



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AKSARAY ATMOSFERİ ESER ELEMENT DÜZEYLERİNİN VE
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alp Kağan KOÇAK

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ

AKSARAY, 2021

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182301414 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Alp Kağan KOÇAK tarafından hazırlanan “(**AKSARAY ATMOSFERİ ESER ELEMENT DÜZEYLERİNİN VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**)” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Melayib BİLGİN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İlker BALCILAR

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 25/06/2021

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HİNİS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Alp Kağan KOÇAK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında tecrübesiyle bana yol gösteren ve tezimin tamamlanmasında yardımcı olan danışmanın Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin şekillenmesinde ve tamamlanmasında her türlü teorik desteği ve laboratuvarında bütün imkânları sağlayan, çalışmanın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerlendirme ve tavsiyeleri ile tezimin tamamlanmasını sağlayan tez jürimde de bulunan, beraber çalışmaktan gurur duyduğum arkadaşım ve tez projemin yürütücüsü Dr. Öğr. Üyesi İlker BALCILAR'a "Eskişehir Teknik Üniversitesi" sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Örneklerin analizi konusundaki yardımlarından dolayı Dr. Abdullah ZARARSIZ'a "Türkiye Atom Kurumu" şükranlarımı sunarım.

Tüm kararlarımda beni destekleyen ve bugüne ulaşmamı sağlayan eşim Ebru KOÇAK'a, biricik kızım Ada Yağmur KOÇAK'a ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, 2018-067 numaralı BAP araştırma projesi ile destek veren Aksaray Üniversitesine teşekkür ederim.

Alp Kağan KOÇAK
AKSARAY, 2021

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Kuramsal Bilgiler	5
2.1.1 Partikül madde	5
2.1.2 Partikül maddenin kaynakları	6
2.1.3 Partikül maddenin boyutları	8
2.1.4 Partikül maddenin etkileri	10
2.1.5 Eser elementler	12
2.1.6 Ulusal ve uluslararası hava kalitesi standartları	16
2.2 Türkiye ve Dünyada Gerçekleştirilen Çalışmalar	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1 Örneklerin Toplanması	20
3.2 Örneklerin Analize Hazırlanması ve Analizler	21
3.3 Kalite Güvence ve Kontrol Protokolü	22
3.3.1 Metot tayin limitleri	23
3.3.2 Şahit numune örnekleri	24
3.3.3 SRM analizleri	26
3.4 Kirlетici Kaynaklarının Belirlenmesi	27
3.4.1 Pozitif matris faktörizasyonu	27
3.4.2 Koşullu olasılık fonksiyonu	29
3.4.3 Zenginleşme faktörü	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1 Verilerin Genel Karakteristiğı	31
4.2 Verilerin Dağılımı	33
4.3 Elementlerin Kaba ve İnce Fraksiyon Konsantrasyon Oranları	35
4.4 Verilerin Literatürle Karşılaştırılması	37
4.5 Kirlетici Konsantrasyonların Zamansal Değışimi	39
4.5.1 Hafta içi-hafta sonu değışimleri	39
4.5.2 Aylık ve mevsimsel değışimler	41
4.6 Kaynak Belirleme	45
4.6.1 Faktör 1	47
4.6.2 Faktör 2	49
4.6.3 Faktör 3	50
4.6.4 Faktör 4	52
4.6.5 Faktör 5	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	71

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKSARAY ATMOSFERİ ESER ELEMENT DÜZEYLERİNİN VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Alp Kağan KOÇAK

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ

ÖZET

Bu çalışmada, Aksaray Üniversite kampüsünde kurulan bir istasyonda 2019 yılı Temmuz – Aralık ayları arasında boyut dağılımlı $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ madde örnekleri günlük olarak toplanmıştır. İnce ve kaba fraksiyonda toplanan PM örnekleri eser element kompozisyonu (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Ba, Pb) için EDXRF ile analiz edilmiştir. Kaba fraksiyonda ölçülen elementlerin konsantrasyonları Ca için $10651,385 \text{ ng m}^{-3}$ ve Rb için $0,0008 \text{ ng/m}^3$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. İnce fraksiyonda ise ölçülen elementlerin konsantrasyonları Ca için $9235,568 \text{ ng m}^{-3}$ ve Rb için $0,002 \text{ ng m}^{-3}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. PMF analizinde Aksaray atmosferinde 5 farklı kaynağın etkili olduğu görülmüştür. Bu kaynakların; araç aşınmaları bağlı emisyonlar, odun yanması emisyonları, kontamine toprak parçacıkları, yanma kaynaklı emisyonlar ve yol tozu parçacıkları olduğu belirlenmiştir. Yol tozu parçacıkları %46 ile toplam $PM_{2,5}$ kütlesine en fazla katkıda bulunan kaynak olarak belirlenmiştir. Bu kaynağı toplam $PM_{2,5}$ kütlesine katkıda sırasıyla; ısınma amaçlı odun kullanımı (%23), yanma emisyonları (%16), araçlardaki aşınmalardan kaynaklanan emisyonlar (%13) ve son olarak kontamine toprak parçacıkları (%2) izlemiştir.

Anahtar Kelimeler: Partikül Madde, Eser Element, Koşullu Olasılık Fonksiyonu, Pozitif Matris Faktörizasyonu, EDXRF.

Haziran, 2021; 71 sayfa

M.Sc. THESIS

**INVESTIGATION OF CONCENTRATIONS AND SOURCES OF TRACE
ELEMENTS IN AKSARAY AMBIENT AIR**

Alp Kağan KOÇAK

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Özlem GÜLLÜ

ABSTRACT

In this study, daily size distributed PM_{2,5} and PM_{2,5-10} samples were collected between July and December in 2019 at a station established in Aksaray University campus. Fine and coarse fraction PM samples were analyzed for trace element composition (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Ba, Pb) using EDXRF. Measured concentrations of elements in the coarse fraction varied between 10651,385 ng m⁻³ and 0.0008 ng m⁻³ for Ca and Rb, respectively. In the fine fraction, concentrations of elements varied between 9235,568 ng m⁻³ and 0.002 ng m⁻³ for Ca and Rb, respectively. 5 factors were identified at Aksaray atmosphere by PMF analysis. These factors are vehicle abrasion emissions, wood combustion emissions, contaminated soil particles, mixed combustion emissions, and road dust particles. Road dust particles are the largest contributor to the total PM_{2,5} mass with a 46% contribution. It followed by wood combustion emissions (23%), mixed combustion emissions (16%), vehicle abrasion emission (13%) and contaminated soil particles (2%).

Keywords: Particulate Matter, Trace Element, Conditional Probability Function, Positive Matrix Factorization, EDXRF.

June, 2021; 71 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	2019 yılına ait küresel nüfus ağırlıklı yıllık ortalama $PM_{2,5}$ konsantrasyonları (Health Effects Institute, 2020).....	7
Şekil 2.2.	Partikül madde oluşum mekanizmasında parçacık boyut değişim (Whitby, 1978)	9
Şekil 3.1.	Örnekleme istasyonu ve yeri	20
Şekil 4.1.	Ca, Si, Cu ve S elementlerinin için sıklık histogramları ve dağılım eğrileri	36
Şekil 4.2.	Elementlerin kaba filtredeki konsantrasyonunun ince filtredeki konsantrasyonuna oranı.....	37
Şekil 4.3.	Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki hafta içi–hafta sonu.....	40
Şekil 4.4.	Kaba ve ince fraksiyonda elementlerin konsantrasyonların yaz/kış oranları	42
Şekil 4.5.	Toprak kökenli elementlerin kaba ve ince fraksiyonlarda aylık medyan değerleri ve yağış miktarı.....	43
Şekil 4.6.	Antropojenik elementlerin kaba ve ince fraksiyonlarda aylık medyan değerleri ve yağış miktarı.....	44
Şekil 4.7.	Ölçülen $PM_{2,5}$ konsantrasyonunun modellenen $PM_{2,5}$ konsantrasyon ile karşılaştırılması	47
Şekil 4.8.	Faktör 1’de elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve E_{fc} değerleri	48
Şekil 4.9.	Faktör 1’e ait KOF grafiği	48
Şekil 4.10.	Faktör 2’de elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve E_{fc} değerleri	50
Şekil 4.11.	Faktör 2’e ait KOF grafiği	50
Şekil 4.12.	Faktör 3’te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve E_{fc} değerleri	52
Şekil 4.13.	Faktör 3’e ait KOF grafiği	52
Şekil 4.14.	Faktör 4’te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve E_{fc} değerleri	53
Şekil 4.15.	Faktör 4’e ait KOF grafiği	54
Şekil 4.16.	Faktör 5’te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve E_{fc} değerleri	55
Şekil 4.17.	Faktör 5’e ait KOF grafiği	55
Şekil 4.18.	PMF ile belirlenen faktörlerin toplam $PM_{2,5}$ kütlelerine katkıları	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. PM'nin ağır metal bileşenlerinin insan sağlığı üzerindeki etkisi (Kimani, 2007; Özbolat ve Tuli, 2016).....	11
Çizelge 2.2. Eser Elementlerin Doğal Kaynakları (Wu vd., 2020).....	13
Çizelge 2.3. Antropojenik eser metallerin emisyon kaynakları (Morawska ve Zhang 2002).....	15
Çizelge 2.4. Ortak hava kirleticileri için ulusal ve uluslararası hava kalitesi standartları	16
Çizelge 2.5. Benzen, As, Cd, Ni ve Benzo (a) piren için ulusal hava kalitesi standartları	17
Çizelge 3.1. OXFORD ED–2000 X-ray fluorescence spektrometresinde değişik elementler için uygulanan uyarma koşulları	22
Çizelge 3.2. Elementlerin metot tayin limitleri ve tayin limitleri altında kalan yüzdeleri.....	23
Çizelge 3.3. Ortalama şahit numune konsantrasyonları ve boyut fraksiyonlarına yüzde katkıları.....	25
Çizelge 3.4. NIST SRM 2783 sertifikalı ve ölçülen element konsantrasyonları ve yüzde hata	26
Çizelge 4.1. Kaba partikül boyutundaki elementlere ve PM _{2,5-10} 'a ait istatistiksel değerler	32
Çizelge 4.2. İnce partikül boyutundaki elementlere ve PM _{2,5} 'a ait istatistiksel değerler	33
Çizelge 4.3. Elementlerin kaba ve ince fraksiyonda dağılım karakteristikleri	35
Çizelge 4.4. Bu çalışmada elde edilen PM _{2,5} elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması (ng m ⁻³)	38
Çizelge 4.5. Kaba fraksiyonda elementlerin yaz ve kış mevsiminde konsantrasyonları	41
Çizelge 4.6. İnce fraksiyonda elementlerin yaz ve kış mevsiminde konsantrasyonları	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

CEC	Çevresel İşbirliği Komisyonu
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EDXRF	Dalga Boyu Saçılımlı X-Işınları Flüoresan Spektrometresi
EF	Zenginleşme Faktörü
EFc	Elementlerin Zenginleşme Faktörleri
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GBD	Küresel Hastalık Yüğü
KOF	Koşullu Olasılık Fonksiyonu
K-S DN	Kolmogorov-Smirnov Testi
MTL	Metot Tayin Limiti
N	Örnek Sayıları
PM	Partikül Madde
PMF	Pozitif Matris Faktörizasyonu
S/N	Belirsizlik Oranı
SRM	Standart Referans Malzemeler
STD	Standart Sapma
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
%	Yüzde
°C	Derece Santigrat

1. GİRİŞ

Dünyanın neredeyse tamamında çok kapsamlı çalışmalara yol açan hava kirliliği kavramı, Türkiye'nin de içerisinde bulunduğu Akdeniz Bölgesi'nde de benzer bir çaba ile çalışmaların yapılması sonucunu doğurmuştur. Bunun sonucu olarak da bugün Türkiye'nin kentsel alanlarında yapılmış pek çok çalışma mevcuttur (Koçak vd., 2011; Tecer vd., 2008; Tepe, 2016; Yatin vd., 2000; Yatkın ve Bayram, 2008). Aksaray şehir merkezinde her ne kadar Hava Kalitesi Ölçüm İstasyonu ile partikül madde (PM) ve SO₂ olmak üzere iki parametre bazında ölçüm yapılsa da, partikül maddenin eser element kompozisyonunu inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan bu çalışmada, Aksaray ili atmosferinden toplanacak boyut dağılımlı partikül madde (PM) örneklerinin analiz edilerek bu bölgedeki mevcut partikül maddenin eser element kompozisyonunun ve bu elementlerin düzeylerinin, eser element kompozisyonunu etkileyen kaynak türlerinin ve kaynak katkı paylarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçta yapılan analizler ve değerlendirmeler sonucunda Aksaray atmosferindeki PM'e bağlı kirletici düzeylerinin ne olduğu, hangi kirleticilerin hangi parçacık boyutunda daha çok zenginleştiği, zaman içerisinde nasıl değiştiği, hangi yönlerden taşındığı, kaynaklarının ve kaynak katkı paylarının neler olduğuna dair bir bilgi birikimi oluşmuştur.

Modern yaşamın getirdiği şehirleşmenin ve sanayileşmenin sonuçlarından biri hava kirliliğidir. Hava kirliliği problemlerini çözmek ve strateji belirlemek için, bilimsel topluluk ve ilgili otoritenin her ikisi de atmosferik kirletici konsantrasyonlarını izlemek ve analiz etmek konusuna odaklanmışlardır. Etkatif politikaların oluşturulması ve insan kaynaklı emisyonların düzenlenmesi için antropojenik emisyonlara dair güvenilir bilimsel veriler gereklidir. Daha önce de değinildiği gibi Aksaray İli'nde mevcut PM kompozisyonunun ve bu kompozisyonun etkileyen kaynaklarının belirlenmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma bölgedeki mevcut PM'nin kompozisyonunu ve bu kompozisyonun etkileyen kaynaklarının belirlenmesine yönelik ilk çalışma olacaktır ve literatüre önemli bir katkıda bulunacaktır. Her ne kadar bu bölgede yapılması gereken daha çok çalışma olsa da, bu çalışma gelecek yıllarda yapılacak hava kalitesi izleme ve değerlendirme sürecine de öncülük edecektir.

Partikül madde (PM) hem neden olduğu sağlık problemleri, hem de çevrenin doğal yapısına zarar veren ve yaşadığımız yüz yılın en büyük problemi olan iklim değişikliği konusunda çok büyük bir rolü olan hava kalitesi parametresidir. PM içerisindeki hangi elementin veya hangi bileşiğin bu kadar büyük sorunlara yol açtığı tam olarak belirlenememiştir. Fakat partiküllerin kaynaklarını, partiküllerin özelliklerini ve bileşenlerini etkileyen bir faktör olarak partiküllerin etkilerini anlamada büyük önemi vardır.

Partiküllerin boyutunun partiküllerin taşınımı ve etkileri konusunda önemli bir değişken olduğu kanıtlanmıştır. Genel olarak partiküller maddelerin çap boyutu 10 μm 'den küçük partiküller (PM_{10}) ve çap boyutu 2,5 μm 'den küçük partiküller ($\text{PM}_{2,5}$) olarak iki grupta toplanır. Bunun en önemli nedenleri PM_{10} 'dan büyük çap boyutuna sahip partiküllerin solunum sistemine dahi girmemesinin yanında atmosferde çok kısa kalarak yeryüzüne ya da yapıların yüzeylerine konar. PM_{10} 'dan daha küçük ama $\text{PM}_{2,5}$ 'dan da büyük çap boyutuna sahip olanlar ise nefes alım yoluyla canlı vücudunun solunum sisteminin ilk noktalarında tutulum yapar. $\text{PM}_{2,5}$ ve daha küçük boyuttaki partikülleri solunum sisteminden dolaşım sistemine kadar geçiş yapabilirler ve canlı vücudunda birikimlere neden olurlar.

$\text{PM}_{2,5}$ ve daha küçük boyuttaki partiküller insanların endüstriyel, lojistik, zirai faaliyetleri, enerji sektörleri ve ısınma kaynakları gibi faaliyetleri ile yaşadığımız atmosfere salınır ve havada asılı şekilde bulunma süreleri daha önce belirttiğimiz kaba partiküllere göre çok uzundur. Havada asılı kalan bu partiküllerin uzun mesafelere taşınmasına olanak verir. Hatta bu mesafeler kıtalar arasına kadar uzayabilir. Kaynağından çıkan bu partikül çok uzak bir noktada çevre, sağlık ve daha bir çok probleme, sıkıntıya ya da yaşanması hiçbir zaman arzu edilmeyecek olaylara neden olabilir.

Partikül maddelerin hangi canlıya, ne şekilde ve ne zaman etki edeceğini saptamak için oluşum yapısını bilmek çok önemlidir. Partikül maddenin içerik yapısını, kimyasını saptamak ile oluşum kaynaklarını, izlediği yol hakkında verdiği bilgiler çok önemli olacaktır.

Aksaray Orta-İç Anadolu'da sanayinin gelişmiş olduğu Ankara, Konya ve Kayseri gibi büyük şehirler ile komşu olması ve Türkiye'nin karayolu düğüm noktalarından da biri

olması nedeniyle, atmosfere salınan antropojenik kirleticilerin, Afrika Çöl bölgelerinden taşınan çöl tozunun ve Tuz Gölü'nden kaynaklanan emisyonların, Aksaray atmosfer kompozisyonunu hem PM boyutları hem de zengin PM kaynakları açısından dikkate değer kılmaktadır.

Belirtilen kirletici noktalarına ve nedenlerine ek olarak tarımsal faaliyetler, evsel ısınma kaynaklı emisyonların etkisi altında kalmaktadır. Son yıllarda artan dış göç ile birlikte, bir tarım ve sanayisi gelişmekte olan bir il Aksaray'da özellikle kış aylarında hava kalitesinde ciddi düşmeler yaşanmakta ve gözlenmektedir.

Çalışma kapsamında, Aksaray şehir merkezinde boyut dağılımlı PM örnekleri ($PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$) örnekleri toplanmıştır. Toplanan PM örnekleri EDXRF ile eser elementler için analiz edildikten sonra, elde edilen eser element kompozisyonuna uygulanan PMF yöntemiyle kirleticilerin kaynak türleri belirlenmiştir.

Boyut dağılımlı PM örnekleri Aksaray Üniversitesi kampüsüne yurtlar bölgesinde hali hazırda kurulu bir istasyonda toplanmıştır. Örnekleme kış ve yaz sezonları için değerlendirme yapmak üzere her iki sezonda 24 saatlik periyotlarla gerçekleştirilmiştir.

EDXRF analiz ile oluşan veri setine istatistik yöntemler uygulanarak bölgedeki PM popülasyonun karakteristik özellikleri incelenerek zaman içerisindeki değişimleri değerlendirilmiştir.

Ölçülen metal konsantrasyonlarına etki eden kaynakların belirlenmesinde 2 farklı reseptör modellemesi, Koşullu olasılık fonksiyonu ve Pozitif Matris Faktörizasyon, yöntemleri kullanılmıştır. Koşullu olasılık fonksiyonu (KOF) örnekleme noktasına ulaşan bir hava kütesinin yüksek miktarda kirletici konsantrasyonuna sahip olabilirliğini hesaplamaktadır (Ashbaugh vd., 1985; Kim vd., 2003). KOF genellikle lokal kaynakların belirlenmesinde etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte direkt olarak kirletici kaynağının coğrafik konumunu vermez fakat potansiyel kaynakların bulundukları yönleri göstermektedir.

Son olarak, kaynak türleri ve kaynak katkılarının belirlenmesinde, Paatero ve Tapper, (1994) tarafından geliştirilen, çok değişkenli reseptör bazlı bir model olan Pozitif Matris Faktörizasyon (PMF) yöntemi, PM örneklerinin analitik sonuçlarına

uygulanarak kullanılmıştır. PMF sonuçlarından elde edilen her bir kaynağın her bir parametreye kantitatif katkısı, PM kütlesi için her bir kaynağın katkısının belirlenmesine temel oluşturmaktadır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kuramsal Bilgiler

2.1.1 Partikül madde

Partikül madde (PM), havada asılı kalan katı ve sıvı partiküllerin karışımıdır. Asitler (nitratlar ve sülfatlar gibi), organik kimyasallar, metaller, toprak parçacıkları ve biyolojik bileşenler içerir. Bu bileşenlerin her biri, oluşum mekanizmalarına göre birincil ve ikincil olarak sınıflandırılabilir bir kaynağın izleyicisidir. Birincil parçacıklar, kaynaklarından doğrudan atmosfere salınır; ancak ikincil partiküller, birincil gazların kimyasal dönüşümünden sonra oluşur (Kim vd., 2019).

PM aynı zamanda ilk olarak 1990 yılında EPA tarafından belirlenen altı yaygın hava kirleticisinden (Kriter Kirleticiler olarak da bilinir) biridir: Partikül Madde, Ozon, Karbon Monoksit, Azot Oksitler, Kükürt Dioksit ve Kurşun (Lu ve Fang, 2015). EPA, sağlık, çevre ve özellikler üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı bu kirleticileri “kriterler” olarak adlandırmaktadır (Manisalidis vd., 2020).

Tarihte hava kirliliği olayları sırasında meydana gelen insan kayıplarına dayanarak PM, kirletici kriterler arasında en önemli unsur olarak sınıflandırılabilir. Bu hava kirliliği olayları arasında Londra'da 1952 yılında meydana gelen ve 4.000'den fazla insanın ölümüne neden olan olay dünyanın en trajik olayı olarak da adlandırılır. Bu tarihi felaketten bu yana PM'nin epidemiyolojik ve toksikolojik etkilerini bulmak için hava kalitesi çalışmaları başlamıştır (Brimblecombe, 2017; Molina, 2021). Sonuç olarak, sağlık üzerine etkileri PM'nin boyut dağılımıyla ilişkilendirilmiş ve PM analizi PM₁₀ ve PM_{2,5} olmak üzere iki bölüme ayrılmıştır. Ayrıca daha küçük parçacıkların insan sağlığı üzerindeki daha güçlü potansiyel etkisinde ortaya konmuştur (Akhbarizadeh vd., 2021; Jiang vd., 2018). Günümüzde PM ile ilgili kardiyovasküler ve pulmoner problemler kanıtlanmış ve PM₁ hava kirliliği literatürde büyük ilgi görmüştür (Giusto vd., 2018; Pope III vd., 2018). Bunlara ek olarak, son yıllarda yapılan çalışmalar PM'nin ikincil organik partiküller ve uçucu organik asitlerle etkileşimine odaklanmıştır (Wang vd., 2021).

2.1.2 Partikül maddenin kaynakları

20. yüzyıldaki hava kirliliği olaylarından sonra, atmosferik çalışmalar partikül maddenin kaynaklarına yöneldi. İlk olarak, kentsel atmosferdeki aerosollerin bileşimi ve kaynakları belirlendi (Favez vd., 2021).

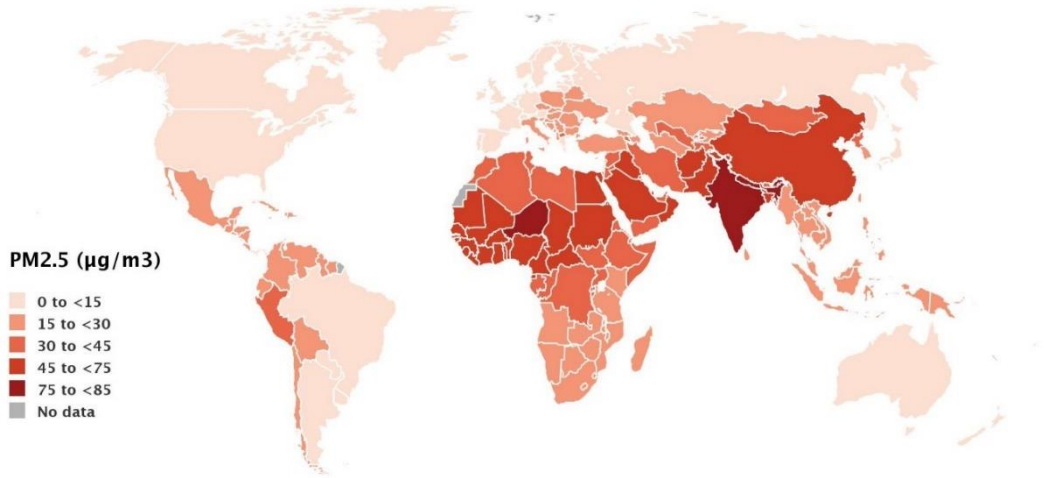
Küresel PM konsantrasyonlarının çoğunluğu volkanlar, okyanus ve denizler, mineral tozları ve orman yangınları gibi doğal kaynaklardan kaynaklanmaktadır (Gaonkar vd., 2020). Volkanik patlamalar sonucu açığa çıkan volkanik küller Fe ve Mg metalleri açısından zengindir. Ayrıca bu küllerin yüzeylerinde SO_4^{2-} gazlarının birikmesi sonucu oluşan kükürt tuzlarını da bulunur (Delmelle vd., 2021). Mineral tozları aynı zamanda, kıtalar üzerinde toz fırtınaları ile taşınabilen doğal bir PM kaynağıdır. Sahra Çölü - Sahel bölgesi, Mg, Ca, Al, Fe, Cr ve Si'nin toprak kaynaklı elementlerden oluşan en büyük mineral tozu kaynağıdır (Le Quilleuc vd., 2018; Zhang vd., 2018). Okyanus ve denizler, deniz püskürtme mekanizması yoluyla atmosfere Na, Cl ve Mg gibi eser elementler şeklinde PM verir (Lee vd., 2018; Sevimoğlu ve Rogge, 2019). PM'nin salınımının bir diğer doğal yolu da orman yangınlarıdır. Biyo kütle yanması olarak değerlendirilebilir ve karbonlu PM (OC ve BC) konsantrasyonlarında artışa yol açabilirler (Fleisch vd., 2020; Johnston vd., 2019).

Antropojenik PM kaynakları, sabit ve hareketli kaynaklar olarak ikiye ayrılabilir. Mobil kaynaklar, hava, demiryolu, denizcilik, karayolu ve karayolu dışı araç taşımacılığı gibi ulaşım ile ilgili emisyonları içerir (Gromov vd., 2020). Bu ulaşım sistemlerinin çoğu fosil yakıtlarla çalıştırıldığından dolayı, Mn, Fe, Zn, Br, Pb gibi tehlikeli miktarlarda ağır metal ve karbonlu element (elemental ve organik karbon) salmaktadır (Ali vd., 2019; Zhang vd., 2018). Diğer yandan, yakıt ile elektrik üretimi yapan tesisler ve çelik, petrokimya, mineraller, çimento ve metal işleme gibi çeşitli endüstriyel tesisler sabit kaynaklara örnek olarak verilebilir (Leeson vd., 2017). Bu insan faaliyetleri sonucunda da atmosfere Pb, Fe, Mn, Zn, As, Se, V, Ni salınmaktadır (Sánchez vd., 2021).

Çok sayıda doğal PM kaynağı olmasına rağmen, doğal kaynakların küresel PM konsantrasyonlarındaki payları antropojenik kaynaklar kadar önemli değildir (Chen vd., 2017). Bunun nedeni, boyutlarından dolayı ömürleri arasındaki fark olarak açıklanmaktadır. Antropojenik kaynaklar genellikle ince partiküller salmaktadır

(aerodinamik $\text{çap} < 2,5 \mu\text{m}$). İnce partiküller havada kalma süresi (günlerden haftalara kadar değişir) doğal kaynaklı PM'lerden (dakikalardan saatlere kadar değişir) çok daha büyük olduğundan, çevre üzerinde oluşturabileceği baskı göz önüne alındığında antropojenik kökenli parçacıkların daha önemli olduğu sonucuna varılmaktadır.

2019 yılında dünya nüfusunun %90'ından fazlası, DSÖ Hava Kalitesi Yönergesi'nde yer alan $10 \mu\text{g m}^{-3}$ 'ü aşan yıllık ortalama konsantrasyonlara maruz kalmıştır. En yüksek yıllık ortalama riskler Asya, Afrika ve Orta Doğu'da görülmüştür (Şekil 2.1). Dünya çapında en yüksek riske sahip ülkelerin yine bu bölgelerde olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.1'de koyu renklerle gösterilen Hindistan, Nijer, Katar, Mısır, Bangladeş ve Pakistan gibi ülkelerin $\text{PM}_{2,5}$ konsantrasyonları açısından daha yüksek riskli olduğu görülmektedir. Avustralya, Kanada, Estonya, Finlandiya, İzlanda, Yeni Zelanda, Norveç, İsveç ve Amerika Birleşik Devletleri'nin ise en düşük maruziyete sahip ülkeler (yani nüfus ağırlıklı yıllık ortalama konsantrasyonlar $8 \mu\text{g m}^{-3}$ 'ten az) olduğu ve harita üzerinde de daha açık renklerle gösterilmişlerdir.



Şekil 2.1. 2019 yılına ait küresel nüfus ağırlıklı yıllık ortalama $\text{PM}_{2,5}$ konsantrasyonları (Health Effects Institute [HEI], 2020).

Bu nüfus ağırlıklı $\text{PM}_{2,5}$ konsantrasyonları, tüm ülkelerdeki yıllık ortalamaları temsil ettiğinden dolayı, günden güne veya belirli mevsimlerde, özellikle şehirler veya büyük kirlilik kaynakları çevresinde gözlemlenebilen oldukça yüksek konsantrasyonları içerir. Kısa vadeli maruziyet artışları sağlığı etkileyebilse de, hava kirliliğinden

kaynaklanan hastalık yüküne ve ölüm oranlarına en fazla katkıda bulunan uzun vadeli maruziyetlerdir ve bu nedenle Küresel Hastalık Yüğü projesinin (GBD'nin) odak noktasıdır (Bu vd., 2021; HEI, 2020).

2.1.3 Partikül maddenin boyutları

Atmosferde bulunan partikül madde boyut dağılımını anlamak, partikül maddenin kaynakları, davranışları ve oluşum mekanizmalarının anlaşılması için önemlidir. PM'nin davranışının ve oluşum mekanizmasının anlaşılmasında partikül büyüklüğü dağılımı büyük önem taşımaktadır (Richardson, vd., 1957). Çünkü partikül maddenin sağlık ve çevresel etkilerinin seviyesi, boyutlarıyla doğrudan ilişkilidir. Parçacıkların aerodinamik çapları küçüldükçe, solunum sistemine daha rahat girebildikleri ve daha derinlere ilerleyebildikleri için sağlık açısından daha tehlikeli olmaktadır. Aerodinamik çap, bir partikülün geometrik boyutu, şekli ve gerçek öz kütlesinden bağımsız olarak, öz kütlesi 1 g cm^{-3} olan bir kürenin durgun bir ortamdaki çökme hızına karşılık gelen çap olarak tanımlanmaktadır (World Health Organization [WHO], 1999).

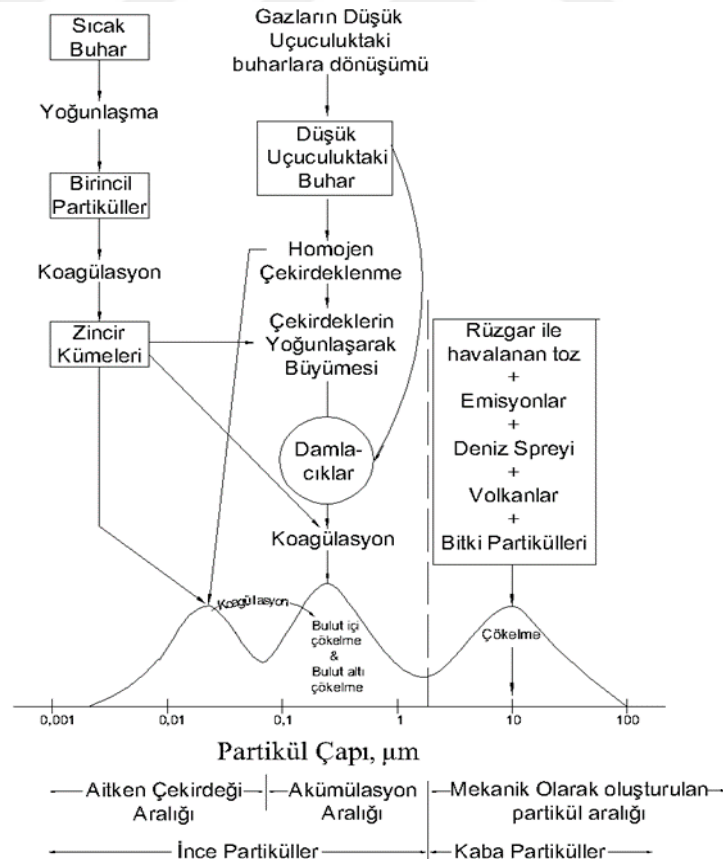
Partikül madde, US EPA tarafından kaba ve ince olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır ve dünya çapında da genel olarak bu sınıflandırma kullanılmaktadır. Kaba parçacıklar aerodinamik çapı $10\text{ }\mu\text{m}$ 'dan küçük parçacıkları (PM_{10}), ince parçacıklar ise aerodinamik çapı $2,5\text{ }\mu\text{m}$ 'dan küçük parçacıkları ($\text{PM}_{2,5}$) temsil etmektedir (United States Environmental Protection Agency [US EPA], 2018).

Dünya üzerinde yapılan çalışmalar ve raporlamalar PM_{10} ve $\text{PM}_{2,5}$ boyutlarında odaklanmıştır. Bunun en önemli sebepleri PM_{10} 'dan büyük partiküllerin solunum sistemine girmemesinin yanı sıra yer çekiminin etkisiyle hızlıca atmosferden ayrışmalarıdır. PM_{10} 'dan küçük partiküller solunum sisteminin üst tarafında tutulurken, $\text{PM}_{2,5}$ ise solunum sisteminin iç kısımlarına kadar girebilmektedir.

$\text{PM}_{2,5}$ boyutundaki partikül maddeler genel olarak antropojenik aktivitelerden kaynaklı olmakla birlikte atmosferde kalış süreleri uzundur (Kulshrestha vd., 2009). Atmosferde kalış süresinin uzaması partiküllerin uzun mesafeli taşınımına kaynak bölgeden kilometrelerce uzağa taşınmasına ve üretildiği yerden farklı yerlerde etki göstermesine sebep olabilmektedir. Buna ifadelere ek olarak atmosferde kalma süresi

(residence time) de arttığı için çevresel etkilerinin şiddeti de daha ciddi ve daha büyük hale gelmektedir (Fuzzi vd., 2015; Radke vd., 1991).

US EPA tarafından kaba (PM_{10}) ve ince ($PM_{2,5}$) şeklinde yapılmış olan parçacık boyut sınıflandırmasının aksine, Whitby (1978), parçacıkların oluşum mekanizmalarına göre üç tipli parçacık boyut sınıflandırması (Şekil 2.2) tanımlamıştır. Bu sınıflandırmaya göre en küçük boyut “çekirdeklenme aralığı” ya da “Aitken çekirdeği aralığı” parçacıklardan oluşmaktadır. 0,08 μm ’den küçük çapa sahip bu parçacıkların en önemli kaynakları yanma ve öncül gaz bileşikleriyle oluşan ikincil partiküllerdir. Bu nedenle antropojenik kaynaklara sahiptirler. Atmosferdeki yaşam süreleri çok kısa olan bu parçacıklar partiküller hızlıca büyük partiküllerle veya birbirleriyle topaklaşmaktadırlar. Ayrıca konsantrasyonunun %80’inden fazlasını oluştururlar, ancak toplam kütleye katkıları ihmal edilebilir düzeydedir. Buna ek olarak, Aitken parçacıkları, bulut yoğunlaşma çekirdeği görevi görerek bulut ve sis damlacığı oluşumunu etkilediğinden iklim için çok önemlidir (Mikhailov, 2017).



Şekil 2.2. Partikül madde oluşum mekanizmasında parçacık boyut değişim (Whitby, 1978).

İkinci boyut sınıflandırması olan akümülayon aralığındaki parçacıkların çapları, 0,08 µm ile 2,5 µm aralığındadır. Bu partiküller yanma sonucu salınan daha küçük partiküllerin topaklaşmasıyla, uçucu gazların yoğunlaşmasıyla ve büyük toprak partiküllerinin aşınmasıyla oluşmaktadırlar. Konsantrasyonun küçük bir kısmını (yaklaşık %5) ve toplam kütle konsantrasyonunun yarısından fazlasını oluştururlar (Sun vd., 2017). Atmosferde uzun kalma süreleri vardır ve hem yağ hem de kuru çökme yoluyla atmosferden atılırlar. Ayrıca atmosferde uzun süre kaldıkları için uzun mesafelerce taşınabilirler ve görüşü etkilerler. Partikül çapı 2,5 µm'den daha düşük partiküller “ince partiküller” olarak adlandırılmaktadır.

Partikül çapı 2,5 µm'den büyük partiküller “kaba partiküller” olarak adlandırılırlar ve doğal kaynaklardan salınmaktadırlar. Havalanan toprak, polenler, deniz tuzu ve biyolojik emisyonlar atmosferdeki kaba partiküllerin en önemli kaynaklarıdır. Kırsal ve kentsel bölgelerde PM'deki kaba partikül fraksiyonu değişiklik göstermektedir. Kırsal alanlarda toplam kütlenin %70'ini, kentsel alanlarda ise %50'sini oluşturmaktadır. Bunlar arasında içeriğinde metal oksitler, kalsiyum karbonat ve silikat (Jacob, 2000) bulunan havalanan toprak, özellikle kuru ve yarı kuru iklimlerin yaşandığı bölgelerde önemli bir doğal kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu parçacıklar ağır oldukları için kısa atmosferik ömürleri vardır.

2.1.4 Partikül maddenin etkileri

Partikül maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri son yıllarda çok önemli bir konu haline gelmiştir. PM'nin sağlığa etkilerinin kesin mekanizmaları henüz ortaya çıkarılmamış olmasına rağmen, partikül boyutunun ve bileşiminin sağlık etkisi üzerinde büyük önemi olduğu kabul edilmektedir (Öztürk, 2009; Tokgöz, 2013).

Atmosferik ince partiküllerin olumsuz sağlık etkilerine, Stern vd., 1984 yılında yapmış oldukları çalışma ile değinmişlerdir. Yaptıkları çalışmada bu etkinin nedenini ise; iri parçacıkların solunum sisteminin üst kısmında tutulabilmeleri, Brown hareketinin bir sonucu olarak ince parçacıkların ise tutulamadığı şeklinde açıklamıştır. İnce partiküller, bu özellikleri nedeniyle akciğerlerde birikerek solunum yollarına nüfuz edebilirler (Safai vd., 2013). Ayrıca, daha küçük parçacıklar (PM_{0,1}) kana bile girebilir ve vücutta dolaşabilir (Verbrugge, 2004). Bu nedenle, artan maruz kalma süresi ile

toksik metallere sahip partiküllerin konsantrasyonları yükselir. Çizelge 2.1’de bu spesifik eser metalleri, kaynaklarını ve sağlık üzerindeki etkileri verilmiştir.

Çizelge 2.1. PM'nin ağır metal bileşenlerinin insan sağlığı üzerindeki etkisi (Kimani, 2007; Özbolat ve Tuli, 2016).

Ağır Metal	Çevresel Kaynak	Minimum Risk Seviyesi	Kronik Maruz Kalma / Toksikite Etkisi
Arsenik (As) Cas: 7440-38-2	Herbisitler ve pestisitler, elektronikler, elementi içeren atıkların yakılması, kirli su.	0.0003 mg/kg/gün oral maruziyet	Karaciğer iltihabı periferik sinir hasarı nöropati, karaciğer kanseri, cilt ve akciğerler, üst solunum sisteminin tahrişi – farenjit, larenjit, rinit, anemi, kardiyovasküler hastalıklar.
Bakır (Cu) Cas: 7440-50-8	Elektrik ve boya sanayinde, tesisat borularının üretiminde ve veteriner hekimlikte	0.01 mg/kg/gün oral maruziyet	Karaciğer ve böbrek hastalıkları, Menkes Sendromu, kardiyovasküler rahatsızlıklar, Wilson Hastalığı, kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları
Civa (Hg) Cas: 7439-97-6	Elektronik ve Plastik atıklar, pestisitler, ilaç ve dış atıkları	Desilitre kan başına 10 mikrogramın altında; oral RfD(referans dozu) 4 mg/kg/gün	Sindirim sistemi ile ilgili ve solunum yolu tahrişi, Böbrek yetmezliği, nörotoksik
Kadmiyum (Cd) Cas: 7440-43-9	Elektronik, Plastik, piller – diyet ve su	Desilitre kan başına 1 mikrogramın altında	Akciğerlerde ve gastrointestinal (sindirim) sistemde lokal tahriş, böbrek hasarı ve iskelet sistemi anormallikleri
Kurşun (Pb) Cas: 7439-92-1	Endüstriyel ve araç emisyonları, boyalar ve plastik, kağıt vb.	Desilitre kan başına 10 mikrogramın altındaki kandaki kurşun miktarı	Nörolojik gelişim bozukluğu, hematolojik sistemin baskılanması (anemi), böbrek yetmezliği, immünosupresyon

Çizelge 2.1'de listelenen ağır metallere ek olarak, V, Fe, Zn, Ni ve Mn metallerini kardiyovasküler hastalıklar, ölümcül olmayan kalp, ağır astım ve akciğer kanseri gibi çeşitli sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmiştir (Özbolat ve Tuli, 2016; Wang vd., 2018).

Eser elementler, sağlığa etkilerinin yanı sıra küresel iklim, malzeme ve görünürlük üzerindeki etkilerinden dolayı çevreye de zararlıdır (Munawer, 2018). Önceki çalışmalar, önemli miktarda siyah karbon içeren PM'yi, güneş radyasyonunu toprağa ulaşmadan önce emerek küresel ısınma ile ilişkilendirdi. PM'nin bir diğer olumsuz etkisi de, insan yapımı yüzeylerin kirlenmesidir. PM'nin asit bileşenleri estetik görünüme ve malzemelere zarar verir (Gurgen, 2017). Ayrıca, belirgin olarak toz partiküllerinden oluşan alkali partiküller, duvar, kapı ve otomobillerin yüzeylerini bozar (Jimoda, 2012). Son olarak, görüş mesafesinin azalması PM'nin bariz etkilerinden biridir. Özellikle 0,3 – 1,0 µm arası çapa sahip ince partiküller ışığı emerek ve dağıtarak görünürlüğü büyük ölçüde azaltır (Sudheer ve Rengarajan, 2012; Weingartner vd., 2003).

2.1.5 Eser elementler

Atmosferik eser elementler, hava kirliliğinin ve kaynaklarının tanımlanmasında önemli (tracers) izleyicilerdir. Yapılan çalışmalar da (Çetin vd, 2007; Kulkarni vd., 2007; Öztürk, 2009) emisyonun türüne göre eser elementler hemen hemen tüm aerosol boyutu fraksiyonlarında tespit edilebildiklerini ortaya koymuştur. Bu nedenle, aerosol kaynaklarını belirlemek için farklı büyüklükteki bileşim tanımlanmalıdır.

Eser metaller, doğal kaynaklardan ve antropojenik kaynaklardan salınarak atmosfere yayılabilir. Doğal kaynaklı salınma, kayaların ayrışması, maden yatakları, volkanik faaliyetleri, rüzgâr erozyonu, orman yangınları, deniz spreyi ve biyogenik emisyonlar şeklinde gerçekleşir. Bu kaynaklardan salınan eser elementler Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu kaynaklardan toz tanecikleri ve tuz kristalleri en önemli iki kaynak olarak öne çıkmaktadır. Bu iki en önemli kaynaktan biri olan mineral tozu, toprak erozyonu, kum fırtınaları, toprak parçacıklarının yol zemininden ve topraktan yeniden askıya geçmesi gibi olaylardan kaynaklanmaktadır. Bunlardan bilinen en önemli emisyon kaynağı Sahra Çölü olmaktadır (Fuzzi vd., 2015). Bu tür emisyonlar, partikül madde kirliliğine büyük etkide bulunmakta ve PM₁₀ grubu parçacık emisyonlarının oransal olarak en büyük kısmını oluşturmaktadır (NSW EPA, 2020; US EPA, 2020).

Sonuç olarak bu kaynaklar mineral oksitlerin ve demir, alüminyum, silisyum, kalsiyum, potasyum, magnezyum ve manganez gibi yer kabuğu elementlerinin emisyonuna sebep olmaktadır (Appel vd., 2013; Houghton vd., 2001; Perraud vd., 2012). Toprak tozu emisyonlarının %75'inin doğal kaynaklar tarafından yapılırken, kalan %25'inin antropojenik kaynaklar tarafından gerçekleştirildiği gözlenmiştir (Fuzzi vd., 2015). Bu emisyonlar son yıllarda giderek önem kazanmaktadır, çünkü Sahra kaynaklı kum fırtınası olayları ve bunların taşınması, Avrupa şehirlerinde partikül madde için belirlenmiş hava kalitesi standartlarının aşılmasında rolü olduğu bilinmektedir (Fuzzi vd., 2015).

Çizelge 2.2. Eser Elementlerin Doğal Kaynakları (Wu vd., 2020).

Kaynak Kategorisi	Eser Elementler
Rüzgârla taşınan toz	Cr, Co, Mn, Zn, Pb, Cu, V, As, Ni
Deniz Spreyi	Na, Cl, V, As
Volkanik Faaliyetler	Cu, Zn, V
Yabani Orman Yangınları	Cu, Zn
Biyojenik	
Kıtasal partiküller	Cu
Kıtasal uçucu maddeler	As, Se, Zn
Deniz	As, Zn

Çizelge 2.2'de eser elementlerin kaynak kategorileri, yıllık yoğunluklarına göre verilmiştir. Atmosferik eser elementlerin önemli bir doğal kaynağı, rüzgârla savrulan tozdur. Rüzgârla uçuşan tozlarda bulunan Cr, Cu, Mo, Ni, Pb ve Zn, bu metallerin toplam akışlarının %20-30'unu oluşturur. Ayrıca, toplam Cd ve Hg akışlarının %50'sinden volkanik patlamalar sorumludur ve Se ve Mo'nun %50'den fazlası biyojenik kökenlerden salınır.

Volkanik patlamalar bir diğer doğal kaynak olarak partikül madde oluşumuna katkı sağlamaktadırlar. Bu kaynaklardan, demir ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, çoğunlukla SO₂ formunda olmak üzere gaz fazında sülfür salınımı gerçekleşir (Houghton vd., 2001). Volkanik patlamanın büyüklüğüne bağlı olmak

üzere, bu patlamalardan salınan küller serbest troposfere ve hatta stratosfere kadar taşınabilmektedir. Doğrudan patlama kaynaklı salınımların yanı sıra, volkanik küller yerleştikleri ortamlardan rüzgâr yoluyla askıntı duruma geçebilir ve atmosferde taşınabilmektedir (Langmann, 2013).

Antropojenik (insan kaynaklı) partikül madde kaynakları ise yerleşik (stationary) kaynaklar ve hareketli (mobile) kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yerleşik kaynaklar, evsel, ticari, tarımsal ve sanayi kaynaklardan oluşurken hareketli kaynaklar, otomobiller, uçaklar, trenler ve deniz araçları gibi motorlu taşıtlardan oluşmaktadır (US EPA, 2015; National Research Council, 2010). Eser elementlerin emisyon kaynakları Çizelge 2.3'te listelenerek özetlenmiştir.

İnsan kaynaklı partikül madde emisyonlarında fosil yakıt tüketimi başı çeken unsur olmaktadır. Bu tüketim, motorlu taşıt emisyonları, elektrik üretimi için fosil yakıt kullanan güç santralleri, evsel ısıtma ve sanayi tesislerinde tüketim olmak üzere farklı şekillerde gerçekleşebilir (US EPA, 2015; National Research Council, 2010).

Trafik kaynaklı emisyonlar hem taşıtlardan doğrudan yapılan emisyonları, hem de taşıtların dolaylı yoldan sebebiyet verdiği, lastik ve fren aşınmaları, yollardaki yüzey tozlarının yeniden askıntı duruma geçmesi gibi dolaylı emisyonları kapsamaktadır (European Commission, 1997). Motorlu taşıtlarda fosil yakıt kullanımı Fe, Al, Ca, Na, K, Ba, Se, S, Mn ve Pb gibi pek çok tehlikeli eser elementlerin atmosfere salınmasına neden olmaktadır (Hung-Lung ve Yao-Sheng, 2009; Omidvarborna vd., 2014; Robert vd., 2007).

Ayrıca, güç santralleri, her tür hava kirleticisinin başlıca kaynaklarından biri olarak, partikül madde emisyonlarında da önemli bir etkiye sahiptir ve özellikle de ince parçacık gruplarının salınımına büyük bir öneme sahiptir (European Commission, 1997). Özellikle de kömür yakmalı güç santralleri, güç santrali kaynaklı emisyonlarının çok büyük bir kısmını gerçekleştirmektedir. ABD Çevresel İşbirliği Komisyonu (CEC) raporuna göre, ABD’de partikül madde salınımına en çok katkıyı yapan 250 güç santralinden 241 tanesi (%96,4) yakıt olarak kömür kullanırken, sıvı yakıt (fuel-oil) kullananların sayısı 7 (%2,8), doğalgaz kullananların sayısı ise 2 (%0,8) olmuştur (Commission for Environmental Cooperation, 2005). Kömür yakmalı güç

santrallerinden yapılan partikül madde emisyonlarının ana bileşenleri SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ olarak tespit edilmektedir (Zhang vd., 2005).

Çizelge 2.3. Antropojenik eser metallerin emisyon kaynakları (Morawska ve Zhang 2002).

Emisyon Kaynakları	Eser Elementler
Karayolu Taşımacılığı	
Motorlu Taşıt Emisyonları	Br, Pb, Ba, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As
Motor Aşınmaları	Fe, Al
Lastik Aşınmaları	Zn
Yol Kenarı Tozu	Al, Sl, K, Ca, Ti, Fe, Zn
Endüstriyel Tesisler	
Sıvı Yakıt Yakan Enerji Santralleri	V, Ni
Kömür Yakma	Se, As, Cl, Cu, Al, S, P, Ca
Rafineriler	V
Demir ve Çelik Fabrikaları	Pb
Demir Dışındaki Metallerin Ergitilmesi	As, In, Cu, Zn
Bakır İzabe Tesisleri	Cu
Mangan, Mangan İçerikli Kimyasalların Üretimi	Mn
Küçük Ölçekli Yakma Endüstrileri	
Atık Yakma Fırını	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, K, Pb
Odun Yakma	Ca, Na, K, Fe, Br, Cl, Cu, Zn
Mineralizasyon ve Hammadde Prosesleri	Mg, Al, K, Mn, Fe, Se

Bir diğer fosil yakıt yanması temelli partikül madde kaynağı olan evsel ısınma da daha önce belirtilen güç kaynaklarıyla benzer karakteristik özellikler göstermektedir. Isınma temelli partikül madde emisyonlarının büyük bir kısmı odun ve kömür yakılmasından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, bu yakıtların kompleks kimyasal yapılarından dolayı yüksek karbon ve kükürt içeriğine sahip olmaları, bunun sonucunda da eksik yanma ürünleri şeklinde partikül madde salınımları gerçekleştirmeleridir (Energy Information Administration, 1999). Bu yakıtların aksine doğalgaz, basit kimyasal yapısı ve düşük karbon ve kükürt içeriği sayesinde çok daha düşük seviyede partikül madde ve başka türlü tehlikeli kirleticiler salgılamaktadır (US EPA, 1995).

Çizelgede belirtildiği gibi, karayolu taşımacılığı, endüstriyel tesisler, küçük ölçekli yakma endüstrileri ve mineralizasyon ve ayrıca hammadde süreçleri, eser metalleri

serbest bırakan ana antropojenik faaliyetlerdir. Bu faaliyetler sonucunda salınan en yaygın eser metaller ise Cu, Pb, Zn ve Fe'dir.

2.1.6 Ulusal ve uluslararası hava kalitesi standartları

Ülkemizde hava kirleticileri Avrupa Birliği Hava Kalitesi Direktifleri (96/62/EC, 99/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC ve 2004/107/EC) ve Çevre Kanunu'nun Ek 6. Maddesi ve Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliğine göre düzenlenmektedir.

6 ortak kirleticiler için ülkemizde (T.C. Resmi Gazete, 2008), ABD'de (US EPA, 2016) ve Avrupa Birliği'nde (European Commission, 2019) uygulanan hava kalitesi standartları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Ortak hava kirleticileri için ulusal ve uluslararası hava kalitesi standartları.

	Ortalama Süre	ABD	AB	Türkiye
CO	8 saatlik	10 mg m ⁻³	10 mg m ⁻³	10 mg m ⁻³
Pb	Yıllık	0.15 µg m ⁻³	0.5 µg m ⁻³	0.5 µg m ⁻³
NO ₂	Saatlik	188 µg m ⁻³	200 µg m ⁻³	200 µg m ⁻³
O ₃	8 saatlik	140 µg m ⁻³	120 µg m ⁻³	120 µg m ⁻³
PM _{2,5}	24 saatlik	35 µg m ⁻³	25 µg m ⁻³	--
PM ₁₀	24 saatlik	50 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³
SO ₂	Saatlik	196.5 µg m ⁻³	350 µg m ⁻³	350 µg m ⁻³

Çizelge 2.4'ten de görülebileceği gibi ülkemizde belirlenen bazı sınır değerler AB, ABD tarafından belirlenen sınır değerlerden daha yüksektir. Ayrıca mevzuatımızda PM_{2,5} ile ilgili herhangi bir limit değer bulunmamaktadır. Ancak, bu sınır değerlerin AB hava kalitesi direktiflerinde belirlenen sınır değerlere uygun olması hedeflenmektedir.

Çizelge 2.4'te belirtilen 6 ortak kirleticilerinin yanı sıra Türkiye, AB direktiflerine uygun olarak Benzen (C₆H₆), Arsenik (As), Kadmiyum (Cd), Nikel (Ni) ve Benzo (a)

piren ($C_{20}H_{12}$) gibi diğer hava kirleticileri için sınır değerler Çizelge 2.5'te belirlemiştir. Bu limit değerlerin 2021 yılı itibariyle uygulanması beklenmektedir.

Çizelge 2.5. Benzen, As, Cd, Ni ve Benzo (a) piren için ulusal hava kalitesi standartları.

	Ortalama Süre	Limit Değer
Benzen	Yıllık	$5 \mu\text{g m}^{-3}$
As	Yıllık	6 ng m^{-3}
Cd	Yıllık	5 ng m^{-3}
Ni	Yıllık	20 ng m^{-3}
Benzo(a)piren	Yıllık	1 ng m^{-3}

2.2 Türkiye ve Dünyada Gerçekleştirilen Çalışmalar

Onat vd. (2013) $PM_{2,5}$ için 24 Nisan 2009 - 24 Mayıs 2009 ve PM_1 için 11 Aralık 2009 - 9 Nisan 2010 tarihleri arasında PARTISOL partikül madde örnekleyici kullanarak Türkiye'nin kuzey batısındaki en kalabalık şehir olan İstanbul'un kentsel bölgesinde bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. On dokuz $PM_{2,5}$ numunesi ve 17 PM_1 numunesi toplanmıştır. 23 elementin (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Ba) konsantrasyonunu ölçmek için XRF kullanılmıştır. $PM_{2,5}$ konsantrasyonu $23,8 \mu\text{g m}^{-3}$ ile $81,5 \mu\text{g m}^{-3}$ arasında, PM_1 konsantrasyonları ise $7,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ile $30,2 \mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişiklik göstermiştir. Temel bileşenler analizinin (PCA) bir sonucu olarak, $PM_{2,5}$ metal emisyonlarına, S, Cr, Zn, Cu ve K'deki yüksek faktör yükleriyle, önemli antropojenik kaynakların domine ettiği sonucuna varılmıştır.

Tepe (2016)'nin gerçekleştirdiği çalışmada Temmuz 2014-Temmuz 2015 tarihleri arasında iki günde bir 24 saat süreyle $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde bulunan örnekleyici ile gerçekleştirilmiştir. Toplanan filtreler EDXRF cihazıyla analiz edilmiş ve toplamda 15 element (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb) konsantrasyonu tayin edilmiştir. Kaba partikül fraksiyonunda Ti, Ca, Al ve Na gibi toprak kaynaklı elementlerin domine ettiği sonucuna varılmıştır. Diğer yandan ince partikül fraksiyonunda ise S, As, Zn, Pb gibi antropojenik elementlerin domine ettiği bulunmuştur. PMF analizi sonucuna göre ince ve kaba partikül fraksiyonları için beşer kaynak saptanmıştır. İnce partikül

fraksiyonunda belirlenen kaynaklar: Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak emisyonları; kaba partikül fraksiyonunda belirlenen kaynaklar ise toprak emisyonları, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz tuzu, Mn maden emisyonları ve yol tozudur. İnce partikül fraksiyonunda yanma emisyonları, kaba partikül fraksiyonunda ise yol tozu en önemli kaynaklar olarak değerlendirilmiştir.

Goli (2017) Ankara atmosferinde “SFU-stack filter unit” ile Temmuz 2014- Ekim 2015 tarihleri arasında günlük ve 24 saatlik örnekler toplamıştır. Biri kentsel diğeri yarı-kentsel olarak tanımlanan iki farklı istasyondan örnekler toplanmış ve ICPMS cihazı ile 60’a yakın elementin analizi gerçekleştirilmiştir. PMF kaynak belirleme yöntemi ile her iki istasyon için 6 kaynak belirlenmiştir; yarı-kentsel istasyon için kirlenmiş yüzey toprağı, toprak faktörü, kömür yakma, yağ yakma, dizel; kentsel istasyon için trafik ve toprak faktörü, kömür yakma, yol tozu, trafik, kirlenmiş toprak ve dizel.

Marcazzan vd. (2001)’de Aralık 1997-Eylül 1998 döneminde Milano’nun merkezinde yer alan kentsel olarak tanımlanan bir istasyonda 24 saatlik eşzamanlı PM₁₀ ve PM_{2,5} partikül madde (PM) örneklemeleri gerçekleştirmiştir. İki fraksiyonun kütle konsantrasyonları, farklı koşullara bağlı olarak önemli günlük değişimler göstermiştir. EDXRF tekniğı ile belirlenen element bileşimi, iki fraksiyonda oldukça farklı olarak kaydedilmiştir: daha ince olanda, toprak kökenli elementlerin konsantrasyonları azalırken, antropojenik elementlerin zenginleşmiş olduğu sonucuna varılmıştır. Elementlerin, gaz halindeki kirleticilerin ve kütle konsantrasyonu veri setlerinin çok değişkenli analizi ile PM₁₀ ve PM_{2,5} bileşimine katkıda bulunan dört ana kaynak belirlenmiştir: araç egzoz emisyonları, yeniden havalanmış toprak tozu, ikincil sülfatlar ve endüstriyel emisyonlar.

Maykut vd. (2003)’de Seattle, WA’da merkezi bir yerleşim yerinde PM_{2,5} kaynaklarını belirlemek için 1996’dan 1999’a kadar bir IMPROVE örnekleyicisi ile toplam 289 örnek toplamıştır. Toplanan filtreler partiküler organik bileşenler ve elementel karbon dahil olmak üzere 31 bileşen için analiz edilmiştir. PMF, Unmix ve EPA’nın Kimyasal Kütle Dengesi modeli ile kaynak belirleme çalışması yürütülmüştür. Kullanılan bu üç alıcı model ile PM_{2,5}’in ana kaynaklarının bitkisel yanma, mobil kaynaklar ve yeniden

havalanmış toprak tozu ve deniz spreyinden daha az katkı oranı ile ikincil parçacık oluşumu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Yu vd. (2013) 1 Ocak- 31 Aralık 2010 arasında Pekin Normal Üniversitesi'nde günlük ve 24 saatlik PM_{2,5} numuneleri toplamışlardır. Al'den Pb'ye kadar olan element konsantrasyonları, partikül kaynaklı X-ışını emisyonu (PIXE) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu veri seti ile PMF kaynak belirleme çalışması yürütülmüştür. Toplamda yedi kaynak ve bunların toplam PM_{2,5} kütlesine katkıları belirlenmiştir. Bunlar sırasıyla şu şekilde belirlenmiştir; ikincil kükürt – 13,8 µg m⁻³, %26,5; araç egzozu– 8,9 µg m⁻³, %17,1; fosil yakıt yanması – 8,3 µg m⁻³, %16; yol tozu – 6,6 µg m⁻³, %12,7; biyokütle yakma – 5,8 µg m⁻³, %11,2; toprak tozu – 5,4 µg m⁻³, %10,4; ve metal işleme – 3,1 µg m⁻³, %6,0. Kaçak tozlar (toprak tozu ve yol tozu dahil) en yüksek katkıyı 20,7 µg m⁻³ ile ilkbaharda göstererek diğer mevsimlerdekini ikiye katlamıştır. Aksine, yakma kaynağı türlerinin (biyokütle yakma ve fosil yakıt yakma dahil) katkıları, ilkbahar ve yaz mevsimlerine kıyasla sonbaharda (14,2 µg m⁻³) ve kışın (24,5 µg m⁻³) önemli ölçüde daha yüksek belirlenmiştir. Sırasıyla 9,6 ve 8,0 µg m⁻³). İkincil kükürt en çok yaz aylarında katkıda bulunurken, araç egzozu ve metal işleme kaynakları belirgin bir mevsimsel değişkenlik göstermemiştir.

impaktörden çıkartılarak ilgili filtreleere ait “Filtre Arazi Bilgi Formu” ile polietilen poşetlere konulmuş ve filtrelerin taşıma sürecindeki muhtemel kontaminasyonunu önlemek için ısı yapıştırma ile kapatılmıştır.

Örnekleme Temmuz-Aralık ayları arasında yaz ve kış örnekleme olarak 2 mevsimde yapılmıştır. Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında yaz örnekleme; Ekim, Kasım ve Aralık aylarında ise kış örnekleme yapılmıştır. Bu süre zarfında 100 günlük boyut dağılımlı partikül madde örnekleri toplanmıştır.

3.2 Örneklerin Analize Hazırlanması ve Analizler

Filtrelerin örnekleme hazırlanması ve örneklemeden sonra tartım işlemleri ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan bir temiz odada gerçekleştirilmiştir. Bu oda içerisindeki hava HEPA filtrelerle temizlenmektedir. Kaba ve ince gözenekli filtreler örneklemeden önce farklı petri kaplarına yerleştirilerek 24 saat boyunca sabit sıcaklık (25 ± 5 °C) ve sabit neme ($\%25 \pm 4$) sahip haznede şartlandırılmıştır. Örneklemeden önce filtreler numaralandırılarak; 0.001 mg hassasiyete sahip hassas terazi (Sartorius MC-5) ile tartılmış ve ağırlıkları kaydedilmiştir. Filtreler istasyona gönderilmeden önce polietilen poşetlere konulmuş ve poşetler ısı yapıştırma işlemi ile kapatılmıştır. Örnekleme işleminden sonra temiz odada şartlandırma haznesinde aynı şartlarda tekrar 24 saat şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra kaba ve ince filtreler tekrar hassas terazi ile tartılmıştır. İlgili filtrelerin son tartım sonucundan, ilk tartım sonucu çıkartılarak filtre üzerinde toplanan partikül madde kütlesi hesaplanmıştır.

PM örneklerinin analizlerinin yapıldığı EDXRF cihazı herhangi bir ön işlem gerektirmediğinden, örnekler tartımın ardından petri kaplarına konularak EDXRF analizi için Türkiye Atom Enerjisi Kurumu’na bağlı olan Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi’ne analiz edilmek üzere gönderilmiştir.

Toplanan PM örneklerinde Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Ba, Pb düzeyleri Oxford ED-2000, dalga boyu saçılımlı X-ışınları Flurosan Spektrometresi (EDXRF) ile ölçülmüştür. Cihazın temel bileşenleri radyasyon kaynağı, gümüş bir anot, x-ışınları tüpü, otomatik örnek değiştirme mekanizması (8’li örnek tepsisi), yükseltici (amplifier), ile sıvı azot soğutmalı lityum katkılı silisyum

katı-faz dedektörü ve XperEase analiz programıyla yüklenmiş bir bilgisayardan oluşmaktadır.

Elementlerin X-ışınları ile uyarılmaları atom numaralarına bağlı olduğundan, farklı elementler için farklı uyarma koşullarının uygulanması gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan spektrometrede, her bir örnek için 17 dakika süren analiz süresince değişik elementler için optimal şartları sağlayacak dört farklı ışınlama uygulanmaktadır. Dört ışınlama türünde kullanılan koşullar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi değişik ışınlamalarda farklı elementler sayılmakta ve konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

Çizelge 3.1. OXFORD ED–2000 X-ray fluorescence spektrometresinde değişik elementler için uygulanan uyarma koşulları.

Parametre	Uyarma Türü			
	1 (VLE)	2 (S)	3 (St)	4 (ME)
Tüpteki voltaj (keV)	2.5	10	15	22.6
Tüpteki akım (mA)	900	900	1000	494
Filtre Kalınlığı	Yok	ince Al	Kalın Al	ince Ag
Analiz Süresi (s)	150	100	100	100
Enerji aralığı	Na - K	K – Cr	Cr – Fe	Fe – Mo
Analiz edilen elementler	Na, Mg, Al, Si, S	K, Ca	Ti, Cr, Mn	Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Ba, Pb

3.3 Kalite Güvence ve Kontrol Protokolü

PM’nin gerek örnekleme ve gerekse de kimyasal analizlerinde karşılaşılabilecek deneysel hatalardan kaçınmak için çok sıkı bir kalite güvence ve kontrol protokolü (QA/QC) geliştirilmiştir. Oluşturulan kalite güvence ve kontrol protokolü aşağıdakilerden aşamalardan oluşmuştur.

- Dikkatli bir kayıt sistemi: Bütün örneklerin takibini içeren bir izleme sistemi oluşturulmuştur. Her filtre alana yollanmadan kayıt altına alınıp, alandan döndükten sonra da örnekleme formu, tartım işlemleri, analize gidiş ve sonuçların dönüş tarihleri ve en sonunda da analiz sonuçları aynı örnek numarası altında kaydedilmiştir.
- PM örneklerinde ölçülen bütün elementlerin metot tayin sınırlarının hesaplanması.

- Standartların rutin kontrolü: Bu amaçla PM örneklerinin analizi sırasında standart referans maddeler (SRM) analizler öncesinde EDXRF ile analiz edilmiştir.
- Kaba ve ince filtrelerde meydana gelen muhtemel kontaminasyon seviyelerini belirlemek için arazi ve laboratuvar şahit örneklerinin kullanılması.

3.3.1 Metot tayin limitleri

Metot tayin limitleri (MTL) US EPA (2017), tarafından %99 güven aralığında analizin belirlenebileceği minimum konsantrasyon veya ağırlık değeri metot tayin limiti olarak tanımlanmaktadır. Tayin limitinin bulunması için literatürde birçok farklı metot bulunmaktadır (Bennet vd., 2005; Gatari vd., 2005; Louie vd., 2005). Bu çalışmada tayin limiti her bir element için kör örneklerin tekrar tekrar analiz edilmesi ile hesaplanmış ve her element için kör filtrenin 10 tekrar olacak şekilde analize tabi tutulması ile elde edilen standart sapmanın 3 katı konsantrasyon değeri olarak kullanılmıştır (López vd., 2005). Her bir element için hesaplanmış metot tayin limiti ile ölçülen element konsantrasyonlarının kaba ve ince fraksiyonlarda metot tayin limiti altında kalan yüzdeleri Çizelge 3.2’te verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elementlerin metot tayin limitleri ve tayin limitleri altında kalan yüzdeleri.

	MTL (ng cm ⁻²)	Kaba Fraksiyon % MTL altında kalan	İnce Fraksiyon %MTL altında kalan
Na	2,03	5,1	17,3
Mg	7,16	3,1	20,4
Al	11,35	0	4,1
Si	204,40	3,1	23,5
S	7,94	0	0,0
K	10,27	0	1,0
Ca	54,26	0	2,0
Ti	11,08	0	0
V	1,31	1,0	0
Cr	1,43	0	0
Mn	5,02	49,0	49,0
Ni	3,35	16,3	11,2
Cu	6,03	1,0	0
Zn	13,05	1,0	0
As	0,34	1,0	0
Rb	0,60	1,0	0
Sb	2,02	1,0	0
Ba	4,25	5,1	25,5
Pb	7,22	1,0	0

Metot tayin limitleri As ve Si için sırasıyla 0,34 ng cm⁻² ile 204,4 ng cm⁻² aralığında değişmiştir. Elementlerin MTL altında kalan yüzdeleri ince ve kaba boyut fraksiyonlarında farklılıklar göstermiştir. Al, Si ve Ca gibi toprak kökenli elementlerin ince fraksiyonda metot tayin limiti altında kalan yüzdeleri kaba fraksiyona göre daha yüksektir. Toprak kökenli elementler arasında sadece Si'nin metot tayin limiti altında kalan yüzdesi ince fraksiyonda >%20'dir.

Hem doğal hem de antropojenik kökenli elementlerden Ti, V ve Cr neredeyse toplanan tüm örneklerde konsantrasyonları metot tayin limitlerinin üstündedir. Ni'nin metot tayin limiti altında kalan miktarı her iki boyut fraksiyonunda %20 altında olmakla birlikte, bu oran %16,3 ile kaba fraksiyonda ince fraksiyona oranla daha yüksektir. Bu gruptaki bir diğer element olan Mn ise, %49 ile her iki fraksiyonda en yüksek metot tayin limiti altında kalma oranına sahiptir.

Antropojenik kökenli elementlerden S, Cu, Zn, As ve Pb'nin ince fraksiyonda ölçülen konsantrasyonların tamamı metot tayin limitlerinin üstündedir. Bu elementlerin kaba fraksiyondaki konsantrasyonlarının sadece %1'i metot tayin limitlerinin altında kalmıştır.

3.3.2 Şahit numune örnekleri

Kalite kontrolünde, kaba ve ince filtrelerde meydana gelen kontaminasyon seviyelerini belirlemek için arazi şahit örnekleri kullanılmıştır. Arazi şahitleri, sisteme diğer örnekler gibi yerleştirilip beş dakika boyunca içinden hava geçirilmiştir. Daha sonra SFU'dan sökülen filtre diğer örnekler ile aynı şekilde analiz edilmiştir. Böylelikle taşıma veya örnekleme sisteminde oluşan kontaminasyonlar arazi şahitleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada 20 adet arazi örneği kullanılmıştır. Arazi şahit örneklerinde ölçülen elementlerin ortalama konsantrasyonları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Örneklerde elementlerin konsantrasyonları ölçülen kütle değerinden şahit numunelerindeki ortalama kütle değeri çıkartıldıktan sonra örnekleme hacmine bölünerek hesaplanmıştır. Kaba ve ince fraksiyonlardaki elementlerin ortalama konsantrasyonları (ng cm⁻²) ve kaba ve ince fraksiyonlardaki konsantrasyonlara şahit numunelerin katkıları da Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3'den de görülebileceği gibi, ölçülen elementler şahit numunelerin yüzde katkısına göre iki gruba ayrılabilir. İlk grup Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Rb ve Ba elementlerinden oluşmaktadır. Bu ilk gruptaki elementlerin çoğunda her iki fraksiyonda şahit numunelerin katkısı %10'dan az olmuştur. Sadece Mg ve Ti için ince fraksiyonda şahit numunelerin katkısı sırasıyla %15,6 ve %14,95 olmuştur.

Şahit numunelerin yüzde katkısına göre ikinci gruptaki elementler ise Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sb ve Pb'den oluşmaktadır. Bu gruptaki elementlere şahit numunelerin katkısı %14,78 ile %74,08 arasında değişmiştir. Özellikle Cr, Cu ve As için şahit numunelerin katkısı %50'den fazla olmuştur. Bu elementlerin ölçülen konsantrasyonları örneklemede kullanılan filtrelerden de kaynaklanabilmektedir. Bu elementlerin istatistiksel belirsizliği yüksek olacağından, yapılacak değerlendirmelerde bu husus göz önüne alınmıştır.

Çizelge 3.3. Ortalama şahit numune konsantrasyonları ve boyut fraksiyonlarına yüzde katkıları.

	Ortalama Şahit (ng cm ⁻²)	Kaba Fraksiyon		İnce Fraksiyon	
		Ortalama (ng cm ⁻²)	% Şahit Katkı	Ortalama (ng cm ⁻²)	% Şahit Katkı
Na	2,56 ± 0,65	203,09	1,26	105,41	2,42
Mg	39,49 ± 2,17	552,83	7,14	253,14	15,60
Al	2,73 ± 2,61	840,78	0,33	289,95	0,94
Si	BDL	2746,50	-	879,36	-
S	BDL	804,20	-	1185,84	-
K	3,53 ± 2,86	486,58	0,73	261,61	1,35
Ca	7,28 ± 7,05	4061,91	0,18	1142,65	0,64
Ti	5,48 ± 3,4	89,37	6,13	36,68	14,95
V	1,12 ± 0,43	3,74	29,97	2,89	38,75
Cr	8,01 ± 0,5	10,81	74,08	10,86	73,74
Mn	32,29 ± 16,07	218,42	14,78	207,21	15,58
Ni	3,7 ± 1,96	10,92	33,93	5,61	66,08
Cu	23,43 ± 2,66	34,19	68,53	35,60	65,81
Zn	125,36 ± 10,32	300,19	41,76	291,42	43,02
As	0,58 ± 0,39	1,10	52,90	1,17	49,49
Rb	2,22 ± 0,6	33,49	6,63	32,80	6,77
Sb	4,39 ± 1,85	6,89	63,74	11,00	39,91
Ba	1,67 ± 0,53	85,96	1,94	36,32	4,60
Pb	28,86 ± 7,45	157,64	18,31	168,78	17,10

3.3.3 SRM analizleri

Analizlerin doğruluğunu test etmek için Standart Referans Malzemeler (SRM) örneklerle birlikte analiz edilmekte ve ölçülen SRM'lerde ölçülen element seviyeleri, SRM'lerin sertifikalı seviyeleri ile karşılaştırılmaktadır.

Bu çalışmada, EDXRF analizinin doğruluğunu belirlemek için NIST SRM 2783 partikül madde referans filtresi kullanılmıştır. NIST SRM 2783, aynı EDXRF koşulları altında örnek filtreleriyle birlikte analiz edilmiştir. SRM'deki elementlerin sertifikalı konsantrasyonları, ölçülen konsantrasyonları ve her element için hesaplanan yüzde hata Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4'den de görülebileceği gibi elementlerin büyük bir çoğunluğunda hesaplanan hata %5'ten küçüktür. Sadece Ni ve Cu için hesaplanan hatalar sırasıyla %11,2 ve %10,97 olmuştur. Ni ve Cu için hesaplanan bu hatalar kabul edilebilir düzeylerdedir ve kalibrasyonda büyük bir hata olmadığını göstermektedir.

Çizelge 3.4. NIST SRM 2783 sertifikalı ve ölçülen element konsantrasyonları ve yüzde hata.

	Sertifika (ng cm ⁻²)	Ölçülen (ng cm ⁻²)	% Hata
Na	186,75	187,99	0,60
Mg	865,46	841,82	0,06
Al	2330,32	2354,50	0,08
Si	5883,53	5923,90	0,42
S	105,42	103,72	0,93
K	530,12	543,47	0,54
Ca	1325,30	1301,51	0,54
Ti	149,60	153,12	0,02
V	4,87	4,66	0,68
Cr	13,55	13,52	1,11
Mn	32,13	31,35	2,33
Ni	6,80	6,36	11,20
Cu	40,56	38,92	10,97
Zn	179,72	179,14	0,72
As	1,18	1,17	0,60
Rb	2,41	2,36	0,18
Sb	7,21	7,07	1,21
Ba	33,63	33,24	2,36
Pb	31,83	30,53	0,76

3.4 Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada ölçülen element konsantrasyonlarını etkileyen kaynak türlerinin tanımlanmasında Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF), Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) ve Zenginleşme Faktörü (EFc) yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Bu yöntemlerin detayları aşağıda tartışılmıştır.

3.4.1 Pozitif matris faktörizasyonu

Bu çalışmada ölçülen element konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların ve bu kaynakların katkı paylarının belirlenmesinde reseptör modellerinden biri olan Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) versiyon 5.0 (Norris vd., 2014) modeli kullanılmıştır. Reseptör modellemesi yoluyla yapılan kaynak belirleme çalışmalarında eser elementler kaynakların doğal izleyicileri (tracer) olarak kullanılmaktadır. Yapay izleyicilerde olduğu gibi her bir kaynak türünün, diğer kaynaklardan atılmayan tek bir izleyicisi mevcut olmadığından, her kaynağı tek bir izleyici element ile karakterize etmek mümkün olmamakta, kaynaklar “kaynak profili” olarak ifade edilen bir dizi element tarafından karakterize edilmektedir. Morawska ve Zhang (2002), çalışmalarında Al, Fe, Sc gibi litofilik elementlerin toprak izleyicisi; As, Se, Sn gibi elementlerin SO_4^{2-} iyonu ile birlikte kömür santrallerinin emisyonlarını izlemekte; Ni ve V gibi elementlerin ise petrol yanmasını izlemekte kullanıldığını belirtmiştir. Kaynakların izleyici parametreleri eser elementler gibi görünse de esasında izleyiciler elementlerin birbirine oranlarıdır. Özellikle bölgesel çalışmalarda kirleticiler uzaklardan geldiklerinden ve taşınım sırasında pek çok emisyon birbirine karışacağından, kaynak türlerinin belirlenmesi daha da zorlaşmaktadır. Bu durumda reseptör modelinin başarısı, başka bir deyişle kaynak türlerinin ve bu kaynakların katkı paylarının doğru olarak belirlenebilmesi, modelde kullanılan parametrelerin sayısına bağlıdır.

PMF, 90'lı yılların başında Paatero ve Tapper (1993, 1994) ve Paatero (1997) tarafından geliştirilmiş bir metod olup sonraki yıllarda US EPA tarafından dağıtılmasıyla, en yaygın olarak kullanılan kaynak belirleme yöntemi haline gelmiştir (Hopke, 2016). PMF modelinin PM kompozisyonunu etkileyen kaynakların belirlenmesinde kullanımına yönelik literatürde birçok kaynağa ulaşmak mümkündür (örneğin: Jain vd., 2017; Nava vd., 2020; Pandolfi vd., 2011).

PMF sonuçlarından elde edilen her bir kaynağın her bir parametreye kantitatif katkısı partikül madde kütlesi için her bir kaynağın katkısının belirlenmesine temel oluşturur. Genel bir reseptör modelinde reseptör bölgesine katkıda bulunan p kadar kaynak olduğu kabul edilir. Bu matematiksel olarak Denklem 3.1 ile ifade edilir:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (3.1)$$

Burada, X_{ij} i örneğindeki j parametresinin konsantrasyonu, g_{ik} i örneğine k faktörünün katkısı, f_{kj} j parametresinin k faktöründeki fraksiyonu, e_{ij} i örneğindeki j parametresi için kalıntıdır (residual). Kaynak katkılarını (g_{ik}) ve kaynak profillerini (f_{kj}) tahmin etmek için PMF ağırlıklı en küçük kareler yöntemi kullanır. PMF'in amacı; veri sayılarının hata tahminleri ile ağırlıklı kalıntılarının (residual) oranının karelerinin toplamının minimize edilmesidir. Böylece PMF analizi Q değerinin minimizasyonu olarak tanımlanabilir. Q değeri Denklem 3.2 ile ifade edilmektedir:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}^2}{s_{ij}} \right) \quad (3.2)$$

Burada n örnek sayısını, m parametre sayısını, s_{ij} i örneğindeki j parametresi için belirsizliği ifade eder. Denklem 3.2 matris formunda Denklem 3.3 şeklinde yazılabilir:

$$X = GF + E \quad (3.3)$$

Burada X ölçülen verinin nxm boyutlu matrisini, G nxp boyutlu katkı matrisini, F mxp boyutlu kaynak profili matrisini, E nxm boyutlu kalıntı matrisini ifade eder. Ölçülen konsantrasyonların matrisi X ve belirsizlik matrisi S PMF modeli için giriş parametrelerini oluştururken, G, F ve E matrisleri çıkış verisi olarak elde edilir.

PMF modelinde en uygun sonucu belirleyebilmek için kullanılan birçok model performans parametresi vardır. Bunlardan ilki Denklem 3.2 ile hesaplanan Q değerini ile teorik olarak hesaplanan Q(teorik) değerinin birbirlerine oranıdır. $Q/Q(\text{teorik})$ oranının en fazla 2 olması beklenmektedir. Ancak modelde kullanılan belirsizliklerin yüksek olduğu durumlarda Q değeri performans kriteri olmaktan çıkmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için modelde kullanılacak s_{ij} değerinin yapılan örnekleme,

analize vb metotlara uygun olarak seçilmesi gerekmektedir. Diğer bir performans parametresi ise bir kimyasal için hesaplanan e_{ij}/s_{ij} oranıdır. Bu oranın dağılımının ± 3 aralığında olması beklenmektedir. Bu aralıkta dağılım göstermeyen kimyasalların belirsizliği artırılmalı ya da modellemeden çıkarılmalıdır. Bir diğer performans parametresi ise her bir kimyasal için ölçülen konsantrasyonun modellenen konsantrasyona göre dağılım grafiğidir. Dağılım grafiğinde noktaların 1:1 çizgisi etrafında dağılması beklenmektedir. Bu performans parametreleri ışığında kullanıcı doğru sayıda açıklanabilir kaynak bulana kadar modeli çalıştırmalıdır. Eğer kaynaklar ile doğrulayıcı parametreler arasında bir ilişki yok ise kaynak belirleme çalışmalarına uygun olmayan veri noktaları veya kimyasallar çıkartılarak baştan başlanması gerekmektedir (Norris vd., 2014).

3.4.2 Koşullu olasılık fonksiyonu

Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) örnekleme noktasına varan bir hava kütlelerinin yüksek miktarda kirletici konsantrasyonuna sahip olabilirliğini hesaplamaktadır (Ashbaugh vd., 1985; Kim vd., 2003) ve Denklem 3.4 ile ifade edilmektedir.

$$CPF_{\Delta Q} = \frac{m_{\Delta Q}}{n_{\Delta Q}} \quad (3.4)$$

Burada ΔQ , her bir rüzgar sektörünü, $n_{\Delta Q}$, rüzgar sektörü $\Delta\theta$ 'den esen tüm saatlik rüzgar sayısını ve $m_{\Delta Q}$, ise belirlenen eşik konsantrasyonu geçerek rüzgar sektörü $\Delta\theta$ 'den esen saatlik rüzgar sayısını temsil etmektedir (Kim vd., 2003).

KOF genellikle lokal kaynakların belirlenmesinde etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte direkt olarak kirletici kaynağının coğrafik konumunu vermemekte fakat potansiyel kaynakların bulundukları yönleri göstermektedir (Sofowote vd., 2015).

Bu çalışmada KOF yönteminin uygulanmasında R programında Open Air (Carslaw ve Ropkins, 2012) paketi kullanılmıştır. KOF yönteminde kirleticileri konsantrasyonları yerine PMF analizinden elde edilen G matrisi yani kaynak katkıları kullanılmıştır. Rüzgâr sektörü açısı, veri sayısı ve veri çözünürlüğü ile orantılı olarak bu çalışma için 22,5 derece seçilmiştir. Eşik değer olarak en yüksek %30'luk kaynak katkısına sahip saatlik verilere karşılık gelen rüzgâr yönleri kullanılarak her kaynak türü için KOF hesaplaması yapılmıştır

3.4.3 Zenginleşme faktörü

Bir çift normalizasyon tekniği olan zenginleşme faktörü (EF), esas olarak atmosferdeki kirleticilerin türlerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan ilk yöntemlerden biridir. Atmosferik kirleticilerin incelendiği çalışmalarda, EF hem toprak hem de deniz tuzu kaynakları için hesaplanabilmektedir, çünkü toprak ve deniz parçacıkları atmosferdeki en yaygın ölçülen parçacıklardır. Bir element için EF değeri Denklem 3.5 ile hesaplanmaktadır.

Referans kaynak olarak toprak kullanılıyorsa, hesaplanan EF, toprak zenginleşme faktörü (EF_c) olarak adlandırılır ve referans kaynağı olarak deniz kaynağı kullanılırsa, hesaplanan EF, deniz EF (EF_m) olarak adlandırılır. Al, Fe ve Li, EF_c için referans olarak kullanılan en yaygın elementlerdir. Referans element olarak Al kullanılması durumunda, hesaplanan EF_c, EF_c-Al adını almaktadır. Ek olarak, Na, EF_m'nin referans elementi olarak kullanılmaktadır.

$$EF_c = \frac{(\frac{C_x}{C_R})_{\text{örnek}}}{(\frac{C_x}{C_R})_{\text{Referans}}} \quad (3.5)$$

Bu formülde C_x, örnekteki ve referanstaki (EF_c ya da EF_m) hedef elementin konsantrasyonunu temsil etmektedir. C_R, yukarıda belirtildiği gibi bir toprak veya deniz elementi olarak seçilen referans elementin örnekteki ve referanstaki konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Bir element için EF değerinin 1 olması, elementin toprak veya deniz kaynağına sahip olduğunu gösterir. Oran 1'in üzerinde ise elementin başka antropojenik kaynaklara sahip olduğu sonucuna varılabilmektedir (Reimann ve Caritat, 2000).

Bu çalışmada kaynak belirleme yönteminde EF_c'yi hesaplamak için referans toprak kaynağı olarak Mason'un toprak bileşimi (Mason ve Moore, 1982) kullanılmıştır. Al, toprak için referans elementi olarak kullanılmıştır.

EF<10 değerlerinin ölçüm yapılan bölgedeki toprağın yapısı ile Mason'un toprak yapısı arasındaki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, 10'un altındaki EF_c değerleri zenginleşmenin bir göstergesi olarak kullanılmamalıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Verilerin Genel Karakteristiği

Bu çalışma kapsamında Aksaray ili atmosferinde toplanan günlük kaba ($PM_{2,5-10}$) ve ince ($PM_{2,5}$) boyut dağılımlı partikül madde örneklerinin EDXRF ile ölçüm sonuçları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgelerde ölçülen elementlerin ortalamaları, standart sapmaları (STD), medyan değerleri, ölçülen maksimum ve minimum değerler ve örnek sayıları (N) verilmiştir. Partikül madde örneklerinde toplamda 19 eser element ölçülmüştür.

Kaba fraksiyonda ölçülen elementlerin konsantrasyonlarının Ca için 10651,385 $ng\ m^{-3}$ ve Rb için 0,0008 $ng\ m^{-3}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. 15 element (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Sb ve Ba) örneklerin %90’ından fazlasında; 3 element (Ni, Zn ve Pb) örneklerin %60-%90 aralığında; sadece Mn elementi ise örneklerin %50’sinde ölçülmüştür.

İnce fraksiyonda ölçülen elementlerin konsantrasyonlarının Ca için 9235,568 $ng\ m^{-3}$ ve Rb için 0,002 $ng\ m^{-3}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. 11 element (Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cu, As, Sb ve Ba) örneklerin %90’ından fazlasında; 7 element (Na, Mg, Cr, Ni, Zn Rb, ve Pb) örneklerin %60 - %90 aralığında; sadece Mn elementi ise örneklerin %50’sinde ölçülmüştür.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de elementlerin standart sapmaları, ortalama değerlerinden daha yüksektir. Meteorolojik olaylardaki farklılıklar, hava kütlesinin taşınım şeklindeki değişiklikler ve kaynak güçlerindeki farklılıklar ölçülen türlerin atmosferik konsantrasyonlarının büyük değişkenliklerinin ana faktörlerdir (Güllü vd., 2000). Bu tür yüksek standart sapmalar, atmosferik kirleticilerin veri setleri için olağandışı değildir.

Çizelge 4.1. Kaba partikül boyutundaki elementlere ve PM_{2,5-10}'a ait istatistiksel değerler.

	Ortalama	STD	Medyan	Maks	Min	N
PM_{2,5-10} (µg m⁻³)	28,752	23,681	19,860	103,457	0,851	95
Na	136,743	117,750	99,084	796,899	5,491	93
Mg	357,663	335,839	225,080	1239,039	8,376	93
Al	571,072	515,936	385,274	2086,326	9,052	98
Si	1872,304	1642,204	1250,282	6417,389	24,432	98
S	556,003	542,884	363,510	3405,868	44,634	98
K	330,423	266,690	244,894	1218,293	42,469	98
Ca	2754,372	2333,891	1924,729	10651,385	80,184	98
Ti	57,040	46,431	41,819	176,185	7,285	98
V	1,803	1,396	1,301	5,581	0,185	97
Cr	2,077	1,659	2,330	10,786	0,061	91
Mn	145,829	40,230	146,646	355,220	12,188	50
Ni	5,209	35,980	1,171	328,978	0,041	82
Cu	7,263	4,138	6,953	18,783	0,364	97
Zn	136,262	115,994	167,700	420,794	0,105	87
As	0,349	0,167	0,339	1,038	0,096	97
Rb	22,123	21,984	30,664	64,376	0,001	93
Sb	1,706	1,402	1,528	10,352	0,040	96
Ba	57,377	65,839	36,230	267,351	0,854	98
Pb	121,205	164,024	5,745	505,716	0,070	68

*Element konsantrasyonları ng m⁻³, PM_{2,5-10} konsantrasyonu µg m⁻³

Çizelgelerde birçok eser elementin ortalama konsantrasyonları, medyan değer neredeyse iki katıdır ve bu, eser elementlerin lognormal ve diğer çarpık dağılımlarını göstermektedir (Koçak vd., 2004). Bu çalışmada ölçülen eser elementlerin dağılım özellikleri detaylı olarak ilerleyen bölümlerde tartışılmıştır.

Çizelge 4.2. İnce partikül boyutundaki elementlere ve PM_{2,5} 'a ait istatistiksel değerler.

	Ortalama	STD	Medyan	Maks	Min	N
PM_{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	11,907	7,007	10,064	35,194	0,937	92
Na	70,185	55,420	57,732	298,045	1,331	81
Mg	149,141	185,045	87,798	1209,968	1,725	76
Al	195,429	242,454	105,049	1620,848	3,709	97
Si	597,458	754,309	399,123	5426,656	7,014	98
S	800,349	565,507	696,357	2791,833	11,678	98
K	175,743	154,624	145,911	1317,214	9,080	97
Ca	766,877	1086,588	526,430	9235,568	8,553	98
Ti	21,173	19,262	14,379	151,039	3,453	98
V	1,201	0,738	1,003	5,922	0,169	98
Cr	2,155	1,407	2,587	4,434	0,007	89
Mn	150,774	19,743	152,035	190,061	102,840	50
Ni	1,272	0,780	1,128	6,218	0,242	87
Cu	8,045	7,457	6,658	66,608	1,571	98
Zn	134,640	107,882	179,321	295,990	0,154	84
As	0,386	0,496	0,317	5,064	0,114	98
Rb	23,584	21,431	33,594	56,238	0,002	86
Sb	3,912	22,832	1,438	227,388	0,027	97
Ba	23,636	26,089	20,538	147,260	0,383	98
Pb	141,733	171,004	5,171	456,772	0,031	64

*Element konsantrasyonları ng m^{-3} , PM_{2,5} konsantrasyonu $\mu\text{g m}^{-3}$

4.2 Verilerin Dağılımı

Meteorolojik koşullardaki ve emisyon kuvvetindeki değişiklikler, PM bileşiminin dağılım özelliklerini belirler. Havadaki kirleticilerin frekans dağılımları, atmosferik kirletici seviyelerini etkileyen prosesleri anlamak ve kontrol stratejileri geliştirirken kritik konsantrasyon seviyelerinin aşılma sayısını tahmin etmek için önemlidir. (Lu ve Fang, 2002).

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de ölçülen elementlerin aritmetik ortalama değerlerine karşılık gelen medyan değerlerden daha büyüktür, bu da türlerin lognormal dağılımını göstermektedir. Kirleticilerin lognormal dağılım göstermesi daha önce yapılan birçok çalışmada da gözlenmiştir (örneğin: Güllü vd., 1998; Öztürk vd., 2012; Tokgöz, 2013; Yatin vd., 2000). Çok yüksek konsantrasyonların bir sonucu olarak elementlerin konsantrasyonları sağa doğru çarpık (pozitif çarpıklık) olduğundan, elementlerin konsantrasyonlarının aritmetik ortalaması artık veri popülasyonunu temsil etmemektedir.

Bu çalışmada STATGRAPHICS Centurion (version 16.1) yazılımı Kolmogorov-Smirnov (K-S DN) testi uygulanarak verilerin lognormal dağılıma uygunluğunu test etmek için kullanılmıştır. Test için %95 güven aralığı seçilmiş ve p değeri 0,05'ten büyük olan bütün değerlerin lognormal dağılıma sahip olduğu varsayılmıştır.

K-S DN testi hem ince hem de kaba fraksiyonlardaki elementlere uygulanmıştır ve her boyut fraksiyonunda hesaplanan p-değeri ve dağılım türleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 12'den de görülebileceği gibi elementlerin büyük bir kısmı %95 güven aralığında lognormal dağılım göstermiştir. Lognormal dağılım gösteren elementlerden kaba fraksiyonda Ca ve Si'nin, ince fraksiyondan Cu ve S'in sıklık histogramları Şekil 4.1'de verilmiştir. K-S DN testinde ince fraksiyonda Na, Cr, Zn, Rb, Sb, Ba ve Pb, kaba fraksiyonda ise Cr, Mn, Ni, Zn, Rb, Ba ve Pb'nin p değerleri 0,05'ten küçüktür ve lognormal dağılım göstermemişlerdir. Ancak bu lognormal dağılım göstermeyen elementlerin dağılımları yine sağa doğru çarpıktır.

Elementlerin medyan değerleri ekstrem değerlere karşı daha az duyarlı olduğundan (Jones vd., 2008) ve sağa doğru çarpık dağılmış veri setlerini daha iyi temsil ettiğinden, yapılan hesaplamalarda elementlerin medyan değerleri kullanılmıştır.

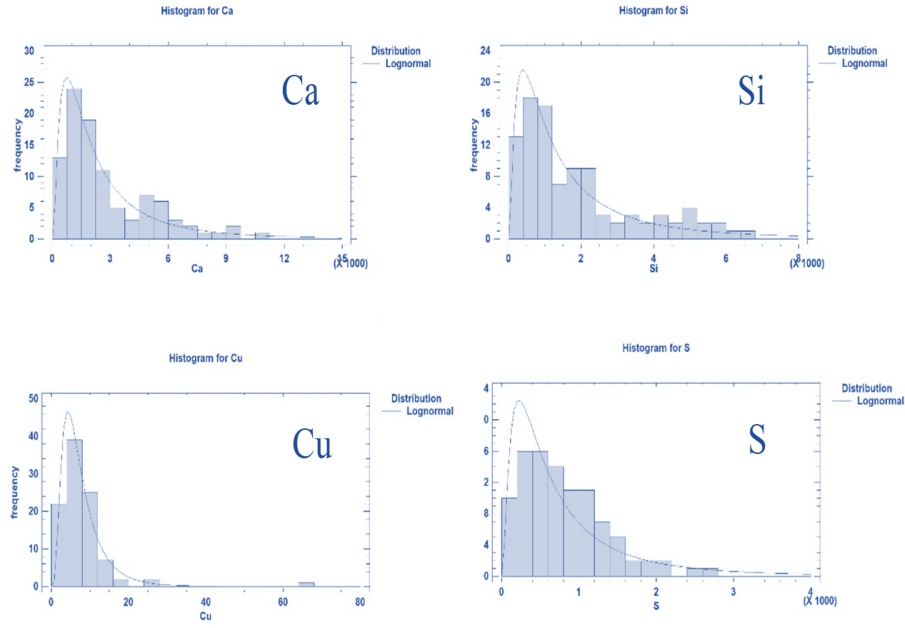
Çizelge 4.3. Elementlerin kaba ve ince fraksiyonda dağılım karakteristikleri.

	Kaba Fraksiyon		İnce Fraksiyon	
	P-Değeri	Dağılım Türü	P-Değeri	Dağılım Türü
Na	0,62	lognormal	0,01	Weibull
Mg	0,75	lognormal	0,57	lognormal
Al	0,96	lognormal	0,73	lognormal
Si	0,87	lognormal	0,28	lognormal
S	0,82	lognormal	0,29	lognormal
K	0,76	lognormal	0,41	lognormal
Ca	0,80	lognormal	0,22	lognormal
Ti	0,79	lognormal	0,48	lognormal
V	0,70	lognormal	0,54	lognormal
Cr	0,01	Weibull	0,01	Weibull
Mn	0,01	Weibull	0,39	lognormal
Ni	0,02	Loglogistic	0,77	lognormal
Cu	0,19	lognormal	0,84	lognormal
Zn	0,00	Gamma	0,00	Weibull
As	0,44	lognormal	0,20	lognormal
Rb	0,01	Gamma	0,01	Weibull
Sb	0,08	lognormal	0,03	Loglogistic
Ba	0,05	Weibull	0,01	Weibull
Pb	0,01	Weibull	0,01	Weibull

4.3 Elementlerin Kaba ve İnce Fraksiyon Konsantrasyon Oranları

Eser elementlerin kütlesi, kaynak tiplerine bağlı olarak farklı boyut fraksiyonlarında gözlenmektedir. Toprak kaynaklı elementler, örneğin Al, Fe, Si, büyük aerodinamik çaplara sahipken, S, As, Pb ve Cd gibi antropojenik aktivitelerden salınan elementlerin nispeten daha küçük aerodinamik çapları vardır ($<2,5 \mu\text{m}$). Bu nedenle, eser elementlerin kaba/ince fraksiyon konsantrasyon oranlarının değerlendirilmesi, kaynakları hakkında ön bilgi vermektedir. Aksaray ili atmosferinde ölçülen eser elementlerin kaba/ince fraksiyon medyan değerlerinin oranları Şekil 4.2’de verilmiştir.

Toprak kökenli elementlerin (Al, Si, K, Ca) konsantrasyonları beklenildiği gibi kaba fraksiyonda daha yüksektir (Almedia vd., 2005). Ti ve V gibi hem doğal hem de antropojenik kaynakları olan bu elementlerin konsantrasyonları kaba fraksiyonda daha yüksektir. Bunun nedeni bu elementlerin toprak kaynaklarının ölçülen toplam konsantrasyonlarında daha belirleyici olmasıdır.

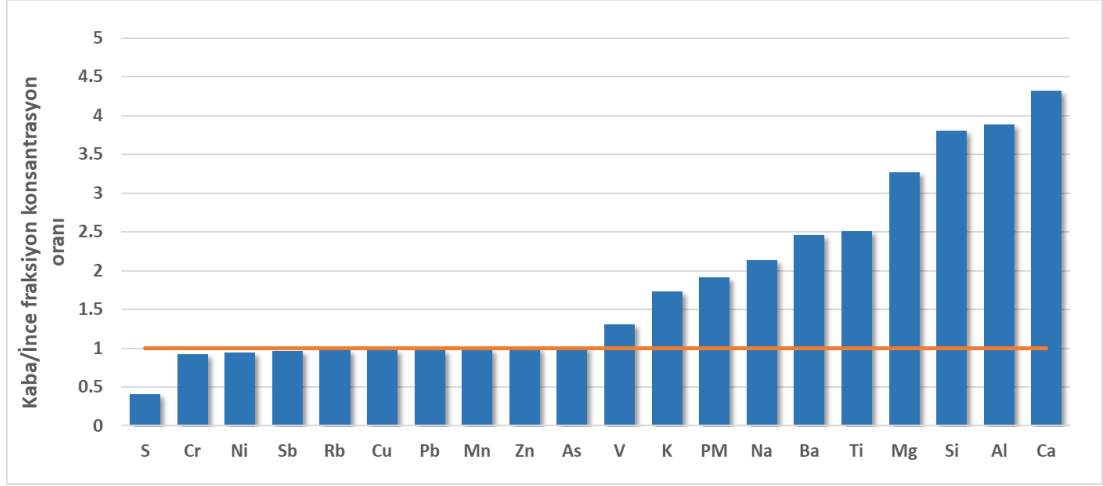


Şekil 4.1. Ca, Si, Cu ve S elementlerinin için sıklık histogramları ve dağılım eğrileri.

Daha önce de belirtildiği gibi antropojenik kökenli elementlerin ince fraksiyondaki konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenir (Kuloğlu ve Tuncel, 2005; Barbaro, 2016). Bu beklenen konsantrasyon farkı birçok antropojenik kökenli elementin konsantrasyonlarında (S, Cr, Sb, Pb, Ni, Cu) görülmektedir.

Ancak Zn, As gibi antropojenik kaynakları iyi bilinen elementlerin ince ve kaba fraksiyonlardaki konsantrasyonları karşılaştırılabilir düzeylerdedir.

Bu şekilde bir boyut dağılımı Akdeniz’de daha önce yapılan bazı çalışmalarda da gözlenmiştir. Nedenin ya bu elementlerin topraktan gelen fraksiyonlarının, toz düzeyleri başka yerlere nazaran çok yüksek olduğundan, antropojenik fraksiyonlarının yanında ihmal edilemeyecek kadar yüksek olması veya küçük antropojenik kökenli aerosollerin atmosferdeki taşınmaları sırasında büyük toz parçalarına yapışmaları olduğu öne sürülmüştür (Kuloğlu ve Tuncel, 2005).



Şekil 4.2. Elementlerin kaba filtredeki konsantrasyonunun ince filtredeki konsantrasyonuna oranı.

4.4 Verilerin Literatürle Karşılaştırılması

Bu çalışmada ölçülen elementlerin konsantrasyonları ile hem Türkiye'nin farklı bölgelerinde yapılan çalışmalarda ölçülen elementel konsantrasyonlarla hem de dünyanın farklı bölgelerinde ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu karşılaştırmada ince fraksiyonda ölçülen elementler kullanılmıştır. Karşılaştırma yapılan farklı bölgelerdeki veri setleri kentsel alanlarda $PM_{2,5}$ 'in kimyasal kompozisyonunu inceleyen çalışmalardır. Karşılaştırılma yapılan veri setlerinin çoğunda elementel konsantrasyonların medyan değerleri verilmediğinden, karşılaştırmalar ölçülen konsantrasyonların aritmetik ortalama değeri üzerinden yapılmıştır.

Bu çalışmada ölçülen toprak kökenli elementler olan Al, Si, ve K konsantrasyonları Türkiye'nin farklı bölgelerinde ölçülen düzeylerle karşılaştırıldığında Antalya atmosferinde ölçülen konsantrasyonlardan daha yüksek, ancak diğer istasyonlarda ölçülen konsantrasyonlardan daha düşüktür. Konsantrasyonlarındaki bu farklılıklar örneklem noktasının ne kadar kurak bir bölgede kurulu olduğundan kaynaklanmaktadır. Diğer bir toprak kökenli element olan Ca konsantrasyonu ise Türkiye'deki tüm istasyonlardan daha yüksek sadece Pekin'de ölçülen seviyeden daha düşüktür. Ca konsantrasyonu bölgeler arasında önemli ölçüde farklılık gösterebilmektedir ve bu toprağın $CaCO_3$ içeriğiyle doğrudan bağlantılıdır. Bu durum

Aksaray'daki toprak yapısının CaCO_3 açısından diğer bölgelere kıyasla daha zengin olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.4. Bu çalışmada elde edilen $\text{PM}_{2,5}$ elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması (ng m^{-3}).

	Aksaray Türkiye	Antalya Türkiye	Ankara Türkiye	İstanbul Türkiye	Pekin Çin	Milan İtalya	Seattle ABD
PM_{2,5}	11907	10000	9900	40500	55500	-	8800
Na	70,185	82	227,8	429,5	-	-	320
Mg	149,141	91	124,4	66,3	90,8	-	-
Al	195,429	78	324,4	602,1	490,8	210	71
Si	597,458	250	-	5441	1888,1	263	85
S	800,349	999	1794,6	110,5	5288,2	2630	510
K	175,743	114	251,3	107,4	2222	-	66
Ca	766,877	337	441,7	437,5	1048,1	-	43
Ti	21,173	7,6	32,34	167,5	36,2	11	7,9
V	1,201	1	4,4	2,54	15,3	7	7
Cr	2,155	-	22,4	121,7	22,4	5	3,4
Mn	150,774	9	8,3	42,1	62	13	9
Ni	1,272	-	26,85	-	28,1	7	1,8
Cu	8,045	5,6	28,7	19,6	36,8	17,5	3,8
Zn	134,640	18	50,89	384,7	313	110	13
As	0,386	0,4	0,55	0,75	37,9	-	1,2
Rb	23,584	-	0,585	1,05	-	-	0,3
Sb	3,912	-	1,524	-	-	-	-
Ba	23,636	-	11,594	241,9	88,2	-	-
Pb	141,733	8,6	1,926	-	117,3	138	7,7
	Bu çalışma	Tepe, 2016	Goli, 2017	Onat vd., 2013	Yu vd., 2012	Marcaz zan vd., 2001	Maykut vd., 2003

Na deniz tuzunun önemli bir izleyicidir. Na konsantrasyonu, istasyonun denize olan mesafesi arttıkça azalmaktadır. Bu durum Çizelge 4.4'de de görülmektedir. Aksaray'da ölçülen Na konsantrasyonu diğer istasyonlarda ölçülen seviyelerin hepsinden daha düşüktür. Denize yakın olan bölgelerde Na'nın temel kaynağı deniz tuzu olmakta iken denizden uzak bölgelerde toprağa bağlı Na olmaktadır.

Antropojenik kökenli elementlerin (S, Ni, Cu, Zn ve As,) konsantrasyonları diğer istasyonlarda kıyasla yüksek değildir, çünkü Aksaray bir sanayi kenti değildir ve kirlilik kaynaklı elementlerin, örnekleme lokasyonundaki konsantrasyonları antropojenik emisyonlarla büyük ölçüde ilişkilidir.

4.5 Kirletici Konsantrasyonların Zamansal Değişimi

Atmosferdeki parçacık konsantrasyonları ve bunlarla ilişkili elementler, çeşitli nedenlerden dolayı kısa ve uzun vadeli farklılıklar gösterir. Kısa vadeli değişiklikler genellikle meteoroloji veya emisyonlardaki hızlı değişikliklerdir. Rüzgâr hızı ve yönündeki değişkenlik, yağış ve belirli bir endüstriyel faaliyetin başlaması-durması, genel olarak parçacık ve kirletici konsantrasyonlarındaki epizodik değişikliklerin ana nedenleridir.

Rüzgâr hızı ve yönündeki yıllık değişim, yağış rejimindeki mevsimsel değişim, karışım yüksekliğindeki mevsimsel değişim gibi meteorolojideki uzun vadeli değişimler ve ısınma kaynaklarından yayılan kirleticilerdeki mevsimsel değişimi gibi uzun vadeli değişimler kirleticilerin konsantrasyonlarındaki uzun vadeli değişimlerinde etkilidir.

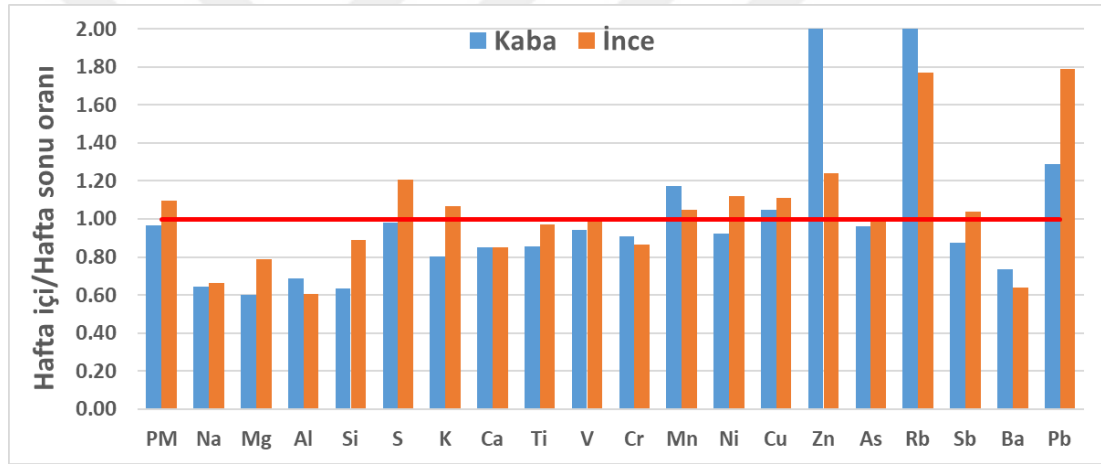
4.5.1 Hafta içi-hafta sonu değişimleri

Atmosferdeki parçacıkların ve bunların elementel içeriği hafta içi / hafta sonu boyunca şehir atmosferinde değişimler gösterir (Almeida vd., 2006; Morawska vd., 2002). Bunun nedeni insanların faaliyetlerinin hafta boyunca değişmesidir. Dolayısıyla bu faaliyetlere dayalı olarak şehir atmosferine farklı kirleticiler yayılır. Örneğin, trafik gibi antropojenik faaliyetler hafta içi günlerde daha yoğundur, bu nedenle emisyonlarının hafta içi daha yüksek olması beklenir (Almeida vd., 2006). Ancak, bazı aktivitelerden kaynaklanan emisyonlar hafta sonları daha yoğun olabilir. Hafta sonları yanmanın daha yüksek olması beklenmektedir. Örneğin, ısınma için fosil yakıt kullanımı hafta sonu daha yoğun olduğundan, yanma emisyonlarının izleyicilerinin hafta sonu boyunca yüksek olması beklenmektedir (Thurston vd., 2011).

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, hafta içi ve hafta sonları ölçülen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırılması elementlerin kaynakları hakkında bazı genel bilgiler sağlayabilir.

Kaba ve ince partikül fraksiyonlarında ölçülen elementlerin konsantrasyonlarının hafta içi hafta sonu medyan değerlerinin oranı Şekil 4.3’da verilmiştir. Kaba ve ince partikül fraksiyonlarında elementlerin hafta içi-hafta sonu oranları benzer şekildedir. Toprak kökenli ve antropojenik elementlerin çoğunun hafta içi ve hafta sonu

konsantrasyonları arasında çok büyük fark gözlemlenmemiştir ve elementlerin oranları $1,0 \pm 0,5$ arasında değişmiştir. Her iki fraksiyonda da birçok antropojenik elementin oranı 1 dolaylarındadır. Zn ve Pb gibi trafik emisyonlarının izleyicileri olan elementlerin (Hagad ve Cayetano, 2019) oranı 1,80-2,0 aralığında değişmiştir. Şekil 4.3'da gösterildiği gibi örnekleme istasyonu Adana-Aksaray anayoluna yaklaşık 2 km uzaklıktadır. Bu yol özellikle taşımacılık açısından çok işlek bir yoldur. Burada göz önünde bulundurulması gereken bir diğer nokta ise eğitim döneminin açılmasıyla birlikte (Ekim ayı) kampüs için araç yoğunluğunun artmasıdır. Özellikle hafta içi toplu taşıma araçlarının kampüs içinde yoğunluğu hafta sonuna kıyasla daha fazladır. Örnekleme istasyonu ise toplu taşıma araçlarının yurtlar bölgesindeki durağına yakın sayılabilecek bir mesafededir. Bahsedilen bu elementlerin oranlarının trafiğe bağlı olarak hafta içinde daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki hafta içi–hafta sonu.

Şekil 4.3'deki ilginç bir nokta ise toprağın önemli izleyicileri olan elementlerin (örneğin, Al ve Si) oranlarının 0,6-0,9 aralığında değişmiş olmasıdır. Toprak kökenli elementlerin oranlarındaki bu farkın nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

Bir kentsel alandaki elementlerin bir gün içindeki konsantrasyonları, meteoroloji, emisyonlar vb. gibi çeşitli faktörlerin etkisinin sonucudur. Bu varyasyonlardan bazıları, nüfusun yaşam alışkanlıklarından kaynaklanmaktadır, bazıları ise kaynaklanmamaktadır. Literatürde, hafta içi ve hafta sonu günlerinde eser elementlerin hem benzer (Dumka vd., 2013; Xie vd., 2012) hem de farklı (Almeida vd, 2006; Madhavi ve Badarinath, 2003) konsantrasyonlarının örnekleri bulunmaktadır.

Aksaray'da hafta içi - hafta sonu oranlarında önemli ölçüde fark yaratacak önemli faaliyetler bulunmamaktadır.

4.5.2 Aylık ve mevsimsel değişimler

Elementlerin atmosferik konsantrasyonları mevsimsel değişikliklerden etkilenmektedir. Ölçülen atmosferik kirleticilerin mevsimsel değişimleri, kirleticilerin kaynakları ve taşınma mekanizmaları hakkında bilgiler vermektedir (Tokgöz, 2013).

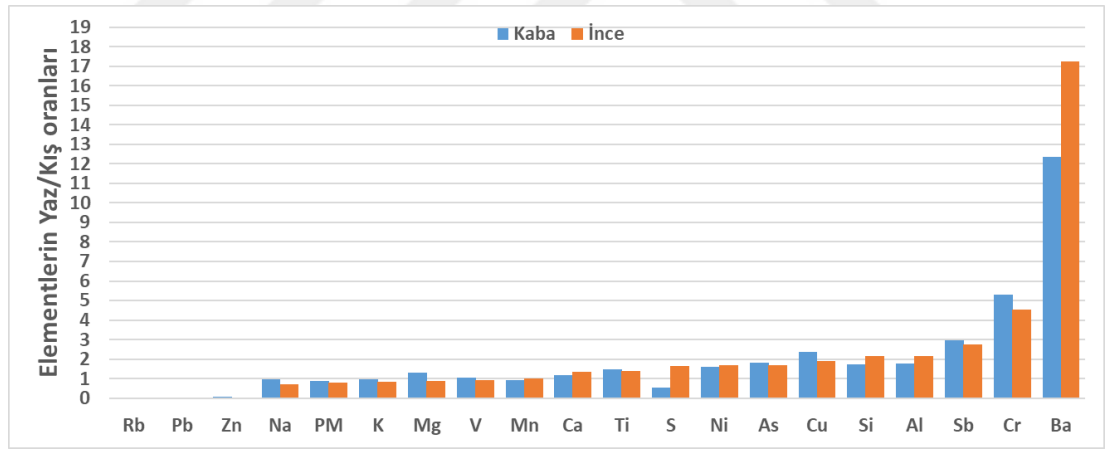
Bu çalışmada örnekleme yaz ve kış mevsimleri temsil etmek üzere Temmuz ve Aralık ayları arasında gerçekleştirilmiştir. Yaz ayları Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarından, kış ayları ise Ekim, Kasım ve Aralık aylarından oluşmuştur. Yılın yaz ve kış olarak ikiye bölünmesi esasında yağış miktarına göre belirlenmektedir. Toplam yağışın %60-80'ninin düştüğü aylar kış, kalan aylar ise yaz ayları olarak kabul edilmektedir (Güllü vd., 1998). Kaba fraksiyonda ölçülen elementleri yaz ve kış istatistik özetleri Çizelge 4.5'de, ince fraksiyonda ölçülen elementlerin istatistik özetleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kaba ve ince fraksiyondaki elementlerin konsantrasyonlarının medyan değerlerinin yaz/kış oranları ise Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kaba fraksiyonda elementlerin yaz ve kış mevsiminde konsantrasyonları.

	Yaz ortalama	Yaz medyan	Kış ortalama	Kış medyan	Yaz/Kış
PM_{2,5-10}	24,19	19,03	32,36	22,09	0,86
Na	133,30	99,08	139,97	102,72	0,96
Mg	322,97	230,25	390,19	178,63	1,29
Al	522,07	489,23	612,68	275,81	1,77
Si	1744,32	1520,96	1980,97	888,40	1,71
S	407,95	273,18	681,71	515,74	0,53
K	293,48	241,88	361,79	247,91	0,98
Ca	2484,64	2036,62	2983,39	1697,81	1,20
Ti	54,18	43,48	59,47	29,49	1,47
V	1,64	1,31	1,94	1,25	1,05
Cr	3,36	3,20	0,87	0,60	5,29
Mn	144,87	143,09	154,49	151,85	0,94
Ni	1,39	1,34	9,42	0,83	1,61
Cu	9,82	9,71	5,14	4,12	2,36
Zn	15,29	14,44	213,86	221,10	0,07
As	0,43	0,41	0,28	0,22	1,84
Rb	0,29	0,23	38,60	39,87	0,01
Sb	2,56	2,26	0,99	0,77	2,94
Ba	89,50	72,89	30,11	5,89	12,37
Pb	3,76	2,85	245,76	292,44	0,01

Çizelge 4.6. İnce fraksiyonda elementlerin yaz ve kış mevsiminde konsantrasyonları.

	Yaz ortalama	Yaz medyan	Kış ortalama	Kış medyan	Yaz/Kış
PM_{2,5}	10.82	9.87	12.78	12.46	0.79
Na	60.52	51.56	82.27	70.74	0.73
Mg	127.51	83.84	180.54	95.69	0.88
Al	208.32	146.56	184.27	67.63	2.17
Si	637.66	435.04	563.33	201.50	2.16
S	953.90	896.21	669.97	551.19	1.63
K	152.97	134.82	195.45	163.10	0.83
Ca	769.07	587.35	765.01	441.52	1.33
Ti	22.10	17.08	20.38	12.10	1.41
V	1.21	0.98	1.19	1.05	0.94
Cr	3.32	3.29	0.96	0.72	4.54
Mn	150.98	152.55	148.96	149.04	1.02
Ni	1.56	1.44	0.97	0.86	1.68
Cu	10.02	9.41	6.37	4.94	1.90
Zn	13.15	10.65	209.40	222.63	0.05
As	0.42	0.43	0.35	0.25	1.71
Rb	0.31	0.30	38.80	41.15	0.01
Sb	2.27	2.33	5.33	0.84	2.76
Ba	40.78	31.99	9.08	1.86	17.22
Pb	3.70	3.37	288.67	316.85	0.01



Şekil 4.4. Kaba ve ince fraksiyonda elementlerin konsantrasyonların yaz/kış oranları.

Şekil 4.4’de kaba fraksiyonda elementlerin yaz/kış oranları Rb için 0,006 ile Ba için 12,37 aralığında, ince fraksiyonda ise elementlerin yaz/kış oranları Rb için 0,007 ile Ba için 17,224 aralığında değişmiştir. Toprak kökenli elementlerin yaz/kış oranı, beklendiği gibi 1’den daha yüksektir. Aynı şekilde bazı antropojenik elementlerin yaz/kış oranı 1’den düşüktür. Ancak, S, Ni, Cu, As, ve Cr gibi bazı antropojenik elementlerin yaz/kış oranı 1’in üzerindedir. Bu farklılıkları daha iyi anlayabilmek için elementlerin aylık değişimleri de incelenmiştir.

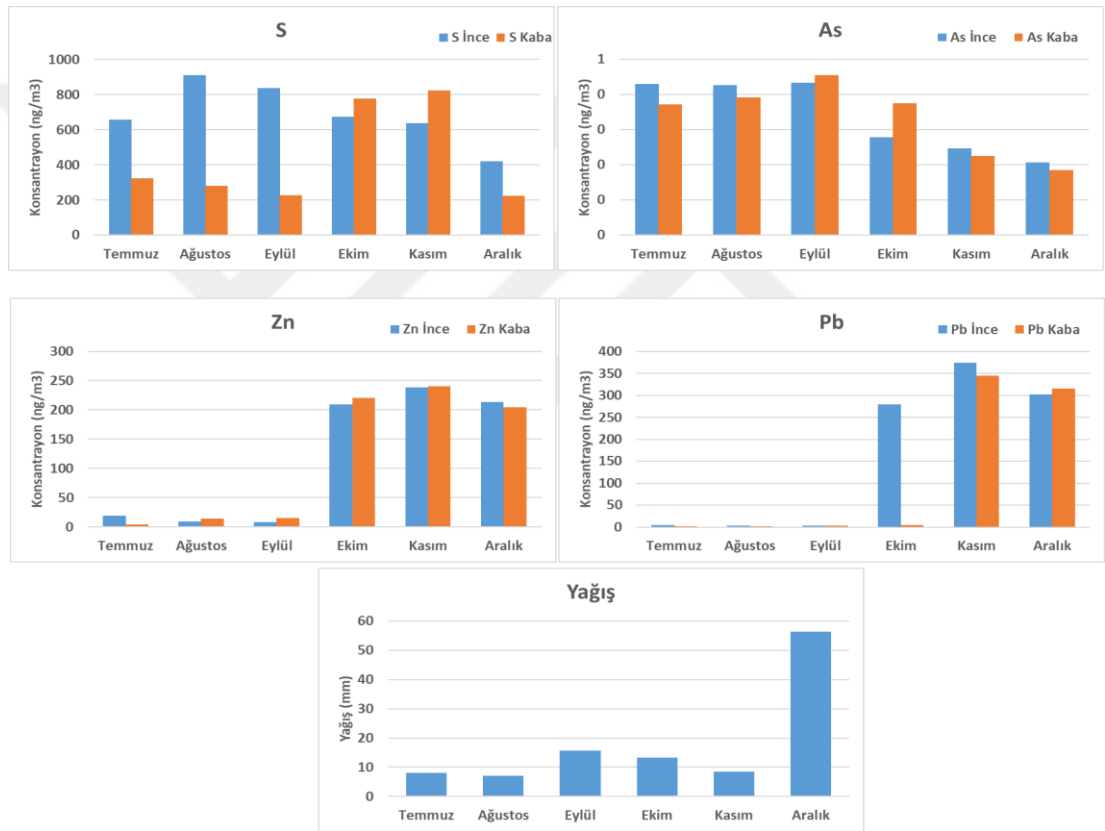
Şekil 4.6’da toprak emisyonları en iyi temsil eden Al ve Si elementlerinin ince ve kaba fraksiyonlardaki konsantrasyonlarının aylık medyan değerleri ve örnekleme döneminde kaydedilen aylık yağış miktarları verilmiştir.



Şekil 4.5. Toprak kökenli elementlerin kaba ve ince fraksiyonlarda aylık medyan değerleri ve yağış miktarı.

Şekil 4.5’den de görülebileceği gibi Al ve Si elementlerinin konsantrasyonları yaz aylarında daha yüksektir ve kış aylarında düşmektedir. Bu, toprak kökenli elementlerden meteorolojik etkenlerden dolayı beklenen tipik bir modeldir. Toprak kökenli elementlerin konsantrasyonları genellikle kış aylarında düşüktür çünkü kış döneminde toprak nemlidir veya buzla kaplıdır. Bunun aksine, toprak yaz aylarında daha kurudur ve toprak parçacıkları, rüzgârın etkisiyle kolayca asılı hale geçebilir ve atmosferdeki toprak kökenli elementlerin konsantrasyonlarını artırır. Burada dikkat çekici olan Al ve Si konsantrasyonların yağışın Temmuz ve Ağustos aylarına göre biraz daha arttığı Ekim ayında pik yapmasıdır. Al ve Si çöllerden bölgesel toz taşınımlarını tanımlamada literatürde yaygın olarak kullanılan elementlerdir. Bu durum bölgeye toz taşınımını işaret etmektedir. Sahra çölünden toz taşınımı yoğun olarak ilkbahar ve sonbahar dönemlerinde olmaktadır (Duchi vd., 2016). Ekim ayında sadece Al ve Si değil PM₁₀ seviyeleri de son derece yüksek seyretmiştir. Literatürde yüksek Al ve Si’nin Sahra çölünden toz taşınımıyla ilişkilendiren birçok çalışmaya ulaşmak mümkündür.

Şekil 4.6’da yaz/kış oranlarına göre farklı davranışlar sergilenen S, As, Zn ve Pb gibi antropojenik elementlerin aylık medyan değerleri ve örnekleme döneminde kaydedilen aylık yağış miktarları verilmiştir. S ve As konsantrasyonları yaz aylarında daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir. S ve As kömür yanmasının önemli izleyici elementleridir (Morawska ve Zhang, 2002). S ve As gibi V’de yaz aylarında daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Kentsel alanlarda bu elementlerin kömür yanmasından dolayı kış aylarında daha yüksek olması beklenir. Kömür yanmasının önemli izleyicileri olan bu elementlerin yazın daha yüksek seviyelere sahip olması, bu elementlerin yaz aylarında taşınımıyla bölgeye geldiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.6. Antropojenik elementlerin kaba ve ince fraksiyonlarda aylık medyan değerleri ve yağış miktarı.

Zn ve Pb gibi antropojenik elementlerin konsantrasyonları yaz aylarından kış aylarına geçildiğinde yükselmektedir. Zn ve Pb araçlardaki aşınmaların, özellikle lastik aşınmalarının, izleyicileri olarak kullanılmaktadır (Adamiec vd., 2016). Trafikten kaynaklanan emisyon gücü mevsimsel olarak değişmez, ancak daha düşük karışım yüksekliği ve kış mevsiminde şehrin ventilasyonunun yetersiz olması nedeniyle trafikten yayılan kirlenici konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenmektedir.

(Goli, 2017). Bu durum Zn ve Pb için de gözlenmiştir ancak kış aylarında bu artış 100 kat civarında olmuştur. Yatın vd., (2000) çalışmasında Zn için KIŞ/YAZ oranının 2,1 olduğunu bildirmiştir. Daha önce de tartışıldığı gibi Ekim ayında üniversitede eğitim döneminin başlamasıyla kampüs içindeki araç trafiği, özellikle toplu taşıma araçlarının trafiği artmaktadır. Örnekleme noktası ise üniversitenin yurtlar bölgesinde toplu taşıma araçlarının duraklarına yakın mesafede sayılabilecek bir noktada bulunmaktadır. Bu nedenle bu araçlardan kaynaklanan aşınma kaynaklı bu emisyonların kış aylarında hem meteorolojik faktörlerin etkisinde hem de araç sayısının artmasından kaynaklı bu derece yüksek olduğu düşünülmektedir.

4.6 Kaynak Belirleme

Daha önce de değinildiği gibi literatürde kaynak belirleme çalışmalarında birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde kaynakların izleyicileri olarak eser elementler de kullanılmaktadır. Bir kaynaktan birçok kirletici salınmakta ve kaynaklar o kaynak türündeki kirleticilerin birbirlerine oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu kirleticilerin birçoğu sadece bir kaynak türünden atılmadığı için kaynakların belirlenmesi daha da zorlaşmaktadır. Literatürde en yaygın olarak kullanılan araçlardan biri olan Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) yönteminde kaynakların tipleri ve kaynak katkı payları sonuç olarak kullanıcıya verilse dahi bu kaynak türlerini doğru olarak tanımlayabilmek yine kullanıcının sorumluluğundadır ve bu deneyimsiz bir kullanıcı için zor bir süreç olabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı kaynakların doğru olarak belirlenebilmesi amacıyla çalışmanın kaynak belirleme kısmında PMF, Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) ve Zenginleşme Faktörü (EFc-Al) yöntemleri beraber kullanılmıştır. Bu yöntemler Materyal ve Yöntem kısmında açıklandığı için bu bölümde tekrar edilmeyecektir.

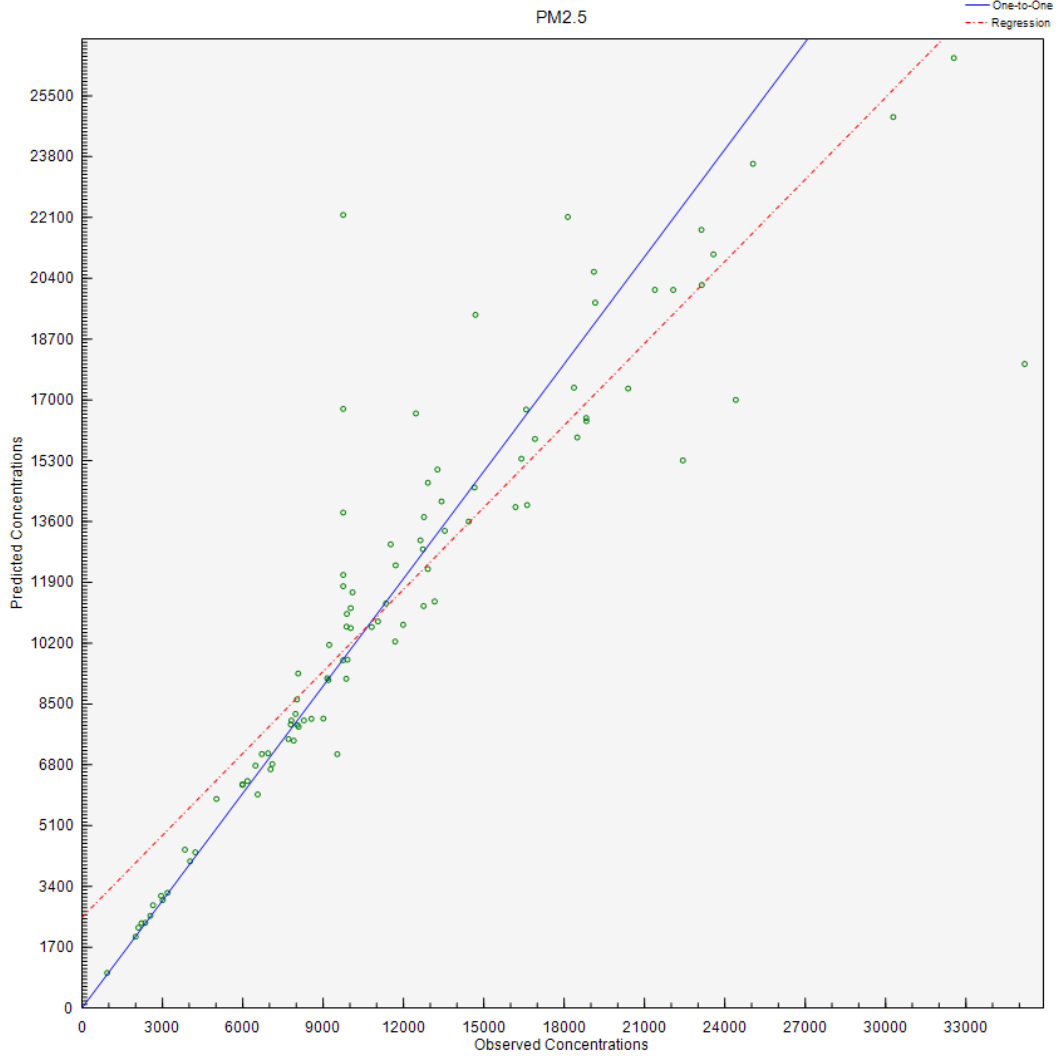
Bu çalışmada EPA PMF 5.0 kullanılmıştır. PMF modelin çalıştırabilmek için daha önce 2 dosyanın hazırlanmış olması gerekmektedir, bunlardan ilki ölçülen kirleticilerin konsantrasyonlar içeren bir dosyadır ve ikinci dosya ise her veri için karşılık gelen belirsizlikleri içermelidir. PMF boş verileri kabul etmediğinden, eksik veriler o elementin geometrik ortalaması ile değiştirilmiştir ve bu veriler için karşılık gelen belirsizlikler ise Reff vd. (2007), tarafından açıklandığı gibi geometrik ortalamanın 4 katı olarak belirlenmiştir. Metot tayin limitlerinin (MTL) altında kalan değerler veri setinden silinmemiştir. Bunun yerine o değerler MTL/2 değeri ile

değiştirilmiştir. Buna karşılık gelen belirsizlik ise $5/6 \cdot \text{MTL}$ olarak belirsizlik dosyasına girilmiştir.

EPA PMF 5.0, veri ve belirsizlik dosyaları modele girildikten sonra tüm elementlerin ölçüm sonucunun belirsizliğe oranını (S/N ratio) verir; bu, ölçümlerdeki değişkenliğin gerçek mi yoksa verilerin gürültüsü (Noise) içinde mi olduğunu gösterir. S/N değerlerine göre kirleticiler EPA PMF 5.0 modelinde 3 kategoride değerlendirilmektedir. Norris vd. (2014), S/N değeri 0,5 ten küçük olanla kirleticileri kategorisinin “BAD” yapılarak analizden çıkarılması gerektiğini bildirmektedir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta bazı kirleticiler bazı kaynak türlerinin önemli izleyicisi olabilmesidir. Bu yüzden bir kirleticiyi “BAD” kategorisine almada dikkatli davranılmalıdır. Yine yazar S/N değeri 0,5 ten büyük ama 1’den küçük olan kirleticileri “WEAK” kategorisinde, S/N oranı 1’den büyük kirleticilerin ise “STRONG” kategorisinde olmasını önermektedir. Birçok deneme ve yanılma sonrasında Mn ve Rb elementleri “BAD” olarak; Na, V, Cr, Ni, Cu, As, Sb, Ba ve Pb “WEAK” olarak; PM, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti ve Zn ise “STRONG” olarak kategorize edilmiştir.

Yine birçok deneme sonrasında PMF analizinde performans kriterlerine yakınlığına göre 5 faktörlü çözüm optimum olarak seçilmiştir. PMF’te ilk performans parametresi, Q_{true} ’nun Q_{expected} ’a oranıdır. PMF analizinde önemli bir adım olan faktör sayısı, bu parametrenin performansı ile belirlenebilmektedir. Bu oranın da en fazla 2 olması beklenmektedir (Tepe ve Doğan, 2020). PMF $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ oranını kendisi hesaplamaktadır. Bu oran 5 faktörlü çözüm için 1,5 olarak hesaplanmıştır.

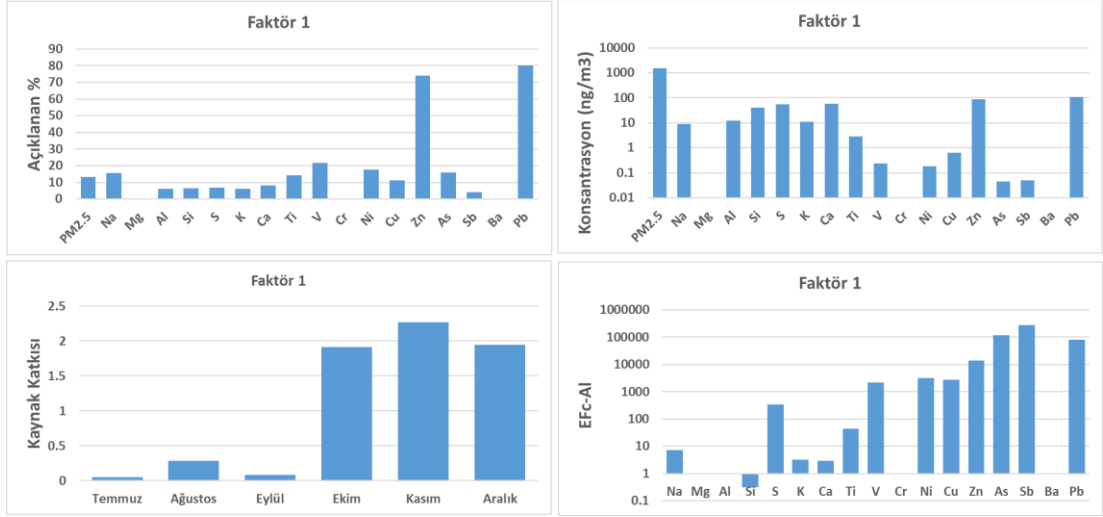
PMF modeli $\text{PM}_{2,5}$ fraksiyonuna uygulanmıştır ve yukarıda bahsedilen performans kriterlerine göre 5 faktörlü bir çözüm elde edilmiştir. Bu faktörler ise aşağıda tartışılmıştır. 5 Faktör için modellenen $\text{PM}_{2,5}$ kütlesinin ölçülen $\text{PM}_{2,5}$ kütlesine karşılık gelen grafiği Şekil 4.7’da verilmiştir. 5 Faktörlü çözümde modellenen $\text{PM}_{2,5}$ kütlesi ile ölçülen $\text{PM}_{2,5}$ kütlesinin korelasyonu için R^2 değeri 0,82 olarak hesaplanmıştır.



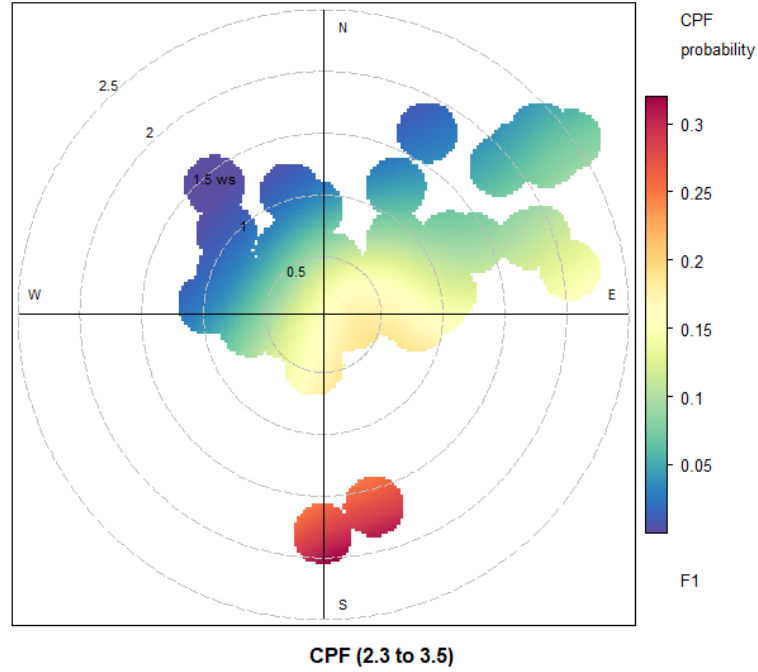
Şekil 4.7. Ölçülen $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun modellenen $PM_{2.5}$ konsantrasyon ile karşılaştırılması.

4.6.1 Faktör 1

$PM_{2.5}$ fraksiyonunda çözümlenen ilk faktörde elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, kaynak katılarının aylık ortalamaları ve elementlerin zenginleşme faktörleri (EFc) Şekil 4.8’de verilmiştir. Faktör 1’in kaynak katkıları ile uygulanan KOF grafiği ise Şekil 4.9’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Faktör 1’de elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve EFc değerleri.



Şekil 4.9. Faktör 1’e ait KOF grafiği.

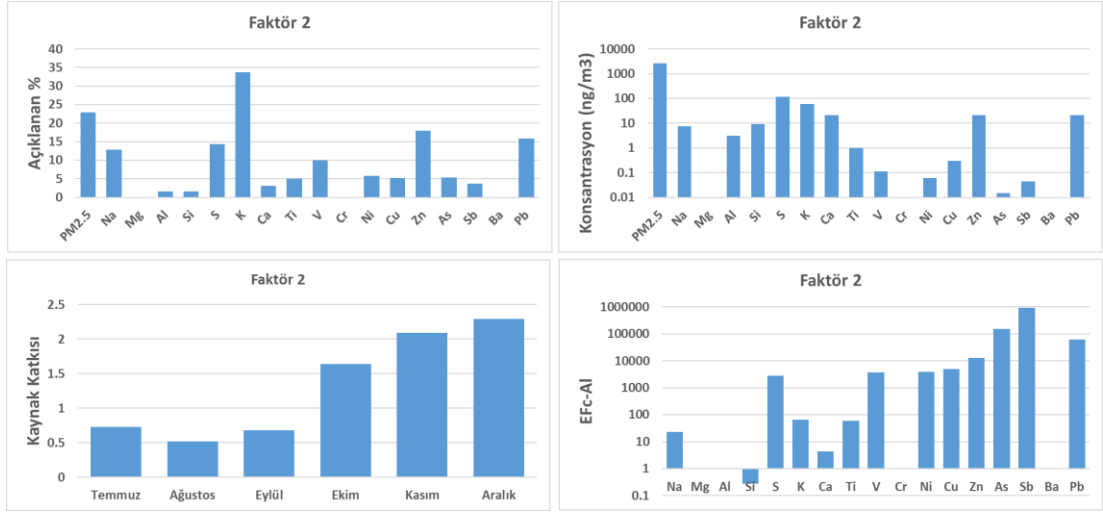
Faktör 1’de Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla %73’ü ve %80’i açıklanmaktadır. Ayrıca, bu faktörde Ni ve Cu elementlerinin %18’si ve %11 yine Faktör 1’de açıklanmıştır. Bu elementlerin kaynak katkılarının kış aylarında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu faktörde açıklanan elementlerin zenginleşme faktörü (EFc-Al) grafiğine bakıldığında bu elementlerin son derece zenginleştiği görülmektedir (EFc > 100). Fauser vd. (1999), Adachia ve Tainoshob (2004), Schauer vd. (2006) ve

Hjortenkrans vd. (2007) çalışmalarında Zn, Cu, Ni ve Pb elementlerinin önemli miktarını lastik aşınmasından kaynaklanan tozla ilişkilendirmiştir. Trafik kaynaklı emisyonlarda Zn'nin önemli miktarda lastik aşınması ile salınmaktadır. (Adamiec vd., 2016). Pb lastik aşınmalarının yanı sıra araçların frenlerinin aşınmasından da salınmaktadır (Hong vd., 2020). Daha önce de belirtildiği gibi örnekleme istasyonu Adana-Aksaray anayoluna yaklaşık 2 km mesafededir ve eğitim döneminin açılmasıyla kampüs içindeki araç trafiği son derece artmaktadır. Faktör 1'in kaynak katkılarının aylık ortalamaları bu durumu doğrulamaktadır. Ekim ayı itibarıyla bu emisyonlarda bariz bir artış gözlenmektedir. Ayrıca bu faktörün KOF grafiği düşük rüzgâr hızlarında bile bu emisyonların taşındığını göstermektedir. KOF grafiği yüksek rüzgâr hızlarında ise istasyonun güney rüzgâr yönü sektöründen taşınımı işaret etmektedir. Faktör 1 trafikten özellikle araç aşınmalardan kaynaklanan emisyonları içermektedir. Bu tartışılan nedenlerden dolayı Faktör 1 araç aşınma faktörü olarak tanımlanmıştır.

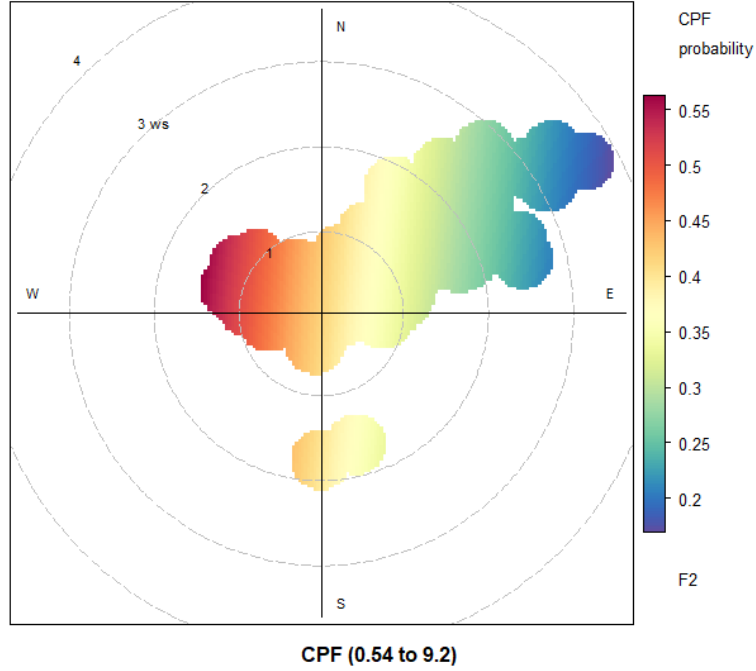
4.6.2 Faktör 2

Faktör 2'de elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, kaynak katılarının aylık ortalamaları ve elementlerin zenginleşme faktörleri (EF_c) Şekil 4.10'de verilmiştir. Faktör 2'nin kaynak katkıları ile uygulanan KOF grafiği ise Şekil 4.11'de verilmiştir.

Faktör 2, K'nin yaklaşık olarak %34'ünü, Na ve Zn'nin ise %12-%17'ini açıklamaktadır. K toprağın yanı sıra biokütle yanmasının izleyici olarak da kullanılan bir elementtir. Birçok çalışmada biokütle yanmasının izleyicisi olarak kullanılmıştır (Pio vd., 2020; Poirot, 2009; Quennehen vd., 2012). K'nin zenginleşme oranı bu faktör için 70 olarak hesaplanmıştır. Yani K bu faktörde topraktan daha çok antropojenik kaynaklardan gelmektedir. Morawska ve Zhang (2002), K ile birlikte Na ve Zn'nin de odun dumanı izleyicileri olduğunu belirtmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu faktörde K ile eser miktarlarda Na ve Zn de açıklanmaktadır. Faktör 2'nin kaynak katkılarının aylık ortalamaları havaların soğudu Ekim ayından itibaren artışa geçmektedir. Faktör 2'nin KOF grafiğinde ise muhtemel kaynak bölgesini düşük rüzgâr hızlarında bile Aksaray şehir merkezinin bulunduğu kuzey rüzgâr sektörünü işaret etmektedir. Bu tartışılanlar ışığında Faktör 2 ısınma amaçlı odun yanması faktörü olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.10. Faktör 2’de elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve EFc değerleri.



Şekil 4.11. Faktör 2’e ait KOF grafiği.

4.6.3 Faktör 3

Faktör 3’te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, kaynak katılarının aylık ortalamaları ve elementlerin zenginleşme faktörleri (EFc) Şekil 4.12’de verilmiştir. Faktör 3’ün kaynak katkıları ile uygulanan KOF grafiği ise Şekil 4.13’da verilmiştir.

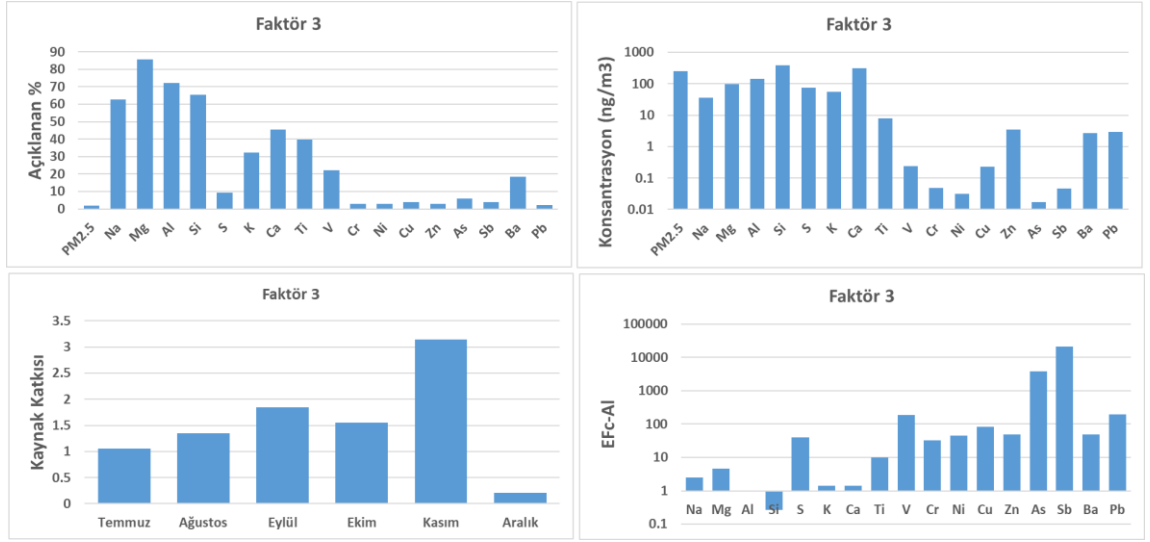
Şekil 4.12’de elementlerin açıklanan yüzdelerine bakıldığında açıkça görülebileceği gibi toprak kökenli elementler (Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti) büyük oranda Faktör 3’te açıklanmaktadır. Bu faktördeki elementlerin aylık ortalama katkıları da toprak kökenli elementlerin aylık değişimlerinde olduğu gibi benzer bir trend izlemektedir.

Yağışın artmasıyla birlikte yaz aylarında kış aylarına geçişte kaynak katkıları düşmektedir. Ekim ayındaki durum daha önce tartışıldığı için burada tekrar edilmeyecektir. Bu faktör açıkladığı elementlerden dolayı bir toprak faktörüdür. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta bu faktörde antropojenik elementlerin (V, As, Sb) zenginleşme faktörlerinin de çok yüksek olmasıdır. Yani bu elementlerin konsantrasyonları toprağın kendi yapısından kaynaklanmamaktadır. Buna benzer durumları daha önce Yatin vd. (2000) ve Goli (2017) çalışmalarında belirtmiştir.

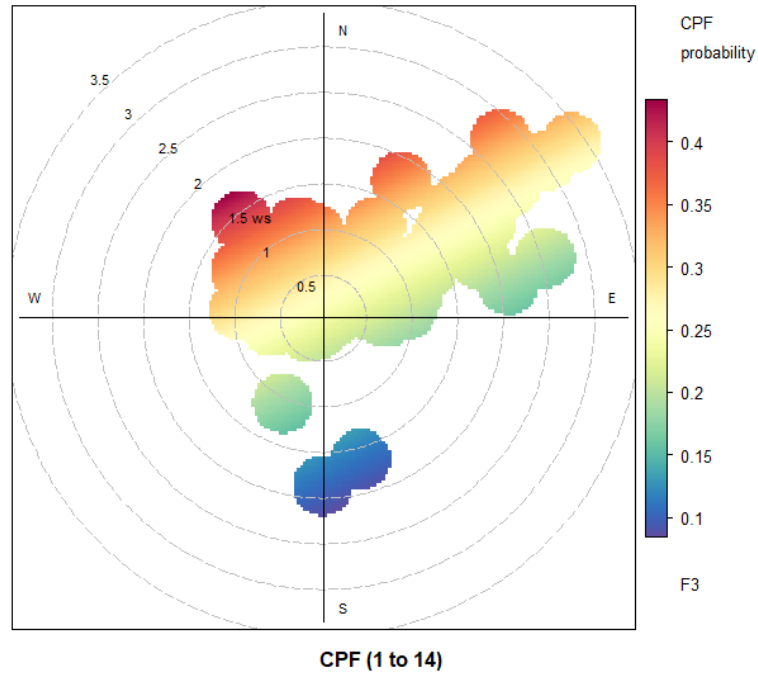
Her iki çalışmada Ankara atmosferinden PM örnekler toplanıp ve bu toplanan PM için yapılan kaynak belirleme çalışmalarında toprak faktörlerinde antropojenik elementlerin zenginleştiği görülmüştür. Bu durum yazarlar tarafından uzun süredir atmosferde bulunan kirleticilerin, özellikle fosil yakıt kullanımına bağlı, toprağın üst katmanlarında birikmesi olarak açıklanmıştır.

Aksaray ilinde son yıllarda ısınma amaçlı doğal gaz kullanımı yaygınlaşmaya devam etse de hala kentin birçok gelir seviyesi düşük bölgelerinde ısınma amaçlı fosil yakıtların kullanımı devam etmektedir. Ankara’daki duruma benzer olarak Aksaray’da da uzun yıllar içerisinde bu emisyonlarda toprağın üst katmanlarında biriktiği düşünülmektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi örnekleme istasyonu kurak bir alanda kurulmuştur. KOF grafiğinde çok düşük rüzgâr hızlarında dahi bu emisyonların istasyona taşındığını göstermektedir. Bu anlatılan sebeplerden ötürü Faktör 3 kontamine olmuş toprak faktörü olarak tanımlanmıştır.



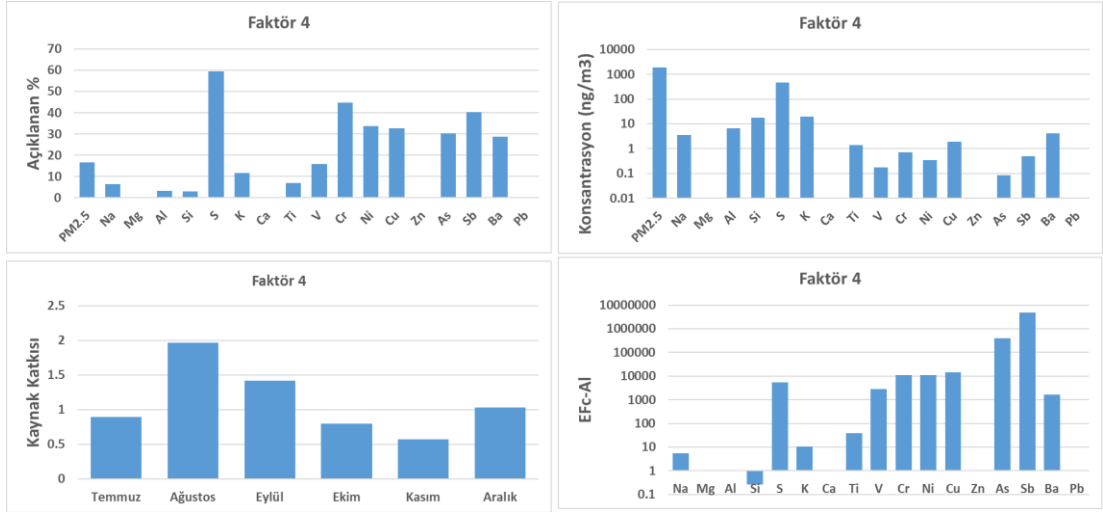
Şekil 4.12. Faktör 3'te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve EFc değerleri.



Şekil 4.13. Faktör 3'e ait KOF grafiği.

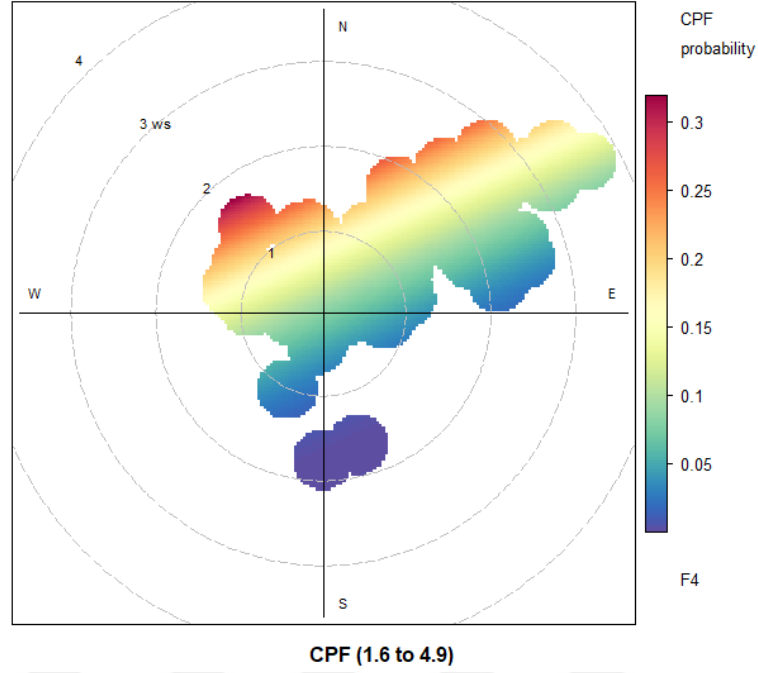
4.6.4 Faktör 4

Faktör 4'te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, kaynak katılarının aylık ortalamaları ve elementlerin zenginleşme faktörleri (EFc) Şekil 4.14'de verilmiştir. Faktör 4'ün kaynak katkıları ile uygulanan KOF grafiği ise Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Faktör 4'te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve EFc değerleri.

Faktör 4 açıklanan elementlerin türlerinden dolayı tipik bir antropojenik faktördür. S'nin %60, Cr'nin %45'i, Ni'nin %33, Cu'nun %32, As'nin %30, Sb'nin %40 ve V'nin %15'i bu faktörde açıklanmaktadır. Elementlerin zenginleşme oranlarına bakıldığında bu faktörde açıklanan tüm antropojenik elementlerin oranların 100'den büyük olduğu görülmektedir. Faktör 4'ün kaynak katkılarının aylık ortalamasına bakıldığında belirgin bir mevsimsellik görülmemektedir, hatta S'nin aylık değişimleriyle büyük oranda örtüşmektedir. Faktör 4'ün KOF grafiği bu faktör emisyonlarının belirgin bir şekilde istasyonun kuzeyli rüzgâr sektörlerinden geldiğini göstermektedir. S, As ve Cu gibi önemli kömür yanması izleyicileri (Morawska ve Zhang, 2002) bu faktör de açıklanmaktadır. Sb önemli trafik bir izleyicisi olduğu gibi kömür yanmasından da atmosfere salınmaktadır (Cesari vd., 2016). Ancak bu faktörde aynı zamanda V ve Ni gibi sıvı yakıt kullanan enerji santrallerinin önemli izleyicileri de (Morawska ve Zhang, 2002) düşük yüzdelerde olsa da açıklanmaktadır. Bu elementlerin hem doğal hem de antropojenik kaynakları vardır. EFc-Al grafiklerine bakıldığında bu elementlerin zenginleşme oranları çok yüksektir (>1000). Faktör 4 bu içerdiği antropojenik element içeriğinden dolayı karışık bir yanma kaynağı olarak tanımlanmıştır.

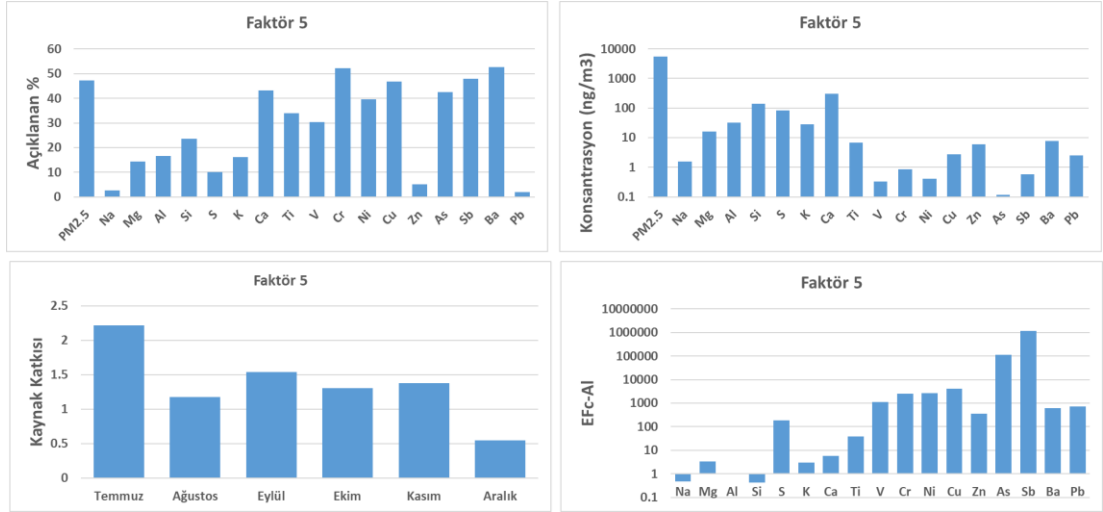


Şekil 4.15. Faktör 4'e ait KOF grafiği.

4.6.5 Faktör 5

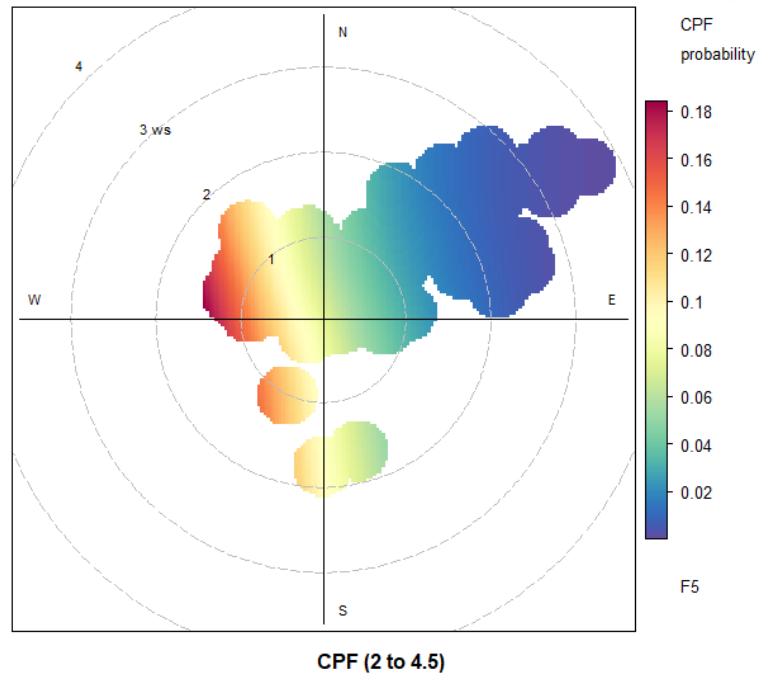
Faktör 5'te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, kaynak katılarının aylık ortalamaları ve elementlerin zenginleşme faktörleri (EFc) Şekil 4.16'da verilmiştir. Faktör 5'ün kaynak katkıları ile uygulanan KOF grafiği ise Şekil 4.17'de verilmiştir.

Faktör 5'te hem toprak elementleri hem de antropojenik elementler açıklanmaktadır. Toprak kökenli elementlerden olan Mg, Al ve Si'nin %15-%25'i, diğer bir toprak elementi olan Ca'nin %42'si bu faktörde açıklanmaktadır. V, Cr, Ni, Cu, As ve Sb gibi antropojenik elementlerin %30-%50 yine bu faktörde açıklanmaktadır. Elementlerin EFc oranlarına bakıldığında toprak kökenli elementlerin beklenildiği gibi bu faktörde zenginleşmediği, antropojenik kökenli elementlerin ise (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb) son derece zenginleştiği görülmektedir. Bu faktörde açıklanan antropojenik kökenli elementlerin çoğu önemli trafik izleyicileridir. V, Ni, Sb ve As yüksek oranlarda bu faktörde açıklanmaktadır ve araçların egzoz emisyonlarının izleyicileridir (Morawska ve Zhang, 2002). Bu faktördeki emisyonların kaynak katkılarında bir mevsimsellik görünmemektedir. KOF grafiği ise düşük rüzgâr hızında yüksek konsantrasyonlarının batı rüzgâr sektöründen geldiğini göstermektedir.



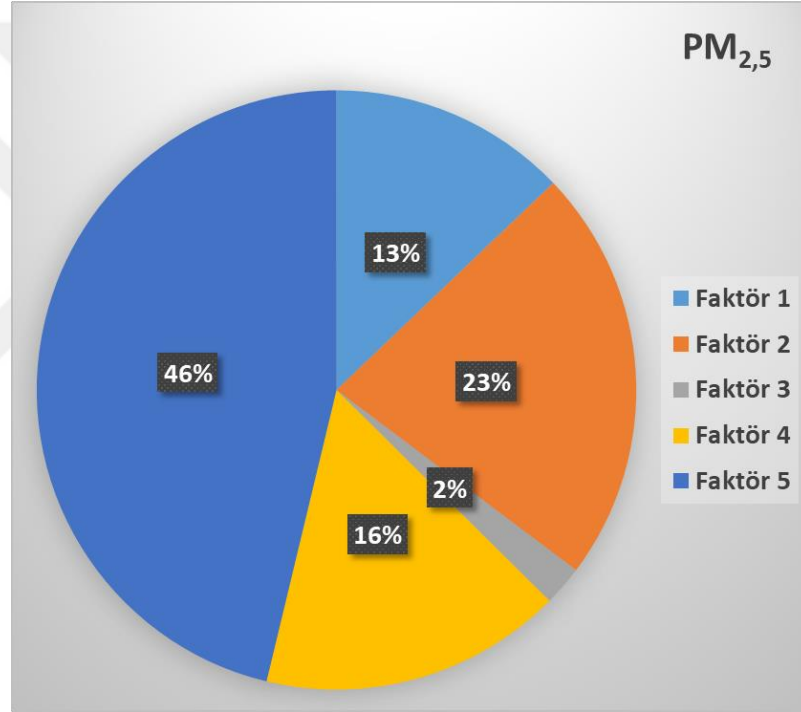
Şekil 4.16. Faktör 5’te elementlerin açıklanan yüzdeleri, konsantrasyonları, aylık ortalama katkıları ve EFc değerleri.

Adana-Aksaray yolu örnekleme istasyonunun batısında yer almaktadır. Bu yol özellikle kamyon, tır vb. gibi araçların çok yoğun olduğu bir yoldur. Bu tartışmalar ışığında bu faktör özellikle araçların egzoz emisyonlarıyla kontamine olmuş yol tozu olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.17. Faktör 5’e ait KOF grafiği.

PMF tarafından belirlenen faktörlerin toplam $PM_{2,5}$ kütlesine katkıları Şekil 4.18’te verilmiştir. Özellikle egzoz emisyonlarıyla kontamine olmuş yol tozu (Faktör 5) $PM_{2,5}$ kütlesine en büyük katkıyı yapmıştır. Bu faktör tek başına toplam $PM_{2,5}$ kütlesinin %46’sından sorumlu olmuştur. İkinci en fazla katkıyı yapan kaynak ise ısınma amaçlı odun kullanımından salınan emisyonlar olmuştur (Faktör 2). Bu faktör toplam $PM_{2,5}$ kütlesinin %23’sından sorumlu olmuştur. Toplam $PM_{2,5}$ kütlesine %16 katkı ile karışık yanma kaynağı üçüncü sırada yer almaktadır(Faktör 4). Araçlardaki aşınmalarından kaynaklanan emisyonlar (Faktör 1) $PM_{2,5}$ ’a %13’lük katkıda bulunmuştur. Toplam $PM_{2,5}$ kütlesine en az katkıda bulunan kaynak %2 ile kontamine toprak parçacıkları (Faktör 3) olmuştur.



Şekil 4.18. PMF ile belirlenen faktörlerin toplam $PM_{2,5}$ kütlesine katkıları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hava kirliliği, kompleks bir çevre sorunudur. Hava kirliliği sorunlarını çözmek ve stratejileri belirlemek için hem bilimsel insanları hem de yöneticiler, atmosferik kirlenici konsantrasyonlarını izlemeye ve analiz etmeye odaklanmıştır. Kanun belirleyiciler, hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini önlemek veya azaltmak için hava kalitesi sınırları koymaktadır. Ancak, efektif politikaların oluşturulması ve insan kaynaklı emisyonların düzenlenmesi için antropojenik emisyonlara dair güvenilir bilimsel veriler gereklidir.

Aksaray şehir merkezinde T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hava kalitesi ölçüm istasyonu ile NO₂, SO₂, CO, O₃ ve PM₁₀ olmak üzere beş parametre bazında saatlik ölçüm yapılmaktadır. Ancak, Aksaray İli'nde mevcut PM kompozisyonunun ve bu kompozisyonu etkileyen kaynaklarının belirlenmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma bu bölgedeki PM'nin eser element kompozisyonunu ve bu kompozisyonu etkileyen kaynaklarının belirlenmesine yönelik ilk çalışma olmuştur.

Bu çalışmada, Aksaray Üniversite kampüsünde kurulan bir istasyonda Temmuz–Aralık ayları arasında boyut dağılımlı PM madde örnekleri toplanmıştır. İnce ve kaba fraksiyonda toplanan PM örnekleri eser element kompozisyonu (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Ba, Pb) için EDXRF ile analiz edilmiştir.

İnce (PM_{2,5}) ve kaba (PM_{2,5-10}) fraksiyonda toplanan PM kütleleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır. AB 2008/50/EC direktifinde PM₁₀ ve PM_{2,5} için belirlenen yıllık ortalama limit değerleri 40 µg m⁻³ ve 25 µg m⁻³'tür. Bu çalışmadan toplanan örneklerde PM₁₀ (PM_{2,5-10} ve PM_{2,5} toplamı) için ortalama değer 40,9 µg m⁻³, PM_{2,5} için ise 11,90 µg m⁻³ olarak ölçülmüştür. Aynı direktifte PM₁₀ için belirtilen 24 saatlik sınır değer olan 50 µg m⁻³, 100 günlük örnekleme periyodunun 25'inde aşılmıştır. AB 2008/50/EC direktifinde bu sınır değerinin bir takvim yılı içerisinde en fazla 35 kez aşılabileceği belirtilmiştir.

Kaba fraksiyonda ölçülen elementlerin konsantrasyonları Ca için 10651,385 ng m⁻³ ve Rb için 0,0008 ng/m³ aralığında değiştiği gözlenmiştir. İnce fraksiyonda ise ölçülen elementlerin konsantrasyonları Ca için 9235,568 ng m⁻³ ve Rb için 0,002

ng m⁻³ aralığında değiştiği gözlenmiştir.  rneklede  l  len As ve Ni'nin ortalama konsantrasyonları uygulanması beklenen limit değerlerin altında kalmıştır.

Aksaray atmosferinde 5 farklı kaynağın etkili olduğu görülmüştür. Bu kaynakların; araç aşınmaları bağlı emisyonlar, odun yanması emisyonları, kontamine toprak parçacıkları, yanma kaynaklı emisyonlar ve yol tozu parçacıkları olduğu belirlenmiştir. Egzoz emisyonlarıyla kontamine olmuş yol tozu %46 ile toplam PM kütlesine en fazla katkıda bulunan kaynak olarak belirlenmiştir. Bu kaynağı toplam PM kütlesine katkıda sırasıyla; ısınma amaçlı odun kullanımı (%23), karışık yanma kaynağı emisyonlar (%16), araçlardaki aşınmalardan kaynaklanan emisyonlar (%13) ve son olarak kontamine toprak parçacıkları (%2) ile izlemiştir.



KAYNAKLAR

- Adachi, K., ve Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, *Environment International*, 30, 8, 1009-1017.
- Adamiec, E., Jarosz-Krzemińska, E., ve Wieszała, R., 2016. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts, *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 6, 1-11.
- Akhbarizadeh, R., Dobaradaran, S., Torkmahalleh, M. A., Saeedi, R., Aibaghi, R., ve Ghasemi, F. F., 2021. Suspended fine particulate matter (PM_{2.5}), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications, *Environmental Research*, 192, 110, 339.
- Ali, H., Khan, E., ve Ilahi, I., 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation, *Journal of Chemistry*, 2019.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., ve Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast, *Atmospheric Environment*, 39, 17, 3127-3138.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., ve Trancoso, M. A., 2006. Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution, *Atmospheric Environment*, 40, 11, 2058-2067.
- Appel, K. W., Pouliot, G. A., Simon, H., Sarwar, G., Pye, H. O. T., Napelenok, S. L., ve Roselle, S. J., 2013. Evaluation of dust and trace metal estimates from the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model version 5.0. *Geosci. Model Dev. Discuss*, 6, 1, 1859-1899.
- Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., ve Sadeh, W. Z., 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park, *Atmospheric Environment* (1967), 19, 8, 1263-1270.
- Barbaro, E., Zangrando, R., Kirchgeorg, T., Bazzano, A., Illuminati, S., Annibaldi, A., ve Malitesta, C., 2016. An integrated study of the chemical composition of Antarctic aerosol to investigate natural and anthropogenic sources, *Environmental Chemistry*, 125, 212-221.
- Bennet, C., Jonsson, P., ve Selin Lindgren, E., 2005. Concentrations and sources of trace elements in particulate air pollution, Dar es Salaam, Tanzania, studied by EDXRF. *X-Ray Spectrometry, An International Journal*, 34, 1, 1-6.
- Brimblecombe, P., 2017. London 1952: An enduring legacy, *Air Pollution Episodes*, 3, 57-72.

- Bu, X., Xie, Z., Liu, J., Wei, L., Wang, X., Chen, M., ve Ren, H., 2021. Global PM_{2.5}-attributable health burden from 1990 to 2017, Estimates from the Global Burden of disease study 2017, *Environmental Research*, 197, 111123.
- Carslaw, D. C., ve Ropkins, K., 2012. Openair—an R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling and Software*, 27, 52-61.
- Cesari, D., Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., ve Contini, D., 2016. An inter-comparison of PM₁₀ source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 15, 15133-15148.
- Chen, P., Wang, T., Dong, M., Kasoar, M., Han, Y., Xie, M., ve Huang, T., 2017. Characterization of major natural and anthropogenic source profiles for size-fractionated PM in Yangtze River Delta, *Science of the Total Environment*, 598, 135-145.
- Commission for Environmental Cooperation., 2005. North American Power Plant Air Emissions, 2005. URL Adresi: <http://www.cec.org/north-american-environmental-atlas/north-american-power-plant-air-emissions-2005/>, Erişim tarihi: 13.03.2021.
- Çetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., ve Odabasi, M., 2007. Ambient Concentrations And Source Apportionment of PCBs And Trace Elements Around an Industrial Area In Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 69, 1267–1277.
- Delmelle, P., Maters, E. C., Calkins, J. A., Gaspard, F., Opfergelt, S., ve Jenkins, S. F., 2021. Eruptive style controls the formation of silicon hexafluoride salts on volcanic ash, The case of the 2010 eruption of Eyjafjallajökull volcano, Iceland, *Chemical Geology*, 120327, 1-8.
- Duchi, R., Cristofanelli, P., Landi, T. C., Arduini, J., Bonafe, U., Bourcier, L., ve Bonasoni, P., 2016. Long-term (2002–2012) investigation of Saharan dust transport events at Mt. Cimone GAW global station, Italy (2165 m asl), *Elem Sci Anth*, 4.
- Dumka, U. C., Manchanda, R. K., Sinha, P. R., Sreenivasan, S., Moorthy, K. K., ve Suresh Babu, S., 2013. Temporal Variability and Radiative Impact Of Black Carbon Aerosol over Tropical Urban Station Hyderabad, *Journal of Atmospheric And Solar-Terrestrial Physics*, 105, 106, 81–90.
- Energy Information Administration., 1999. Natural Gas 1998 Issues and Trends. URL Adresi: <https://www.eia.gov/naturalgas/archive/056098.pdf>, Erişim tarihi: 18.05.2021.
- European Commission., 1997. Ambient air pollution by particulate matter. URL Adresi: https://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/pp_pm.pdf, Erişim tarihi: 21.02.2021.

- European Commission., 2019. Air Qaulity Standards. URL Adresi: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>, Erişim tarihi: 22.07.2020.
- Fausser, P., Tjell, J. C., Mosbaek, H., ve Pilegaard, K., 1999. Quantification of tire-tread particles using extractable organic zinc as tracer, *Rubber Chemistry and Technology*, 72, 5, 969-977.
- Favez, O., Weber, S., Petit, J. E., Alleman, L. Y., Albinet, A., Riffault, V., ve Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French operational network for in situ observation of PM chemical composition and sources in urban environments (CARA program), *Atmosphere*, 12, 2, 207.
- Fleisch, A. F., Rokoff, L. B., Garshick, E., Grady, S. T., Chipman, J. W., Baker, E. R., ve Karagas, M. R., 2020. Residential wood stove use and indoor exposure to PM 2.5 and its components in Northern New England, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 30, 2, 350-361.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., ve Nemitz, E., 2015. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 14, 8217-8299.
- Gaonkar, C. V., Kumar, A., Matta, V. M., ve Kurian, S., 2020. Assessment of crustal element and trace metal concentrations in atmospheric particulate matter over a coastal city in the Eastern Arabian Sea, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 70, 1, 78-92.
- Gatari, M., Wagner, A., ve Boman, J., 2005. Elemental composition of tropospheric aerosols in Hanoi, Vietnam and Nairobi, Kenya, *Science of the Total Environment*, 341, 1-3, 241-249.
- Giusto, E., Ferrero, R., Gandino, F., Montrucchio, B., Rebaudengo, M., ve Zhang, M., 2018. Particulate matter monitoring in mixed indoor/outdoor industrial applications: a case study, In 2018 IEEE 23rd International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation (ETFA), 1, 838-844.
- Goli, T., 2017. Identification and source apportionment of trace elements in urban and suburban area of Ankara, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gromov, S. A., Zhadanovskaya, E. A., Trifonova-Yakovleva, A. M., ve Galushin, D. A., 2020. Anthropogenic Load on Air in the Moscow Region due to Emissions from Stationary and Mobile Sources, *Russian Meteorology and Hydrology*, 45, 8, 553-558.
- Gurgen, G., 2017. Impact of acid precipitation on historical monuments and statues. *Global Journal of Arts Education*, 7, 1, 2-6.

- Güllü, G. H., Ölmez, I., Aygün, S., ve 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.
- Güllü, G. H., Ölmez, İ., ve 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.
- Hagad, H. R., ve Cayetano, M. G., 2019. PM 10 and surface dust source characterization in Baguio City Central Business District (CBD), Philippines. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 1, 427-446.
- Health Effects Institute., 2020. State of Global Air 2020. Special Report. Boston, MA: Health Effects Institute, ISSN 2578-6873 © 2020 Health Effects Institute.
- Hjortenkrans, D. S., Bergbäck, B. G., ve Häggerud, A. V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005, *Environmental Science and Technology*, 41, 15, 5224-5230.
- Hong, N., Yang, B., Tsang, D. C., ve Liu, A., 2020. Comparison of pollutant source tracking approaches: Heavy metals deposited on urban road surfaces as a case study, *Environmental Pollution*, 266, 115253.
- Hopke, P. K., 2016. Review of receptor modeling methods for source apportionment, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66, 3, 237-259.
- Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., ve Cohen, D., 1997. Characterization of the Gent stacked filter unit PM10 sampler, *Aerosol Science and Technology*, 27, 6, 726-735.
- Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Lindern, P. J., ve Xiaosu, D., 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis* Cambridge University Press Cambridge.
- Hung-Lung, C., ve Yao-Sheng, H., 2009. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study, *Atmospheric Environment*, 43, 26, 4014-4022.
- Jacob, D. J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34, 12-14, 2131-2159.
- Jain, S., Sharma, S. K., Choudhary, N., Masiwal, R., Saxena, M., Sharma, A., ve Sharma, C., 2017. Chemical characteristics and source apportionment of PM 2.5 using PCA/APCS, UNMIX, and PMF at an urban site of Delhi, India, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 17, 14637-14656.
- Jiang, N., Yin, S., Guo, Y., Li, J., Kang, P., Zhang, R., ve Tang, X., 2018. Characteristics of mass concentration, chemical composition, source

- apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ and health risk assessment in the emerging megacity in China, *Atmospheric Pollution Research*, 9, 2, 309-321.
- Jimoda, L. A., 2012. Effects of particulate matter on human health, the ecosystem, climate and materials: a review, *Facta universitatis-series: Working and Living Environmental Protection*, 9, 1, 27-44.
- Johnston, H. J., Mueller, W., Steinle, S., Vardoulakis, S., Tantrakarnapa, K., Loh, M., ve Cherrie, J. W., 2019. How harmful is particulate matter emitted from biomass burning? A Thailand perspective, *Current Pollution Reports*, 5, 4, 353-377.
- Jones, A. M., Yin, J., ve Harrison, R. M., 2008. The weekday-weekend difference and the estimation of the non-vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter, *Atmospheric Environment*, 42, 19, 4467-4479.
- Kim, E., Larson, T. V., Hopke, P. K., Slaughter, C., Sheppard, L. E., ve Claiborn, C., 2003. Source identification of PM_{2.5} in an arid Northwest US City by positive matrix factorization, *Atmospheric Research*, 66, 4, 291-305.
- Kim, J. H., Kim, M., Kim, J. M., Lee, M. K., Seo, S. J., ve Park, K. Y., 2019. Afzelin suppresses proinflammatory responses in particulate matter-exposed human keratinocytes, *International Journal of Molecular Medicine*, 43, 6, 2516-2522.
- Kimani, N. G., 2007. Environmental Pollution and Impact to Public Health, A Pilot Study Report in Cooperation. Nairobi, Kenya: UNEP.
- Koçak, M., Nimmo, M., Kubilay, N., ve Herut, B., 2004. Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 38, 14, 2133-2144.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zarmas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O., ve Mihalopoulos, N., 2011. Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions, *Atmospheric Environment*, 45, 38, 6891-6900.
- Kulkarni, P., Chellam, S., Flanagan, J. B., ve Jayanty, R. K. M., 2007. Microwave Digestion-ICP-MS For Elemental Analysis In Ambient Airborne Fine Particulate Matter: Rare Earth Elements and Validation Using A Filter Borne Fine Particle Certified Reference Material, *Analytica Chimica Acta*, 599, 2, 170-6.
- Kuloglu, E., ve 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.
- Kulshrestha, A., Satsangi, P. G., Masih, J., ve Taneja, A., 2009. Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India, *Science of the Total Environment*, 407, 24, 6196-6204.

- Langmann, B., 2013. Volcanic ash versus mineral dust: atmospheric processing and environmental and climate impacts, ISRN Atmospheric Sciences, 2013.
- Le Quilleuc, M., Bory, A., Derimian, Y., Legrand, M., François, P., Skonieczny, C., ve Mattielli, N., 2018. Mineralogical and geochemical characterization of Saharan dust sources based on an approach combining field measurements and remote sensing data, In 9th International Workshop on Sand/Duststorms and Associated Dustfall.
- Lee, J. M., Heller, M. I., ve Lam, P. J., 2018. Size distribution of particulate trace elements in the US GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect (GP16), *Marine Chemistry*, 201, 108-123.
- Leeson, D., Mac Dowell, N., Shah, N., Petit, C., ve Fennell, P. S., 2017. A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 61, 71-84.
- López, J. M., Callén, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., De la Cruz, M. T., ve Mastral, A. M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain), *Environmental Research*, 99, 1, 58-67.
- Louie, P. K., Chow, J. C., Chen, L. W. A., Watson, J. G., Leung, G., ve Sin, D. W., 2005. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations, *Science of the Total Environment*, 338, 3, 267-281.
- Lu, H. C., ve Fang, G. C., 2002. Estimating the frequency distributions of PM₁₀ and PM_{2.5} by the statistics of wind speed at Sha-Lu, Taiwan, *Science of The Total Environment*, 298, 1-3, 119-130.
- Lu, Y., ve Fang, T. B., 2015. Examining personal air pollution exposure, intake, and health danger zone using time geography and 3D geovisualization, *ISPRS International Journal of Geo-Information*, 4, 1, 32-46.
- Madhavi Latha, K., ve Badarinath, K. V. S., 2003. Black Carbon Aerosols Over Tropical Urban Environment- A Case Study, *Atmospheric Research*, 69, 1-2, 125-133.
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., ve Bezirtzoglou, E., 2020. Environmental and health impacts of air pollution: a review, *Frontiers in Public Health*, 8.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., ve Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmospheric Environment*, 35, 27, 4639-4650.
- Mason, B., ve Moore, C. B., 1982. The structure and composition of the Earth. *Principle of Geochemistry*, Eds. B Mason and CB Moore, 28-64.

- Maykut, N. N., Lewtas, J., Kim, E., ve Larson, T. V., 2003. Source apportionment of PM_{2.5} at an urban IMPROVE site in Seattle, Washington. *Environmental Science and Technology*, 37, 22, 5135-5142.
- Mikhailov, E. F., Ivanova, O. A., Vlasenko, S. S., Nebos'ko, E. Y., ve Ryshkevich, T. I., 2017. Cloud condensation nuclei activity of the Aitken mode particles near St. Petersburg, Russia, *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 53, 3, 326-333.
- Molina, L. T., 2021. Introductory lecture: air quality in megacities, *Faraday discussions*, 226, 9-52.
- Morawska, L., ve Zhang, J. J., 2002. Combustion sources of particles, 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 9, 1045-1058.
- Morawska, L., Jayaratne, E. R., Mengersen, K., Jamriska, M., ve Thomas, S., 2002. Differences in airborne particle and gaseous concentrations in urban air between weekdays and weekends, *Atmospheric Environment*, 36, 27, 4375-4383.
- Munawer, M. E., 2018. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes, *Journal of Sustainable Mining*, 17, 2, 87-96.
- National Research Council., 2010. Global sources of local pollution: An assessment of long-range transport of key air pollutants to and from the United States, National Academies Press.
- Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Giardi, F., Becagli, S., ve Lucarelli, F., 2020. Source Apportionment of PM_{2.5} in Florence (Italy) by PMF Analysis of Aerosol Composition Records, *Atmosphere*, 11, 5, 484.
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., ve Bai, S., 2014. Epa positive matrix factorization (pmf) 5.0 fundamentals and user guide prepared for the us environmental protection agency office of research and development, Washington, DC.
- NSW EPA., 2020. Managing particle pollution. URL Adresi: <https://www.epa.nsw.gov.au/your-environment/air/air-nsw/overview/managing-particle-pollution>, Erişim tarihi: 07.05.2021.
- Omidvarborna, H., Kumar, A., ve Kim, D. S., 2014. Characterization of particulate matter emitted from transit buses fueled with B20 in idle modes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 4, 2335-2342.
- Onat, B., Sahin, U. A., ve Akyuz, T., 2013. Elemental characterization of PM_{2.5} and PM₁ in dense traffic area in Istanbul, Turkey, *Atmospheric Pollution Research*, 4, 1, 101-105.
- Özbolat, G., ve Abdullah, Tuli., 2016. Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25, 4, 502-521.)

- Öztürk, F., 2009. Investigation of short and long term trends in the eastern mediterranean aerosol composition, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Öztürk, F., Zararsız, A., Dutkiewicz, V. A., Husain, L., Hopke, P. K., ve Tuncel, G., 2012. Temporal variations and sources of Eastern Mediterranean aerosols based on a 9-year observation, *Atmospheric Environment*, 61, 463-475.
- Paatero, P., ve Tapper, U., 1993. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18, 2, 183-194.
- Paatero, P., ve Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 2, 111-126.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 1, 23-35.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Jesus, D., Mantilla, E., De La Campa, A. S., ve Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM 10 and PM 2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 2, 260-269.
- Perraud, V., Bruns, E. A., Ezell, M. J., Johnson, S. N., Yu, Y., Alexander, M. L., ve Pankow, J. F., 2012. Nonequilibrium atmospheric secondary organic aerosol formation and growth, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 8, 2836-2841.
- Pio, C., Alves, C., Nunes, T., Cerqueira, M., Lucarelli, F., Nava, S., ve Querol, X., 2020. Source apportionment of PM2. 5 and PM10 by Ionic and Mass Balance (IMB) in a traffic-influenced urban atmosphere, in Portugal, *Atmospheric Environment*, 223, 117217.
- Poirot, R. L., 2009. Use of trace metals as source fingerprints, *Developments in Environmental Science*, 9, 35-60.
- Pope III, C. A., Cohen, A. J., ve Burnett, R. T., 2018. Cardiovascular disease and fine particulate matter: lessons and limitations of an integrated exposure–response approach, *Circulation Research*, 122, 12, 1645-1647.
- Quennehen, B., Schwarzenboeck, A., Matsuki, A., Burkhart, J. F., Stohl, A., Ancellet, G., ve Law, K. S., 2012. Anthropogenic and forest fire pollution aerosol transported to the Arctic: observations from the POLARCAT-France spring campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 14, 6437-6454.
- Radke, L. F., Hegg, D. A., Hobbs, P. V., Nance, J. D., Lyons, J. H., Laursen, K. K., ve Ward, D. E., 1991. Particulate and trace gas emissions from large biomass fire in North America, In Levine, JS (ed.) *Global Biomass Burning: Atmospheric*,

- Climatic, and Biospheric Implications, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 8, 209-216, 9-12.
- Reff, A., Eberly, S. I., ve Bhawe, P. V., 2007. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57, 2, 146-154.
- Reimann, C., ve Caritat, P. D., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry, *Environmental Science and Technology*, 34, 24, 5084-5091.
- Richardson, J. F., ve Wooding, E. R., 1957. Concentration changes in an aerosol, *Chemical Engineering Science*, 7, 1-2, 51-59.
- Robert, M. A., VanBergen, S., Kleeman, M. J., ve Jakober, C. A., 2007. Size and composition distributions of particulate matter emissions: Part 1—Light-duty gasoline vehicles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57, 12, 1414-1428.
- Safai, P. D., Raju, M. P., Budhavant, K. B., Rao, P. S. P., ve Devara, P. C. S., 2013. Long term studies on characteristics of black carbon aerosols over a tropical urban station Pune, India, *Atmospheric Research*, 132, 173-184.
- Sánchez, J. E. C., Chávez, M. D. C. A. G., González, R. C., Scheckel, K., Maruri, D. T., ve Cue, J. L. G., 2021. Metal (loid) bioaccessibility of atmospheric particulate matter from mine tailings at Zimapan, Mexico, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 15, 19458-19472.
- Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., ve Park, J. S., 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles, *Research Report (Health Effects Institute)*, 133, 1-76.
- Sevimoğlu, O., ve Rogge, W. F., 2019. Seasonal variations of PM₁₀—Trace elements, PAHs and Levoglucosan: Rural sugarcane growing area versus coastal urban area in Southeastern Florida, USA. Part II: Elemental concentrations, *Particuology*, 46, 99-108.
- Sofowote, U. M., Rastogi, A. K., Debosz, J., ve Hopke, P. K., 2014. Advanced receptor modeling of near-real-time, ambient PM_{2.5} and its associated components collected at an urban-industrial site in Toronto, Ontario, *Atmospheric Pollution Research*, 5, 1, 13-23.
- Stern, A.C., R.W. Boubel, D.B. Turner, ve D.L. Fox., 1984. *Fundamentals of air pollution*, 2nd edition, London: Academic Press.
- Sudheer, A. K., ve Rengarajan, R., 2012. Atmospheric Mineral Dust And Trace Metals Over Urban Environment in Western India During Winter, *Aerosol and Air Quality Research*, 923–933.

- Sun, X., Wei, H., Young, D. E., Bein, K. J., Smiley-Jewell, S. M., Zhang, Q., ve Pinkerton, K. E., 2017. Differential pulmonary effects of wintertime California and China particulate matter in healthy young mice, *Toxicology Letters*, 278, 1-8.
- T.C. Resmi Gazete, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. (26898), 06.06.2008.
- Tecer, L. H., Süren, P., Alagha, O., Karaca, F., ve 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 and Waste Management Association*, 58, 4, 543-552.
- Tepe, A. M., 2016. Antalya ortam havasındaki PM 2.5 ve PM 10'a bağlı metal konsantrasyonlarının ve kaynaklarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Tepe, A. M., ve Doğan, G., 2020. Chemical characterization of PM2.5 and PM2.5–10 samples collected in urban site in Mediterranean coast of Turkey, *Atmospheric Pollution Research*.
- Thurston, G. D., Ito, K., ve Lall, R., 2011. A source apportionment of US fine particulate matter air pollution, *Atmospheric Environment*, 45, 24, 3924-3936.
- Tokgöz, D. D. G., 2013. Temporal Variation in Aerosol Composition at Northwestern Turkey, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- US EPA., 1995. AP 42, Fifth Edition: Compilation of Air Pollutant Emission Factors. North Carolina. URL Adresi: <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors>, Erişim tarihi: 11.01.2021.
- US EPA., 2015. 2011 National Emissions Inventory, version 2, Technical Support Document. URL Adresi: <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2011-national-emissions-inventory-nei-technical-support-document>, Erişim tarihi: 18.03.2021.
- US EPA., 2016. National Ambient Air Quality Standards. URL Adresi: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>, Erişim tarihi: 14.02.2021.
- US EPA., 2017. Method Detection Limit - Frequent Questions. URL Adresi: <https://www.epa.gov/cwa-methods/method-detection-limit-frequent-questions>, Erişim tarihi: 28.08.2020.
- US EPA., 2018. Particulate Matter (PM) Basics. URL Adresi: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>, Erişim tarihi: 25.12.2020.

- US EPA., 2020. Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM). URL Adresi: <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>, Erişim tarihi: 22.04.2021.
- Verbrugge, L., 2004. Particulate Matter 2.5 - Human Health Effects.Symposium Present. URL Adresi: ftp://ftp.co.fairbanks.ak.us/AQ-Symposium/Symposium_Presentations_ftp/Lori_Verbrugge_Health_Effects.pdf, Erişim tarihi: 02.07.2020.
- Wang, F., Zhou, Y., Meng, D., Han, M., ve Jia, C., 2018. Heavy metal characteristics and health risk assessment of PM_{2.5} in three residential homes during winter in Nanjing, China, *Building and Environment*, 143, 339-348.
- Wang, J., Ye, J., Zhang, Q., Zhao, J., Wu, Y., Li, J., ve Jacob, D. J., 2021. Aqueous production of secondary organic aerosol from fossil-fuel emissions in winter Beijing haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, 8.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., ve Baltensperger, U., 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, 34, 10, 1445-1463.
- Whitby, K. T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols, In *Sulfur in the Atmosphere*, 135-159.
- WHO., 1999. Hazard prevention and control in the work environment: airborne dust (No. WHO/SDE/OEH/99.14), World Health Organization.
- World Health Organization., 2003. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution.
- Wu, Y., Lin, S., Tian, H., Zhang, K., Wang, Y., Sun, B., ve Zhao, S., 2020. A quantitative assessment of atmospheric emissions and spatial distribution of trace elements from natural sources in China, *Environmental Pollution*, 259, 113918.
- Xie, M., Coons, T. L., Dutton, S. J., Milford, J. B., Miller, S. L., Peel, J. L., Hannigan, M. P., 2012. Intra-Urban Spatial Variability Of Pm 2.5 -Bound Carbonaceous Components, *Atmospheric Environment*, 60, 486-494.
- Yatin, M., Tuncel, S., Aras, N. K., Olmez, I., Aygun, S., ve 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., ve Bayram, A., 2008. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 71, 4, 685-696.

- Yu, L., Wang, G., Zhang, R., Zhang, L., Song, Y., Wu, B., ve Chu, J., 2013. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 2, 574-583.
- Zhang, C., Yao, Q., ve Sun, J., 2005. Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China, *Fuel Processing Technology*, 86, 7, 757-768.
- Zhang, J., Zhou, X., Wang, Z., Yang, L., Wang, J., ve Wang, W., 2018. Trace elements in PM_{2.5} in Shandong Province: Source identification and health risk assessment, *Science of the Total Environment*, 621, 558-577.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Alp Kağan KOÇAK

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2000-2009

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Müh. ABD, 2018-2021

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Arısu Mühendislik 2009-2010
2. Altuntaş Grup 2010
3. Yakupoğlu Deri ve Tekstil San. Tic. A.Ş 2011-2018
4. Mercedes Benz Türk A.Ş. 2018-devam

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Koçak, A. K., 2020. Aksaray atmosferi eser element düzeylerinin zamansal değişimleri, V. Uluslararası Aksaray Sempozyumu, Aksaray, Bildiriler Kitabı, S.48-49