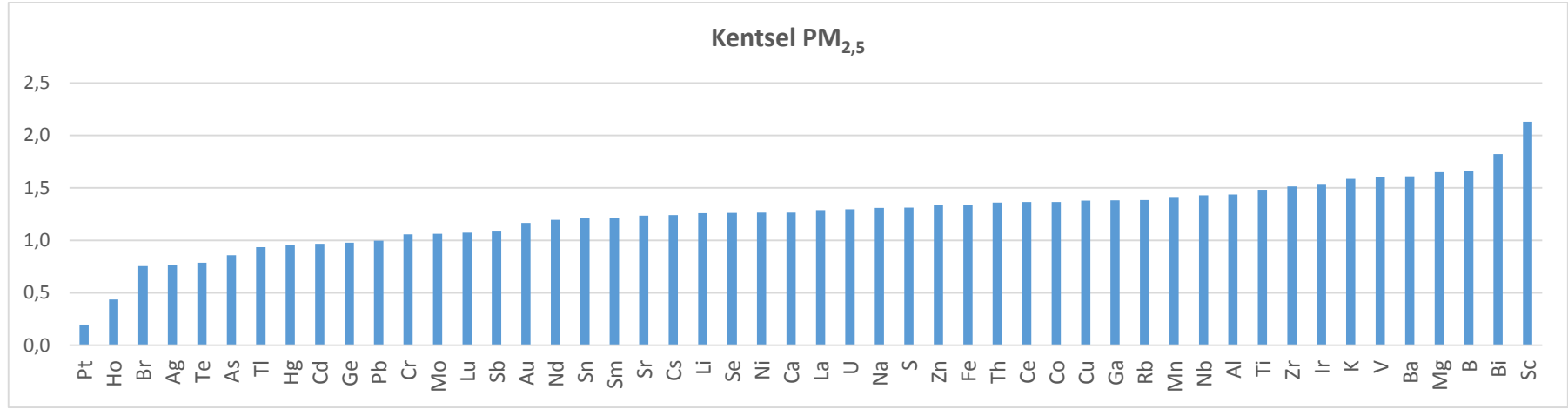
Şekil 4.18. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri



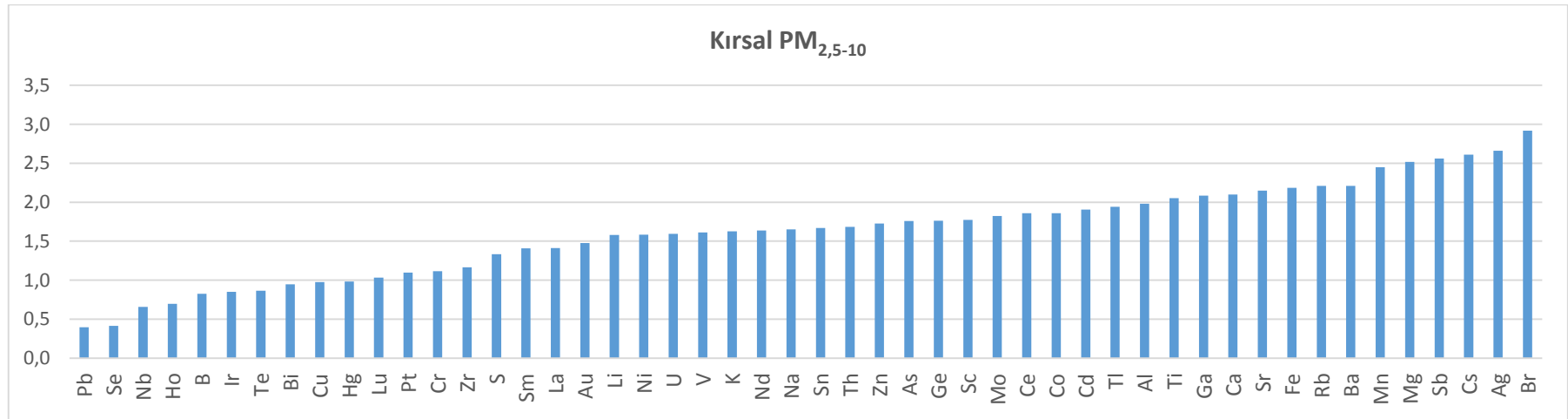
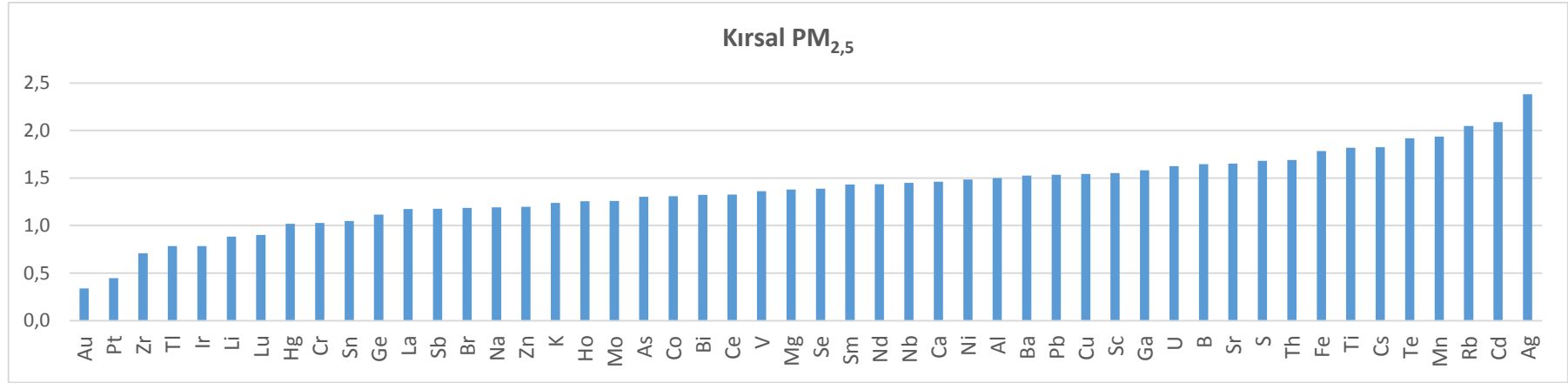
Şekil 4.19. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve rüzgar hızı dağılım grafikleri

4.4.3. Yağış

Partiküllerin atmosferden uzaklaşmasındaki en etkili faktörlerden birisi yağıştır. Yağışın element konsantrasyonları üzerindeki etkisi, örnekleme günleri yağışlı ve kuru geçen günler olarak ayrılarak incelenmiştir. Şekil 4.20’de kentsel, Şekil 4.21’de ise kırsal istasyon için kuru ve yağışlı geçen günlerin medyan oranları (K/Y) gösterilmiştir. Ayrıca yağışlı ve kuru geçen günlerdeki element konsantrasyonlarının aritmetik ortalama, standart sapma, medyan ve K/Y değerleri, kentsel ve kırsal istasyon için sırasıyla Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da gösterilmiştir. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda Cd, Hg, Tl, As, Te, Ag, Br; kaba fraksiyonda ise Br haricindeki elementlerin K/Y oranı 1’in üzerindedir. Bu sonuç elementlerin büyük kısmının yağış ile atmosferden uzaklaştığını göstermektedir. Yağışın partiküller üzerindeki etkisi partikül kaynaklarına ve boyutuna göre değişmektedir. Toprak kaynaklı elementlerin her iki fraksiyonda da K/Y oranı 1’den fazladır. Toprak kaynaklı elementler yağıştan daha fazla etkilenirler çünkü yağış ile birlikte çökelmelerinin yanında, yağışlı dönemlerde toprak nemli olduğu için atmosfere karışmaları da zordur. Potasyum, Sc, Ti, S, Co, Br, Zr, Nb, Ba, U dışındaki elementlerin K/Y oranı kaba fraksiyonda daha yüksektir. Bölüm 2.3’de tartışıldığı gibi, büyük boyutlu partiküllerin yağış ile atmosferden uzaklaşmaları daha kolaydır. Kırsal istasyonda da benzer sonuçlar bulunmuştur. İnce fraksiyonda Li, Zr; kaba fraksiyonda ise Hg, Bi, Nb dışındaki elementlerin K/Y oranı 1’in üzerindedir. Kükürt, Nb, Cd, Bi haricindeki elementlerin K/Y oranı kaba fraksiyonda daha yüksektir.



Şekil 4.20. Kentsel istasyonda K/Y oranları



Şekil 4.21. Kırsal istasyondaki K/Y oranları

Çizelge 4.9. Kentsel istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y
Li	86	0,2	0,2	0,1	145	0,2	0,3	0,1	1,3	86	0,3	0,3	0,2	150	0,4	0,3	0,3	1,4
B	105	3,6	2,9	2,7	171	5,7	5,1	4,6	1,7	60	7,1	11,3	2,8	125	12,9	48,4	5,0	1,8
Na	99	56	43	47	174	72	53	62	1,3	116	100	91	70	181	127	104	100	1,4
Mg	113	81	74	59	181	118	91	97	1,7	116	277	203	224	183	441	282	423	1,9
Al	116	161	198	102	181	213	254	147	1,4	116	440	390	332	182	580	425	484	1,5
K	105	83	61	66	169	116	87	104	1,6	105	118	111	82	172	159	136	127	1,5
Ca	113	240	329	177	181	275	287	224	1,3	116	1135	859	903	183	1366	1046	1148	1,3
Sc	71	0,04	0,1	0,02	123	0,1	0,1	0,04	2,1	113	0,1	0,1	0,1	175	0,1	0,1	0,1	1,5
Ti	103	10	12	6,2	168	11,9	12,4	9,2	1,5	116	26	21	21	182	33,0	23,0	27,2	1,3
S	116	606	388	514	180	830	725	675	1,3	116	333	244	266	182	425	343	327	1,2
V	116	1,6	1,2	1,2	182	2,6	2,3	1,8	1,6	116	2,5	1,7	2,0	183	4,2	3,6	3,4	1,7
Cr	116	4,5	3,4	3,2	182	4,5	5,0	3,4	1,1	116	4,1	2,2	3,8	183	4,3	1,9	4,0	1,1
Mn	116	2,6	2,3	1,9	180	3,4	2,8	2,7	1,4	116	5,8	4,3	4,5	183	8,2	6,0	7,0	1,6
Fe	114	131	127	100	181	172	143	134	1,3	116	305	235	246	183	394	264	338	1,4
Co	112	0,1	0,1	0,1	173	0,1	0,1	0,1	1,4	116	0,2	0,1	0,2	179	0,3	0,2	0,2	1,3
Ni	116	2,0	2,2	1,4	179	2,3	2,4	1,7	1,3	114	2,7	1,9	2,2	182	4,0	5,1	3,2	1,5
Cu	69	1,3	1,3	1,0	126	1,8	2,6	1,3	1,4	73	1,4	1,2	1,3	148	2,9	5,5	1,8	1,4
Zn	114	14	13	11	178	20	20	15	1,3	110	10	11	7,8	182	16	13	12	1,6
Ga	113	0,6	0,5	0,5	179	0,9	0,7	0,7	1,4	116	1,4	1,0	1,2	180	2,0	1,4	1,7	1,4
Ge	115	0,1	0,1	0,1	181	0,2	0,2	0,1	1,0	115	0,1	0,1	0,1	182	0,1	0,1	0,1	1,1
As	116	1,4	1,0	1,2	181	1,6	1,8	1,1	0,9	116	1,1	0,8	0,8	181	1,5	1,5	1,0	1,3
Se	65	0,3	0,2	0,2	133	0,4	0,5	0,3	1,3	6	0,1	0,1	0,03	27	0,2	0,2	0,1	4,7
Br	40	2,8	2,4	2,1	84	3,2	5,2	1,6	0,8	56	6,7	9,4	4,1	63	4,8	5,2	3,1	0,8

Çizelge 4.9. (Devam) Kentsel istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y
Rb	115	0,4	0,3	0,3	179	0,5	0,4	0,4	1,4	116	0,7	0,5	0,5	183	1,0	0,7	0,8	1,5
Sr	113	1,3	2,0	0,8	180	1,4	1,4	1,0	1,2	116	3,3	2,9	2,3	182	3,9	3,0	3,1	1,4
Zr	59	2,5	6,2	0,7	142	1,7	1,9	1,0	1,5	114	2,0	3,0	1,3	183	2,3	2,0	1,9	1,4
Nb	80	0,1	0,1	0,0	144	0,2	1,2	0,0	1,4	112	0,2	0,4	0,1	169	0,2	0,1	0,1	1,3
Mo	113	0,2	0,2	0,2	173	0,2	0,2	0,2	1,1	109	0,1	0,1	0,1	168	0,2	0,2	0,2	1,2
Ag	45	0,4	0,6	0,1	75	0,7	1,7	0,1	0,8	25	0,6	0,7	0,3	56	0,7	1,7	0,3	0,8
Cd	115	0,9	2,2	0,2	180	1,2	4,6	0,2	1,0	116	0,6	1,7	0,1	181	1,0	4,3	0,1	1,1
Sn	62	0,8	0,7	0,7	127	1,1	1,0	0,8	1,2	112	0,8	0,7	0,6	165	1,2	0,9	1,0	1,7
Sb	114	0,6	0,4	0,5	179	0,7	0,6	0,6	1,1	116	0,6	0,4	0,5	183	0,9	0,7	0,7	1,3
Te	31	0,03	0,05	0,02	37	0,1	0,3	0,0	0,8	17	0,2	0,6	0,02	17	0,1	0,3	0,0	1,1
Cs	116	0,1	0,0	0,1	180	0,1	0,1	0,1	1,2	116	0,1	0,1	0,1	181	0,2	0,1	0,1	1,3
Ba	101	1,8	2,0	1,3	164	2,8	2,6	2,1	1,6	114	5,6	3,8	4,6	175	8,0	5,8	6,7	1,5
La	98	0,1	0,1	0,1	167	0,1	0,1	0,1	1,3	111	0,3	0,2	0,2	168	0,3	0,3	0,3	1,4
Ce	100	0,2	0,3	0,1	165	0,3	0,3	0,2	1,4	114	0,5	0,5	0,4	171	0,7	0,6	0,5	1,4
Nd	105	0,1	0,1	0,05	171	0,1	0,1	0,1	1,2	113	0,2	0,2	0,2	171	0,3	0,2	0,2	1,3
Sm	49	0,02	0,03	0,01	88	0,02	0,02	0,01	1,2	83	0,04	0,04	0,03	144	0,1	0,0	0,0	1,6
Ho	7	0,03	0,05	0,01	8	0,01	0,02	0,00	0,4	17	0,02	0,02	0,01	37	0,01	0,01	0,004	0,6
Lu	4	0,05	0,05	0,04	3	0,04	0,02	0,05	1,1	5	0,03	0,03	0,00	8	0,01	0,01	0,005	1,2
Ir	5	0,07	0,04	0,1	16	0,2	0,3	0,1	1,5	5	0,2	0,4	0,01	9	0,1	0,2	0,02	3,7
Pt	4	0,04	0,03	0,04	7	0,01	0,01	0,01	0,2	13	0,0	0,0	0,002	23	0,003	0,01	0,001	0,7
Au	17	0,4	0,5	0,2	29	0,5	0,7	0,2	1,2	30	0,2	0,4	0,1	43	0,1	0,2	0,1	1,5
Hg	56	0,8	1,1	0,2	103	0,5	0,8	0,2	1,0	47	0,3	0,4	0,1	73	0,3	0,4	0,2	1,5
Tl	82	0,04	0,04	0,03	126	0,05	0,1	0,03	0,9	28	0,04	0,1	0,02	66	0,1	0,1	0,03	1,3

Çizelge 4.9. (Devam) Kentsel istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	N	Ort.	Std. sapma	Medyan	K/Y
Pb	113	6,2	9,1	3,9	175	11	45	3,9	1,0	81	3,1	5,4	1,8	140	11	37	2,8	1,5
Bi	94	0,2	0,2	0,1	171	0,4	0,6	0,2	1,8	1	6,2	0,0	6,2	9	0,4	0,5	0,1	0,02
Th	90	0,03	0,04	0,02	159	0,04	0,04	0,03	1,4	107	0,1	0,1	0,1	161	0,1	0,1	0,1	1,5
U	111	0,02	0,04	0,02	176	0,03	0,02	0,02	1,3	116	0,1	0,04	0,1	179	0,1	0,1	0,1	1,1

Çizelge 4.10. Kırsal istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y
Li	62	0,2	0,4	0,1	90	0,2	0,4	0,1	0,9	91	0,3	0,3	0,2	169	0,4	0,4	0,4	1,6
B	107	4,0	9,2	2,1	177	6,1	9,1	3,5	1,6	34	42	108	7,7	35	10	26	6,4	0,8
Na	108	44	61	32	157	58	63	39	1,2	115	91	100	54	171	125	117	90	1,7
Mg	105	56	65	41	176	86	120	57	1,4	115	149	164	92	182	261	167	231	2,5
Al	116	137	224	73	182	198	284	110	1,5	116	300	353	183	182	471	447	362	2,0
K	77	53	58	40	158	72	78	49	1,2	72	90	103	50	155	107	115	81	1,6
Ca	114	93	122	59	180	138	184	86	1,5	114	261	304	166	180	434	353	348	2,1
Sc	81	0,03	0,05	0,02	133	0,1	0,1	0,03	1,6	103	0,1	0,1	0,05	179	0,1	0,1	0,1	1,8
Ti	100	9,1	14,0	4,4	165	13,4	17,6	8,0	1,8	110	18	20	11	181	28	26	22	2,1
S	117	526	447	388	180	784	609	652	1,7	117	165	141	122	182	191	133	162	1,3
V	104	0,7	0,6	0,6	155	1,0	0,8	0,8	1,4	117	1,0	0,9	0,8	183	1,5	0,9	1,3	1,6

Çizelge 4.10. (Devam) Kırsal istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

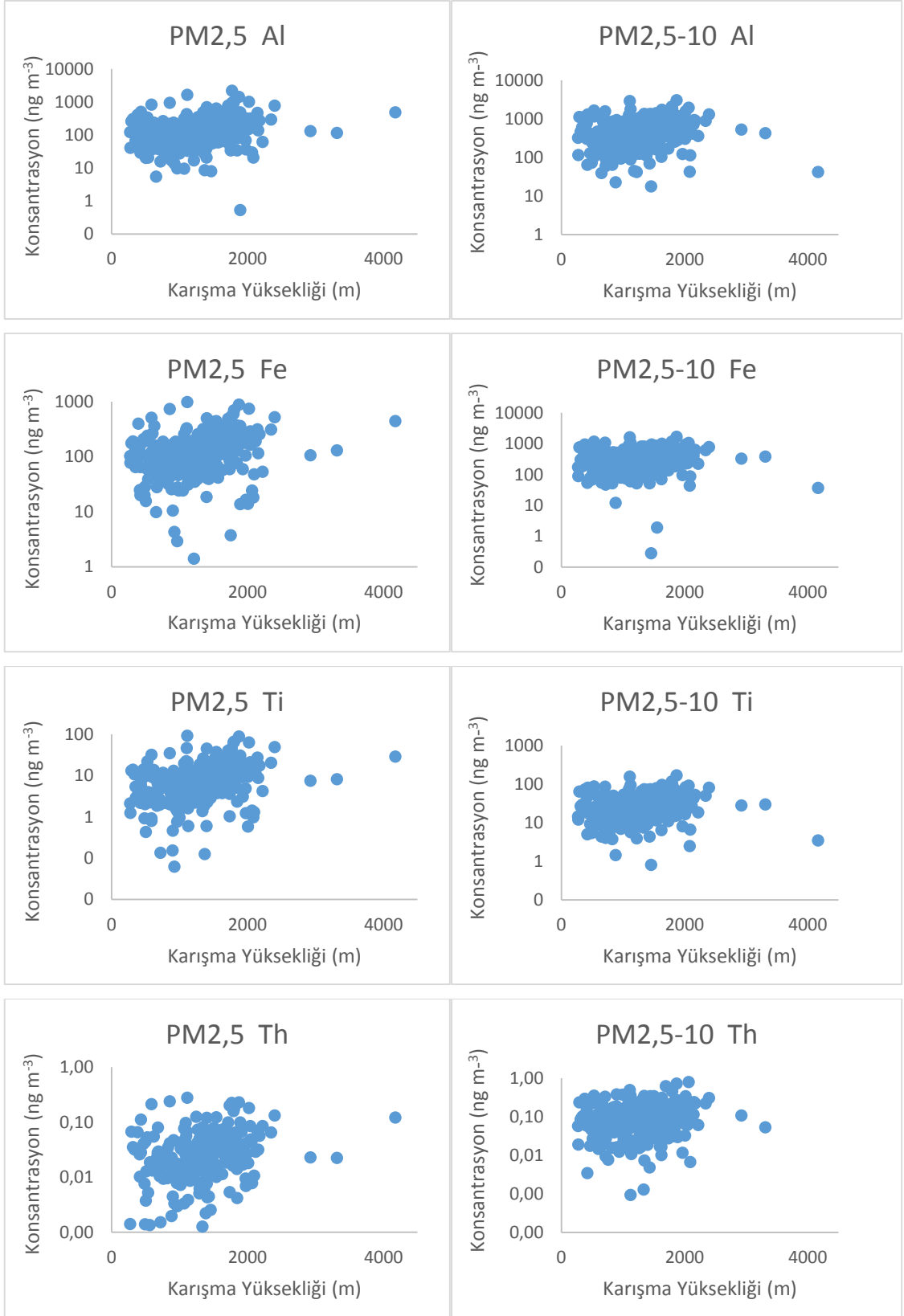
	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y
Cr	116	5,3	10,5	3,7	179	4,2	2,5	3,8	1,0	94	5,9	4,9	4,5	162	6,1	4,3	5,0	1,1
Mn	113	3,0	6,2	1,3	181	3,2	3,0	2,5	1,9	114	4,1	4,3	2,6	182	6,8	4,9	6,3	2,4
Fe	114	111	142	64	182	155	167	115	1,8	116	216	230	138	182	351	279	302	2,2
Co	78	0,1	0,1	0,1	149	0,1	0,1	0,1	1,3	105	0,2	0,2	0,1	180	0,3	0,3	0,2	1,9
Ni	103	2,0	2,3	1,3	149	2,6	2,2	2,0	1,5	85	3,6	4,7	2,0	173	4,7	4,9	3,1	1,6
Cu	25	0,9	1,0	0,6	74	3,8	18,8	1,0	1,5	9	1,0	1,1	0,5	47	2,3	8,9	0,5	1,0
Zn	92	14	56	6,7	114	16	44	8,0	1,2	89	6,6	10,3	3,2	169	9,7	25	5,6	1,7
Ga	108	0,6	1,3	0,3	172	1,0	1,6	0,5	1,6	94	0,8	0,8	0,5	171	1,2	0,9	1,1	2,1
Ge	70	0,1	0,1	0,04	108	0,1	0,1	0,0	1,1	97	0,1	0,1	0,0	173	0,1	0,1	0,1	1,8
As	113	0,7	0,7	0,5	180	0,8	0,6	0,6	1,3	114	0,5	0,6	0,4	182	0,8	0,6	0,6	1,8
Se	34	0,1	0,1	0,1	88	0,1	0,1	0,1	1,4	2	0,3	0,3	0,3	3	0,4	0,4	0,1	0,4
Br	53	4,4	3,7	3,5	88	5,1	3,7	4,2	1,2	25	1,0	0,7	0,8	41	6,3	17	2,2	2,9
Rb	112	0,2	0,2	0,1	177	0,3	0,3	0,2	2,0	112	0,4	0,5	0,2	182	0,6	0,5	0,5	2,2
Sr	115	0,7	1,0	0,4	182	1,2	1,7	0,7	1,7	115	1,6	1,9	0,9	181	2,7	2,9	1,9	2,1
Zr	49	3,0	3,2	1,9	87	2,2	2,9	1,3	0,7	94	1,5	1,8	1,0	170	1,7	2,0	1,1	1,2
Nb	87	0,1	0,4	0,0	133	0,1	0,1	0,04	1,5	59	3,9	28,7	0,1	106	4,2	25,9	0,1	0,7
Mo	77	0,1	0,2	0,1	117	0,1	0,1	0,1	1,3	94	0,2	0,4	0,1	165	0,2	0,6	0,1	1,8
Ag	7	0,3	0,3	0,1	16	0,2	0,2	0,2	2,4	13	46	160	0,2	19	41	169	0,5	2,7
Cd	107	0,4	1,3	0,05	174	0,6	1,8	0,1	2,1	106	0,1	0,2	0,02	180	0,2	0,6	0,0	1,9
Sn	71	0,5	0,6	0,4	102	0,6	0,5	0,4	1,0	91	0,4	1,4	0,2	151	0,5	1,1	0,3	1,7
Sb	87	0,2	0,2	0,2	140	0,2	0,2	0,2	1,2	113	0,3	1,5	0,1	180	0,4	1,4	0,2	2,6
Te	20	0,1	0,3	0,0	46	0,1	0,2	0,1	1,9	11	0,4	1,1	0,02	18	0,5	1,0	0,0	0,9
Cs	109	0,0	0,0	0,0	178	0,04	0,04	0,04	1,8	104	0,1	0,1	0,04	181	0,1	0,1	0,1	2,6

Çizelge 4.10. (Devam) Kırsal istasyonda yağışlı ve kurak günlerde element konsantrasyonları ($ng\ m^{-3}$) ve K/Y oranları

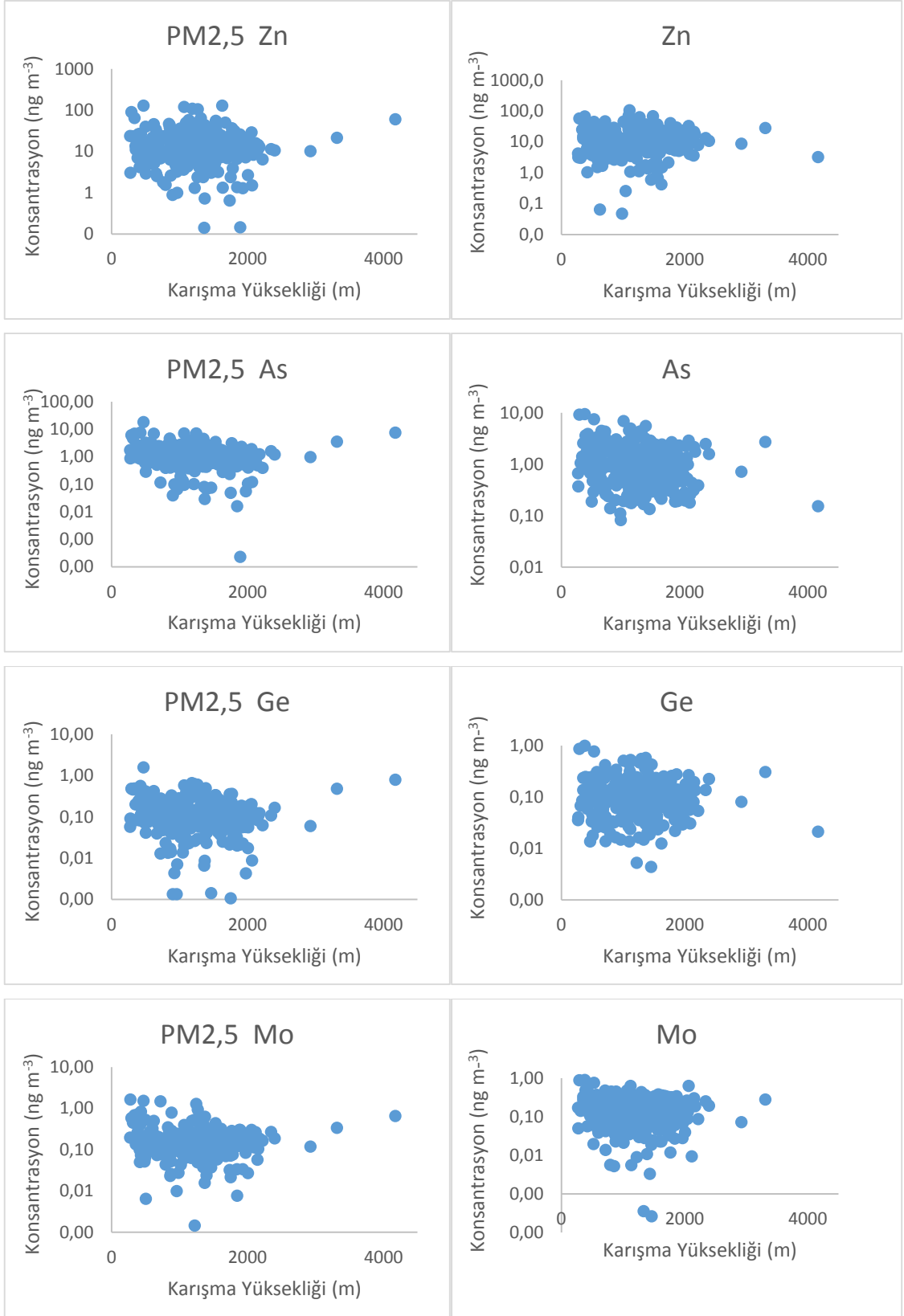
	PM _{2,5} Yağışlı Günler				PM _{2,5} Kurak Günler					PM _{2,5-10} Yağışlı Günler				PM _{2,5-10} Kurak Günler				
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	K/Y
Ba	107	1,9	3,8	0,9	174	3,2	5,4	1,4	1,5	86	2,7	2,9	1,7	167	4,3	3,6	3,7	2,2
La	65	0,1	0,1	0,1	130	0,1	0,2	0,1	1,2	73	0,2	0,2	0,1	161	0,3	0,3	0,2	1,4
Ce	70	0,2	0,3	0,1	134	0,2	0,3	0,1	1,3	90	0,4	0,5	0,2	168	0,5	0,6	0,4	1,9
Nd	73	0,1	0,1	0,04	137	0,1	0,1	0,1	1,4	94	0,2	0,2	0,1	175	0,2	0,3	0,2	1,6
Sm	52	0,02	0,02	0,01	96	0,03	0,03	0,02	1,4	53	0,04	0,04	0,02	126	0,04	0,1	0,04	1,4
Ho	14	0,01	0,01	0,01	50	0,01	0,01	0,01	1,3	14	0,02	0,03	0,00	37	0,01	0,01	0,003	0,7
Lu	11	0,01	0,00	0,01	45	0,01	0,01	0,01	0,9	6	0,02	0,03	0,00	12	0,003	0,002	0,002	1,0
Ir	13	0,1	0,2	0,03	42	0,04	0,04	0,03	0,8	19	0,5	1,7	0,1	29	0,7	1,5	0,1	0,9
Pt	2	0,01	0,003	0,01	3	0,01	0,01	0,004	0,4	15	0,02	0,02	0,01	13	0,0	0,0	0,0	1,1
Au	28	0,2	0,2	0,1	57	0,1	0,1	0,03	0,3	30	0,9	2,6	0,3	30	1,6	3,7	0,5	1,5
Hg	46	0,1	0,1	0,1	79	0,1	0,1	0,1	1,0	53	0,4	0,7	0,1	97	0,3	0,5	0,1	1,0
Tl	26	0,05	0,05	0,03	31	0,03	0,03	0,02	0,8	62	0,02	0,02	0,01	132	0,03	0,03	0,02	1,9
Pb	74	1,6	1,8	1,0	158	2,2	4,4	1,6	1,5	10	3,6	6,2	1,5	57	1,6	5,0	0,6	0,4
Bi	70	0,1	0,1	0,04	89	0,1	0,1	0,1	1,3	55	0,02	0,03	0,02	124	0,1	0,2	0,02	0,9
Th	94	0,03	0,03	0,02	144	0,05	0,05	0,03	1,7	88	0,1	0,1	0,1	168	0,1	0,1	0,1	1,7
U	86	0,02	0,02	0,01	131	0,03	0,02	0,02	1,6	97	0,1	0,1	0,03	177	0,1	0,1	0,04	1,6

4.4.4. Karışma yüksekliği

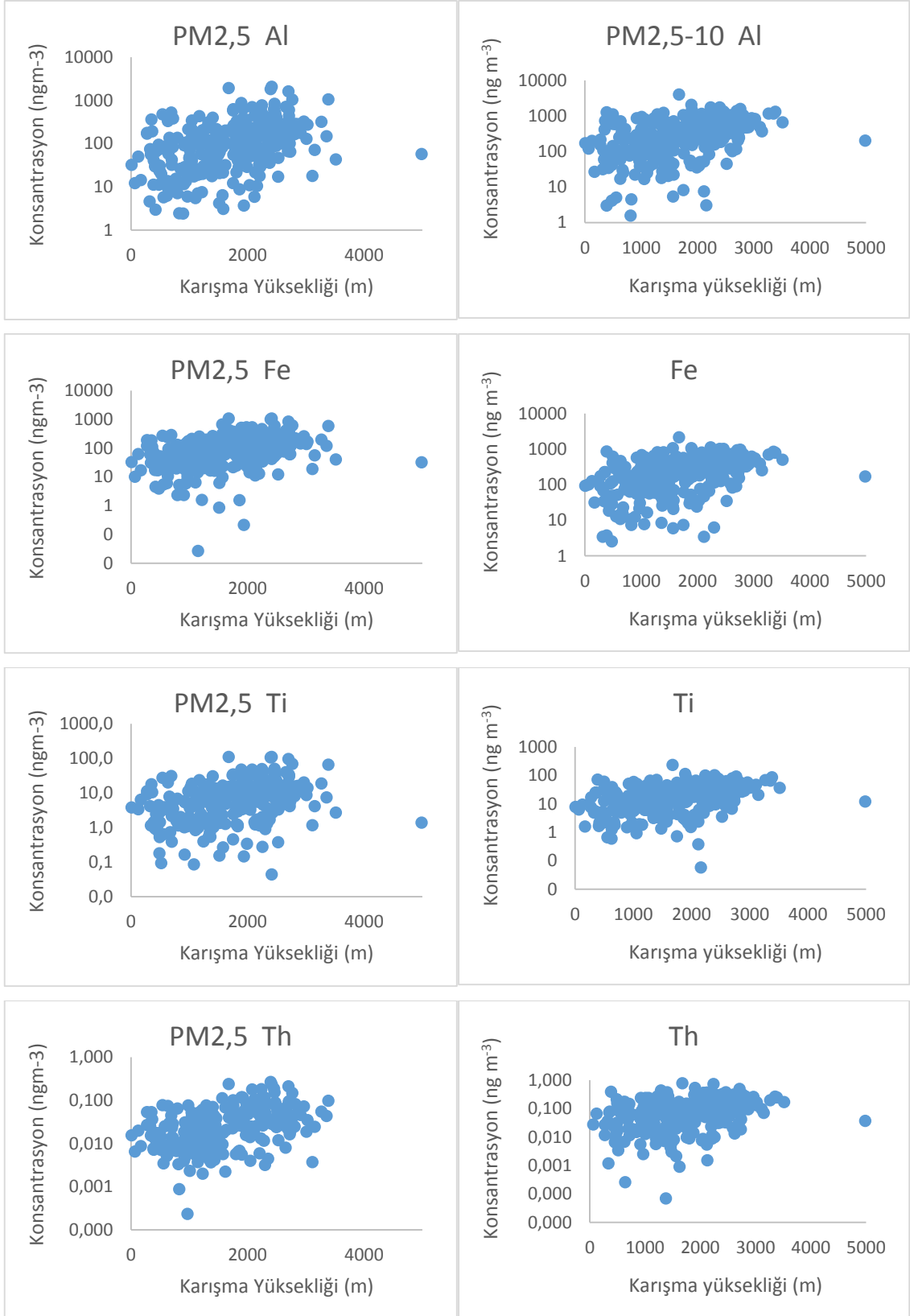
Karışma yüksekliği kirleticilerin atmosferdeki dikey dağılımını belirleyen önemli bir meteorolojik faktördür. Bu yüksekliğin altında kalan hava kütesinin iyi bir şekilde karışmış olduğu düşünülür. Karışma yüksekliği yüksek olduğunda, kirleticilerin atmosferde seyrelmesi ve yer seviyesindeki konsantrasyonların azalması beklenir. Karışma yüksekliği, Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) tarafından 8 ilde, sabah ve öğle olmak üzere günde iki kez ölçülmektedir. MGM'den alınan veriler USEPA programı PCRAMMET kullanılarak saatlik verilere dönüştürülmüştür. Program günde iki kez ölçülen karışma yüksekliğini, diğer meteorolojik verileri (sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü, bulut kapallığı, bulut tavan yüksekliği) ve istasyon bilgilerini kullanarak saatlik karışma yüksekliğini hesaplamaktadır. Saatlik karışma yüksekliklerinin ortalaması alınarak günlük veriye çevrilmiştir. Element konsantrasyonları ile karışma yüksekliği arasındaki ilişki lineer regresyon analizi kullanılarak incelenmiştir. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda Na, Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Cd, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Th ve U elementlerinin karışma yüksekliği arttıkça, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde (%95 güven aralığında) arttıkları, As, Cr, Mo, Tl, Bi konsantrasyonlarının ise azaldığı bulunmuştur. Kaba fraksiyonda ise karışma yüksekliği ile doğru orantılı olan elementler; Li, Al, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ga, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Th, ters orantılı olan elementler ise As, Ge, S, Mo, Pb'dur. Sonuçlar toprak kaynaklı elementlerin karışma yüksekliği arttıkça her iki fraksiyonda da arttıklarını göstermektedir. Bu korelasyon toprak kaynaklı element konsantrasyonlarının, karışma yüksekliğinin yüksek olduğu yaz aylarında artması ile açıklanabilir. Karışma yüksekliği arttıkça örnekleme noktasındaki kirletici seviyesinin düşmesi beklenirken, emisyon kaynağının (toprak) etkisinin artması bu azalmayı görmemizi engellemektedir. Antropojenik kaynaklı elementler için ise sonuçlar beklenildiği gibidir. Karışma yüksekliğinin artması bu elementlerin atmosferde seyrelmesine neden olmaktadır. Kırsal istasyonda da benzer sonuçlar görülmüştür. Toprak kaynaklı elementlerin her iki fraksiyonda da karışma yüksekliği ile doğru orantılı olduğu, antropojenik kaynaklı elementlerden As, Ge, Sb'un ince fraksiyonda karışma yüksekliği ile istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde ters orantılı ilişki gösterdikleri bulunmuştur. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de kentsel istasyon, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de ise kırsal istasyon için seçilen toprak ve antropojenik kaynaklı elementler ile karışma yüksekliklerinin dağılım grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri



Şekil 4.23. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri



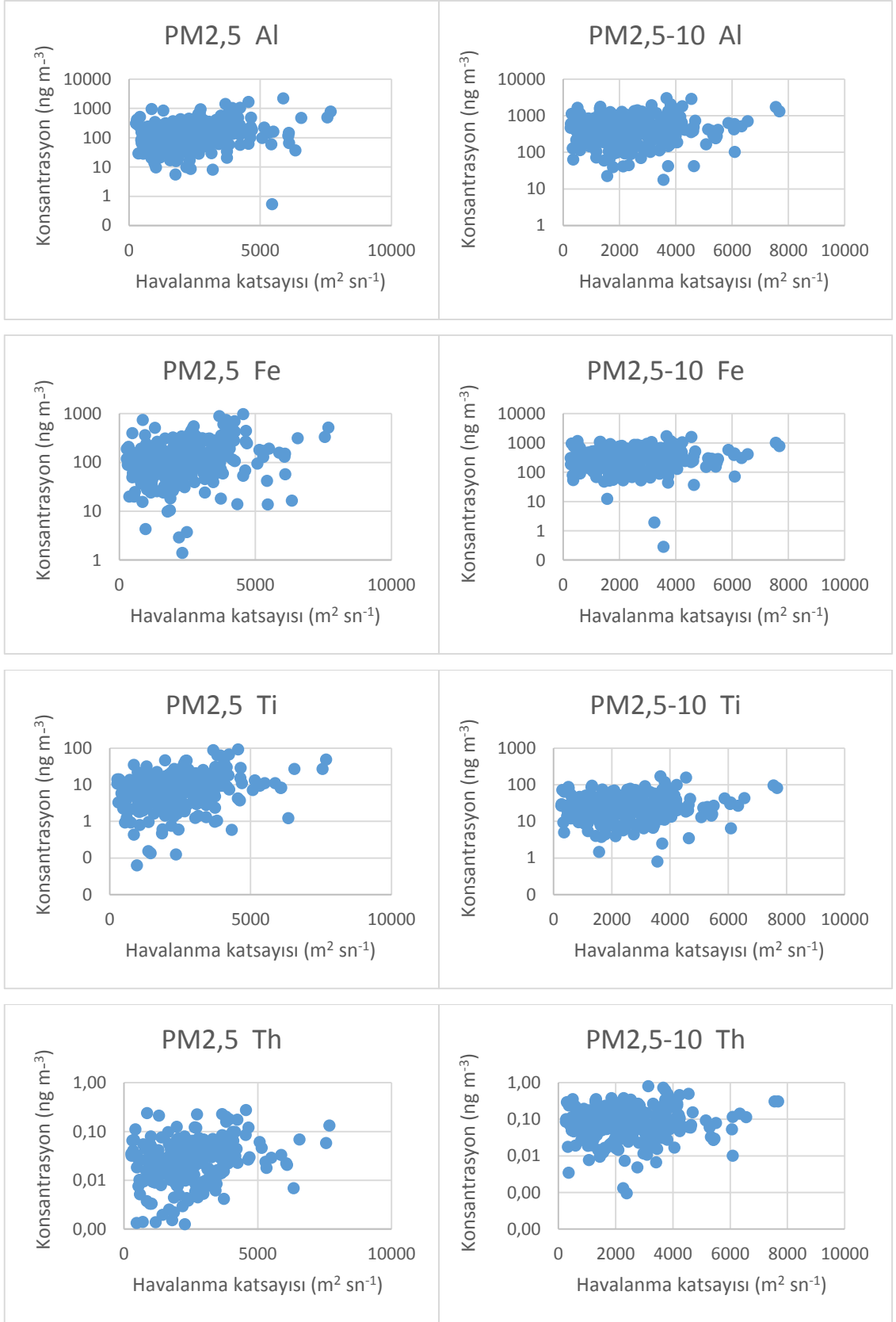
Şekil 4.24. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri



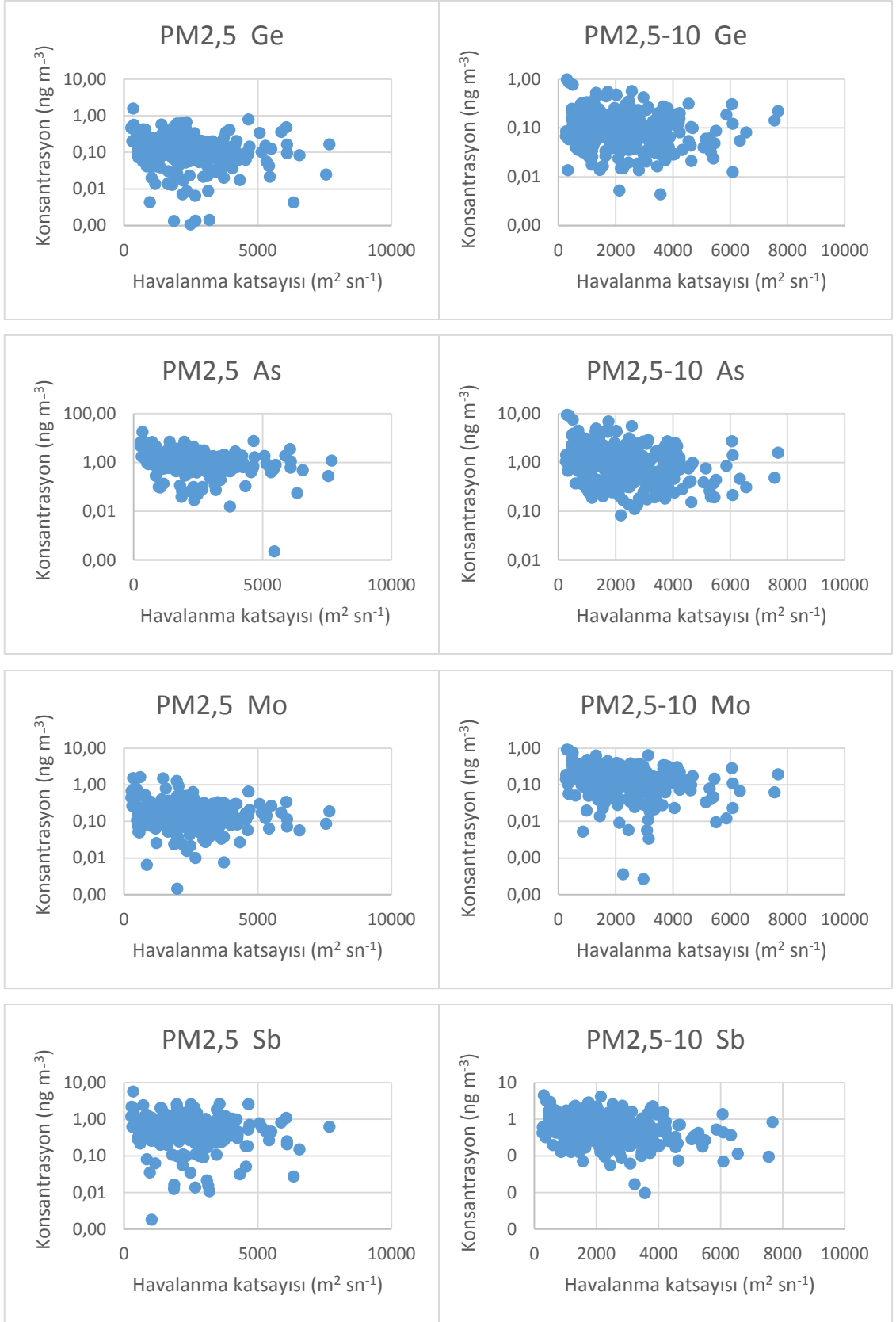
Şekil 4.25. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve karışma yüksekliği dağılım grafikleri

4.4.5. Havalanma katsayısı

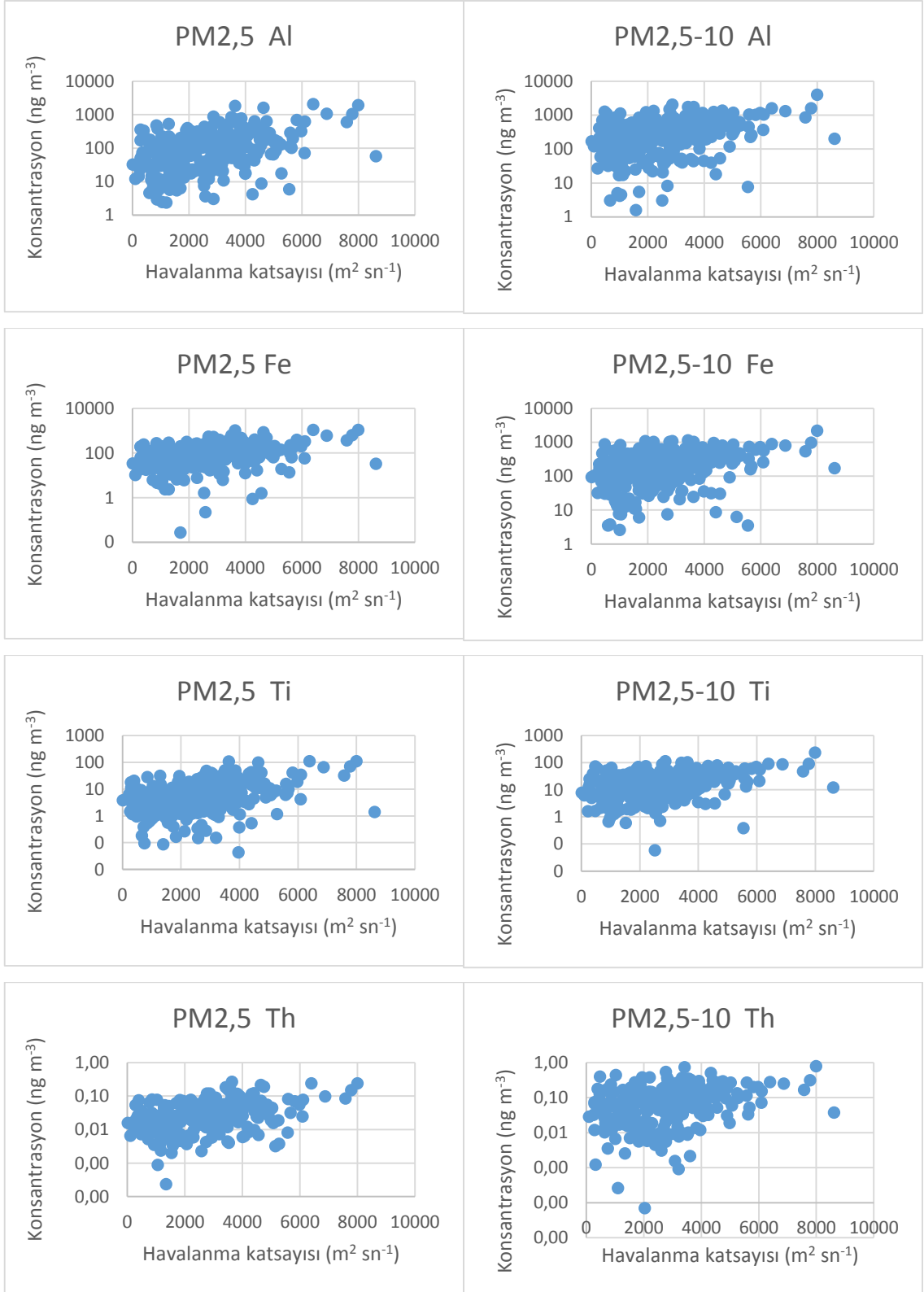
Havalanma katsayısı (ventilation coefficient), kirleticilerin atmosferde hem dikey hem de yatay dağılımlarını değerlendirmek için kullanılan meteorolojik bir parametredir. Karışma yüksekliği ve rüzgar hızı çarpılarak hesaplanır. Saatlik karışma yüksekliği değerleri, rüzgar hızı ile çarpılarak saatlik havalanma katsayısı hesaplanmış ve daha sonra günlük ortalamaya çevrilmiştir. Element konsantrasyonlarının havalanma katsayısı ile ilişkisi, diğer meteorolojik parametrelerde olduğu gibi lineer regresyon analizi ve dağılım grafikleri incelenerek değerlendirilmiştir. Karışma yüksekliği ile elementler arasındaki ilişkinin benzeri burada da görülmüştür. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Ga, Sr, Sn, La, Ce, Nd, Sm; kaba fraksiyonda ise Li, Na, Al, Sc, Ti, Mn, Fe, La, Ce, Nd, Sm, Th elementleri ile havalanma katsayısı arasında istatistiksel olarak anlamlı (%95 güven aralığında) bir pozitif korelasyon olduğu görüldü. İnce fraksiyonda Cr, Ge, As, Se, Br, Mo, Sb, Tl; kaba fraksiyonda ise S, Zn, Ge, As, Mo, Sn, Sb, Pb konsantrasyonlarının havalanma katsayısı arttıkça istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaldıkları görülmüştür. Toprak kaynaklı elementler ile havalanma katsayısı arasındaki pozitif korelasyon, her ikisinin de kış aylarında düşük, yaz aylarında ise yüksek değerler de olması ile alakalıdır. Normalde havalanma katsayısının artmasının, kirletici konsantrasyonunu azaltması beklenirken toprak kaynaklı elementler için bu durum görülememektedir çünkü yaz aylarında emisyon kaynağının etkisi artmaktadır. Antropojenik kaynaklı elementler de ise beklenen azalma görülmektedir. Bu elementler arasında tek istisna Sn'dir. İnce fraksiyonda havalanma katsayısı arttıkça bu elementin konsantrasyonu artmaktadır. Kırsal istasyondaki sonuçlar da benzerdir. Havalanma katsayısı ile istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde, doğru orantılı ilişki gösteren elementler; ince fraksiyonda Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, S, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Th, U; kaba fraksiyonda ise Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, S, V, Mn, Fe, Ga, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Th'dur. İnce fraksiyonda Ge, As, Mo, Sb havalanma katsayısı ile istatistiksel olarak negatif bir ilişki göstermektedirler. Kentsel istasyon için seçilen elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de, kırsal istasyon için ise Şekil 4.28 ve 4.29'da gösterilmiştir.



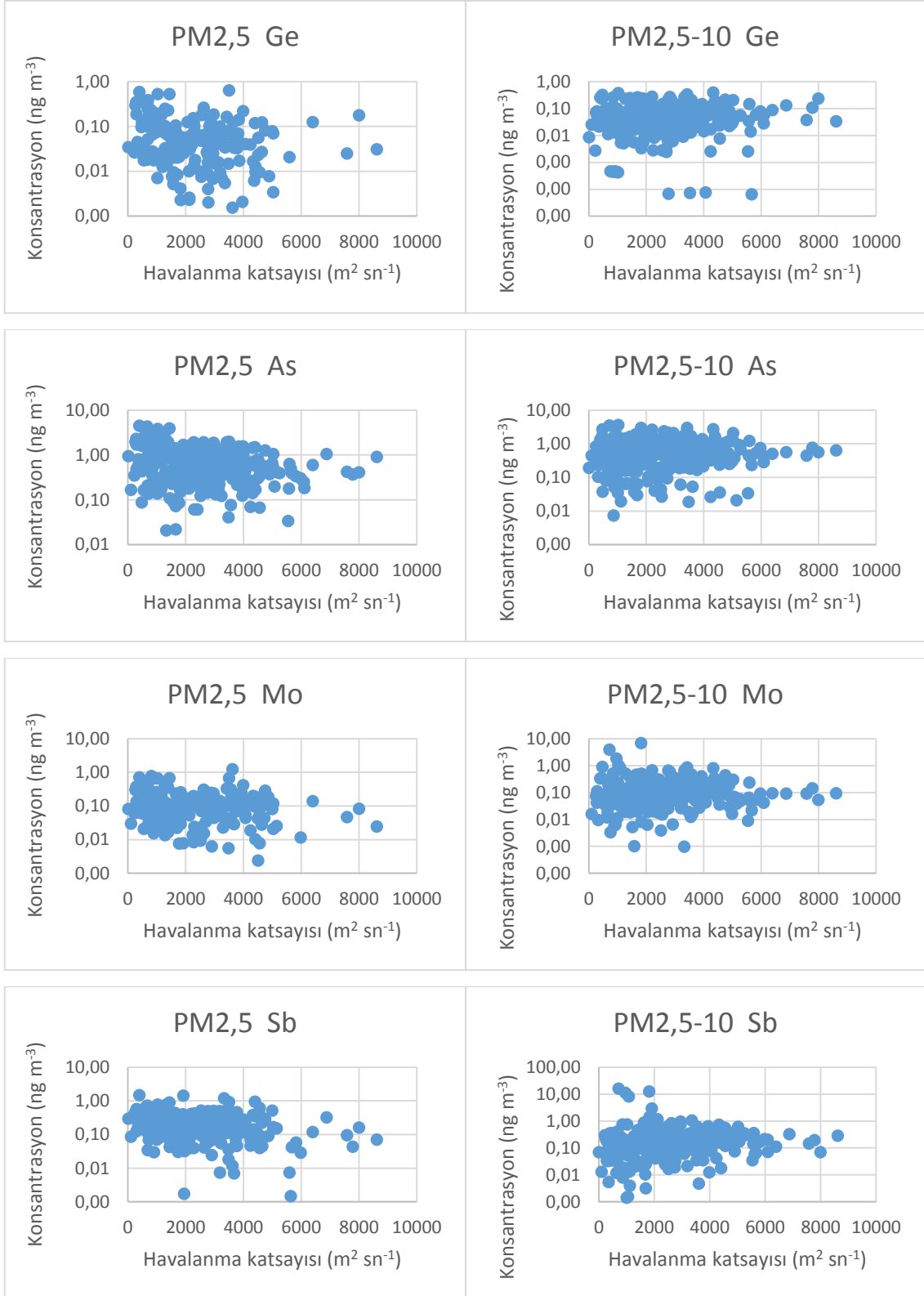
Şekil 4.26. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri



Şekil 4.27. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri



Şekil 4.28. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri



Şekil 4.29. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyon ve havalanma katsayısı dağılım grafikleri

4.4.6. Rüzgar yönü

Örnekleme dönemi için hazırlanan rüzgar gülleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Kentsel istasyonda hakim rüzgar yönü NNW (%14) ve N (%12) iken, kırsal istasyonda rüzgar ağırlıklı olarak W (%13) ve ESE (%11) yönlerinden esmiştir.

Örnekleme noktalarının yakınında bulunan noktasal kirletici kaynakların, element konsantrasyonlarına etkisini değerlendirebilmek için rüzgar yönü verisi kullanılarak kirlilik gülleri (pollution roses) ve Koşullu Olasılık Fonksiyonu (Conditional Probability Function) hesaplamaları yapılmıştır. Bu bölümde öncelikli amaç; termik santraller kaynaklı emisyonların örnekleme noktalarını etkileyip etkilemediğini anlamaktır. Bununla birlikte hem ince hem kaba fraksiyonda, tüm elementler için bu hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kirlilik gülleri değerlendirilecektir.

Bu çalışmada partikül madde örnekleme günlük olarak gerçekleştirilmiştir. Rüzgar yönü verisi ise saatlik olarak kaydedilmektedir. 24 saatlik rüzgar verisi kullanılarak (rüzgar hızı ve yönü) WRPLOT programında sonuç vektörü (resultant vector) hesaplanmış ve günlük rüzgar yönü belirlenmiştir. 16 rüzgar sektörü için element konsantrasyonlarının aritmetik ortalamaları hesaplanmış ve kirlilik gülleri oluşturulmuştur. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de kentsel istasyon, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de ise kırsal istasyon için hazırlanan kirlilik gülleri gösterilmiştir. Antropojenik kaynaklı elementlerin kaba fraksiyon için yapılan hesaplamaları şekillerde gösterilmemiştir. Bunun nedeni yanma kaynaklı partiküllerin ince fraksiyonda toplanmasıdır. Kaynak değerlendirmesi yapılırken, antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki konsantrasyonlarının dikkate alınmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür.

Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda toprak kaynaklı element konsantrasyonlarının S sektöründe, kaba fraksiyonda ise S ve WNW sektörlerinde ortalama değerlerin yüksek olduğu görülmektedir. Yapılaşmanın yoğun olduğu kent merkezlerinde, toprak kaynaklı elementler için belirli bir kirlilik kaynağı yönü belirlemek mümkün değildir. Kirlilik gülleri bu elementlerin her iki fraksiyonda da benzer rüzgar sektörlerinde yüksek konsantrasyonlara ulaştıklarını göstermektedir. Antropojenik kaynaklı elementler için ise durum farklıdır. Seyitömer Termik Santrali kentsel istasyonun yaklaşık olarak 20 km NNW yönünde; Tunçbilek Termik Santrali ise 50 km uzaklıkta ve WNW yönünde yer almaktadır. Ayrıca şehir merkezinin kuzeyinde yakıt olarak kömür kullanan Şeker ve Tuğla Fabrikaları ile petrokok yakan bir sanayi tesisi bulunmaktadır. Kütahya kent merkezinde hakim rüzgar yönünün kuzey olduğu düşünüldüğünde, örnekleme noktasının

bu emisyon kaynaklarından etkilenmesi beklenebilir. Bu etki ince fraksiyonda bazı elementler için belirlenmiştir. Kükürt ortalaması N sektöründe en yüksek ikinci değerdir. Kadmiyum için de yine en yüksek ikinci değer NNW sektöründedir. Arsenik, Ge, Se, Zn, S, Bi elementleri için ise en yüksek ortalama ENE sektöründe çıkmıştır. Yine ince fraksiyonda, en yüksek ortalama değer Mo, Sb, Cd için W, Sn için NNE, Pb için SE sektörlerinde çıkmıştır. Kirlilik güllerindeki bu çeşitlilik kentsel ortamlarda şaşırtıcı değildir çünkü antropojenik kaynaklı elementlerin noktasal kaynaklarının haricinde, evsel ısınma, trafik gibi noktasal olmayan önemli kaynakları da bulunmaktadır. Kırsal istasyonda toprak kaynaklı elementlerin en yüksek ortalama değerleri, her iki fraksiyonda da NNE ve SSE sektörlerinde çıkmıştır. Kırsal istasyonun çevresi boş araziler ile çevrili olduğundan, rüzgarın hangi yönden estiğinden ziyade şiddeti önemlidir. Termik santrallerin etkisi bu istasyonda, kentsel istasyonda olduğundan daha net görülmektedir. Tunçbilek Termik Santrali kırsal istasyonun yaklaşık olarak 20 km N yönünde, Seyitömer Termik Santrali ise 40 km ENE yönünde bulunmaktadır. İnce fraksiyonda Bi, Cd, As, Zn elementlerinin en yüksek ortalama değerleri ENE; S ve Sn'in NE; Pb'un NNE ve Se'un N sektörlerinde çıkmıştır. Bu elementlerin kirlilik güllerinin termik santralleri işaret ettiği söylenebilir.

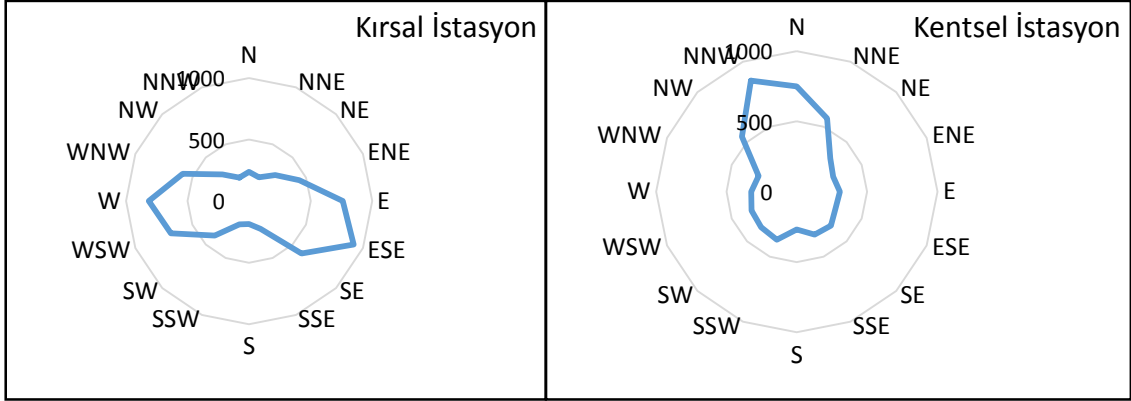
Rüzgar yönü ile element konsantrasyonlarının ilişkisini değerlendirmek için, ikinci olarak Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) hesaplamaları yapılmıştır. KOF; çeşitli rüzgar yönlerinden örnekleme noktasına gelen kirlilik kaynaklarının etkilerini belirlemek için literatürde sıkça kullanılan bir yöntemdir (Lee ve Hopke, 2006, s. 364; Pekney vd., 2006, s. 953). Bölgede gözlemlenen kirlenici konsantrasyonları ile aynı tarihlerde örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar yönü verilerinin birleştirilerek incelenmesi ile elde edilir. KOF hesaplaması 4.1 nolu denklem ile gösterilmiştir.

$$KOF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (4.1)$$

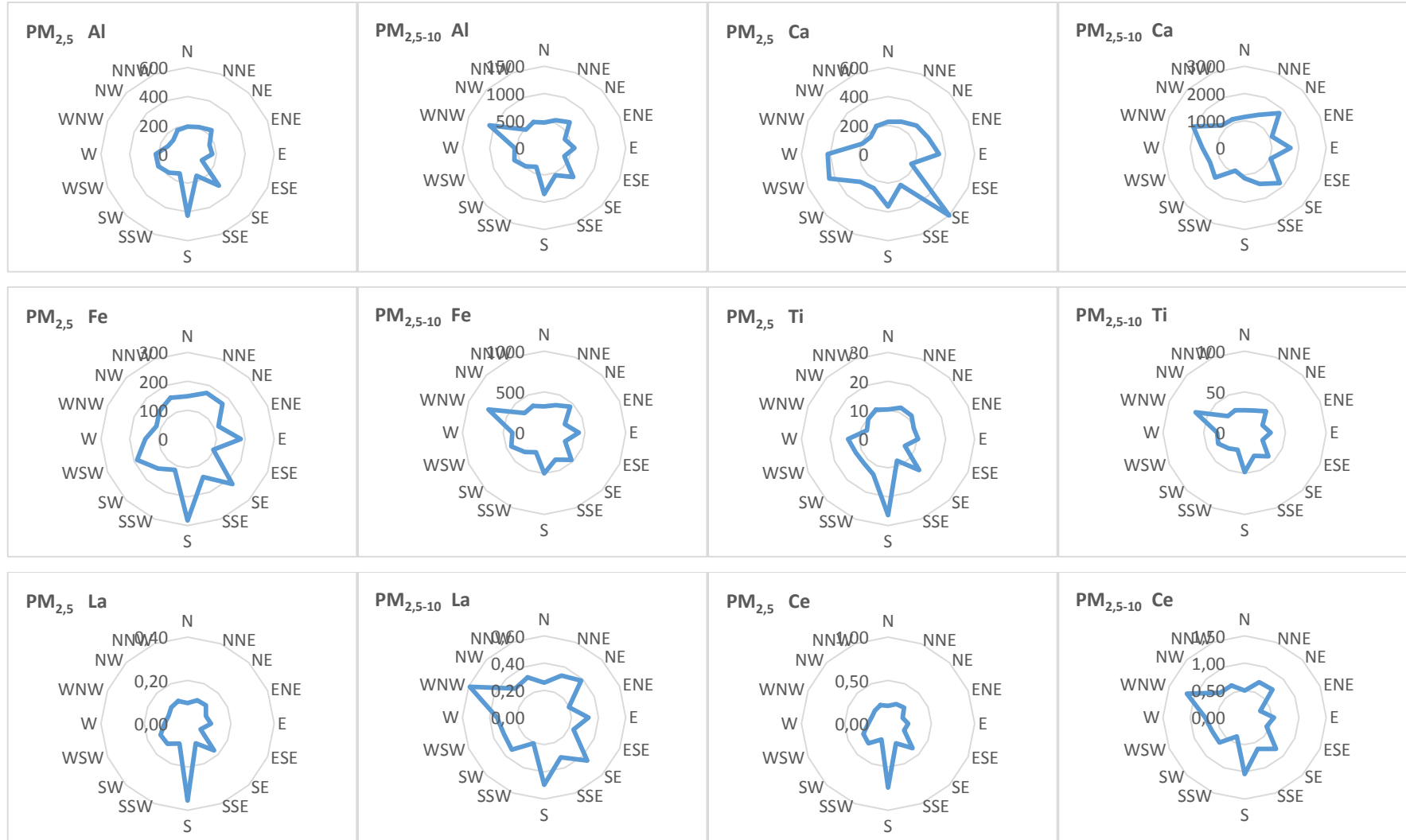
Bu denklemde $m_{\Delta\theta}$ belirlenen eşik konsantrasyonu geçerek rüzgar sektörü $\Delta\theta$ 'den esen saatlik rüzgar sayısını, $n_{\Delta\theta}$ ise bu rüzgar sektöründen esen tüm saatlik rüzgar sayısını ifade eder. Eşik değer olarak en yüksek %25'lik konsantrasyon değeri alınmıştır. Bu değer altındaki örnekler hesaplamaya dahil edilmemiştir. Ayrıca rüzgar hızının 1 m sn⁻¹ değerinin altında olduğu saatlerde hesaplamada kullanılmamıştır.

Kentsel istasyon için hazırlanan KOF hesapları toprak ve antropojenik kaynaklı elementler için sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da, kırsal istasyon için ise aynı sırayla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Kentsel istasyonda toprak kaynaklı elementlerin KOF sonuçları kirlilik güllerinden farklıdır. Kirlilik güllerinde bazı rüzgar sektörlerinde ortalama değerler yüksek çıkarken, KOF sonuçları herhangi bir yönü işaret etmemektedir. Çünkü daha önce bahsedildiği gibi kent merkezinde toprak kaynaklı elementler için kaynağın yönünü belirlemek kolay değildir. Antropojenik kaynaklı elementler için kirlilik gülleri ve KOF sonuçları bazı elementler için benzerdir. Örneğin ince fraksiyonda S için her iki hesaplama da fosil yakıt yakılan, noktasal kaynakların bulunduğu N sektörünü işaret etmektedir. Benzer şekilde Bi için hem kirlilik gülü hem KOF sonuçlarında ENE, Sn için N ve Se için ENE sektörü baskındır. Bazı elementler için ise kirlilik gülleri ve KOF figürleri farklılaşmaktadır. Arsenik, Ge ve Sb için en yüksek ortalama ENE sektöründe çıkarken; KOF sonuçlarında en yüksek değer SE sektöründe çıkmıştır. En radikal değişiklik Pb figürlerinde görülmektedir. Kirlilik gülü açık bir şekilde SE yönünü işaret ederken, KOF figürü dağınıktır ve en yüksek değer N sektöründe çıkmıştır. Kirlilik güllerinde pik değerler ortalamayı yükseltirler ve rüzgar sektörünü baskın hale getirebilirler fakat KOF hesaplaması frekans değerlerine dayalı olduğu için yüksek değerlerin etkisi önlemiş olur. Kurşun figürlerinin farklılığı bu durum ile alakalıdır. Sonuç olarak; antropojenik kaynaklı elementlerin kirlilik gülleri için yapılan genel değerlendirme KOF sonuçları için de geçerlidir. Yani, bazı elementlerin KOF sonuçları santrallerin bulunduğu N ve WNW sektörlerini işaret etmektedir fakat diğer sektörlerden de katkı geldiği yine KOF figürlerinde görülmektedir. Kırsal istasyonda toprak kaynaklı elementlerin her iki fraksiyonda da KOF sonuçları kirlilik güllerinden farklı çıkmıştır. Kirlilik güllerinde NNE ve SSE baskın sektörler iken, KOF hesaplamasında ise NNW, SE ve SSE sektörlerinde yüksek sonuçların çıktığı görülmektedir. Antropojenik elementlerden bazıları için de sonuçlar farklıdır. İnce fraksiyonda, S için kirlilik gülünde en yüksek değer NE sektöründe çıkarken, KOF sonuçlarında en yüksek değer N sektörü için bulunmuştur. Her iki yöntem de ince fraksiyondaki S için Tunçbilek Termik Santralinin bulunduğu bölgeyi işaret etmektedir. Selenyum için de kirlilik gülünde en yüksek değer N sektöründe iken, KOF hesaplamasında bu değer NNE sektöründe çıkmıştır. Kirlilik gülü hesaplarında en yüksek ortalamanın SSE sektöründe çıktığı Bi, Ge, Mo ve Sb için, KOF sonuçlarında en yüksek değer Seyitömer Termik Santralinin bulunduğu ENE sektöründe çıkmıştır. Kadmiyum ve

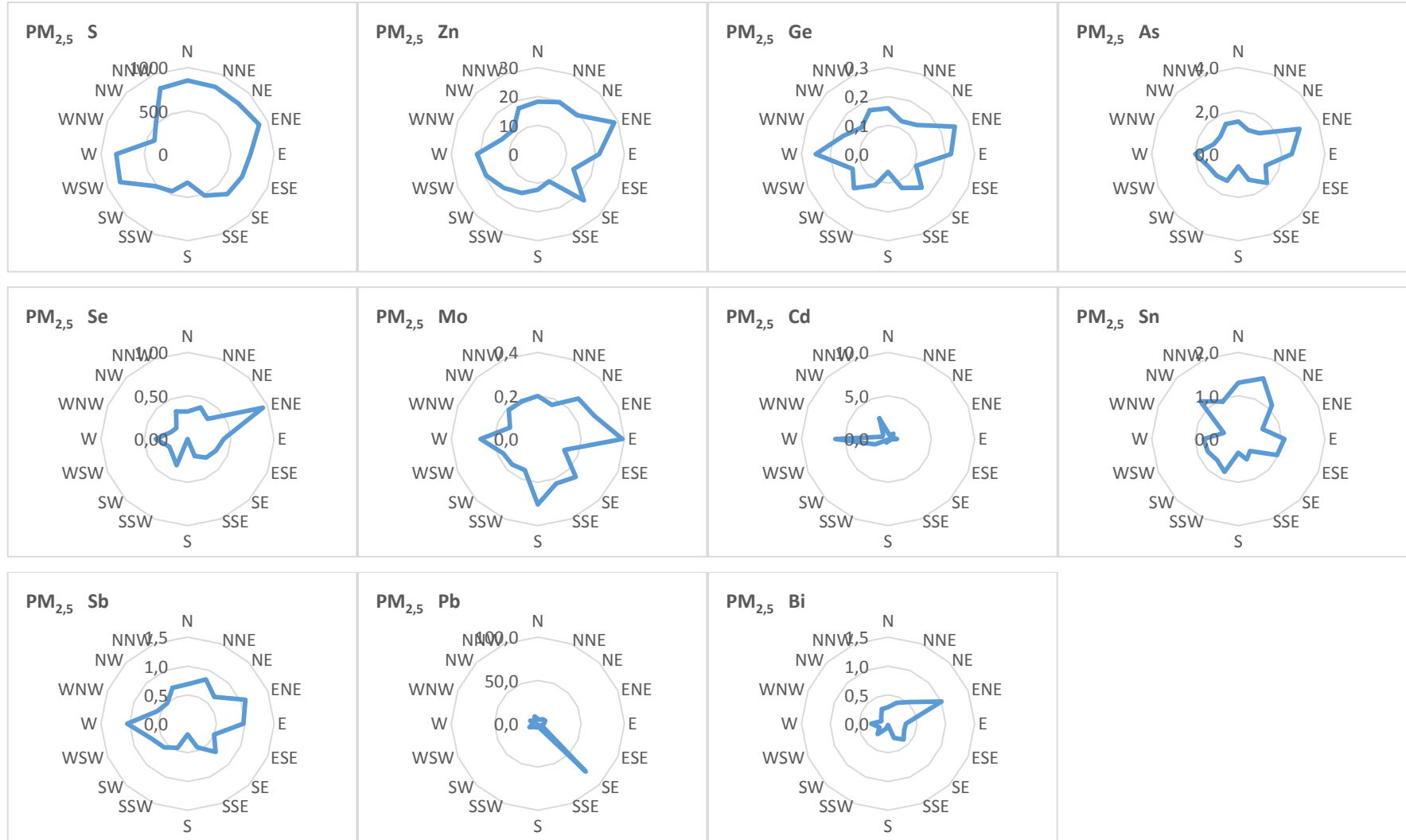
As için ise her iki hesaplama da ENE sektörünü baskın olarak göstermektedir. KOF sonuçları da kirlilik güllerinde olduğu gibi, santrallerin bulunduğu bölgelerden esen rüzgarın, ince fraksiyondaki antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarını arttırdığını göstermektedir.



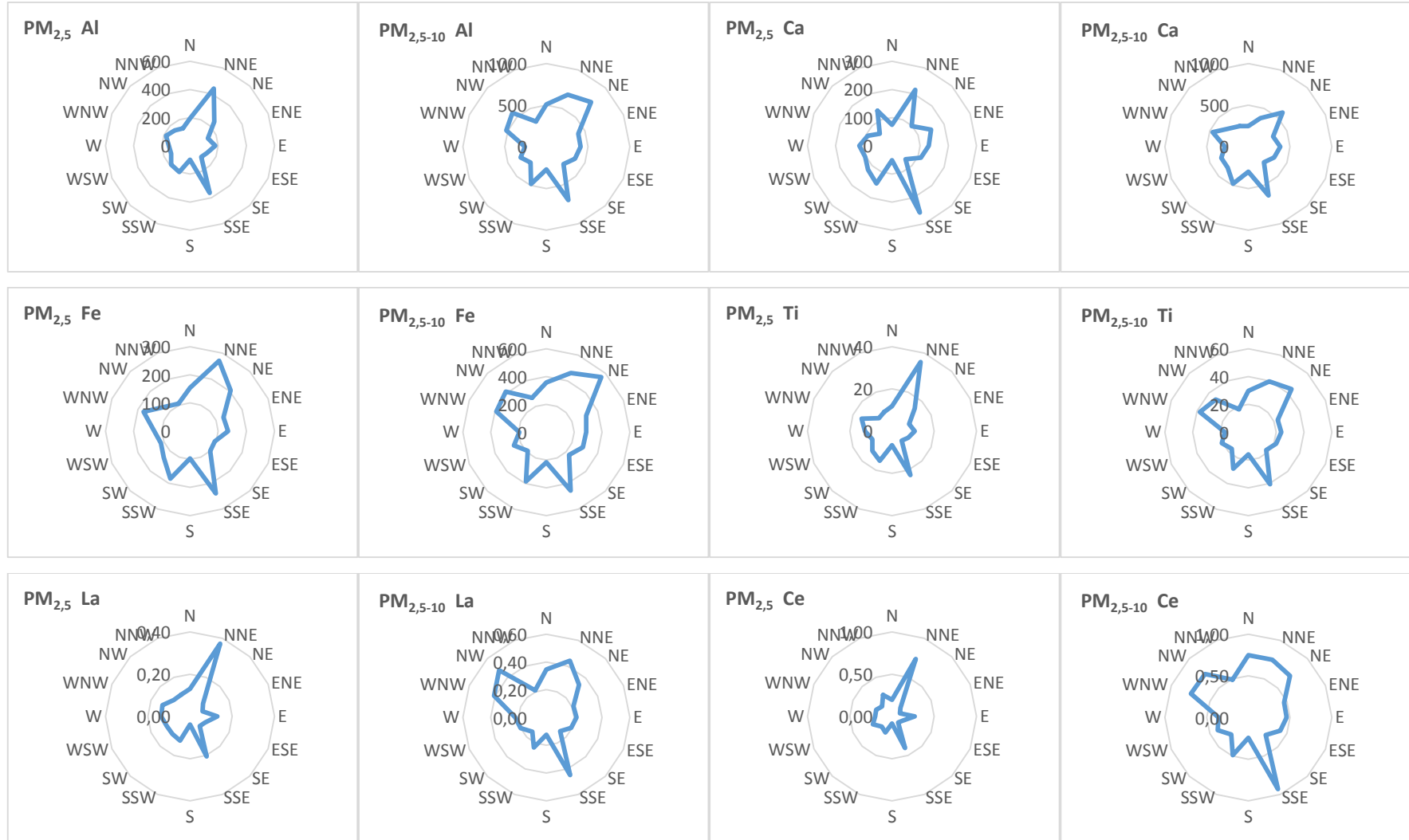
Şekil 4.30. Örneklemeye dönemine ait rüzgar gülleri



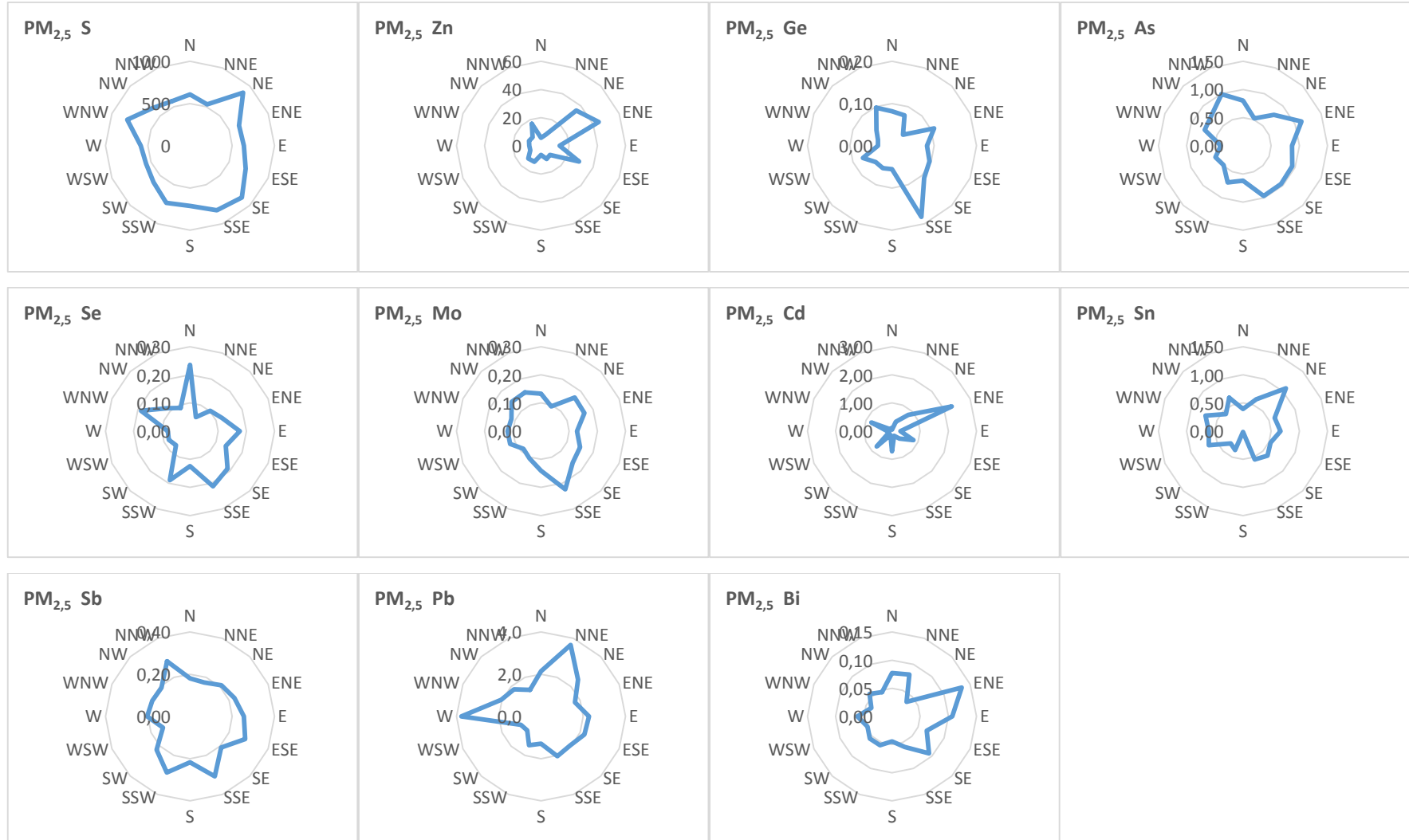
Şekil 4.31. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin kirlilik gülleri



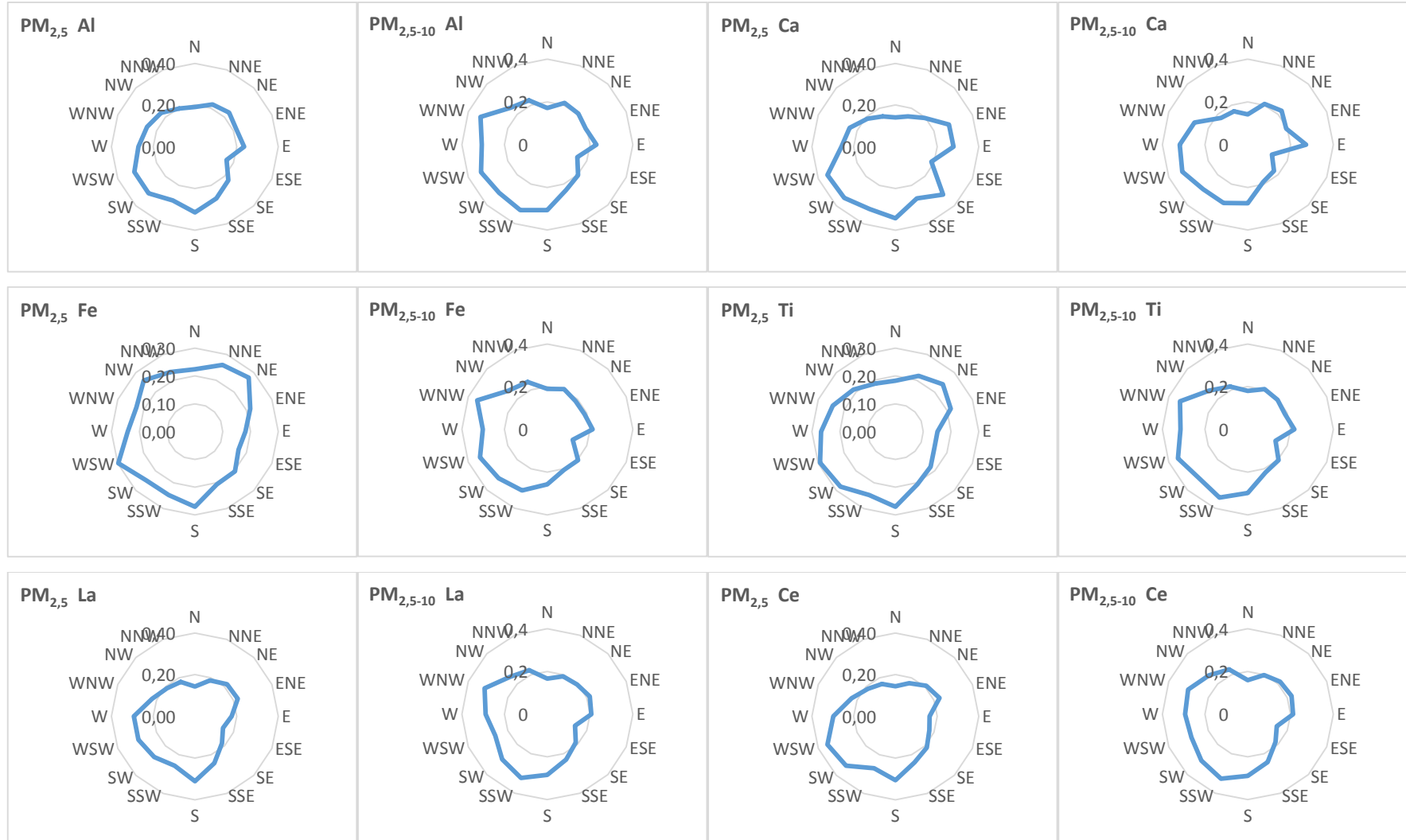
Şekil 4.32. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki kirlilik gülleri



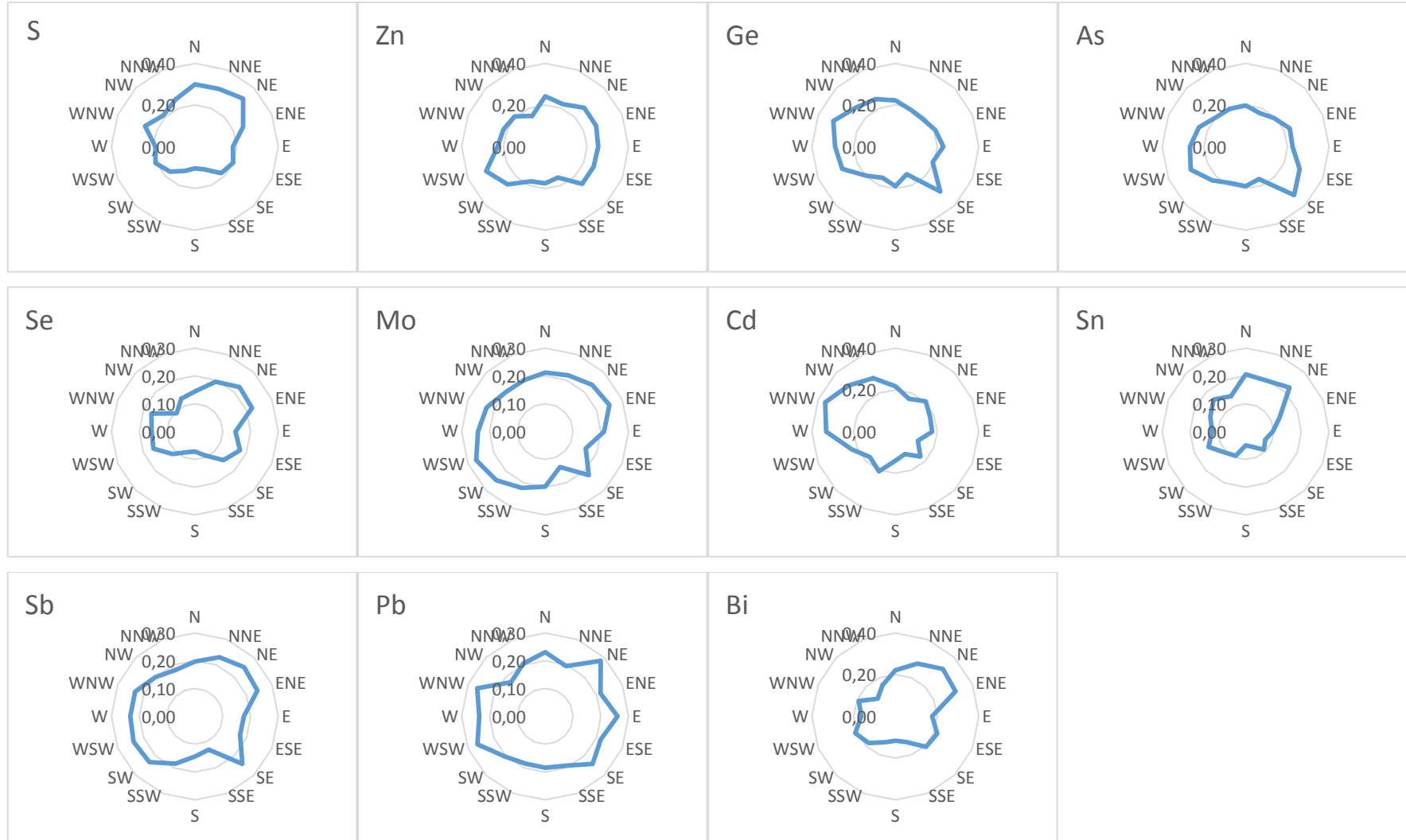
Şekil 4.33. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin kirlilik gülleri



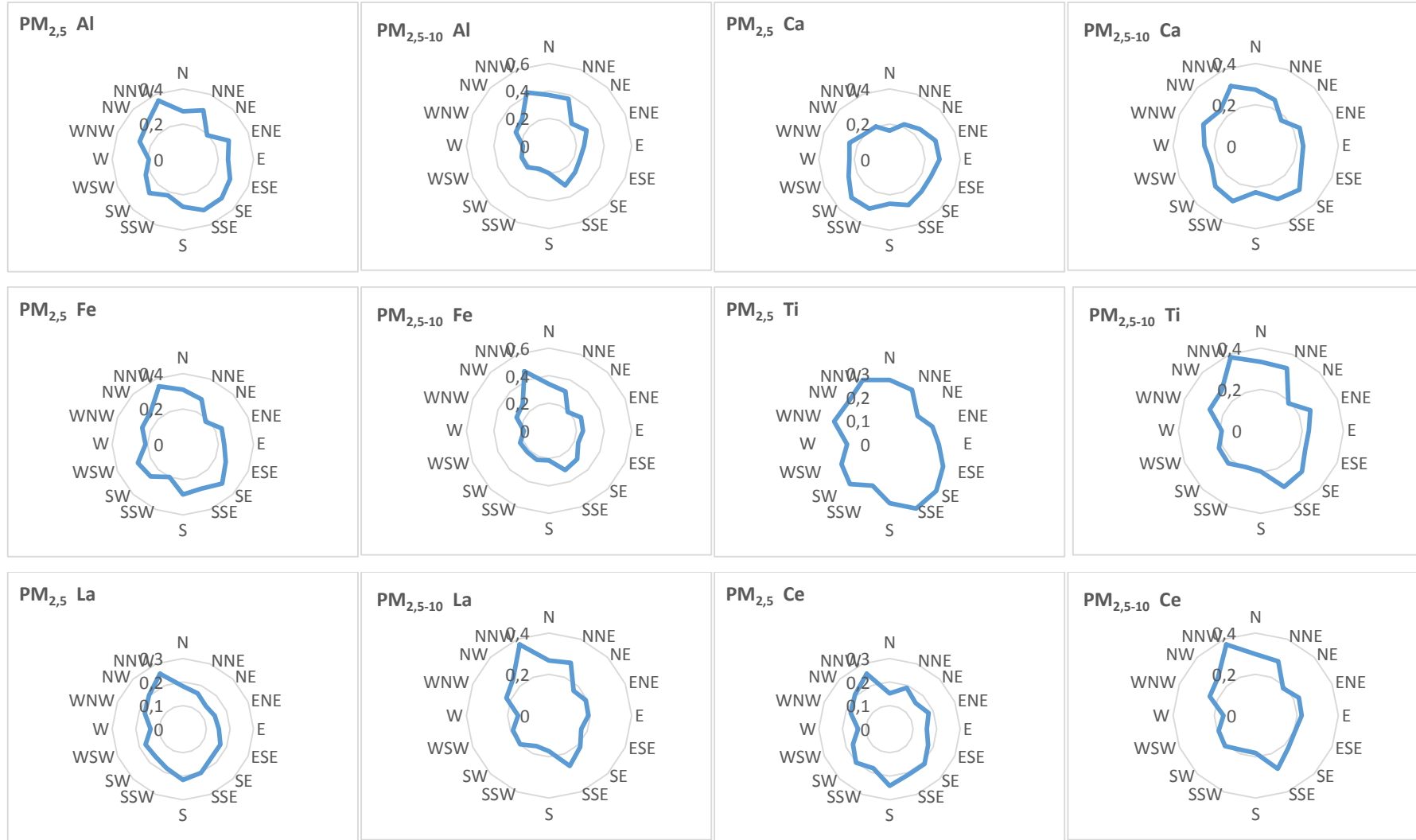
Şekil 4.34. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki kirlilik gülleri



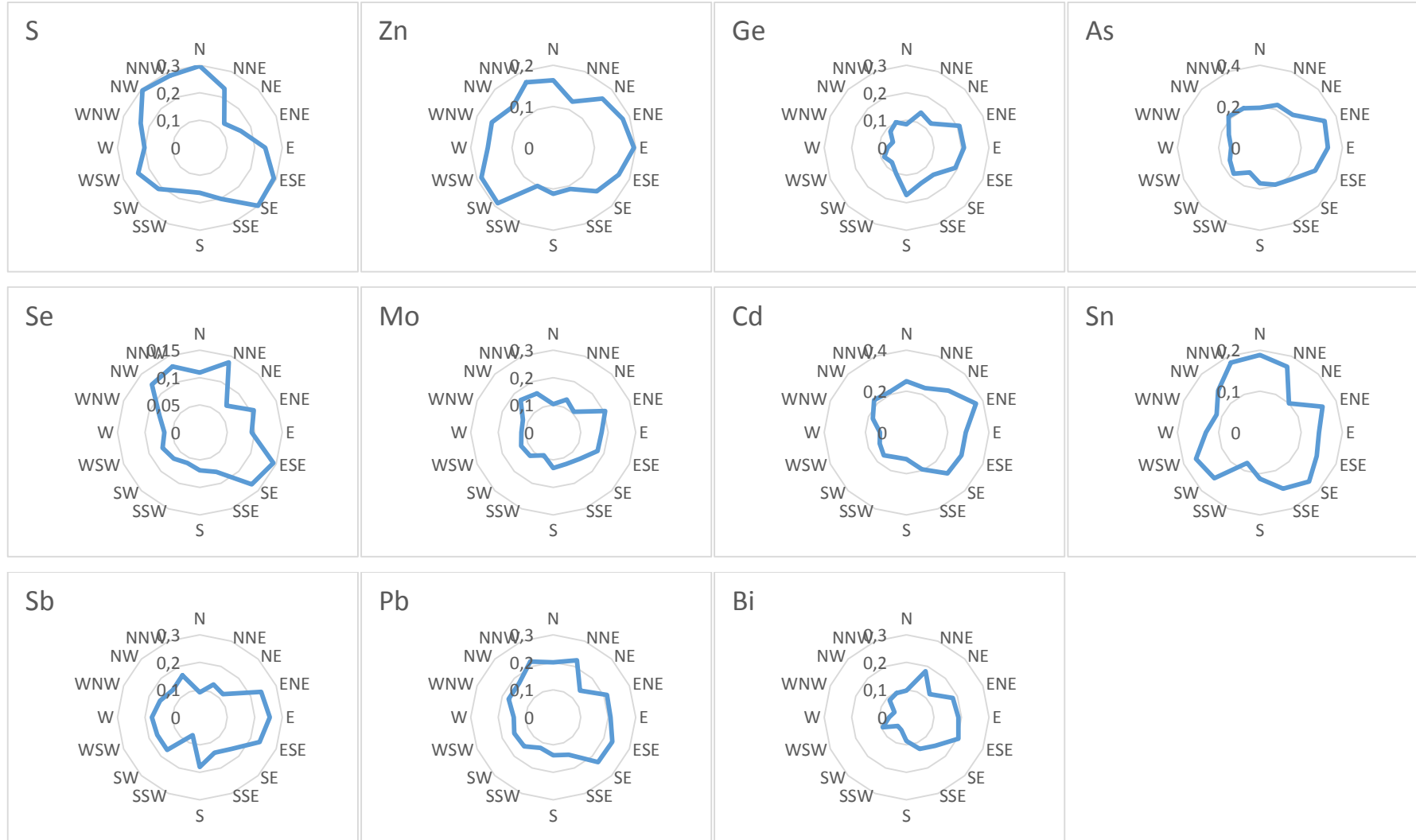
Şekil 4.35. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin KOF grafikleri



Şekil 4.36. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki KOF grafikleri



Şekil 4.37. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin KOF grafikleri



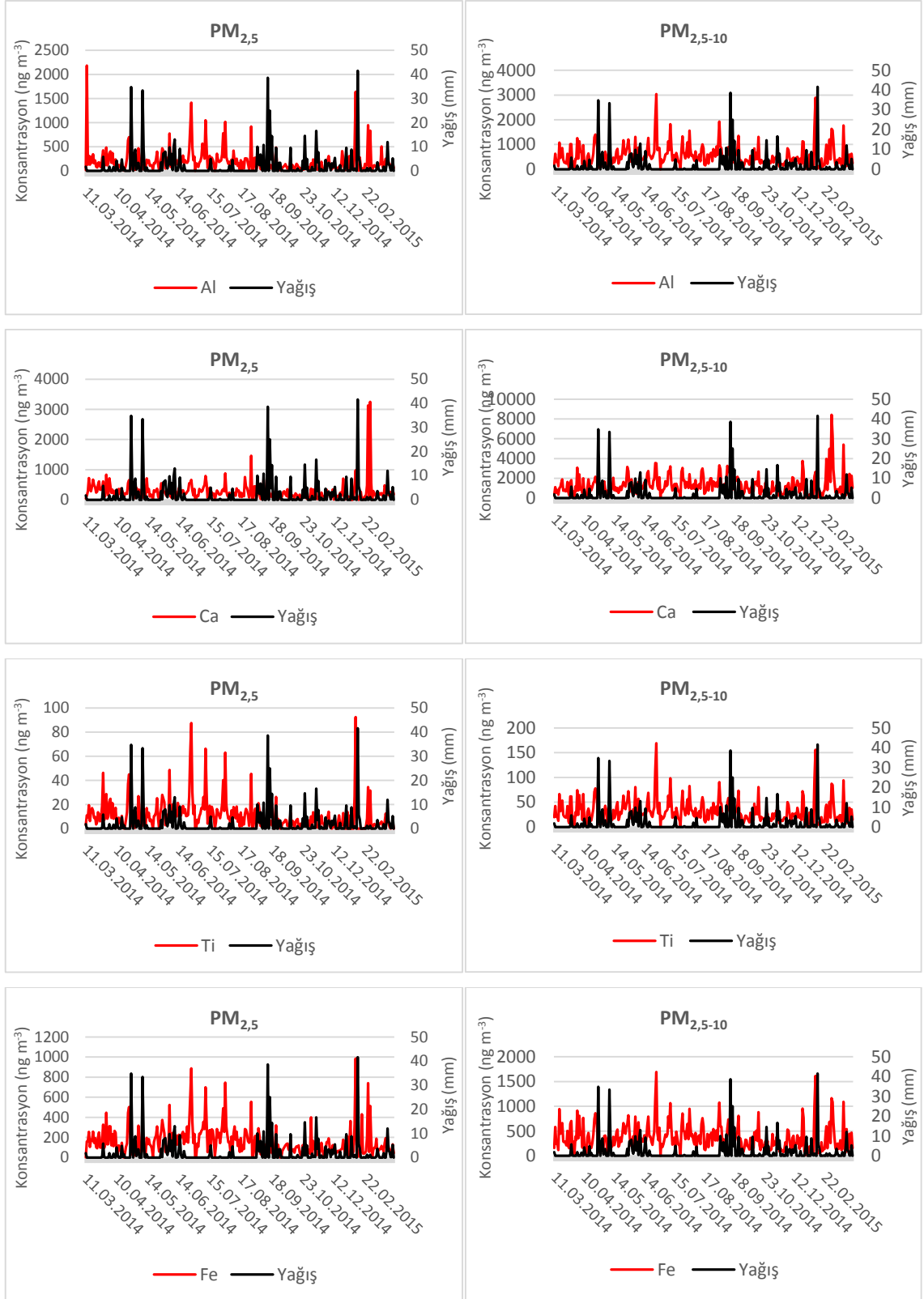
Şekil 4.38. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki KOF grafikleri

4.5. Element Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimi

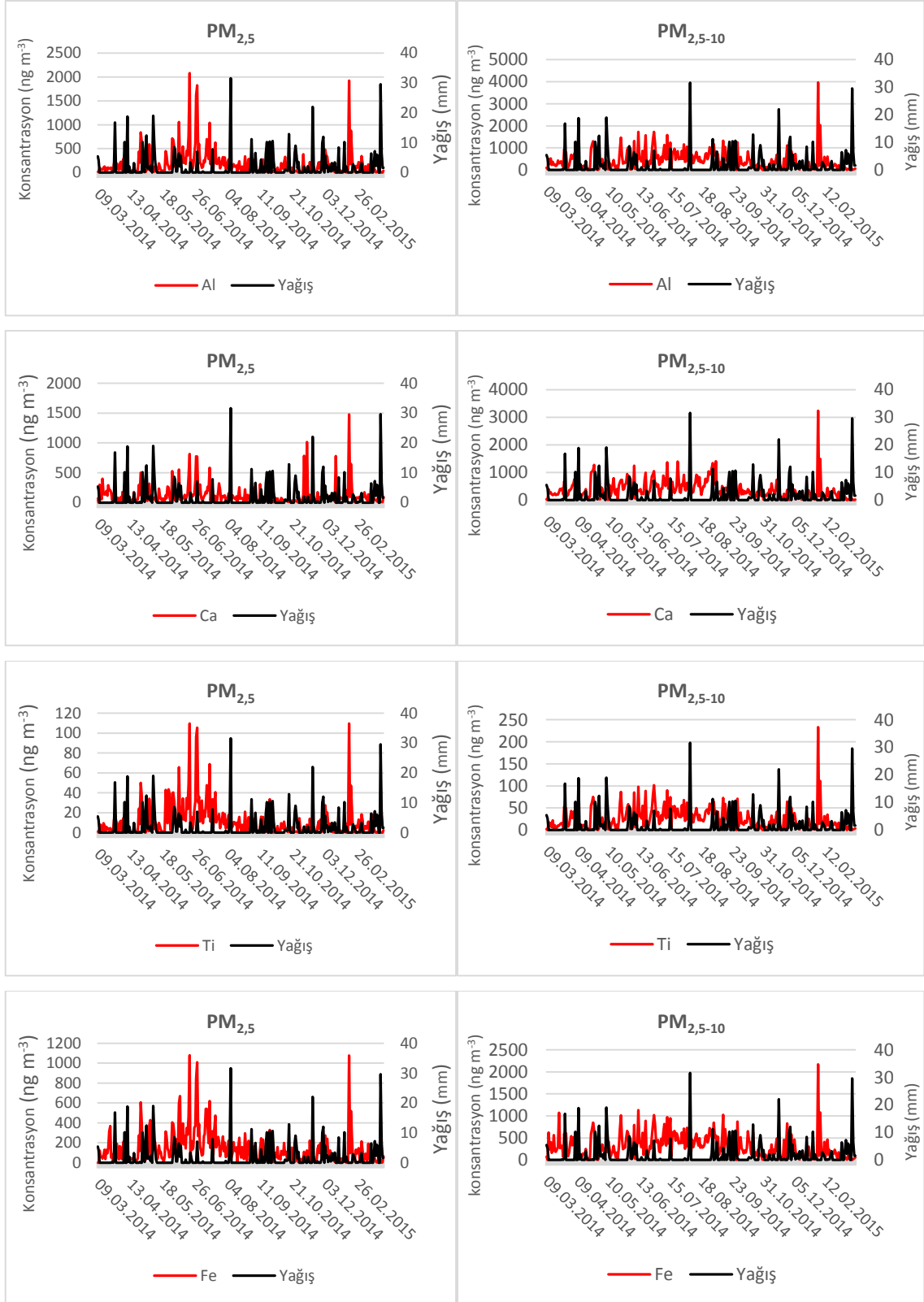
4.5.1. Kısa dönemli değişimler

Hava kirleticilerinin konsantrasyonlarında günlük olarak yükseliş veya düşüş meydana gelebilmektedir. Bu ani değişiklikler epizot olarak isimlendirilir. Emisyon kaynağındaki değişiklik, lokal meteorolojik faktörler ve hava kütlelerinin yörüngesi bu epizotların nedenleri olarak gösterilmektedir (Tokgöz, 2013, s. 60). Örnekleme gününü epizot olarak sınıflandırmanın standart bir yolu bulunmamaktadır. Karaca, Anıl ve Alagha (2009, s. 5714) tarafından literatürde sıklıkla kullanılan üç yöntemden bahsedilmektedir. İlk yöntem, belirli bir hava kalitesi limit değerini aşan konsantrasyonların epizot olarak değerlendirilmesidir. İkinci yöntem, araştırmacının kendi deneyimine dayanarak subjektif olarak sınıflandırma yapmasıdır. Son yöntem ise en yüksek %25'lik dilimin epizot günler olarak düşünülmesidir. Bu çalışmada ikinci yöntem tercih edilmiştir. Toprak, antropojenik ve her iki kaynaktan da atmosfere salınan elementlerin konsantrasyonlarındaki ani değişimler ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Toprak kaynaklı elementlerde görülen epizotlar yağış faktörü ve Kuzey Afrika'dan gelen çöl tozları ile ilişkilendirilmiştir. Bölüm 4.4.3'de yağışın tüm element konsantrasyonlarında düşüşe neden olduğu belirlenmekle birlikte, bu etkinin toprak kaynaklı elementler için daha yüksek olduğu da görülmüştür. Bu nedenle toprak kaynaklı elementlerin zaman serisi grafiklerine günlük yağış değerleri de eklenmiştir. Şekil 4.39'da kentsel istasyon, Şekil 4.40'da ise kırsal istasyon için Al, Ca, Fe ve Ti elementlerinin günlük konsantrasyonları ve yağış değerleri gösterilmiştir. Her iki istasyonda, ince ve kaba fraksiyonda yağışın epizotlara neden olduğu görülmektedir. Örneğin kentsel istasyonda, kaba fraksiyonda 26.04.2014 tarihinde Al, Ti, Fe, Ca konsantrasyonları sırasıyla; 904 ng m⁻³, 46 ng m⁻³, 520 ng m⁻³ ve 1399 ng m⁻³ iken, yağışlı geçen iki günün sonunda konsantrasyonlar yine aynı sırayla; 72 ng m⁻³, 5 ng m⁻³, 69 ng m⁻³, 363 ng m⁻³ değerlerine düşmüştür. Bu epizot ince fraksiyonda da görülmektedir. Kırsal istasyon için epizot örneği Temmuz ayından verilebilir. Kaba fraksiyonda 14.07.2014 tarihinde Al, Ti, Fe, Ca konsantrasyonları sırasıyla; 645 ng m⁻³, 41 ng m⁻³ ve 553 ng m⁻³, 562 ng m⁻³ iken, yağışlı geçen bir günden sonra konsantrasyonlar yine aynı sırayla; 117 ng m⁻³, 7 ng m⁻³, 91 ng m⁻³, 168 ng m⁻³ değerlerine düşmüştür. İnce fraksiyonda da bu epizot görülmektedir. Pik değerlerin her iki istasyonda da kuru geçen günlerde ölçüldüğü şekillerde görülmektedir.



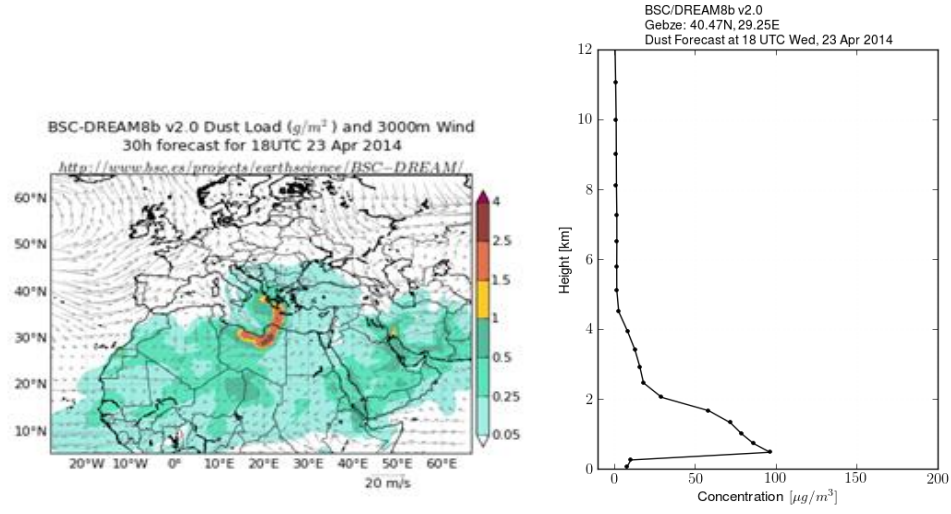
Şekil 4.39. Kentsel istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri



Şekil 4.40. Kırsal istasyondan seçilen toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri

Kuzey Afrika'dan (Sahra çölu) gelen çöl tozlarının Türkiye'yi etkilediği iyi bilinmektedir (Güllü vd., 1998, s. 943; Koçak vd., 2012, s. 266; Öztürk vd., 2012, s. 463). Toprak kaynaklı elementlerde görülen eopizotların nedenlerinden bir tanesi de bu toz taşınımı olabilir. Bunu anlamak için Al konsantrasyonlarının her iki istasyonda da yüksek ölçüldüğü (medyan değerinin 3 katından fazla olduğu) günlerde Sahra bölgesinden toz taşınımı olup olmadığı incelenmiştir. Toz taşınım olaylarını tespit etmek için hava kütleleri geri yörüngeleri (air mass back trajectories), toz taşınımı tahmin modeli ve uydu görüntüleri (MODIS/Aqua) bir arada kullanılmıştır. Geri yörüngeler Trajstat programı kullanılarak 3 günlük olarak ve farklı geliş yükseklikleri (500 m, 1000 m ve 1500 m) için hesaplanmıştır. Toz tahmin modeli olarak Dust REgional Atmospheric Model (DREAM8b) kullanılmıştır. Model çöl tozlarının atmosferik döngüsünü tahmin etmektedir (Nickovic vd., 2001). Model çıktıları olarak toz yükü (dust load) ve toz konsantrasyon profili (dust concentration profile) alınmıştır. Toz konsantrasyon profili sonuçları örnekleme noktasına en yakın istasyon olan Gebze istasyonundan alınmıştır. Örnekleme dönemi içerisinde Sahra kaynaklı 7 adet toz taşınım olayı belirlenmiştir: 27-28 Mart 2014, 22-25 Nisan 2014, 4 Haziran 2014, 18-19 Haziran 2014, 26-27 Haziran 2014, 11 Temmuz 2014 ve 31 Ocak-1 Şubat 2015. Bu olaylardan iki tanesi örnek olarak seçilmiştir. Şekil 4.41'de 23 Nisan 2014 tarihi için hazırlanmış olan geri yörüngeler, DREAM8b model sonuçları ve uydu görüntüsü gösterilmiştir. Bu tarihte kentsel ve kırsal istasyondaki PM_{2,5-10} Al konsantrasyonları sırasıyla 1401 ng m⁻³ ve 1157 ng m⁻³'tür. Geri yörüngelerin hepsi Sahra'dan geçerek örnekleme noktasına ulaşmıştır. Model sonuçlarında yer seviyesine yakın bir noktada toz konsantrasyonunun oldukça yüksek olduğu (100 µg m⁻³ civarı) görülmektedir. Uydu görüntüsünde de toz hareketi fark edilebilmektedir. Diğer bir örnek ise 31 Ocak-1 Şubat 2015 tarihlerinde gerçekleşen toz fırtınasıdır. Şekil 4.42'de 1 Şubat 2015 tarihli sonuçlar gösterilmiştir. Kentsel istasyonda 1 Şubat 2015 tarihinde her iki fraksiyonda da en yüksek ikinci Al konsantrasyonu ölçülmüştür. Kırsal istasyonda ise 31 Ocak 2015 tarihinde kaba fraksiyonda en yüksek, ince fraksiyonda en yüksek üçüncü Al konsantrasyonu ölçülmüştür. 1 Şubat 2015 tarihli uydu görüntüsünde toz taşınımı açık bir şekilde görülmektedir. Aynı tarihteki geri yörüngelere bakıldığında hepsi Kuzey Afrika kaynaklıdır. DREAM8b modeli tarafından da bu toz taşınımı olayı tahmin edilmiştir.

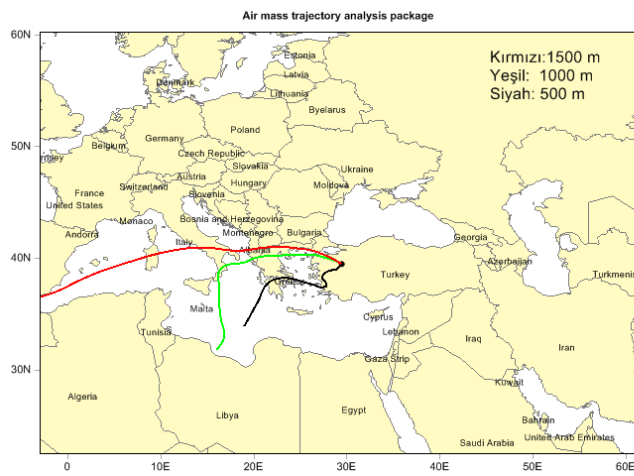
a)



b)

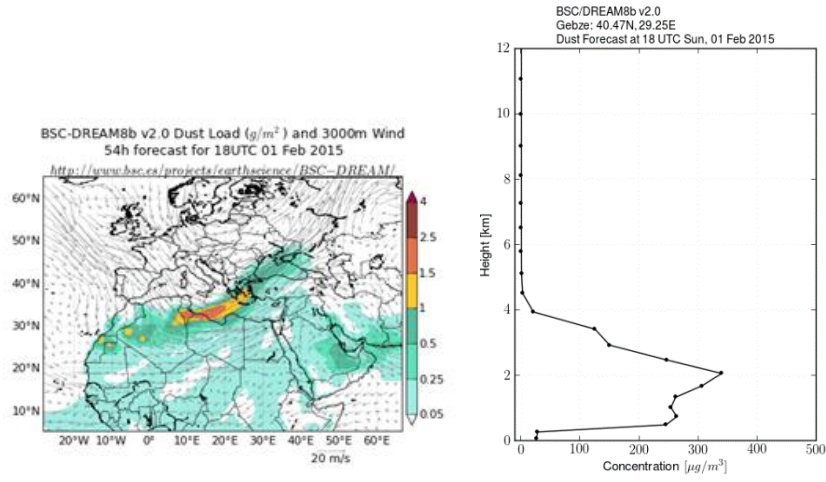


c)

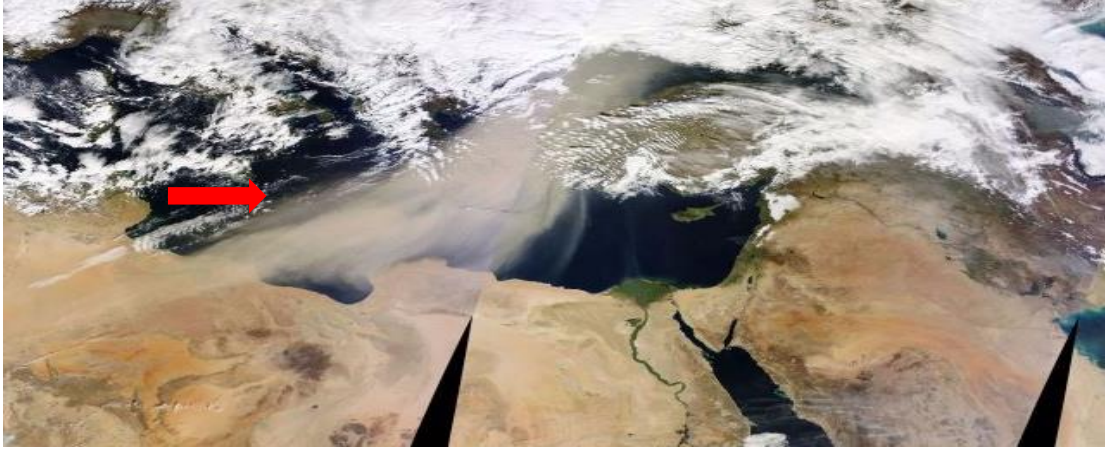


Şekil 4.41. a) DREAM8b model sonuçları b) Uydu görüntüsü c) Geri yörüngeler

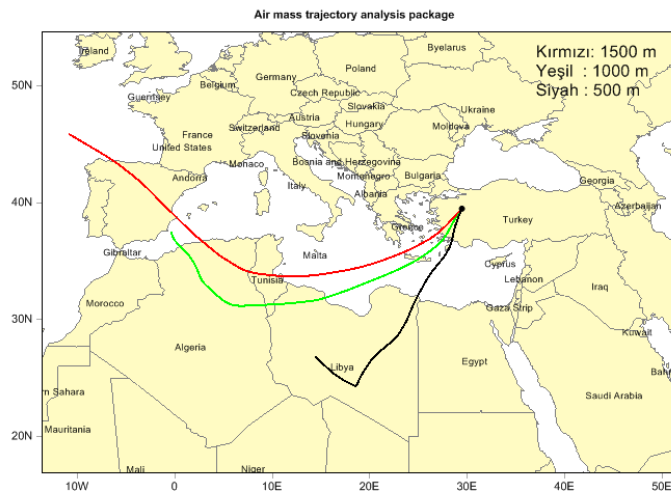
a)



b)



c)

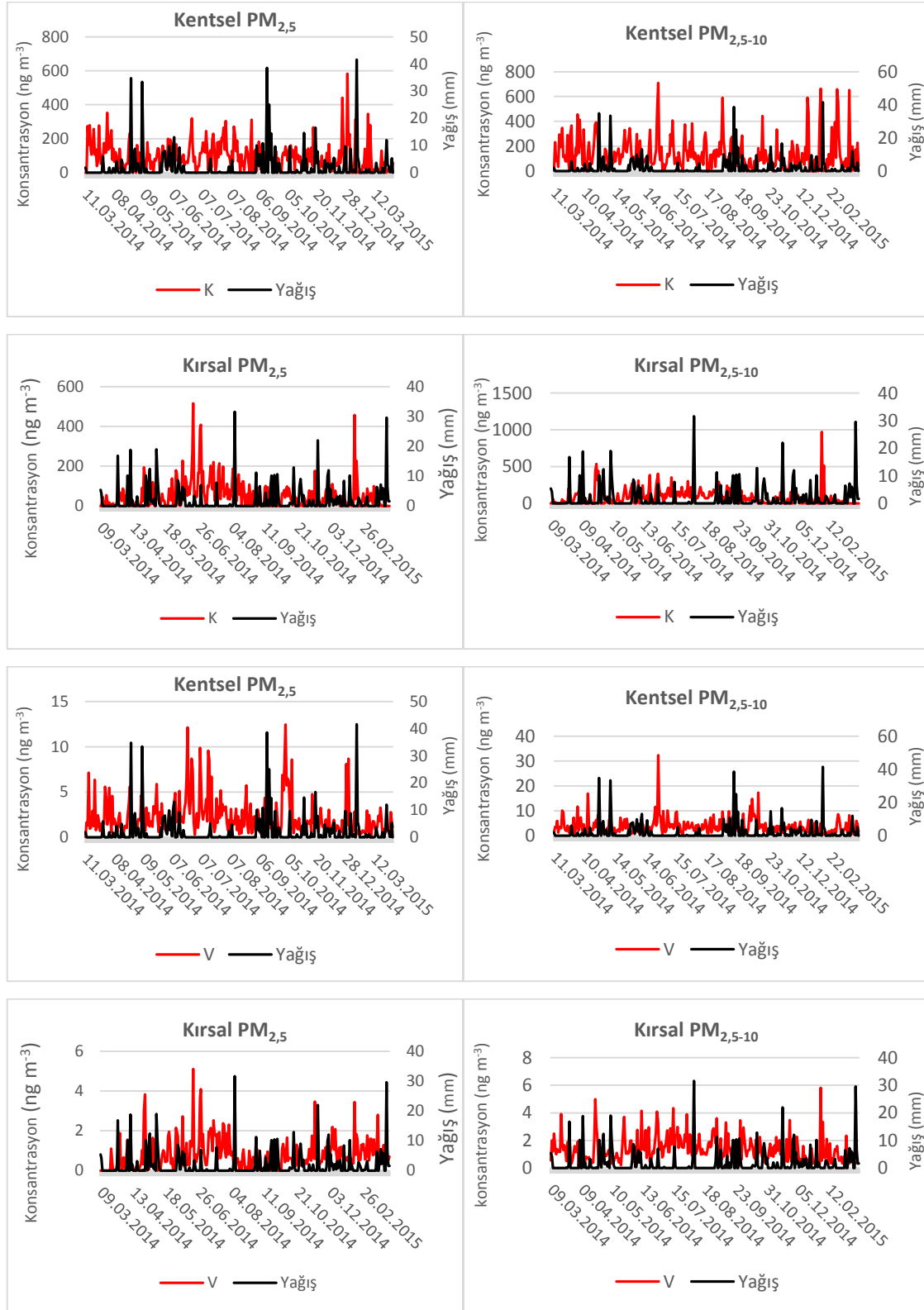


Şekil 4.42. a) DREAM8b model sonuçları b) Uydu görüntüsü c) Geri yörüngeler

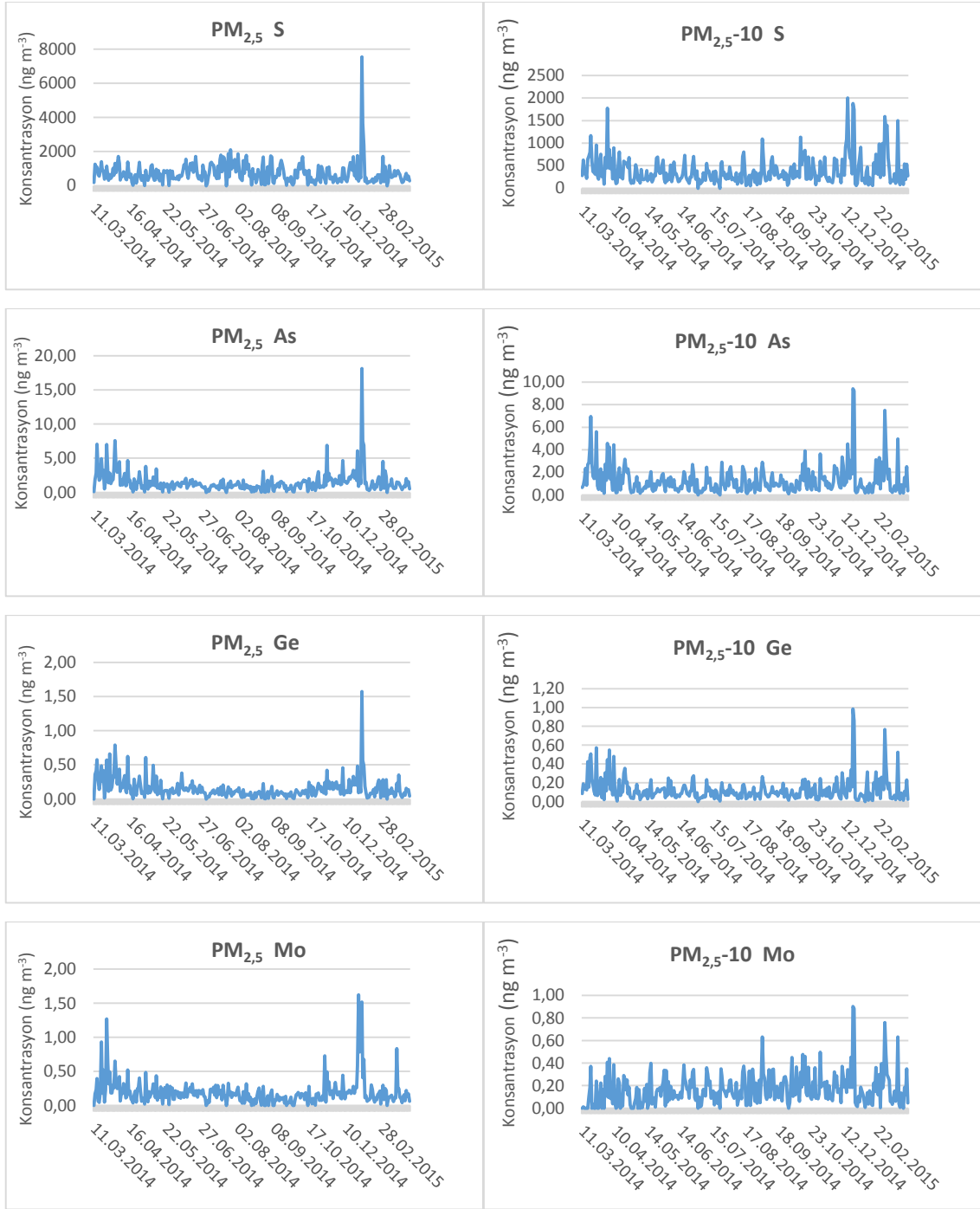
Hem toprak hem de antropojenik kaynakları olan elementlerin günlük değişimleri ayrı olarak incelemiştir. Bu elementlere örnek olarak K, Mn, Ni, V, Cr, Ba, Br verilebilir. Tartışma için K ve V elementleri seçilmiştir. Şekil 4.43’de kentsel ve kırsal istasyonlar için hazırlanan element konsantrasyonları ve yağışın zaman serisi grafikleri gösterilmiştir. Her iki istasyonda da K konsantrasyonlarındaki ani değişikliklerin, toprak kaynaklı elementlerde olduğu gibi yağış faktörü ile alakalı olduğu görülmektedir. Kentsel istasyonda toprak elementleri için belirlenen 26.04.2014 tarihli epizot K için de geçerlidir. Kaba fraksiyonda bu tarihte K konsantrasyonu 239 ng m^{-3} iken, yağıştan sonra 64 ng m^{-3} değerine düşmüştür. Aynı azalma ince fraksiyonda da görülmektedir. Kırsal istasyonda yağışın sebep olduğu epizot olarak 25.04.2014 tarihi örnek olarak verilebilir. Bu tarihte kaba fraksiyonda K konsantrasyonu 444 ng m^{-3} iken, yağışlı geçen iki günden sonra 29 ng m^{-3} olarak ölçülmüştür. Aynı azalma ince fraksiyonda da görülmüştür; konsantrasyon 124 ng m^{-3} iken, 21 ng m^{-3} değerine düşmüştür. Potasyumun her iki istasyonda, hem ince hem kaba fraksiyonda toprak elementleri ile yüksek korelasyona sahip olduğu düşünülürse (Bkz. Bölüm 4.6.1), epizotların benzerliği daha iyi anlaşılabilir. Şekillerde gösterilmese de benzer sonuçlar Mn konsantrasyonlarında da görülmüştür. Kaba fraksiyonda ölçülen V ile K sonuçları benzerdir. İnce fraksiyonda ise V, toprak elementleri ile benzer epizotlar gösterebilir, bu elementlerde görülmeyen epizotlar da bulunmaktadır. Örneğin kentsel istasyonda, toprak elementlerinin ortalama değerlerinin altında olduğu 03.10.2014 tarihinde en yüksek V değeri ($12,4 \text{ ng m}^{-3}$) ölçülmüştür. Kırsal istasyonda benzer bir sonuç 16.11.2014 tarihinde bulunmuştur. İnce fraksiyonda görülen V epizotlarına, yağış dışındaki faktörlerin de neden olduğu söylenebilir.

Antropojenik kaynaklı elementlerde görülen epizotların sıcaklık, karışma yüksekliği, rüzgar hızı ve yönü gibi meteorolojik faktörler ve emisyon kaynağındaki değişim ile alakalı olduğu söylenebilir. Bu faktörlerin konsantrasyonlar üzerindeki etkileri daha önceki bölümlerde tartışılmıştır. Örneğin; kentsel istasyonda, ince fraksiyonda As, Ge, Se, Sb, Bi, Tl’un en yüksek değeri, sıcaklığın ve karışma yüksekliğinin çok düşük olduğu 15.01.2015 tarihinde ölçülmüştür. Yine bu tarihte kömür yanması kaynaklı Pb, Mo, S, Zn, Sn için epizot sayılabilecek sonuçlar bulunmuştur. Kaba fraksiyonda bu elementler için benzer sonuç, aynı koşulların geçerli olduğu 24.12.2014 tarihinde bulunmuştur. Kırsal istasyon için de sonuçlar benzerdir. İnce fraksiyonda As, Ge, Sb’un en yüksek konsantrasyonları, havalanma katsayısının düşük olduğu, yağışlı bir gün olan 05.12.2014 tarihinde ölçülmüştür. Molibden, Pb, Se, S için de bu tarih epizot

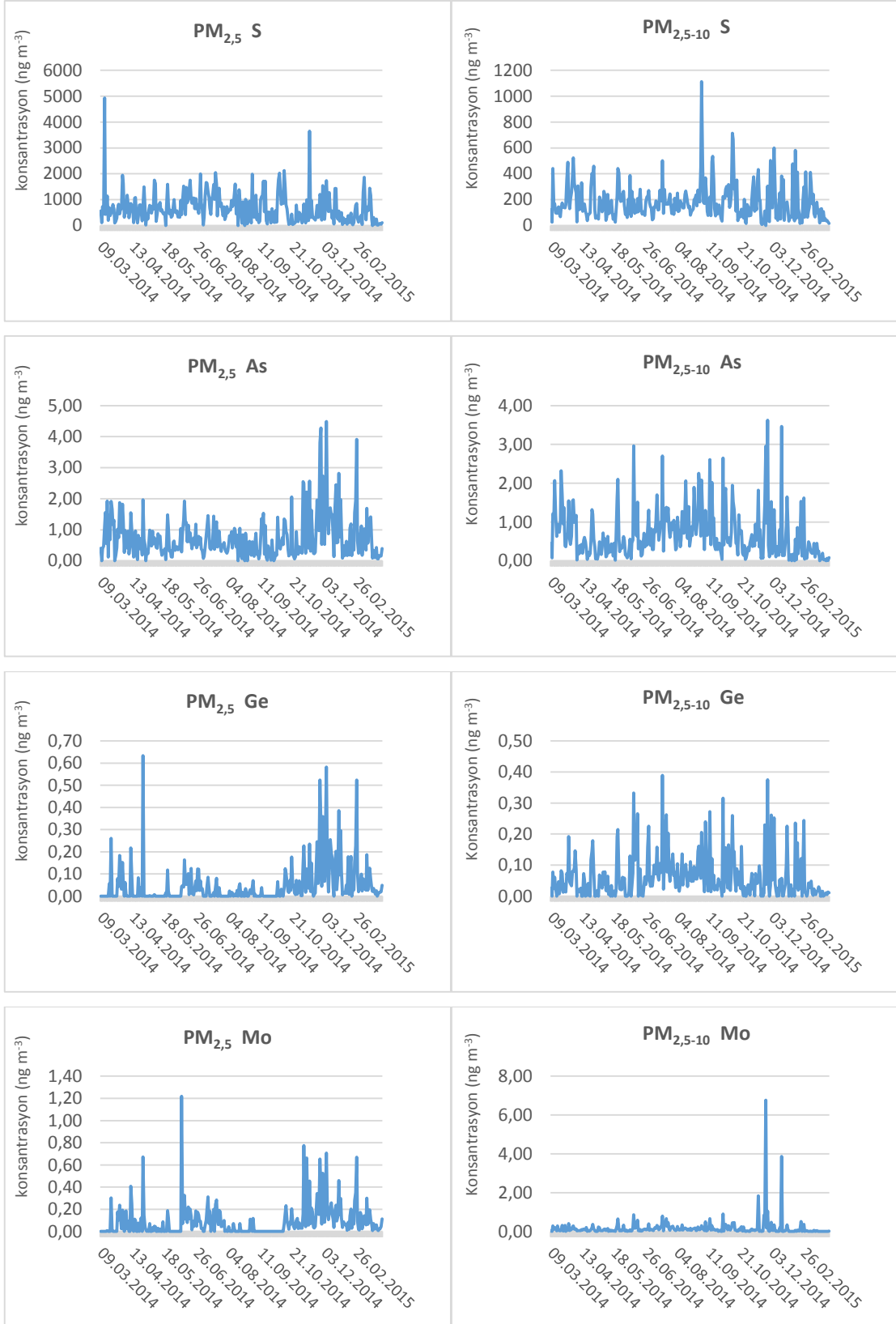
olarak adlandırılabilir. Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin zaman serisi grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Hem antropojenik hem toprak kaynaklı elementlerin günlük konsantrasyon ve yağış grafikleri



Şekil 4.44. Kentsel istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin zaman serisi grafikleri

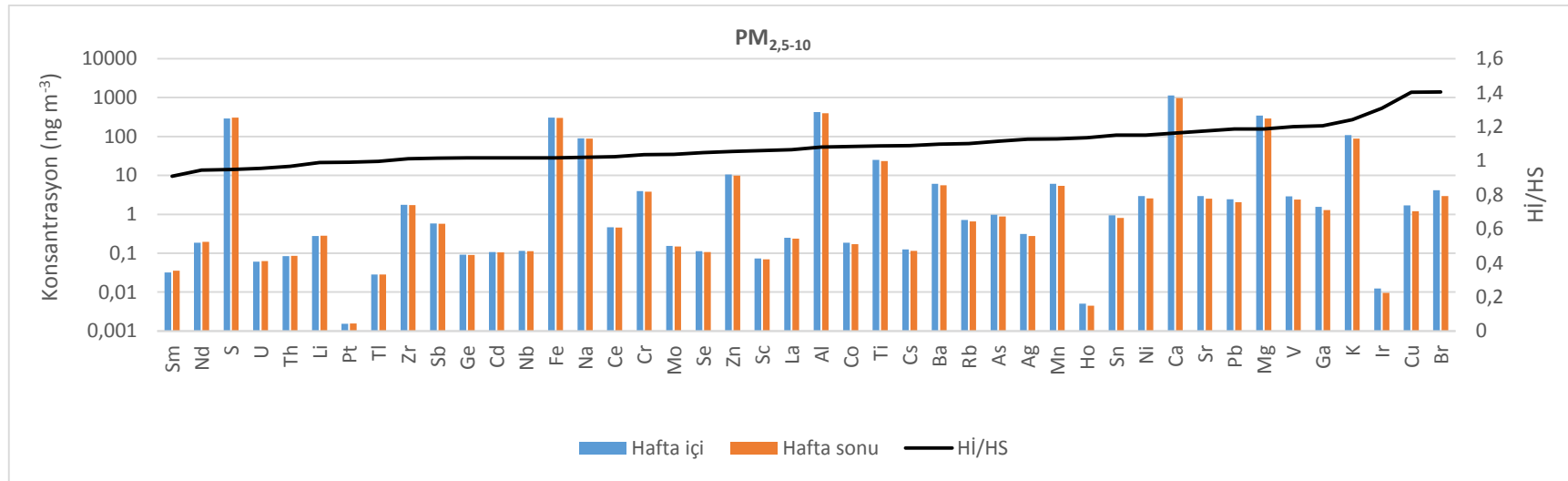
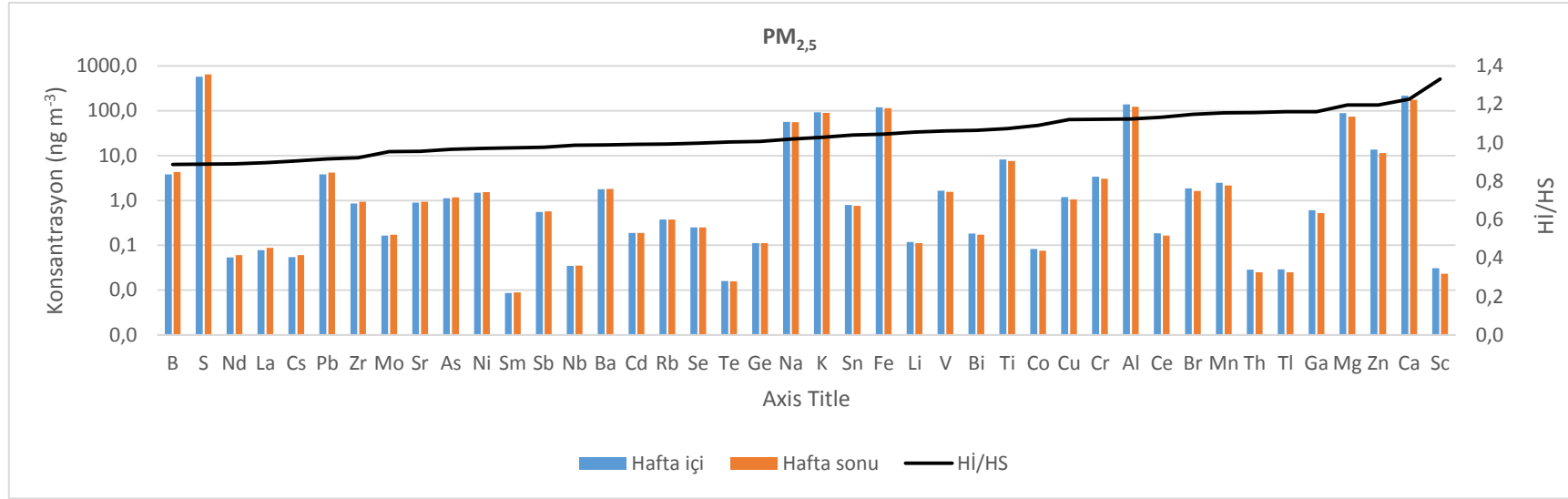


Şekil 4.45. Kırsal istasyondan seçilen antropojenik kaynaklı elementlerin zaman serisi grafikleri

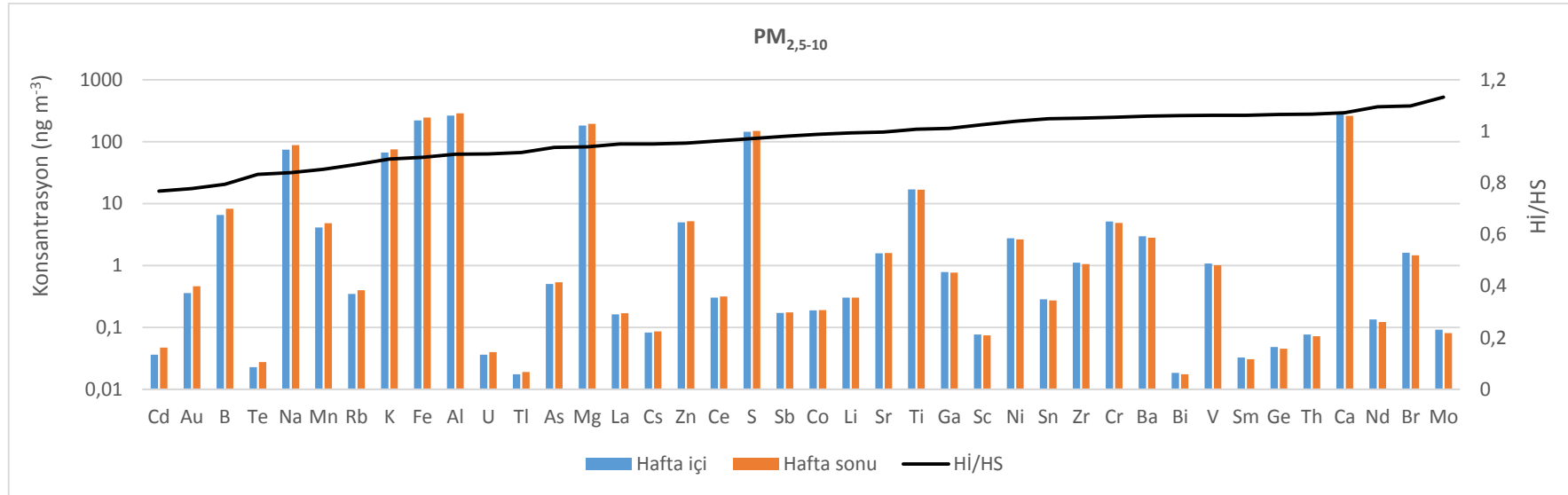
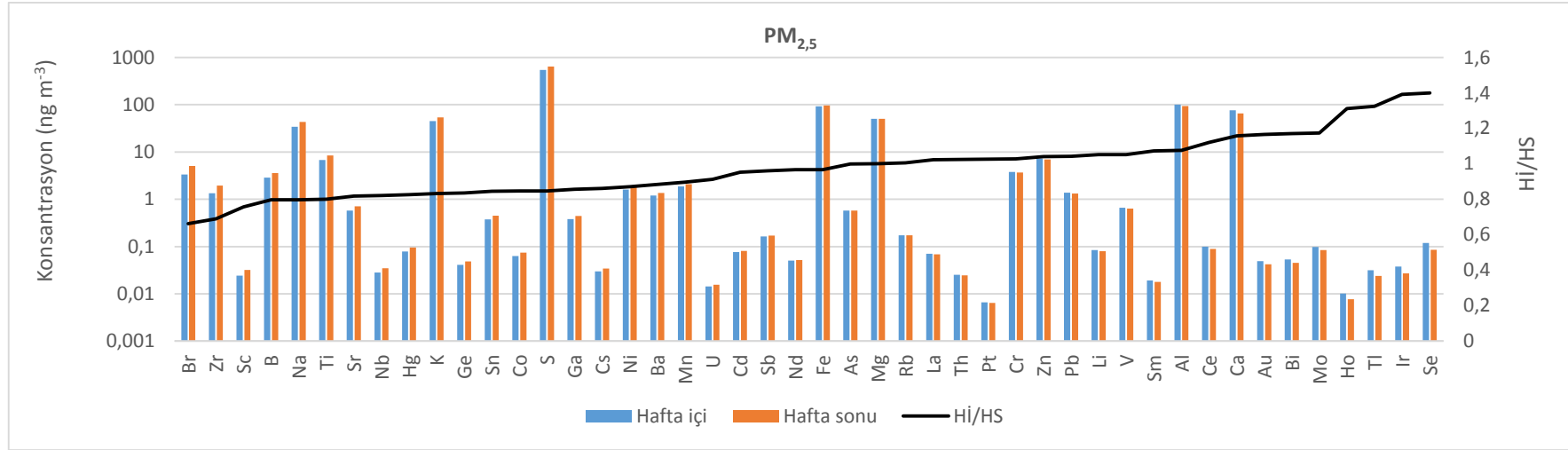
4.5.2. Hafta içi/hafta sonu değişimleri

Kirletici konsantrasyonları çalışma (hafta içi) ve tatil (hafta sonu) günlerinde farklılık gösterebilir. Hafta içi günlerde trafik ve endüstriyel faaliyetlerin daha yoğun olması, bu günlerde partikül madde ve bileşenlerinin konsantrasyonlarının daha yüksek ölçülmesine neden olmaktadır (Lonati, Giugliano ve Cernuschi, 2006, s. 5998; Rattigan vd., 2010, s. 2046; Hassan vd., 2013, s. 1559; Schleicher, Cen ve Norra, 2013, s. 57).

Hafta içi ve hafta sonu değerleri arasında bir fark olup olmadığını anlamak için, elementlerin bu günlerdeki medyan değerleri ve hafta içi/hafta sonu (Hİ/HS) oranları hesaplanmıştır. Pazartesi ve Cuma arasındaki günler hafta içi, Cumartesi ve Pazar ise hafta sonu olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.46'da kentsel istasyon, Şekil 4.47'de ise kırsal istasyon için hesaplanan değerler gösterilmektedir. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda Hİ/HS oranı 0,9 (U) ile 1,3 (Sc) arasında değişmektedir. Ortalama Hİ/HS oranı $1,04 \pm 0,1$ olarak bulunmuştur. Germanyum, Te, Na, K, Sn, Fe, Li, V, Bi, Ti, Co, Cu, Cr, Al, Ce, Br, Mn, Th, Tl, Ga, Mg, Zn, Ca, Sc elementlerinin Hİ/HS oranı 1 değerinin üzerindedir. Kaba fraksiyonda ise Hİ/HS oranı 0,9 (Sm) ile 1,4 (Br) değerleri arasındadır, ortalama $1,09 \pm 0,1$ olarak hesaplanmıştır. Uranyum, S, Nd, Th, Li, Tl dışında kalan elementlerin Hİ/HS oranları 1'in üzerindedir. Sonuç olarak; kentsel istasyonda elementlerin hafta içi ve hafta sonu değerleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Toprak kaynaklı elementler için zamansal değişimi belirleyen en önemli faktör meteoroloji olduğu için hafta içi ve hafta sonu ayırımı yapmak güçtür. Kütahya'da evsel ısınma ve termik santraller gibi önemli kaynaklar tüm hafta boyunca faal oldukları için antropojenik kaynaklı elementlerde de hafta içi ve hafta sonu ayırımı açık değildir. Kırsal istasyonda, ince fraksiyonda Hİ/HS oranı 0,7 (Br) ile 1,4 (Se) arasında değişmektedir. Ortalama Hİ/HS oranı $0,98 \pm 0,2$ olarak bulunmuştur. Magnezyum, Rb, La, Th, Cr, Zn, Pb, Li, V, Sm, Al, Ce, Ca, Bi, Mo, Tl, Se elementlerinin Hİ/HS oranları 1'in üzerindedir. Kaba fraksiyonda ise oran 0,8 (Cd) ile 1,1 (Mo) değerleri arasında değişmektedir, ortalama ise $0,97 \pm 0,1$ olarak hesaplanmıştır. Hİ/HS oranı 1'in üzerinde olan elementler ise şöyledir; Ti, Ga, Sc, Ni, Sn, Zr, Cr, Ba, Bi, V, Sm, Ge, Th, Ca, Nd, Bi ve Mo. Kırsal istasyonda da elementlerin hafta içi ve hafta sonu konsantrasyonları yakındır. Bu beklenir bir sonuçtur çünkü kırsal alanlar insan aktivitesinin az olduğu yerlerdir.



Şekil 4.46. Kentsel istasyondaki elementlerin hafta içi ve hafta sonu ortalamaları ve Hi/HS oranları



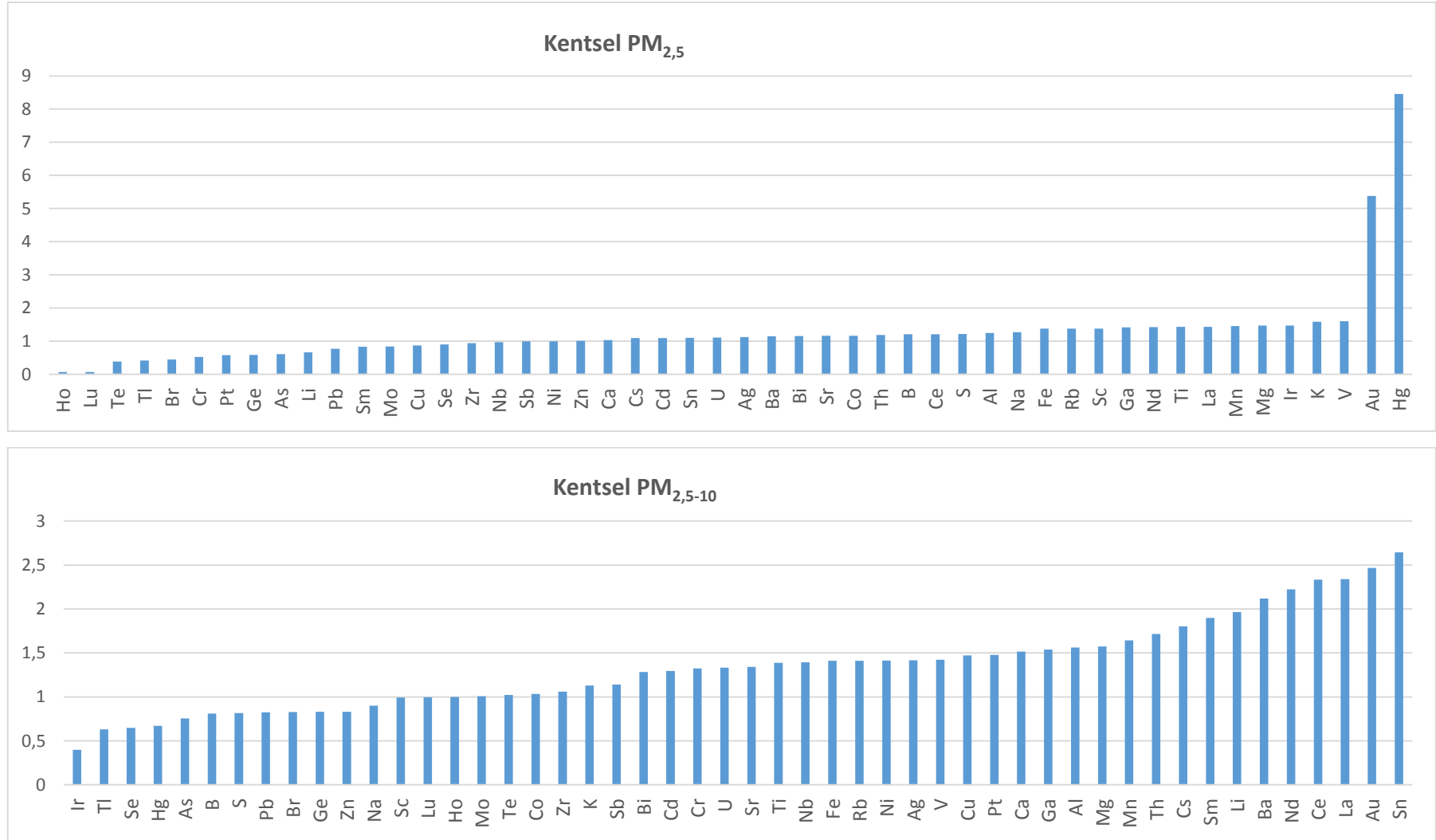
Şekil 4.47. Kırsal istasyondaki elementlerin hafta içi ve hafta sonu ortalamaları ve Hi/HS oranları

4.5.3. Uzun dönemli değişimler

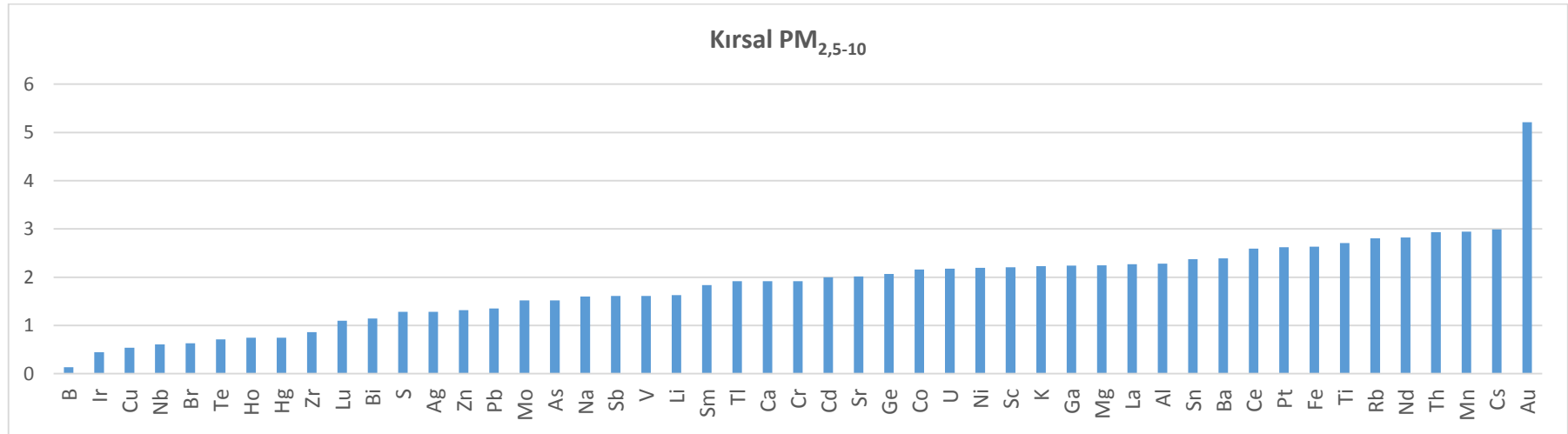
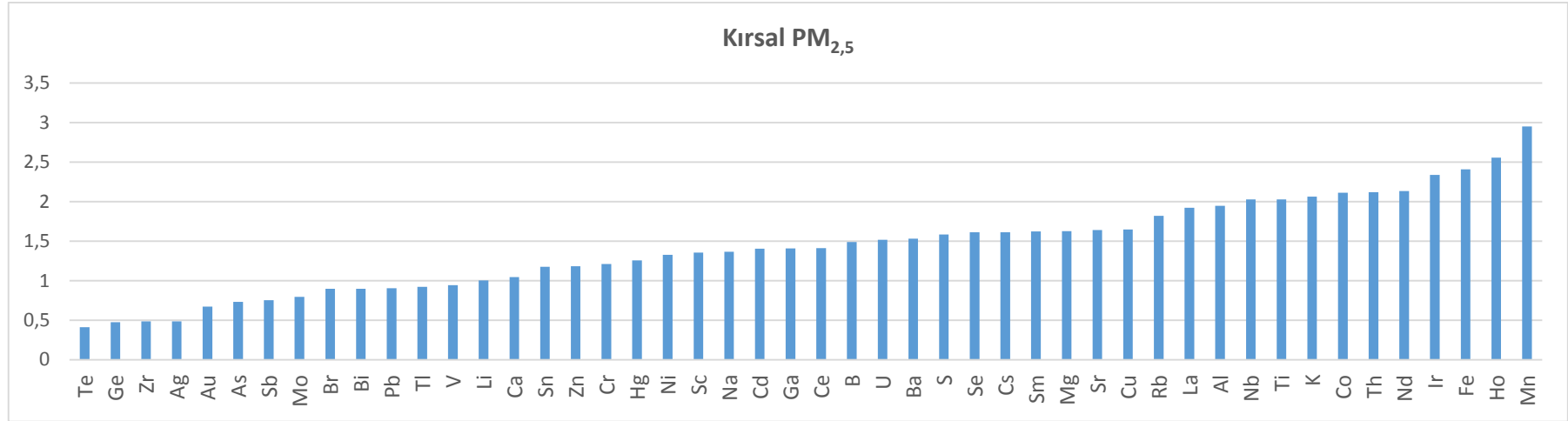
Emisyon kaynağının şiddeti, meteoroloji ve hava akımlarının yörüngeleri mevsimsel olarak değiştiği için, kirletici konsantrasyonlarında da mevsimsel değişiklikler görülür. Elementlerin mevsimsel değişimlerini incelemek için örnekleme dönemi yaz (Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim) ve kış (Kasım, Aralık, Ocak, Şubat, Mart, Nisan) olarak ikiye ayrıldı. Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da element konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerindeki medyan oranları (Y/K) gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.11’de kentsel istasyon, Çizelge 4.12’de ise kırsal istasyon için yaz ve kış dönemlerinin aritmetik ortalama, standart sapma, medyan değerleri ve Y/K oranları gösterilmiştir. Kentsel istasyonda, ince fraksiyonda Li, Sm, Zr, Nb; kaba fraksiyonda ise Na, Sc dışında kalan toprak kaynaklı elementlerin Y/K oranları 1’in üzerindedir. Daha önceki bölümlerde de tartışıldığı gibi, yaz aylarında toprağın kuru olması bu elementlerin atmosfere karışmalarını kolaylaştırmaktadır. Toprak kaynaklı elementlerin bu mevsimsel değişimi literatürdeki birçok çalışmada gösterilmiştir (Yin vd., 2010, s. 843; Öztürk vd., 2012, s. 467; Tian vd., 2016, s. 699). İnce fraksiyonda, antropojenik kaynaklı elementlerden As, Ge, Mo, Se, Pb, Tl, Te, Sb için Y/K oranı 1 değerinin altındadır. Bu sonuç; kış aylarında bu elementlerin emisyon kaynaklarının artması (evsel ısınma amaçlı kömür yakılması) ve atmosferik dağılımı zorlaştıran meteorolojik faktörler ile açıklanabilir. Kükürt, Zn, Cd, Sn, Bi’un ise Y/K oranları 1’in üzerindedir. Kükürt için bu sonuç şaşırtıcı değildir çünkü sülfat oluşumun fotokimyasal tepkimeler yaz aylarında hızlandığı için arttığı bilinmektedir (Lee ve Hopke, 2006, s. 364; Kim vd., 2010, s. 729; Tecer vd., 2012, s. 162). Kaba fraksiyonda ise S, Se, As, Ge, Pb, Tl elementlerinin Y/K değeri 1’in altındadır. Kırsal istasyonda hem ince hem de kaba fraksiyonda, toprak kaynaklı elementlerin hepsinin Y/K oranı 1’in üzerindedir. İnce fraksiyondaki antropojenik kaynaklı elementlerden As, Ge, Mo, Sb, Bi’un Y/K oranı, kentsel istasyon için geçerli olan nedenlerden dolayı 1 değerinin altındadır. Çinko, Cd ve S için ise Y/K oranı sırasıyla; 1,2, 1,4 ve 1,6’dır. Kaba fraksiyonda ise Hg dışındaki antropojenik kaynaklı elementlerin Y/K oranı 1’ün üzerindedir.

Elementlerin uzun dönemli değişimlerini anlamak için ikinci olarak aylık medyan değerleri incelendi. Toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarının her iki fraksiyonda da yaz aylarında yükseldiği, yağışın başladığı aylardan itibaren de düşmeye başladığı görüldü. Bu aylık değişimi temsilen Al ve Fe grafikleri gösterildi. Kış aylarında konsantrasyonları yüksek olan antropojenik kaynaklı elementler için As, Pb ve Ge örnek

olarak gösterildi. Ayrıca yaz aylarında artış eğilimi gösteren, ince fraksiyondaki S'ün de aylık medyan değerleri gösterildi. Şekil 4.50'de toprak kaynaklı, Şekil 4.51'de ise antropojenik kaynaklı elementlerin aylık medyan ortalamaları gösterilmiştir. Kentsel istasyonda Ocak ayında 8 gün, kırsal istasyonda ise sadece 4 gün örnekleme yapılabildiği için bu ay grafiklere dahil edilmemiştir.



Şekil 4.48. Kentsel istasyondaki element konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerindeki medyan oranları



Şekil 4.49. Kentsel istasyondaki element konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerindeki medyan oranları

Çizelge 4.11. Kentsel istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
Li	134	0,15	0,13	0,11	97	0,25	0,40	0,17	0,66	161	0,42	0,33	0,35	75	0,29	0,31	0,18	1,97
B	159	4,9	3,6	4,3	117	4,9	5,6	3,6	1,21	134	6,8	9,1	4,0	51	22	74	5	0,81
Na	167	68	48	60	106	64	54	47	1,27	165	100	75	86	132	137	122	96	0,90
Mg	167	110	80	98	127	95	94	67	1,47	167	419	256	399	132	325	271	253	1,57
Al	166	199	206	147	131	186	268	118	1,25	166	574	393	498	132	466	440	318	1,56
K	156	105	63	99	118	100	98	62	1,59	159	135	108	109	118	154	151	97	1,13
Ca	166	240	184	211	128	289	409	205	1,03	167	1365	754	1191	132	1165	1205	785	1,52
Sc	117	0,042	0,046	0,031	77	0,056	0,114	0,022	1,38	159	0,096	0,081	0,072	129	0,099	0,089	0,073	0,99
Ti	162	12	13	9	109	9,8	12,0	6,2	1,43	166	33	21	28	132	27	24	20	1,39
S	165	760	477	678	131	719	771	556	1,22	166	320	195	271	132	477	397	332	0,82
V	167	2,6	2,2	1,9	131	1,7	1,5	1,2	1,60	167	4,0	3,5	3,1	132	3,0	2,5	2,2	1,42
Cr	167	3,1	2,3	2,6	131	6,3	5,8	5,0	0,53	167	4,6	2,0	4,2	132	3,7	1,9	3,2	1,32
Mn	165	3,4	2,7	2,9	131	2,7	2,6	2,0	1,46	167	8,1	5,4	7,1	132	6,2	5,4	4,3	1,64
Fe	165	171	137	133	130	138	138	97	1,38	167	386	232	337	132	325	281	239	1,41
Co	155	0,097	0,069	0,088	130	0,10	0,097	0,076	1,17	164	0,23	0,15	0,18	131	0,225	0,178	0,177	1,03
Ni	164	1,9	1,3	1,5	131	2,5	3,1	1,5	1,00	166	3,8	5,0	3,0	130	3,0	2,8	2,2	1,42
Cu	144	1,4	1,5	1,1	51	2,1	3,5	1,2	0,88	153	2,3	4,3	1,6	68	2,7	5,1	1,1	1,47
Zn	162	15	12	13	130	21	24	13	1,01	167	12	7	10	125	17	17	12	0,83
Ga	165	0,79	0,56	0,68	127	0,72	0,78	0,48	1,42	165	1,9	1,1	1,7	131	1,5	1,4	1,1	1,54
Ge	166	0,108	0,080	0,095	130	0,21	0,19	0,16	0,59	166	0,098	0,056	0,087	131	0,16	0,17	0,11	0,83
As	166	1,0	0,63	0,96	131	2,1	2,1	1,6	0,61	165	1,0	0,686	0,858	132	1,7	1,7	1,1	0,76
Se	131	0,28	0,21	0,24	67	0,42	0,64	0,26	0,90	15	0,10	0,086	0,084	18	0,25	0,27	0,13	0,65
Br	81	1,6	1,1	1,5	43	6,0	6,6	3,4	0,45	66	5,6	8,7	3,4	53	5,8	5,8	4,1	0,83

Çizelge 4.11. (Devam) Kentsel istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
Rb	164	0,45	0,31	0,41	130	0,42	0,41	0,29	1,38	167	0,90	0,57	0,80	132	0,79	0,71	0,57	1,41
Sr	166	1,4	1,3	0,99	127	1,4	2,0	0,8	1,17	166	3,7	2,5	3,2	132	3,6	3,5	2,4	1,34
Zr	127	1,4	1,2	0,85	74	2,9	5,8	0,90	0,94	167	1,9	1,1	1,8	130	2,6	3,4	1,7	1,06
Nb	136	0,062	0,111	0,035	88	0,26	1,48	0,035	0,97	164	0,17	0,30	0,13	117	0,14	0,14	0,090	1,39
Mo	156	0,16	0,086	0,15	130	0,26	0,27	0,18	0,84	161	0,17	0,11	0,15	116	0,19	0,16	0,15	1,01
Ag	89	0,440	0,688	0,12	31	0,99	2,50	0,11	1,12	71	0,58	0,80	0,32	10	1,5	3,5	0,228	1,42
Cd	165	1,3	4,6	0,19	130	0,76	2,56	0,18	1,10	165	1,2	4,4	0,122	132	0,46	1,72	0,094	1,29
Sn	122	0,97	0,69	0,81	67	1,11	1,16	0,74	1,10	166	1,2	0,816	1,130	111	0,72	0,79	0,43	2,64
Sb	164	0,61	0,44	0,56	129	0,72	0,67	0,56	1,00	167	0,78	0,57	0,601	132	0,75	0,73	0,53	1,14
Te	40	0,061	0,20	0,014	28	0,10	0,22	0,035	0,39	5	0,51	0,99	0,020	29	0,073	0,271	0,019	1,02
Cs	165	0,061	0,036	0,060	131	0,073	0,055	0,055	1,10	165	0,17	0,10	0,146	132	0,12	0,11	0,081	1,80
Ba	151	2,4	1,9	1,9	114	2,6	3,0	1,7	1,15	165	8,5	5,3	7,5	124	5,1	4,5	3,6	2,12
La	158	0,12	0,12	0,091	107	0,11	0,14	0,064	1,43	164	0,37	0,28	0,32	115	0,23	0,25	0,14	2,34
Ce	162	0,25	0,26	0,20	103	0,24	0,29	0,162	1,21	165	0,72	0,56	0,61	120	0,45	0,51	0,26	2,34
Nd	158	0,090	0,108	0,061	118	0,075	0,11	0,043	1,42	166	0,30	0,24	0,26	118	0,19	0,21	0,12	2,22
Sm	92	0,015	0,022	0,008	45	0,026	0,038	0,010	0,83	157	0,051	0,047	0,038	70	0,036	0,043	0,020	1,90
Ho	7	0,002	0,002	0,002	8	0,043	0,042	0,030	0,07	44	0,010	0,016	0,005	10	0,007	0,006	0,005	1,00
Lu	1	0,004	0,000	0,004	6	0,052	0,039	0,051	0,07	9	0,018	0,024	0,004	4	0,008	0,008	0,004	1,00
Ir	4	0,14	0,13	0,14	17	0,16	0,27	0,093	1,47	3	0,37	0,53	0,005	11	0,076	0,165	0,014	0,40
Pt	1	0,005	0,000	0,005	10	0,025	0,026	0,009	0,58	23	0,004	0,007	0,002	13	0,004	0,008	0,001	1,48
Au	10	0,79	0,53	0,84	36	0,37	0,60	0,16	5,38	42	0,17	0,37	0,10	31	0,14	0,25	0,040	2,47
Hg	115	0,78	0,99	0,31	44	0,16	0,31	0,037	8,46	57	0,18	0,20	0,11	63	0,39	0,49	0,159	0,67
Tl	118	0,026	0,022	0,020	90	0,069	0,078	0,048	0,42	58	0,038	0,054	0,024	36	0,067	0,085	0,039	0,63

Çizelge 4.11. (Devam) Kentsel istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
Pb	159	6,0	11,0	3,6	129	13	51	5	0,77	137	5,1	13,8	2,3	84	13	45	3	0,83
Bi	160	0,24	0,24	0,19	105	0,39	0,74	0,16	1,16	3	2,1	2,9	0,128	7	0,46	0,50	0,10	1,28
Th	160	0,038	0,036	0,029	89	0,041	0,051	0,024	1,19	162	0,14	0,12	0,10	106	0,090	0,093	0,061	1,72
U	164	0,020	0,014	0,019	123	0,029	0,040	0,017	1,11	165	0,086	0,057	0,069	130	0,069	0,060	0,052	1,33

Çizelge 4.12. Kırsal istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
Li	71	0,15	0,21	0,084	81	0,21	0,51	0,08	1,00	157	0,43	0,27	0,38	103	0,33	0,47	0,24	1,63
B	157	5	5,9	3,5	127	5,3	12	2,4	1,49	11	2,6	3,6	1,0	58	30	86	7,7	0,13
Na	150	52	39	42	114	53	84	31	1,37	159	128	116	92	126	89	102	57	1,60
Mg	157	80	78	61	123	68	129	37	1,63	158	263	151	257	138	165	186	115	2,24
Al	159	219	298	127	138	122	208	65	1,95	159	499	383	416	138	296	437	182	2,28
K	135	80	78	60	100	47	58	29	2,06	145	109	86	91	82	88	145	41	2,23
Ca	157	118	142	72	136	124	187	68	1,05	159	447	311	373	134	272	360	194	1,92
Sc	130	0,050	0,062	0,029	83	0,044	0,115	0,022	1,36	156	0,11	0,086	0,096	125	0,076	0,096	0,044	2,21
Ti	151	15	18	9	113	8,0	12,8	4,6	2,03	156	31	22	26	134	17	25	9,5	2,71
S	157	773	498	680	139	581	618	429	1,58	160	188	135	165	138	172	138	129	1,28
V	141	0,905	0,796	0,633	117	0,89	0,68	0,67	0,94	160	1,5	0,870	1,3	139	1,1	0,890	0,793	1,61
Cr	159	5,1	8,8	4,1	135	4,1	3,2	3,4	1,21	133	7,6	5,2	7,6	122	4,4	3,0	4,0	1,92

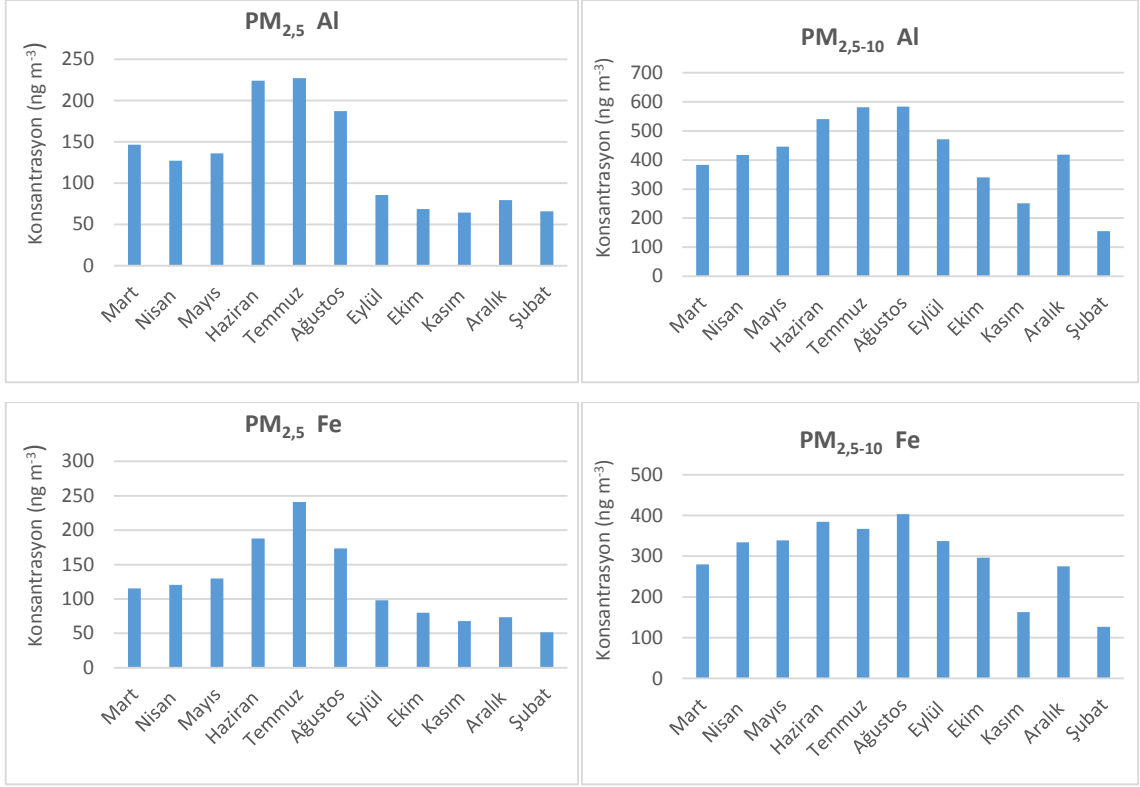
Çizelge 4.12. (Devam) Kırsal istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
Mn	159	4,4	5,6	3,0	134	1,6	2,0	1,0	2,95	159	7,5	4,6	7,1	136	3,7	4,3	2,4	2,95
Fe	159	176	173	129	136	94	127	54	2,41	159	372	246	333	138	214	270	126	2,63
Co	121	0,119	0,110	0,087	105	0,077	0,120	0,041	2,11	157	0,34	0,28	0,27	127	0,18	0,19	0,12	2,16
Ni	147	2,6	2,4	2,0	104	2,0	2,0	1,5	1,33	147	5,40	5,49	3,71	110	2,9	3,4	1,7	2,19
Cu	86	3,0	17,2	0,9	13	3,6	9,0	0,5	1,65	38	2,3	9,8	0,47	18	1,6	2,7	0,86	0,54
Zn	68	12	15	8	137	17	59	7	1,18	151	7,3	8,7	5,6	107	10	32	4,2	1,32
Ga	158	1,0	1,6	0,462	121	0,63	1,31	0,33	1,41	154	1,2	0,80	1,1	111	0,77	0,92	0,51	2,24
Ge	76	0,043	0,039	0,033	101	0,11	0,13	0,070	0,47	149	0,080	0,071	0,062	120	0,054	0,065	0,030	2,07
As	156	0,60	0,39	0,52	136	0,96	0,87	0,71	0,73	160	0,77	0,58	0,63	135	0,60	0,64	0,41	1,52
Se	85	0,14	0,10	0,12	37	0,13	0,15	0,074	1,61	0	-	-	-	5	0,35	0,34	0,13	-
Br	91	4,9	3,9	3,8	50	4,7	3,5	4,2	0,90	27	7,8	21	1,0	39	1,8	1,2	1,6	0,63
Rb	154	0,324	0,333	0,238	134	0,19	0,25	0,13	1,82	157	0,68	0,492	0,566	136	0,35	0,50	0,20	2,81
Sr	158	1,2	1,5	0,745	138	0,81	1,51	0,45	1,64	159	2,7	2,3	2,2	136	1,7	2,9	1,1	2,02
Zr	85	1,7	1,9	1,2	51	3,7	4,1	2,4	0,48	147	1,4	1,2	1,0	116	2,0	2,5	1,2	0,86
Nb	123	0,093	0,319	0,041	96	0,045	0,090	0,020	2,03	75	0,14	0,25	0,075	89	7,3	36	0,1	0,61
Mo	78	0,12	0,15	0,085	115	0,16	0,16	0,11	0,79	155	0,16	0,16	0,10	103	0,24	0,77	0,069	1,52
Ag	17	0,24	0,23	0,091	6	0,28	0,27	0,19	0,49	5	1,7	2,0	0,471	27	51	179	0,367	1,28
Cd	151	0,62	1,93	0,096	129	0,37	1,19	0,069	1,40	155	0,20	0,55	0,052	131	0,11	0,34	0,026	2,00
Sn	61	0,61	0,54	0,45	111	0,53	0,58	0,38	1,18	156	0,34	0,21	0,34	86	0,64	2,0	0,14	2,37
Sb	108	0,18	0,15	0,15	118	0,28	0,26	0,19	0,75	159	0,24	0,19	0,20	133	0,54	2,1	0,12	1,61
Te	35	0,074	0,119	0,040	31	0,21	0,23	0,098	0,41	12	0,23	0,46	0,018	17	0,60	1,2	0,025	0,71
Cs	152	0,044	0,034	0,036	134	0,031	0,031	0,022	1,61	155	0,13	0,092	0,11	129	0,081	0,160	0,038	2,99
Ba	149	3,3	5,5	1,5	131	2,0	4,1	0,99	1,53	154	4,3	2,9	4,0	99	2,9	3,9	1,7	2,39

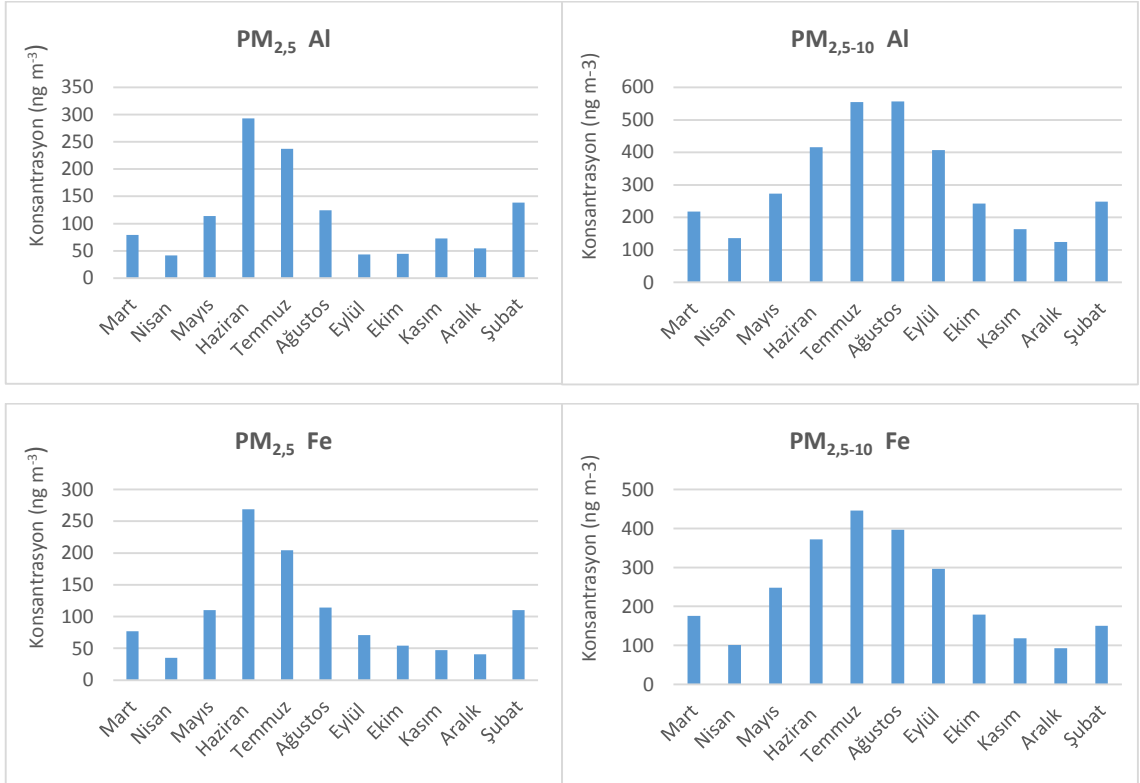
Çizelge 4.12. (Devam) Kırsal istasyondaki elementlerin yaz ve kış ortalama değerleri ve Y/K oranları

	PM _{2,5} Yaz				PM _{2,5} Kış				Y/K	PM _{2,5-10} Yaz				PM _{2,5-10} Kış				Y/K
	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan		N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	N	Ort.	Std. Sapma	Medyan	
La	114	0,14	0,16	0,083	81	0,09	0,13	0,043	1,92	150	0,26	0,22	0,20	84	0,20	0,36	0,090	2,27
Ce	112	0,23	0,36	0,11	91	0,17	0,28	0,076	1,41	154	0,53	0,46	0,40	104	0,39	0,69	0,16	2,59
Nd	124	0,10	0,13	0,067	86	0,068	0,112	0,031	2,13	155	0,24	0,19	0,20	114	0,15	0,28	0,070	2,82
Sm	95	0,028	0,027	0,021	53	0,019	0,026	0,013	1,62	126	0,044	0,036	0,036	53	0,040	0,068	0,020	1,84
Ho	59	0,011	0,006	0,010	5	0,006	0,005	0,004	2,56	37	0,009	0,018	0,003	14	0,008	0,013	0,004	0,74
Lu	56	0,008	0,005	0,007	0	-	-	-	-	14	0,011	0,025	0,002	4	0,003	0,003	0,002	1,10
Ir	49	0,054	0,098	0,032	6	0,036	0,046	0,014	2,34	7	0,34	0,50	0,039	41	0,65	1,680	0,088	0,44
Pt	5	0,008	0,005	0,007	0	-	-	-	-	3	0,03	0,027	0,025	25	0,017	0,018	0,009	2,62
Au	66	0,089	0,115	0,044	19	0,15	0,18	0,066	0,67	2	1,9	0,17	1,9	58	1,2	3,3	0,4	5,21
Hg	89	0,14	0,14	0,089	36	0,089	0,087	0,071	1,26	110	0,24	0,461	0,075	40	0,49	0,79	0,10	0,74
Tl	30	0,043	0,047	0,023	27	0,039	0,035	0,025	0,92	142	0,026	0,028	0,020	52	0,020	0,021	0,011	1,92
Pb	133	1,7	1,5	1,3	99	2,4	5,5	1,5	0,90	46	1,5	3,3	0,769	21	2,8	8,0	0,570	1,35
Bi	65	0,077	0,091	0,048	93	0,075	0,074	0,053	0,90	134	0,050	0,22	0,018	45	0,027	0,036	0,016	1,14
Th	136	0,047	0,047	0,033	101	0,027	0,033	0,015	2,12	155	0,13	0,12	0,097	100	0,073	0,104	0,033	2,93
U	127	0,024	0,023	0,019	89	0,019	0,021	0,012	1,52	150	0,080	0,086	0,050	123	0,044	0,063	0,023	2,18

a) Kentsel

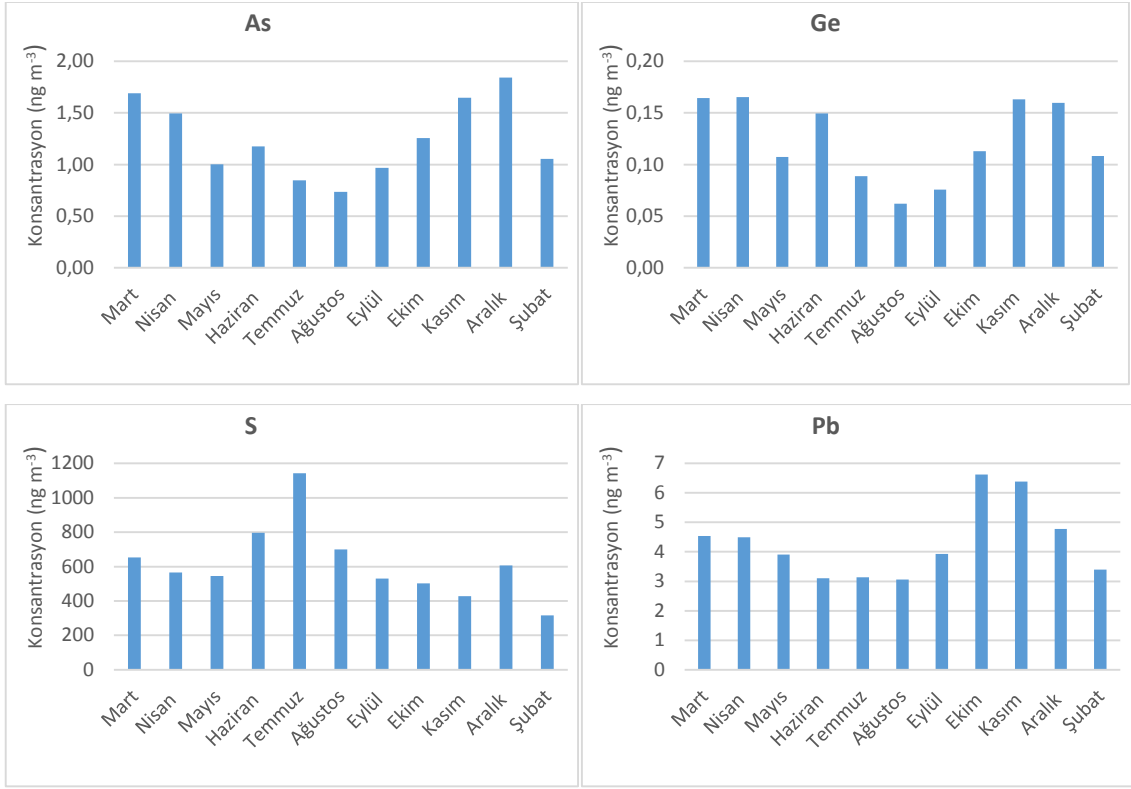


b) Kırsal

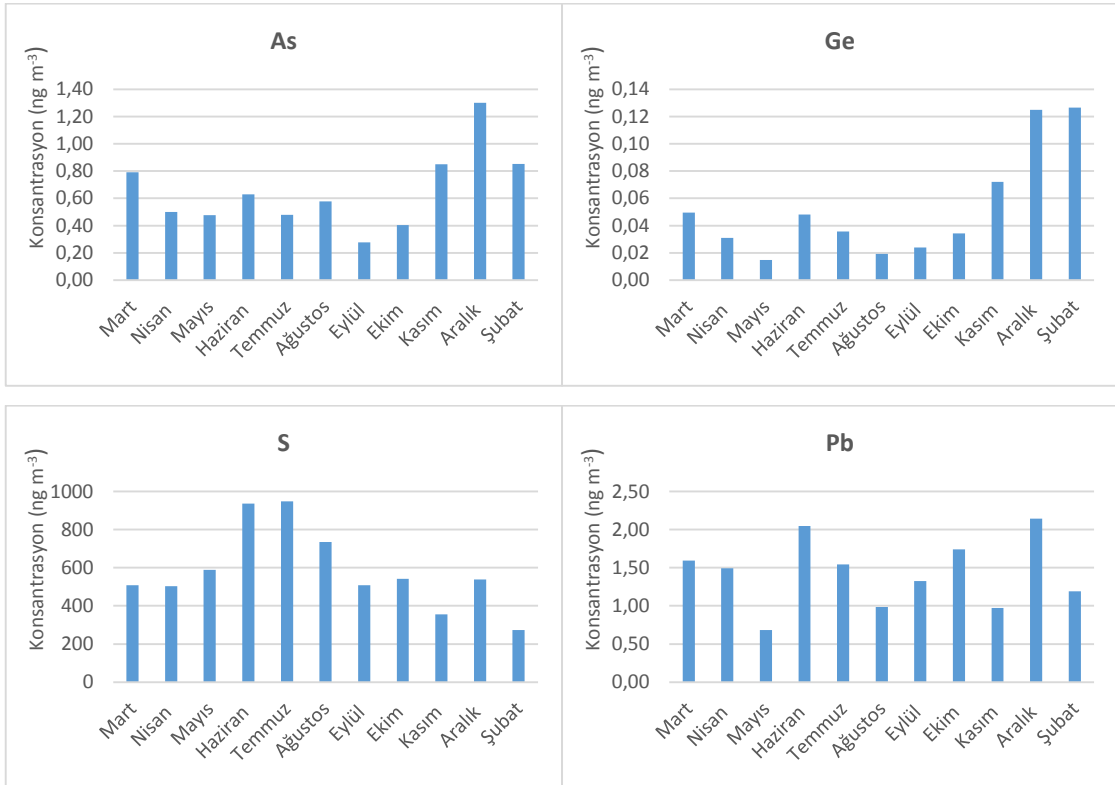


Şekil 4.50. Toprak kaynaklı elementlerin aylık medyan değerleri

a) Kentsel



b) Kırsal



Şekil 4.51. Antropojenik kaynaklı elementlerin ince fraksiyondaki aylık median değerleri

4.6. Kaynak Belirleme Çalışmaları

4.6.1. Korelasyon analizi

Kaynak belirleme çalışmaları için ilk olarak korelasyon analizi yapılmıştır. Benzer kaynaklardan atmosfere salınan elementlerin korelasyonlarının yüksek olması beklenir. Korelasyon analizi için Pearson testi kullanılmıştır. Korelasyon katsayıları Çizelge 4.13-16'da gösterilmiştir. Toprak kaynaklı elementlerinin (Al, Fe, Ca, Ti) kırsal ve kentsel istasyonda, hem ince hem de kaba fraksiyonda yüksek korelasyona sahip oldukları görülmektedir (kaba fraksiyonda korelasyon katsayıları daha yüksektir). Çizelgelerde gösterilmesede toprak kaynaklı diğer elementler (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Rb, Sr, Th) için de aynı sonuçlar bulunmuştur. Antropojenik kaynaklı elementlerden Sn, Sb, As, Mo, Se'un ise ince fraksiyondaki korelasyonları her iki istasyonda da yüksektir. Kırsal istasyonda hem toprak hem antropojenik kaynaklı elementlerden K her iki fraksiyonda da toprak elementleri ile yüksek korelasyon gösterirken, Mn ve V kaba fraksiyonda toprak elementleri ile yüksek korelasyon göstermektedirler. Potasyum ve Mn kentsel istasyonda her iki fraksiyonda da toprak elementleri ile yüksek korelasyon göstermektedirler.

Çizelge 4.13. Kentsel istasyondaki PM_{2,5} elementlerinin korelasyon matrisi

	Al	K	Ca	Ti	S	V	Mn	Fe	Ni	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
Al																
K	,645**															
Ca	,547**	,509**														
Ti	,827**	,644**	,554**													
S	,191**	,645**	,173**	,187**												
V	,252**	,455**	,179**	,320**	,485**											
Mn	,771**	,698**	,711**	,864**	,333**	,359**										
Fe	,802**	,654**	,647**	,920**	,238**	,335**	,926**									
Ni	,137*	,286**	,242**	,171**	,275**	,167**	,332**	,286**								
As	,116*	,609**	,240**	0,11	,722**	,286**	,214**	,138*	,352**							
Se	0,07	,532**	-0,01	0,05	,821**	,461**	0,3	0,07	,279**	,796**						
Mo	0,10	,433**	,160**	0,10	,479**	,251**	,223**	,161**	,521**	,669**	,685**					
Cd	,150**	,233**	,120*	,199**	,164**	,136*	,234**	,214**	,121*	0,10	0,04	,128*				
Sn	,300**	,433**	0,07	,223**	,341**	,370**	,288**	,253**	,232**	,354**	,398**	,383**	,146*			
Sb	,135*	,622**	,240**	,145*	,662**	,360**	,264**	,181**	,311**	,849**	,720**	,614**	0,09	,427**		
Pb	0,02	,140*	0,11	0,01	,132*	0,03	0,05	0,04	,216**	,234**	0,10	,145*	0,01	0,06	,213**	

* Korelasyon %95 seviyesinde anlamlıdır

** Korelasyon %99 seviyesinde anlamlıdır

Çizelge 4.14. *Kentsel istasyondaki PM_{2,5-10} elementlerinin korelasyon matrisi*

	Al	K	Ca	Ti	S	V	Mn	Fe	Ni	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
Al																
K	,925**															
Ca	,761**	,830**														
Ti	,987**	,928**	,746**													
S	,523**	,702**	,656**	,546**												
V	,503**	,439**	,368**	,484**	,370**											
Mn	,932**	,923**	,828**	,917**	,572**	,480**										
Fe	,974**	,949**	,806**	,982**	,590**	,475**	,947**									
Ni	,322**	,336**	,323**	,340**	,403**	,244**	,362**	,371**								
As	,489**	,715**	,626**	,526**	,835**	,240**	,561**	,584**	,396**							
Se	0,26	,476**	,388*	0,29	,683**	0,07	0,26	0,34	,525**	,697**						
Mo	,529**	,666**	,675**	,539**	,730**	,396**	,613**	,592**	,470**	,784**	,701**					
Cd	,257**	,243**	,149**	,237**	,129*	0,09	,364**	,243**	,141*	,135*	-0,09	,199**				
Sn	,425**	,442**	,573**	,433**	,384**	,366**	,519**	,487**	,288**	,360**	,403*	,594**	,117*			
Sb	,525**	,688**	,666**	,560**	,707**	,327**	,625**	,628**	,415**	,839**	,510**	,772**	,141*	,610**		
Pb	,172*	,335**	,257**	,199**	,439**	0,04	,214**	,242**	,393**	,592**	,702**	,561**	0,02	,333**	,523**	

* Korelasyon %95 seviyesinde anlamlıdır

** Korelasyon %99 seviyesinde anlamlıdır

Çizelge 4.15. Kırsal istasyonda $PM_{2,5}$ elementlerinin korelasyon matrisi

	Al	K	Ca	Ti	S	V	Mn	Fe	Ni	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
Al																
K	,909**															
Ca	,745**	,689**														
Ti	,961**	,898**	,718**													
S	,200**	,327**	,129*	,205**												
V	,766**	,751**	,599**	,742**	,351**											
Mn	,527**	,483**	,391**	,544**	,185**	,415**										
Fe	,927**	,872**	,690**	,917**	,287**	,732**	,646**									
Ni	,231**	,234**	0,08	,272**	,388**	,244**	,270**	,417**								
As	,128*	0,10	,168**	0,10	,465**	,317**	0,07	,178**	,327**							
Se	,239**	,282**	,208*	,258**	,396**	,303**	,217*	,320**	,324**	,347**						
Mo	0,14	0,13	,241**	,151*	,292**	,270**	0,12	,275**	,490**	,686**	,271**					
Cd	0,01	-0,04	,128*	0,01	0,09	0,01	0,05	0,06	0,08	,183**	0,06	0,11				
Sn	0,09	0,16	0,01	0,12	,287**	,166*	,164*	,166*	,228**	,204**	,417**	,240**	0,04			
Sb	0,05	0,07	0,11	0,06	,272**	,344**	0,02	0,10	0,13	,686**	,336**	,477**	-0,02	,352**		
Pb	0,07	0,11	0,04	0,08	,172**	,160*	0,05	0,08	0,08	,183**	,186*	0,06	0,07	,513**	,199**	

* Korelasyon %95 seviyesinde anlamlıdır

** Korelasyon %99 seviyesinde anlamlıdır

Çizelge 4.16. Kırsal istasyonda PM_{2,5-10} elementlerinin korelasyon matrisi

	Al	K	Ca	Ti	S	V	Mn	Fe	Ni	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
Al																
K	,923**															
Ca	,834**	,856**														
Ti	,990**	,918**	,838**													
S	,549**	,477**	,499**	,535**												
V	,882**	,756**	,691**	,865**	,539**											
Mn	,933**	,871**	,834**	,931**	,547**	,872**										
Fe	,954**	,857**	,794**	,945**	,561**	,892**	,961**									
Ni	,554**	,236**	,229**	,550**	,363**	,681**	,618**	,643**								
As	,512**	,255**	,300**	,490**	,450**	,679**	,587**	,612**	,785**							
Se	-0,60	-0,67	-0,65	-0,60	-0,85	-0,83	-0,73	-0,64	-0,20	0,84						
Mo	,114*	0,07	-0,01	0,11	0,11	,156**	0,11	,143*	,266**	,555**	,976**					
Cd	0,09	0,01	0,07	0,08	0,05	,185**	,147*	,123*	,121*	,206**	-0,76	0,01				
Sn	0,01	0,01	-0,02	0,01	0,10	0,02	0,01	0,01	0,03	,413**	0,68	,818**	-0,02			
Sb	0,02	0,01	0,01	0,01	0,10	0,05	0,02	0,05	0,05	,439**	0,74	,831**	0,01	,977**		
Pb	-0,05	0,19	-0,07	-0,06	0,05	-0,01	-0,06	-0,06	-0,13	-0,09	-0,01	-0,12	0,08	,329*	0,09	

* Korelasyon %95 seviyesinde anlamlıdır

** Korelasyon %99 seviyesinde anlamlıdır

4.6.2. Zenginleşme faktörleri

Zenginleşme faktörü partikül madde kaynak belirleme çalışmalarında doğal (toprak ve deniz) ve antropojenik kaynaklı elementleri ayırmak için kullanılan bir ön değerlendirme tekniğidir. Bir elementin zenginleşme faktörü (ZF) 4.2 nolu denkleme göre hesaplanır.

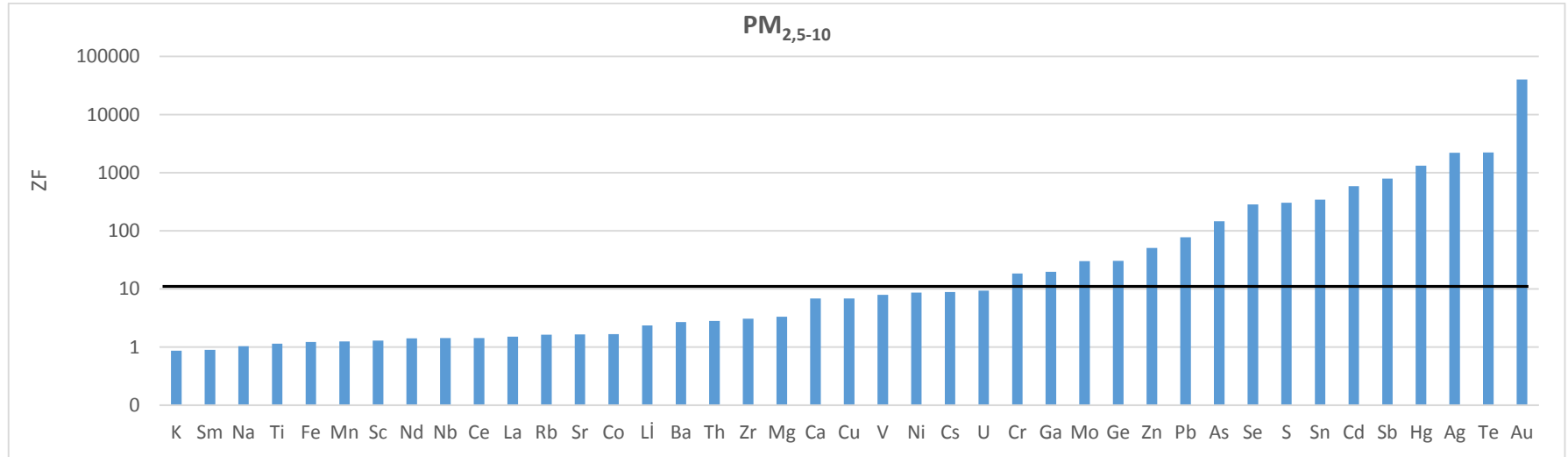
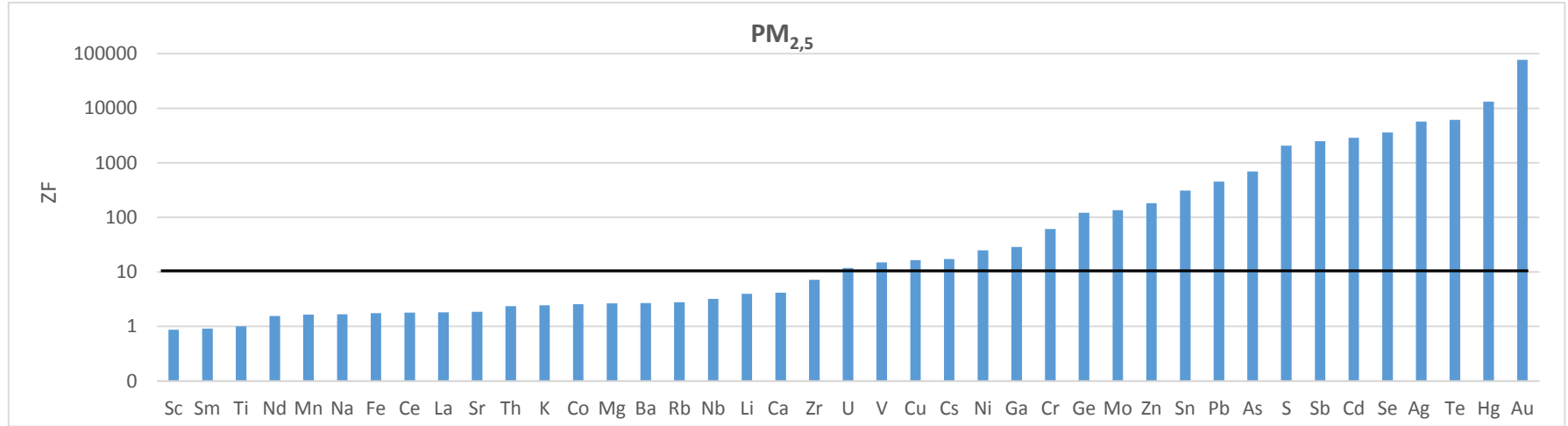
$$ZF = \frac{\left(\frac{C_X}{C_R}\right)_{PM}}{\left(\frac{C_X}{C_R}\right)_{Referans}} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; C_X zenginleşme faktörü hesaplanan elementi, C_R ise referans alınan elementi gösterir. Elementlerin partikül madde içindeki konsantrasyonlarının oranının, referans alınan maddeki oranına bölünmesiyle ZF hesaplanır. Toprak kaynaklı zenginleşme faktörü hesaplanırken genel olarak Al, Fe, Si, Sr, Ti, Mn elementleri referans alınır (Cesari vd., 2012, s. 1243). Sodyum ve Cl ise deniz kaynaklı zenginleşme faktörü hesaplamasında referans olarak kullanılan elementlerdir. Bu çalışmada sadece toprak kaynaklı zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır. ZF değerinin 1 olması elementin partikül içinde zenginleşmediğini ve toprak kaynaklı olduğunu gösterir. Lokal toprak ile referans alınan toprak arasındaki farklılık gözetilerek zenginleşme sınır değeri bu çalışmada 10 olarak alınmıştır (Karakaş vd., 2004, s. 190). Elementin ZF değeri 10'un altında ise toprak kaynaklı olduğu ve zenginleşmediği, bu değer üzerinde ise partikül içinde zenginleştiği ve toprak haricinde başka bir kaynağa sahip olduğu sonucuna varılabilir. Hesaplamalar da referans element olarak Al, referans kaynak olarak da Manson (1966) tarafından belirlenmiş olan toprak içeriği kullanılmıştır.

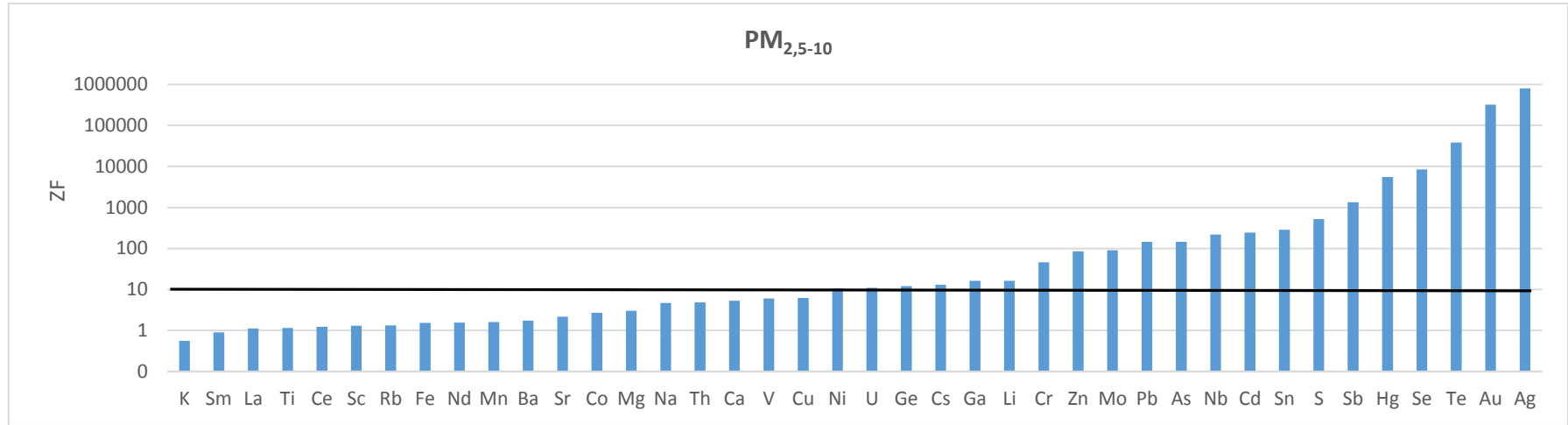
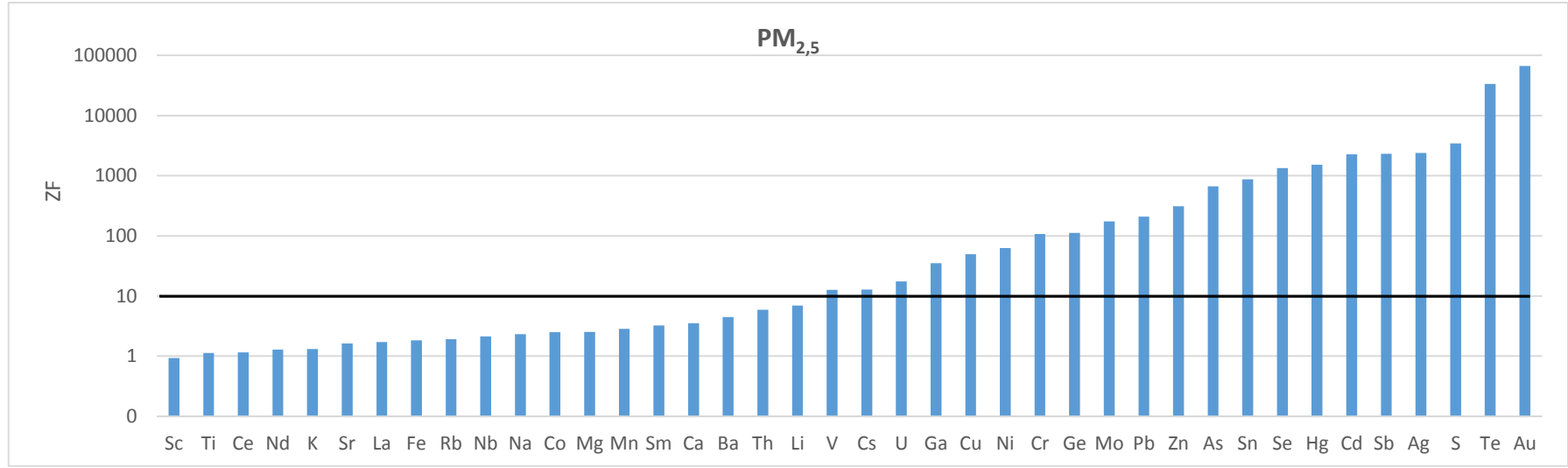
Şekil 4.52'de kentsel istasyon, Şekil 4.53'de ise kırsal istasyon için hesaplanan ZF değerleri gösterilmektedir. Kentsel istasyonda, her iki fraksiyonda da toprak ve antropojenik kaynaklı elementlerin, 10 sınır değer olarak alındığında ayrıldıkları görülmektedir. İnce fraksiyonda Sc, Sm, Ti, Nd, Mn, Na, Fe, Ce, La, Sr, Th, K, La, Mg, Ba, Rb, Nb, Li, Ca, Zr; kaba fraksiyonda ise K, Sm, Na, Ti, Fe, Mn, Sc, Nd, Nb, Ce, La, Rb, Sr, Co, Li, Ba, Th, Zr, Mg, Ca, Cu, V, Li, Cs, U elementlerinin ZF değerleri 10'un altındadır ve zenginleşmemişlerdir. Hem toprak hem antropojenik kaynaklı elementlerden V, Ni, Cu, Ga, Cr'un ince fraksiyonda; Ga ve Cr'un ise kaba fraksiyonda zenginleştikleri görülmektedir. Uranyum ve Cs elementlerinin ZF değerleri kaba

fraksiyonda 10³'un altındayken, ince fraksiyonda sırasıyla 12 ve 17'dir. İnce fraksiyondaki bu zenginleşme, kömür yanmasının bu elementler için bir kaynak olması (EPA SPECIATE, 2014) veya lokal toprak ile referans alınan toprağın içeriğinin farklı olması ile alakalı olabilir. Kırsal istasyonda da ZF sonuçlarına göre elementleri toprak ve antropojenik kaynaklı olarak sınıflandırmak mümkündür. İnce fraksiyonda Sc, Ti, Ce, Nd, K, Sr, La, Fe, Rb, Nb, Na, Co, Mg, Mn, Sm, Ca, Ba, Th, Li; kaba fraksiyonda ise K, Sm, La, Ti, Ce, Sc, Rb, Fe, Nd, Mn, Ba, Sr, Co, Mg, Na, Th, Ca, V, Cu elementlerinin ZF sonuçları 10'dan küçüktür. Birden fazla kaynağı olan elementlerden V, Ga, Cu, Ni, Cr ince fraksiyonda; Ni ve Ga ise kaba fraksiyonda zenginleşmişlerdir. Uranyum ve Cs da her iki fraksiyonda da zenginleşmişlerdir.

Zenginleşme faktörü sonuçlarını kullanarak elementleri antropojenik ve toprak kaynaklı olarak ayırmak için kullanılan bir diğer yöntem de Al konsantrasyonu ve ZF sonuçlarının dağılım grafiklerini incelemektir. Eğer element toprak kaynaklı ise Al konsantrasyonu ne olursa olsun ZF değerinin 1 veya başka bir sayıda sabitlenip fazla değişmemesi gerekmektedir. Bu durumda grafikteki noktalar x eksenine paralel bir çizgi şeklinde dağılırlar. Bu gruptaki elementlere örnek olarak Şekil 4.54'de Fe ve Ti grafikleri gösterilmiştir. Antropojenik kaynaklı elementlerin ZF değerleri, Al konsantrasyonu arttıkça azalmakta fakat Al en yüksek değerini aldığı anda bile bu elementlerin zenginleştiği ve ZF değerlerinin 10 veya bu değere yakın bir yerde kaldığı görülmektedir. Bu elementleri temsilen Şekil 4.55'de S ve As grafikleri gösterilmiştir.

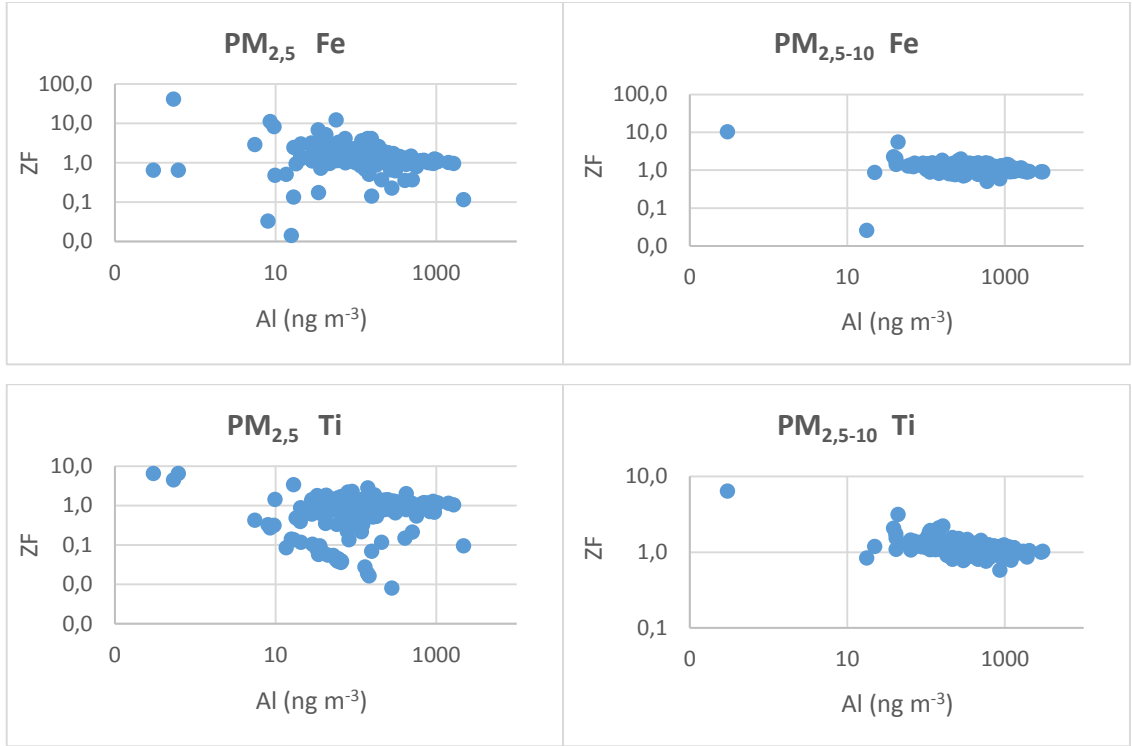


Şekil 4.52. Kentsel istasyondaki elementlerin ZF sonuçları

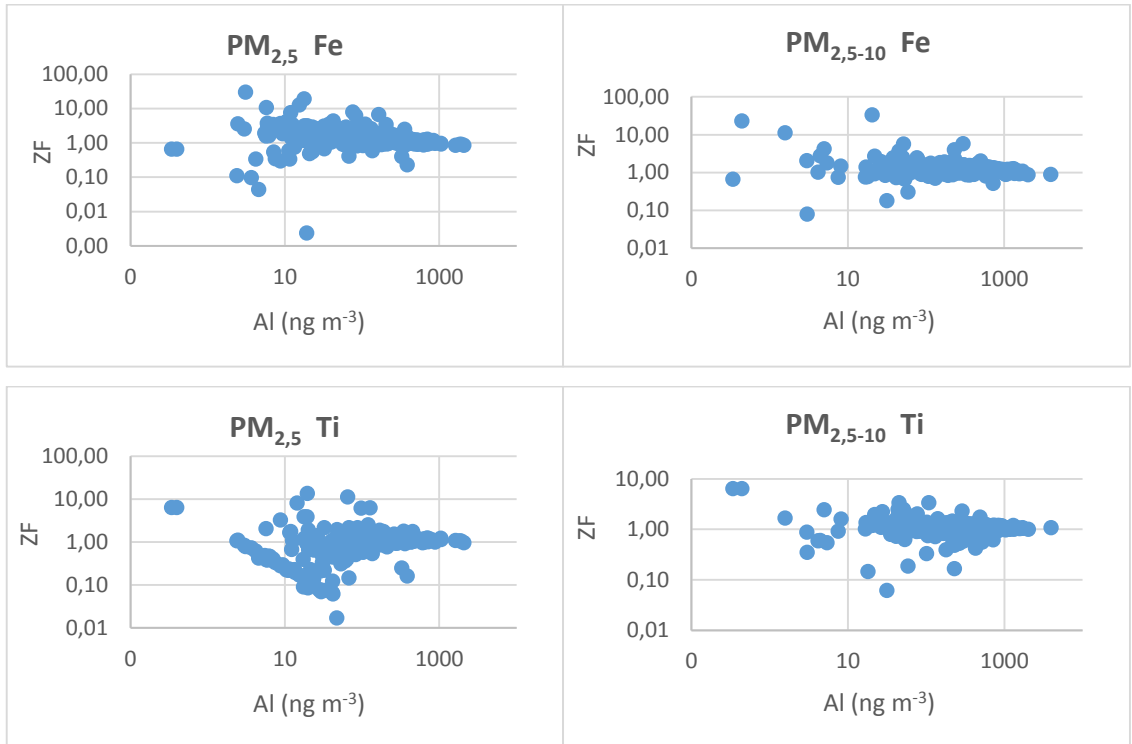


Şekil 4.53. Kırsal istasyondaki elementlerin ZF sonuçları

a) Kentsel

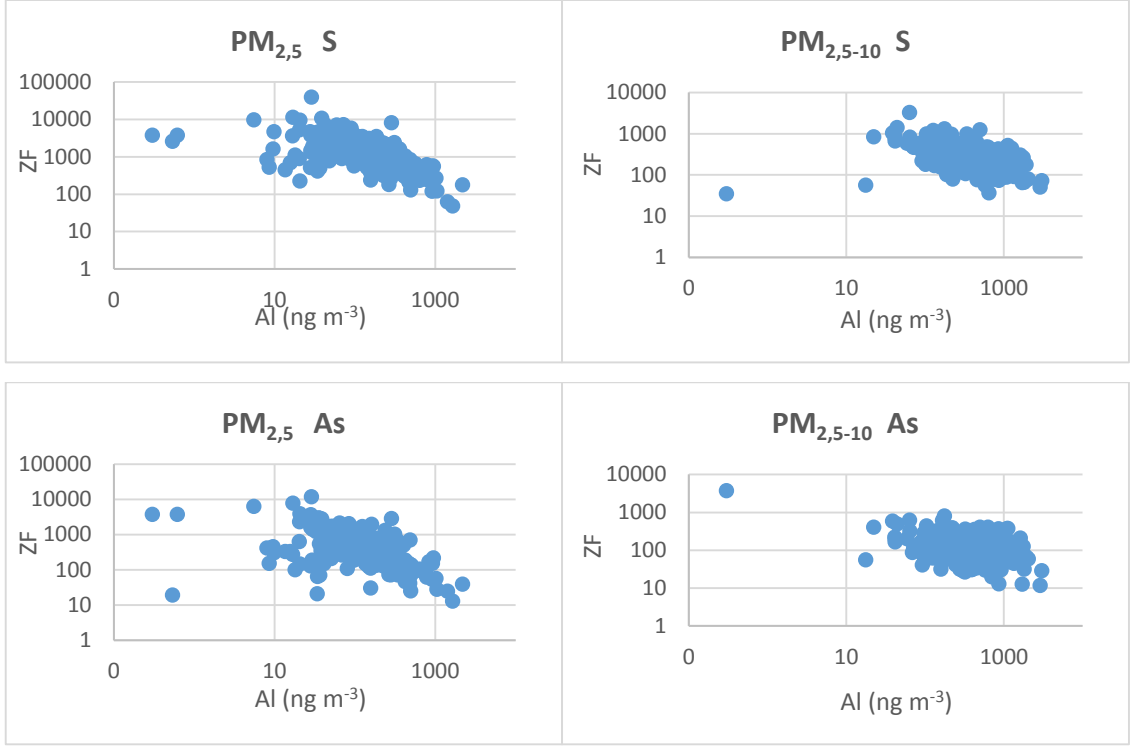


b) Kırsal

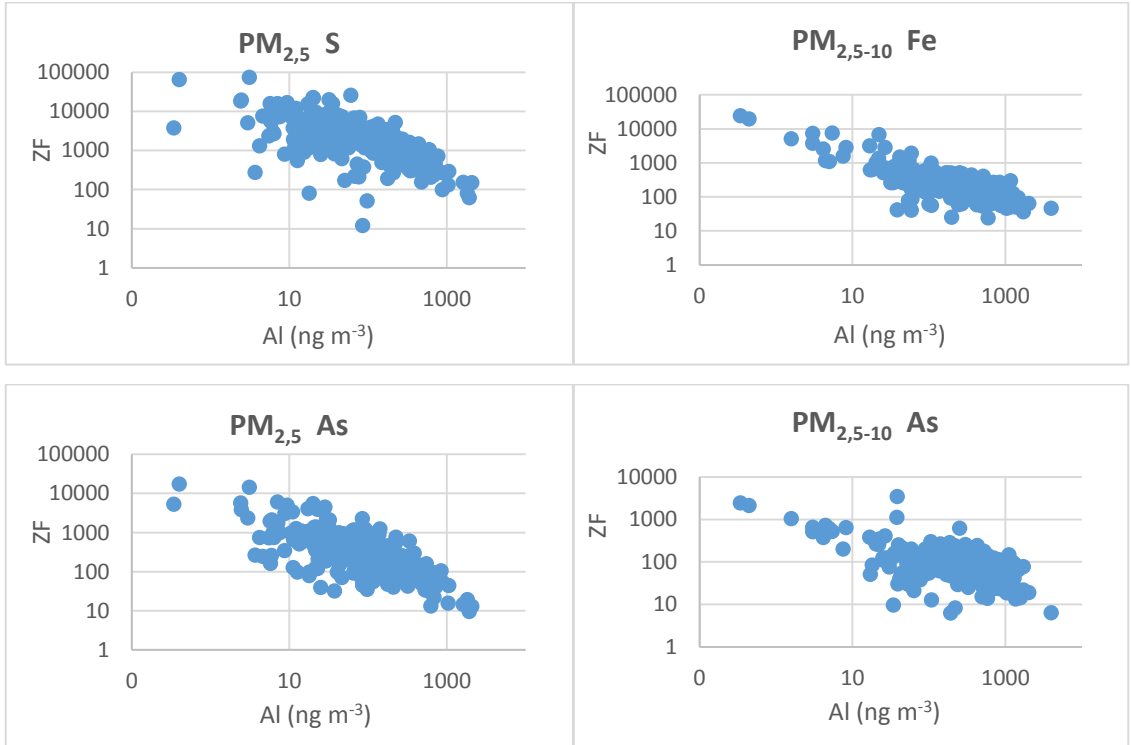


Şekil 4.54. Toprak kaynaklı elementlerin ZF ve Al konsantrasyonu dağılım grafikleri

a) Kentsel



b) Kırsal



Şekil 4.55. *Antropojenik kaynaklı elementlerin ZF ve Al konsantrasyonu dağılım grafikleri*

4.6.3. PMF analizi

Kütahya atmosferinde, ince fraksiyonda ($PM_{2,5}$) toplanan partikül madde kaynakları PMF modeli kullanılarak belirlenmiştir. Modelin tanımı ve çalışma prensipleri Bölüm 2.4’de anlatılmıştır. Bu bölümde analiz sonuçları kentsel ve kırsal istasyon için ayrı ayrı değerlendirilecektir. PMF analizine elementler ile birlikte organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) sonuçları da dahil edilmiştir. Kentsel ve kırsal istasyonda SFU örnekleyicisi ile eş zamanlı olarak Dichotomous örnekleyici kullanılarak, kuvars filtreler üzerinde $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri toplanmıştır. Partikülün OC/EC içeriği bu örnekler analiz edilerek belirlenmiştir. OC/EC analizi bu çalışmanın kapsamı dışındadır fakat bu iki bileşen, kaynak belirleme çalışmasında faydalı olabilecekleri düşünülerek PMF analizine dahil edilmişlerdir.

PMF analizi için girdi dosyasında eksik veri bulunmaması gerekmektedir. Eksik değerler (missing value) medyan değerleri ile tamamlanmıştır ve bu örneklerin belirsizlik değerleri medyan değerinin dört katı olarak alınmıştır. Dedeksiyon limitinin (DL) altında kalan örnekler ise $DL/2$ değeri ile değiştirilmiştir ve bu örneklerin belirsizlik değerleri $5/6 \times DL$ olarak alınmıştır.

4.6.3.1. Kentsel istasyon PMF sonuçları

Kentsel istasyonda B, Na, Al, K, Ti, S, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Bi, Th, U elementleri ve OC ve EC PMF analizine dahil edilmiştir. Geriye kalan elementler belirlenme yüzdeleri düşük olduğu, örnek/kör örnek oranları yeterince yüksek olmadığı veya model tarafından iyi modellenemedikleri için analize dahil edilmemişlerdir. Organik karbon, EC, Ca, V, Bi “Weak” olarak sınıflandırılmışlardır. PMF analizinde kullanılan veri setinin özellikleri Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

PMF analizinde faktör sayısı kullanıcı tarafından modele girilmektedir. Faktör sayısını belirlemek kolay değildir çünkü bunun standart bir yolu bulunmamaktadır. İlk olarak veri seti ile ilgili bir fikir edinmek için faktör analizi yapılmıştır ve 6 faktör bulunmuştur. Sonrasında ise çeşitli faktör sayıları (5 ile 9 arasında) kullanılarak model çalıştırılmış ve optimum faktör sayısının 8 olduğuna karar verilmiştir. Optimum faktör sayısını belirlemek için Q (teorik) ve Q (robust) değerlerinin birbirine yakın olması göz önünde bulundurulmuştur. Q (teorik) değeri 11661 iken; Q (true) ve Q (robust) değerleri sırasıyla 27219,9 ve 22995 olarak hesaplanmıştır. Q (Robust)/Q (Teorik) oranı 1,9; Q (True)/Q (Robust) oranı ise 1,2’dir.

PMF ile ulaşılan 8 faktörlü çözümün sağlamlığını ve belirsizliğini kontrol etmek için Bootstrap analizi yapılmıştır. Analiz 100 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir ve korelasyon katsayısı 0,6 olarak alınmıştır. Bootstrap analizleri sonucunda hesaplanan Q (Robust) değerlerinin medyanı (21900), ana çözümde bulunan Q (Robust) değerine (22995) yakındır. Bootstrap analizi sonucunda bulunan faktörlerin kaç tanesinin ana çözümde bulunan faktörler ile eşleşmediği (unmapped) izelge 4.18’de gösterilmiştir. Eşleşmeyen faktör sayısının, bootstrap analiz sayısının %20’sinden düşük olması ideal bir çözüme ulaşıldığını göstermektedir (EPA, 2014, s. 44). Çizelge 4.18’de görüldüğu gibi tüm faktörlerin eşleşmeyen faktör sayısı 20 değerinden düşüktür. Sonuç olarak 8 faktörlü çözümün uygun olduğu düşünölmüştür.

Çizelge 4.17. *Kentsel istasyon PMF analizinde kullanılan veri setinin özellikleri*

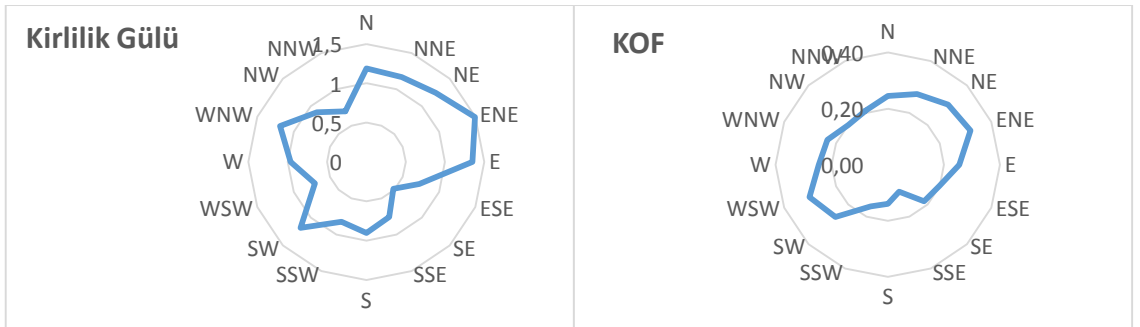
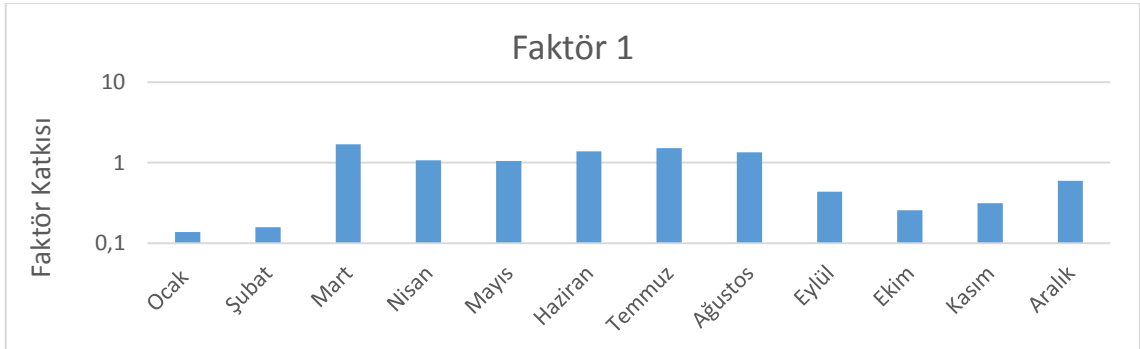
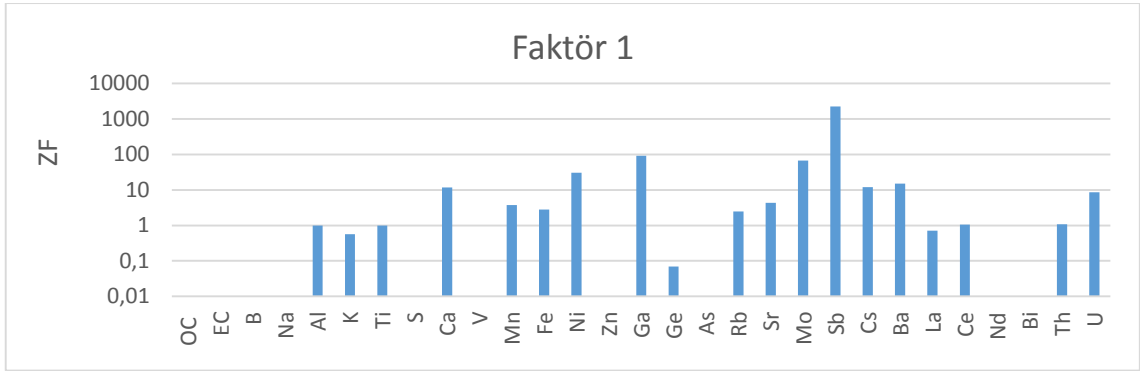
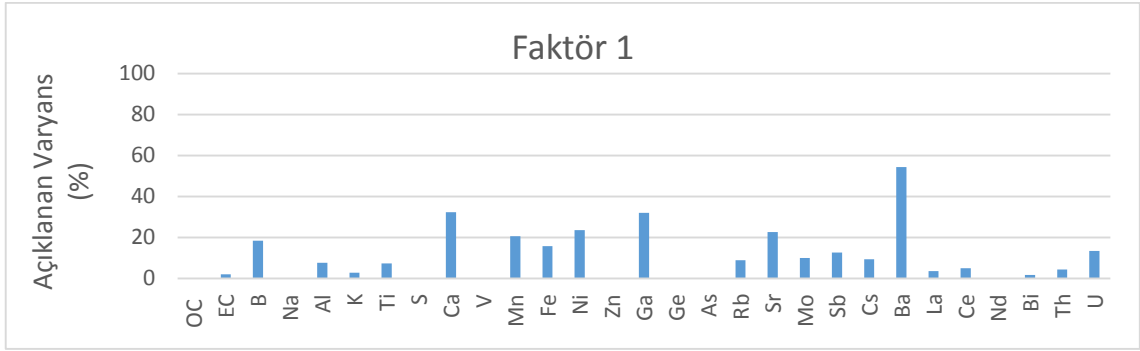
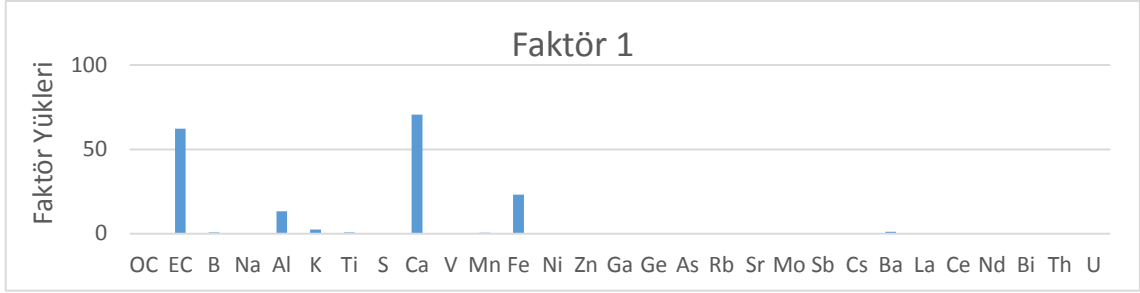
Element	Kategori	Sinyal/ Gürültü	Min. (ng m ⁻³)	Medyan (ng m ⁻³)	Maks. (ng m ⁻³)	Dedeksiyon Limitinin Altında kalan Örnekler (%)
OC	Weak	1,0	828	9537	54900	0
EC	Weak	0,9	30	2193	9875	0
B	Strong	12,9	0,17	3,4	47	7,7
Na	Strong	17,4	0,86	51,3	359	8,7
Al	Strong	33,5	0,09	130,8	2187	0,7
K	Strong	17,5	1,28	80,8	584	8,3
Ti	Strong	19,8	0,03	7,2	93	9,3
S	Strong	27,5	1,13	594,1	7545	1
Ca	Weak	25,2	0,63	205,3	3251	1,7
V	Weak	27,6	0,002	1,6	12	0,3
Mn	Strong	15,4	0,003	2,4	18	1
Fe	Strong	19,0	0,038	118,0	985	1,3
Ni	Strong	13,7	0,005	1,5	19	1,3
Zn	Strong	28,3	0,040	12,6	129	2,3
Ga	Strong	18,4	0,006	0,6	4,9	2,3
Ge	Strong	5,0	0,008	0,1	1,6	1
As	Strong	13,2	0,008	1,1	18	0,7
Rb	Strong	18,4	0,002	0,4	2,4	1,7
Sr	Strong	18,6	0,004	0,9	14	2
Mo	Strong	16,8	0,005	0,2	1,6	4,3
Sb	Strong	13,1	0,0010	0,6	5,7	2
Cs	Strong	17,2	0,0009	0,1	0,3	1
Ba	Strong	12,7	0,023	1,6	17	11,3
La	Strong	17,6	0,001	0,1	1,1	11,3
Ce	Strong	13,6	0,001	0,2	2,2	11,3
Nd	Strong	19,8	0,002	0,1	1,0	7,7
Bi	Weak	7,4	0,033	0,1	5,9	11,7
Th	Strong	11,2	0,002	0,02	0,3	16,7
U	Strong	14,7	0,0008	0,02	0,4	4

Çizelge 4.18. *Kentsel istasyon Bootstrap analiz sonuçları*

Bootstrap Analiz Faktörleri	Temel Çözümde Bulunan Faktörler								Eşleşmeyen Faktör Sayısı
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5	Faktör 6	Faktör 7	Faktör 8	
Faktör 1	97	0	0	0	1	1	0	0	1
Faktör 2	0	91	1	0	0	0	0	0	8
Faktör 3	1	1	96	0	0	0	0	0	2
Faktör 4	0	0	0	92	1	0	0	0	7
Faktör 5	0	2	0	0	94	0	0	0	4
Faktör 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Faktör 7	3	1	3	0	1	1	77	1	13
Faktör 8	0	0	0	0	0	0	0	100	0

PMF analizinde faktör sayısı belirlendikten sonra, bu faktörlerin anlamlı olup olmadıkları ve hangi kaynakları temsil ettiklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla elementlerin faktörlerdeki konsantrasyonları (Faktör Yükleri), faktörler tarafından elementlerin açıklanan kısmı (Açıklanan Varyans), Al referans element alınarak her elementin her faktördeki zenginleşme faktörü (ZF), faktörlerin aylık ortalama katkıları (G-skorlar) ve faktörlerin günlük katkıları kullanılarak hazırlanan kirlilik gülleri ve Koşullu Olasılık Fonksiyon (KOF) grafikleri incelenmiştir.

Birinci Faktör için hazırlanan grafikler Şekil 4.56’da gösterilmiştir. Birinci Faktör B, Ca, Ga, Ba’un %20’den fazlasını açıklamaktadır. Elementel karbon ve Ca faktör yüklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Kalsiyum, Ni, Ga, Cs, Mo, Sb, Ba bu faktörde zenginleşen elementlerdir. Baryum, Ni, Sb, Mo literatürde trafik emisyonları için gösterge olarak kullanılmaktadırlar. Egzoz emisyonları, fren, balata ve lastik aşınmaları bu elementlerin kaynakları olarak gösterilmektedir (Sternbeck, Sjödin ve Andreasson, 2002, s. 4735; Hjortenkrans, Bergback ve Haggerud, 2007, s. 5228; Johansson, Norman ve Burman, 2009, s. 4681; Aldabe vd., 2011, s. 203). Bu nedenle bu faktör trafik emisyonları ile ilişkilendirilmiştir. Faktör katkılarının yaz aylarında yüksek olması, bu mevsimde trafik hareketliliğinin artması ile alakalı olabilir.

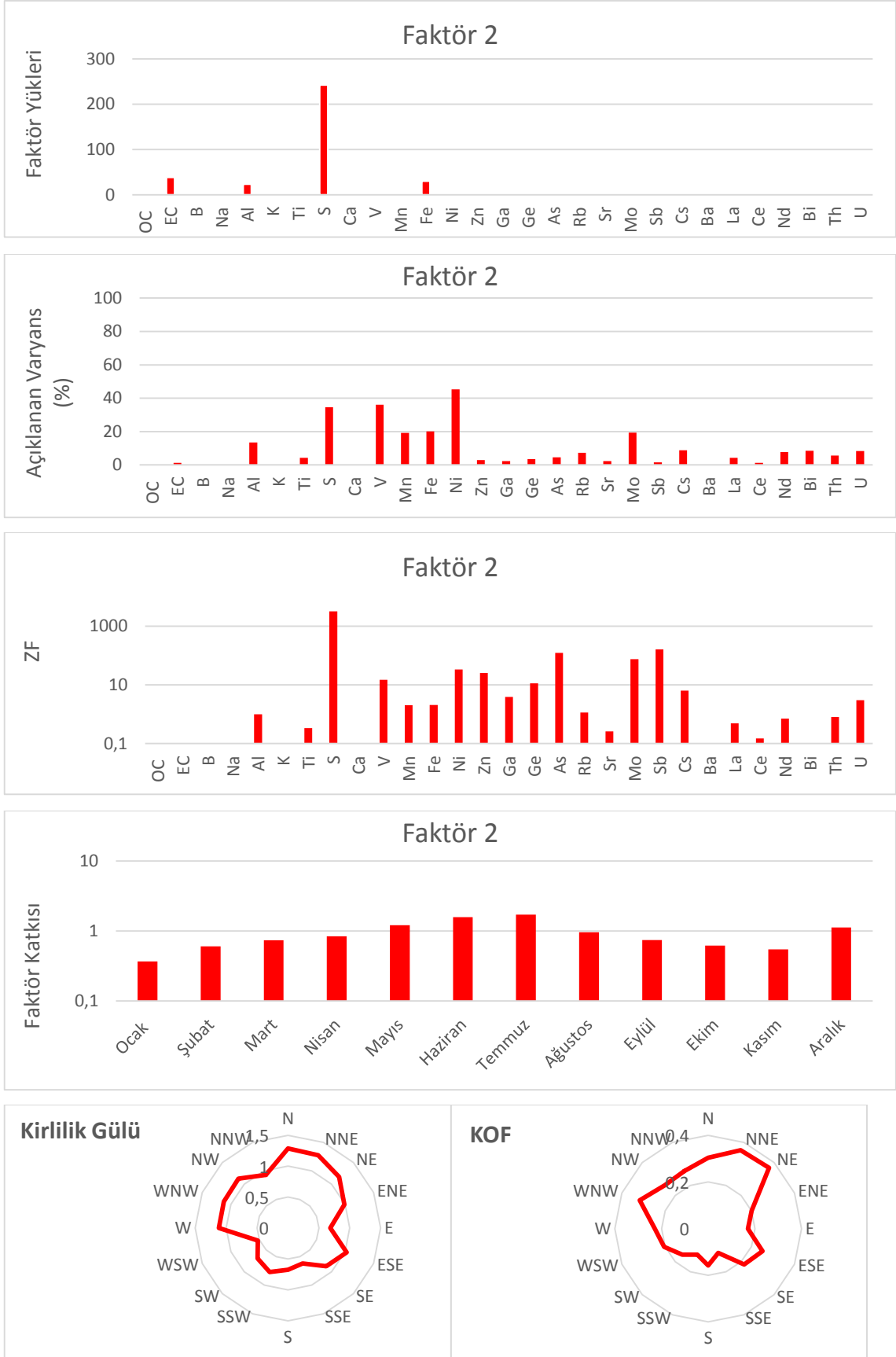


Şekil 4.56. Kentsel istasyon Birinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri

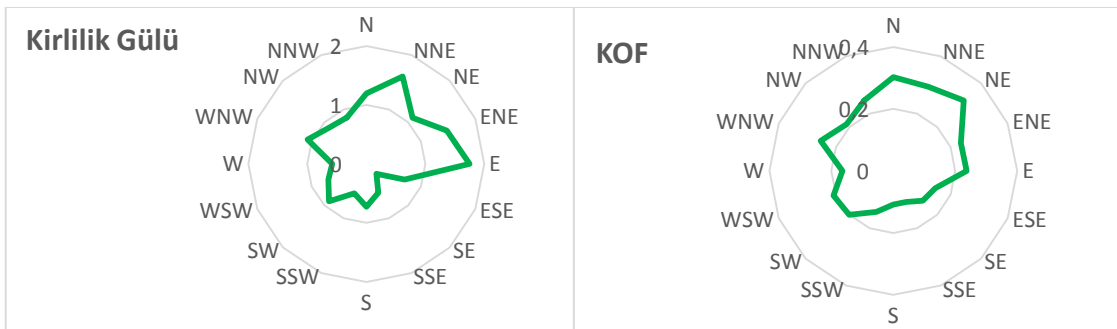
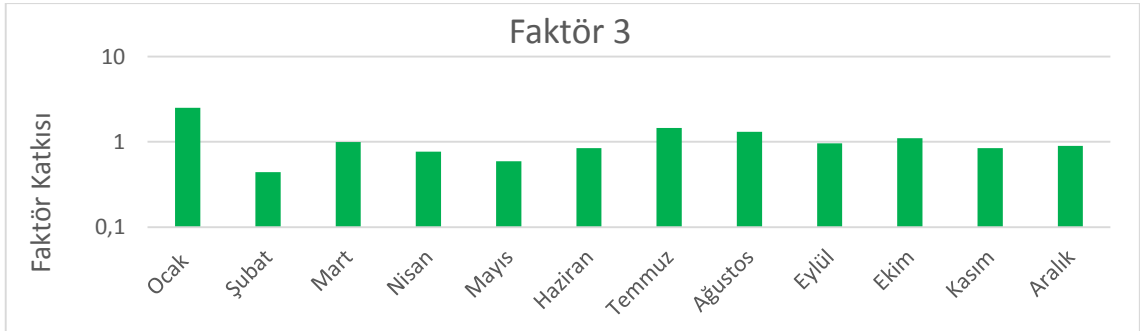
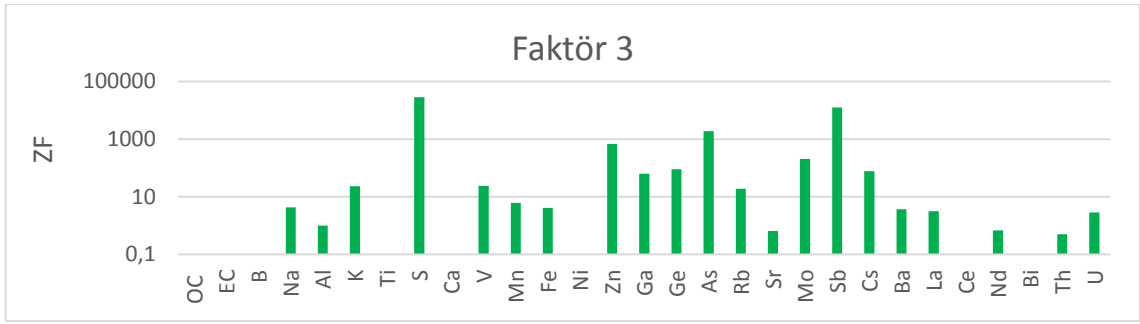
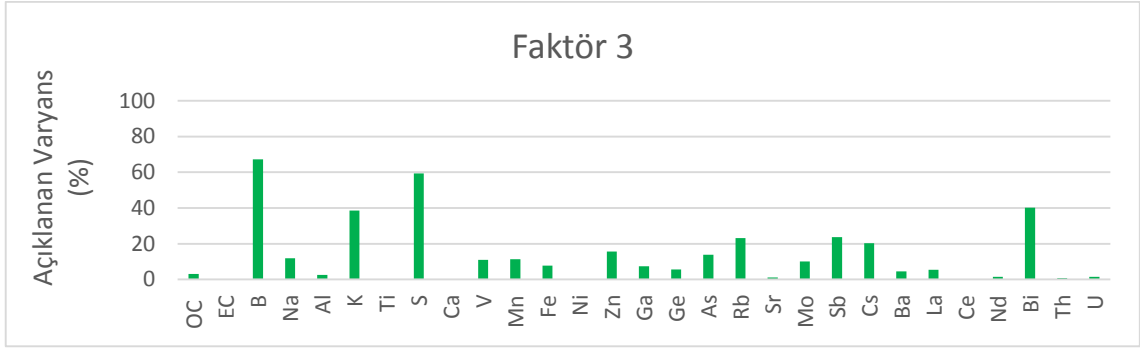
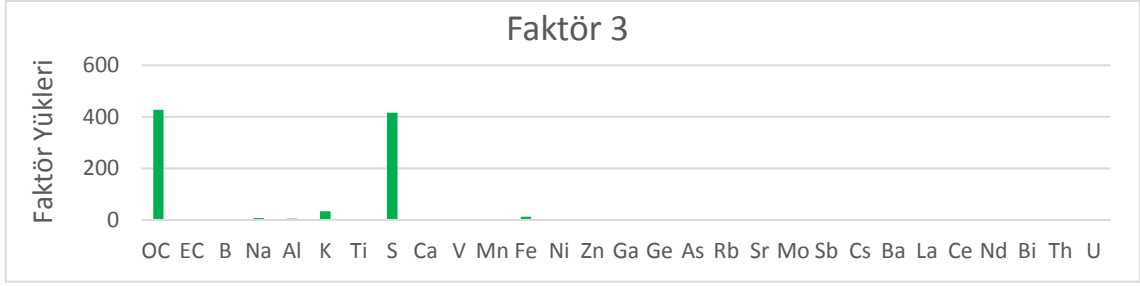
İkinci Faktör için hazırlanan grafikler Şekil 4.57’de gösterilmiştir. Bu faktör S, V, Ni’in %40’ını; Mn, Fe, Mo’in ise %20’sini açıklamaktadır. Kükürt, V, Ni petrol yanması için gösterge elementlerdir. Bu elementlerin aynı faktörde toplanması petrol yanması kaynağını işaret etmektedir (Kim vd., 2004, s. 737; Lopez vd., 2011, s. 5456; Khodier vd., 2012, s. 337). Zenginleşme faktörlerine bakıldığında antropojenik elementlerin zenginleşmiş oldukları görülmektedir. Faktör katkıları yaz aylarında artmaktadır. Bu sonuç da İkinci Faktörün evsel ısınmadan ziyade endüstri kaynaklı bir kirliliği işaret ettiğini göstermektedir. Kütahya kent merkezine çok uzak olmayan, madeni yağ üretilen bir tesiste (Tavşanlı yolu 3. km’de bulunmakta) yakıt olarak akaryakıt (640 ton/yıl) kullanıldığı bilinmektedir. Buna ilaveten termik santrallerde de jeneratörlerin çalıştırılması için akaryakıt (fuel oil) kullanıldığı da emisyon envanteri çalışmasından bilinmektedir (Seyitömer: 2614 ton/yıl, Tunçbilek: 4599 ton/yıl). İkinci Faktör için hazırlanan kirlilik gülleri ve KOF grafikleri de bu kaynakların yer aldığı N, NW ve WNW yönlerini göstermektedir.

Şekil 4.58’de Üçüncü Faktör için hazırlanan model sonuç grafikleri gösterilmektedir. Bor, S, Bi, K elementlerinin önemli bir bölümü bu faktörde açıklanmaktadır. Antropojenik elementlerin hepsinin ZF değeri 10’un üzerindedir. Bu faktörün endüstri kaynağını temsil ettiği düşünülmektedir. Faktör katkılarında açık bir mevsimsel değişim olmaması da bu yargıyı desteklemektedir.

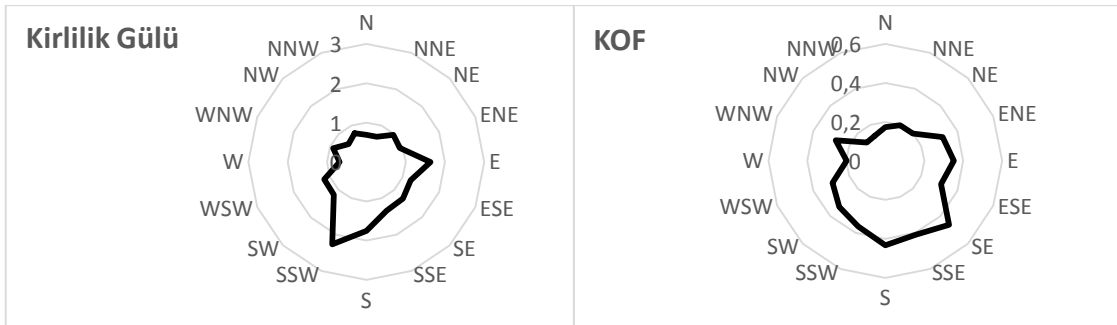
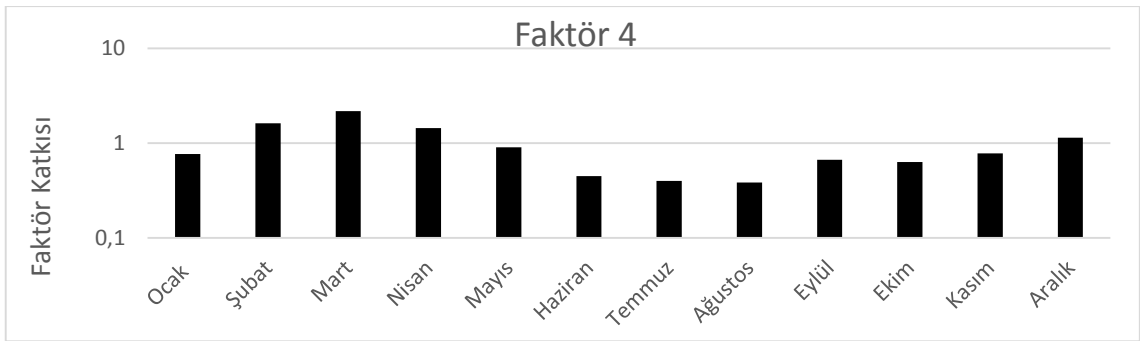
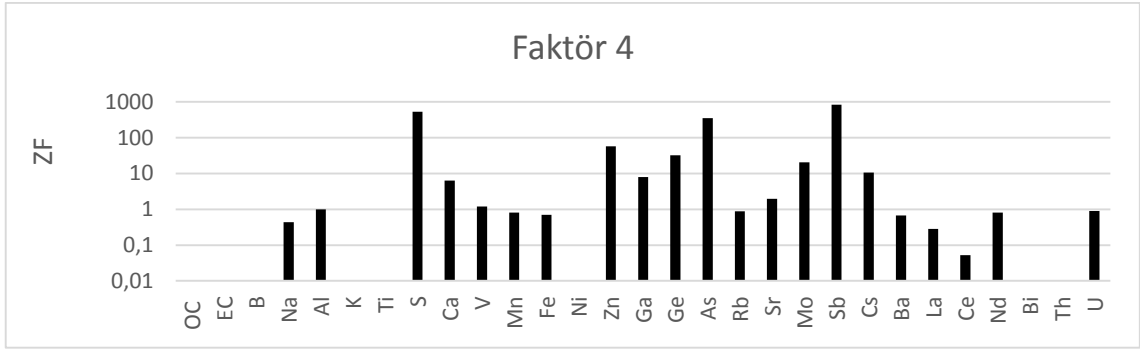
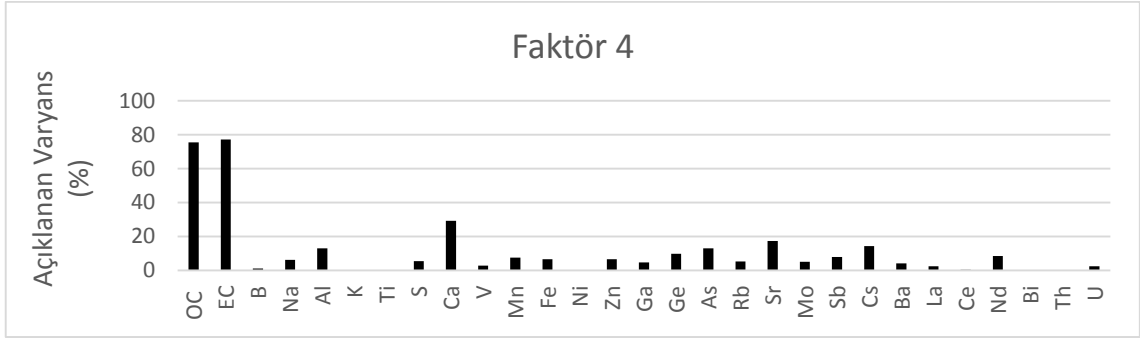
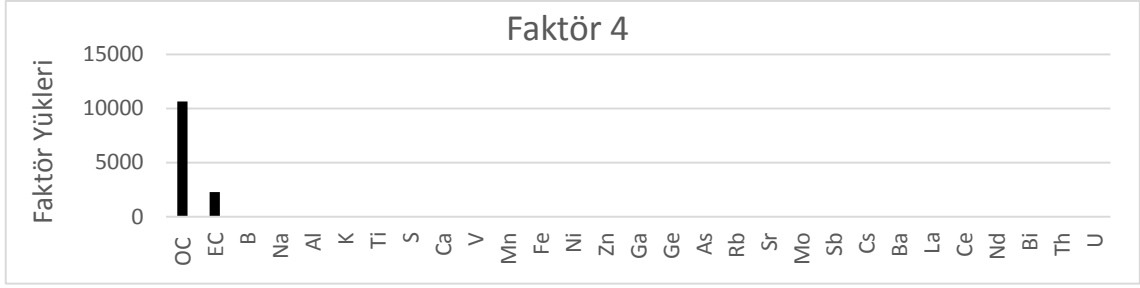
Dördüncü Faktörün sonuçları Şekil 3.59’da gösterilmektedir. Bu faktörde OC ve EC’un %80’i açıklanmaktadır. Kömür yanmasının bu iki bileşenin kaynakları arasında bulunduğu bilinmektedir (Cao vd., 2003, s. 1455; Khan vd., 2016, s. 173; Kosztowniak vd., 2016, s. 41). Kömür yanmasının gösterge elementleri olan S, As, Ge, Zn, Sb da bu faktörde zenginleşmişlerdir. Kış aylarında faktör katkısının yüksek olduğu görülmektedir. Bu faktörün evsel ısınma kaynaklı kirliliği gösterdiğine karar verilmiştir. Organik ve elementel karbonun büyük bir kısmının bu faktörde açıklanması bu düşüncüyü güçlendirmektedir çünkü termik santrallerde yüksek sıcaklıklarda tam yanma gerçekleştiği için OC ve EC konsantrasyonunun bu kadar yüksek olması beklenmez. Kütahya merkez ilçede evsel ısınmada linyit kömürü kullanıldığı (evsel ısınmanın %40 civarı) bilinmektedir (Gaga vd., 2016, s.39).



Şekil 4.57. Kentsel istasyon İkinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.58. Kentsel istasyon Üçüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.59. Kentsel istasyon Dördüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri

Beşinci Faktörün sonuçları Şekil 4.60'da gösterilmiştir. Bu faktör Na'un %80'ini, K, Ti, V, Ce, Th gibi toprak elementlerinin %20 kadarını açıklamaktadır. Antropojenik elementler ile birlikte Na da bu faktörde zenginleşmiştir. Bu faktörün yol tozu (road dust) kaynağını temsil ettiği düşünülmektedir. Antropojenik elementlerin zenginleşmesi yol tozuna karışan trafik emisyonları ile açıklanabilir (Pancras vd., 2013, s. 11; Cesari vd., 2016, s. 113). Sodyum zenginleşmesi de kışın yolların tuzlanması ile alakalı olabilir. Faktör katkısı yaz aylarında artmıştır çünkü yol tozunun atmosfere karışması kurak geçen aylarda daha kolaydır.

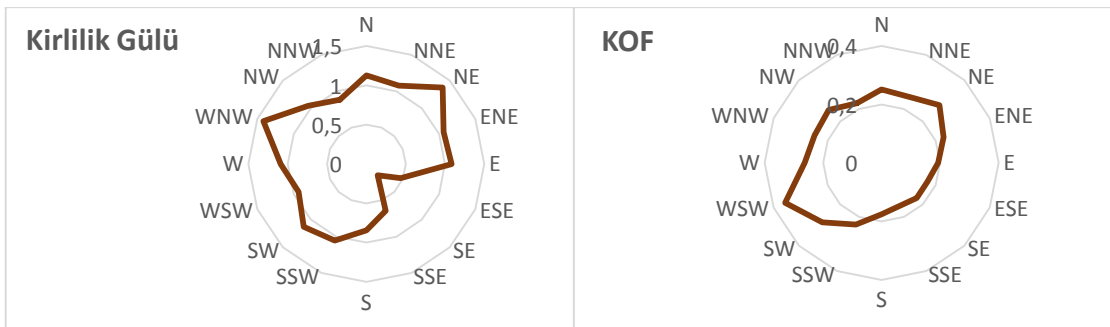
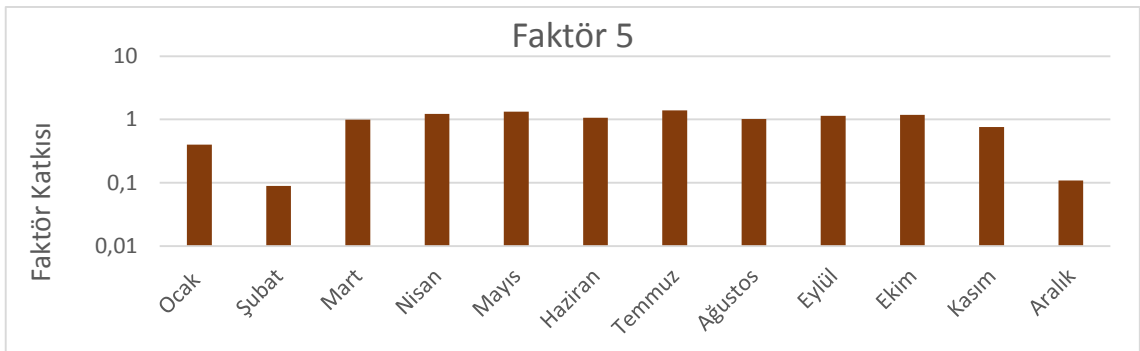
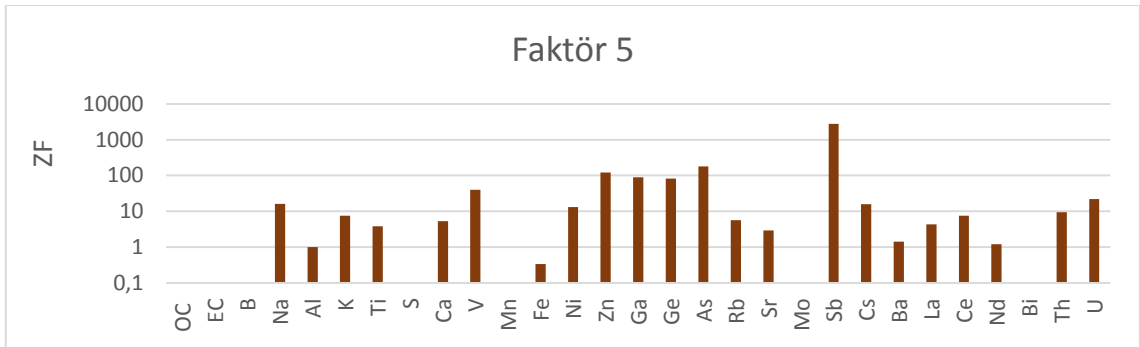
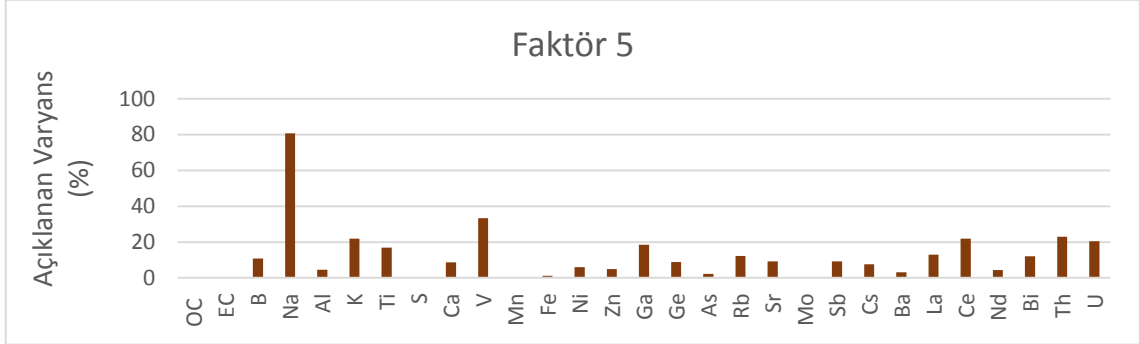
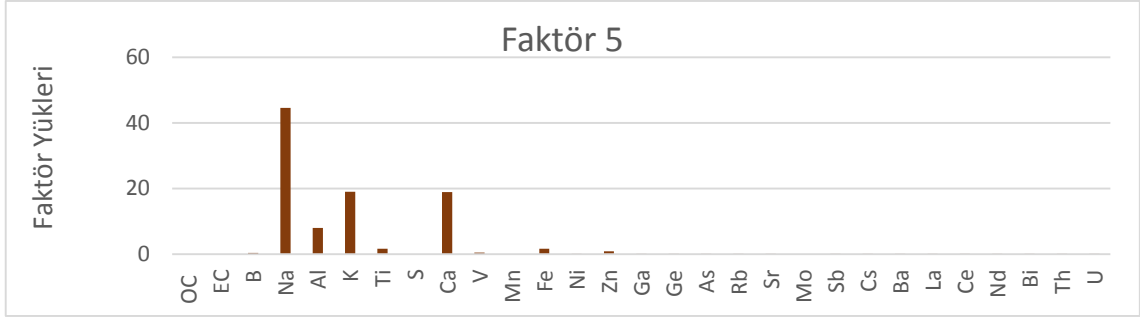
Altıncı Faktör sonuçları Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Alüminyum, Ti, Mn, Sr, La, Ce, Nd, Th gibi toprak elementlerinin %40'ından fazlası Altıncı Faktör tarafından açıklanmaktadır. Arsenik ve Ga dışındaki tüm elementlerin ZF değeri 10'un altındadır. Bu iki elementin ZF değerlerinin 10'a yakın olması referans alınan toprak kompozisyonu ile lokal toprak profilinin farkı ile açıklanabilir. Bu faktör açık bir şekilde toprak kaynağını göstermektedir. Faktör katkılarının yaz aylarında yüksek olması da bu düşünceyi doğrulamaktadır. Literatürdeki birçok PM kaynak belirleme çalışmasında, toprak kaynaklı elementlerin bir arada olduğu bu faktör bulunmuştur (Doğan, Güllü ve Tuncel, 2008, s. 146; Thurtson, Ito ve Lall, 2011, s. 3924; Öztürk vd., 2012, s. 470; Owoade vd., 2016, s. 7).

Yedinci Faktör sonuçları Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Çinkonun %50'si bu faktörde açıklanmaktadır. Antropojenik kaynaklı elementler (S, Zn, Ge, Mo, As) bu faktörde zenginleşmişlerdir. Bu faktörün antropojenik bir kaynağı işaret ettiği düşünülmektedir fakat kaynağın ne olduğu anlaşılamamıştır. Bu yüzden faktör Zn Faktörü olarak isimlendirilmiştir.

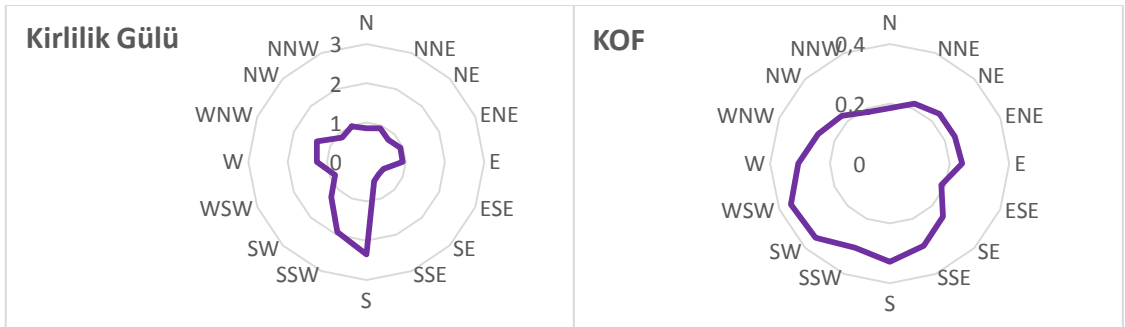
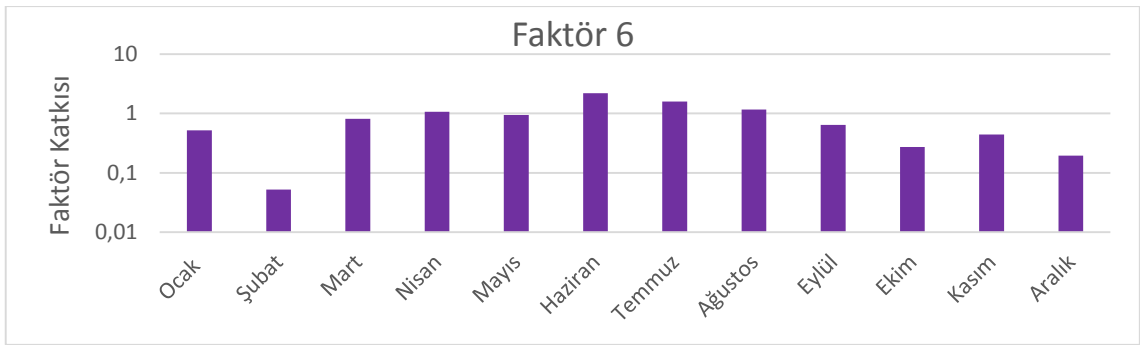
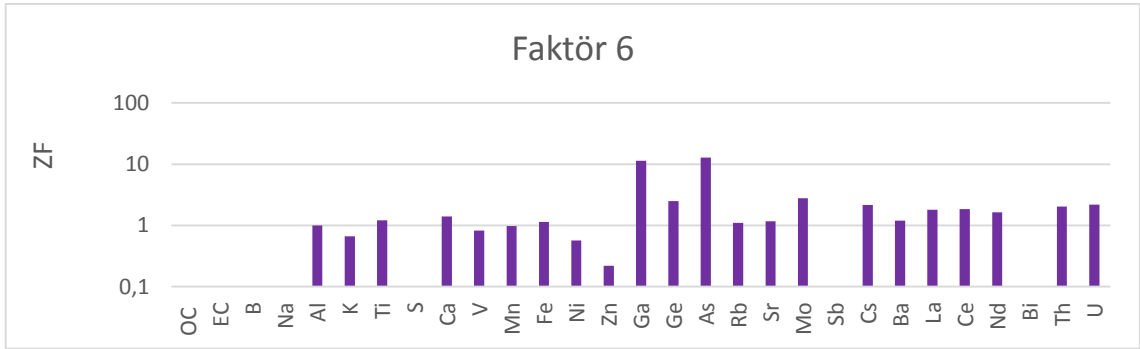
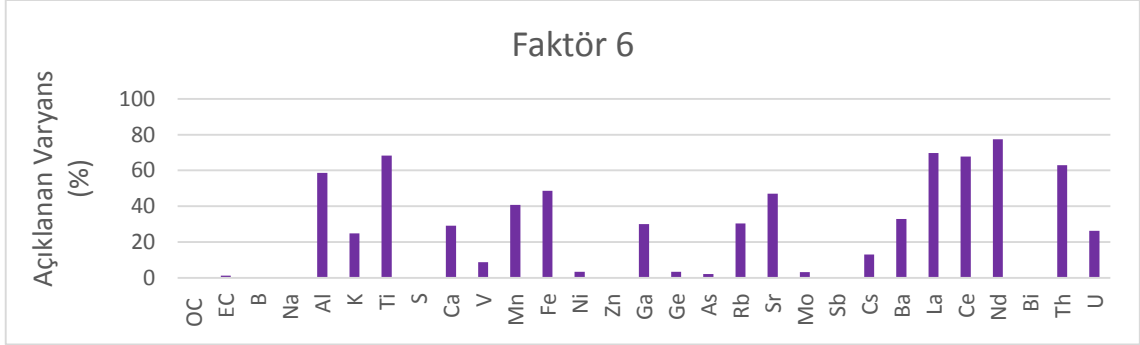
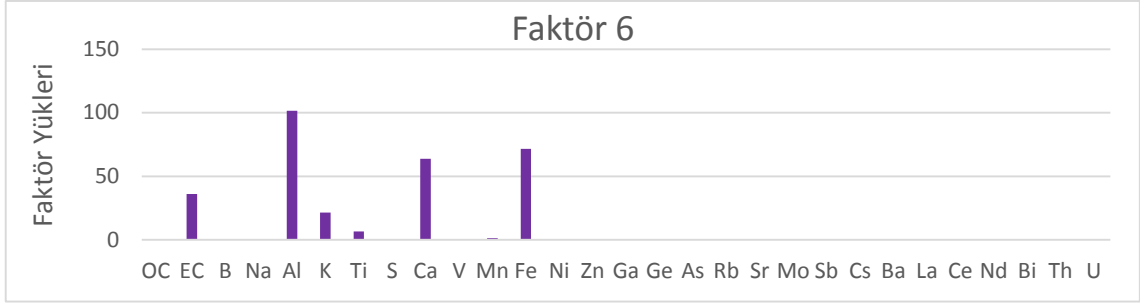
Sekizinci Faktör sonuçları Şekil 4.63'de gösterilmektedir. Germanyum ve As'in %60'ı, Mo ve Sb'un %40'ı, Bi ve U'un %20'si bu faktörde açıklanmaktadır. Bu elementlerin kömür yanması kaynaklı oldukları iyi bilinmektedir (Moreno vd., 2007, s. 122; Vejehati, Xu ve Gupta, 2010, s. 906; Tian vd., 2011, s. 3080; EPA Speciate, 2014). Organik karbon ve elementel karbonun da bir kısmı (%20) bu faktörde açıklanmıştır. Antropojenik elementlerin tümünün zenginleşmiş oldukları görülmektedir. Zenginleşme faktörlerinin çok yüksek olması referans alınan Al'un bu faktörde konsantrasyonun çok düşük olması ile alakalıdır. Kirlilik gülleri ve KOF sonuçlarında, termik santrallerin bulunduğu N ve WNW yönleri için yüksek sonuçlar bulunmuştur. Sonuç olarak bu faktörün termik santral kaynağını gösterdiğine karar verilmiştir. Faktör

katkısının kış aylarında yüksek olması, meteorolojik faktörlerden dolayı kirleticilerin atmosferik dağılımının kış aylarında, yaz aylarına göre daha düşük olması ile alakalı olabilir (Bkz. Bölüm 4.4.5). Çizelge 4.18’de faktörlere özgü elementler ve faktörlerin temsil ettikleri kirletici kaynaklar özetlenmiştir.

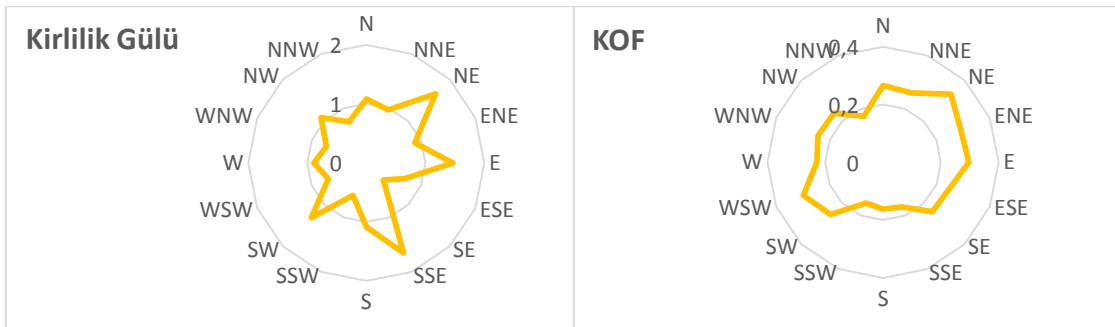
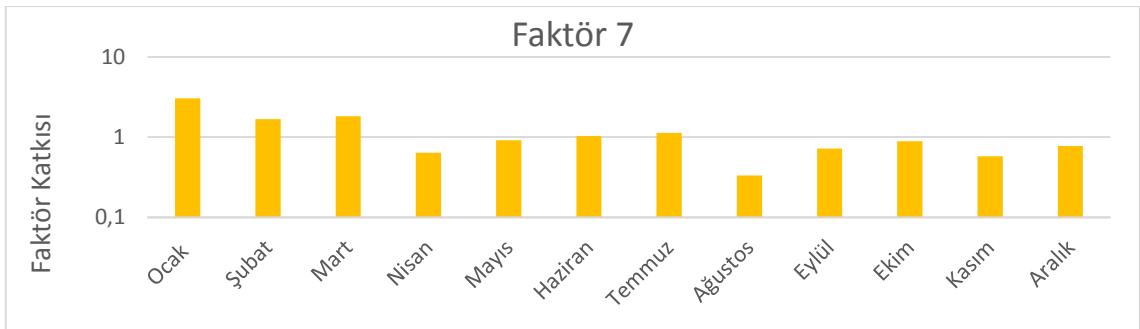
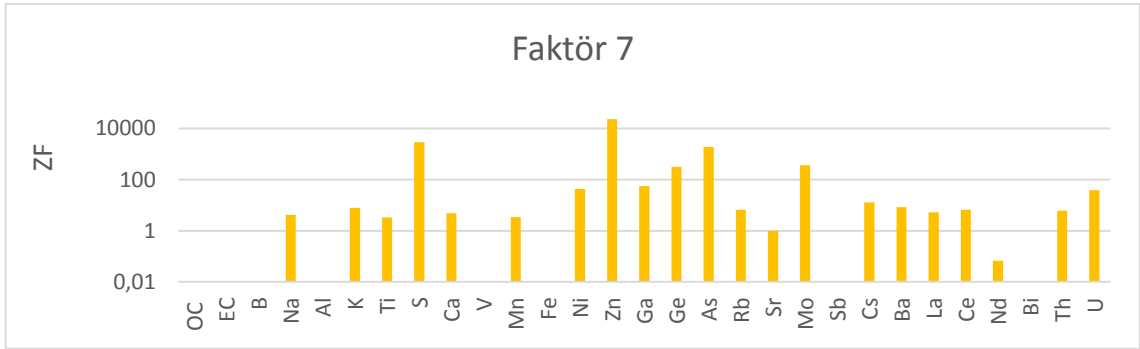
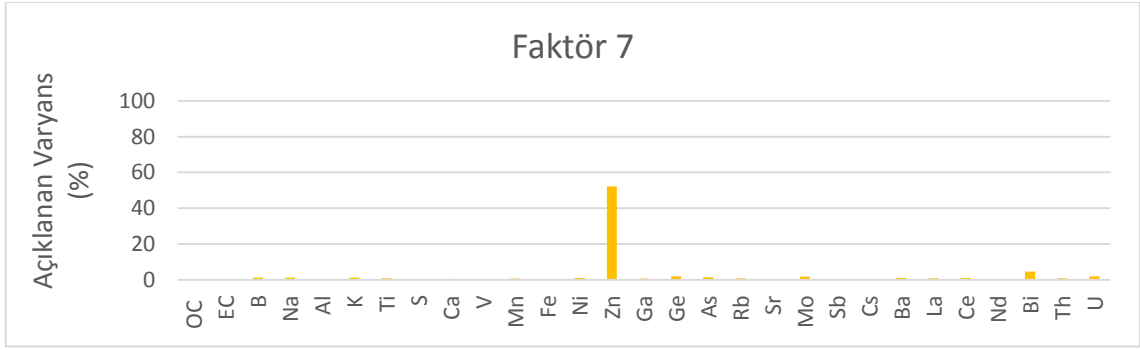
Şekil 4.64’de ise kaynakların PM_{2,5} kütlesine yüzdece katkıları gösterilmiştir. En yüksek katkıyı evsel ısınma kaynağının yaptığı görülmektedir (%70). İkinci büyük katkı termik santral kaynaklı kirlilikten gelmektedir (%19). Endüstri kaynağı %5, toprak ve petrol yanması kaynakları %2 katkıda bulunmaktadırlar. Trafik, yol tozu ve Zn faktörlerinin katkıları ise oldukça düşüktür (%1).



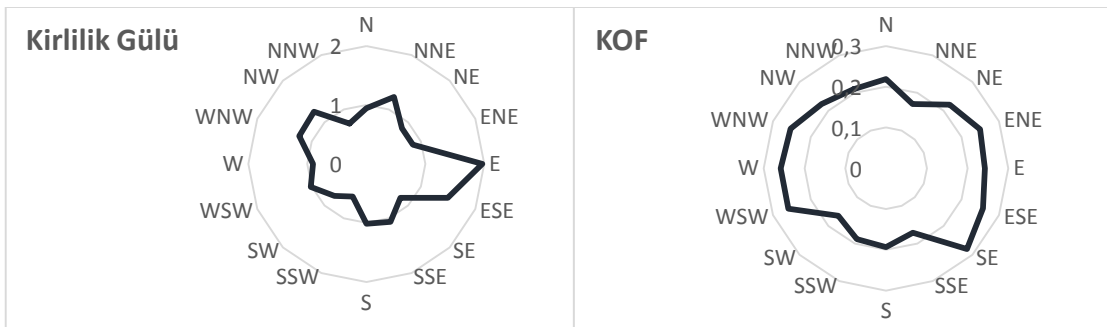
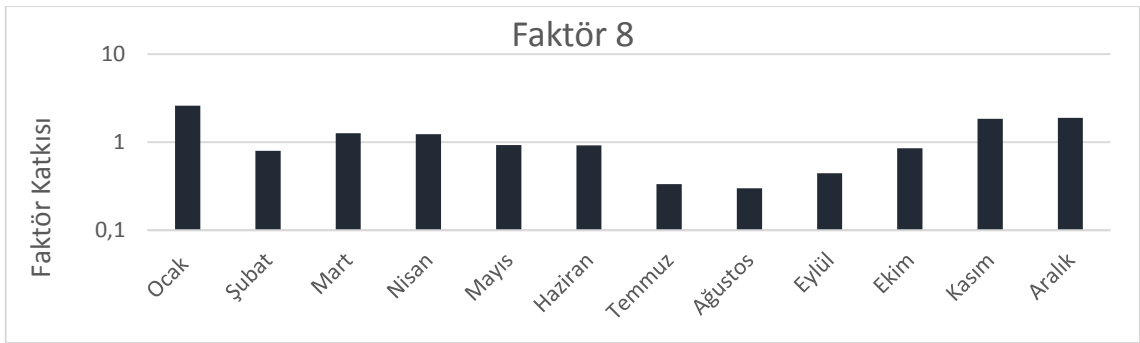
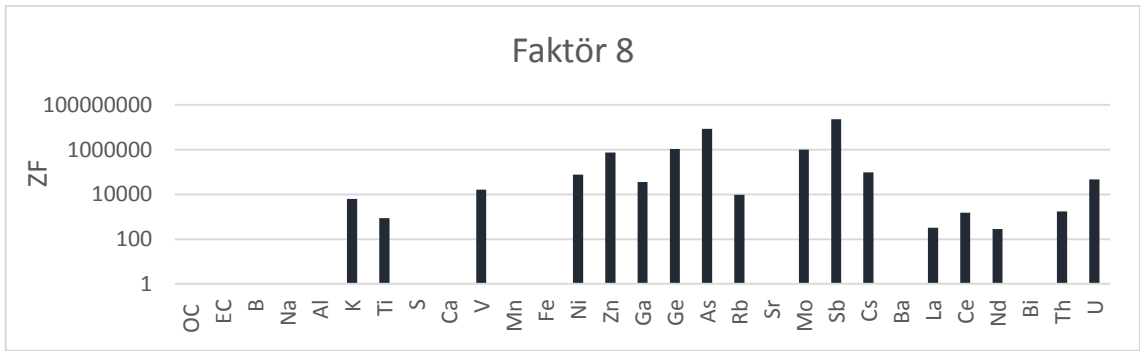
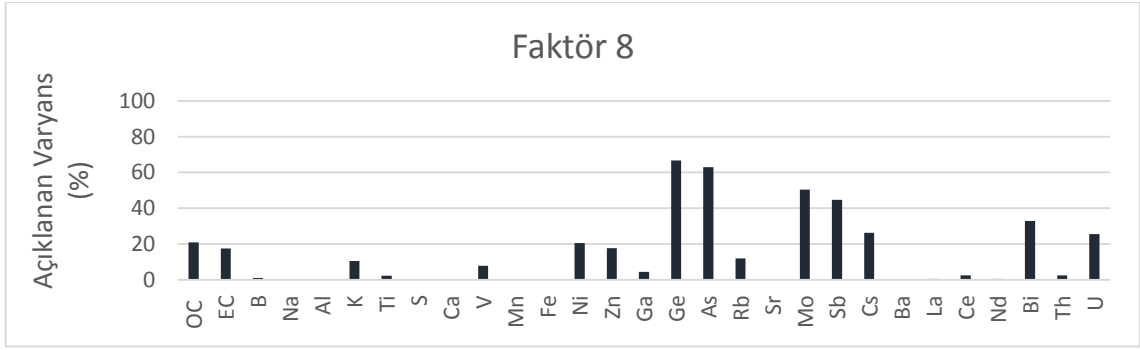
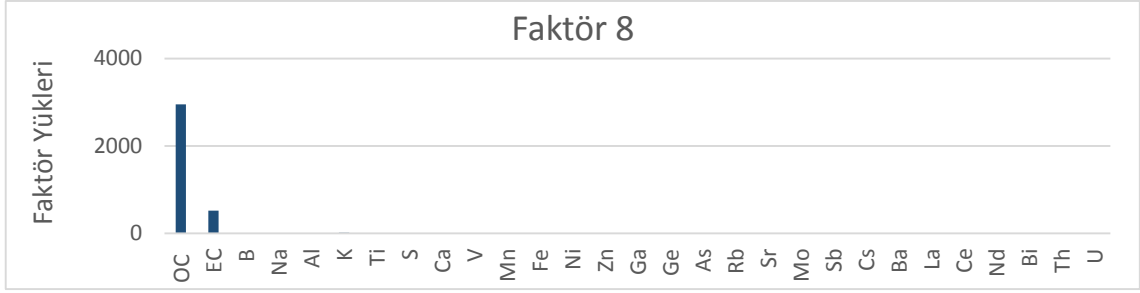
Şekil 4.60. Kentsel istasyon Beşinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.61. Kentsel istasyon Altıncı Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



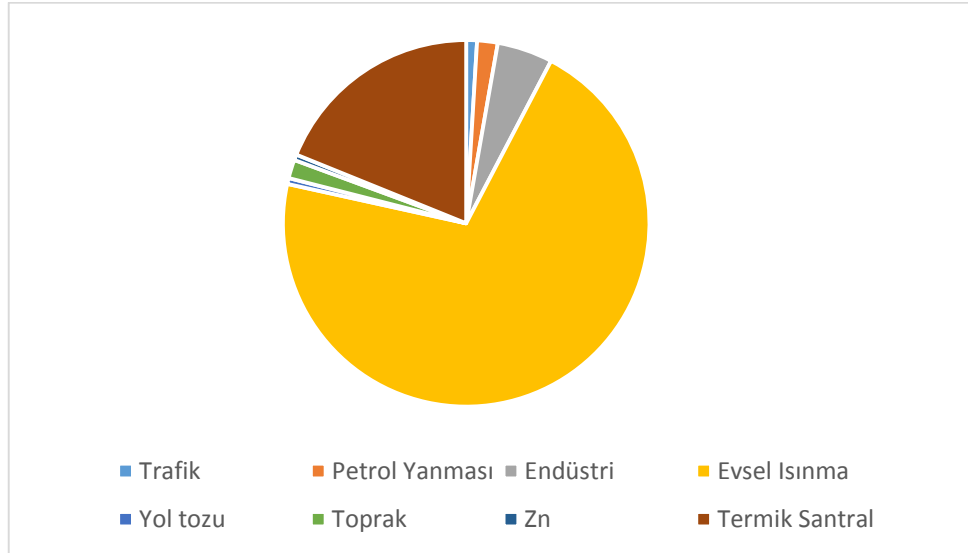
Şekil 4.62. Kentsel istasyon Yedinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.63. Kentsel istasyon Sekizinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri

Çizelge 4.19. *Kentsel istasyonda bulunan faktörler ve özellikleri*

	Karakteristik elementler	Temsil edilen kaynak
Faktör 1	B, Ca, Ga, Ba	Trafik
Faktör 2	S, V, Ni	Petrol yanması
Faktör 3	S, Bi, K, B	Endüstri
Faktör 4	OC, EC	Evsel ısınma
Faktör 5	Na, K, Ti, V, Th, Ce	Yol tozu
Faktör 6	Al, Ti, Fe, Mn, Sr, La, Nd, Th	Toprak
Faktör 7	Zn	Tanımlanamadı
Faktör 8	As, Mo, Sb, Bi, U	Termik santral



Şekil 4.64. *Kentsel istasyon için belirlenen kaynakların PM_{2,5} kütlesine yüzdece katkıları*

4.6.3.2. Kırsal istasyon PMF sonuçları

Kırsal istasyonda, PMF analizine B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, S, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th elementleri dahil edilmiştir. Kentsel istasyonda olduğu gibi OC ve EC da kullanılmıştır. Çizelge 4.20’de analizde kullanılan veri setinin özellikleri verilmiştir.

PMF analizi öncesinde gerçekleştirilen faktör analizinde 7 faktör bulunmuştur. Daha sonra çeşitli faktör sayıları (5 ile 9 arasında) kullanılarak model çalıştırılmış ve optimum faktör sayısının 8 olduğuna karar verilmiştir. 8 faktörlü çözüm sonucunda, Q (true)/Q (robust) oranı 1,2; Q (robust)/Q (teorik) oranı ise 2,8 olarak hesaplanmıştır.

Bootstrap analiz sonuçları Çizelge 4.21'de gösterilmiştir. Analizde minimum korelasyon katsayısı 0,4 olarak alınmıştır. Analiz sonucunda bulunan Q (robust) medyan değeri (25058), temel çözümde hesaplanan Q değerine (26910,7) yakındır. Eşleşmeyen faktör sayıları, 20 değerinden (bootstrap analiz sayısının %20'si) düşüktür.

Çizelge 4.20. Kırsal istasyon PMF analizinde kullanılan veri setinin özellikleri

Element	Kategori	Sinyal /Gürültü	Min. (ng m ⁻³)	Medyan	Maks. (ng m ⁻³)	Dedeksiyon Limitinin Altında Kalan Örnek (%)
OC	Strong	1,2	590	3036	41921	0
EC	Strong	4,0	30	305	37369	0
B	Strong	15,8	0,2	2,9	91	5,3
Na	Strong	17,3	0,9	32	598	11,7
Mg	Weak	19,0	0,1	48	974	6,3
Al	Strong	33,5	0,1	97	2082	0,7
K	Weak	16,4	1,3	30	516	21,7
Ca	Weak	25,0	0,6	69	1478	2
Ti	Weak	19,8	0,03	5,3	110	11,7
S	Strong	27,5	1,1	558	4927	1
V	Weak	27,4	0,002	0,6	5	13,7
Mn	Strong	15,4	0,003	1,9	45	2
Fe	Strong	19,0	0,04	90	1078	1,3
Ni	Weak	13,7	0,00	1,4	18	16
Zn	Weak	28,4	0,04	4,0	540	31,3
Ga	Weak	18,8	0,006	0,4	11	6,7
Ge	Weak	4,1	0,008	0,008	1	40,3
As	Strong	13,0	0,008	0,6	4	2,3
Rb	Strong	18,2	0,002	0,2	2	3,7
Sr	Strong	18,5	0,004	0,6	14	1
Mo	Weak	13,4	0,005	0,04	1	35,3
Cd	Strong	21,2	0,0009	0,07	19	6,3
Sb	Weak	13,0	0,0010	0,1	1	24,3
Cs	Weak	15,1	0,0009	0,03	0,2	4,3
Ba	Strong	12,8	0,02	1,1	34	6,3
La	Weak	17,6	0,001	0,03	1,0	35
Ce	Weak	13,6	0,001	0,05	2	32
Nd	Weak	19,9	0,002	0,03	0,9	30
Pb	Weak	15,7	0,005	0,9	53	22,7
Th	Weak	11,1	0,002	0,02	0,3	20,7

Çizelge 4.21. Kırsal istasyon bootstrap analiz sonuçları

Bootstrap Analiz Faktörleri	Temel Çözümünden Bulunan Faktörler								Eşleşmeyen Faktör Sayısı
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5	Faktör 6	Faktör 7	Faktör 8	
Faktör 1	90	0	0	1	0	1	1	7	0
Faktör 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Faktör 3	0	0	80	1	0	3	1	2	13
Faktör 4	0	0	0	99	0	0	0	1	0
Faktör 5	0	25	0	11	36	4	15	8	1
Faktör 6	0	2	0	1	0	95	2	0	0
Faktör 7	0	7	0	20	3	4	58	7	1
Faktör 8	0	16	0	3	0	3	4	72	2

Şekil 4.65’de Birinci Faktör için hazırlanan sonuç grafikleri gösterilmektedir. Bu faktörde Cd’un %80’den fazlası açıklanmıştır. Kadmiyum, Ge, S, As, Mo, Sb gibi kömür yanması kaynaklı elementler bu faktörde zenginleşmişlerdir. Faktör katkısında belirgin bir mevsimsel değişim görülmemektedir. Kirlilik gülü ve KOF grafikleri Seyitömer ve Tunçbilek Termik santrallerinin yer aldığı ENE ve N yönlerini işaret etmektedir. Bütün bunlar dikkate alındığında Birinci Faktörün termik santral kaynağı olduğu düşünülmektedir.

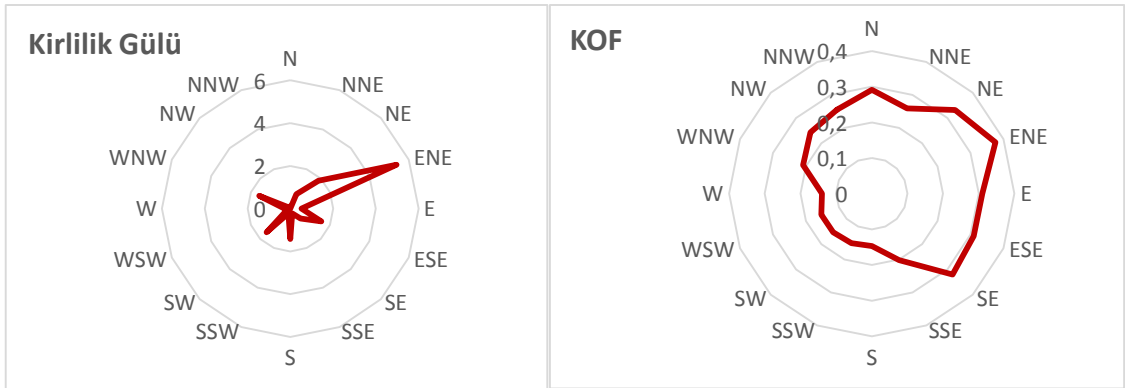
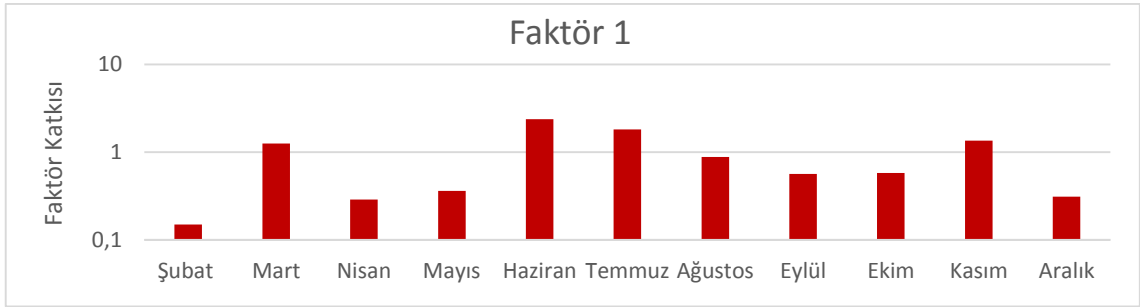
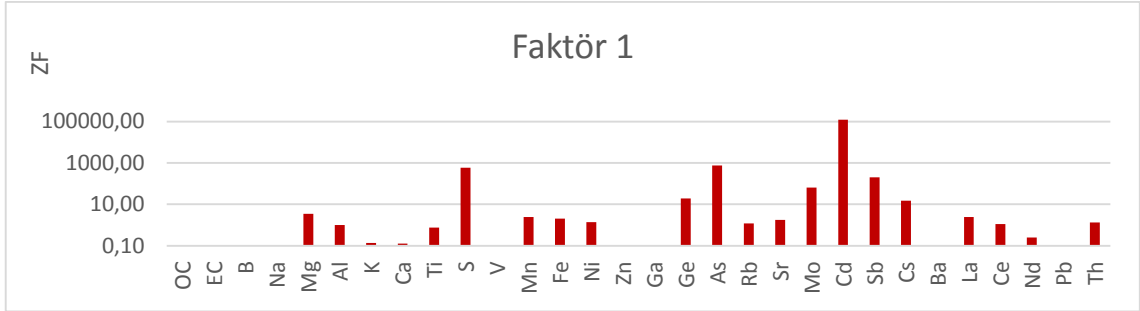
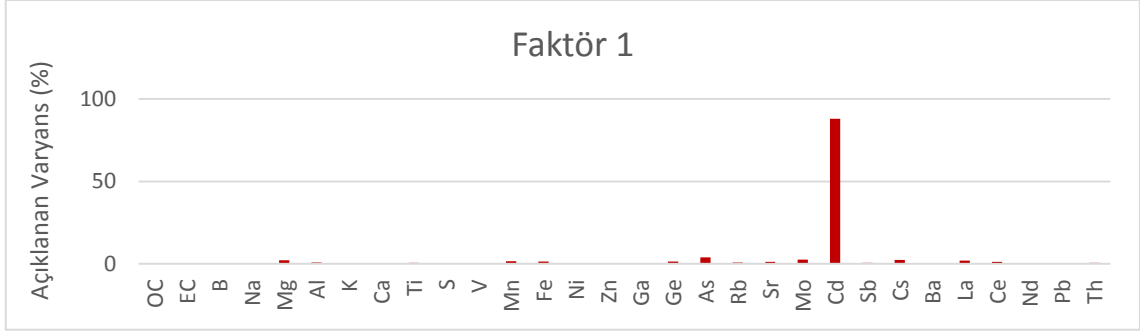
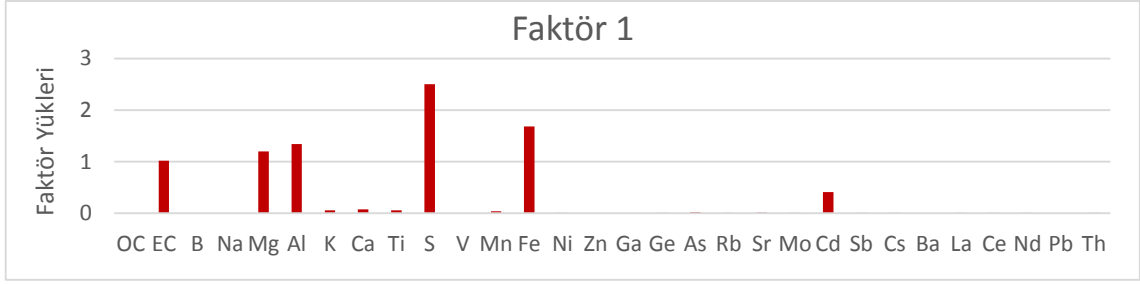
İkinci Faktör sonuçları Şekil 4.66’da gösterilmiştir. Bu faktör kentsel istasyondaki Altıncı Faktöre karşılık gelmektedir ve tipik bir toprak faktörüdür. Alüminyum ve Fe’in faktör yükleri yüksektir. Lantan, Ce, Nd’in %80’den fazlası; Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Th’un ise %40’dan fazlası bu faktörde açıklanmıştır. Kükürt ve Sb dışındaki tüm elementlerin zenginleşme faktörleri 10 değerinin altındadır. Faktör katkısının yaz aylarında yükseldiği görülmektedir. Toprak kaynaklı elementlerinin yaz ayları kurak geçtiği için atmosfere karışmaları daha kolaydır.

Üçüncü Faktör OC ve EC’un %70’ini açıklamaktadır (Şekil 4.67). Kış aylarında faktör katkısı daha yüksektir. Kükürt, Zn, Ge, As, Mo, Cd, Sb bu faktörde zenginleşen elementlerdir. Bu faktör kentsel istasyondaki Dördüncü Faktör ile benzerdir ve evsel ısınma kaynağını temsil etmektedir. Hem kirlilik gülü hem KOF sonuçlarında, kuzeydoğu yönü için yüksek değerlerin çıktığı görülmektedir. Örnekleme noktasının yaklaşık olarak 10 km kuzeydoğusunda Tavşanlı ilçesi yer almaktadır. Tavşanlı, nüfus bakımından Kütahya merkez ilçeden sonraki en büyük ilçedir ve evsel ısınma amaçlı linyit kömürü yakıldığı emisyon envanteri çalışmaları sonucunda öğrenilmiştir.

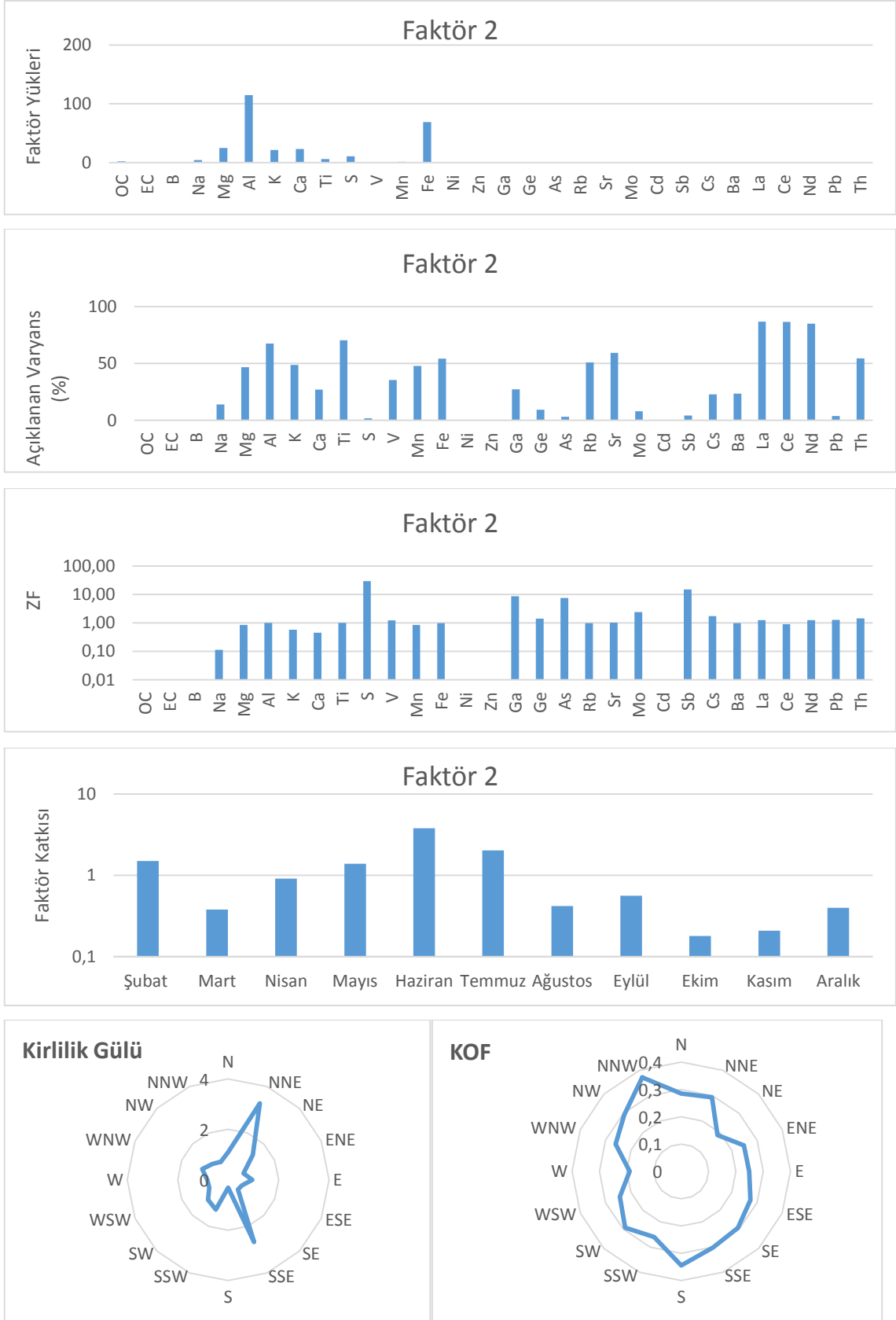
Şekil 4.68’de Dördüncü Faktör sonuçları gösterilmektedir. Bu faktör B, S, As, Cs, K, Pb konsantrasyonlarının önemli bir bölümünü açıklamaktadır. Kükürt, As, Mo, Cd,

Sb, Pb ve Cs'un zenginleşme faktörleri 10'un üzerindedir. Faktör katkısı yaz aylarında daha yüksek olmakla birlikte belirgin bir mevsimsel değişim yoktur. Bu sebeplerden dolayı Dördüncü Faktörün endüstri kaynaklı bir kirliliği işaret ettiğine karar verilmiştir.

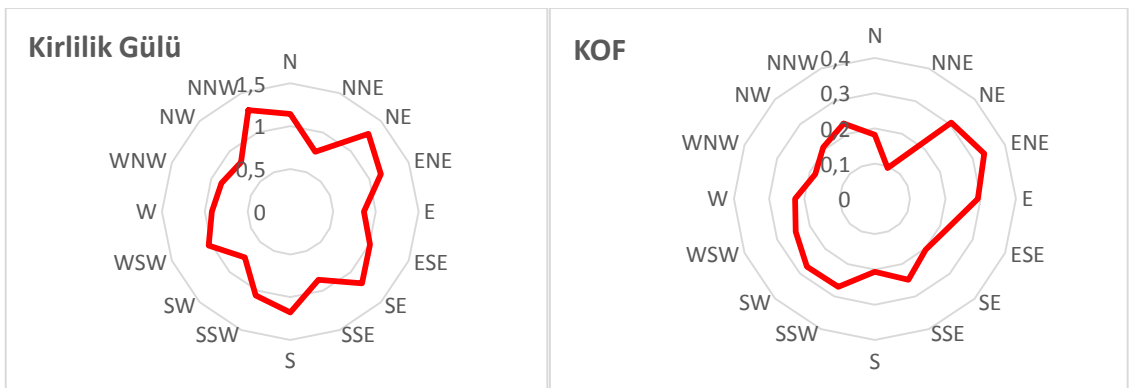
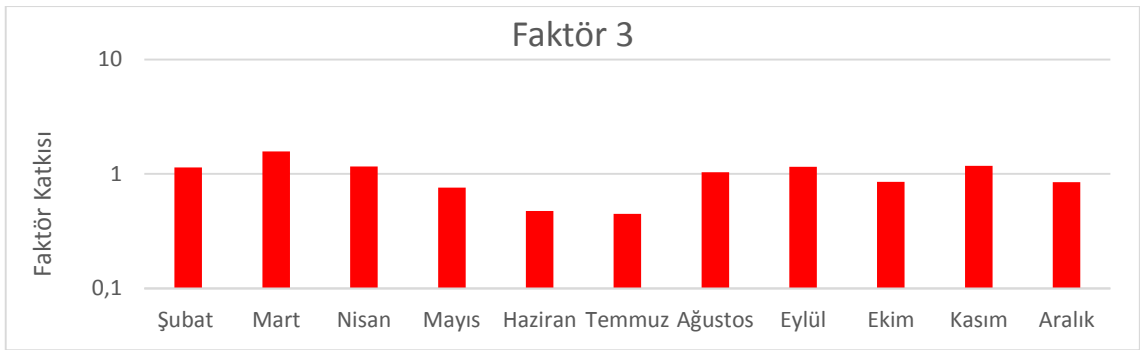
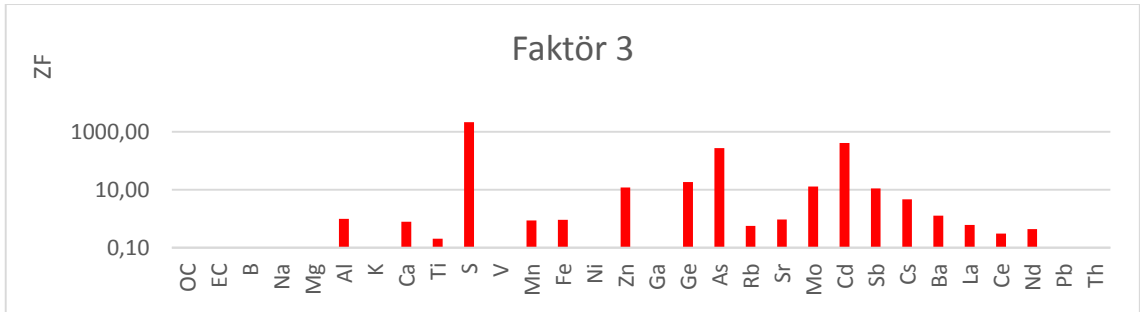
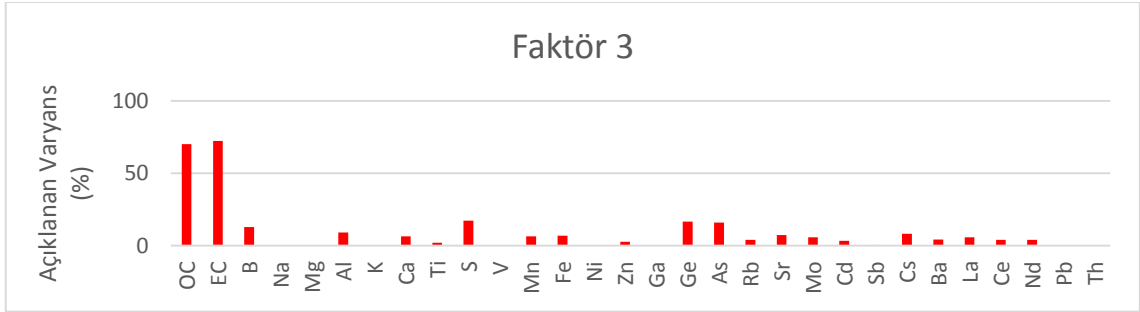
Beşinci Faktör sonuç grafikleri Şekil 4.69'da gösterilmiştir. Bor, Ga, Ba'un %30'dan fazlası bu faktörde açıklanmaktadır. Kükürt, Pb, Zn, Ga, Ba bu faktörde zenginleşmişlerdir. Kirlilik gücü NNW ve WNW yönlerini göstermektedir. Bu yönde Tavşanlı-Simav anayolu bulunmaktadır. KOF hesaplamalarında ise en yüksek iki değer sırasıyla NNW ve NNE yönlerinde çıkmıştır. Örnekleme noktasının NNE yönünde, bölgenin trafik yükünü taşıyan Kütahya-Tavşanlı anayolu bulunmaktadıdır. Dolayısıyla bu faktör trafik kaynağı olarak kabul edilmiştir. Faktör profili kentsel istasyondaki Birinci Faktöre benzemektedir. Faktör katkısının yaz aylarında yüksek olması bu aylarda trafik yoğunluğunun artmış olması ile alakalı olabilir.



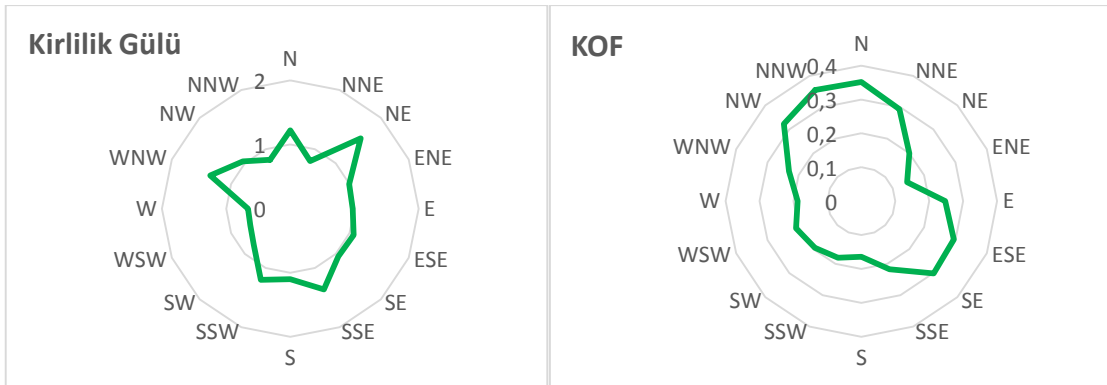
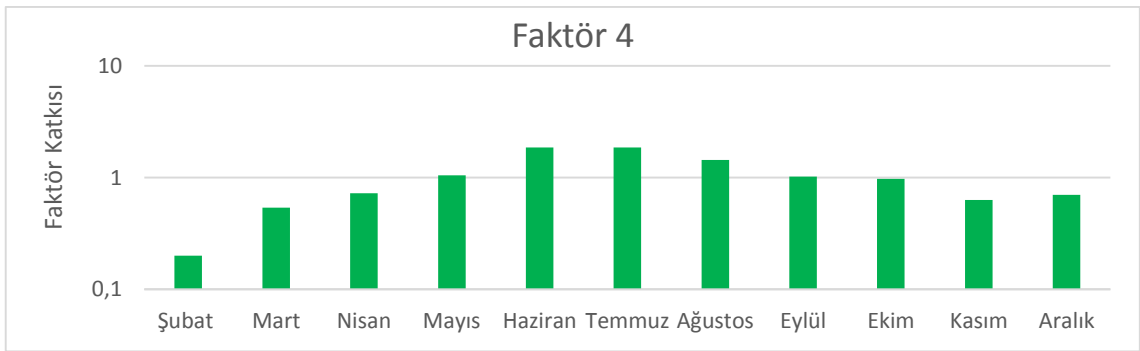
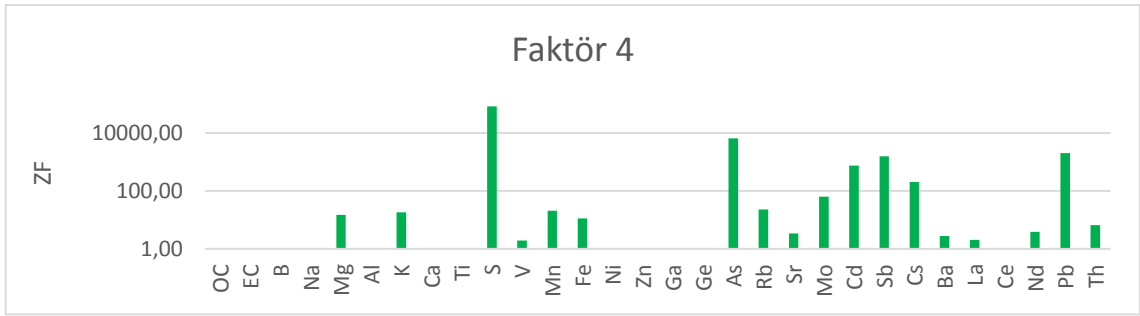
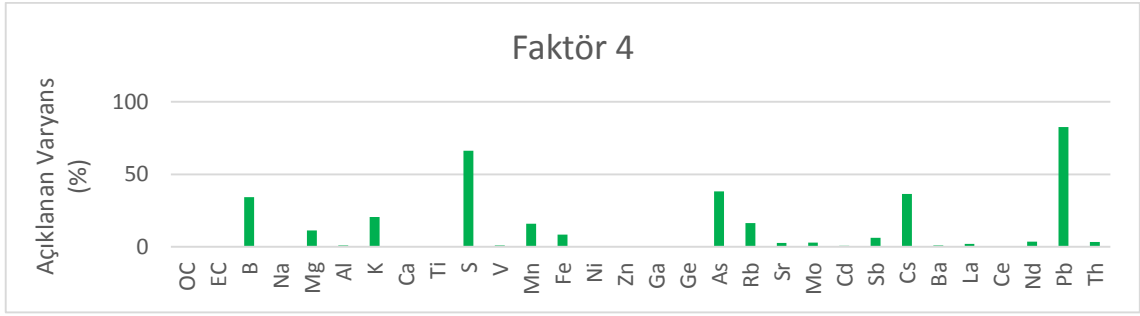
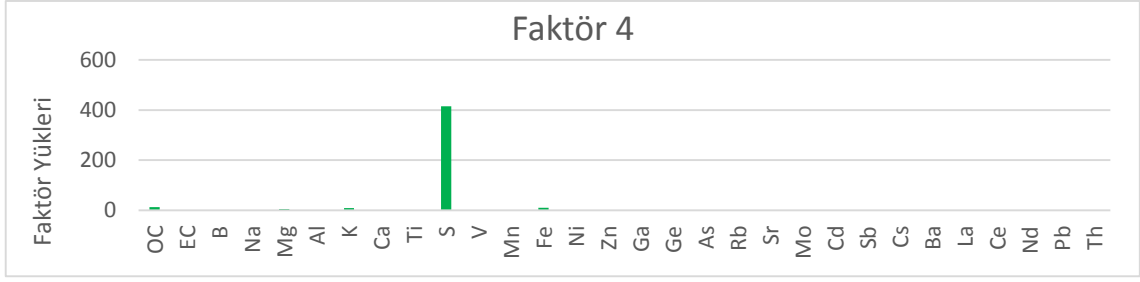
Şekil 4.65. Kırsal istasyon Birinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



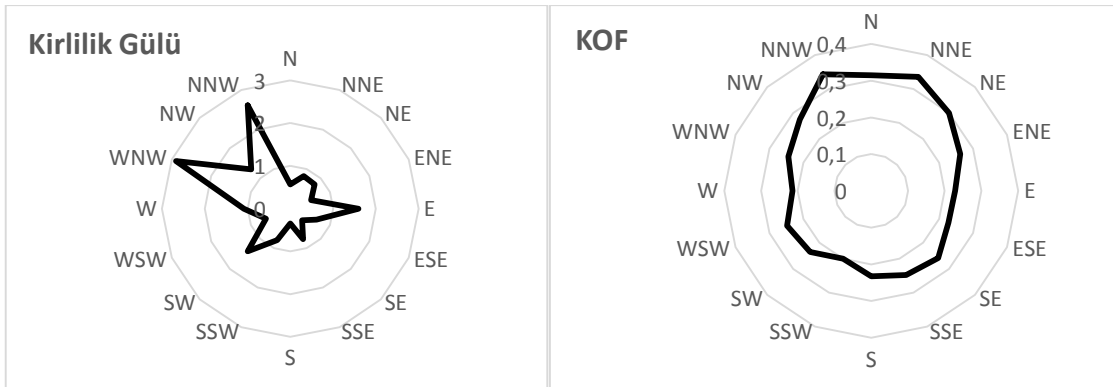
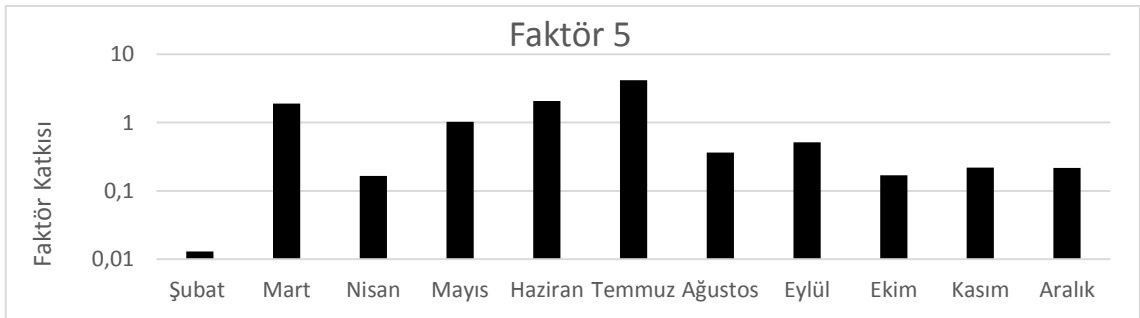
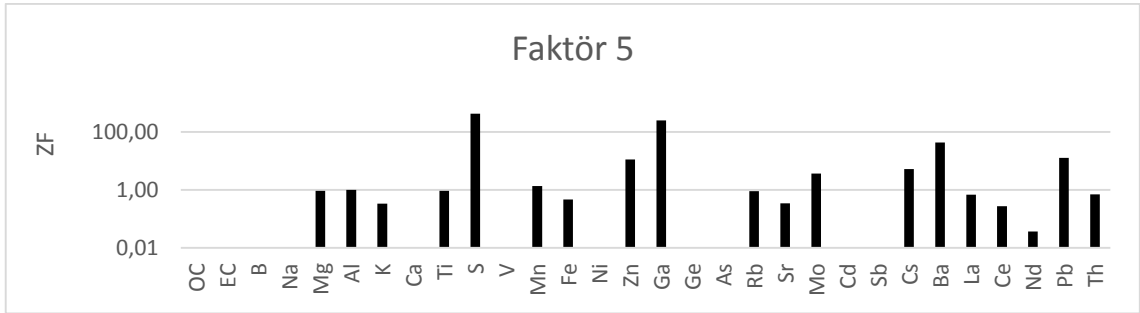
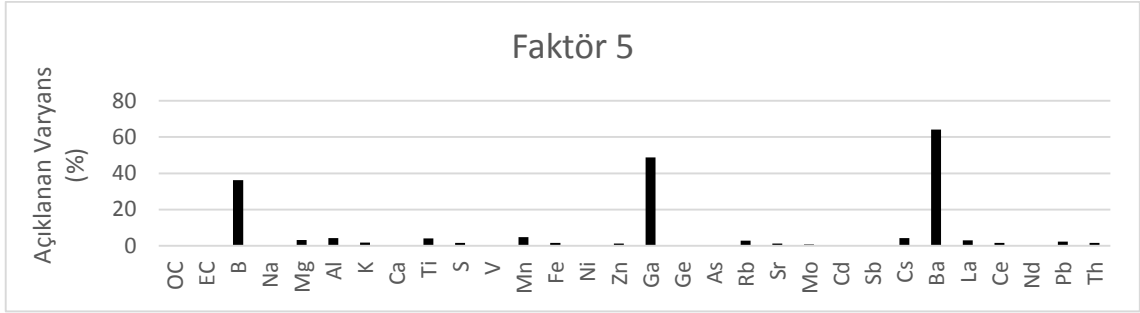
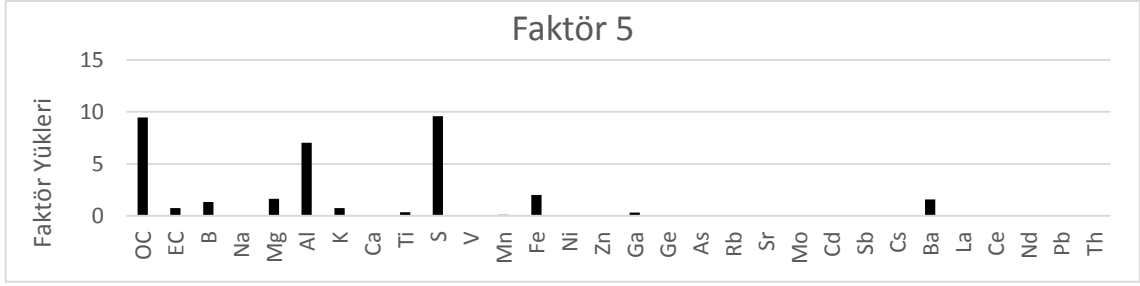
Şekil 4.66. Kırsal istasyon İkinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.67. Kırsal istasyon Üçüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.68. Kırsal istasyon Dördüncü Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



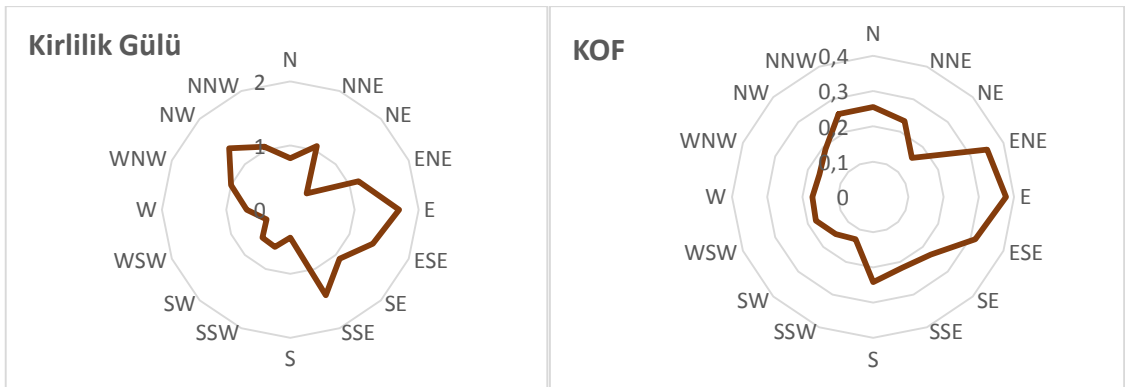
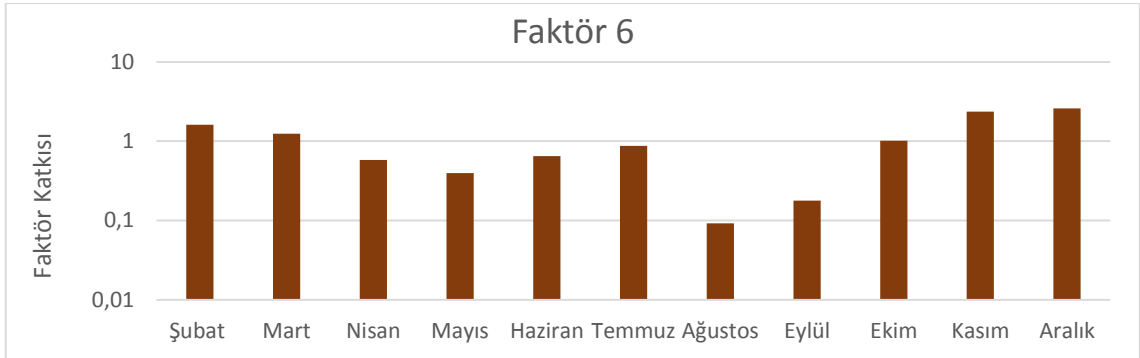
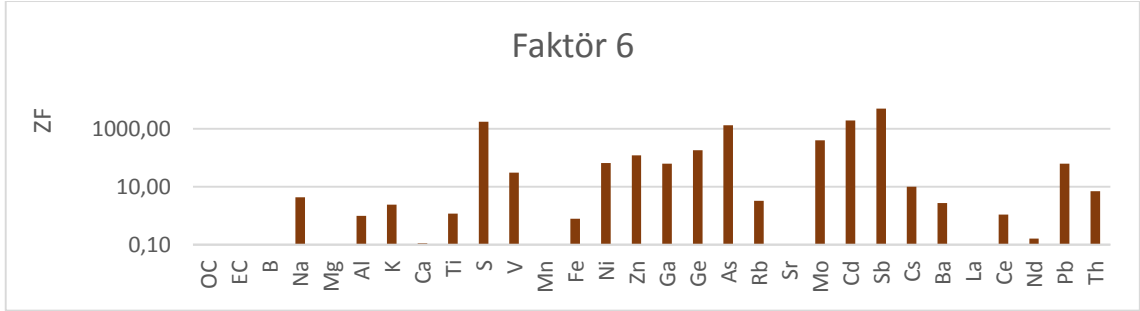
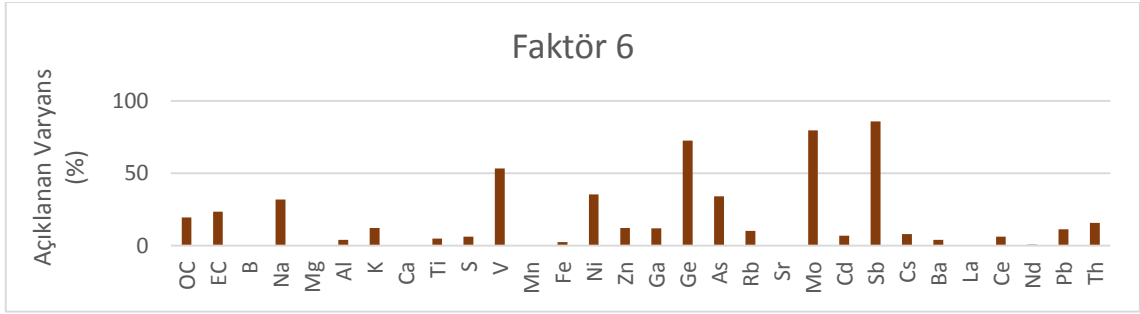
Şekil 4.69. Kırsal istasyon Beşinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri

Altıncı Faktör sonuçları Şekil 4.70'de gösterilmiştir. Vanadyum, Ni, Ge, As, Mo, Sb'un %30'dan fazlası bu faktörde açıklanmıştır. Tüm antropojenik elementlerin zenginleştiği görülmektedir. KOF hesaplamalarında, termik santrallerin bulunduğu N ve ENE yönlerinde yüksek sonuçlar bulunmuştur. Kömür yanması göstergesi olan elementler (As, Sb, Mo, Ge) bu faktörde toplandığı ve KOF grafikleri santrallerin bulunduğu bölgeyi işaret ettiği için, bu faktörün de Birinci Faktör gibi termik santral kaynağı olduğuna karar verilmiştir. Faktör katkısında açık bir mevsimsel değişim görülmemekle birlikte kış aylarında katkı daha yüksektir.

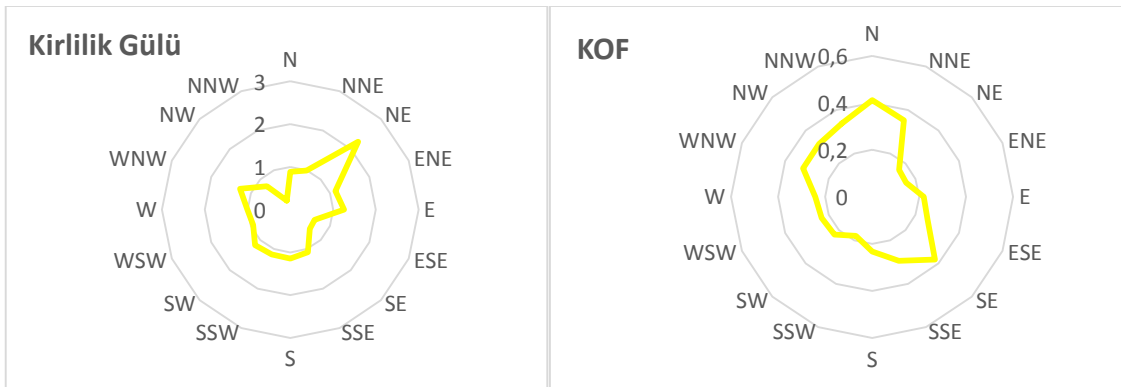
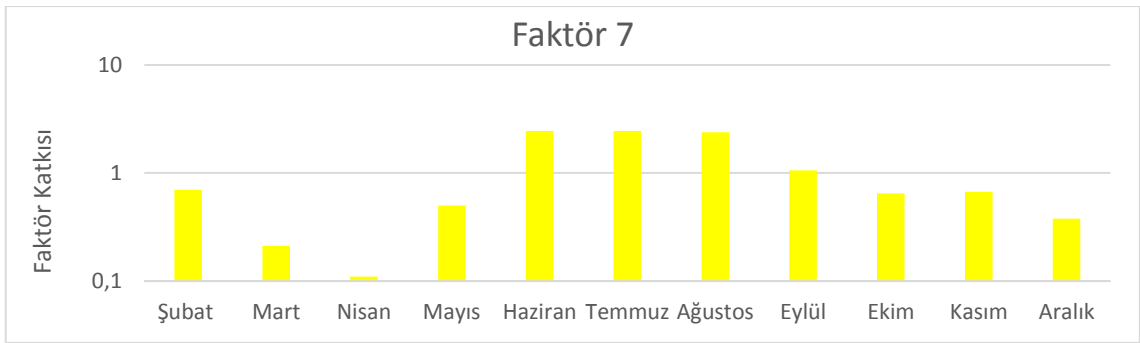
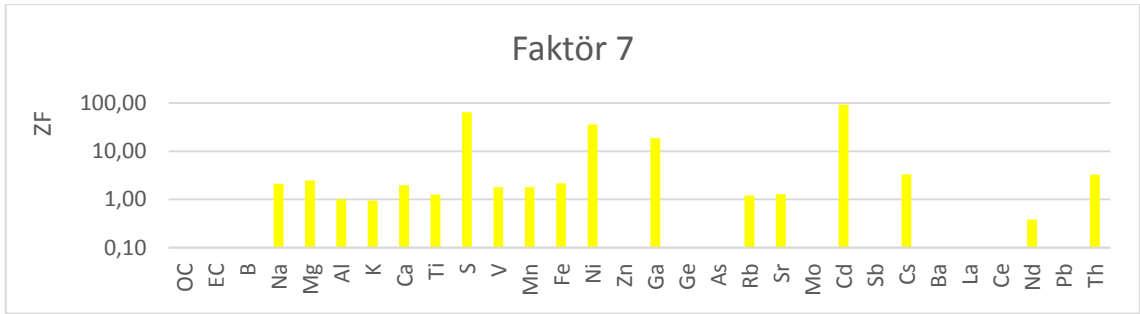
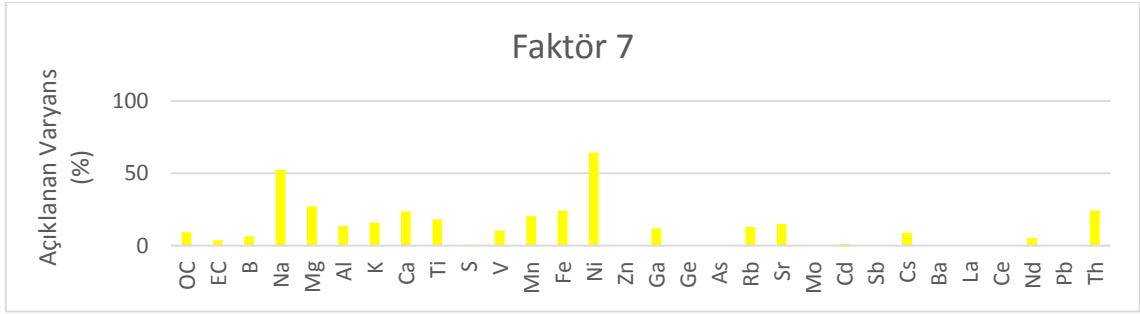
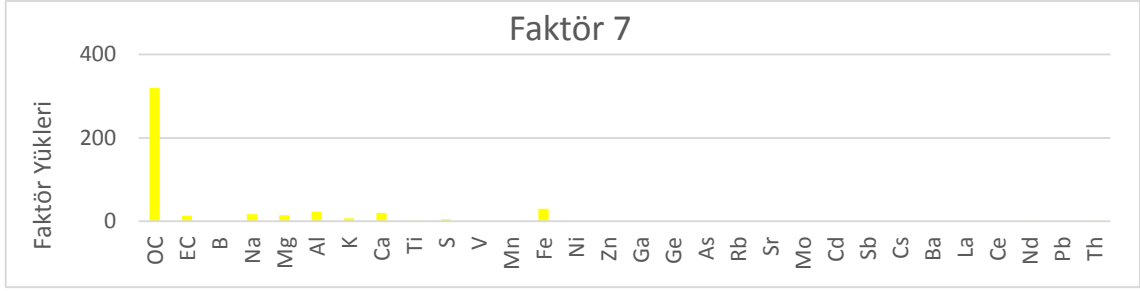
Yedinci Faktör grafikleri Şekil 4.71'de gösterilmiştir. Sodyum ve Ni'in %50'den fazlası, Mg, Ca, Mn, Fe, Th'un %20'si bu faktör tarafından açıklanmaktadır. Hiçbir element fazla zenginleşmemiştir. Sadece S, Ni, Cd ve Ga'un zenginleşme faktörleri 10 ile 100 arasındadır. Faktör katkısı yaz aylarında yüksektir. Bu faktörün de İkinci Faktör kadar açık olmasa da bir toprak faktörü olduğu düşünülmüştür.

Sekizinci Faktör sonuçları Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Bu faktör kentsel istasyondaki Yedinci Faktöre karşılık gelmektedir. Çinkonun %80'i, Ca'un ise %40'ı bu faktör tarafından açıklanmaktadır. Bunların dışındaki elementlere önemli bir katkısı görülmemektedir. Çinko, S, As, Sb bu faktörde zenginleşen elementler. Bu faktörün antropojenik bir kaynağı temsil ettiği düşünülebilir fakat tam olarak hangi kaynak olduğu anlaşılamamıştır. Kentsel istasyonda olduğu gibi, çinko faktörü olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 4.22'de kırsal istasyon için çözümlenen faktörler özetlenmiştir.

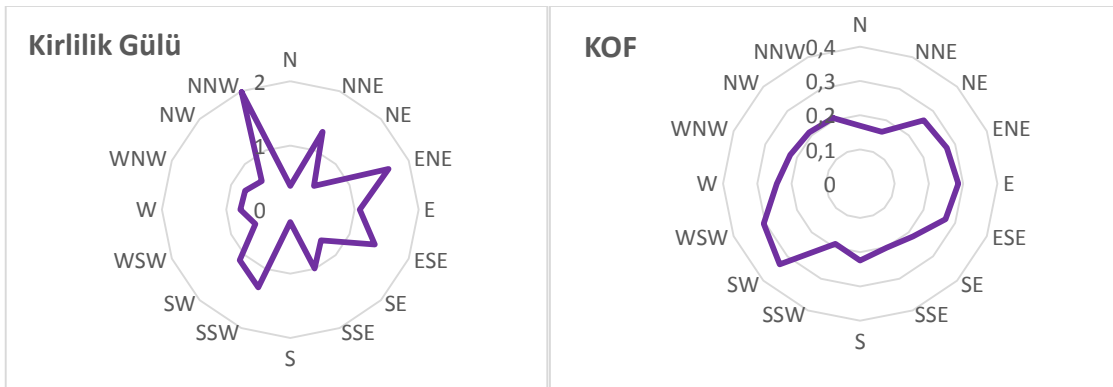
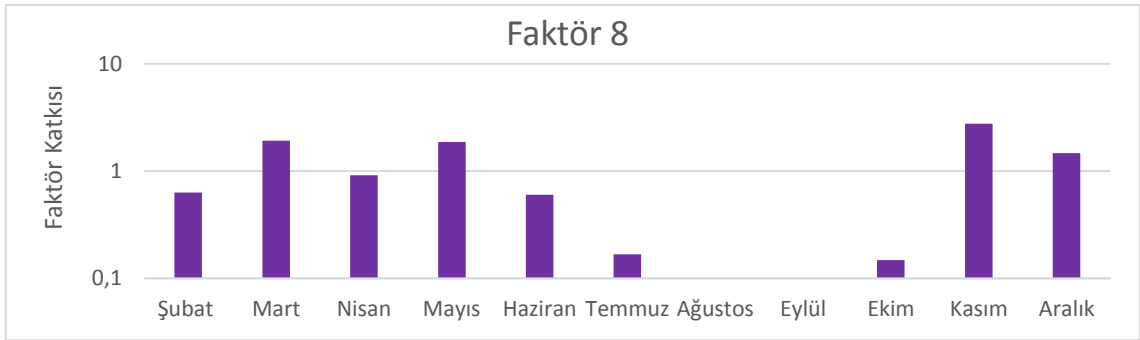
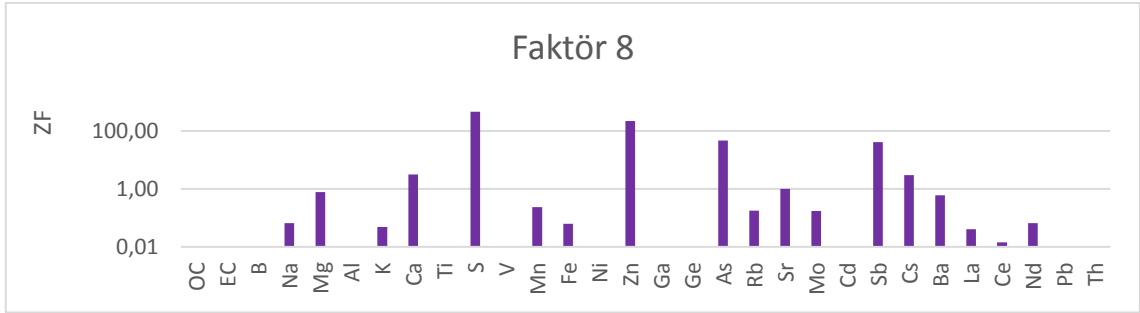
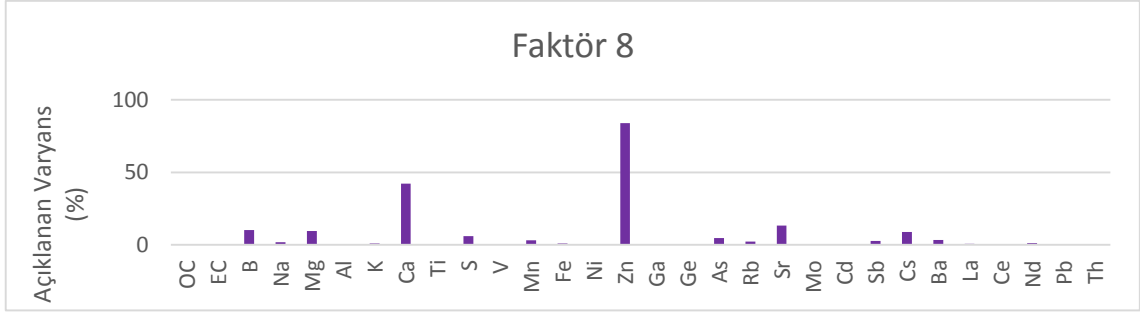
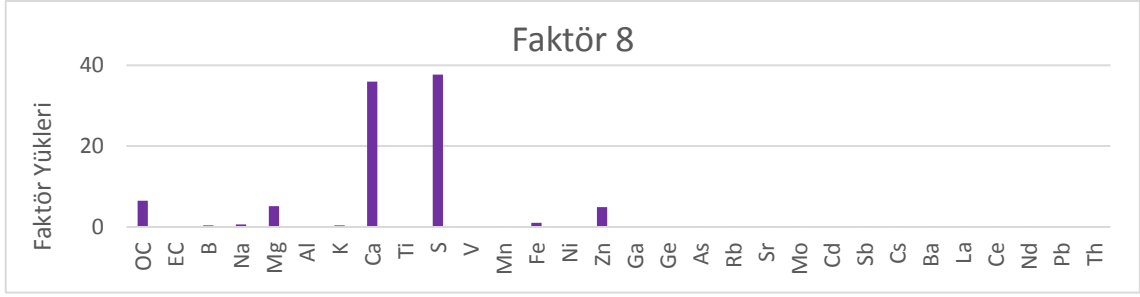
Şekil 4.73'de ise PMF modeli ile belirlenen faktörlerin PM_{2,5} kütlesine katkıları gösterilmiştir. En büyük katkıyı, kentsel istasyondaki gibi, %57 ile evsel ısınma kaynaklı kirliliğin yaptığı görülmektedir. İkinci en büyük katkıyı, yine kentsel istasyonda olduğu gibi, %17 ile termik santral kaynaklı kirleticilerin (Faktör 1 ve Faktör 6) yaptığı görülmektedir. Toprak faktörleri toplamda %16, endüstri kaynağı %9, Zn faktörü ise %2'lik katkıda bulunmuştur. Trafik emisyonlarının katkısının ise oldukça düşük olduğu (%1'in altında) bulunmuştur.



Şekil 4.70. Kırsal istasyon Altıncı Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



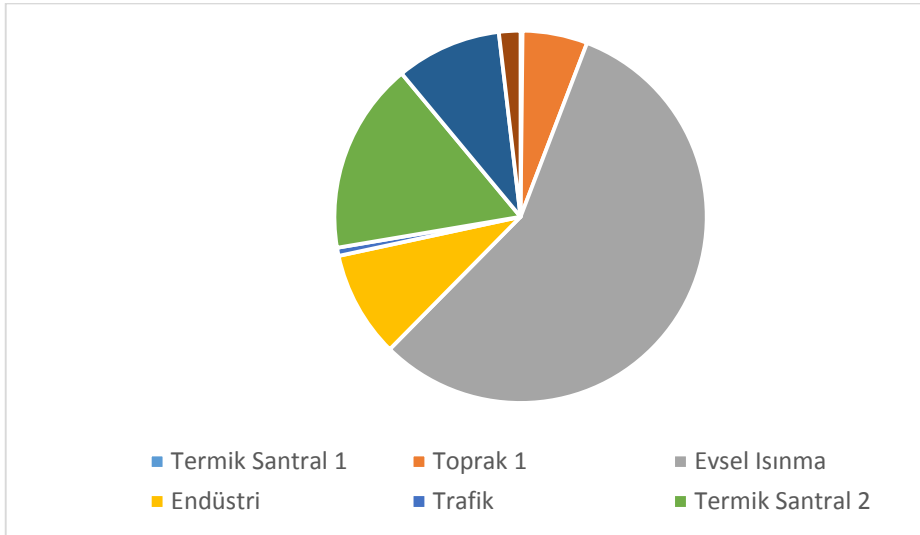
Şekil 4.71. Kırsal istasyon Yedinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri



Şekil 4.72. Kırsal istasyon Sekizinci Faktör için hazırlanan PMF sonuç grafikleri

Çizelge 4.22. Kırsal istasyonda bulunan faktörler

	Karakteristik elementler	Temsil edilen kaynak
Faktör 1	Cd, S, Ge, As, Mo, Sb	Termik santral
Faktör 2	Al, Fe, Mg, Ti, Mn, K, Rb, Sr La, Ce, Nd	Toprak
Faktör 3	OC, EC	Evsel ısınma
Faktör 4	B, S, As, Cs, K, Pb	Endüstri
Faktör 5	B, Ga, Ba	Trafik
Faktör 6	V, Ni, Ge, As, Mo,Sb	Termik santral
Faktör 7	Na, Ni, Mg, Ca, Mn, Fe, Th	Toprak
Faktör 8	Zn	Tanımlanamadı



Şekil 4.73. Kırsal istasyon için belirlenen kaynakların PM_{2.5} kütlesine yüzdece katkıları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Kütahya’da kentsel ve kırsal istasyonlarda, Stack Filtre Ünitesi (SFU) örnekleyicisi kullanılarak, iki ayrı boyutta ($PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$), yaklaşık olarak bir yıl boyunca (Mart 2014-Nisan 2015) partikül madde örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerin tartımları yapılarak partikül maddenin kütleli konsantrasyonu hesaplanmıştır. Element analizleri sonucunda 50 adet elementin, her iki fraksiyondaki konsantrasyonları belirlenmiştir. İnce fraksiyon veri seti partikül madde kaynak belirleme çalışmasında kullanılmıştır.

Kırsal istasyonda yıllık ortalama PM_{10} konsantrasyonu $35 \mu g m^{-3}$, kentsel istasyonda ise $48 \mu g m^{-3}$ ’tür. Kentsel istasyonda Türkiye’de hedeflenen yıllık limit değeri ($40 \mu g m^{-3}$) aşılmıştır. Günlük PM_{10} limit değeri ise ($50 \mu g m^{-3}$) kırsal istasyonda 58, kentsel istasyonda ise 99 kez aşılmıştır. Türkiye’de 2019 yılı için hedeflenen bu değerin yılda 35 kereden fazla aşılmamasıdır. $PM_{2,5}$ yıllık ortalama konsantrasyonu kırsalda $16 \mu g m^{-3}$, kent merkezinde ise $20 \mu g m^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Türkiye’de $PM_{2,5}$ için bir limit değeri belirlenmemiştir fakat sonuçlar Dünya Sağlık Örgütü’nün önerdiği yıllık $PM_{2,5}$ limit değerinin ($10 \mu g m^{-3}$) üzerindedir.

Kentsel istasyonda ince fraksiyonda elementlerin ortalama konsantrasyonları $0,018 ng m^{-3}$ (Sm) ile $742 ng m^{-3}$ (S); kaba fraksiyonda $0,004 ng m^{-3}$ (Pt) ile $1276 ng m^{-3}$ (Ca); PM_{10} için ise $0,009 ng m^{-3}$ (Pt) ile $1533 ng m^{-3}$ (Ca) arasında değişmektedir. Kırsal istasyonda ise elementlerin $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ ve PM_{10} ortalmaları sırasıyla; $0,008 ng m^{-3}$ (Pt) ile $682 ng m^{-3}$ (S), $0,009 ng m^{-3}$ (Ho) ile $404 ng m^{-3}$ (Al), $0,009 ng m^{-3}$ (Lu) ile $855 ng m^{-3}$ (S) arasında değişmektedir.

Kentsel ve kırsal istasyonda ölçülen element konsantrasyonları, medyan değerleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. İnce fraksiyonda Br, Sm, Zr, Vr, Ni; kaba fraksiyonda ise Cr hariç, kentsel istasyondaki element konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. İki istasyonda ölçülen elementlerin medyan değerleri arasında istatistiksel olarak bir fark olup olmadığı ise Mann-Whitney testi kullanılarak sorgulanmıştır. Bu test sonucunda; ince fraksiyonda Sc, Ti, S, Cr, Ni, Nb, La, Nd, Th, U elementleri için, iki istasyon arasında %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı görülmüştür. Kaba fraksiyonda aynı sonuç Li, Co, Ni, Nb, Sm, Th için geçerlidir.

Toprak kaynaklı elementlerin kütlece büyük bir kısmının, her iki istasyonda da kaba fraksiyonda toplandığı görülmüştür. Antropojenik kaynaklı elementlerden S, Pb ve Cd büyük oranda ince fraksiyonda yer almaktadırlar. Çinko, As, Mo, Sb ise her iki istasyonda

da %50 civarında kaba fraksiyonda bulunmaktadırlar. Hem toprak hem de antropojenik kaynaklı Mn, V, K, Ni elementlerinin kaba fraksiyondaki oranları %50-70 arasında değişmektedir.

Element konsantrasyonları ile lokal meteoroloji arasındaki ilişki incelenmiştir. Her iki istasyonda, toprak kaynaklı elementler sıcaklık ile doğru orantılı bir ilişki gösterirken, ince fraksiyondaki antropojenik kaynaklı elementlerin ters orantılı bir ilişki gösterdikleri bulunmuştur. Rüzgar hızının ince fraksiyondaki antropojenik kaynaklı elementler için seyreltici bir etkisi olduğu görülmüştür. Rüzgar hızı arttıkça bu elementlerin atmosferde dağılmaları kolaylaşmakta ve örnekleme noktasındaki konsantrasyonları azalmaktadır. Kırsal istasyonda, her iki fraksiyonda da toprak kaynaklı elementlerin rüzgar hızı ile pozitif bir ilişki sergiledikleri bulunmuştur. Örnekleme noktasının etrafı boş araziler ile çevrili olduğu için, şiddetli rüzgarlar toprak tozunun atmosfere karışmasını kolaylaştırmaktadır. Yağışın etkisi, kuru ve yağışlı geçen günlerin medyan oranları (K/Y) hesaplanarak belirlendi. Elementlerin büyük çoğunuluğu için K/Y oranı 1 değerinin üzerinde bulundu. Karışma yüksekliği ve havalanma katsayısı ile antropojenik kaynaklı elementler arasında negatif bir ilişkinin olduğu belirlendi. Bu iki değerlerin yükselmesi antropojenik kaynaklı elementlerin atmosferde seyrelmesine ve örnekleme noktasındaki konsantrasyonlarının azalmasına neden olmaktadır. Rüzgar yönü ile element konsantrasyonları arasında ilişki, kirlilik gülleri ve Koşullu Olasılık Fonksiyon (KOF) grafikleri hazırlanarak incelenmiştir. Sadece PM_{2,5} konsantrasyonları hesaplamaya dahil edilmiştir. Tunçbilek ve Seyitömer Termik Santrallerinin hem kentsel hem kırsal istasyondaki antropojenik kaynaklı element konsantrasyonlarını etkilediği belirlenmiştir.

Elementlerin zamansal değişimleri günlük, hafta içi ve hafta sonu, aylık ve mevsimsel (yaz ve kış) konsantrasyonları değerlendirilerek incelenmiştir. Toprak kaynaklı elementlerdeki ani günlük değişimlerin (epizot) nedeninin yağış ve Kuzey Afrika'dan gelen toz taşınımı olduğu bulunmuştur. Bu elementler için pik değerlerin kuru geçen günlerde çıktığı görülmüştür. Antropojenik kaynaklı elementlerde görülen epizotların ise sıcaklık, karışma yüksekliği, rüzgar hızı ve yönü gibi meteorolojik faktörler ve emisyon kaynağındaki değişim ile alakalı olduğu tespit edilmiştir. Her iki istasyonda da elementlerin hafta içi ve hafta sonu ortalamaları arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Elementlerin yaz ve kış aylarında ortamala değerleri hesaplanarak mevsimsel değişimler incelenmiştir. Toprak kaynaklı elementlerin medyan değerlerinin yaz mevsiminde daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü yaz

aylarında toprağın kuru olması bu elementlerin atmosfere karışmalarını kolaylaştırmaktadır. İnce fraksiyondaki antropojenik kaynaklı element ortalamalarının ise kış mevsiminde daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuç kış aylarında bu elementlerin emisyon kaynaklarının artması (evsel ısınma amaçlı kömür yakılması) ve atmosferik dağılımı zorlaştıran meteorolojik faktörler ile açıklanmıştır.

Partikül madde kaynaklarını belirlemek için ilk olarak korelasyon analizi yapılmıştır. Toprak kaynaklı elementler her iki istasyonda ve her iki fraksiyonda yüksek korelasyon göstermişlerdir. Antropojenik kaynaklı elementler ise ince fraksiyonda yüksek korelasyona sahiptirler.

Elementlerin toprak zenginleşme faktörleri (ZF) Al referans element alınarak hesaplanmıştır. ZF değeri 10'un üzerinde olan elementlerin zenginleştiği ve toprak haricinde kaynaklarının bulunduğu düşünülmüştür. Bu değer sınır olarak alındığında, her iki istasyonda ve her iki fraksiyonda da toprak ve antropojenik kaynaklı elementlerin birbirinden ayrıldığı görülmüştür.

Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) modeli kullanılarak partikül madde (PM_{2,5}) kaynakları belirlenmiştir. Her iki istasyonda da 8 faktörlü çözüme ulaşılmıştır. Kentsel istasyondaki kaynaklar ve PM_{2,5} kütlelerine yüzde katkıları şöyledir; evsel ısınma (%70), termik santral (%19), endüstri (%5), petrol yanması (%2), toprak (%2), trafik (%1), yol tozu (%0,5) ve Zn (%0,5). Kırsal istasyonda ise kaynaklar şöyledir; evsel ısınma (%57), termik santral 1 (%17), toprak 2 (%9), endüstri (%9), toprak 1 (%6), Zn (%2), trafik (%0,7) ve termik santral 2 (%0,2). Kaynaklardan 6 tanesinin her iki istasyonda aynı olduğu ve en yüksek katkıyı evsel ısınma ve termik santral kaynaklarının yaptığı görülmektedir.

5.2. Öneriler

Örneklemede kullanılan Nucleopore filtre çok hafif ve kolay elektriklenir olduğu için, filtre örnekleyici aparatlarına yerleştirilirken, tartımlar ve analiz işlemleri sırasında sorunlar yaşanmıştır. Bunun yerine başka bir filtre tercih etmek daha pratik olabilir.

Çalışmada düşük hacimli örnekleyici kullanılmıştır. Bu tip örnekleyicinin dezavantajı, düşük miktarda hava çekildiği için az miktarda örnek toplanmasıdır. Yüksek hacimli bir örnekleyici ile bu problem rahatça aşılabılır.

Bu çalışmada partikül madde ince ve kaba fraksiyonda toplanmıştır. Sadece PM_{2,5} örnekleri toplanarak da partikül maddenin doğal ve antropojenik kaynaklarını belirlemek mümkün olabilir.

Örnekleme bölgesinden toprak örneği alınıp içeriğinin belirlenmesi, zenginleşme faktörlerinin daha doğru hesaplanması sağlayabilir.

KAYNAKÇA

- Abbey, D. E., Nishino, N., McDonnell, W. F., Burchette, R. J., Knutsen, S. F., Beeson, W. L. and Yang, J. X. (1999). Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159 (2), 373-382.
- Adachi, K. and Buseck, P. R. (2015). Changes in shape and composition of sea-salt particles upon aging in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 100, 1-9.
- Adamson, I. Y., Frieditis, H., Hedgecock, C. and Vincent, R. (2000). Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 166 (2), 111-119.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X. and Santamaría, J. M. (2011). Chemical characterisation and source apportionment of PM2.5 and PM10 at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*, 102 (1-2), 191-205.
- AlMomani, I. F., Gullu, G., Olmez, I., Eler, U., Ortel, E., Sirin, G. and Tuncel, G. (1997). Chemical composition of Eastern Mediterranean aerosol and precipitation: Indications of long-range transport. *Pure and Applied Chemistry*, 69 (1), 41-46.
- Arı, A. ve Gaga, E. (2013). Eskişehir Atmosferinde Toplanan PM2.5 Örneklerinin Organik Karbon (OC) ve Elementel Karbon (EC) Derişimlerinin Belirlenmesi. V. *HAVA KİRLİLİĞİ VE KONTROLÜ SEMPOZYUMU*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, s. 209.
- Arı, A. ve Gaga, E. (2015). YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM2.5 ÖRNEKLERİNDE İKİNCİL ORGANİK KARBON MİKTARININ BELİRLENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirlilği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 814.
- Arı, A., Ertürk P., ve Gaga, E. (2015). YARI-KENTSEL BİR BÖLGEDE TOPLANAN PM2.5 ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirlilği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 826.

- Balcilar, I., Zararsiz, A., Kalayci, Y., Dogan, G. and Tuncel, G. (2014). Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol--preliminary results. *Sci. Total Environ.*, 488-489, 422-428.
- Bayraktar, H. (2006). ERZURUM KENT ATMOSFERİNDE PARTİKÜL MADDE KOMPOZİSYONU. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi.
- Bozkurt, Z., Taşpınar, F., Gaga, E., Döğeroğlu, T., Üzmez, Ö., Ö., Pekey, B., Pekey, H. (2015). DÜZCE İLİNDE PARTİKÜL MADDE (PM10) KONSANTRASYONLARININ VE ELEMENT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 94.
- Cao, J. (2003). Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. *Atmospheric Environment*, 37 (11), 1451-1460.
- Cesari, D., Contini, D., Genga, A., Siciliano, M., Elefante, C., Baglivi, F. and Daniele, L. (2012). Analysis of raw soils and their re-suspended PM10 fractions: Characterisation of source profiles and enrichment factors. *Applied Geochemistry*, 27 (6), 1238-1246.
- Cesari, D., Donato, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F. and Contini, D. (2016). An inter-comparison of PM2.5 at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment. *Atmospheric Research*, 174-175, 106-119.
- Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A. and Odabasi, M. (2007). Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69 (8), 1267-1277.
- Chen, R., Kan, H., Chen, B., Huang, W., Bai, Z., Song, G., Pan, G. and Group, C. C. (2012). Association of particulate air pollution with daily mortality: the China Air Pollution and Health Effects Study. *Am. J. Epidemiol.*, 175 (11), 1173-1181.
- Cicek, A. and Koparal, A.S. (2004). Accumulation of sulfur and heavy metals in soil and tree leaves sampled from the surroundings of Tunçbilek Thermal Power Plant. *Chemosphere*, 57, 1031-1036.
- Colls, J. (2002). *Air Pollution*. (2. Baskı). Londra: Spon Press.

- Contini, D., Cesari, D., Conte, M. and Donato, A. (2016). Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM10 concentrations. *Sci. Total Environ.*, 560-561, 131-140.
- Çelik, İ. (2014). *SOURCE APPORTIONMENT OF TRACE ELEMENTS IN ANKARA*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Danielsen, P. H., Moller, P., Jensen, K. A., Sharma, A. K., Wallin, H., Bossi, R., Autrup, H., Molhave, L., Ravanat, J. L., Briede, J. J., de Kok, T. M. and Loft, S. (2011). Oxidative stress, DNA damage, and inflammation induced by ambient air and wood smoke particulate matter in human A549 and THP-1 cell lines. *Chem. Res. Toxicol.*, 24 (2), 168-184.
- Das, R., Khezri, B., Srivastava, B., Datta, S., Sikdar, P. K., Webster, R. D. and Wang, X. (2015). Trace element composition of PM2.5 and PM10 from Kolkata – a heavily polluted Indian metropolis. *Atmospheric Pollution Research*, 6 (5), 742-750.
- Demir, F.T., Yenisoy-Karakaş, S., ve Karakaş, D. (2015). BOLU TÜNEL HAVASININ VE YOL TOZUNUN ELEMENTEL VE ORGANİK KARBON KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ, EMİSYON FAKTÖRLERİNİN HESAPLANMASI. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 653.
- Doğan, G. (2005). *Comparison of the rural atmosphere aerosol compositions at different parts of Turkey*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Dogan, G., Gullu, G., Karakas, D. and Tuncel, G. (2010). Comparison of Source Regions Affecting SO₄²⁻ and NO₃ - Concentrations at the Eastern Mediterranean and Black Sea Atmospheres. *Current Analytical Chemistry*, 6 (1), 66-71.
- Dogan, G., Gullu, G. and Tuncel, G. (2008). Sources and source regions effecting the aerosol composition of the Eastern Mediterranean. *Microchemical Journal*, 88 (2), 142-149.
- Donaldson, K., Li, X. Y. and MacNee, W. (1998). Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, 29 (5-6), 553-560.
- Donaldson, K., Stone, V., Borm, P. J. A., Jimenez, L. A., Gilmour, P. S., Schins, R. P. F., Knaapen, A. M., Rahman, I., Faux, S. P., Brown, D. M. and MacNee, W. (2003). Oxidative stress and calcium signaling in the adverse effects of environmental particles (PM10). *Free Radical Biology and Medicine*, 34 (11), 1369-1382.

- Doorn, W.V., Arpacioğlu, C.B., Kaybal, G., Elbir, M., Kılıçlar, L., Akcan, N., Yeşilyurt, C. (2005). PRELIMINARY ASSESSMENT OF AMBIENT AIR QUALITY IN THE CITIES OF ANKARA AND KÜTAHYA. *Proceedings of the Third International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, 26-30 September, İstanbul, s. 101.
- Duan, F. K., He, K. B., Ma, Y. L., Jia, Y. T., Yang, F. M., Lei, Y., Tanaka, S. and Okuta, T. (2005). Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China. *Chemosphere*, 60 (3), 355-364.
- EMEP/EEA. (2013). *Air Pollutant Emission Inventory Guidebook, Technical Report No:12*. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- EPA. (2008). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington.
- EPA. (2014). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals & User Guide*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington.
- Ertürk, P., Arı, A., ve Gaga, E. (2015). KIRSAL VE KENTSEL İSTASYONLARDA TOPLANAN PARTİKÜL MADDENİN BOYUT DAĞILIMI VE KİMYASAL KOMPOZİSYONU. *6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 406.
- Escudero, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Diez Hernandez, P., Dos Santos, S. and Anzano, J. (2015). Industrial sources of primary and secondary organic aerosols in two urban environments in Spain. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (14), 10413-10424.
- Fernandez, S. D., Sugishama, N., Encinar, J. R. and Sanz-Medel, A. (2012). Triple Quad ICPMS (ICPQQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics. *Analytical Chemistry*, 84 (14), 5851-5857.
- Gaga, E. O., Dogeroglu, T., Ozden, O., Ari, A., Yay, O. D., Altug, H., Akyol, N., Ornektekin, S. and Van Doorn, W. (2012). Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res Int.*, 19 (8), 3579-3596.

- Gaga, E., Küçükaçıl, G., Odabaşı, M., Kuhlbusch, T., Hellcak, B. (2015). KÜTAHYA'NIN KIRSAL VE KENTSEL İSTASYONLARINDAKİ PM2.5 ÖRNEKLERİNİN RADİKAL OLUŞTURMA POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 866.
- Gaga, E., Dögeroğlu, T., Üzmez., Ö.Ö., Yay, O. D., Altug, H., Elbir, T., Dumanoğlu, Y., Demircigil, Ç., G. (2016). *Kütahya'da Hava Kalitesi Belirleme Çalışmaları: Kaynakların Tespiti, Ölçümler ve Sağlık Riski Analizi*, TÜBİTAK Projesi (112Y305) Final Raporu.
- Garrett, P. and Casimiro, E. (2011). Short-term effect of fine particulate matter (PM_{2.5}) and ozone on daily mortality in Lisbon, Portugal. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 18 (9), 1585-1592.
- Gehrig, R. and Buchmann, B. (2003). Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment* 37, 2571–2580.
- Gone, J. K., Olmez, I. and Ames, M. R. (2000). Size distribution and probable sources of trace elements in submicron atmospheric particulate material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244 (1), 133-139.
- Gullu, G., Olmez, I. and Tuncel, G. (2004). Source apportionment of trace elements in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259 (1), 163-171.
- Gullu, G. H., Olmez, I. and Tuncel, G. (2000). Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 55 (7), 1135-1150.
- Gunaydin, G. C., Tuncel, G. and Melas, D. (2003). Sources regions affecting chemical composition of aerosols and precipitation in the eastern Mediterranean atmosphere determined using trajectory statistics. *Air Pollution Processes in Regional Scale*, 30, 121-133.
- Gurgueira, S. A., Lawrence, J., Coull, B., Murthy, G. G. K. and Gonzalez-Flecha, B. (2002). Rapid increases in the steady-state concentration of reactive oxygen species in the lungs and heart after particulate air pollution inhalation. *Environmental Health Perspectives*, 110 (8), 749-755.

- Güllü, G., Doğan, G. and Tuncel, G. (2005). Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of anthropogenic source regions. *Atmospheric Environment*, 39 (34), 6376-6387.
- Güllü, G. H., Ölmez, I., Aygün, S. and Tuncel, G. (1998). Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103 (D17), 21943-21954.
- Hacıoğlu, H.,I., Arı, A., Özkan, A., Elbir, T., Tuncel, G., Yay, D.O., Gaga, E. (2016). A New Approach for Site Selection of Air Quality Monitoring Stations: Multi-Criteria Decision-Making. *Aerosol and Air Quality Research*, Article in Press.
- Hacisalihoglu, G., Eliyakut, F., Olmez, I., Balkas, T. I. and Tuncel, G. (1992). CHEMICAL-COMPOSITION OF PARTICLES IN THE BLACK-SEA ATMOSPHERE. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26 (17), 3207-3218.
- Hassan, S. K. (2013). Seasonal Behaviours and Weekdays/Weekends Differences in Elemental Composition of Atmospheric Aerosols in Cairo, Egypt. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1552-1562.
- Hiura, T. S., Kaszubowski, M. P., Li, N. and Nel, A. E. (1999). Chemicals in diesel exhaust particles generate reactive oxygen radicals and induce apoptosis in macrophages. *Journal of Immunology*, 163 (10), 5582-5591.
- Hjortenkrans, D. S. T., Bergback, B. G. and Haggerud, A. V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science & Technology*, 41 (15), 5224-5230.
- Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P. and Cohen, D. (1997). Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27 (6), 726-735.
- Huang, S.-L., Hsu, M.-K. and Chan, C.-C. (2002). Effects of Submicrometer Particle Compositions on Cytokine Production and Lipid Peroxidation of Human Bronchial Epithelial Cells. *Environmental Health Perspectives*, 111 (4), 478-482.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C. and Vonmont, H. (2005). Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39 (4), 637-651.

- IPPC. (2013). *Climate Change 2013 The Physical Science Basis*. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS
- Jacob, D.J. (1999). *INTRODUCTION TO ATMOSPHERIC CHEMISTRY*. New Jersey: Princeton University Press
- Jacobson, M. Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409 (6821), 695-697.
- Jayasekher, T. (2009). Aerosols near by a coal fired thermal power plant: chemical composition and toxic evaluation. *Chemosphere*, 75 (11), 1525-1530.
- Johansson, C., Norman, M. and Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43 (31), 4681-4688.
- Kara, M., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M. and Bayram, A. (2014). Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Research*, 149, 204-216.
- Kara, M., Hopke, P. K., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M. and Bayram, A. (2015). Characterization of PM Using Multiple Site Data in a Heavily Industrialized Region of Turkey. *Aerosol and Air Quality Research*, 15 (1), 11-27.
- Karaca, F., Alagha, O. and Erturk, F. (2005). Statistical characterization of atmospheric PM10 and PM2.5 concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere*, 59 (8), 1183-1190.
- Karaca, F., Alagha, O., Erturk, F., Yilmaz, Y. Z. and Ozkara, T. (2008). Seasonal variation of source contributions to atmospheric fine and coarse particles at suburban area in Istanbul, Turkey. *Environmental Engineering Science*, 25 (5), 767-781.
- Karaca, F., Anil, I. and Alagha, O. (2009). Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM10 profile of a megacity. *Atmospheric Environment*, 43 (36), 5713-5722.
- Karaca, F. and Camci, F. (2010). Distant source contributions to PM10 profile evaluated by SOM based cluster analysis of air mass trajectory sets. *Atmospheric Environment*, 44 (7), 892-899.
- Karadeniz, H., Öztürk, F., Karakaş, D., Yenisoay-Karakaş, S. (2015). BOLU İLİ PM10 ve PM2.5 ÖRNEKLERİNİN KOMPOZİSYONLARI. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 364.

- Karakas, D., Olmez, I., Tosun, S. and Tuncel, G. (2004). Trace and major element compositions of Black Sea aerosol. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259 (1), 187-192.
- Karavus, M., Aker, A., Cebeci, D., Taşdemir, M., Bayram, N., Çali, Ş. (2002). Respiratory Complaints and Spirometric Parameters of the Villagers Living around the Seyitomer Coal-Fired Thermal Power Plant in Kütahya, Turkey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52, 214-220.
- Kelly, F. J. and Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 60, 504-526.
- Keskin, S., Oraltay, R.G., ve Yollu, B. (2013). Şehir Ortamı PM10 Parçacıklarının Suda Çözünme Özellikleri. V. *HAVA KİRLİLİĞİ VE KONTROLÜ SEMPOZYUMU*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, s. 199.
- Khan, M. B., Masiol, M., Formenton, G., Di Gilio, A., de Gennaro, G., Agostinelli, C. and Pavoni, B. (2016). Carbonaceous PM(2.5) and secondary organic aerosol across the Veneto region (NE Italy). *Sci. Total Environ.*, 542 (Pt A), 172-181.
- Khodeir, M., Shamy, M., Alghamdi, M., Zhong, M., Sun, H., Costa, M., Chen, L.-C. and Maciejczyk, P. (2012). Source apportionment and elemental composition of PM2.5 and PM10 in Jeddah City, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (3), 331-340.
- Kim, E., Hopke, P. K., Larson, T. V., Maykut, N. N. and Lewtas, J. (2004). Factor Analysis of Seattle Fine Particles. *Aerosol Science and Technology*, 38 (7), 724-738.
- Kindap, T., Unal, A., Chen, S. H., Hu, Y., Odman, M. T. and Karaca, M. (2006). Long-range aerosol transport from Europe to Istanbul, Turkey. *Atmospheric Environment*, 40 (19), 3536-3547.
- Knaapen, A. M., Borm, P. J., Albrecht, C. and Schins, R. P. (2004). Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms. *Int. J. Cancer*, 109 (6), 799-809.
- Koçak, M., Kubilay, N., Herut, B. and Nimmo, M. (2006). Trace Metal Solid State Speciation in Aerosols of the Northern Levantine Basin, East Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56 (3), 239-257.

- Koçak, M., Kubilay, N. and Mihalopoulos, N. (2004). Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 38 (14), 2067-2077.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N. and Kubilay, N. (2007). Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41 (34), 7351-7368.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N. and Kubilay, N. (2009). Origin and source regions of PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Research*, 92 (4), 464-474.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Séguret, M. J. M., Herut, B., Kallos, G., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. and Nimmo, M. (2012). Influence of mineral dust transport on the chemical composition and physical properties of the Eastern Mediterranean aerosol. *Atmospheric Environment*, 57, 266-277.
- Kosztowniak, E., Ciężka, M., Zwoździak, A. and Górka, M. (2016). OC/EC from PM10 in the vicinity of Turów lignite open-pit mine (SW Poland): Carbon isotopic approach. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (1), 40-48.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C. and Dulac, F. (2000). An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34 (8), 1293-1303.
- Kuloglu, E. and Tuncel, G. (2005). Size distribution of trace elements and major ions in the eastern Mediterranean atmosphere. *Water Air and Soil Pollution*, 167 (1-4), 221-241.
- Lazaridis, M., Semb, A., Larssen, S., Hjellbrekke, A. G., Hov, O., Hanssen, J. E., Schaug, J. and Torseth, K. (2002). Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) I. First results. *Science of the Total Environment*, 285 (1-3), 209-235.
- Lee, J. H. and Hopke, P. K. (2006). Apportioning sources of PM2.5 in St. Louis, MO using speciation trends network data. *Atmospheric Environment*, 40, 360-377.
- Lee, Y. L. and Sequeira, R. (2002). Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during autumn and early winter, 1998. *Environmental Pollution*, 116 (2), 225-233.

- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempff, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J. and Nel, A. (2002). Ultrafine Particulate Pollutants Induce Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. *Environmental Health Perspectives*, 111 (4), 455-460.
- Li, Z., Hopke, P. K., Husain, L., Qureshi, S., Dutkiewicz, V. A., Schwab, J. J., Drewnick, F. and Demerjian, K. L. (2004). Sources of fine particle composition in New York city. *Atmospheric Environment*, 38 (38), 6521-6529.
- Liora, N., Poupkou, A., Giannaros, T. M., Kakosimos, K. E., Stein, O. and Melas, D. (2016). Impacts of natural emission sources on particle pollution levels in Europe. *Atmospheric Environment*, 137, 171-185.
- Lohmann, U. and Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715-737.
- Lonati, G., Giugliano, M. and Cernuschi, S. (2006). The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan. *Atmospheric Environment*, 40 (31), 5998-6011.
- López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G. and Toselli, B. M. (2011). Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina. *Atmospheric Environment*, 45 (31), 5450-5457.
- Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Migliori, A., Karydas, A. G., Padilla-Alvarez, R., Bogovac, M., Kaiser, R. B., Jaksic, M., Bogdanovic-Radovic, I. and Eleftheriadis, K. (2015). Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349, 114-124.
- Moreno, T., Alastuey, A., Querol, X., Font, O. and Gibbons, W. (2007). The identification of metallic elements in airborne particulate matter derived from fossil fuels at Puertollano, Spain. *International Journal of Coal Geology*, 71 (2-3), 122-128.
- Mason, B. (1966). *Principles of Geochemistry*. (3. Baski). New York: John Wiley.

- Ngagine, S., H., Keleş, M., ve Öztürk, F. (2015). BOLU İL MERKEZİNDE TOPLANAN PARTİKÜL MADDE ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN PARÇACIK BOYUTU İLE DEĞİŞİMİN İNCELENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 693.
- Nickovic, S. (2001). A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106 (D16), 18113-18129.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I. G., Lucarelli, F., Nava, S., Pastor, C. and Yubero, E. (2008). Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. *Atmospheric Environment*, 42 (39), 8872-8882.
- Owoade, K. O., Hopke, P. K., Olise, F. S., Adewole, O. O., Ogundele, L. T. and Fawole, O. G. (2016). Source apportionment analyses for fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) mode particulate matter (PM) measured in an urban area in southwestern Nigeria. *Atmospheric Pollution Research*, Article in Press.
- Owoade, K. O., Hopke, P. K., Olise, F. S., Ogundele, L. T., Fawole, O. G., Olaniyi, B. H., Jegede, O. O., Ayoola, M. A. and Bashiru, M. I. (2015). Chemical compositions and source identification of particulate matter (PM_{2.5} and PM_{2.5-10}) from a scrap iron and steel smelting industry along the Ife-Ibadan highway, Nigeria. *Atmospheric Pollution Research*, 6 (1), 107-119.
- Öztürk, F., Zararsız, A., Dutkiewicz, V. A., Husain, L., Hopke, P. K. and Tuncel, G. (2012). Temporal variations and sources of Eastern Mediterranean aerosols based on a 9-year observation. *Atmospheric Environment*, 61, 463-475.
- Öztürk, F. ve Keleş, M. (2015). BOLU İL MERKEZİNDE KIŞ MEVSİMİNDE TOPLANAN PM_{2.5-10} ve PM_{2.5} FRAKSİYONLARINI ETKİLEYEN KİRLETİCİ KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ. 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, s. 682.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37 (1), 23-35.
- Paatero, P. and Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490 (1-2), 277-289.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X. H. and Ramadan, Z. (2002). Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60 (1-2), 253-264.

- Paatero, P. and Tapper, U. (1994). POSITIVE MATRIX FACTORIZATION - A NONNEGATIVE FACTOR MODEL WITH OPTIMAL UTILIZATION OF ERROR-ESTIMATES OF DATA VALUES. *Environmetrics*, 5 (2), 111-126.
- Pancras, J. P., Landis, M. S., Norris, G. A., Vedantham, R. and Dvonch, J. T. (2013). Source apportionment of ambient fine particulate matter in Dearborn, Michigan, using hourly resolved PM chemical composition data. *Sci. Total Environ.*, 448, 2-13.
- Pederzoli, A., Mircea, M., Finardi, S., di Sarra, A. and Zanini, G. (2010). Quantification of Saharan dust contribution to PM10 concentrations over Italy during 2003–2005. *Atmospheric Environment*, 44 (34), 4181-4190.
- Pekney, N. J., Davidson, C. I., Zhou, L. M. and Hopke, P. K. (2006). Application of PSCF and CPF to PMF-modeled sources of PM2.5 in Pittsburgh. *Aerosol Science and Technology*, 40 (10), 952-961.
- Pitts, N. ve Pitts, J. (2000). *Chemistry of Upper and Lower Atmosphere*. London: Academic Press.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C. and Sisler, J. F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103 (D15), 19045-19057.
- Pope, C. A. and Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56 (6), 709-742.
- Putaud, J.P., Raes, F, Dingenen, R.V., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H., Torseth, K., Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.
- Rattigan, O. V., Dirk Felton, H., Bae, M.-S., Schwab, J. J. and Demerjian, K. L. (2010). Multi-year hourly PM2.5 carbon measurements in New York: Diurnal, day of week and seasonal patterns. *Atmospheric Environment*, 44 (16), 2043-2053.

- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Viana, M.M., Artinano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Santos, S.G., Patier, R.F., Rosa, J.L., Campa, A.S., Menendez, M., Gil, J.J. (2004). Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment*, 334– 335, 359–376.
- Reff, A., Eberly, S. I. and 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.
- Rissler, J., Svenningsson, B., Fors, E. O., Bilde, M. and Swietlicki, E. (2010). An evaluation and comparison of cloud condensation nucleus activity models: Predicting particle critical saturation from growth at subsaturation. *Journal of Geophysical Research*, 115 (D22), 22208-22220.
- Saarnio, K., Frey, A., Niemi, J. V., Timonen, H., Rönkkö, T., Karjalainen, P., Vestenius, M., Teinilä, K., Pirjola, L., Niemelä, V., Keskinen, J., Häyrinen, A. and Hillamo, R. (2014). Chemical composition and size of particles in emissions of a coal-fired power plant with flue gas desulfurization. *Journal of Aerosol Science*, 73, 14-26.
- Sağırlı, E. (2013). CHEMICAL COMPOSITION OF PARTICLES AT A RURAL SITE AT NORTHWESTERN TURKEY: GATEWAY TO THE CENTRAL. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tez. Bolu: Abant İzzet Baysal Üniversitesi.
- Samara, C. (2005). Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece. *Atmospheric Environment*, 39 (34), 6430-6443.
- Schleicher, N., Cen, K. and Norra, S. (2013). Daily variations of black carbon and element concentrations of atmospheric particles in the Beijing megacity – Part 1: General temporal course and source identification. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73 (1), 51-60.
- Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. (1. Baskı). New York: John Wiley & Sons.
- Sequeira, R. and Lai, K. H. (1998). The effect of meteorological parameters and aerosol constituents on visibility in urban Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 32 (16), 2865-2871.
- Sezer Turalioglu, F., Nuhoglu, A. and Bayraktar, H. (2005). Impacts of some meteorological parameters on SO₂ and TSP concentrations in Erzurum, Turkey. *Chemosphere*, 59 (11), 1633-1642.

- Skoog, D.A., Holler, J.F., ve Nieman, T.A. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. (6. Baskı). California: Thomson Brooks/Core.
- SPECIATE. (2014). Version 4.4 Database Development Documentation.
- Sørensen, M., Daneshvar, B., Hansen, M., Dragsted, L. O., Hertel, O., Knudsen, L. and Loft, S. (2002). Personal PM_{2.5} Exposure and Markers of Oxidative Stress in Blood. *Environmental Health Perspectives*, 111 (2), 161-165.
- Sternbeck, J., Sjodin, A. and Andreasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36 (30), 4735-4744.
- Tao, J., Ho, K.-F., Chen, L., Zhu, L., Han, J. and Xu, Z. (2009). Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring. *Particuology*, 7 (1), 68-75.
- Tasdemir, Y., Kural, C., Cindoruk, S. S. and Vardar, N. (2006). Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 81 (1), 17-35.
- Tecer, L. H., Suren, P., Alagha, O., Karaca, F. and Tuncel, G. (2008). Effect of meteorological parameters on fine and coarse particulate matter mass concentration in a coal-mining area in Zonguldak, Turkey. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58 (4), 543-552.
- Tecer, L. H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Suren, P., Zararsiz, A. and Kirmaz, R. (2012). Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere. *Atmospheric Research*, 118, 153-169.
- Thurston, G. D., Ito, K. and Lall, R. (2011). A Source Apportionment of U.S. Fine Particulate Matter Air Pollution. *Atmos. Environ. (1994)*, 45 (24), 3924-3936.
- Tian, H., Wang, Y., Xue, Z., Qu, Y., Chai, F. and Hao, J. (2011). Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fired power plants in China, 2007. *Sci. Total Environ.*, 409 (16), 3078-3081.
- Tian, Y. Z., Shi, G. L., Huang-Fu, Y. Q., Song, D. L., Liu, J. Y., Zhou, L. D. and Feng, Y. C. (2016). Seasonal and regional variations of source contributions for PM₁₀ and PM_{2.5} in urban environment. *Sci. Total Environ.*, 557-558, 697-704.
- Tokgöz, D.D.G. (2013). Temporal Variation in Aerosol Composition at Northwestern Turkey. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

- Trasande, L. and Thurston, G. D. (2005). The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 115 (4), 689-699.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART C ENVIRONMENTAL CARCINOGENESIS & ECOTOXICOLOGY REVIEWS*, 26 (4), 339-362.
- Vejahati, F., Xu, Z. and Gupta, R. (2010). Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review. *Fuel*, 89 (4), 904-911.
- Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z. and Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 68, 221-229.
- Weinstein, J. P., Hedges, S. R. and Kimbrough, S. (2010). Characterization and aerosol mass balance of PM_{2.5} and PM₁₀ collected in Conakry, Guinea during the 2004 Harmattan period. *Chemosphere*, 78 (8), 980-988.
- WHO. (2005). *Air Quality Guidelines Global Update 2005*. Germany: Druckpartner Moser.
- Yatin, M., Tuncel, S., Aras, N. K., Olmez, I., Aygun, S. and Tuncel, G. (2000). Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles. *Atmospheric Environment*, 34 (8), 1305-1318.
- Yatkin, S. and Bayram, A. (2007). Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research*, 85 (1), 126-139.
- Yatkin, S. and Bayram, A. (2008a). Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 71 (4), 685-696.
- Yatkin, S. and Bayram, A. (2008b). Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Sci. Total Environ.*, 390 (1), 109-123.

- Yenisoy-Karakas, S., Gaga, E. O., Cankur, O. and Karakas, D. (2009). Uncertainty of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based aerosol measurements. *Talanta*, 79 (5), 1298-1305.
- Yenisoy-Karakas, S. and Tuncel, S. G. (1997). Chemical characteristics of atmospheric aerosols in a rural site of northwestern Anatolia. *Atmospheric Environment*, 31 (18), 2933-2943.
- Yin, J., Harrison, R. M., Chen, Q., Rutter, A. and Schauer, J. J. (2010). Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44 (6), 841-851.
- Yongjie, Y., Yuesi, W., Tianxue, W., Wei, L., Ya'nan, Z. and Liang, L. (2009). Elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at Mount Gongga in China during 2006. *Atmospheric Research*, 93 (4), 801-810.
- Yu, H., Kaufman, Y. J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L. A., Anderson, T. L., Balkanski, Y., Bellouin, N., Boucher, O., Christopher, S., DeCola, P., Kahn, R., Koch, D., Loeb, N., Reddy, M. S., Schulz, M., Takemura, T. and Zhou, M. (2006). A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 613-666.
- Whitby, K. T., and G. M. Sverdrup. (1980). California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8, 427-525.