

**BOLU'DA İKİ FARKLI İSTASYONDA TOPLANAN PM10
ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN
BELİRLENMESİ**

MELEK KELEŞ

**ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS
DERECESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI YERİNE
GETİREREK
ONAYA SUNULAN TEZ**

HAZİRAN 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı

Prof.Dr.Yaşar DÜRÜST

Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr.Duran KARAKAŞ

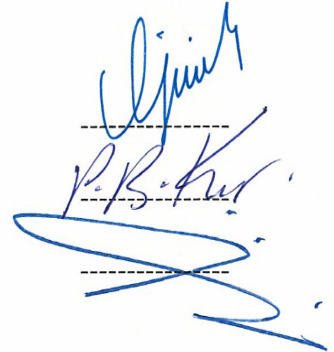
Anabilim Dalı Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.

Yrd.Doç.Dr.Fatma ÖZTÜRK
Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1. Prof.Dr.Fatih EVRENDİLEK
2. Doç.Dr.Perihan Kurt KARAKUŞ
3. Yrd.Doç.Dr.Fatma ÖZTÜRK



ÖZET

BOLU'DA İKİ FARKLI İSTASYONDA TOPLANAN PM₁₀ ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ

KELEŞ, Melek

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatma Öztürk

Haziran 2014, 147 Sayfa

Yarı kırsal bir alanda konuşlanmış olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi kampüsünde 2013 yılının Nisan ayı boyunca günlük, kentsel bir alan olan şehir merkezinde ise Mayıs ve Ekim (2013) aylarında gece ve gündüz PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Takip edilen örnekleme sistemi hem farklı karakteristiklere sahip olan alanların, hem farklı sezonların hem de gece ve gündüz arasındaki benzerliklerin ve farklılıkların açığa çıkartılmasını sağlamıştır. Toplanan PM₁₀ örnekleri EC, OC ve ana iyonlar (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, ve PO₄⁻³) açısından analiz edilmiştir. Bunlara ek olarak kent merkezinde bulunan istasyonda SO₂, PM₁₀ ve meteorolojik değişkenler de izlenmiştir. PM₁₀ örnekleri ön ve arka kuartz filtrenin seri olarak kullanıldığı bir örnekleme sistemi kullanılarak toplanmıştır. Örnekleyci kampüsde 14 m yüksekliğinde bir çatı üzerine yerleştirilirken, şehir merkezinde örnekleycinin yerden yüksekliği 1.6 m olarak ayarlanmıştır. Kampüsde ortalama

PM₁₀ kütlesi yaklaşık 29±14 µg m⁻³ olarak ölçülürken, şehir merkezinde bu değer Mayıs ayında 87±40 µg m⁻³ ve Ekim ayında 72±62 µg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Toplanan örneklerde EC/OC analizleri Sunset Lab firmasından temin edilen EC/OC analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Ortalama EC ve OC konsantrasyonları kampüste sırasıyla 0.98±0.60 and 4.27±2.47 µg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Çalışmada belirlenen parametrelerin PM₁₀ kütlesine katkısı mevsimler açısından incelendiğinde, sonbaharda OC'nın PM₁₀ kütlesine katkısının arttığı buna karşın ikincil inorganik kirleticiler olan SO₄²⁻ ve NO₃⁻'in sonbaharda PM₁₀'a katkısının azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuç sonbaharda yanma kaynaklı olarak atmosfere salınan emisyonların OC konsantrasyonunu arttırması, diğer yandan sıcaklığın düşmesine bağlı olarak fotokimyasal aktivitenin azalması ve bu nedenle atmosferde SO₄²⁻ ve NO₃⁻ üretiminin yavaşlamasıyla açıklanmıştır. Çalışmada bulunan diğer önemli bir sonuç ise kış aylarında atmosferde bulunan PM₁₀ kütlesine NH₄⁺'ın katkısının artmasıdır. Bunun sebebi olarak da evsel ısınma amaçlı olarak tezek kullanılması gösterilmiştir. Kampüs ve şehir merkezinde toplanan örneklerin konsantrasyonları karşılaştırıldığında şehir merkezindeki PM₁₀ konsantrasyonunun kampüste ölçülen değere göre 2.5 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Son olarak, EC iz metodu kullanılarak birincil ve ikincil OC değerleri de yine bu çalışmada hesaplanmıştır. SOC'nın toplam OC'a katkısının gündüz örneklerinde ve şehir merkezinde toplanan örneklerde daha fazla olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: PM₁₀, EC, OC, Ana İyonlar, POC, SOC

ABSTRACT

DETERMINATION of CHEMICAL COMPOSITION of PM₁₀ SAMPLES COLLECTED at TWO DIFFERENT STATIONS in BOLU

KELEŞ, Melek

M.Sc., Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst.Prof.Dr.Fatma Öztürk

June 2014, 147 Pages

Daily PM₁₀ samples were collected at a semi-urban site (AIBU campus) during April 2013 and day and night samples were collected at an urban site (city center) during May and October 2013. Sample collection scheme allows us to compare the sites, seasons and diurnal variation of PM₁₀ components. The collected samples were analysed in terms of elemental carbon (EC), organic carbon (OC) and major ions (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, and PO₄⁻³). Meteorological variables, SO₂ and PM₁₀ were also determined with the concurrent measurements at the urban site. A filter holder with two (front and back) pre-fired quartz fibre filters in series was employed to collect PM₁₀ samples. Sampler was mounted on the roof, which is 14 m height in the semi-urban site while it was placed 1.6 m above the ground level at the rural site. The average mass concentration of PM₁₀ was 29±14 µg m⁻³ at the AIBU campus while it was measured at 87±40 µg m⁻³ and 72±62 µg m⁻³ in May and October, respectively, at the city center. EC and OC

contents of the collected samples were determined using the Sunset Lab EC/OC analyser. The average EC and OC concentrations were found as 0.98 ± 0.60 and $4.27 \pm 2.47 \mu\text{g m}^{-3}$ at the AIBU campus, respectively. The contribution of measured variables to PM_{10} mass in terms of seasons was also evaluated. It was found that contribution of OC to PM_{10} mass increased in autumn, which was attributed to increase in coal combustion due to cold weather. Contribution of secondary inorganic ions namely, SO_4^{2-} ve NO_3^- , to PM_{10} mass decreased toward autumn, which was explained by the decreased photochemistry that enhanced the production of these anions during the summer season. Another striking in this study is that contribution of NH_4^+ to PM_{10} mass increased in the autumn, which implies that dried cow dung is still being used for domestic heating purposes in cold season. It was also found that PM_{10} mass measured at the city center is about 2.5 times higher than the value recorded at the campus site. Lastly, EC tracer method was applied to the generated data set to find the POC and SOC fractions of the determined OC. It was obtained that contribution of SOC to OC total mass was higher in those samples collected during day time and also at the city center.

Keywords: PM_{10} , EC, OC, Major Ions, POC, SOC

Aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman ve her türlü yardımlarını esirgemeyen, çok sevdiğim ve benim için çok kıymetli olan hocam Yrd. Doç. Dr Fatma Öztürk’e sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca her zaman yardım eden sevgili hocalarım Doç. Dr Nusret Karakaya ve Prof. Dr. Fatih Evrendilek’e sonsuz teşekkür ederim. Tez savunma jüri üyesi olan Doç. Dr Perihan Kurt Karakuş’a değerli katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresi boyunca örnek toplamada yardım eden değerli arkadaşlarıma Eyyüp Akan, Oktay Söylemez, Alparslan Duman ve Barış Baş, Kadir Yıldız, Bekir Taşpınar ve Ferhat Yılmaz’a sonsuz teşekkür ederim. Her türlü desteğini esirgemeyen arkadaşım Nursel Söylemez’e sonsuz teşekkür ederim.

Tez yazma süresi boyunca her zaman yanımda olan ve bana göstermiş olduğu sabır ve saygısından dolayı hayat arkadaşım olacak olan Okan Özgül’e, sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana istediğim her şeyi yapma fırsatı sağlayan canım annem ve babama, ve ayrıca bana her zaman örnek olan canım ablam ve canım ağabeyim (enişteme) ve ailemizin yeni üyesi olan minik Mehmet Eymen’e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmada kullanılan EC/OC cihazı TÜBİTAK ÇAYDAG tarafından desteklenen 112Y037 numaralı proje kapsamında temin edilmiş olup, bu desteğinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür etmeyi bir borç biliriz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1 Çalışma Alanının Betimlenmesi.....	23
3.2 İstasyon ve Örnekleme Cihaz Bilgileri.....	25
3.3 PM Örneklerinin EC ve OC Açısından Analiz Edilmesi	30
3.3.1 EC/OC analizlerinde karbonat düzeltmesi	49
3.4 PM Örneklerinin İyonlar Açısından Analiz Edilmesi	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1 Meteorolojik Veriler	65
4.2 Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Hava Kalitesi İzleme İstasyonu	67
4.2.1 Kükürt dioksit (SO ₂) ve PM ₁₀ 'nin günlük değişimi	67
4.2.2 Kükürt dioksit ve PM ₁₀ 'nin aylık değişimi	70
4.3 SFU Örnekleyici ile Yapılan Örnekleme Sonuçları	72
4.4 Kirletici Konsantrasyonlarının Genel Özellikleri	76
4.4.1 Kirletici konsantrasyonlarının istatistiksel özeti.....	81
4.4.2 Kirletici konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması.....	83
4.5 Kirletici Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimi	89
4.5.1 Kirletici konsantrasyonlarının aylık değişimi	89
4.5.2 Kirletici konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	97

4.5.3	Kirletici konsantrasyonlarının gece/gündüz değişimleri.....	100
4.6	Kirletici Konsantrasyonlarının Mekansal Değişimi	111
4.7	İkincil Organik Karbon (İOK) Konsantrasyonunun Hesaplanması.....	115
5.	SONUÇLAR.....	119
6.	ÖNERİLER.....	121
	KAYNAKLAR	123
	EKLER.....	141
	EK A	142
	EK B	143
	EK C	144
	EK D	145
	EK E	146
	EK F	147

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Farklı ülkelerin hava kalitesi limit değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9
Tablo 1.2.	Türkiye'deki hava kirlleticilerin sınır değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10
Tablo 3.1.	Örnekleme çalışmasının yapıldığı yer, dönem ve zamana ait bilgiler	26
Tablo 3.2.	EC/OC analiz esnasındaki oluşan piklerin sıcaklık ve bekleme süreleri	34
Tablo 3.3.	SRM 1648a standartının EC/OC analizörü ile analizinden elde edilen sonuçların doğruluğu	37
Tablo 3.4.	Sunset Lab'dan temin edilen performans değerlendirme standartının EC/OC analizörü ile analizinden elde edilen sonuçların doğruluğu	38
Tablo 3.5.	EC/OC analizörünün tayin sınırı (TS) ve ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliği	39
Tablo 3.6.	ERM-CA 408 yağmur suyu standart referans maddesine (SRM) ait sertifika ve analiz sonuç değerlerinin karşılaştırılması	60
Tablo 3.7.	MAURI-09 nehir suyu sertifikalı referans maddesine (CRM) ait sertifika ve analiz sonuç değerlerinin karşılaştırılması	61
Tablo 3.8.	Anyon ve katyon analizleri için hesaplanan tayin sınırı (TS), metod tayin sınırı (MTS) ve rölatif standart sapma (RSS) değerleri	61
Tablo 4.1.	Bu çalışmada SFU ile ölçülen arka/ön filtre konsantrasyon oranlarının literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması	75
Tablo 4.2.	Nisan-Ekim ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	81
Tablo 4.3.	Nisan ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	90
Tablo 4.4.	Mayıs ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	91

Tablo 4.5.	Haziran ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	91
Tablo 4.6.	Eylül ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	92
Tablo 4.7.	Ekim ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	93
Tablo 4.8.	İlkbahar ve sonbaharda ölçülen parametreler için yapılan Student-t testi sonuçları	100
Tablo 4.9.	İlkbahar (Mayıs-Haziran) ve sonbahar (Eylül-Ekim) döneminde gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti	101
Tablo 4.10.	Gece ve gündüz ölçülen parametreler için yapılan Student-t testi sonuçları	109
Tablo 4.11.	Aynı ve farklı mevsimde gece ve gündüz ölçülen parametreler için yapılan Student-t testi sonuçları	110
Tablo 4.12.	Farklı istasyonlarda belirlenen parametreler için yapılan Student-t testi sonuçları	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Atmosferdeki aerosol ve gaz kirletici kaynakları ve taşınımı (Rozaini, 2012)	3
Şekil 1.2. Atmosferdeki organik karbon türleri ve oluşum mekanizmaları (Pathak vd., 2011)	5
Şekil 1.3. Elementel karbon kaynakları ve atmosferdeki süreç ve iklim değişikliği üzerine etkilerinin şematik gösterimi (Bond, 2013)	8
Şekil 2.1. PM10 kompozisyonu (Rengarajan vd., 2011)	13
Şekil 2.2. PM10 kompozisyonun yaz ve kış miktarları (Sharma vd., 2014)	14
Şekil 3.1. Türkiye haritası ve Bolu iline ait bilgiler	24
Şekil 3.2. Örneklem istasyonlarını gösteren haritalar	25
Şekil 3.3. Arazide kullanılan SFU cihazının şematik gösterimi	27
Şekil 3.4. SFU cihazının istasyondaki görüntüsü	27
Şekil 3.5. SFU başlığının içine konulan filtre kaseti	28
Şekil 3.6. SFU cihaz başlığı ve başlığın içinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.7. Filtre tartmada kullanılan hassas terazi	29
Şekil 3.8. OCEC analizörü (SUNSET Lab)	30
Şekil 3.9. Filtre örneğinden analiz için kesilen kısım ve cihaza yerleştirilmesi	32
Şekil 3.10. OCEC analizörünün şematik gösterimi	33
Şekil 3.11. Herhangi bir güne ait örneğin termogramı	34
Şekil 3.12. Farklı zamanlarda analiz edilen filtre şahitlerinde toplam karbonun değişimi	35
Şekil 3.13. Boş filtre üzerine süktroz ilavesi	36
Şekil 3.14. Süktroz örneklerinde farklı zamanlarda analiz edilen toplam karbonun değişimi	37
Şekil 3.15. NIOSH protokolü ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları	40
Şekil 3.16. EUSAAR protokolü ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları	41

Şekil 3.17.	IMPROVE protokolü ile analiz edilen örneğin homojenite deneyinin sonuçları	42
Şekil 3.18.	NIOSH (H1), EUSSAR (H2, H3) ve IMPROVE (H4, H5) protokolleri ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları	44
Şekil 3.19.	NIOSH protokolü ile analiz edilen üç örneğe ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri	46
Şekil 3.20.	EUSAAR protokolü ile analiz edilen örneğe ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri	47
Şekil 3.21.	IMPROVE protokolü ile analiz edilen örneğe ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri)	47
Şekil 3.22.	Farklı parçaları NIOSH, IMPROVE ve EUSAAR protokolleri ile analiz edilen örneklere ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri	48
Şekil 3.23.	Saf CaCO_3 'a ait termogram örneği	50
Şekil 3.24.	30/04/2013 örneğinin HCl buharuna maruz bırakılmadan önceki termogram	51
Şekil 3.25.	30/04/2013 örneğinin HCl buharuna maruz bırakıldıktan sonraki termogram örneği	51
Şekil 3.26.	Filtre örneklerinin küçük parçalara ayrılması	52
Şekil 3.27.	Filtreleri çözünürleştirmede kullanılan ultrasonik banyo, çözünürleştirme işleminden sonra örneklerin tüplere konulması	52
Şekil 3.28.	İyon kromatogramı (DIONEX 1100)	53
Şekil 3.29.	Genel iyon kromatogramı şeması	54
Şekil 3.30.	IC cihazında anyon analizinde elde edilen kromatogramlara bir örnek	55
Şekil 3.31.	IC cihazında anyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri	56
Şekil 3.31.	IC cihazında anyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri (Devamı)	57
Şekil 3.32.	IC cihazında katyon analizinde elde edilen kromatogramlara bir örnek	58
Şekil 3.33.	IC cihazında katyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri	59
Şekil 3.34.	Kuartz fiber filtre ve ultra saf su (DI) suda bulunan iyonların toplam şahit konsantrasyonuna oranı	62
Şekil 3.35.	Ön ve arka kuvars fiber filtrede ölçülen iyon konsantrasyonlarının arazi şahidinde ölçülen konsantrasyonlara oranı	63

Şekil 4.1.	Bolu İl merkezinde meteorolojik verilerin zamana bağlı değişimi	66
Şekil 4.2.	Rüzgar yönünün değişimi	67
Şekil 4.3.	Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM_{10} 'nin saatlik değişimi	68
Şekil 4.4.	Bolu İl merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen SO_2 'in saatlik değişimi	69
Şekil 4.5.	Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen kirleticiler arasındaki korelasyon	70
Şekil 4.6.	Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM_{10} konsantrasyonunun aylık değişimi	71
Şekil 4.7.	Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen SO_2 konsantrasyonunun aylık değişimi	71
Şekil 4.8.	Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM_{10} ve SO_2 konsantrasyonlarının rüzgar yönü ve hızı ile değişimi	72
Şekil 4.9.	ÇŞB tarafından ve SFU ile ölçülen PM_{10} konsantrasyonlarının arasındaki korelasyon	76
Şekil 4.10.	ÇŞB tarafından ve SFU ile ölçülen PM_{10} konsantrasyonlarının arasındaki korelasyonun gece ve gündüz değişimi	78
Şekil 4.11.	Örnekleme çalışmasında belirlenen PM_{10} konsantrasyonunun zamansal değişimi	80
Şekil 4.12.	Bu çalışmada belirlenen değerlerin tüm örnekleme dönemi boyunca PM_{10} kütlesine katkısı	82
Şekil 4.13.	Karşılaştırmada kullanılan istasyonların konumları	83
Şekil 4.14.	Bu çalışmada elde edilen değerlerin literatürde sunulan değerler ile karşılaştırılması	88
Şekil 4.15.	Bu çalışmada belirlenen değerlerin aylık bazda PM_{10} kütlesine katkısı	94
Şekil 4.16.	Merkez istasyonunda ilkbahar ve sonbaharda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri	97
Şekil 4.16.	Merkez istasyonunda ilkbahar ve sonbaharda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	98
Şekil 4.16.	Merkez istasyonunda ilkbahar ve sonbaharda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	99

Şekil 4.17. Tüm örnekleme döneminde gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM10 kütlesine katkısı	102
Şekil 4.18. İlkbaharda gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM ₁₀ kütlesine katkısı	103
Şekil 4.19. Sonbaharda gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM10 kütlesine katkısı	104
Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece ve gündüz ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri	106
Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece ve gündüz ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	107
Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece ve gündüz ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	108
Şekil 4.21. Kampüs ve merkez istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri	112
Şekil 4.21. Kampüs ve merkez istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	113
Şekil 4.21. Kampüs ve merkez istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)	114
Şekil 4.22. Gece ve gündüz örnekleme dönemi için hesaplanan POC ve SOC katkı oranları	117
Şekil 4.23. Aylık örnekleme dönemleri için hesaplanan POC ve SOC katkı oranları	117
Şekil 4.24. Kampüs ve merkez örneklemesinde hesaplanan POC ve SOC katkı oranları	118

KISALTMALAR

PM	Partikül Madde
PM₁₀	Aerodinamik çapı 10 µm'den küçük PM
PM_{2.5}	Aerodinamik çapı 2.5 µm'den küçük PM
CCN	Bulut Yoğunlaşma Çekirdeği
OC	Organik Karbon
EC	Elemental Karbon
TC	Toplam Karbon
BC	Siyah Karbon
PC	Piroliz Karbon
WSOC	Suda Çözünen Organik Karbon
Het	Heterojen
POC	Birincil Organik Karbon
SOC	İkincil Organik Karbon
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
FID	Alev İyonlaşma Dedektör
SRM	Standart Referans Madde
PES	Performans Değerlendirme Standardı
TS	Tayin Sınırı
s	Standart Sapma
RSS	Rölatif Standart Sapma

1. GİRİŞ

Hava kirliliği, gaz veya aerosol partiküllerin atmosferde insan faaliyetleri sonucunda artması ve bu partiküllerin bitkileri, hayvanları, insanları ve dünya ekosistemini dolaylı ya da dolaysız yoldan etkilemesidir (*Jacobson vd., 2002*). Hava kirliliği genellikle, havanın bileşeninde bulunan maddelerin konsantrasyonunun zamanla artması ve bazı ülkeler için belirlenen hava kalitesi standartlarını geçmesi olarak da nitelendirilebilir. Hava kirliliği, yüksek miktardaki emisyonların istenmeyen hava koşulları ile birleşmesinden kaynaklanır (*Jacob vd., 2009*). Hava kirliliği partikül maddenin, gaz kirleticilerinin birbiri ve kendi aralarındaki sürekli etkileşimi ile oluşmaktadır (*Brook vd., 2004*).

Dünya’da sürekli artan beşeri baskılar hava kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle kentleşmenin yoğun olarak görüldüğü şehirlerde, kentleşme ile doğru orantılı olarak hava kalitesinin, bölgesel iklim ve ekosistemi olumsuz etkilediği görülmektedir (*Kanakidou vd., 2011; Grimmond vd., 2007*).

Aerosoller yeryüzünde ve okyanuslarda biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak üretilmektedir. Bu doğal döngü içerisindeki emisyonların büyük çoğunluğunu insan faaliyetleri sonucunda oluşan aerosoller oluşturmaktadır. Özellikle son on yılda tarımsal faaliyetlerin artması ve orman alanlarının yok olması, fosil yakıtlarının fazla kullanılması, endüstriyel aktivitelerin artması, enerji üretimi ve tüketiminin, ulaşım ve kentleşmenin fazla olması gibi nedenlerle atmosfere çok fazla miktarda kirletici salınmaktadır (*Monks vd., 2009*). Son yıllarda özellikle Asya ve Asya’nın güneydoğu bölgesinde fosil yakıtlarının kullanımı, endüstriyel faaliyetler, biyo-kütle yakımı ve

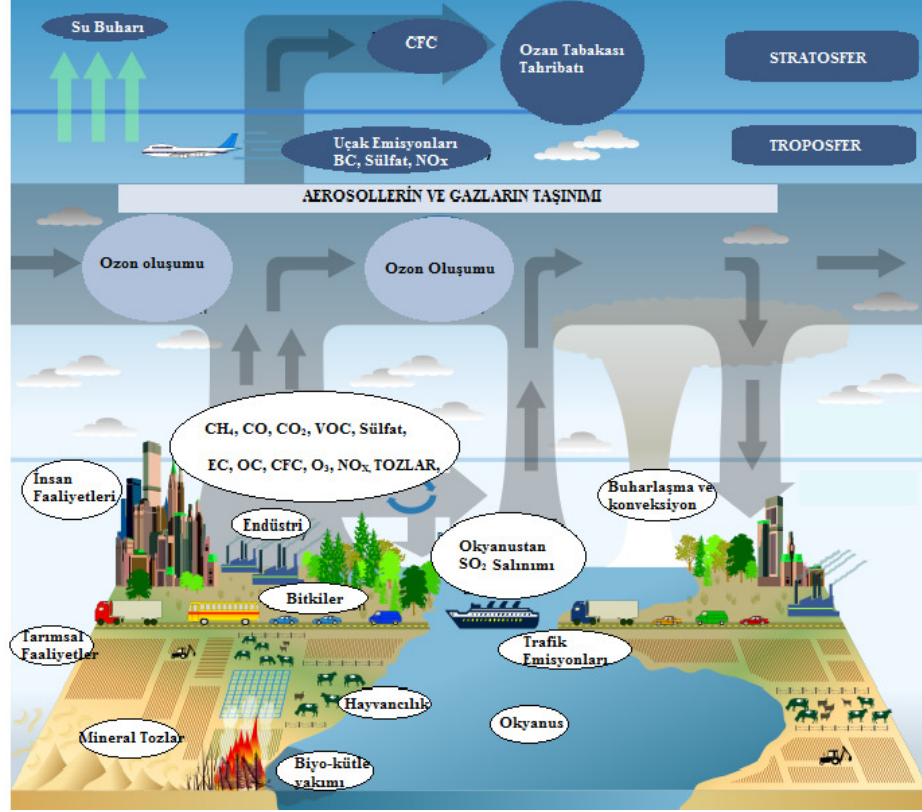
şehirleşme gibi antropojenik faaliyetlerin artması sonucu atmosfer kompozisyonunda, karbonlu bileşiklerin konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir (*Andreae vd., 2008; Rengarajan vd., 2011; Ram ve Sarin 2011*).

Aerosoller, genellikle bir gaz içerisinde asılı bulunan katı veya sıvı parçacıklardır. Bu parçacıkların boyutları 10^{-9} - 10^{-4} m arasında değişmektedir. Aerosollerin atmosferdeki en bilinen örneği bulutlardır. Ancak, bununla birlikte aerosol tanımı daha çok askıdaki partikül maddeler olarak bilinmektedir. Bu partikül maddeler daha çok katı ve sıvı maddeleri içermektedir (*Pöschl, 2005*).

Partikül maddeler daha çok troposferde bulunmaktadırlar. Troposferdeki partikül maddelerin boyutları 0.1 μ m ve 100 μ m arasında değişmekte olup, 10 μ m'den daha büyük olan partiküller yer çekiminin de etkisiyle yeryüzüne inerlerken (*Ali Mohammed ve Jaffar, 2000*), 10 μ m'den daha küçük olan partiküller havada askıda kalmaktadırlar. Askıda kalan partikül maddeler yağmurun ve karın etkisiyle yeryüzüne inmektedirler (*Miyamoto vd., 2002; Kumar vd., 2010*). Partikül maddeler parçacık büyüklüğüne göre büyük ve küçük partiküllerden oluşmaktadır. Aerodinamik çapı 10 μ m ve daha az olanlar PM₁₀ olarak sınıflandırılırken, aerodinamik çapı 2.5 μ m ve daha az olanlar PM_{2.5} olarak sınıflandırılmaktadır.

Partikül maddeler daha çok antropojenik kaynaklı olup, endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma, trafik emisyonları, biyo-kütle yakımı sonucu atmosfere salınmaktadırlar. Doğal kaynaklı partikül maddeler ise; volkanik patlamalar, deniz tuzları, sahra tozları ve orman yangınları ile de atmosfere salınmaktadırlar (*Gerasopoulos vd., 2005*). Doğal ve antropojenik kaynaklara ek olarak da atmosferde gaz moleküllerinin partikül maddeye dönüşümü ile de yeni partikül oluşumu gerçekleşmektedir (*Öztürk vd., 2012*). Bu partikül maddeler bir takım çekirdeklenme

ve yoğunlaşma tepkimeleri sonucunda oluşur ve böylece atmosferde bulunurlar (Pöschl, 2005).



Şekil 1.1. Atmosferdeki aerosol ve gaz kirletici kaynakları ve taşınımı (Rozaini, 2012)

Partikül madde, hava kirliliğinin en belirgin göstergelerinden biri olması sebebiyle sürekli ve düzenli olarak izlenmesi gereken bir değişkendir. (Kuhlbusch vd., 1999; Kim vd., 2006). Partikül maddenin fiziksel ve kimyasal özelliğinin yanı sıra kimyasal kompozisyonun da belirlenmesi insanlar üzerindeki sağlık etkilerinden dolayı önemlidir (Puustinen vd., 2007; Pateraki vd., 2008, 2012).

Partikül maddeler hava kalitesinde, iklim değişikliğinde, insan sağlığında ve atmosfer kompozisyonunda önemli rol oynar (Satsangi vd., 2012). Partikül maddeler güneş ışığını soğurarak atmosferi ısıtır yeryüzünü ise soğutur (Ramanathan vd., 2001). Ayrıca partikül maddeler (Ackerman vd., 2000; Ramanathan vd., 2007;

Davidi vd., 2009) bulut oluşumunu (*Kreidenweis vd., 2002*) ve yağış oluşumunu etkilerler (*Ramanathan vd., 2001, 2005; Menon vd., 2002*).

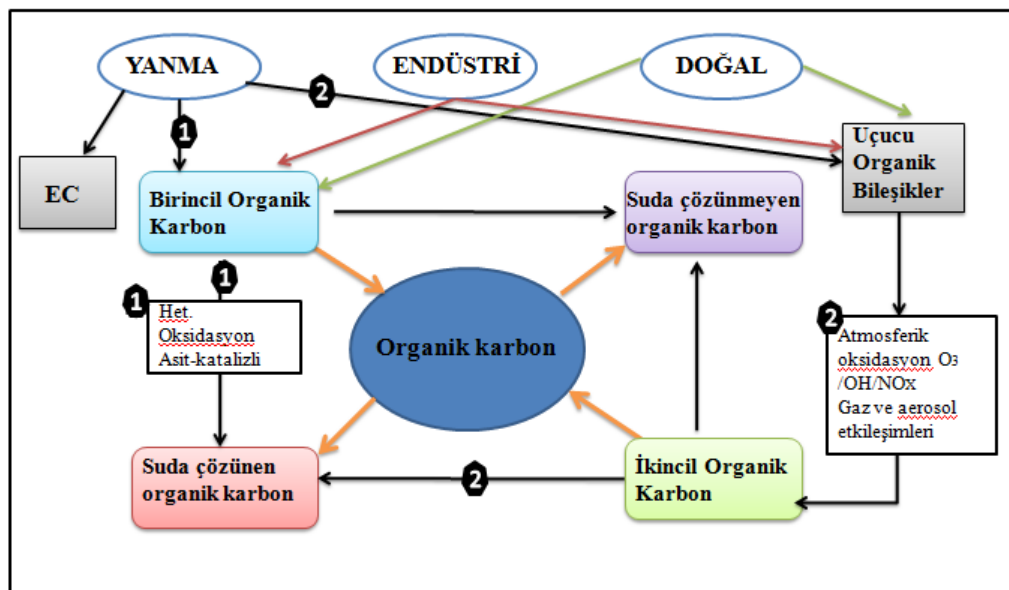
Birçok epidemiyolojik çalışma sonucunda partikül maddenin insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olduğu görülmüştür. Çalışmalarda özellikle büyük çaplı partiküller (PM_{10}) insanlar üzerinde toksik etkilere sahip olduğu görülmüştür (*Camatini vd., 2012; Gualtieri vd., 2010; Longhin vd., 2013; Cachon vd., 2014*). Özellikle PM_{10} kompozisyonunda bulunan maddelerin insanlarda kanser ve alerjik reaksiyonların gelişiminde büyük rol oynadığı görülmektedir. Ayrıca insanlarda solunumla ilgili hastalıklardan astım ve kronik akciğer hastalığını tetiklediği de görülmektedir (*Boubbil vd., 2013; Gualtieri vd., 2010; Micheal vd., 2013; Cachon vd., 2014*).

Partikül maddenin kimyasal kompozisyonunu sülfat, nitrat, amonyum, deniz tuzu, sahra tozu, organik bileşikler ve siyah karbon ya da elemental karbon oluşturmaktadır (*Jacob vd., 2009; Pöschl, 2005; Hansen vd., 2000; Satsangi vd., 2012*).

Suda çözünen iyonlar partikül maddenin büyük bir kısmını oluşturmaktadırlar (*Wang ve Shooter , 2001; Lai vd., 2007, Behera ve Sharma, 2010; Tian vd., 2013*). Bu iyonlar özellikle atmosferde antropojenik, biyojenik ve ikincil aerosol kirletici kaynaklarını gösteren iz maddelerdir. Ayrıca troposfer asiditesi, asit yağmurları, bulut yoğunlaşma çekirdeği (CCN) ve iklim değişikliğinde etkili olan önemli bileşenlerdir (*Domingos vd., 2012*).

Partikül madde kompozisyonunda bulunan iyonlardan, sülfat, nitrat ve amonyum ikincil kirleticiler sınıfında baskın bileşikler olup hava kirliliğinde önemli derecede etkilidirler (*Zhang vd., 2011a*). Bu bileşikler insan sağlığını ciddi bir şekilde etkilemekte ve görüş mesafesini azaltmaktadırlar (*Watson vd., 2002*). Bu

yüzden partikül maddenin iyonik kompozisyonun belirlenmesi özellikle iyonik türlerin konsantrasyonu ve davranışları hava kirliliğinin en belirgin göstergelerinden biri olması nedeniyle geniş bir şekilde çalışılmaktadır (*Yao vd., 2002; Wang ve Shooter, 2001; Khan vd., 2010; Gao vd., 2011*).



Şekil 1.2. Atmosferdeki organik karbon türleri ve oluşum mekanizmaları (*Pathak vd., 2011*)

vd., 2009; Weitkamp vd., 2007, 2009). EC, POC ve uçucu organik bileşikler (VOC) yanma kaynaklı olarak atmosferde bulunmaktadır.

Karbonil bileşiklerini içeren POC ayrıca heterojen oksidasyonuna katılarak daha polar bileşikler ve suda çözünen bileşikler oluşturmaktadır (Weitkamp vd., 2007, 2009). Böylece POC'nun büyük bölümü atmosferde kaldığı süre boyunca SOC'na dönüşmektedir (Donahue vd., 2009). SOC'nun büyük bir bölümünü ise suda çözünen organik karbon oluşturmaktadır (Blando ve Turpin vd., 2000; Matsui vd., 2009, Asa-Awuku vd., 2010).

Partikül maddenin büyük bir bölümünü karbonlu bileşikler oluşturmaktadır. Bu karbonlu bileşikler organik karbon (OC) ve elementel karbondan (EC) oluşmakta olup, toplam karbon olarak ifade edilmektedir (Pöschl, 2005).

OC, atmosfere salındıkları kaynaklarına göre iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar birincil organik karbon ve ikincil organik karbon olarak ifade edilmektedir. Birincil organik karbon, kaynaktan doğrudan atmosfere salınmaktadır. Bunlar genellikle doğal ya da antropojenik kaynaklar olup, daha çok fosil yakıtların kullanımı, biyo-kütle yakımı, evsel ısınma (özellikle, kömür), trafik emisyonları ve ayrıca biyojenik kaynaklar olan polenler, terpenlerden oluşturmaktadırlar. İkincil organik bileşikler ise; atmosferde uçucu organik bileşiklerin (VOC) partikül maddelerle etkileşimi ve atmosferde bulunan öncül gaz bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonlarıyla oluşmaktadır (Zhao vd., 2013, 2007; Rengarajan vd., 2007; Kanakidou vd., 2005; He vd., 2008; Zhang vd., 2008a).

Organik karbon, partikül organik bileşiklerin karışımından oluşmaktadır. Özellikle polisiklik aromatik hidrakerbon (PAH), poliklorlu dibenzen-p-oxidas ve dibenzenfuran (PCDD/Fs) (Feng vd., 2009; Satsangi vd., 2012) ve diğer zararlı bileşiklerden meydana gelmektedir. Bu bileşikler insan sağlığını etkileyerek, ölüm ve

hastalık nedenleri artırır (*Vedal vd., 1997, Pope ve Dockery, 2006, Mauderly ve Chow, 2008, Zhao vd., 2013*). Organik karbon güneş ışınlarını dağıtır (*Debell vd., 2006*) ve ayrıca elemental karbon ile birlikte bulut oluşum özelliklerini etkiler. Bu özellikleri ile dünyanın ısı dengesi doğrudan veya dolaylı olarak etkiler (*Hansen vd., 2005*).

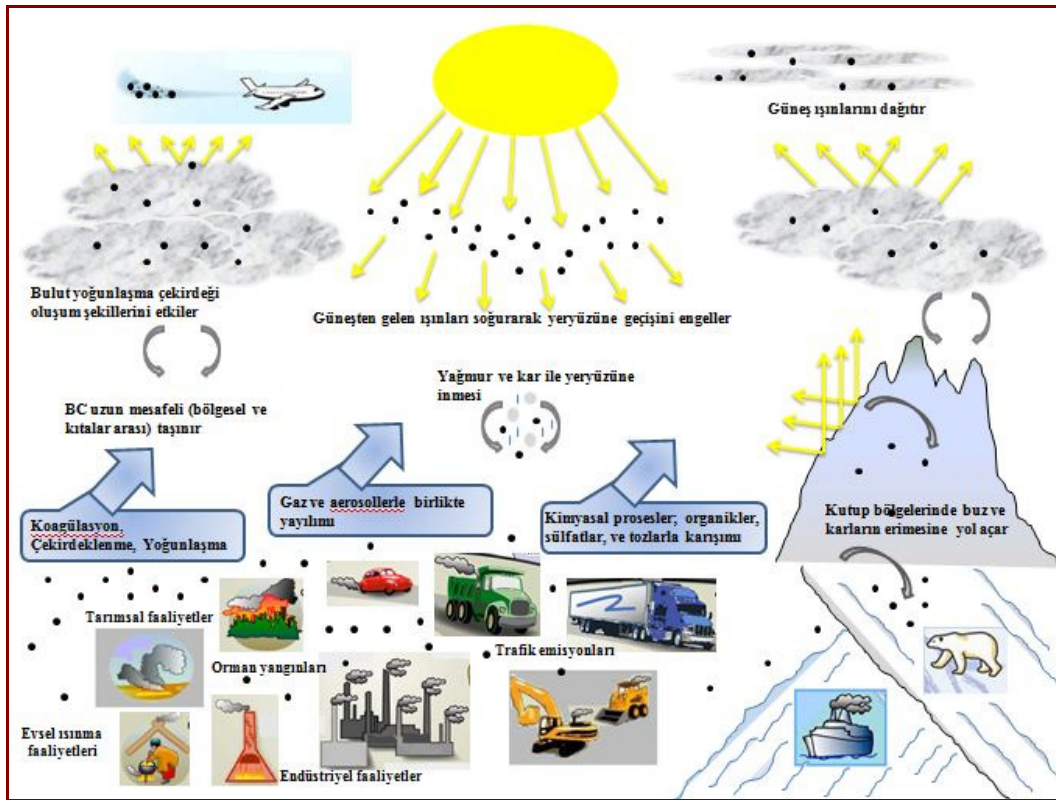
EC, karbonlu bileşiklerin en belirgin tipidir. Yüksek molekül ağırlıklı ve uçucu olmayan inert bir maddedir (*Gelinas vd., 2001; Burtscher vd., 2001; Husain vd., 2008*). Elemental karbon, suda ve herhangi bir organik çözücünde çözünmez ve 400°C sıcaklığa kadar okside olmaz. Elemental karbon atmosferde yaklaşık iki gün ile bir hafta boyunca kalabilir ve atmosferde birkaç bin kilometre kadar taşınabilir (*Li vd., 2002*). Elemental karbonun atmosferde kalma süresi ve ışığı absorplama işlemi diğer aerosollerle olan etkileşimine bağlı olarak değişebilmektedir. Diğer aerosollerle elemental karbonun birleşmesi ışık absorplama yeteneğini ve bulut damlacıklarının (liquid-cloud droplets) oluşumunu arttırmaktadır. (*Bond vd., 2013*).

Elemental karbon güneş ışığını absorplayarak dünyanın sıcaklık profiline zarar vermekte ve ayrıca bulut oluşumunu ve buzulların erimesine de yol açarak iklim değişikliğini etkilemektedir (*Bond vd., 2013*). Özellikle elemental karbon sera gazlarından sonra iklim değişikliğini büyük ölçüde etkileyen ikinci maddedir (*Jacobson vd., 2002*).

Partikül madde kompozisyonunda bulunan karbonlu bileşiklerin özellikle (OC ve EC) iklim değişikliği ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır (*Frazer vd., 2002*). OC güneş ışığını yansıtırken, EC güneş ışığını absorplayarak iklim değişikliğine neden olmaktadırlar (*Ackerman vd., 2000; Jacobson vd., 2002; Ram vd., 2008*). Bu yüzden partikül madde kompozisyonun belirlenmesi hem global

ölçekli iklim değişikliği sorununu tespit etmek hem de insan sağlığını dikkate almada önemli etkindir.

1850 yıllarında SO₂ emisyonları çok az iken OC ve EC emisyonlarının fazla olduğu görülmektedir. Burada OC ve EC karbonun fazla olması evsel ısınma ve yemek pişirme faaliyetleri için kullanılan yakıt türünden kaynaklanmakta olduğu kanaatine varılmaktadır (Bond vd., 2007; Smith vd., 2011). Fakat 1850 yıllarının başlarında endüstriyel çağın başlamasıyla, özellikle endüstride ve elektrik santrallerinde yakıtların kullanımıyla SO₂ emisyonlarının da artmaya başladığı görülmektedir. Özellikle 20. yy' da ulaşım ve endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla EC büyük bir oranda arttığı görülmüştür (Smith ve Bond, 2014).



Şekil 1.3. Elementel karbon kaynakları ve atmosferdeki süreç ve iklim değişikliği üzerine etkilerinin şematik gösterimi (Bond, 2013)

Şekil 1.3 EC karbonun dünya üzerindeki kaynakları ve etkilerini anlatmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi hem antropojenik kaynaklardan hem de doğal kaynaklardan EC atmosfere verilmektedir. Bu kaynakların çoğunluğunu daha çok fosil yakıtları, evsel ısınma, orman yangınları oluştururken endüstriyel faaliyetlerin de EC salınımına büyük katkısı vardır. Atmosferde bulunan EC bölgesel ölçekte ve kıtalar arasında taşınmakta, kar ve yağmurun etkisiyle yeryüzüne inmektedir.

Partikül madde insan sağlığını doğrudan etkilemesi nedeniyle Dünya'nın farklı bölgelerinde hava kirleticilerinin günlük ve saatlik aşılması gereken miktarları aşağıdaki Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Farklı ülkelerin hava kalitesi limit değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Değişken	Ölçüm Aralığı	EU ¹	ABD ²	JAPONYA ³	WHO ⁴	HİNDİSTAN ⁵	ÇİN ⁶
SO ₂	Saatlik Ortalama	350		262	500 (10 dk ort)		500
	Günlük Ortalama	125	366	105	20	80	150
	Yıllık Ortalama		79			60	60
PM ₁₀	Saatlik Ortalama			2007			
	Günlük Ortalama	50	150	100*	50	100	150
	Yıllık Ortalama	40			20	60	100

¹EU-<http://ec.europa.eu/environment/air/quality.htm>.(Duh vd., 2008)

²USA-<http://epa.gov/air/criteria.html>.(Duh vd., 2008)

³WHO-http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PKE_OEH_06.02_eng.pdf(Duh vd., 2008)

⁴Japonya- <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>.(Duh vd., 2008)

⁵Hindistan- <http://cpcbenv.nic.in/airpollution/standart.htm>. (Duh vd., 2008)

⁶Çin- http://www.epa.gov/oia/airandclimate/byregion/us_china_aqm_report.pdf(Duh vd., 2008)

⁷Toplam Askıda Katı Madde

Avrupa'nın pek çok bölgesinde 1999 yılından bu yana hava kalitesi için gerekli sınırlamalar getirilmiştir. İlk olarak 1999 yılında hava kalitesi yönetmeliği (1999/30/EC) çıkarılmıştır. En son 2008 yılında düzenlenen hava kalitesi yönetmeliği (2008/30/EC) çıkarılmıştı ve bu yönetmeliğe göre günlük PM₁₀ sınır değeri 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Fakat yapılan çalışmalar göstermiştir ki PM

seviyelerini azaltmak için sadece partikül madde kütlesini ölçmek yeterli olmamakta, ilaveten kimyasal kompozisyonu ve kirletici kaynaklarını da tespit etmek gerekmektedir. Bu nedenle (2008/30/EC) yönetmeliğine göre Avrupa'nın kırsal bölgelerinde özellikle PM_{2.5} örneklerinde suda çözünen iyonlar ve OC/EC ölçümleri de yapılmaya başlanmıştır (Vercauteren vd., 2011).

Türkiye' de ise hava kalitesi ile ilgili olarak 1986 yılında başlayan “*Hava Kalitesi Koruma Yönetmeliği*” bulunmamaktadır. 02/11/1986 yılında yayınlanan “*Hava Kalitesi Korunması Yönetmeliği*” ne göre hava kirleticilerin uzun vadede ve kısa vadede sınır değerleri ölçülmektedir. Ülkemizde PM_{2.5} ile partikül madde kompozisyonuna ait limit değerler bulunmaktadır. *Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği*’ne göre hava kirleticilerin uzun ve kısa vadedeki limit değerleri Tablo 1.2’de sunulmuştur.

Tablo 1.2. Türkiye’deki hava kirleticilerin sınır değerleri (µg/m³)

Değişken	Bölge Tipi	UVS*	KVS**
SO ₂	Genel	150	400
	Endüstri Bölgeleri	250	400
PM ₁₀	Genel	150	300
	Endüstri Bölgeleri	200	400

*UVS (Uzun Vadeli Sınır Değerleri) ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması

**KVS (Kısa Vadeli Sınır Değerleri) maksimum günlük ortalama değerleri (HKDYY, EK-I A, 2008)

Bolu gerek topografik şartlar gerekse insan faaliyetleri sonucunda oluşan hava kirliliğinin yoğun olarak hissedildiği illerden birisidir. Bolu’da Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nün bahçesinde 10/08/2011 tarihinde hava kalitesi izleme amaçlı bir istasyon kurulmuştur. Bu istasyonda düzenli olarak PM₁₀ kütlesi ve SO₂ konsantrasyonları izlenmektedir. 2010 nisan ayında Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanan “*Temiz Hava Eylem Planı*” na göre Bolu ilinin,

merkez ve tüm ilçelerinin kirlilik derecesi bakımından birinci grup kirli il ve ilçeler sınıfında olduğu görülmektedir (*Temiz Hava Eylem Planı, 2010 Çevre ve Orman Bakanlığı*). Yapılan ölçümlerde de özellikle kış aylarında evsel ısınma kaynaklı partikül madde konsantrasyonunun arttığı görülmektedir.

Kirletici kaynakları ve insanlar üzerindeki etkileri anlamak için sadece partikül madde konsantrasyonu ölçmek yeterli olmamaktadır. PM'nin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi kirletici kaynaklarının tespiti ve insanların maruz kaldığı kirletici türlerinin belirlenmesi için önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada;

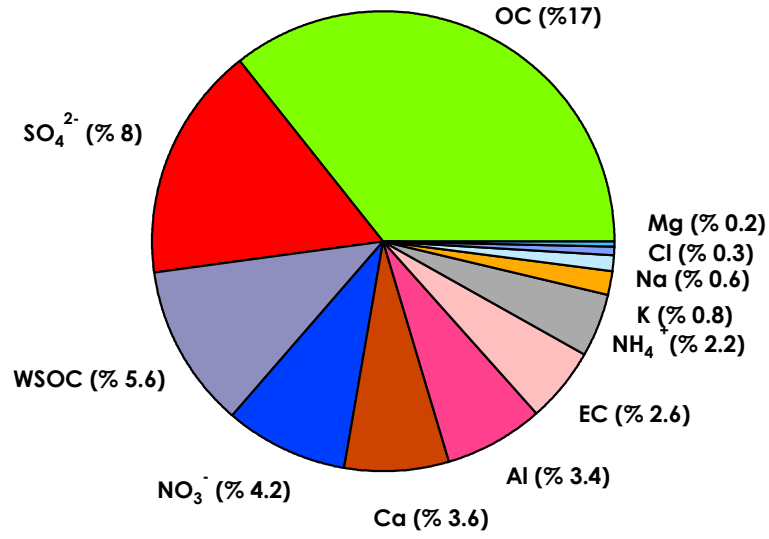
- 1) Bolu'da hem yarı kırsal bir alanda hem de şehir merkezinde PM₁₀ örnekleri toplanmış ve her iki bölgede kirletici kompozisyonu belirlenmiştir
- 2) Şehir merkezinde kurulan istasyonda 2013 Mayıs ve Eylül-Ekim ayları boyunca gece ve gündüz toplanan PM₁₀ örneklerinde kimyasal kompozisyon iyonları ve karbon bileşiklerinin belirlenmesi. Yine toplanan örneklerde kimyasal içeriğine göre hem gece ve gündüz hem de aylar arasındaki farklılıklar değerlendirilmiştir.
- 3) İki farklı istasyonda karakteristiğe sahip istasyonda toplanan örneklerin kimyasal kompozisyonları karşılaştırılmıştır

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Şehir merkezlerinde sadece PM ölçmek partikül maddenin insan sağlığına etkisini göstermemektedir (*Harrison ve Yin, 2002*). Bu nedenle partikül maddenin tam olarak fiziksel ve kimyasal yapısının belirlenmesi ve insanlar üzerinde oluşturduğu toksik etkisi belirlenmesi gerekmektedir (*Paoletti vd., 2002*). Bunun için PM₁₀ fiziksel özellik (boyut, miktarı ve konsantrasyonu), partikül asitliği (H^+ , SO_4^{-2} , $NO_3^- NH_4^+$), inorganik bileşenler (tuzlar ve metal oksitler), organik bileşenler (PAH), gaz kirleticileri (O_3 , SO_x , NO_x ve CO) ve biyolojik bileşenler (alerjenler) açısından incelenmelidir (*Dreher vd., 2000*).

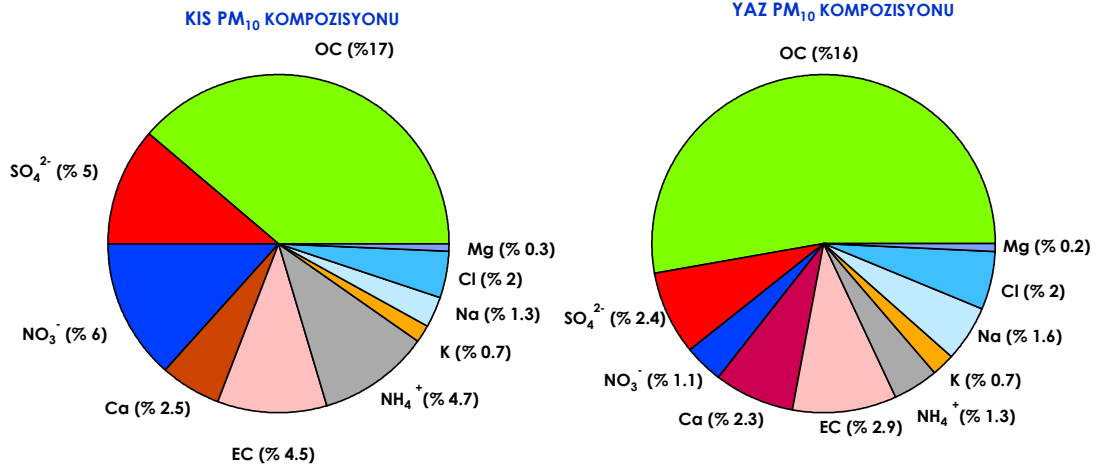
Farklı kaynaklardan salınan partikül maddelerin kompozisyonunda sülfat, nitrat, amonyak, klorür, elemental karbon ve organik karbon, toprak kökenli ve biyolojik maddeler bulunmaktadır (*Harrison ve Yin, 2000*). Bu kimyasal bileşikler genellikle partikül maddenin büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda, çalışmaların yapıldığı bölgelere ve zamanlara göre PM kompozisyonu oluşturan bileşenler farklı oranlarda bulunmuştur. Rengarajan ve arkadaşlarının (2011) kış mevsiminde ve şehir merkezinde bir aylık süre ile yaptıkları çalışmada PM₁₀ kütlelerinin büyük bir bölümünü mineral tozlar ve organik maddelerin oluşturduğu bulunmuştur. Bu çalışmada PM₁₀ kütlelerinin kimyasal kompozisyonunu oluşturan maddelerin dağılımı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. PM₁₀ kompozisyonu (Rengarajan vd., 2011)

Sharma ve arkadaşları (2014) Hindistan’da yaptıkları çalışmada PM kompozisyonunu hem yaz hem de kış olmak üzere iki mevsimde incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Kış mevsiminde PM, OC ve EC için değerler sırasıyla 213.14 $\mu\text{g m}^{-3}$, 36.05 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve 9.64 $\mu\text{g m}^{-3}$ bulunurken, yaz mevsimi için PM, OC ve EC için değerler sırasıyla 134.7 $\mu\text{g m}^{-3}$, 14.72 $\mu\text{g m}^{-3}$ ve 3.35 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Kış mevsiminde biyo-kütle yakımı nedeniyle PM, OC ve EC miktarlarının yaz mevsimine göre daha fazla olduğu Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. PM₁₀ kompozisyonunun yaz ve kış miktarları (*Sharma vd., 2014*)

Putaud ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları çalışmada Avrupa’da bulunan istasyonlarda (kentsel, kırsal) yapılan çalışmalar sonrasında PM kütlesinin kimyasal kompozisyonu değerlendirilmiş ve bu çalışma ile birlikte farklı bölgelerdeki aerosol örneklerinin fizisel ve kimyasal özellikleri tartışılmış ve her bölge için farklı değerler elde edildiği görülmüştür. Özellikle şehir merkezlerinde, nüfusun yoğun olduğu yerlerde ve endüstriyel gelişmenin fazla olduğu bölgelerde PM kompozisyonunda belirli oranlarda artış olduğu görülmüştür.

PM kompozisyonunda bulunan suda çözünen iyonik türler kaynaklarından atmosfere salınma şekillerine göre literatürde üç sınıfa ayrılmaktadır. Özellikle toprak kökenli olanlar Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, öncül gazlardan atmosferde bir takım tepkimelerle meydana gelenler NH₄⁺, SO₄²⁻ ve NO₃⁻ ve biyo-kütle yakımı sonucu oluşanlar Cl⁻ ve K⁺ olarak bildirilmektedir (*Wang vd., 2006 a,b*).

SO₂ hem doğal kaynaklardan hem de insan faaliyetleri sonucu atmosfere salınmaktadır. Doğal kaynaklardan, volkanik patlamalar ve biyo-kütle yakımı sonucunda, antropojenik kaynaklardan ise, kömür yakımı sonucunda oluşmaktadır. SO₂ suda çözünebilen gaz fazlı bir kirlenici olup, bulut ve sis içerisindeki su

damlacıkları ile okside olmaktadır. Sülfat atmosferde bulunan kükürt dioksitin oksitlenmesi ile oluşmaktadır ve atmosferde sülfatın öncül maddesidir (*Burton vd., 1996*).

Nitrat oluşumu meteorolojik şartlara ve ortamda bulunan amonyak, deniz tuzu ve toprak kökenli madde konsantrasyonuna bağlıdır (*Seinfeld ve Pandis, 1998; Zhuang vd., 1999; Behera ve Sharma, 2010*). Nitrat çoğunlukla azot dioksitin oksitlenmesiyle ve amonyum nitrat tarafından oluşmaktadır. Amonyum nitrat ise öncül bileşiği olan amonyak ve nitrik asit ile denge halindedir (*Harrison ve Msibi, 1994*). Azot dioksitin atmosferdeki kaynakları daha çok trafik emisyonları ve endüstriyel faaliyetlerdir (*Lanzaforme vd., 2014*). Pierson ve Brachaczek 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada NO_3^- 'ın küçük partiküllerde amonyum nitrat şeklinde bulunduğunu, büyük partiküllerde ise hem amonyum nitrat hem de sodyum nitrat olarak bulunduğu göstermişlerdir.

Nitrat aerosolleri atmosferde sadece NO_x tarafından değil SO_x tarafından da etkilenmektedir. Aerosol oluşum sürecinde, SO_4^{2-} ve NO_3^- aerosolleri NH_3 ile reaksiyona girmektedirler (*Stelson vd., 1983; Lei ve Wuebbles, 2013*). Bu tepkime sırasında havanın nemi, sıcaklığı, basıncı ve rüzgar hızı aerosol oluşumunu etkilemektedir (*Seinfeld ve Pandis, 1998*). Bu aerosollerin oluşum tepkimeleri sırasında öncül gazlar ile oluşacak bileşikler arasında tepkime çok karışık olsa da kütle kanunu ile korunmaktadır. Öncül gazların ve aerosollerle bağlanma süreci asit-baz tepkimesidir yani bir baz varlığında asit öncüllerinin bağlanmasıdır. Amonyak bu yüzden atmosferde temel baz öncülüdür (*Aw ve Kleeman, 2003; Liao vd., 2006; Dawson vd., 2007; Rae vd., 2007; Lei ve Wuebbles; 2013*). Fakat atmosferde baz konsantrasyonu asit öncülleri için çok fazla değildir. Bu yüzden atmosferde SO_4^{2-} ve NO_3^- gaz öncülleri NH_3 için sürekli bir rekabet halindedir. Bu rekabette fiziksel ve

kimyasal süreç atmosferik şartlarla birlikte çevre koşulları (rüzgar hızı, nem ve sıcaklık gibi) tarafından etkilenmektedir. Atmosferde amonyum sülfat oluşumu amonyum nitrat oluşumuna nispeten daha kolaydır (*Seinfeld ve Pandis, 1998*). Amonyum nitrat oluşumu için ortamda mevcut olan amonyak, sülfat üretimi sırasında kullanılmaktadır (*Lei ve Wuebbles, 2013*).

Lei ve Wuebbles 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada SO_4^{-2} ve NO_3^- 'in atmosferde amonyum için sürekli bir rekabet halinde olması ve bunun sonuçlarının da hava kalitesini etkilediğini bildirmişlerdir. Yapılan araştırmanın sonuçlarına göre atmosferde nitrat aerosolleri kendi öncül gazları tarafından daha az etkilenirken, sülfat gaz öncülleri tarafından özellikle kış mevsiminde daha fazla etkilemektedir. Çünkü yapılan çalışmada yazın sülfat konsantrasyonunun yüksek, kışın ise tam tersi düşük çıktığı görülmüştür. Buna bağlı olarak da yazın nitrat aerosol oluşumunun nispi nem ve SO_x tarafından etkilendiği gözlemlenmiştir. Fakat SO_4^{-2} ve NO_3^- aerosolleri oluşumunun NO_x tarafından etkilendiği görülmüştür.

Amonyakın atmosferde kalış süresi yaklaşık 0.5 saat ile 5 gün arasında değişmektedir (*Fowler vd., 1997; Aneja vd., 1998*). Bu kısa süreli kalış sırasında (gaz formunda olan) NH_3 'ün (partikül formuna) dönüşümü çok hızlı gerçekleşir. Bu atmosferde kalış süresi ise 5 ile 10 gün arasında değişmektedir (*Crutzen vd., 1983*). Bu atmosferde kalış süresi NH_3 'ün bölgedeki etkisini arttırmaktadır (*Walker vd., 2000*). NH_3 'ün NH_4^+ 'a dönüşümü atmosferde bulunan güçlü asitlere ve su buharı miktarına bağlı olarak değişmektedir. Amonyak atmosferde bulunan sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit ile tepkimeye girerek amonyum sülfat, amonyum bisülfat, amonyum nitrat ve amonyum klorür aerosollerini oluşturmaktadır (*Rgar vd., 1997; Indte vd., 1994; Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986*). Bu reaksiyonlar havanın sıcaklığına, nispi neme, güneş ışığına ve atmosferde bulunan NH_3 , SO_2 ve NO_x

konsantrasyonuna bağılı olarak değişmektedir (*Baek vd., 2004*). Düşük konsantrasyonlarda ise amonyak ilk olarak ortamda bulunan sülfürik asit ile sülfat aerosollerini oluşturmaktadır (*Behera ve Sharma, 2010*).

Shon ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada PM_{2.5} örneklerinde suda çözünen iyonlara bakmışlar ve çalışma sonucunda NH₄⁺, SO₄⁻² ve NO₃⁻ gece gündüz oluşum mekanizmalarında herhangi bir değişikliğin olmadığını ve gece gündüz konsantrasyonları arasında herhangi bir farklılığın olmadığını göstermişlerdir. Ayrıca SO₄⁻², NO₃⁻ ve Cl⁻ iyonlarının özellikle kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde konsantrasyonlarının daha fazla olduğunu ve yaz ve sonbahar mevsiminde daha fazla bulunan NH₃ ile SO₄⁻² ve NO₃⁻ aerosollerinin ortamda bulunan NH₃ için sürekli rakabet halinde olduğunu göstermişlerdir.

Klorürün ana kaynağı deniz tuzlarıdır. Ayrıca kış aylarında yollara dökülen tuzlar da klorürün kaynağıdır. İlaveten atmosferde bulunan hidroklorik asidin amonyak ile nötralize tepkimesiyle de klorür oluşmaktadır. Hidroklorik asit ise daha çok yakma işlemi ve elektrik santrallerinden atmosfere verilmektedir (*Harrison ve Yin, 2000*). Potasyum ve klorür yanma kaynaklı olup, özellikle potasyum biyo-kütle yakımı ve fosil yakıtlarının yanması sonucu oluşur ve atmosferde bir iz maddesi olarak görülmektedir (*Dibb vd., 1995; Dabell vd., 2004; Liu vd., 2000; Hsu vd., 2009; Duan vd., 2004*).

PM kompozisyonunun büyük bir bölümünü oluşturan karbonlu bileşikler atmosferde organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) olarak iki sınıfa ayrılmaktadırlar. OC, karbonlu bileşiklerin yaklaşık %90'ını oluştururken, EC %10'unu oluşturmaktadır (*Ram vd., 2008*). Yittri ve arkadaşlarının (2007) 2002-2003 yılları arasında kırsal alanda yaptıkları çalışmada PM₁₀ kompozisyonunun %30'unu karbonlu bileşiklerin oluşturduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu karbonlu bileşiklerin

%27±9'unu OC oluştururken, %3.4±1'ini EC oluşturduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca organik madde ile SO_4^{-2} değerlerini karşılaştırıldığında organik maddenin daha fazla bulunduğutestpit etmişlerdir. Yine aynı şekilde farklı bölgelerde yapılan bir çalışmada, Putaud ve arkadaşlarının (2004) OC ve EC nun PM_{10} kütlesindeki katkısı %25-40 iken $\text{PM}_{2.5}$ için bu değerin %30-50 arasında olduğunu göstermişlerdir.

Feng ve arkadaşları (2009) Çin, Japonya, Tayvan ve Kore'de OC ve EC ile ilgili yapılan çalışmaları değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda EC'nun sadece birincil kaynaklardan salındığı ve atmosferde oluşmadığı gözlemlenmiştir. OC nun ise hem birincil kaynaklardan salınmanın yanısıra atmosferdeki fotokimyasal tepkimeler sonucunda da oluştuğunu bulmuşlardır. Özellikle şehir merkezlerinde, trafiğin (otoban gibi) ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde OC ve EC değerlerinin yüksek çıktığı görülmektedir. Ayrıca kırsal alanlarda yapılan çalışmalarda ise OC ve EC değerlerinin şehir merkezlerine göre daha düşük çıktığı görülmektedir.

Cooke ve Wilson (1996) yaptıkları çalışmada EC nun %40'nın biyo-kütle yakımından kaynaklandığını, %60'ının ise fosil yakıtların kullanımından kaynaklandığını belirtmektedirler. Genellikle EC çeşitli organik maddelerin (petrol, kömür, yağ, odun ve biyo-kütle) tam yanmaması sonucu oluşmaktadır (*Schwarz vd., 2008*).

Ram ve Sarin (2011) kış mevsiminde yaptıkları bir çalışmada PM_{10} ve $\text{PM}_{2.5}$ örneklerini gece ve gündüz olarak toplamış ve toplanan örneklerde, iyonlar, EC, OC ve WSOC içeriğine bakmışlardır. Yapılan analizler sonucunda PM_{10} kütlesinde gece ölçülen konsantrasyonun gündüze göre yaklaşık %28 fazla olduğu bulunmuştur. EC ve OC arasındaki gece gündüz farklarına bakıldığında ise, sırasıyla EC ve OC geceleri gündüze göre yaklaşık %83 ve %45 daha fazla çıktıkları bulunmuştur.

OC atmosferde bulunma şekillerine göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar birincil organik karbon (POC) ve ikincil organik karbon (SOC) olarak adlandırılmaktadır. Birincil organik karbon atmosfere kaynağından doğrudan verilen kirletici grubudur. Birincil organik karbon fosil yakıt kullanımı ve biyo-kütle yakımı sonucu oluşmaktadır (Allen ve Russell, 2004; Alves ve Pio, 2005; Hu vd., 2010; Sioutas vd., 2007; Wang vd., 2005; Kim vd., 2012). İkincil organik karbon ise; atmosferde bulunan antropojenik ve biyojenik kaynaklı uçucu organik bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonu (Fuzzi vd., 2006; Kroll ve Seinfeld, 2008) ve gaz moleküllerinin partikül maddeye dönüşümü reaksiyonu ile oluşmaktadır (Yu vd., 2004).

Literatürde ikincil organik karbonun (SOC) miktarını tespit etmek için farklı metotlar kullanılmıştır. Bunlar arasından “EC İz Metodu” (Gray vd., 1986; Turpin vd., 1991; Strader vd., 1999; Cabada vd., 2004; Yu vd., 2004; Chu vd., 2005) en yaygın olarak kullanılmıştır.

$$OC_{ikincil} = OC_{Toplam} - OC_{Birincil} \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

$$OC_{Birincil} = EC \times \frac{OC}{EC}_{Birincil} \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

Eşitlik 2.1 ve 2.2’de birincil organik karbonu bulmak için EC belirleyici faktör olarak kullanılmıştır. Burada ikincil organik karbon değeri OC/EC oranına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca OC/EC oranı ikiden büyük olduğu zaman ikincil organik karbon miktarının fazla olduğu (Chow vd., 1996 ve Viana vd., 2007) belirtilmiştir. Bazı kaynaklarda (Kumagai vd., 2009) ise suda çözünen organik karbon ile ikincil organik karbonun ilişkili olduğu gösterilmektedir. Çünkü suda çözünen organik türler yaz aylarında fotokimyasal tepkimeler sonucunda oluşmaktadır.

Wu Lin ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları bir çalışmada PM_{10} kompozisyonunda “*EC İz Metodu*” ile SOC değerlerine bakılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda SOC’nin toplam karbon miktarına katkısı değerlendirilmiş ve yaz için %32.4, ilkbahar için %26.2 ve kış için %18 katkısının olduğunu bulmuşlardır. Bu belirlenen oranlara göre yaz mevsiminde ölçülen TC miktarının bir bölümünü SOC (ikincil organik karbon) ların oluşturduğu görülmüştür.

Tozlar atmosferde partikül maddenin büyük bir bölümünü oluşturmaktadırlar (Wang vd., 2013). Genellikle bu partiküllerin çapı 10 μm ve 100 μm arasında değişmekte olup yerçekimi etkisiyle yeryüzüne inmektedirler. Toz parçacıkları aerosollerden büyük olmasına rağmen içeriğinde bulunan toksik ve mineral içeriğinden dolayı önemli atmosferik kirleticilerdendir. Mineral tozlar dünyanın biyojeokimyasal döngüsünü, bitki örtüsünü ve insan sağlığını doğrudan etkilemektedirler (Smith vd., 1996; Griffin vd., 2003; Prospere ve Lamb, 2003; Kellog vd., 2004; Weir-Brush vd., 2004; Griffin vd., 2005; Zhao vd., 2011).

Mineral tozların çökelme süreci genellikle kuru çökelme olarak bilinmektedir. Kuru çökelme esnasında partiküller atmosferde bulunan organik, sülfat, nitrat ve klorürlü bileşiklerini de beraberinde taşımaktadır (Falkovic vd., 2004; Sullivan vd., 2007; Zhao vd., 2011). Mineral tozlarda bulunan organik bileşikler genellikle iki grupta bulunmaktadır. Bunlar düşük molekül ağırlıklı organik maddeler (organik asitler, amino asitler ve polisakkaritler) ve büyük molekülü organik maddelerdir (hümik asit, kerogen, EC). Büyük moleküller mineral tozların yaklaşık %90’ını oluşturmaktadırlar (Zappoli vd., 1999). Mineral tozlar Sahra, Arabistan ve Çin bölgelerinde bulunan çöllerden atmosphere karışmaktadır. İçeriğini %55-60 SiO_2 ve %10-15 Al_2O_3 oluşturmakta olup, Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O ve K_2O bileşikleri

bulunduğu bölgelere göre farklılık göstermektedir (*Goudie ve Middleton, 2001; Usher vd., 2003a,b; Krueger vd., 2004; Koçak vd., 2011*).

Kandler ve arkadaşları (2007) toz taşınımının olduğu günlerde PM kompozisyonu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda tozun geldiği günlerde partikül maddenin %64 silikatlar, %6 kuvars, %5 kalsiyumca zengin bileşikler, %14 sülfat, %1 hematit, %1 is ve %9 karbonlu bileşiklerin oluşturduğu belirtilmiştir. Yine aynı şekilde Reyes ve arkadaşlarının (2014) İspanya’da yaptıkları bir çalışmada toz taşınımının olmadığı günlerdeki PM₁₀ kütlesini ve kompozisyonunu incelemişler, toz taşınımının olduğu günlerde PM₁₀ kütlesinin daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Toz taşınımının olduğu günlerde PM₁₀ 47.5 µg/m³ iken, toz taşınımının olmadığı günlerde ise 31.2 µg/m³ ölçülmüştür. Özellikle toz taşınımının olduğu günlerde insanlar üzerinde çeşitli sağlık etkilerine neden olduğunu da belirtmişlerdir.

Türkiye genellikle hava kirliliğinin yoğun olduğu bölgelerdendir. Türkiye’deki hava kirliliğini tespit etmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Özellikle son yıllarda Akdeniz bölgesinde (*Koçak vd., 2007, 2011; Öztürk vd., 2012*), Karadeniz bölgesinde (*Balcılar vd., 2013*), Ege bölgesinde (*Yatkin ve Bayram, 2008*) ve İstanbul’da (*Koçak vd., 2011*) çalışmalar yapılmıştır. Türkiye’de PM kompozisyonu üzerine yapılan çalışmalarda (*Koçak vd., 2007,2011; Yatkin ve Bayram 2008; Akyüz vd., 2009; Im vd., 2010; Theodosi vd., 2010; Kabataş vd., 2014; Balcılar vd., 2013; Öztürk vd., 2012*) partikül madde örnekleri günlük olarak toplanmış ve içeriği iyonlar, elementler ve organik türler açısından değerlendirilmiştir.

Türkiye’de PM₁₀ kompozisyonunda EC incelenmesi ilk olarak Ahmet ve arkadaşlarının (2009), 1993 yılında yaptıkları çalışmada gösterilmiştir. Bu çalışmaya göre EC değerleri toplam 41 örnek için 590±245 ng m⁻³ olarak bulunmuştur. Ayrıca

Türkiye’de EC için ilk uzun dönem verisi ise Akdeniz bölgesinde kırsal alanda Öztürk ve arkadaşlarının (2012) yapmış olduğu çalışmada rapor edilmiştir. Bu çalışmada 1993-2001 yılları arasında 721 örnek toplanmış ve yapılan analiz sonuçlarına göre EC değerleri $818 \pm 286 \text{ ng m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Theodosi ve arkadaşlarının (2010) İstanbul’da 2007-2009 da yaptıkları çalışmada ise PM_{10} kompozisyonunda OC ve EC incelenmiş ve yıllık ortalama değerleri OC için $6.65 \mu\text{g m}^{-3}$ ve EC için $2.92 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

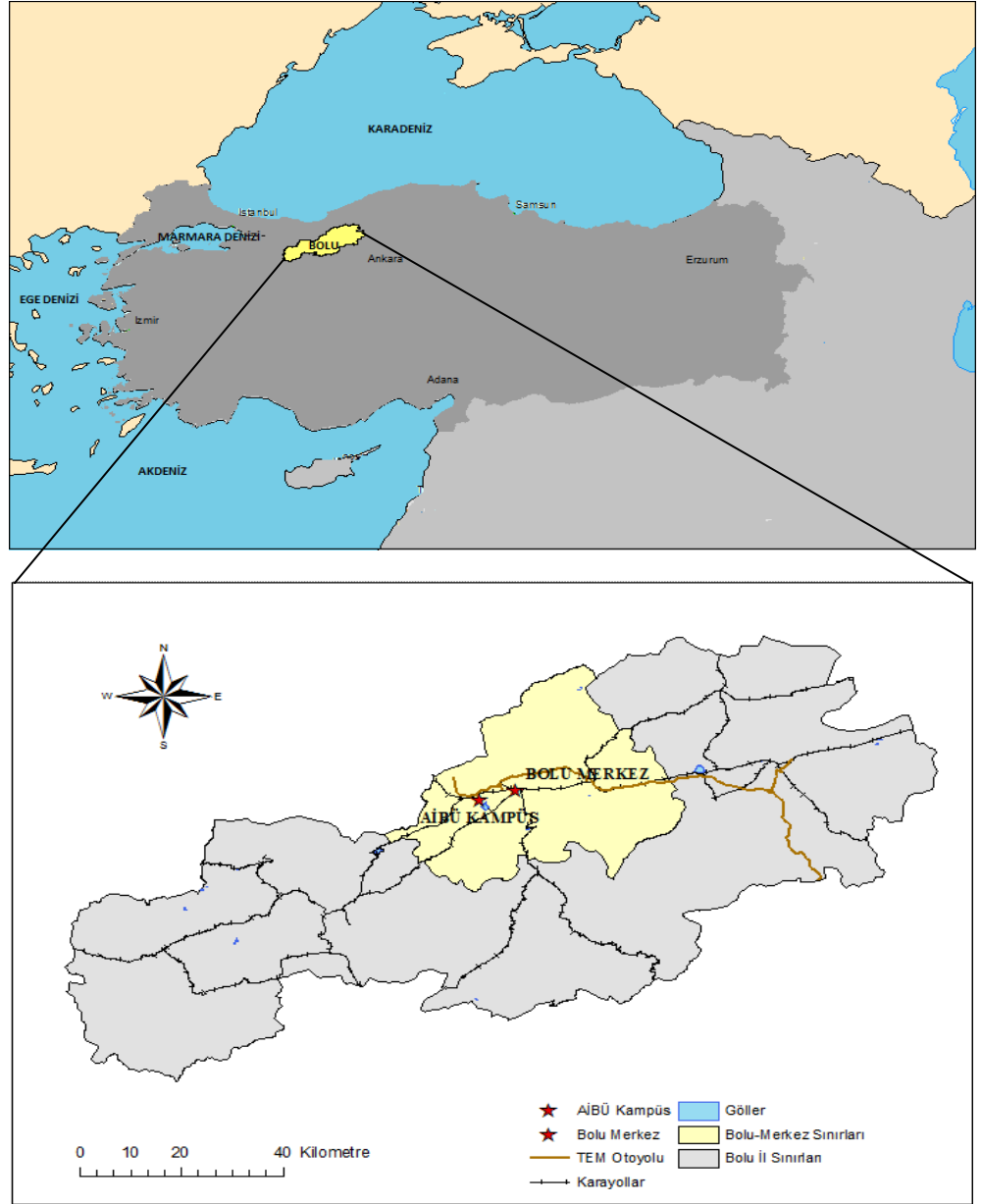
Yapılan bu çalışmaların hepsi günlük olarak toplanan örneklerin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesine yöneliktir. Türkiye’de bu çalışmada olduğu gibi gece gündüz farklarının incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca toplanan örneklerin, elemental ve organik karbon içeriğinin EC/OC analizörü kullanılarak belirlenmeside yine Türkiye’de ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışma Alanının Betimlenmesi

Bolu, Karadeniz bölgesinin batısında (40° ,44',22.1244" K-31° ,36',41.6196" D) yer almaktadır. Bolu yaklaşık olarak %56 sının dağlarla kaplı olduğu ve dağların rakımlarının 2499 metreye kadar uzandığı bir bölgedir. İl merkezinin etrafı dağlarla çevrili olup, çanak görünümündedir. Bolu, İstanbul ve Ankara gibi iki büyük kentin arasında bulunmasına rağmen endüstriyel olarak çok fazla gelişme göstermemiştir. İlin sekiz ilçesi bulunmakta olup, nüfus şehir merkezinde yoğunlaşmaktadır. Şehir merkezinde ve ilçelerde evsel ısınma kaynağı olarak kömür yakılmakta olup, doğal gaz kullanımı ise son yıllarda kısmen gerçekleştirilebilmektedir. Şehirde ulaşım sadece karayolları aracılığıyla sağlanmakta olup deniz, hava ve demiryolu ulaşımı mevcut değildir.

Bolu ilinin kuzey kesimlerinde Karadeniz iklimi, güney kesiminde ise İç Anadolu iklimi görülmektedir. Bu iklim özelliklerine ek olarak Bolu il genelinde olan yerel yükseklik farkları iklim özelliklerini de etkilemektedir. Bolu il genelinde ortalama sıcaklık 10.4°C, maksimum sıcaklık 39.8°C ve en düşük sıcaklık -22.6°C'dir. Karadeniz ikliminden dolayı genellikle yıl boyunca yağışlı geçmesinden dolayı ortalama kapalı gün sayısı, ortalama açık gün sayısından fazladır. Bu nedenle yılda ortalama yağış miktarı 550.4 mm/yıl olup, ortalama nem %72.5'dir. İl merkezinde hakim rüzgar yönü güney batı ve batı olup, ortalama rüzgar hızı 2.8-3.1 m/s arasında değişmektedir.



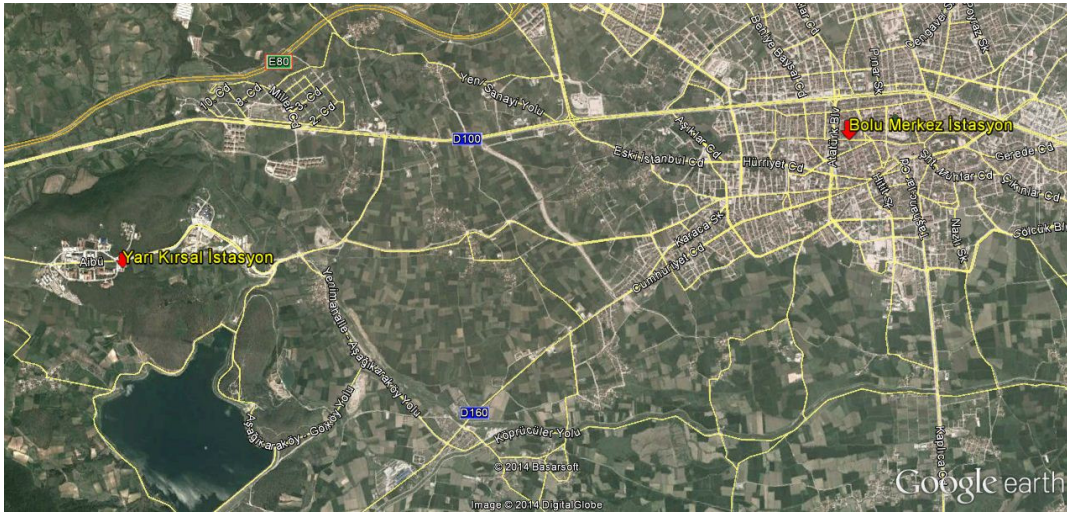
Şekil 3.1. Türkiye Haritası ve Bolu İline ait Bilgiler

Bolu il genelinde görülen iklim şartlarında dolayı bitki topluluğu genellikle orman olup, değişik ağaç türlerini içermektedir. Bolu florası Türkiye’de bulunan 82 endemik türü barındırmakta ve ayrıca Bolu’ya ait üç endemik tür de bulunmaktadır. Bolu faunası ise il genelinin bulunduğu topografik koşullar nedeniyle suda yaşayan hayvanlar ve vahşi hayvanlardan oluşmaktadır (Bolu İli 2011 Çevre Durum Raporu,

2011). Şekil 3.1’de Bolu ilinin konumu ve bu çalışmada kullanılan örnekleme noktaları gösterilmektedir.

3.2. İstasyon ve Örnekleme Cihaz Bilgileri

Bu çalışmada örnekleme çalışması boyunca örneklerin toplandığı istasyonların birbirlerine göre konumları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Örnekleme çalışmasının yapıldığı noktalardan birisi yarı kırsal bir alanda ($40^{\circ} 42.864' K$, $31^{\circ} 31.035' D$, 874 m) Abant İzzet Baysal Üniversitesi Rektörlük binasının çatısında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme cihazının yerleştirildiği yerin yerden yüksekliği 14 metredir. Bu istasyonda örnekleme çalışması 8 Nisan-5 Mayıs tarihlerinde yapılmış ve örnekleme boyunca cihaz günde 23 saat 45 dakika çalışacak şekilde ayarlanıp, her gün aynı saatte PM dolu filtreler örnekleyiciden alınarak boş filtre örnekleyiciye yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Örnekleme istasyonlarını gösteren harita

Şehir merkezinde bulunan diğer örnekleme noktası ise ($40^{\circ} 44' 01.65'' K$ - $31^{\circ} 36' 05.67'' D$, 741 m) Devlet Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün bahçesi olarak

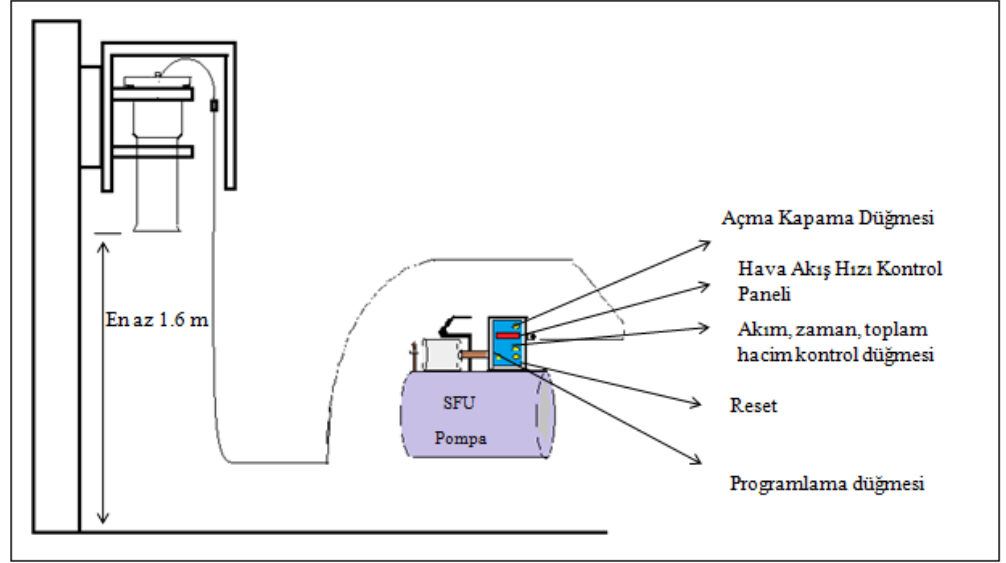
belirlenmiştir. Örnekleme süresince cihaz için kullanılacak enerji ihtiyacı Devlet Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından karşılanmıştır. Örnekleme istasyonunun olduğu bölge şehrin tam merkezinde olmakla birlikte yakınında iki adet hastane ve iki adet okul bulunmaktadır. İstasyon iki cadde arasında kalmakta olup, bu caddeler şehir içi ulaşımında çok sık kullanılmaktadır. Örnekleme istasyonunda cihazın yerden yüksekliği yaklaşık 1.70 m olup, hali hazırda bulunan kabin içerisine konuşlandırılmıştır. Şehir merkezindeki örnekleme ilkbahar (Mayıs-Haziran) ve sonbahar (Eylül-Ekim) mevsimlerinde yapılmıştır. Örnekler 12 saat aralıklarla (07:00-19:00 ve 19:00-07:00) gece ve gündüz olarak toplanmıştır. Bu çalışmada takip edilen örnekleme stratejisi Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Örnekleme çalışmasının yapıldığı yer, dönem ve zamana ait bilgiler

Örnekleme Yeri	Örnekleme Dönemi	Örnekleme Süresi	Toplanan Örnek sayısı
AİBÜ (Kampüs)	8 Nisan- 5 Mayıs 2013	23:45 saat	23 ön filtre 18 arka filtre
Şehir Merkezi	İlkbahar 5 Mayıs- 6 Haziran 2013	12 saat.	68 ön filtre 68 arka filtre
Şehir Merkezi	Sonbahar 23 Eylül-21 Ekim 2013	12 saat	56 ön filtre 56 arka filtre

Örnekleme çalışması boyunca (Nisan-Ekim 2013) partikül madde örnekleri “*Gent Marka Stacked Filter Unit (SFU)*” (F & J, Specialty Products Instrument, Ocala Florida, ABD) hava örnekleyici cihazı yardımıyla (Hopke vd., 1997) toplanmıştır. SFU cihazının şematik gösterimi Şekil 3.3’de ve arazide kullanımı Şekil 3.4’de verilmektedir. SFU cihazı ortalama 16.7 L/dk havayı çeken pompadan ve örnekleri filtre üzerine toplayan başlıktan oluşmaktadır. Bu başlığın içerisinde bulunan filtre kaseti iki bölmeden oluşmakta olup, örnekleri filtre üzerine toplamaktadır. SFU cihazında kullanılan başlık Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Genellikle

filtre tutucunun ilk bölümünde daha büyük çaplı parçacıklar filtre üzerinde tutulmaktadır. İlk filtre üzerinde tutulamayan daha küçük çaplı parçacıklar ise ikinci bölmede bulunan filtre üzerine tutulur.Örnekleme süresince cihazın hava çekiş gücü sürekli değişmekle birlikte ortalama 16.7 L/dk olmaktadır.



Şekil 3.3. Araziye kullanılan SFU cihazının şematik gösterimi

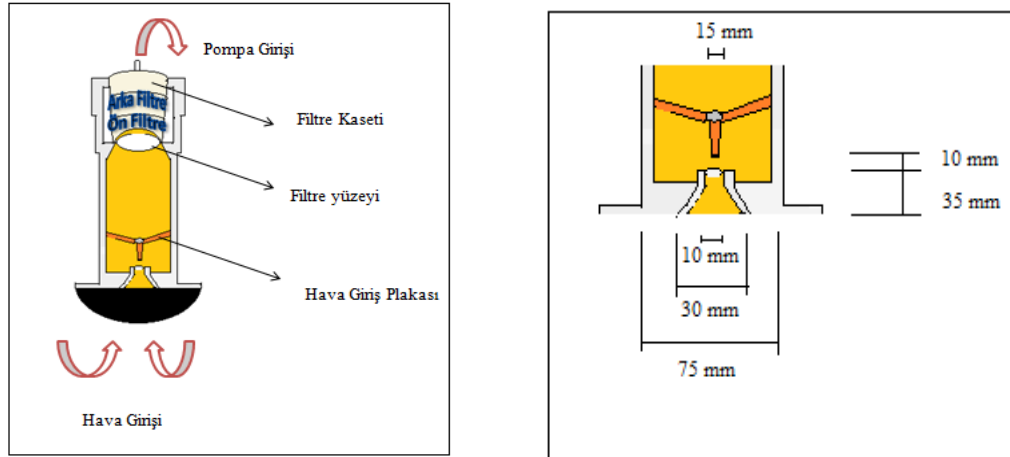


Şekil 3.4. SFU cihazının istasyondaki görüntüsü



Şekil 3.5. SFU başlığının içine konulan filtre kaseti

Bu çalışmada örnekler 47 mm PALL marka ve 47 mm WHATMAN kuartz filtreler üzerinde toplanmıştır. Bunun için önceden 900°C de üç saat boyunca yakılmış ve ağırlıkları kaydedilmiş filtreler, filtre kasetine birinci bölmede ve ikinci bölmede olmak üzere seri olarak yerleştirilmiştir. SFU’da kullanılan başlık ve başlığın iç bölmelerinin gösterimi Şekil 3.6’de gösterilmektedir.



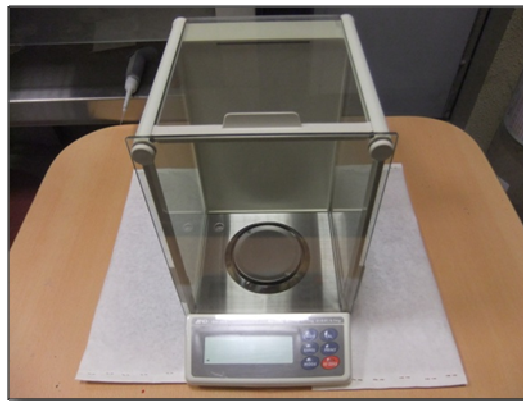
Şekil 3.6. SFU cihaz başlığı ve başlığın içinin şematik gösterimi

Filtreler örneklemeden önce ve örneklemeden sonra belli koşullar içerisinde saklanmaktadır. Bunun için filtre kompozisyonun belirlenmesi için yapılacak

kimyasal analizlere göre filtreler örneklemeye hazır hale getirilmektedir. Bu nedenle filtreler araziye gitmeden önce sırasıyla aşağıdaki işlemlerden geçirilmektedir.

İlk olarak filtreler yapılacak olan karbon analizleri için, filtrelerin içeriğinde bulunan karbonu uzaklaştırmak için yakılır. Filtredeki karbon içeriğinin giderilmesi işlemi için literatürde farklı sıcaklıklarda yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Zhao ve arkadaşları (2013) 800°C’de üç saat boyunca yakmışlardır. Sharma ve arkadaşları (2014) 550°C’de beş saat yakma işlemi uygulamışlardır. Bu çalışmada kullanılan filtreler ise tartılmadan önce 900°C’de üç saat boyunca kül fırınında yakılmıştır.

Yakılan filtreler petri kaplarına koyularak sabit koşullarda bulunan şartlandırma kabininde tutulmaktadır. Kabin genellikle 25°C’de ve %50 nemde şartlandırılmıştır. Örneklemede kullanılacak filtreler araziye götürülmeden bir gün önce ve arazide kullanılacağı gün olmak üzere hassasiyeti 0.01 mg olan AND GH-202 hassas terazi ile iki kere tartılmıştır. Aynı işlem araziden geldikten sonra yine aynı şekilde yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan hassas terazi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Filtre tartmada kullanılan hassas terazi

Örnekleme için hazır olan filtreler, filtre kasetine yerleştirilerek plastik poşetlere koyulmaktadır. Örneklerin araziye taşınması esnasında temiz bir çanta kullanılmış ve örnekleme yapılmış dolu filtreler ise bir buz çantasında araziden laboratuara getirilmiştir.

Ayrıca SO₂, PM₁₀ saatlik verileri Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’ndan ve meteorolojik veriler (rüzgar hızı ve yönü, sıcaklık, yağmur miktarı, bağıl nem, güneşlenme vb) Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nden saatlik ortalama değerleri olarak alınmıştır.

3.3 PM Örneklerinin EC ve OC Açısından Analiz Edilmesi

Toplanan örneklerde EC ve OC içeriği temin Sunset Lab (ABD)’dan temin edilen “*EC/OC Termik Optik Karbon Aerosol Analizörü Model 3*” kullanılarak analiz edilmiştir.



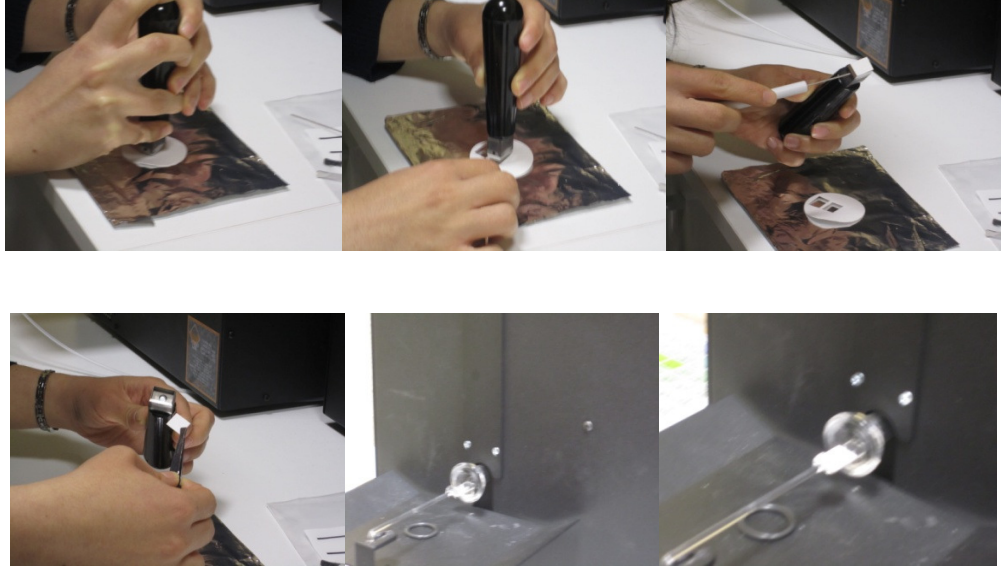
Şekil 3.8. EC/OC analizörü (SUNSET Lab)

EC/OC analizörünün çalışma prensibi yüksek sıcaklıklardaki ısı desorpsiyonu ile cihaz içerisinde bulunan lazer ışığının optik transmisyonunun birleşmesinden oluşmakta olup, kuartz filtre üzerinde toplanan karbon bileşiklerini iki fraksiyona ayırma işlemine dayanmaktadır. Bu çalışma prensibi ile ilgili olarak cihaz içerisinde OC ve EC ayıran birçok farklı protokol bulunmaktadır.

Mevcut çalışma NIOSH 870, NIOSH 5040 (National Institute for Occupational Safety and Health), IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments), (*Birch ve Cary, 1996; Chow vd., 2001*) EUSAAR2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) (*Cavalli vd., 2011*) ve diğer protokollerden oluşmaktadır. Bu protokollerin hepsi ölçüm sonuçlarını “ $TC = OC + EC$ ” olarak ifade etmektedirler. Tek farkları EC için farklı sonuçları vermeleridir. Bu farklı sonuçlarda her protokolde EC ve OC ayırmak için kullanılan sıcaklık değerlerinden oluştuğu görülmektedir (*Chow vd., 2001*).

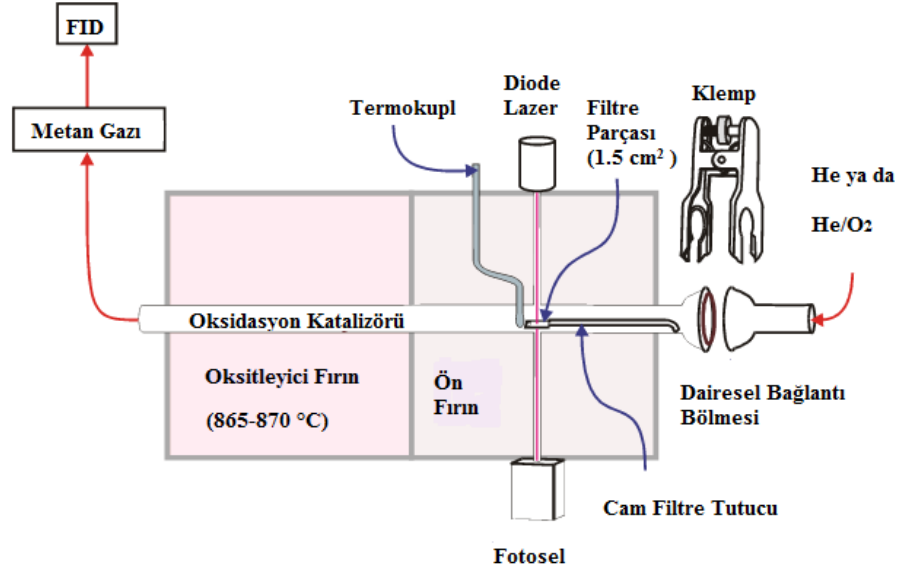
Termik-optik analizler içeriğinde bulunan karbon bileşiklerinin seçilen sıcaklık protokolüne göre bulundukları filtrelerden sıcaklık yardımıyla salınması işlemidir. Genellikle bu salınma işlemi iki ortamda gerçekleşmekte olup bunlar He gazının bulunduğu ortam ve He ve O₂ gazının birlikte bulunduğu ortamdır. Cihazda analiz aşamasında OC analizi He gazının bulunduğu ortamda filtreden salınımı gerçekleşirken, EC analizi ise yüksek sıcaklıkta He/O₂ gaz karışımı ortamında yanmasıyla gerçekleşmektedir. Helyum gaz akışının olduğu safhada ısısal olarak stabil olmayan organik karbon piroliz olmakta ve bunun sonucunda pirolitik karbon (PC) oluşmaktadır (*Cavalli vd., 2010*). Bütün karbon bileşikleri analiz sonunda CO₂’e dönüşmektedir. Oluşan CO₂, metan gazı tarafından azaltılmaktadır ve FID (flame ionisation detector) tarafından ölçülmektedir.

Toplanan örneklerde OC ve EC analizi için filtre üzerinden 1.5 cm^2 alanında parçalar Şekil 3.9'da gösterildiği üzere kesilerek cihaz içerisinde bulunan cam filtre tutucuya yerleştirilir ve daha sonra cam filtre tutucu cihaz içersine yerleştirilir. Şekil 3.10'da EC/OC cihazının içi gösterilmektedir.



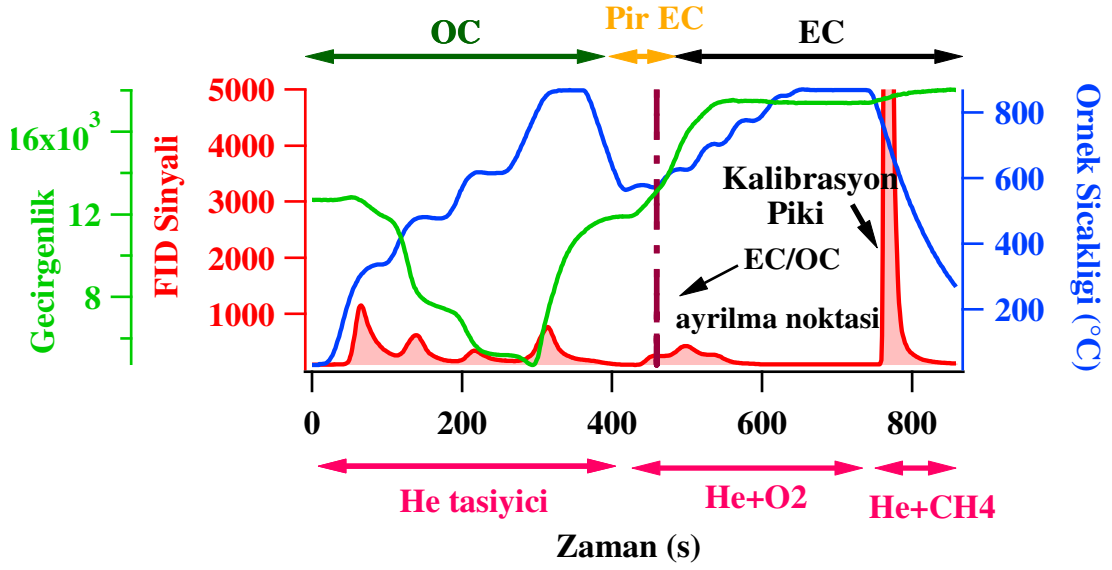
Şekil 3.9. Filtre örneğinden analiz için kesilen kısım ve cihaza yerleştirilmesi

Kesilen örnek cihaza yerleştirildikten sonra cihaz içerisinde farklı sıcaklık programlarına dayanan protokollerden bu çalışma için en uygun olanı NIOSH 870 (National Institute for Occupational Safety and Health) (*Birch ve Cary, 1996*) seçilir. Analiz için gerekli olan tüm opsiyonlar seçildikten sonra analiz aşaması başlamaktadır. Analiz, iki aşamadan oluşmakta olup, analizörde EC ve OC analizleri termal, optik ve kimyasal özelliklerden yararlanılarak yapılmaktadır.



Şekil 3.10. EC/OC analizör içinin şematik gösterimi

EC/OC cihazından elde edilen termogram Şekil 3.11’de sunulmuştur. Şekil 3.11 incelendiğinde analizin ilk aşaması He gaz (%100) akışıyla birlikte başladığı görülmektedir. Sıcaklık 4 adımda 870°C’e çıkmakta ve filtre üzerinde bulunan OC ısı etkisiyle desorbe olmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte filtre üzerinde bulunan karbonlu bileşikler CO₂’e dönüşmektedir. Termogramda OC ait dört pik bulunmakta ve bunlar OC₁, OC₂, OC₃ ve OC₄ olarak termogram üzerinde gösterilmektedir. Organik karbonun belirlendiği analizin ilk aşaması boyunca filtrenin pirolizi sırasında ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi OC ve EC arasında PC oluşmaktadır. Bu aşamanın sonunda filtrenin yerleştirildiği bölüm yavaş bir şekilde soğumaktadır.



Şekil 3.11. Herhangi bir güne ait örneğin termogramı

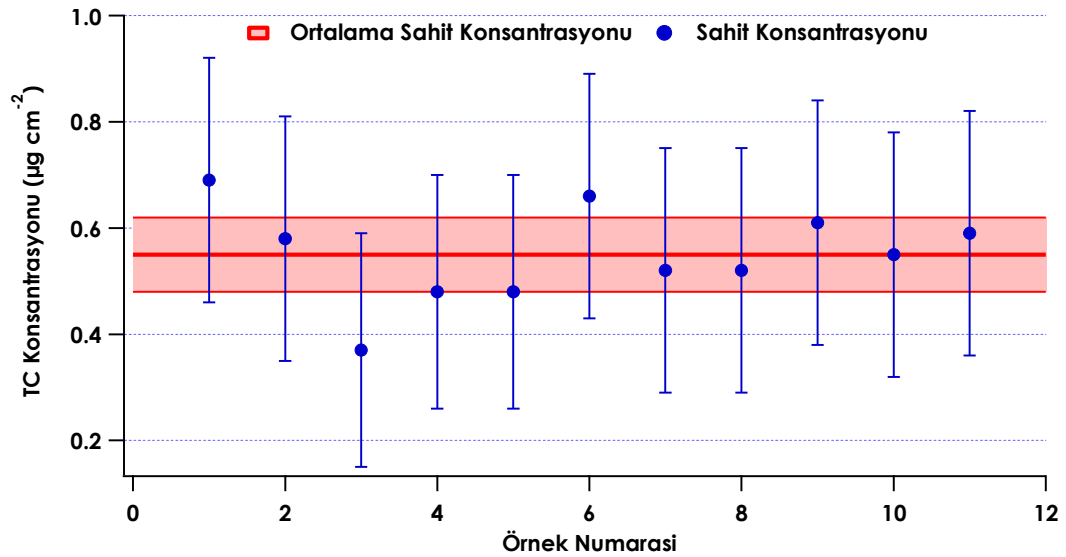
Analizin ikinci aşamasında ise He+O₂ gaz (%10 O₂ + %90 He) akışıyla başlamaktadır. Sıcaklık yine dört adımda 870°C'e çıkmaktadır. Tablo 3.2'de analiz sırasında oluşan piklerin sıcaklık ve bekleme süreleri ve hangi gaz ortamında bulundukları gösterilmektedir. EC analizine ait dört pik termogram üzerinde EC₁, EC₂, EC₃ ve EC₄ gösterilmektedir. Analizin bu aşaması ilk aşamaya benzemektedir. Burada ilk aşamada oluşan PC ve EC ısı etkisiyle yanmaktadır. Analizin ikinci aşamasında da karbonlu bileşikler CO₂'e dönüşmektedir.

Tablo 3.2. EC/OC analiz esnasındaki oluşan piklerin sıcaklık ve bekleme süreleri

Analiz Basamakları	Gaz	Bekleme süresi (s)	Bekleme Sıcaklığı (°C)
OC1	He	60	310
OC2	He	60	475
OC3	He	60	615
OC4	He	90	870
	He	Soğuma 50	
EC1	He /O ₂	45	550
EC2	He /O ₂	45	625
EC3	He /O ₂	45	700
EC4	He /O ₂	45	775
EC5	He /O ₂	45	850
EC6	He /O ₂	120	870

PC genellikle OC ve EC ayrıldığı, geçirgenliğin analiz başlangıçtaki değerine ulaştığı noktada belirlenmektedir (*Satsangi vd., 2012*). OC analizi boyunca geçirgenlik azalırken, EC ve PC analizi esnasında geçirgenlik artmaktadır. EC ve OC birbirinden ayrıldığı nokta cihazda otomatik olarak belirlenmekte ve “*Split Point*” olarak ifade edilmektedir. Termogramda en son pik kalibrasyon piki olup, He/O₂ gaz karışımına CH₄ ilave edilmesiyle oluşmaktadır.

EC/OC analizöründe toplanan örneklerin analizine başlamadan önce kalite kontrol ve kalite güvence açısından örneklemede kullanılan ve önceden yakılmış boş kuartzs filtrelerin (şahit) analizi yapılmaktadır. Boş filtre örneklerinde (n=12) bulunan TC değeri ve ortalama TC konsantrasyonu Şekil 3.12’de sunulmuştur. Şekil 3.12 incelendiğinde şahit konsantrasyonunda ortalama TC değişimi yaklaşık 0.58 $\mu\text{g cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.12. Farklı zamanlarda analiz edilen filtre şahitlerinde toplam karbonun değişimi

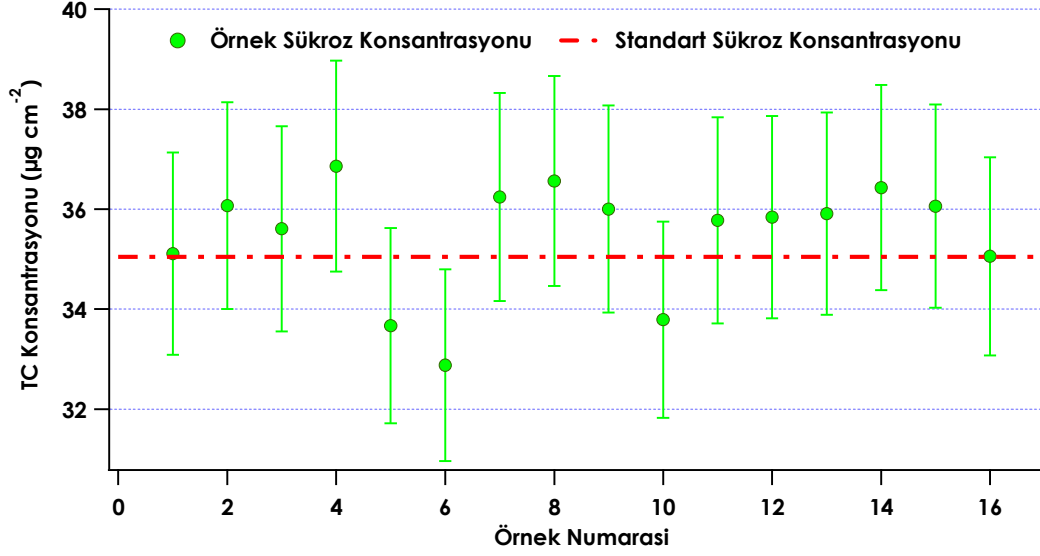
Kalite kontrol ve kalite güvence analizleri için şahit konsantrasyonu ve sükröz çözelti analizlerine ek olarak ayrıca cihaz içerisine örnek konulmadan analiz yapılmıştır. Cihazşahiti analizleri için 30 örnek analiz edildikten sonra, özellikle

analizlere başlamadan önce cihaz boş şekilde çalıştırılmıştır. Böylece analiz süresi boyunca her 30 örnekte bir cihaz boş şekilde çalıştırılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Cihaz şahitlerinde TC konsantrasyonunun $<0.3 \mu\text{g cm}^{-2}$ olarak bulunduğu literatürde başka çalışmalarda da rapor edilmiştir (*Peterson ve Richards, 2002*). Bu çalışmada da yapılan analizler sonucunda OC değerlerinin ortalama olarak $0.016 \mu\text{g cm}^{-2}$ ve EC değeri ise sıfır olarak bulunmuştur.

Analiz süresince her gün olmak üzere şahit analizlerinden sonra içeriğindeki karbon miktarı bilinen $3.504 \mu\text{g C}/\mu\text{L}$ ve Sunset Lab'dan temin edilen sükroz çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için boş filtrelerden 1.5 cm^2 alanında filtre parçası kesilip, üzerine $10 \mu\text{L}$ ($35.04 \mu\text{g C}$) sükroz çözeltisinden ilave edilip analiz edilmiştir. Şekil 3.13'te sükroz çözeltisinin filtre üzerine ilave edilmesi süreci gösterilmektedir. Analiz sonucunda sükroz çözeltideki toplam karbon değişimine bakılmaktadır. Şekil 3.14'de sükroz çözeltisinin standart sükroz konsantrasyonuna göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3.13. Boş filtre üzerine sükroz ilavesi



Şekil 3.14. Sükroz örneklerinde farklı zamanlarda analiz edilen toplam karbonun değişimi

Yapılan analizler sonucunda sükroz çözeltisindeki TC değişiminin, standart sükroz çözeltisindeki TC konsantrasyonuna yakın ölçüldüğü Şekil 3.14'te de görülmektedir.

Günlük olarak analiz edilen sükroz ve boş filtre analizlerine ek olarak, düzenli aralıklarla standart referans maddeler (SRM) ve Sunset Lab'dan temin edilen performans değerlendirme standardı (PES) örnekleri, NIOSH protokolü kullanılarak analiz edilmektedir. Böylece standart referans maddelerin analiz sonuçları ile sertifika değerleri karşılaştırılmakta ve analiz sonuçlarının güvenilirliği kontrol altında tutulmaktadır.

Tablo 3.3. SRM 1648a standartının EC/OC analizörü ile analizinden elde edilen sonuçların doğruluğu

Protokol	N	Doğruluk (%) [*]		
		OC	EC	TC
NIOSH	5	2.34	25.14	5.50
EUSAAR	3	8.10	17.36	3.56
IMPROVE	2	9.90	0.26	6.70

^{*}SRM 1648a'nın sertifika belgesinde sadece ortalama değerler verildiğinden, bulunan sonuçlarda sadece ortalama doğruluk değerleri hesaplanmıştır

SRM 1648a NIOSH, EUSAAR ve IMPROVE protokolleri kullanılarak analiz edilmiş ve bulunan sonuçlara göre her bir protokol için yüzde doğruluk değerleri olarak hesaplanmıştır. NIOSH protokolü kullanılarak yapılan analiz sonuçlarına göre OC, EC ve TC için doğruluk değerleri sırasıyla %2.34, %25.14 ve %5.50 olarak bulunmuştur.

EUSAAR kullanılarak yapılan analiz sonuçlarına göre OC %8.10, EC %17.36 ve TC %3.56 hata ile ölçülmüştür. Ayrıca IMPROVE ile yapılan analizlerde de OC, EC ve TC için bu değerler sırasıyla %9.90, %0.26 ve %6.70 olarak bulunmuştur.

Sunset Lab'dan temin edilen PES örnekleri de aynı protokol kullanılarak analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar ile sertifika değerleri ve ayrıca bulunan sonuçların sertifika sonuçlarına göre %doğruluk değerleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir. PES analiz sonuçlarına göre OC %20 hata ile ölçülürken, EC %8 hata ile ölçülmüştür. TC için ise bu değer %18 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4. Sunset Lab'dan temin edilen performans değerlendirme standartının EC/OCanalizörü ile analizinden elde edilen sonuçların doğruluğu

	OC		EC		TC	
	Ortalama	s*	Ortalama	s	Ortalama	s
BulunanDeğer	13.37	1.33	1.88	0.34	15.26	1.67
SertifikaDeğeri	16.75	0.94	2.05	0.2	18.8	1.14
Doğruluk (%)	20.16	1.32	8.13	0.93	18.83	1.33

* s standart sapma değerini göstermektedir

EC/OC analizörü ile yapılan analizlerde önceden yakılmış filtre şahitlerine ait analiz sonuçları kullanılarak tayin sınırı (TS) hesaplanmıştır (Galasyn vd. 1987; Dzubay ve Stevens, 1984). TS hesabı için analitin en düşük konsantrasyonları seçilmekte olup, aşağıdaki 3.1 eşitliği kullanılarak TS hesabı yapılmaktadır. Bunun için önceden yakılmış filtre şahitleri (n=7) analiz edilmiş ve standart sapma (s)

değerleri belirlenmiş. Bulunan s değeri Eşitlik 3.1’de yerine konarak OC, EC ve TC için TS hesaplanmış ve Tablo 3.5’de gösterilmiştir.

$$TS = 3xs \text{ (Eşitlik 3.1)}$$

Tablo 3.5. EC/OC analizörünün tayin sınırı (TS) ve ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliği

	N	OC	EC	TC
*RSS (%)	3	4.60	5.02	4.65
**TS ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	7	0.31	0.06	0.34

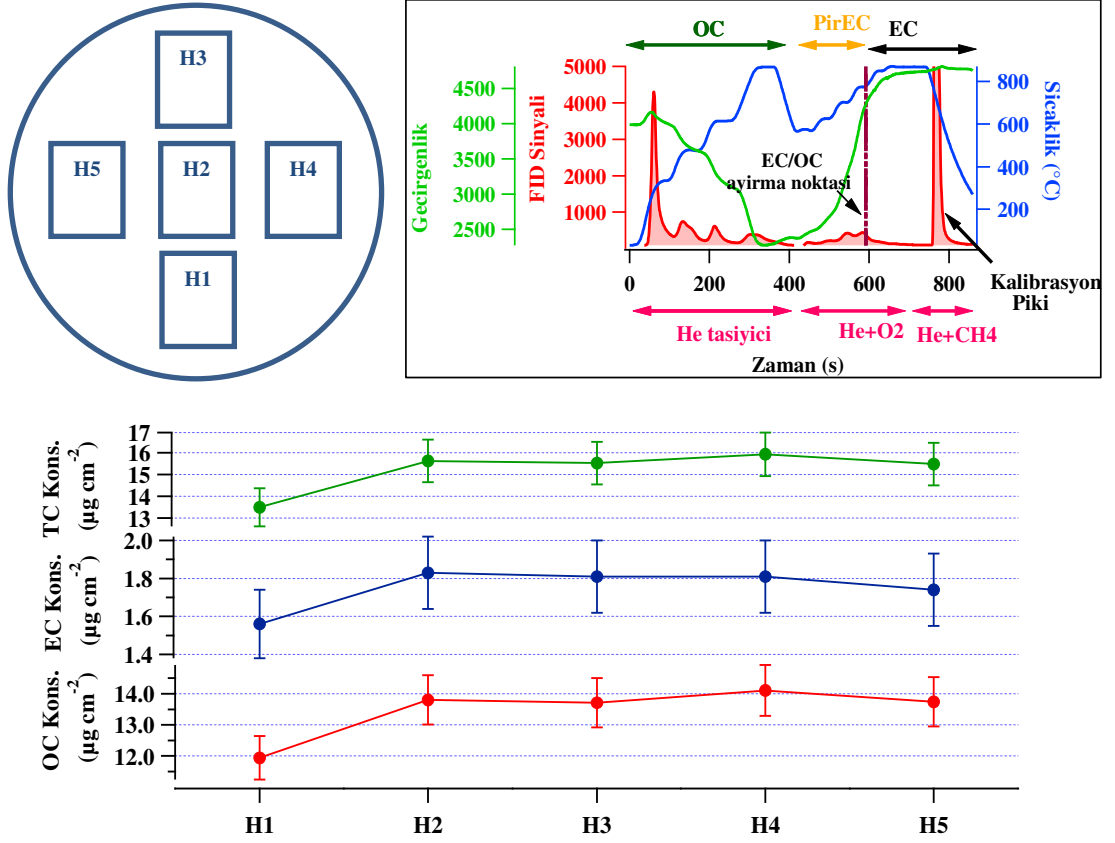
*Sunset Lab’dan temin edilen performans değerlendirme standart analiz sonuçları ile hesaplanmıştır

**Önceden yakılmış filtre şahitlerinin analiz sonuçları ile hesaplanmıştır

Tablo 3.5’e göre OC için tayin sınırı $0.31 \mu\text{g cm}^{-2}$ olarak bulunurken, EC için tayin sınır 0.06 olarak bulunmuştur. Ayrıca PES örnekleri ($n=3$) analiz edilerek ölçüm sonuçlarının rölatif standart sapma (RSS) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar doğrultusunda OC ve TC için RSS değerinin %5’tem küçük olduğu, EC için ise yaklaşık olarak %5 civarında olduğu Tablo 3.5 de sunulmuştur.

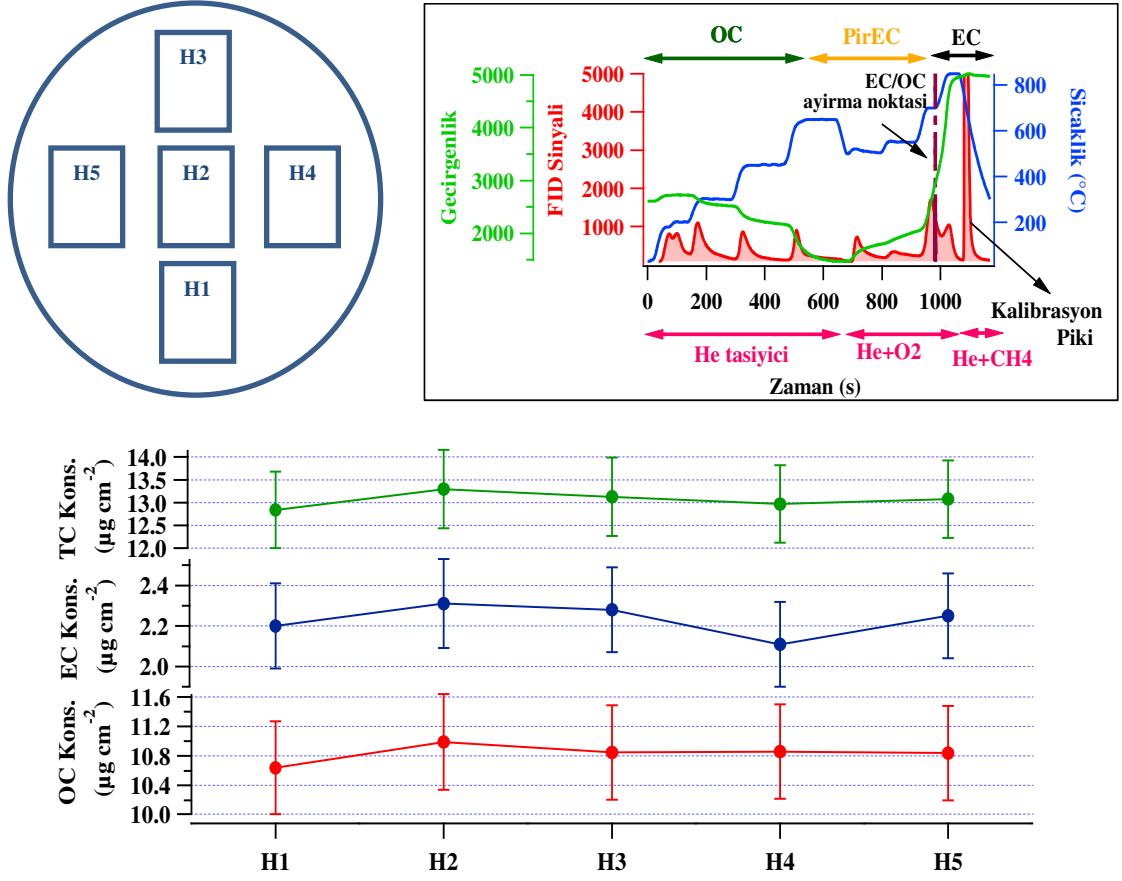
Bu çalışmada ayrıca toplanan örneklerde partikül maddenin filtre üzerinde homojen dağılıp dağılmadığını belirlemek için homojenite testi yapılmıştır. Bu amaçla örnekleme yapılmış 47 mm çaplı filtre üzerinde, 1.5 cm^2 alanında en fazla 5 filtre parçası kesilebilmiş ve çıkarılan filtre parçaları analiz edilmiştir. Analiz edilen her filtre parçası için sonuçlar birbiri ile karşılaştırılmaktadır.

Mevcut çalışmada homojenite testi cihaz içerisinde bulunan farklı sıcaklık protokolleri kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak homojenite testi, toplanan örnekleri de analiz ettiğimiz NIOSH 870 kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



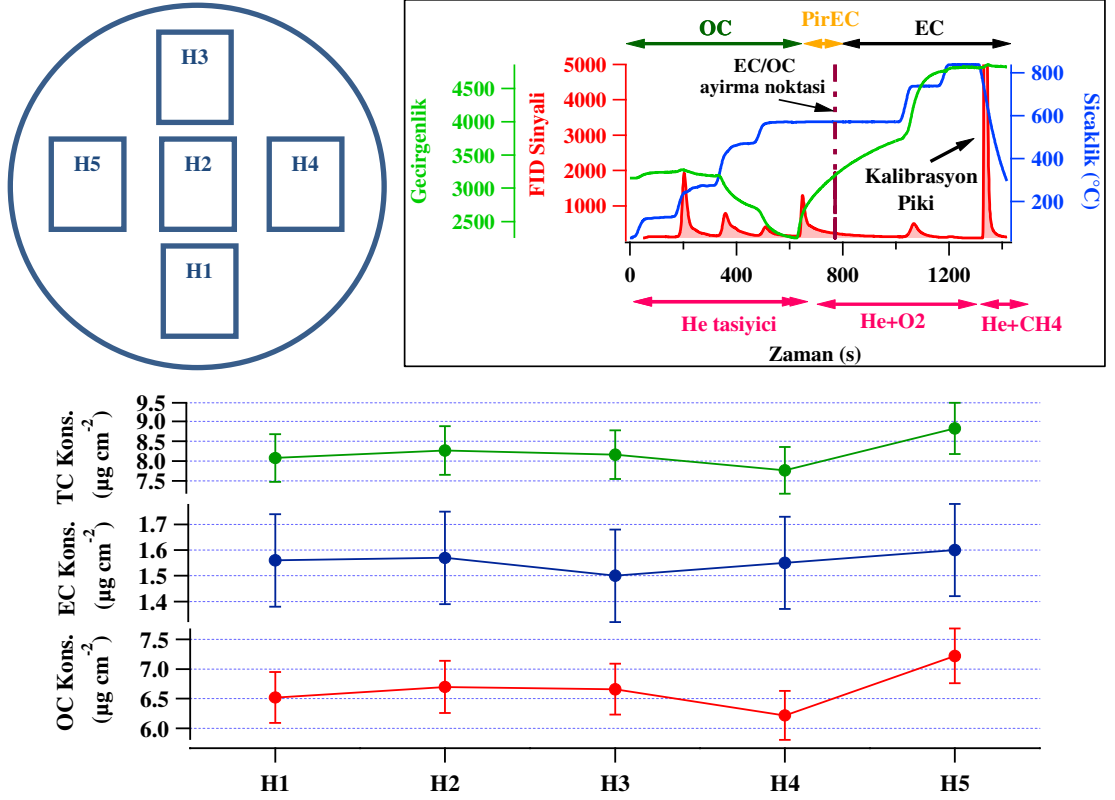
Şekil 3.15. NIOSH protokolü ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları

NIOSH protokolü kullanılarak yapılan analiz sonuçlarında, filtre parçaları arasındaki konsantrasyonların H1 parçası dışında diğer parçaların konsantrasyonlarının farklı olmadığı bulunmuştur. Parçalar arasındaki en yüksek TC konsantrasyon değeri ise H4 parçasında bulunmuştur. Şekil 3.15’de NIOSH protokolü kullanılarak analiz edilen birinci parça (H1) filtreye ait termogram, çıkartılan parçaların filtre üzerinde şematik gösterimi ve farklı parçalar için elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Farklı filtre üzerinde diğer bir sıcaklık protokolü olan EUSAAR kullanılarak homojenite testi yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.16’da sunulmuştur.



Şekil 3.16. EUSAAR protokolü ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları

Şekil 3.16’da EUSAAR protokolü kullanılarak analiz edilen birinci parça (H1) filtreye ait termogram, çıkartılan parçaların filtre üzerinde şematik gösterimi ve farklı parçalar için elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Bu sonuçlara göre filtrenin ortasından alınan parçanın (H2) diğer parçalara göre OC, EC ve TC değerlerinin yüksek olduğu fakat diğer parçaların konsantrasyon değerleri ile çok farklı olmadığı bulunmuştur. IMPROVE protokolü kullanılarak yapılan homojenite testi sonuçları Şekil 3.17’de sunulmuştur.



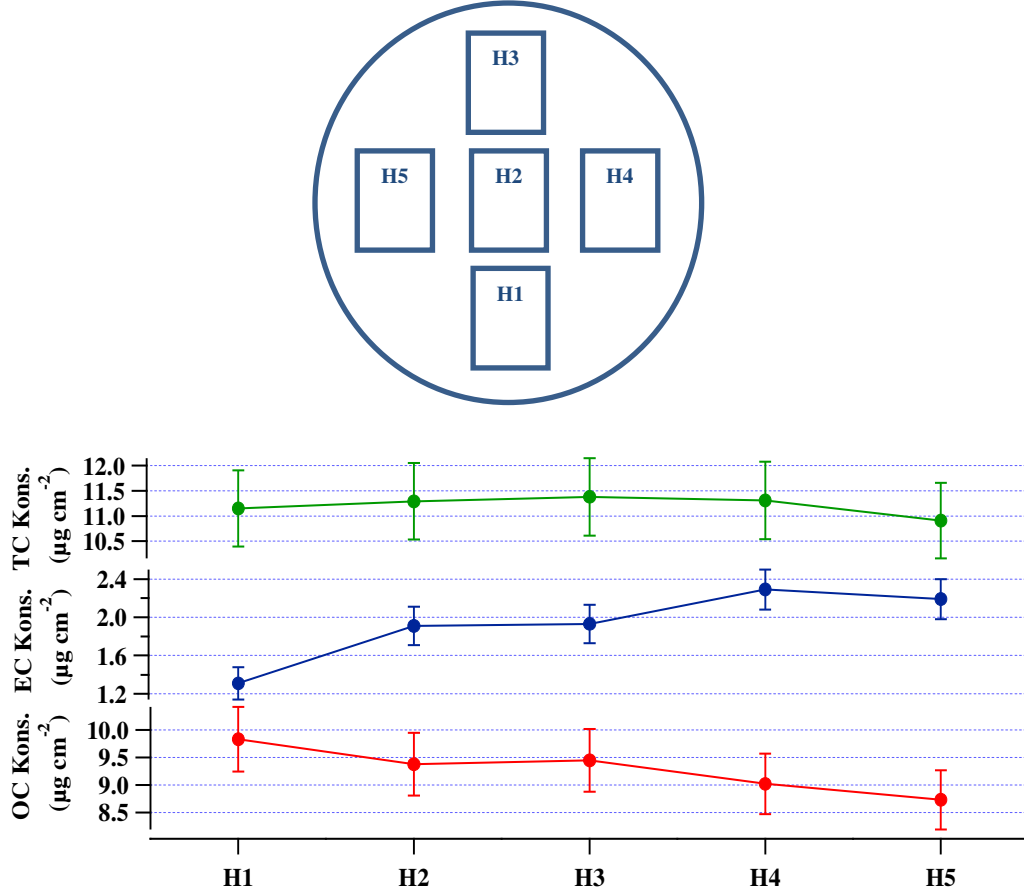
Şekil 3.17. IMPROVE protokolü ile analiz edilen örneğin homojenite deneyinin sonuçları

IMPROVE protokolü kullanılarak yapılan homojenite testinde en yüksek TC konsantrasyonu H5 parçasında bulunmuştur. Diğer parçalar arasındaki konsantrasyonun yine çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 3.17’de IMPROVE protokolü kullanılarak analiz edilen birinci parça (H1) filtreye ait termogram, çıkartılan parçaların filtre üzerinde şematik gösterimi ve farklı parçalar için elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Farklı protokoller kullanılarak yapılan homojenite testinin sonuçlarına göre tüm filtrelerdeki TC konsantrasyonu 6.22-7.22 µg cm⁻² arasında değişmekte olup, ortalama konsantrasyon değeri ise 6.7 µg cm⁻² olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışmalar sonunda filtre parçalarının TC içeriği açısından birbirinden çok farklı olmadığı ya da başka bir ifadeyle PM’in filtre üzerinde homojen dağıldığını, ve

filtrenin farklı bölgelerinden alınan parçanın, toplam analiz belirsizliği üzerinde çok da dikkate alınmayacak bir belirsizliğe sebep olduğu sonucuna varılmaktadır.

Yapılan analizlere ek olarak aynı filtre üzerindeki parçalar, farklı sıcaklık protokolleri (NIOSH, IMPROVE ve EUSAAR) kullanılarak analiz edilmiş ve bu analiz sonuçlarına TC değişimi ve filtre üzerinden alınan parçalar şematik olarak Şekil 3.18’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçların birbirinden ne derece farklı oldukları bulunmaya çalışılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre protokoller arasında ölçülen OC ve EC miktarlarının farklı olduğu bulunmuştur. Şekil 3.18’e bakıldığında grafikte H4 ve H5 parçalarının IMPROVE ile yapılan analiz sonucunda diğer protokollerle yapılan analiz sonuçlarına göre EC miktarının daha fazla, OC ise diğer protokollere göre daha az çıktığı belirlenmiştir. Kullanılan protokollerden NIOSH ve IMPROVE kıyasladığı zaman, NIOSH protokolünde EC’nun daha az ölçüldüğü belirlenmiştir. Bu ayrım sıcaklık farklarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.18. NIOSH (H1), EUSAAR (H2, H3) ve IMPROVE (H4, H5) protokolleri ile analiz edilen bir örneğe ait homojenite deneyinin sonuçları

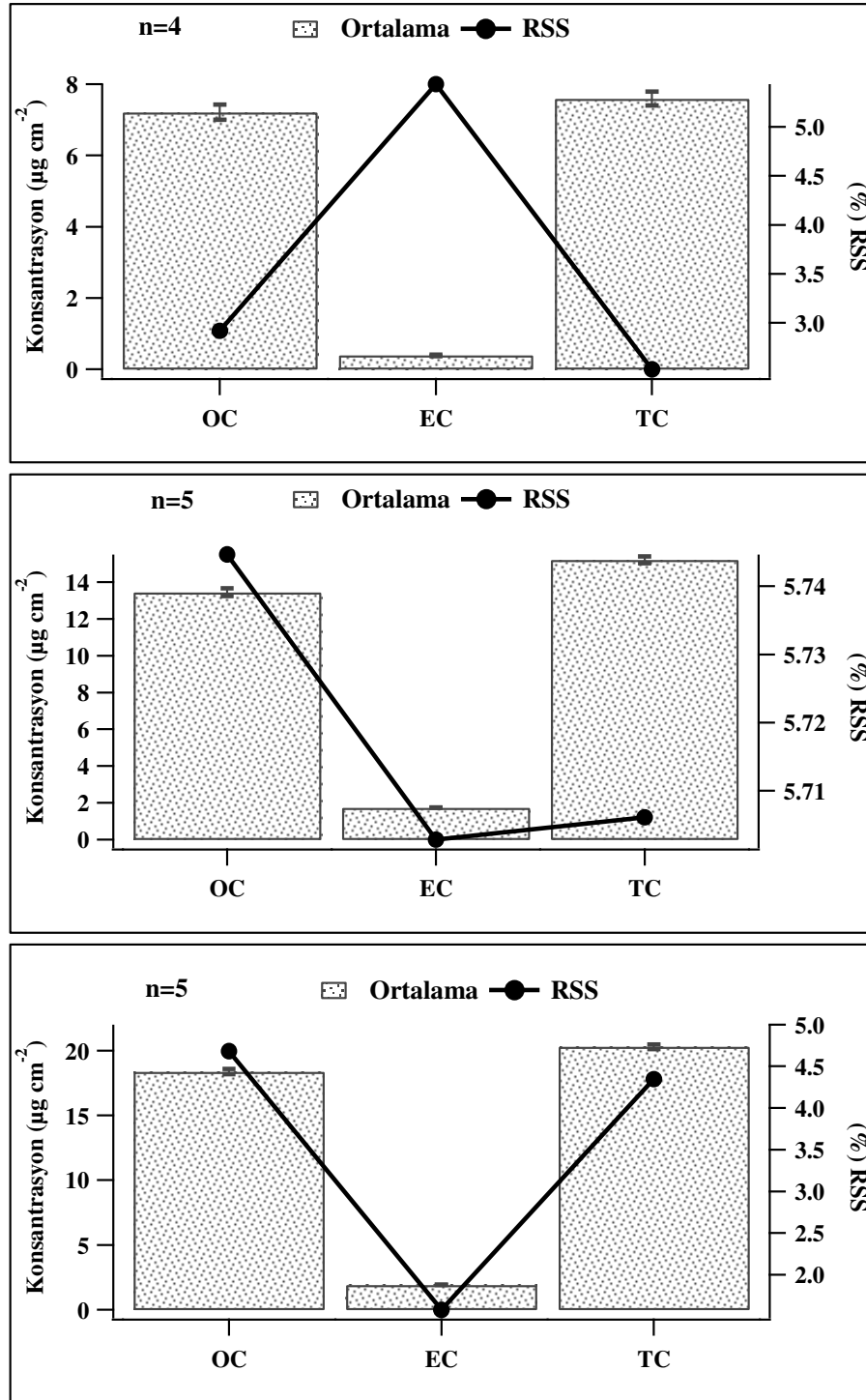
Genellikle NIOSH protokolü OC analizi esnasında 870°C' e kadar çıkarken, IMPROVE protokolünde 550°C'e çıkmakta ve OC helyum gazının olduğu ortamda 870'e kadar ısıtılmaktadır ve böylece OC ve EC birbirinden ayrılmaktadır (*Chow vd., 2001; Cheng vd., 2014; Reisinger vd., 2008; Piazzalunga vd., 2011*). Ayrıca EUSAAR protokollerine bakıldığında ise, EUSAAR protokolü ile yapılan analizlerde OC değerlerinin NIOSH'a göre daha düşük, EC değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylece NIOSH ile EUSAAR kullanılarak yapılan OC analizinde, NIOSH protokolün daha yüksek sıcaklığı çıkması iki protokolün birbirinden ayrıldığı noktadır. Ayrıca EUSAAR protokolünde EC analizi sırasında daha uzun süre

kalınması iki protokolün birbirlerinden ikinci ayrıldığı nokta olmaktadır (*Cavalli vd., 2010*).

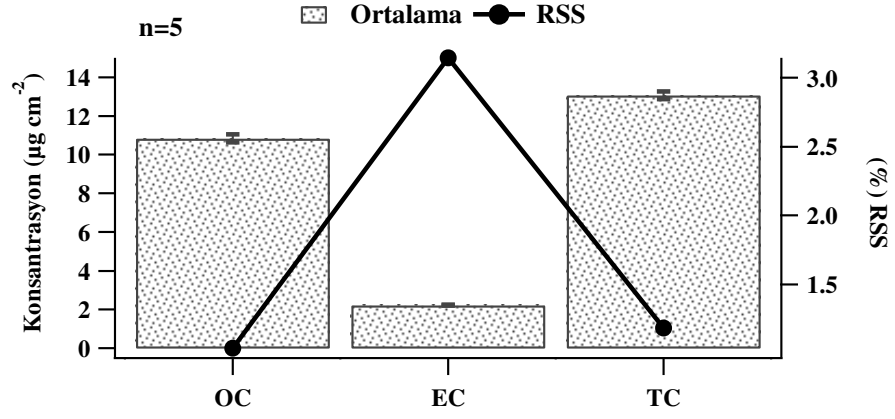
Toplanan örnekler NIOSH protokolü ile analiz edildiğinden dolayı daha çok homojenite deneyinde NIOSH protokolü kullanılmıştır. Bu amaçla üç farklı filtre örneği üzerinde homojenite deneylerine devam edilmiştir. Bu analizlere ait sonuçlar Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Örneklerde, parçalar arasındaki homojenliği (tekrarlanabilirliği) değerlendirebilmek için % rölatif standart sapma (RSS) değeri de hesaplanmış ve Şekil 3.19 üzerinde gösterilmiştir. Her üç filtrede de rölatif standart sapma değeri %6’nın altında bulunmuştur.

IMPROVE ve NIOSH protokolleri ile yapılan ölçümlerin RSS değerlerinin hesaplamak için birer filtre üzerinde her iki protokol içinde analiz edilmiştir. Her iki protokol için RSS değerleri aşağıda sırasıyla gösterilmiştir. Her iki protokoller, yapılan analizler sonucunda RSS değerinin %5 in altında olduğu Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de gösterilmektedir.

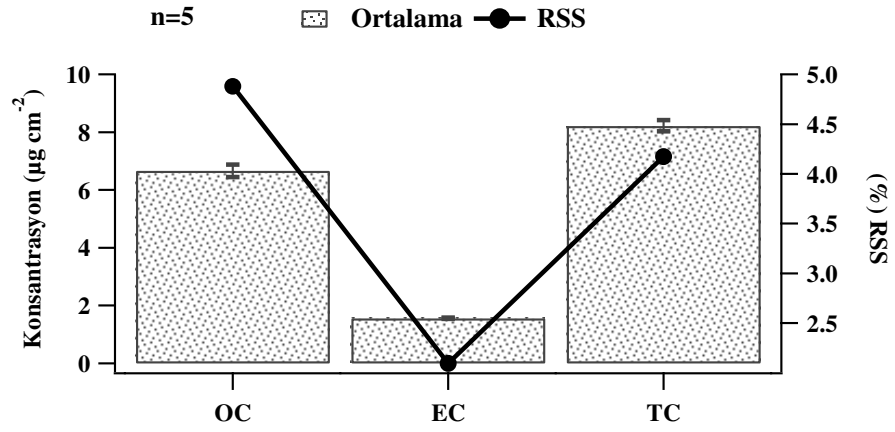
Yine farklı üç adet filtre üzerindeki farklı parçalar NIOSH, IMPROVE ve EUSAAR ile analiz edilmiş ve bulunan sonuçların RSS değerleri Şekil 3.22’de gösterilmiştir. Üç adet filtre örneğinin RSS değerlerinin %8’in altında olduğu bulunmuştur.



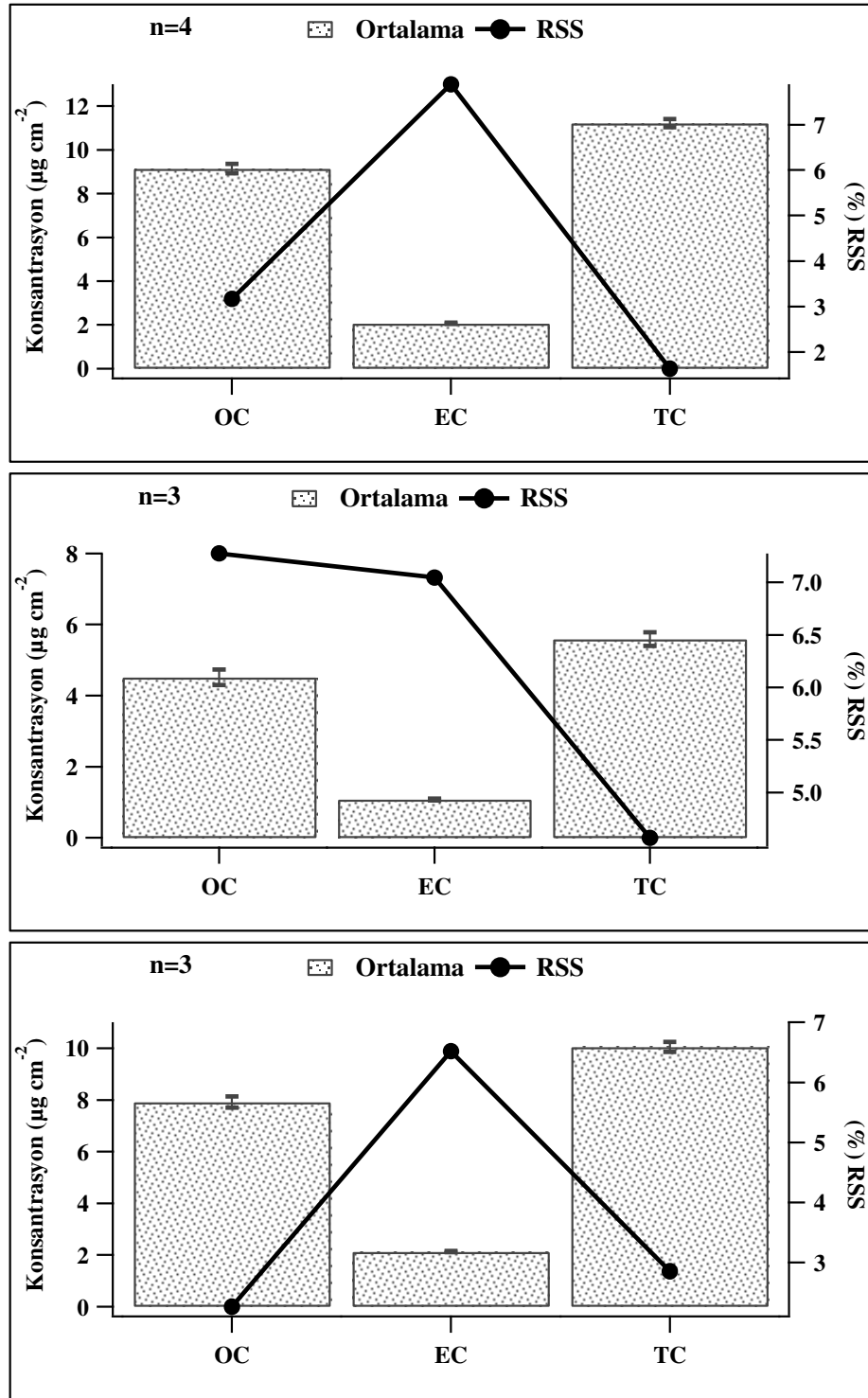
Şekil 3.19. NIOSH protokolü ile analiz edilen üç örneğe ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri (her örnekten alınan parça sayısı (n) şekiller üzerinde gösterilmiştir)



Şekil 3.20. EUSAAR protokolü ile analiz edilen örneğe ait EC,OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri (örnekten alınan parça sayısı (n) şekiller üzerinde gösterilmiştir)



Şekil 3.21. IMPROVE protokolü ile analiz edilen örneğe ait EC, OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri (örnekten alınan parça sayısı (n) şekiller üzerinde gösterilmiştir)



Şekil 3.22. Farklı parçaları NIOSH, IMPROVE ve EUSAAR protokolleri ile analiz edilen filtrelerde ait EC, OC ve TC konsantrasyonları ve RSS değerleri (her bir örnekten alınan parça sayısı (n) şekiller üzerinde gösterilmiştir)

Sekiz farklı filtre örneği üzerinde yapılan homojenite deneyinin ortalama rölatif standart sapma (RSS) değerleri OC, EC ve TC için sırasıyla $\%4.0 \pm 1.9$, $\%4.93 \pm 2.21$ ve $\%3.37 \pm 1.5$ olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar filtre üzerindeki her bir parçanın birbirinden istatistiksel olarak farklı olmadığını göstermektedir.

3.3.1 EC/OC analizlerinde karbonat düzeltmesi

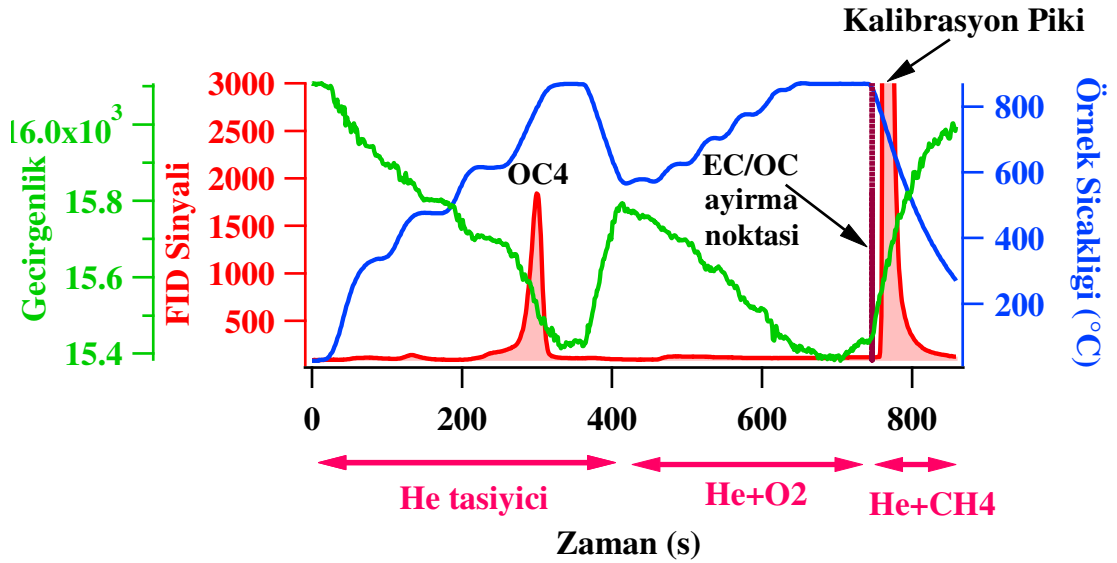
Yapılan EC/OC analizlerinde termogramda bulunan piklerden, OC₄ piki bazı günlerde diğer piklerden daha yüksek çıktığı görülmüştür. Meydana gelen bu artışın toz taşınımıyla birlikte CO₃²⁻ içeren bileşiklerin artışından oluştuğu bilinmektedir (Sillanpaa vd., 2005; Karanasiou vd., 2011)

PM içeriğinde bulunan karbonat karbonu (CC) konsantrasyonu termik-optik analizlerle inert ortamda ve maksimum sıcaklıkta belirlenmektedir. Genellikle yapılan analizlerde karbonat karbonunun (CC) konsantrasyonunu belirlemek için cihaz içerisinde bulunan yazılım kullanılarak piklerin manuel olarak entegre edilmesi işlemi ile örnek içindeki CC miktarı hesaplanmaktadır (*Birch ve Cary, 1996*). Karbonat karbonun belirsizliğini hesaplamak için entegreasyon ile hesaplanan CC değeri 0.05 ile çarpılmış ve bu değerin üzerine cihazın tayin sınırı olan 0.1 eklenmiştir (Sunset Lab EC/OC Kullanma Kılavuzu, 2013, ABD).

PM içeriğinde bulunan karbonatın (CO₃²⁻) belirlenmesi için literatürde bununla ilgili birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında en yaygın kullanılanı filtre örneklerinin analiz edilmeden önce asit buharına maruz bırakılması ve analiz sırasında açığa çıkan CO₂ miktarının belirlenmesi yöntemidir (*Cadle vd., 1980; Pio vd., 1994*).

EC/OC analizörü kullanılarak yapılan analizlerde CC içeriği termogramda OC₄ pikinin artışı ile belirlenmektedir. Bu amaçla toz halde bulunan CaCO₃'dan belli

miktar filtre üzerine konularak analiz edilmiş ve elde edilen termogram Şekil 3.23’de sunulmuştur.

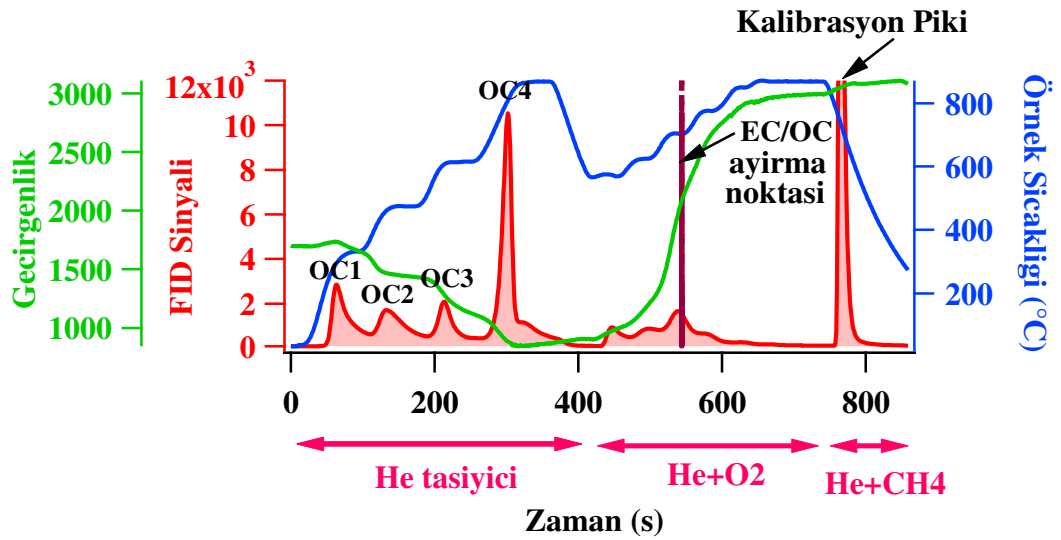


Şekil 3.23. Saf CaCO₃'a ait termogram örneği

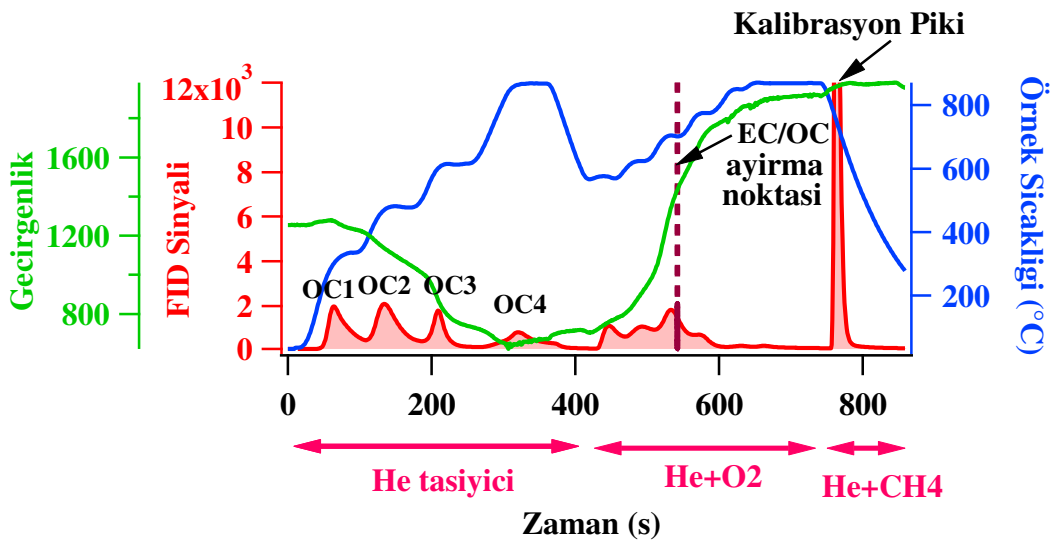
Bu çalışmada yapılan analizler sonucunda OC₄ pikinin yüksek olduğu filtre örnekleri tespit edilmiş ve içeriğinde CC olup olmadığını belirlemek için HCl buharına maruz bırakılarak tekrar analiz edilmiştir (*Cachier vd., 1989*). Bu amaçla OC₄ pikinin yüksek olduğu örneklerden 1.5 cm² alanında filtre parçaları kesilmiş ve kesilen parçalar bir petri kabı içerisinde filtrenin biraz uzağına iki damla (yaklaşık 150 µL) HCl ilave edilerek üç saat boyunca bekletilmiştir. HCl buharına maruz bırakılan filtre örnekleri tekrar EC/OC analizörü ile analiz edilmiştir.

Şekil 3.24’de 31/05/2013 gündüz örneğine ait termogram, Şekil 3.25’te aynı örneğin HCl buharına maruz bırakıldıktan sonraki termogram örneği Şekil 3.25’te gösterilmiştir. Aynı örneğe ait her iki termogram incelendiğinde HCl buharına maruz bırakılmadan önce özellikle OC₄ pikinin diğer piklerden yüksek çıktığı Şekil 3.24’te görülmektedir. Aynı örneğin HCl buharına maruz bırakılmasıyla birlikte OC₄ pikinde bir azalma olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ayrıca PM örneklerinin HCl

maruziyetine tabii tutulduğu süre ile CC giderimide incelenmiştir. Bunun için aynı filtreden alınan üç farklı filtre örneği sırasıyla üç, altı ve 24 saat boyunca HCl buharına maruz bırakılmış ve yapılan analizler sonucunda CC içeriğinin uzaklaştırılmasında bir farklılık olmadığı ve bulunan sonuçların değişmediği görülmüştür.



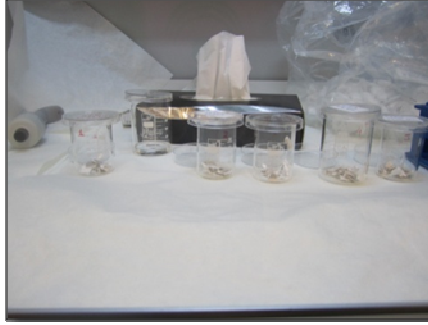
Şekil 3.24. 31/05/2013 gündüz örneğinin HCl buharına maruz bırakılmadan önceki termogram



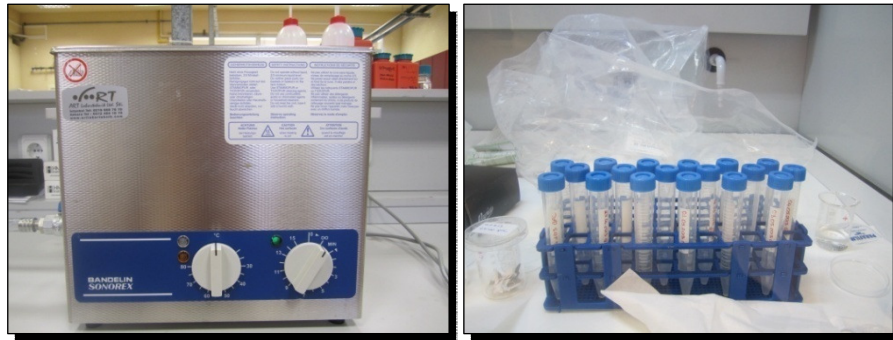
Şekil 3.25. 31/05/2013 gündüz örneğinin HCl buharına maruz bırakıldıktan sonraki termogram örneği

3.4 PM Örneklerinin İyonlar Açısından Analiz Edilmesi

Toplanan filtrelerde diğer analizler için kullanılan kısımlar alındıktan sonra filtrede kalan kısımlarda iyon içeriğine bakılmıştır. Bunun için kalan filtre ağırlıkları tartılarak kaydedilmiştir. Ağırlıkları belirlenen filtreler suda çözünen iyonik türlerin analizi için suda çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Bunun için ilk olarak filtreler küçük parçacıklara ayrılmıştır. Küçük parçalara ayrılan filtre parçaları, iyonlarından tamamen arındırılmış 18.3 MΩ ultra saf sudan 7 mL alınıp filtre üzerine ilave edilmiştir (Şekil 3.26). Filtre üzerinde bulunan partiküllerin suya kolay geçmesi amacıyla Şekil 3.27’de gösterilen *Bandelin Sonorex* (Almanya) ultrasonik karıştırıcıda 45 dakika karıştırılmıştır



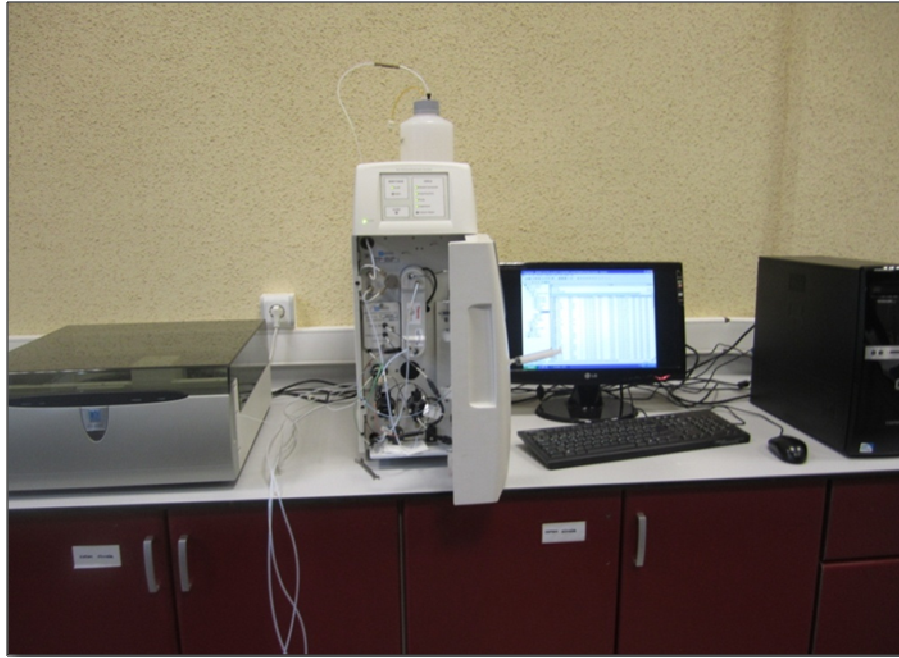
Şekil 3.26. Filtre örneklerinin küçük parçalara ayrılması



Şekil 3.27. Filtreleri çözünürleştirmede kullanılan ultrasonik banyo (sol resim) çözünürleştirme işleminden sonra örneklerin tüplere konulması (sağ resim)

Karıştırma işlemi tamamlanan örnekleri oda sıcaklığına getirmek için laminar flow kabinde yarım saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen örnekler 0.22 µm gözenekli şırınga filtrelerden süzülerek steril deney tüplerine doldurulmuştur. Hazırlanan örnekler analiz edilene kadar buzdolabında bekletilmiştir.

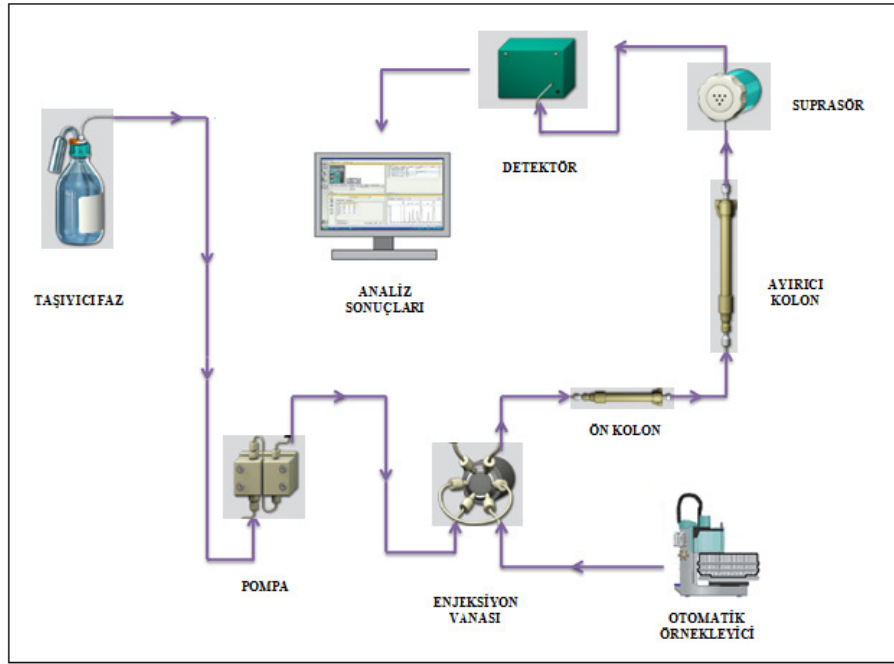
İyon kromatografi (IC) ile daha önce sıvı faza geçirilen örneklerde anyon ve katyon içeriğine bakılmıştır. Bu çalışmada partikül madde örneklerinde anyon (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-}) ve katyon (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+}) analizleri “*Thermo Scientific Dionex ICS 1100 (ICS-1100) İyon Kromatografi*” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan IC cihazı Şekil 3.28’de gösterilmiştir.



Şekil 3.28. İyon kromatografi (DIONEX 1100) cihazı

Mevcut çalışmada kullanılan iyon kromatografi sistemi, sırasıyla taşıyıcı faz, pompa, örnek enjektörü, ön ve ayırıcı kolon, supresör, detektör ve very toplama sisteminden oluşmaktadır. Genel IC şeması Şekil 3.29’da verilmiştir. İyon

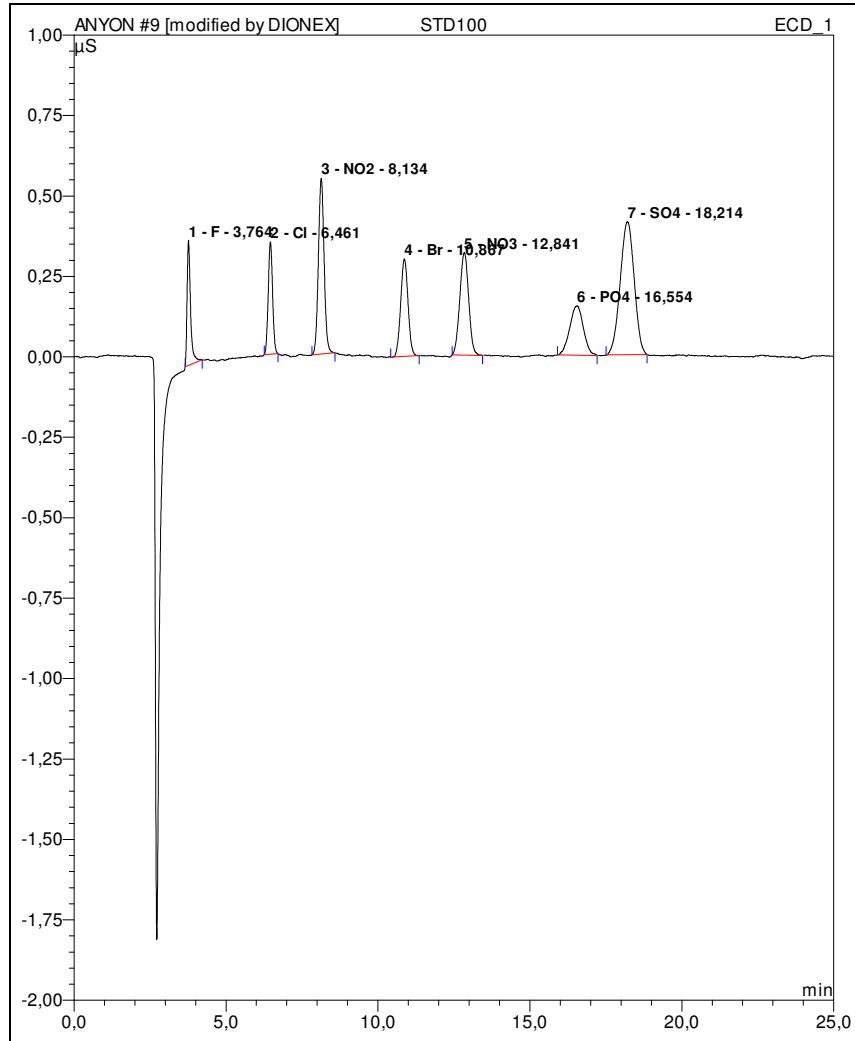
kromotoğrafi analizlerinde önceden hazırlanan taşıyıcı faz ve örnek, pompa tarafından ön kolono verilmekte, oradan da ayırıcı kolono gelmektedir. Böylece örneklerdeki iyonlar kantitatif olarak belirlenmektedir. Ayrıca analiz sonuçları ve her bir iyon için gelen piklerin kontrolü ve miktarları IC içerisinde bulunan Chromeleon yazılımı ile yapılmaktadır.



Şekil 3.29. Genel iyon kromotoğrafi şeması

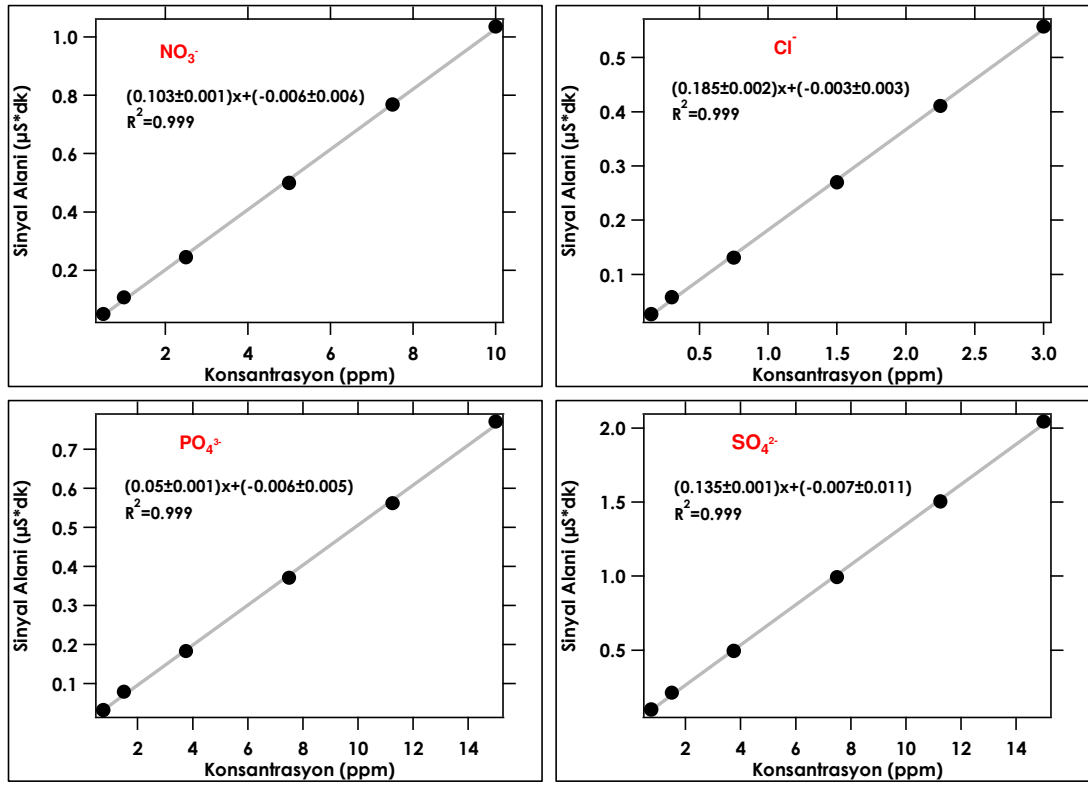
IC’de anyon analizi için Dionex IonPac AS9-HC anyon kolonu (4x250 mm) ile Dionex IonPac AG9-SC (4x50 mm) önkolon kullanılmıştır. Ayrıca Dionex ASRS 300 4mm suprasör kullanılmıştır. Anyon analizinde 1.0 mL/dk akış hızında taşıyıcı faz olarak 9 mM Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmiştir. Analiz için hazırlanan PM örnekleri 0.5mm viallere alınmış ve cihazın oto örnekleyicisine yerleştirilerek analiz edilmiştir. Şekil 3.30’da anyon analizlerinde kullanılan standart çözeltiler için elde edilen kromotogram gösterilmiştir. Elde edilen SDT 100 örneğinin kromotogramında, her

bir anyon için çözeltildeki miktar pikleri ve analiz esnasındaki geliş süreleri gösterilmiştir.

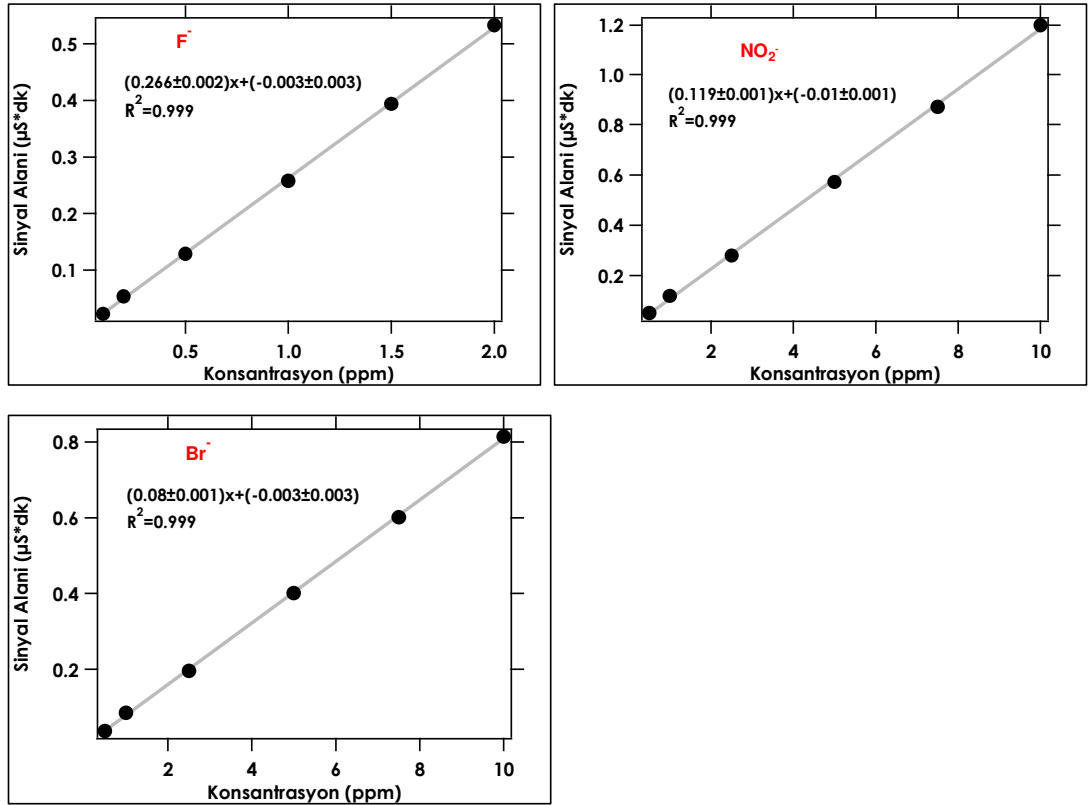


Şekil 3.30. IC cihazında anyon analizinde elde edilen kromotogramlara bir örnek

Anyonların analizine başlamadan önce içindeki anyon miktarları bilinen karışık anyon standart çözeltilisinden sırasıyla 100 ppm, 250 ppm 500 ppm 750 ppm 1000 ppm konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile her bir anyon için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Ayrıca hazırlanan çözeltilerden 750 ppm analiz süresince, her on örnekte bir analiz edilerek, analiz süresince kalibrasyon eğrisi kontrol edilmiştir. Her bir iyon için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.31’de gösterilmiştir.



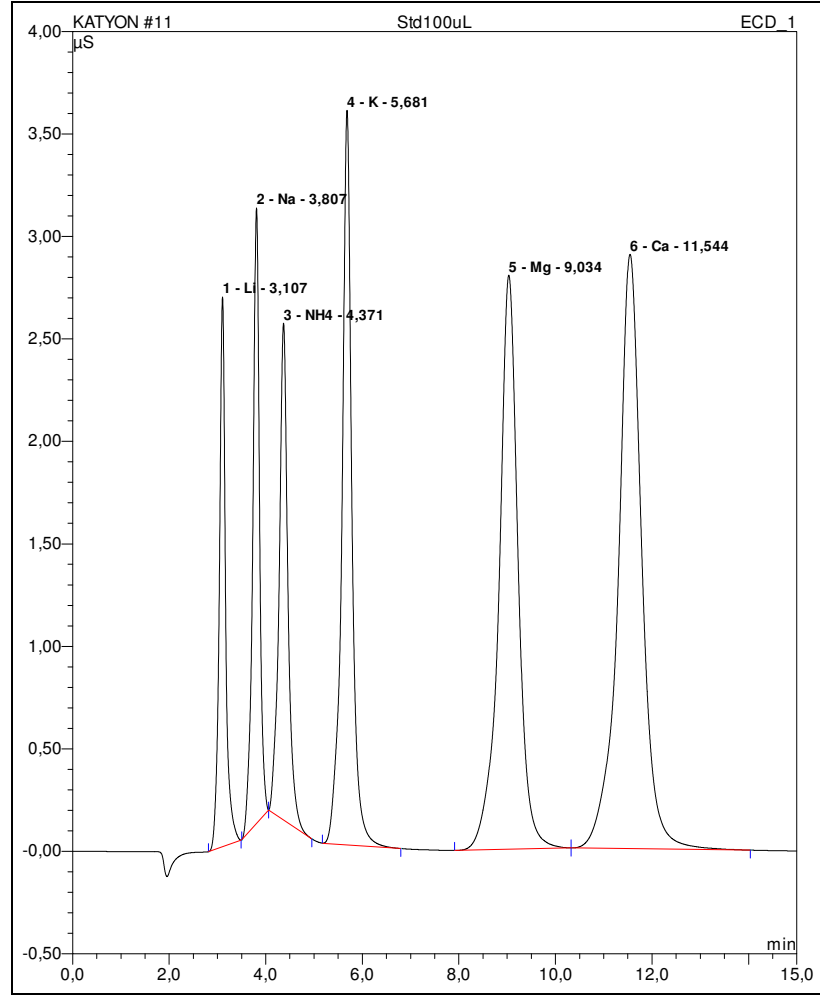
Şekil 3.31. IC cihazında anyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.31. IC cihazında anyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri (Devamı)

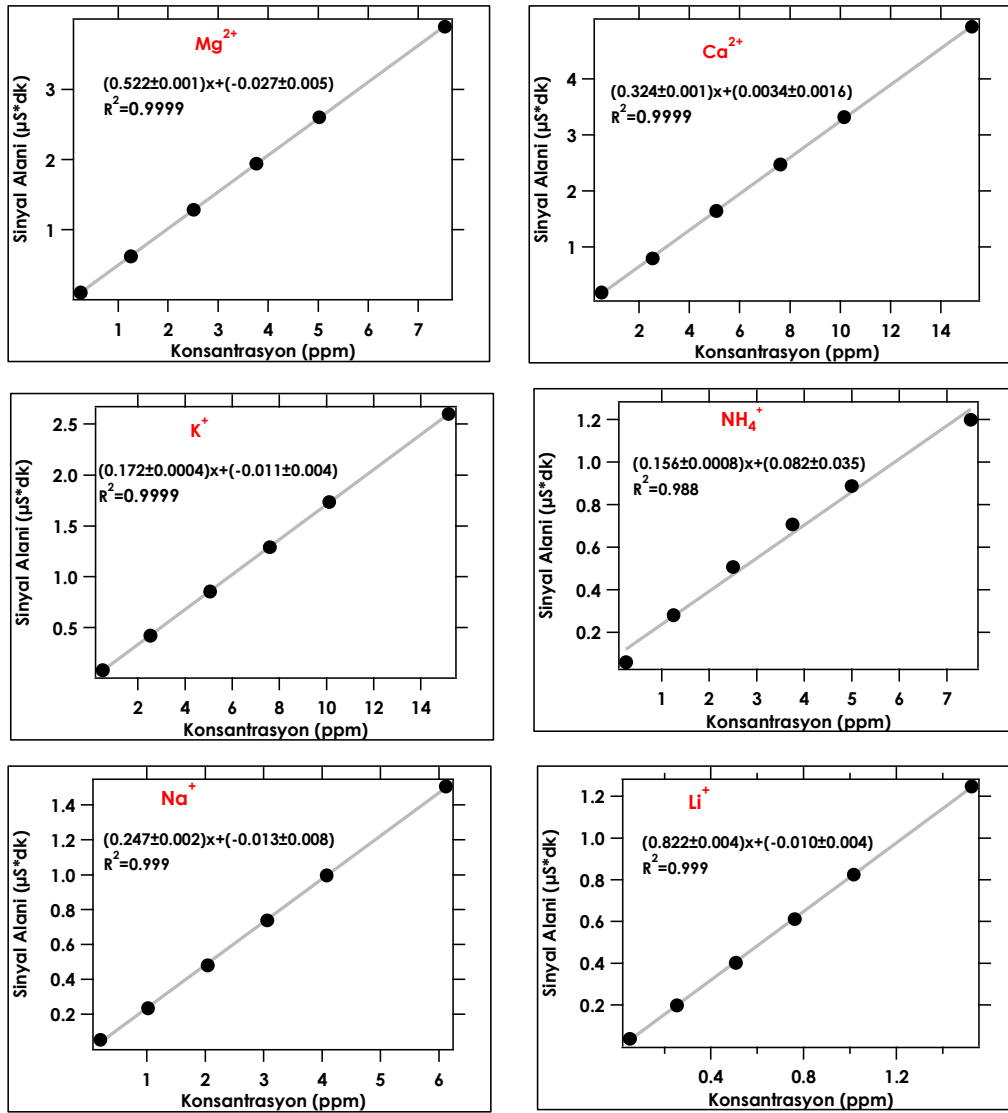
Oluşturulan grafiklerden F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} iyonları için (korelasyon katsayı değerleri) R^2 değerleri hesaplanmıştır. Herbir iyon için ölçülen analitik sinyalin, analitin konsantrasyonu ile olan ilişkisi yaklaşık 0.99 olarak bulunmuştur.

IC ile katyon analizinde Dionex IonPac CS12A katyon kolonu kullanılmıştır. Ön kolon olarak ise Dionex IonPac CG12A (4x50 mm) kullanılmıştır. Ayrıca suprasör olarak Dionex CSRS 300 4 mm kullanılmıştır. Katyon analizinde taşıyıcı faz olarak 1M meta sülfonik asit (MSA) çözeltisinden 10 mL alınıp bir litre çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin analiz sırasındaki akış hızı 1.0 mL/dk'dır. Katyon analizi için hazırlanan PM örnekleri otomatik örnekleyici (AS40) kullanılarak analiz edilmiştir. Hazırlanan örnekler 0.5 mL viallere konulmuş ve cihazın oto örnekleyicisine yerleştirilerek analiz edilmiştir. Katyon analizi için hazırlanan standart çözeltideki her bir iyon için pikler, çözeltideki miktarları ve analiz esnasında piklerin gelme süreleri Şekil 3.22'de verilen kromatogram üzerinde görülmektedir.



Şekil 3.32. IC cihazında katyon analizinde elde edilen kromatogramlara bir örnek

Katyon analizi yapılmadan önce kalibrasyon eğrisi oluşturmak için ölçülecek katyonların miktarları bilinen karışık katyon çözeltisinden 100 ppm, 250 ppm 500 ppm 750 ppm 1000 ppm konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmış ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Anyon analizinde olduğu gibi hazırlanan standart çözeltilerden her on örnekte bir analiz edilerek, kalibrasyon eğrisi kontrol edilmiştir.



Şekil 3.33. IC cihazında katyon analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri

Analiz edilen her bir katyon (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+}) için ayrı ayrı kalibrasyon eğrilerine ait bilgiler (kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim ve R^2 değerleri) Şekil 3.33’de sunulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrilerinde Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} için (korelasyon katsayısı değerleri) R^2 değerleri 0.99 olarak bulunurken, NH_4^+ için R^2 değeri 0.988 olarak bulunmuştur.

IC cihazı ile yapılan anyon ve katyon analizlerin doğruluğunu görmek için standart referans maddeler (SRM) kullanılmıştır. Bu çalışmada ERM-CA 408 yağmur suyu SRM ve MAURI-09 nehir suyu sertifikalı referans madde (CRM)

olarak iki adet standart referans madde kullanılmıştır. Her iki referans maddeye ait sertifika değerleri, bulunan değerler ve geri kazanım değerleri (ortalama ve standart sapma değerleri) sırasıyla Tablo 3.5 ve Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

ERM-CA 408 yağmur suyu standart referans madde (SRM) IC analizinde NH_4^+ için geri kazanım değeri %121iken, Cl^- için bu değer %107 olarak bulunmuştur. Tablo3.5’de NO_3^- , için geri kazanım değeri %100 olarak bulunup en iyi sonuç elde edilmiştir. Ayrıca SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} ,ve Mg^{2+} içinde geri kazanım değerleri sırasıyla %99, %96, %91 ve %86 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.6. ERM-CA 408 yağmur suyu standart referans maddesine (SRM) ait sertifika ve analiz sonuç değerlerinin karşılaştırılması

Parametre	SertifikaDeğeri (ppm)		BulunanDeğer (ppm)		Geri Kazanım (%)	
	Ortalama	s *	Ortalama	s	Ortalama	s
NH_4^+	0.91	0.028	1.15	0.08	121	9
Mg^{2+}	0.145	0.022	0.127	0.011	86	15
Cl^-	1.96	0.07	2.12	0.09	107	6
F^-	0.194	0.008	0.190	0.02	96	10
NO_3^-	2.01	0.09	2.01	0.03	100	5
PO_4^{3-}	1	0.05	0.92	0.04	91	6
SO_4^{2-}	1.46	0.04	1.44	0.04	99	4

*s standart sapma değerini göstermektedir

Tablo 3.6’da sertifikalı nehir suyu referans maddesinin (CRM) sertifika değerleri ve sonuçları karşılaştırılmıştır. IC ile yapılan sonuçların sertifika değerlerine yakın ölçüldüğü görülmüştür. Özellikle geri kazanım değerlerine bakılacak olursak tüm iyonlar için yüksek geri kazanım değerleri elde edildiği görülmektedir.

Tablo 3.7. MAURI-09 nehir suyu sertifikalı referans maddesine (CRM) ait sertifika ve analiz sonuç değerlerinin karşılaştırılması

Parametre	Sertifika Değeri (ppm)		Bulunan Değer (ppm)		Geri Kazanım (%)	
	Ortalama	s***	Ortalama	s	Ortalama	s
Ca ²⁺	2.95	0.3	2.66	0.1	110	11
Na ⁺	2.2	0.01	2.3	0.1	97	4
K ⁺	0.41	0.03	0.39	0.06	105	16
Mg ²⁺	0.75	0.06	0.80	0.03	94	9
Cl ⁻	1.47	0.14	1.39	0.03	105	10
F ⁻	0.04		0.02	0.00	144	12
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ^{-**}	0.13	0.02	0.11	0.01	115	17
SO ₄ ²⁻	3.78	0.21	3.65	0.18	103	7

* Fiçin bilgilendirme değeri verilmiştir

** NO₂⁻ değeri cihazın tayin sınırının altında olduğundan bulunan değer sadece NO₃⁻ konsantrasyonunu ifade etmektedir

*** s standart sapma değerini göstermektedir

IC ile yapılan analizlerde arazi filtre şahitlerine ait analiz sonuçları ve Eşitlik 3.1 kullanılarak tayin sınırı (TS) hesaplanmıştır. Tablo 3.8’de her bir iyon için TS değerleri sunulmuştur. Bulunan sonuçlara göre NH₄⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ için TS değerleri yaklaşık olarak 0.1 ppm iken, tabloda bulunan diğer iyonlar için bu değer 0.1 ppm’den daha düşük olduğu görülmektedir.

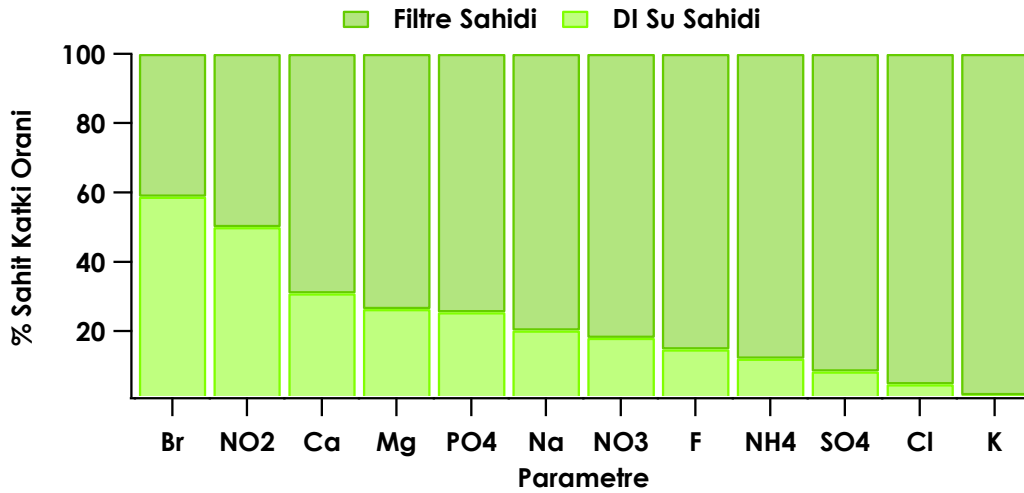
Tablo 3.8. Anyon ve katyon analizleri için hesaplanan tayin sınırı (TS), metod tayin sınırı (MTS) ve rölatif standart sapma (RSS) değerleri

Parametre	N	TS (ppm)	MTS (ppm)	RSS* (%)
Li ⁺	9	0.0013	0.0012	2.7
Na ⁺	33	0.072	0.059	5.0
NH ₄ ⁺	33	0.112	0.091	7.9
K ⁺	31	0.016	0.013	0.7
Mg ²⁺	33	0.028	0.023	1.0
Ca ²⁺	33	0.191	0.156	2.5
F ⁻	22	0.016	0.013	3.1
SO ₄ ²⁻	88	0.103	0.081	2.5
PO ₄ ³⁻	38	0.126	0.102	3.2
NO ₃ ⁻	47	0.076	0.061	3.1
Br ⁻	30	0.084	0.068	3.4
NO ₂ ⁻	56	0.051	0.040	2.7
Cl ⁻	62	0.027	0.022	4.4

* Anyonları için n=14, katyonlar için ise n=15 adet stok çözelti %RSS hesabında kullanılmıştır

Metot tayin sınırı ise analiz sırasında yapılan ultra saf su şahitlerine ait sonuçlar kullanılarak hesaplanmaktadır. Bunun için analiz süresince ultra saf su şahitleri analiz edilmiştir. Analiz edilen örneklerin sonuçları için %99 güven aralığında *student t-* testi uygulanmıştır. Bulunan *t-testi* sonucu ile “s” değeri çarpılarak metot tayin sınırı bulunmuştur. Bu hesaplama Tablo 3.8’de bulunan her iyon için yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de sunulmuştur.

Tablo 3.8’de verilen her bir iyon için ayrıca rölaf standart sapma (RSS) değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama için önceden hazırlanan 100 ppm-1000 ppm arasındaki örnekler analiz edilmiş ve analize ait sonuçlar için tekrarlanabilirlik (RSS) hesaplanmıştır ve bulunan sonuçlar yine Tablo 3.8’de sunulmuştur. Bulunan sonuçlar arasında NH_4^+ için RSS değerinin %5’ten büyük, diğer değişkenler için %5’den küçük olduğu bulunmuştur. Şekil 3.35’de her bir iyon için kuvars fiber filtre ve ultra saf su örneklerinde bulunan %şahit katkı oranları gösterilmektedir.

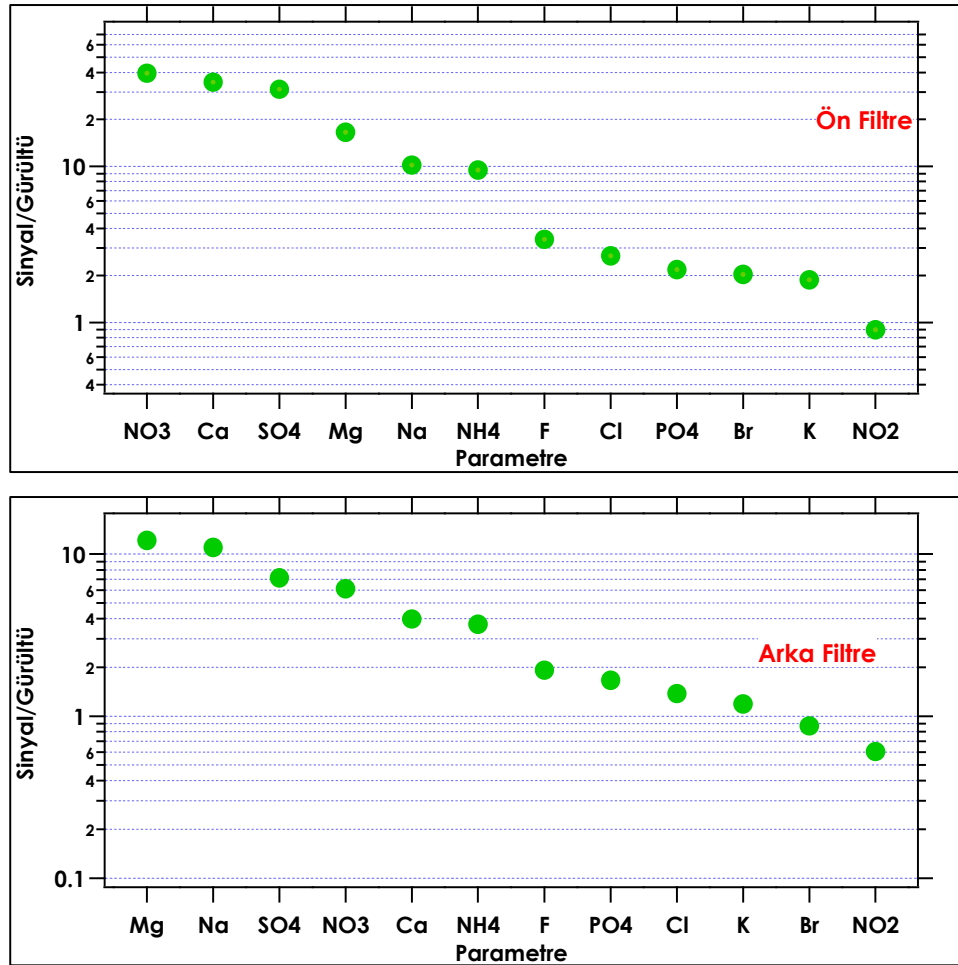


Şekil 3.34. Kuartz fiber filtre ve ultra saf su (DI) suda bulunan iyonların toplam şahit konsantrasyonuna oranı

Şekil 3.35 incelendiğinde Br^- iyonun toplam şahit konsantrasyonunun yaklaşık %60’ını ultra saf su oluştururken %40’ını kuartz filtre içeriğinin

oluşturduğu görülmektedir. Aynı şekilde iyonu için toplam şahit konsantrasyonunun hemen hemen hepsinin filtre içeriğinden oluştuğu görülmektedir.

Bu çalışmada yapılan kimyasal analizlerinin sonuçlarının kalitesinin belirlemek için analiz sonuçlarında sinyal/gürültü oranları hesaplanmıştır. Bu hesaplama, ölçümleri yapılan tüm filtrelerdeki iyon konsantrasyonlarının, arazi şahidinde ölçülen iyon konsantrasyonlarına oranı ile yapılmaktadır. Hesaplanan bu oranın (S/G) ikiden büyük olması şahit örnekte bulunan konsantrasyon değerinin örnekte ölçülen degree göre ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Yapılan tüm analiz sonuçlarında ön ve arka filtrede S/G oranı hesaplanmış ve Şekil 3.36'da sunulmuştur.



Şekil 3.32. Ön ve arka kuartz fiber filtrede ölçülen iyon konsantrasyonlarının arazi şahidinde ölçülen konsantrasyonlara oranı

Şekil 3.36 incelendiğinde ön filtredeki iyon konsantrasyonlarının arazi şahidindeki iyon konsantrasyonuna oranının sadece NO_2^- için ikiden küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç analiz edilen örneklerin hepsinde NO_2^- konsantrasyonunun tüm ölçülen analiz sonuçlarına katkısının fazla olduğunu ve bu durumda bu katkının ihmal edilemeyeceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle analiz edilen parametreler arasında NO_2^- 'in ölçülmesi mümkün değildir.

Aynı şekilde arka filtre için S/G oranına bakıldığında ise F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} ve için bu oranın ikiden küçük olduğu görülmektedir. Arka filtre iyon analizlerinde şahit örneklerinde belirlenen değerlerin arka filtrede belirlenen değerlere yakın olduğunu ve şahit örnek konsantrasyonlarının ihmal edilemez olduğunu göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

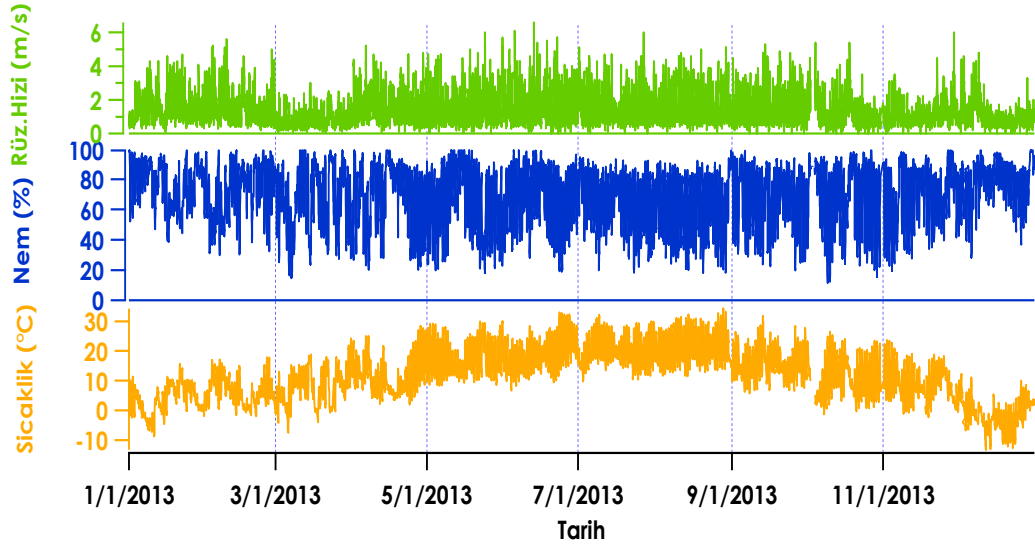
Bu çalışmada, AİBÜ Kampüsü (Nisan 2013) ve Bolu il merkezinde (Mayıs-Haziran 2013 ve Eylül-Ekim 2013) farklı zamanlarda kurulan iki istasyonda SFU örnekleyici ile toplanan PM₁₀ örneklerinin iyon kromatografisi (IC) ve EC/OC analizörü ile analiz edilmesiyle üretilen veri seti çeşitli istatistiksel yöntemler kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Ayrıca Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ve Devlet Meteoroloji İşleri tarafından işletilen istasyonlardan elde edilen gerçek zamanlı ölçüm sonuçlarında yine bu çalışmada üretilen PM₁₀ kompozisyonuna ait veriler ile beraber değerlendirilmiştir.

4.1 Meteorolojik Veriler

Meteorolojik değişkenler aerosollerin fiziksel, kimyasal ve fotokimyasal özelliklerini etkilemektedirler (*Kim vd. 2014*). Bu nedenle Devlet Meteoroloji İşleri (DMİ) tarafından Bolu il merkezinde işletilen istasyondan elde edilen meteorolojik değişkenler bu çalışmada elde edilen veriler ile beraber değerlendirilmiştir.

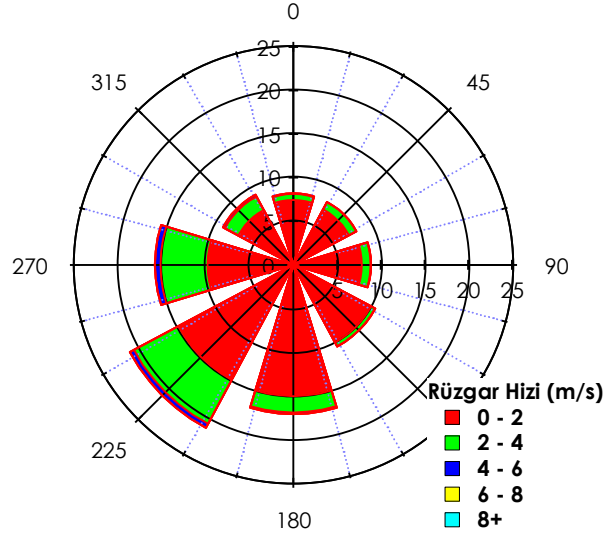
Bolu il merkezinde ait meteorolojik değişkenlerin (sıcaklık, bağıl nem ve rüzgar hızı) Ocak-Aralık 2013 boyunca değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.1.'de sunulmuştur. Atmosferde özellikle fotokimyasal tepkimelerin hızını belirleyen en önemli değişkenlerden birisi olan sıcaklığın 2013 yılı boyunca en düşük -13.2°C ve en yüksek 34.2°C değerlerinde olduğu bulunmuştur. Karasal iklimin en belirgin özelliği olarak sıcaklığın yaz aylarında arttığı (Mayıs-Ağustos) ve kış aylarında (Eylül-Mart) azaldığı Şekil 4.1'den de açıkça görülmektedir. Sıcaklığa ek olarak

ortalama bağıl nem 2013 yılı boyunca %70 ve ortalama rüzgar hızı ise 1.35 m/s olarak kaydedilmiştir. Rüzgarın yönü ve hızının değişimini gösteren rüzgar gülünde Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Bolu İl merkezinde meteorolojik verilerin zamana bağlı değişimi

Hakim rüzgar yönünün güneybatı olduğu Şekil 4.2’den görülebilmektedir. Buna ek olarak, batı ve güney yönlerinin de istasyonu etkileyen ikincil baskın yönler olduğu aynı şekilden çıkartılabilecek bir sonuçtur. Ayrıca, istasyonu etkileyen en şiddetli (4-6 m/s) rüzgarın da yine batı ve güneybatı yönlerinden estiği yine aynı şekilden görülmektedir.



Şekil 4.2. Bolu İl merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen kirletici konsantrasyonlarının rüzgar yönü ve hızı ile değişimi

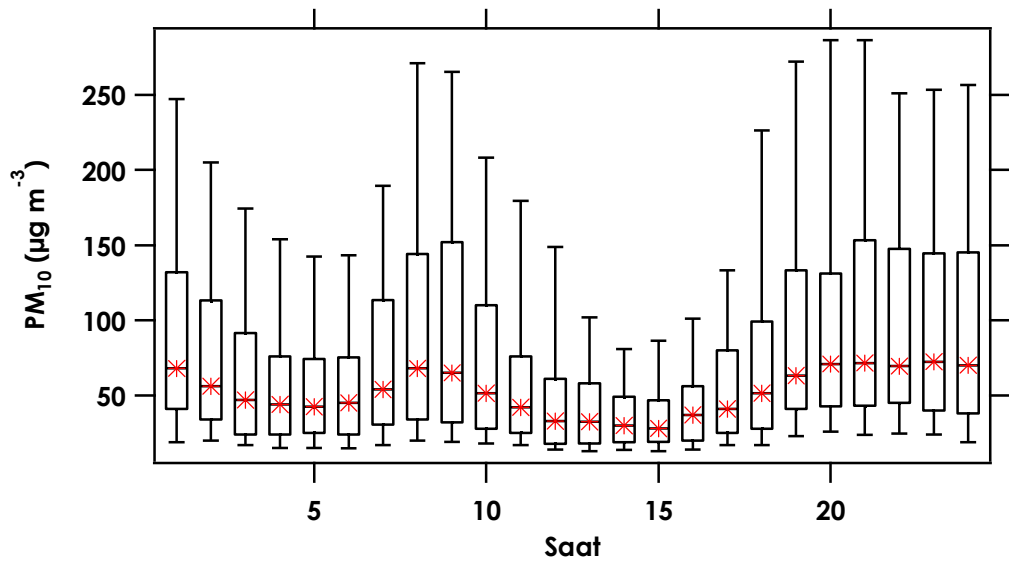
4.2 Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Hava Kalitesi İzleme İstasyonu

Bolu il merkezinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından işletilen istasyonda gerçek zamanlı ölçüm yapan bir adet SO_2 analizörü ve bir adette PM_{10} analizörü bulunmaktadır. Bu cihazlardan elde edilen verilerin çözünürlüğü saatlik olduğundan, bu çalışmada bu değerler ilin hava kalitesini etkileyen baskın kaynaklar hakkında ön bilgi sağlaması açısından irdelenmiştir.

4.2.1 Kükürt dioksit (SO_2) ve PM_{10} 'nin günlük değişimi

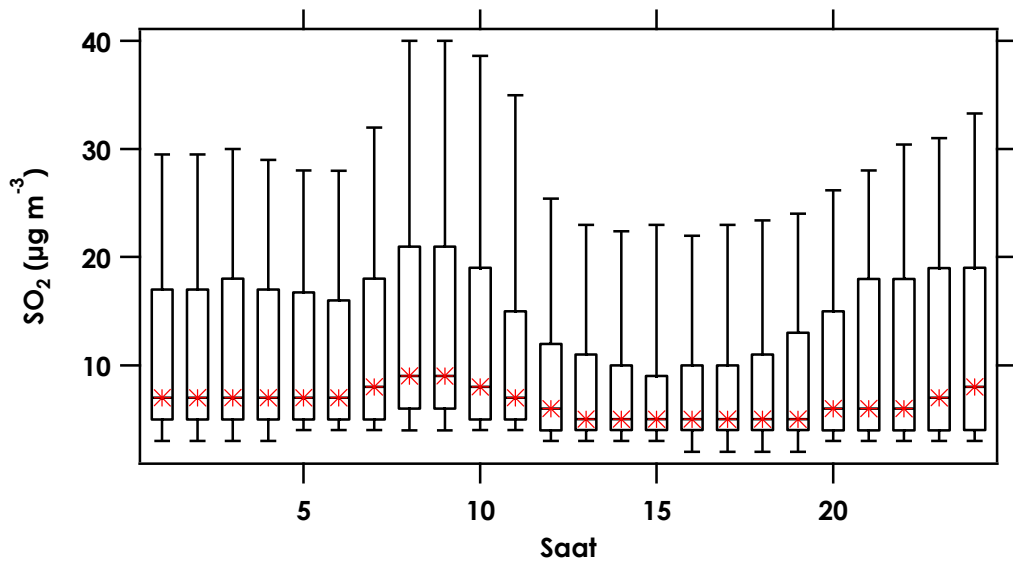
PM_{10} ve SO_2 analizörlerinden elde edilen değerlerin gün içerisindeki değişimleri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'de ele alınmıştır. Her iki şekilde de kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla %25 ve %75'lik değere karşılık gelen konsantrasyonları, kutularda bulunan yıldızlar ortanca (%50) konsantrasyonu, kutularda bulunan alt ve üst şapkalar ise sırasıyla %10 ve %90'lık değere karşılık gelen konsantrasyonları göstermektedir.

PM₁₀'nin gün içinde ki değişimine bakıldığında ilk artışın saat 08:00 ile 09:00 arasında gerçekleştiği ve ortalama PM₁₀ konsantrasyonunun saat 08:00'de 110 µg m⁻³ seviyesine ulaştığı söylenebilir (Şekil 4.3). Sabah saatlerindeki bu artış trafiğin yoğun olduğu saatlerde olmakta ve bu artışın sebeplerinin de trafik emisyonların kaynaklandığı kanaatine varılmaktadır. Daha sonra öğlen saatlerinde PM₁₀ seviyesinde bir azalma gözlenmektedir. Aynı şekilde akşam saatlerinde 17:00'da tekrar bir artış olmakta ve bu artış gece boyunca aynı şekilde devam etmektedir. Akşam saatlerinde meydana gelen bu artışın başlıca iki sebebi bulunmaktadır. Birinci sebep atmosfere salınan kirletici miktarlarındaki artıştır. Sabah saatlerinde olduğu gibi akşam saatlerinde trafik yoğunluğunda gözlenen artışa ek olarak evsel ısınmadan kaynaklı emisyonlarında sıcaklığın düşmesiyle artması atmosfere olan kirletici yükünü arttırmaktadır. İkinci sebep ise atmosferik sıcaklığın azalmasıyla şehir üzerinde oluşan enversiyon tabakası, kirleticilerin şehir üzerinde birikmesine neden olmakta ve bu nedenle PM₁₀ konsantrasyonu artmaktadır.



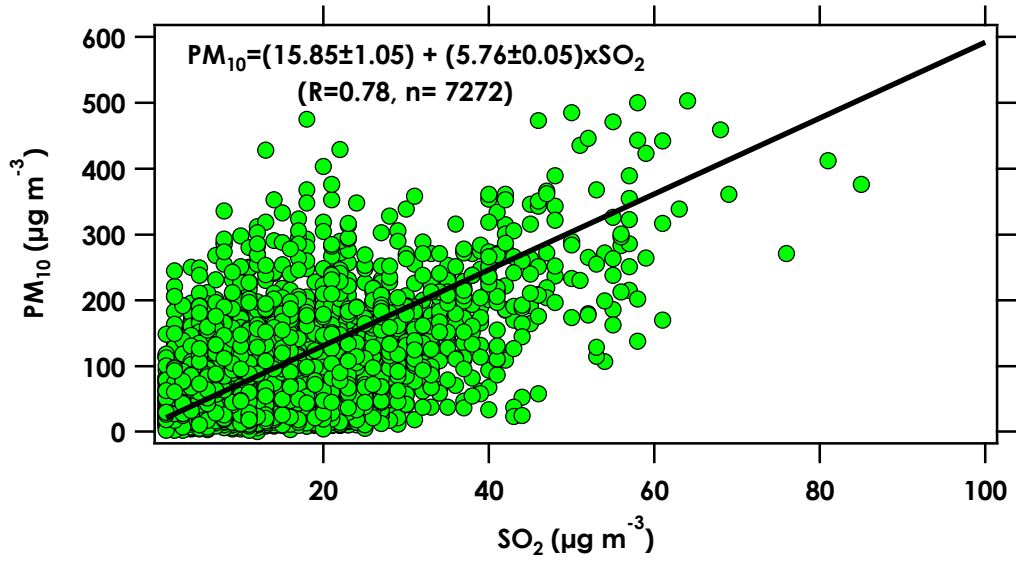
Şekil 4.2. Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM₁₀'nin saatlik değişimi (n=365)

Kükürt dioksidin gün içindeki değişimi PM_{10} ile benzer bir değişim göstermektedir (Şekil 4.4). Her iki kirletici de aynı saatlerde artış ve azalış göstermektedir. SO_2 konsantrasyonu sabah trafiğine bağlı olarak saat 08:00'de en yüksek seviyesine ulaşmakta ve bu saatte ortalama SO_2 konsantrasyonu $16 \mu g m^{-3}$ olarak ölçülmüştür. SO_2 konsantrasyonu akşam 20:00'den sonra tekrar artmaya başlamaktadır. SO_2 ve PM_{10} konsantrasyonlarının gün içerisinde benzer değişimler göstermesi bu iki kirleticinin benzer kaynaklardan atmosfere salındığını ve atmosferde benzer mekanizmaların bu kirleticilerin seviyelerini belirlediği ile açıklanabilir.



Şekil 4.3. Bolu İl merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen SO_2 'in saatlik değişimi (n=365)

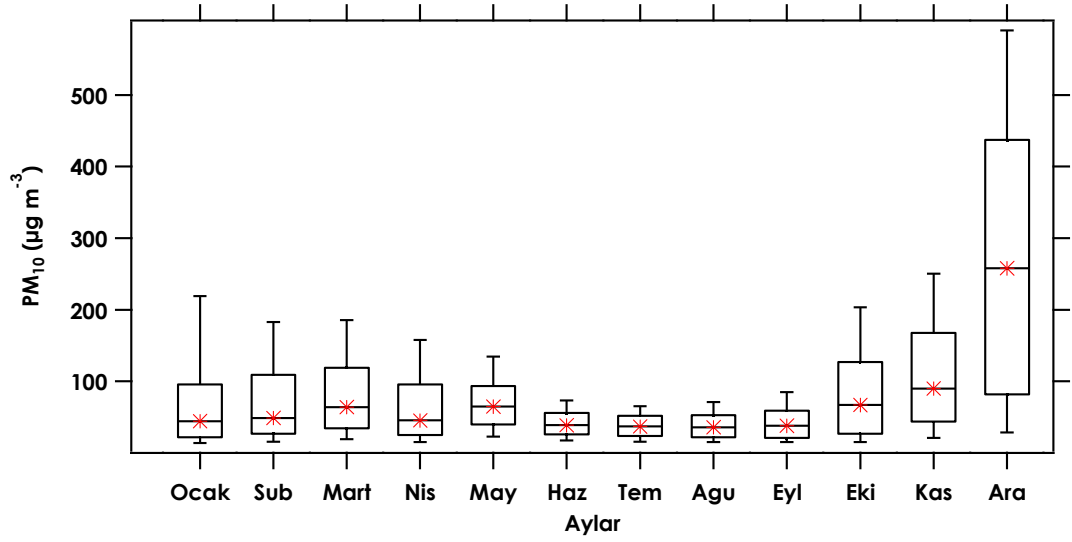
Bu çalışmada PM_{10} ve SO_2 arasındaki korelasyonda incelenmiş ve sonuç Şekil 4.5'de sunulmuştur. SO_2 ve PM_{10} arasındaki korelasyon katsayısı ($R=0.78$) olarak bulunmuş olup, bu iki kirleticinin orta derecede ilişkili olduğu söylenebilir.



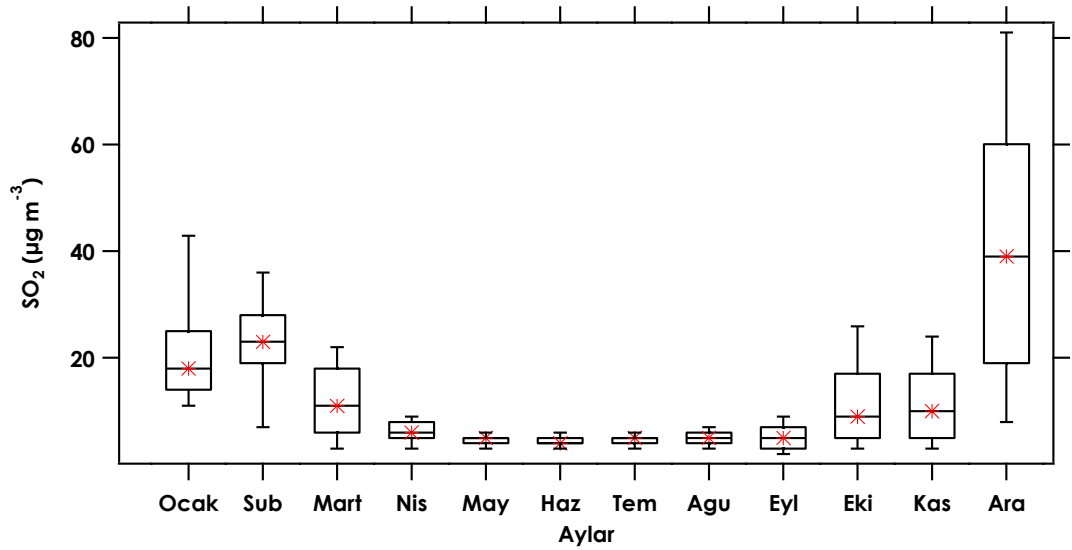
Şekil 4.4. Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen kirleticiler arasındaki korelasyon

4.2.2 Kükürt dioksit ve PM₁₀'nin aylık değişimi

PM₁₀ ve SO₂'in 2013 boyunca aylık değişimi sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmektedir. Her iki şekilde de kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla %25 ve %75'lik değere karşılık gelen konsantrasyonları, kutularda bulunan yıldızlar ortanca (%50) konsantrasyonu, kutularda bulunan alt ve üst şapkalar ise sırasıyla %10 ve %90'lık değere karşılık gelen konsantrasyonları göstermektedir. PM₁₀'un özellikle kış aylarında yüksek konsantrasyonlarda iken yaz aylarında ise düşük konsantrasyonda olduğu görülmektedir. PM₁₀ konsantrasyonunun Aralık ayında en yüksek seviyeye ulaştığı Şekil 4.6'dan çıkartılabilecek bir sonuçtur. Söz konusu bu dönemde ortalama PM₁₀ konsantrasyonunun 280 µg m⁻³ değerine ulaştığı görülmüştür. Özellikle Bolu merkezde kış aylarında meydana gelen bu artış evsel ısınma amaçlı olarak kullanılan kömürden kaynaklandığı sonucuna varmamıza neden olmaktadır.



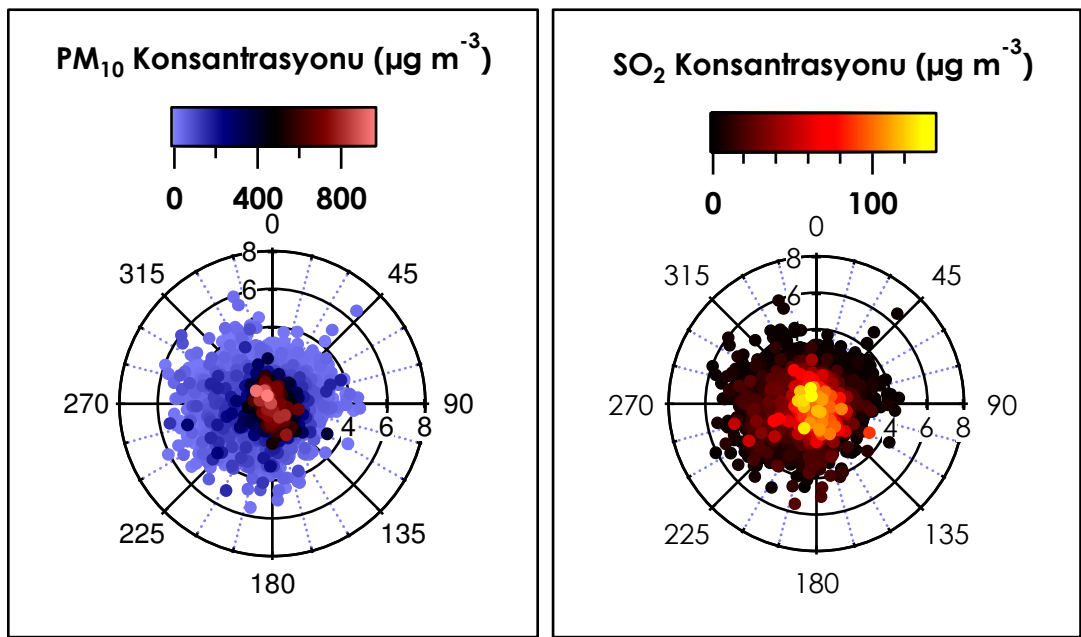
Şekil 4.5. Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM₁₀ konsantrasyonunun aylık değişimi (aylık değişimlerde kullanılan en az veri sayısı 672, en fazla veri sayısı ise 744'dür)



Şekil 4.6. Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen SO₂ konsantrasyonunun aylık değişimi (aylık değişimlerde kullanılan en az veri sayısı 672, en fazla veri sayısı ise 744'dür)

Aynı şekilde SO₂ içinde kış aylarında bir artış söz konusu iken yaz aylarında azalma gözlenmektedir. SO₂ konsantrasyonunun Aralık ayında en yüksek seviyeye ulaştığı Şekil 4.7'den çıkartılabilecek bir sonuçtur. Söz konusu bu dönemde ortalama SO₂ konsantrasyonunun 42 µg m⁻³ değerine ulaştığı görülmüştür. Gerek SO₂ ve

gerekse PM₁₀ seviyesinde aylık bazda gözlenen bu eğilim aynı zamanda atmosferik karışım yüksekliğinin değişimi ile de açıklanabilir. Yaz aylarında karışım seviyesinin yüksek olması kirleticilerin atmosferde dağılmalarını sağlarken, kış aylarında karışım seviyesinin düşmesi ile kirleticiler şehir üzerinde birikmekte ve kirletici konsantrasyonları artmaktadır. Bu iki kirletici seviyesini belirleyen baskın rüzgar yönü de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Bolu il merkezi hava kalite izleme istasyonunda izlenen PM₁₀ (n= 6619) ve SO₂ (n= 6722) konsantrasyonlarının rüzgar yönü ve hızı ile değişimi

Kirletici konsantrasyonlarını etkileyen baskın bir rüzgar yönü olmamakla birlikte en yüksek konsantrasyonların kuzeybatı yönünden esen rüzgar ile istasyona taşındığını söylemek mümkündür.

4.3 SFU Örnekleyici ile Yapılan Örneklem Sonuçları

Daha önce de bu çalışmada bahsedildiği gibi, bu çalışmada kimyasal kompozisyonları belirlenen örnekler SFU örnekleyici ile toplanmış ve örneklem

sırasında örnekleyciye iki kuartz filtre arka arkaya takılmıştır. Ön ve arka filtre olarak adlandırılan bu yapı ile yapılan örnekleme daha önce literatürde başka araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (örneğin, *Viana vd., 2006; Maenhaut vd., 2011; Watson ve Chow, 2002*).

Her iki filtre inorganik iyonlar ve EC/OC açısından analiz edilmiş, ve filtrelerde belirlenen toplam partikül madde miktarları, iyon ve EC/OC konsantrasyonları arasındaki oranlar incelenmiştir. Bu amaçla arka filtrede bulunan değerler ön filtrede bulunan değerlere bölünerek arka filtre / ön filtre oranı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar literatürde yapılan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1’den de görülebileceği gibi arka/ön filtre ortalama PM_{10} oranı 0.13 olarak bulunmuş ve bu değer Viana vd. (2006) tarafından Ghent (Belçika)’de yapılan orandan daha küçük bulunmuştur. Bu çalışmada en yüksek oran OC için (ortalama değer 0.26) bulunmuş olup, bu örneklemeye başlamadan önce de beklenen bir sonuçtur. İki kuartz filtrenin seri olarak kullanılmasındaki amaç, ön filtreden gaz fazında kaçan OC’nın arka filtre tutulması ve ön filtrede bulunan OC sonuçlarının arka filtrede belirlenen değerleri kullanarak düzeltmektir. Her iki filtrede de gaz fazında aynı miktarda OC toplandığı kabulünden yola çıkarak, bu çalışmada da arka filtrede toplanan OC değerleri ön filtrede toplanan OC değerlerinden çıkartılmış ve bu çalışmanın ilerleyen bölümlerinde düzeltilmiş OC değerleri kullanılmıştır. Benzer yaklaşım başka araştırmacılar tarafından da takip edilmiş olup, literatürde bu çalışmalara ulaşmak mümkündür (*Chow vd., 2010; Mkoma vd., 2009; Viana vd., 2006*). Yine mevcut çalışmanın ilerleyen bölümlerinde de tartışılacağı gibi, OC PM_{10} kütlesinin tüm örnekleme döneminde yaklaşık olarak %38’ini oluşturmaktadır. Bu nedenle PM_{10} arka/ön filtre oranına katkısı olan en önemli parametrenin de OC

olduğu sonucunu çıkartmak mümkündür.

Atmosferde daha çok iri taneli partikül madde yapısında mevcut iyonlardan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ve Cl^- için bulunan ortalanca arka/n filtre oranlarının diğerk parametrelere göre daha düşük olması beklenen bir sonuçtur. Diğerk yandan atmosferde birincil kaynaklardan salınan emisyonların partikül madde üzerinde oksidasyonu sonucu oluşan ve genelde küçük çaplı partikül madde yapısında bulunan ikincil iyonlar (SO_4^{2-} , NO_3^- ve NH_4^+) için hesaplanan ortalanca arka/n filtre oranlarının daha yüksek olması da yine beklenen bir sonuçtur.

Arka filtrede bulunan değerklerin n filtrede bulunan değerklere oranla oldukça küçük olması nedeniyle, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde sadece n filtrede bulunan değerkler kullanılmıştır. Sadece n filtrede bulunan OC değerk daha önce de belirtildiğiki gibi arka filtrede bulunan OC değerk kullanılarak düzeltilmiştir.

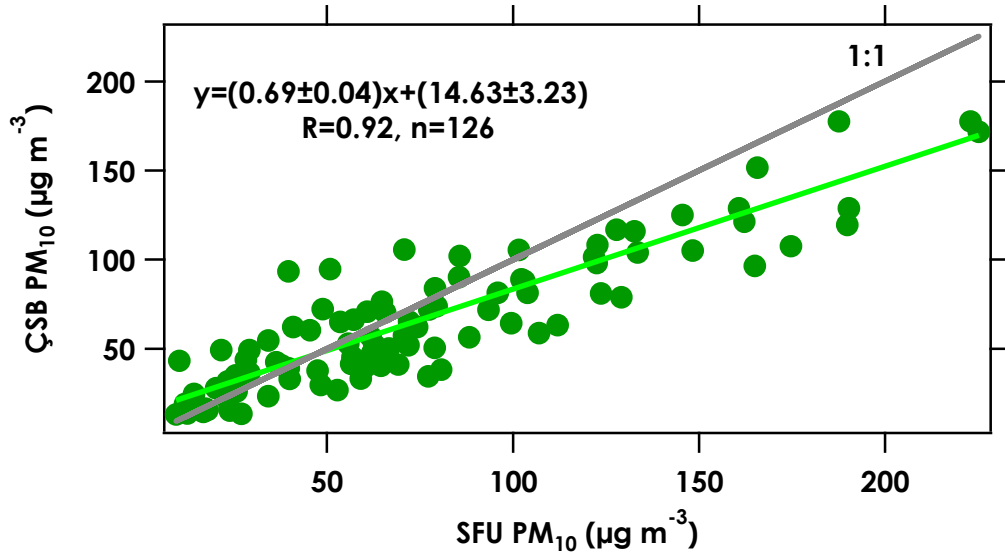
Tablo 4.1. Bu çalışmada SFU ile ölçülen arka/ön filtre konsantrasyon oranlarının literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması

	Bolu ¹			K-puszt ²			Brasschaat ³			Hyytiatala ⁴			Ghent ⁵
	25%	50%	75%	25%	50%	75%	25%	50%	75%	25%	50%	75%	Ort ±S
TC	0.14	0.21	0.30	0.1	0.11	0.13	0.12	0.13	0.16	0.13	0.15	0.19	
EC	0.02	0.07	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
OC	0.16	0.26	0.36	0.1	0.12	0.13	0.15	0.17	0.2	0.14	0.16	0.2	
Cl ⁻	0.00	0.00	0.12				0.14	0.26	0.48				
NO ₃ ⁻	0.01	0.08	0.17	0.17	0.26	0.28	0.15	0.24	0.34	0.13	0.25	0.36	
SO ₄ ²⁻	0.00	0.05	0.19	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na ⁺	0.00	0.00	0.13	0.02	0.06	0.08	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.06	
NH ₄ ⁺	0.01	0.07	0.16	0.01	0.02	0.03	0.00	0.04	0.07	0.11	0.17	0.28	
K ⁺	0.00	0.02	0.29	0.00	0.03	0.04	0.00	0.04	0.22	0.00	0.00	0.00	
Mg ²⁺	0.00	0.00	0.06	0.01	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca ²⁺	0.00	0.02	0.17	0.02	0.05	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	
PM ₁₀	0.04	0.13	0.29										0.22 ±0.29

¹Bu çalışma^{2,3,4}Maenhaut vd., 2011: PM_{2.5} örneklerine ait sonuçlar sunulmuştur⁵Viana vd., 2006: PM_{2.5} örneklerine ait sonuçlar sunulmuştur

4.4 Kirlenici Konsantrasyonlarının Genel Özellikleri

Daha önce de bahsedildiği gibi Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB) tarafından Bolu il merkezinde bulunan istasyonda bir adet PM₁₀ monitörü çalıştırılmaktadır. Bu çalışmada Mayıs-Haziran 2013 ve Eylül-Ekim 2013 tarihlerinde PM₁₀ örneklerinin toplandığı SFU örnekleyici ile belirlenen PM₁₀ kütlesi ile ÇŞB'dan PM₁₀ monitörüne ait veriler karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.9'da sunulmuştur. ÇŞB PM₁₀ monitöründen saatlik veriler elde edildiğinden, karşılaştırma için bu verilerin günlük ortalamaları hesaplanmış ve Şekil 4.9'da bu veriler kullanılmıştır.



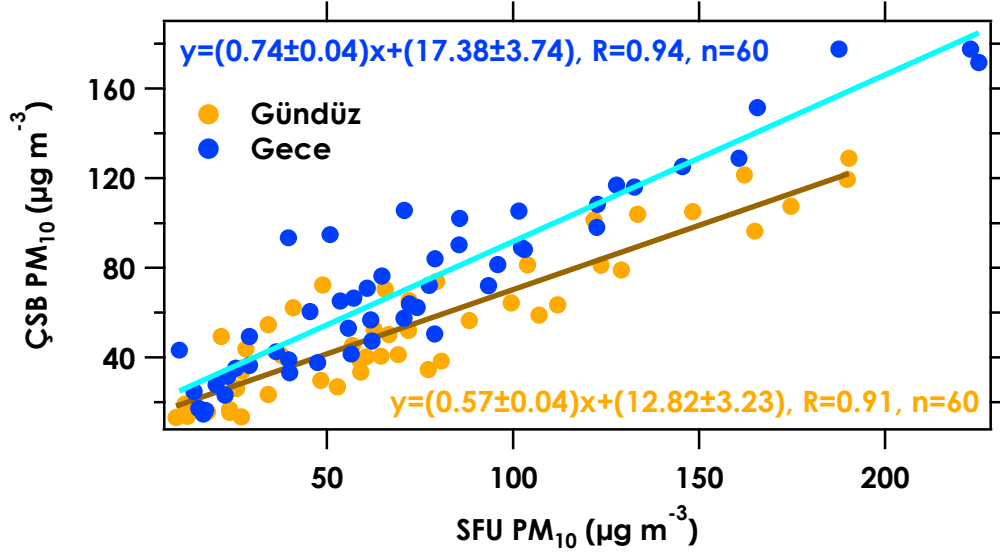
Şekil 4.8. ÇŞB tarafından ve SFU ile ölçülen PM₁₀ konsantrasyonlarının arasındaki korelasyon

Şekil 4.9'dan açıkça görülebileceği gibi her iki PM₁₀ monitörü arasında çok kuvvetli bir korelasyon ($R=0.92$) bulunmaktadır. Ancak eğimin birden küçük olması SFU ile toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ÇŞB tarafından belirlenen değerlere oranla daha büyük olduğunu göstermektedir. İki cihaz arasında görülen bu fark her iki cihazda kullanılan filtre malzemesinin birbirinden farklı olması ile

açıklanabilir. ÇŞB tarafından kullanılan monitörde daha ince bir filtre kullanılırken, cihaz toplanan örnekleri otomatik olarak anında tartmaktadır. SFU ile toplanan filtre örnekleri ise kuartz filtreler üzerinde toplanmakta olup, her ne kadar araziye götürülmeden ve araziden getirildikten sonra filtreler tartım öncesinde sabit nem ve sıcaklıkta sabit tartıma getirilse de, havanın nem ve sıcaklığı toplanan PM₁₀ kütlesini etkilemektedir.

Sıcaklık ve bağıl nemin her iki cihazla ölçülen PM₁₀ kütlesine etkisinin olup olmadığı anlamak için gece ve gündüz belirlenen değerler arasındaki korelasyon da incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Gündüz örnekleme dönemi için (07:00-19:00) sıcaklık ve bağıl nem değerleri sırasıyla $18.5 \pm 5.6^{\circ}\text{C}$ ve $\%54.5 \pm 20.5$ ve gece örnekleme dönemi için (19:00-07:00) sıcaklık ve bağıl nem değerleri sırasıyla $10.9 \pm 4.6^{\circ}\text{C}$ ve $\%82.8 \pm 12.5$ olarak ölçülmüştür. Eğer sıcaklık ve nem SFU ile toplanan PM₁₀ kütlesini diğer örnekleyiciye göre daha fazla etkilemiş olsaydı, nem oranının yüksek ve sıcaklığın düşük olduğu gece örnekleme döneminde iki cihaz arasında daha düşük bir korelasyon gözlenmesi beklenirdi.

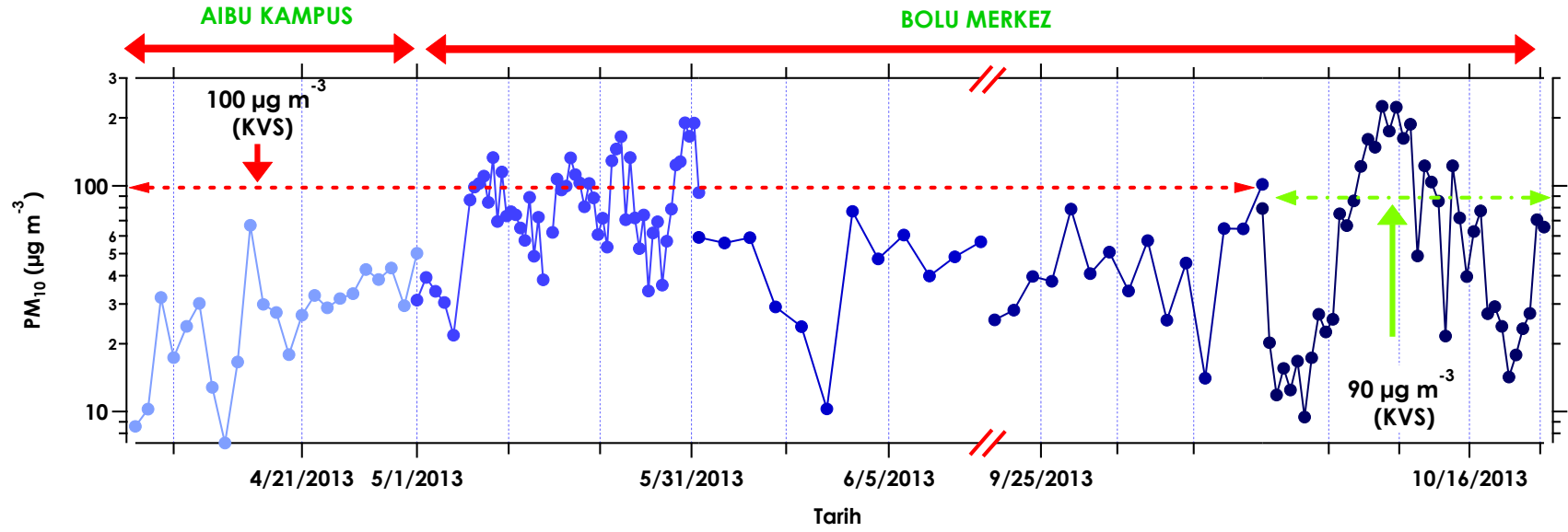
Ancak Şekil 4.10'da bunun tam tersi bir durum olduğu, gündüz SFU ile ÇŞB tarafından ölçülen değerlere kıyasla daha yüksek gece ise daha düşük PM₁₀ kütlesi toplandığı görülmektedir. Ancak her iki örnekleme döneminde de iki cihaz arasında çok güçlü bir korelasyon ($R > 0.90$) olduğu görülmektedir. İki cihaz tarafından ölçülen PM₁₀ kütlesi arasında belirlenen bu çok güçlü korelasyon, SFU ile toplanan örneklerin PM₁₀ sonuçlarının kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. ÇSB tarafından ve SFU ile ölçülen PM₁₀ konsantrasyonlarının arasındaki korelasyonun gece ve gündüz değişimi

Çalışmada belirlenen PM₁₀ konsantrasyonunun zamansal değişimi Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Şekil üzerinde gösterilen verilerden sadece 8 Nisan-5 Mayıs tarihleri arasında verilenler günlük ortalamaları temsil ederken, bunların dışında kalan diğer veriler gece ve gündüz değerleri göstermektedir. Şekil üzerinde aynı zamanda PM₁₀ için Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY)’nde verilen uzun ve kısa vadeli sınır değerler de gösterilmiştir. İlgili yönetmelikte kış dönemi için (1 Ekim-31 Mart) tarihleri arasında $90 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak yılın geri kalanında ise $100 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak verilmiştir (HKDYY, EK-I A, 2008). Bu çalışmada ilgili sezonlar için günlük ortalamalar alınıp yönetmelikte verilen bu değerler ile karşılaştırıldığında örnekleme dönemi boyunca uzun vadeli sınır değerinin 11 kez, kısa vadeli sınır değerinin ise toplam 5 kez aşıldığı görülmüştür. Çalışmada toplamda 88 günlük ortalama değeri verildiğinden ve kış aylarına (Kasım-Mart) ait veriler burada değerlendirilmediğinden HKDYY’de verilen sınır değerlerin yıl içerisinde daha fazla aşılması beklenmektedir. Nisan ayındaki örneklemenin AİBÜ kampüsünde yapıldığı bu çalışmanın daha önceki bölümlerinde de

belirtilmişti. şekil 4.11’de de grlebiileceği gibi çalışmanın bu döneminde daha düşük konsantrasyonlar ölçülmüştür. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde bu sonuç üzerinde daha ayrıntılı bir tartışma yapılacaktır.



Şekil 4.10. Örnekleme çalışmasında belirlenen PM₁₀ konsantrasyonunun zamansal değişimi

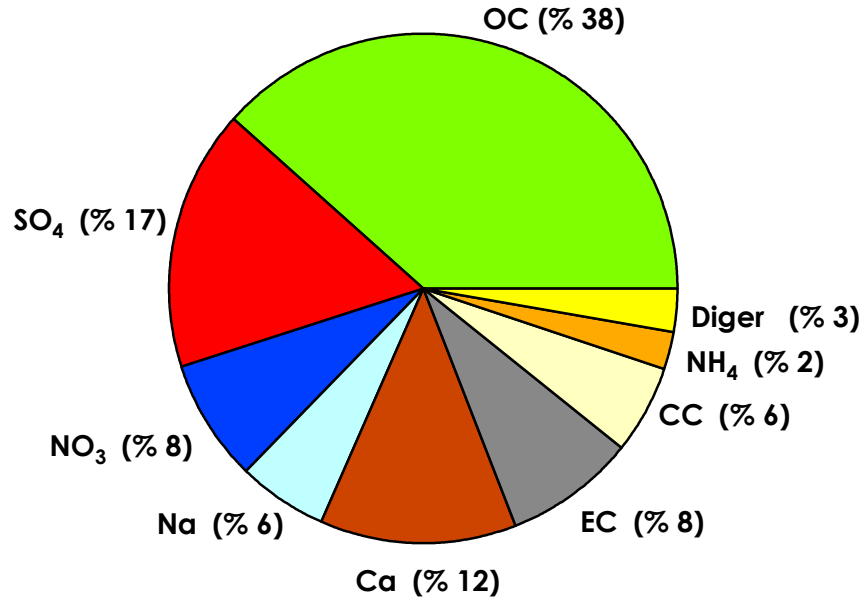
4.4.1 Kirletici konsantrasyonlarının istatistiksel özeti

Bu çalışmada belirlenen parametrelere ait sonuçların istatistiksel özeti Tablo 4.2’de sunulmuştur. Tabloda verilen değerler çalışma süresince belirlenen değerlerin günlük ortalamalarını göstermektedir. Çalışma süresince belirlenen ortalama PM_{10} konsantrasyonu $60 \pm 42 \mu g m^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında ölçülen PM_{10} kompozisyonuna ait parametrelerden toplam karbon (TC) en yüksek konsantrasyon ($21.83 \pm 17.56 \mu g m^{-3}$) değerine sahiptir. Diğer bir karbon türü olan organik karbon (OC) ise ortalama olarak $14.12 \pm 14.20 \mu g m^{-3}$ değerinde bulunmuştur. İnorganik iyonlardan SO_4^{2-} en yüksek konsantrasyon değerine ($4.71 \pm 2.72 \mu g m^{-3}$) sahipken, sadece iki örnekte ölçülen Li^+ en düşük konsantrasyon değerine ($\approx 0.152 ng m^{-3}$) sahiptir.

Tablo 4.2. Nisan-Ekim ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu g m^{-3}$) istatistiksel özeti

	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM_{10}	89	60	42	50	47	199	7
Li^+	2	0.000152	2.61E-05	0.000152	0.000151	0.00017	0.000133
Na^+	83	1.13	1.34	0.33	0.46	5.10	0.02
NH_4^+	77	0.96	0.99	0.62	0.49	4.54	0.02
K^+	88	0.19	0.12	0.18	0.15	0.60	0.01
Mg^{+2}	86	0.17	0.16	0.10	0.11	0.68	0.00
Ca^{+2}	88	4.20	2.95	3.70	2.89	11.64	0.07
F^-	83	0.053	0.029	0.047	0.045	0.178	0.000
SO_4^{-2}	89	4.71	2.72	4.67	3.60	12.26	0.03
PO_4^{-3}	46	0.225	1.137	0.038	0.039	7.763	0.002
NO_3^-	89	2.17	1.23	2.10	1.66	5.39	0.03
Br^-	10	0.164	0.491	0.006	0.008	1.560	0.001
NO_2^-	22	0.0107	0.0268	0.0013	0.0021	0.1249	0.0001
Cl^-	87	0.26	0.27	0.17	0.16	1.17	0.00
OC	88	14.12	14.20	10.84	9.61	67.77	0.43
EC	89	2.49	1.94	2.03	1.88	9.74	0.12
CC	49	3.99	1.93	3.51	3.62	10.45	1.49
TC	89	21.83	17.56	19.78	16.66	89.96	2.68

Çalışma kapsamında belirlenen diğer iyonlar arasında ise şöyle bir sıralama yapmak mümkündür: $\text{Ca}^{+2} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{-3} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$. Çalışmada belirlenen parametrelerin toplam PM_{10} kütlesine olan katkısı da incelenmiş ve sonuç Şekil 4.12’de sunulmuştur.

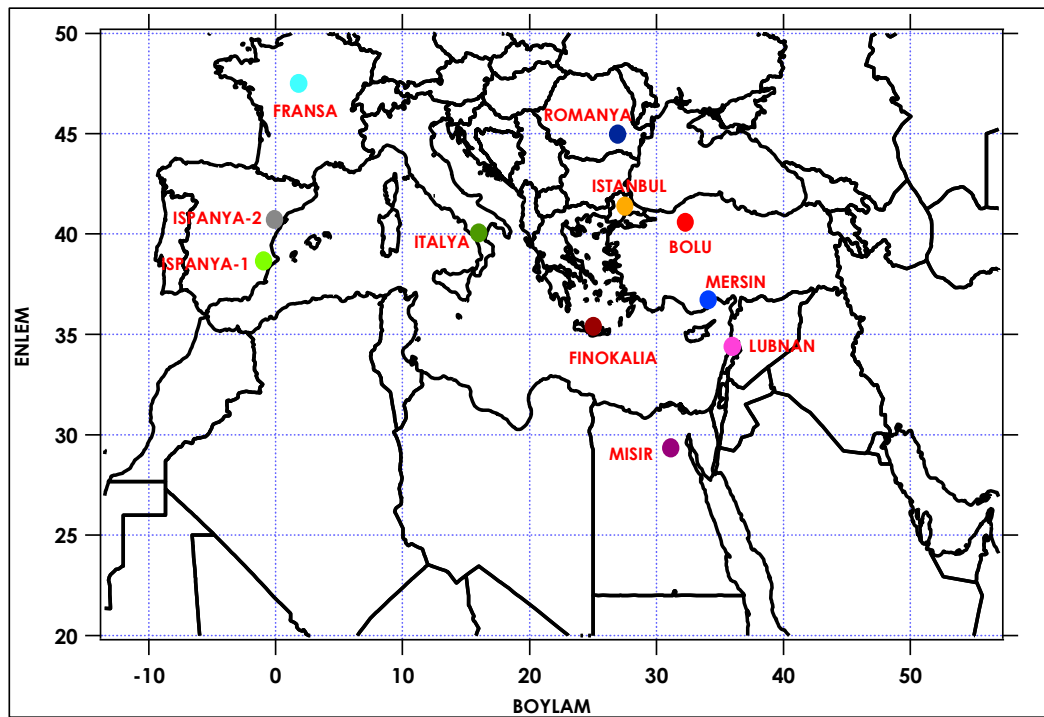


Şekil 4.11. Çalışmada belirlenen değerlerin tüm örnekleme dönemi boyunca PM_{10} kütlesine katkısı

OC %38 ile PM_{10} kütlesine en büyük katkısı olan parametre olarak belirlenmiştir. Bu parametreyi %17 katkı ile SO_4^{2-} takip etmektedir. Toprak kökenli bir iyon olan Ca^{2+} ’ın ise PM_{10} kütlesindeki payı %12 olarak bulunmuştur. Diğer parametreler için ise şöyle bir sıralama yapmak mümkündür: NO_3^- , $\text{EC} > \text{Na}^+$, $\text{CC} > \text{NH}_4^+$. İnorganik iyonlardan Cl^- , Li^+ , F^- , NO_2^- ve Br^- ise PM_{10} kütlesine katkısı toplam olarak %3 civarında bulunmuştur.

4.4.2 Kirlenici konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması

Bu çalışma kapsamında Bolu’da belirlenen değerler açısından ilin hava kalitesinin durumunu ortaya koymak açısından çalışmada belirlenen değerler literatürde yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada Akdeniz bölgesinde daha önce yapılan çalışmalar seçilmiştir. Karşılaştırmada kullanılan istasyonların lokasyonları Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Karşılaştırmada kullanılan istasyonların konumları

Karşılaştırmada kullanılan istasyonlar hakkında kısaca bilgi vermek gerekirse:

Bolu (Bu Çalışma):

SFU örnekleyici kullanarak iki farklı istasyonda (AİBÜ kampüs ve Bolu il merkezi) ve farklı zamanlarda (Nisan-Haziran 2013 ve Eylül-Ekim 2013) PM₁₀

örnekleri toplanmıştır. 8 Nisan-5 Mayıs aralığında günlük, diğer zamanlarda ise gündüz (07:00-19:00) ve gece (19:00-07:00) örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler EC/OC ve ana iyonlar açısından analiz edilmiştir.

İstanbul (Theodosi vd., 2010):

Kasım 2007-Haziran 2009 tarihleri arasında İstanbul'da günlük PM_{10} örnekleri toplanmıştır. Örnekleme noktası olarak Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü'nün çatısı seçilmiştir. Toplanan örnekler iyonlar, OC/EC ve suda çözünmüş organik karbon açısından analiz edilmiştir. Örnekleme dönemi boyunca 325 örnek toplanmıştır.

Mersin (Koçak vd., 2004):

Erdemli (Mersin)'de 1996-1999 yılları arasında günlük yüksek hacimli örnekleme noktası olarak PM_{10} örnekleri toplanmıştır. Örnekleme noktası Akdeniz sahil şeridinde çok yakın bir nokta olarak seçilmiştir. Toplanan örnekler ana iyonlar açısından analiz edilmiştir. Örnekleme dönemi boyunca toplamda 610 filtre örneği toplanmıştır.

Lübnan (Kouyoumdjian ve Saliba, 2005):

Beyrut (Lübnan)'da Şubat 2004-Ocak 2005 ayları arasında PM_{10} örneklerine ek olarak $PM_{10-2.5}$ ve $PM_{2.5}$ örnekleri teflon filtreler üzerinde toplanmıştır. Toplanan örnekler iyonlar açısından analiz edilmiştir. Örnekleme noktası Akdeniz'den yaklaşık olarak bir kilometre uzağa konuşlandırılmıştır.

Mısır (Favez vd, 2008):

Ocak 2003-Mayıs 2006 tarihleri arasında Kahire’de iki farklı kentsel istasyonda TSP örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler ana iyonlar, EC/OC ve suda çözünmüş OC açısından analiz edilmiştir.

Finokalia (Koulouri vd., 2008):

Sahilde kirletici kaynaklarından uzak bir alanda kurulan istasyonda Temmuz 2004-Temmuz 2006 tarihleri arasında kaba ve ince daneli aerosol örnekleri virtual impaktör kullanılarak toplanmıştır. Toplanan örneklerden karbon analizleri için olanlar kuartz filtreler üzerinde, iyon analizleri için olanlar ise PTFE filtreler üzerinde toplanmıştır.

İspanya 1 (Nicolas vd., 2009):

Güneydoğu İspanya (Elche)’da Aralık 2004-Kasım 2005 tarihleri arasında PM_{2.5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler iyonlar açısından analiz edilmiştir.

İspanya 2 (Querol vd., 2001):

Haziran 2009-Haziran 2010 tarihleri arasında Barselona’da PM₁₀, PM_{2.5} ve PM₁ örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler metaller ve iyonlar açısından analiz edilmiştir.

İtalya (Perrone vd., 2011):

Merkez Akdeniz’de deniz kıyısında kullanılan bir istasyonda Mart-Aralık 2007 tarihleri arasında TSP örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler iyonlar ve EC/OC açısından analiz edilmiştir.

Fransa (Cachier vd., Yayınlanmamış Veri Seti):

2005 yılında Paris şehir merkezinde toplanan TSP örneklerinde iyon ve EC/OC analizleri yapılmış ancak sonuçlar herhangi bir yayında yayınlanmamıştır.

Romanya (Arsene vd., 2011):

Kuzeydoğu Romanya’da Ocak 2007-Mart 2008 tarihleri arasında SFU örnekleyci kullanarak polikarbonat filtreler üzerinde iki farklı fraksiyonda aerosol örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler organik ve inorganik iyonlar açısından analiz edilmiştir.

Ana özellikleri verilen bu istasyonlardan toplanan örneklerin analiz edilmesinden elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen değerler ile karşılaştırılmış ve sözkonusu bu karşılaştırma Şekil 4.14’de sunulmuştur.

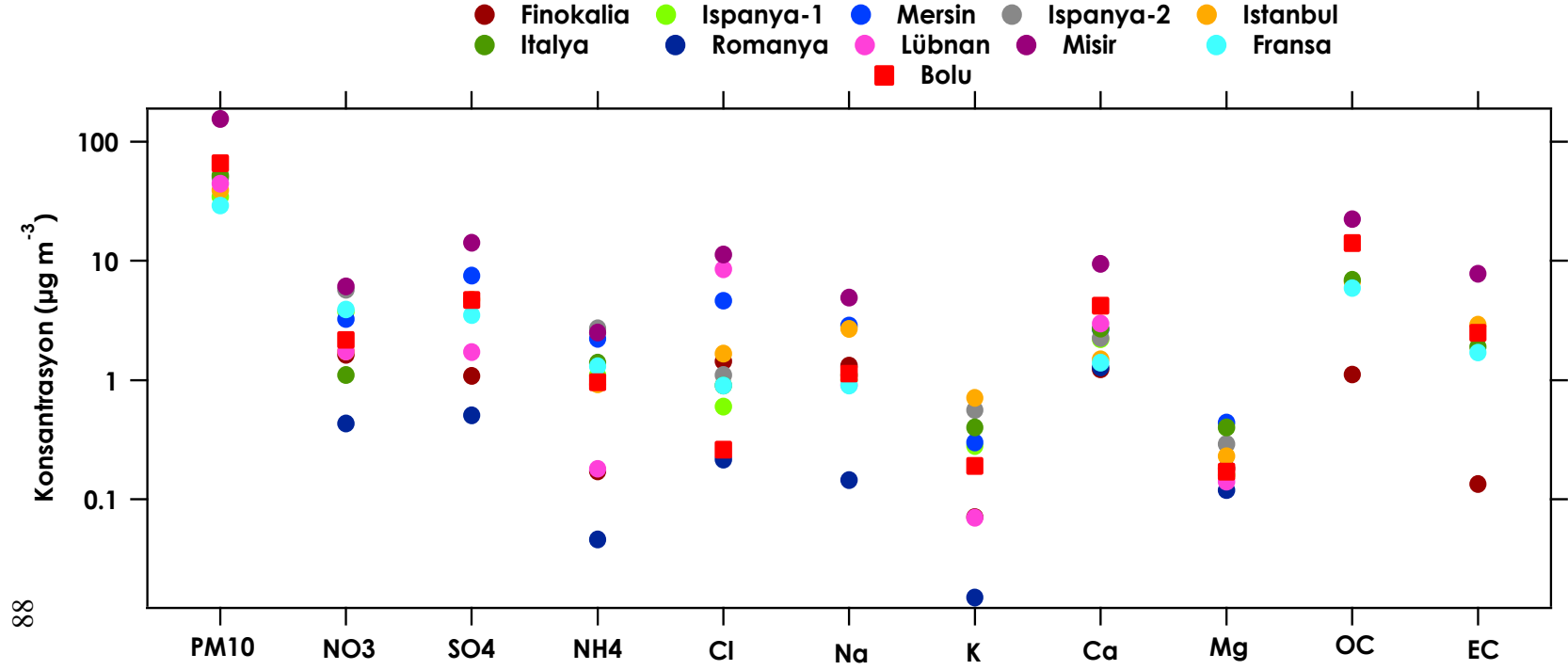
Karşılaştırma PM₁₀ konsantrasyonu açısından incelendiğinde, Favez vd. (2008) tarafından Kahire’de yapılan çalışmadan sonra en yüksek PM₁₀ konsantrasyonu Bolu’da yapılan bu çalışmada belirlenmiştir. İstanbul gibi büyük bir mega-şehirden daha yüksek PM₁₀ seviyesinin bu çalışmada belirlenmesi gerçekten çok ilginç bir bulgudur. Bununla birlikte PM’nin asitlik özelliğini belirleyen ve genelde yanma sonucu atmosfere salınan kirleticilerden olan SO₄²⁻’da Bolu’da (4.71 µg m⁻³) İstanbul için bulunan değere (4.73 µg m⁻³) çok yakın bulunmuştur. Diğer taraftan bu çalışmada belirlenen OC değeri (14.12 µg m⁻³) İstanbul için belirlenen değerin (6.65 µg m⁻³) yaklaşık olarak iki katıdır. Bolu’da PM₁₀ kompozisyonunda belirlenen NO₃⁻ konsantrasyonu (2.17 µg m⁻³) İstanbul’da ölçülen NO₃⁻ seviyesinden (1.74 µg m⁻³) yaklaşık olarak 1.25 katı daha fazladır.

Bolu’da belirlenen Cl⁻ iyonu konsantrasyonu Romanya’da bulunan değerden sonra karşılaştırmada kullanılan diğer istasyonlardan daha küçük değere sahiptir. Bu

beklenen bir sonuçtur. Klor iyonu deniz tuzu kaynaklı olarak atmosfere taşınan bir iyon olup genelde büyük daneli PM üzerinde atmosfere ulaşır. PM çapı büyük olduğundan bu partiküller atmosferde uzun süre taşınmaz ve hemen yeryüzüne geri dönerler. Bu nedenle deniz kıyısından uzaklaştıkça deniz tuzu ile ilgili olan bu iyonun konsantrasyonunda azalmaktadır. Diğer bir deniz tuzu iz iyonu olan Na^+ ise bu çalışmada deniz kenarında bulunan bazı istasyonlardan daha düşük (İstanbul, Erdemli, Finokalia) bazılarında da (İspanya 2 ve İtalya) daha büyük seviyelerde bulunmuştur.

Bu çalışmada belirlenen EC değeri Kahire ve İstanbul'da belirlenen değerlerin altında fakat karşılaştırmada kullanılan diğer istasyonlarda belirlenen EC konsantrasyonunun da üstünde bulunmaktadır. Özellikle yanma sonucu atmosfere salınan bu parametrenin İstanbul'da ölçülen değere yakın olması yine şehrin hava kalitesi açısından önemli bir bulgudur.

Toprağın en önemli bileşenlerinden birisi olan Ca^{2+} 'da bu çalışmada Mısır'da bulunan değerden sonra en yüksek değere sahiptir. Diğer yandan hem toprağın yapısında hem de deniz tuzunun yapısında bulunan Mg^{2+} ise diğer istasyonlarda bulunan değerlerle karşılaştırılabilir düzeydedir.



Şekil 4.13. Bu çalışmada elde edilen değerlerin literatürde sunulan değerler ile karşılaştırılması

4.5 Kirletici Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimi

Bu çalışmanın daha önceki bölümlerinde de bahsedildiği gibi çalışma kapsamında örnekler 08 Nisan-05 Mayıs 2013 tarihleri arasında AİBÜ kampüsünde günlük olarak, 06 Mayıs-06 Haziran 2013 ve 23 Eylül-21 Ekim 2013 tarihleri arasında Bolu il merkezinde konuşlandırılan istasyonda ise gündüz (07:00-19:00) ve gece (19:00-07:00) olmak üzere farklı zamanlarda toplanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada, çalışma kapsamında belirlenen değerler aylık, mevsimlik ve gece-gündüz zaman dilimlerinde ayrı ay incelenmiştir.

4.5.1 Kirletici konsantrasyonlarının aylık değişimi

Her ayda toplanan örneklerde belirlenen parametrelerin konsantrasyonlarına ait istatistiksel özet yapılmış ve elde edilen bulgular Tablo 4.3-4.7’de sunulmuştur.

Örnekleme süresi boyunca Li^+ sadece Nisan ayında iki örnekde belirlenmiş olup, Br^- Eylül ayında sadece bir örnekde ve Ekim ayında hiçbir örnekde belirlenmemiştir. NO_2^- ise Haziran ayında sadece bir örnekde belirlenmiştir. Bu değerler istatistiksel özet tablolarından çıkartılmıştır.

Nisan ayında yapılan örnekleme çalışması AİBÜ kampüsünde konuşlandırılan istasyonda gerçekleştirilmiş olup, bu lokasyon Bolu il merkezine göre atmosferik dispersiyonun daha fazla olduğu bir konumdadır. Bu nedenle kirletici konsantrasyonları atmosferik ventilasyonun da etkisiyle düşmektedir. Bu sonuç örneklerde toplanan ortalama PM_{10} konsantrasyonlarından da açıkça görülebilir. Nisan ayında kampüste toplanan örneklerde ortalama PM_{10} konsantrasyonu $29 \pm 14 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenirken, Bolu İl merkezinde Mayıs ayında belirlenen ortalama PM_{10} konsantrasyon değeri $87 \pm 40 \mu\text{g m}^{-3}$ seviyesine kadar çıkmıştır.

Tablo 4.3. Nisan ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti

	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM ₁₀	23	29	14	29	25	67	7
Li ⁺	2	0.000152	2.61E-05	0.000152	0.000151	0.00017	0.000133
Na ⁺	22	2.10	0.58	2.22	1.90	2.76	0.14
NH ₄ ⁺	14	0.35	0.29	0.40	0.19	0.85	0.02
K ⁺	22	0.17	0.08	0.19	0.14	0.29	0.01
Mg ⁺²	22	0.24	0.07	0.25	0.22	0.35	0.05
Ca ⁺²	22	1.45	0.96	1.55	1.13	3.67	0.26
F ⁻	20	0.039	0.013	0.039	0.035	0.062	0.002
SO ₄ ⁻²	23	4.68	3.31	5.03	2.72	11.18	0.03
PO ₄ ⁻³	16	0.043	0.032	0.039	0.025	0.094	0.002
NO ₃ ⁻	23	2.04	1.31	2.19	1.30	4.82	0.03
Br ⁻	2	0.004	0.002	0.004	0.004	0.005	0.003
NO ₂ ⁻	5	0.0016	0.0026	0.0005	0.0008	0.0062	0.0003
Cl ⁻	21	0.14	0.10	0.10	0.10	0.36	0.02
OC	22	4.27	2.47	3.72	3.48	9.56	0.43
EC	23	0.98	0.60	0.90	0.77	2.09	0.12
CC	5	2.09	0.51	2.03	2.05	2.85	1.49
TC	23	7.51	3.28	7.88	6.75	13.77	2.68

Tablo 4.3'den de görülebileceği gibi Nisan ayı boyunca en düşük ortalama konsantrasyon 0.152 ng m^{-3} ile Li⁺ iyonu için, en yüksek ortalama konsantrasyon ise $7.51 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ ile TC için belirlenmiştir. Nisan ayında belirlenen diğer parametreler ortalama konsantrasyon değerleri açısından sıralandığında $\text{SO}_4^{2-} > \text{OC} > \text{Na}^+ > \text{CC} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{+2} > \text{EC} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{-3} > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^-$ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir. Tüm örnekleme dönemi boyunca en küçük TC değeri $7.51 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ olarak Nisan ayında ölçülmüştür.

Tablo 4.4. Mayıs ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti

	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM ₁₀	55	87	40	79	78	190	22
Na ⁺	47	0.58	0.84	0.26	0.30	3.55	0.02
NH ₄ ⁺	56	0.41	0.51	0.21	0.25	2.92	0.04
K ⁺	56	0.14	0.09	0.10	0.11	0.37	0.03
Mg ⁺²	54	0.14	0.11	0.10	0.10	0.51	0.00
Ca ⁺²	56	6.94	2.98	7.50	5.97	11.82	0.69
F ⁻	56	0.056	0.036	0.052	0.040	0.174	0.001
SO ₄ ⁻²	56	4.84	2.30	4.67	4.37	12.26	1.62
PO ₄ ⁻³	18	0.046	0.033	0.034	0.035	0.130	0.004
NO ₃ ⁻	56	2.60	1.39	2.24	2.29	8.39	0.53
Br ⁻	2	0.022	0.029	0.022	0.006	0.042	0.001
NO ₂ ⁻	7	0.007	0.013	0.002	0.002	0.036	0.000
Cl ⁻	52	0.21	0.22	0.16	0.13	1.27	0.01
OC	56	12.85	5.04	12.82	11.83	30.74	3.77
EC	56	2.86	1.56	2.46	2.52	7.70	1.03
CC	38	3.65	1.69	3.34	3.35	9.58	1.55
TC	56	23.11	8.04	22.73	21.71	49.91	8.32

Mayıs ayında ortalama PM₁₀ değeri $87 \pm 40 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Tablo 4.4'ten de görülebileceği gibi Mayıs ayı boyunca en düşük ortalama konsantrasyon $0.007 \mu\text{g m}^{-3}$ ile NO₂⁻ iyonu için, en yüksek ortalama konsantrasyon ise $23.11 \mu\text{g m}^{-3}$ ile TC için belirlenmiştir. Mayıs ayında belirlenen diğer parametreler ortalama konsantrasyon değerleri açısından sıralandığında OC>Ca⁺²>SO₄⁻²>CC>EC>NO₃⁻>Na⁺>NH₄⁺>Cl⁻>K⁺>Mg⁺²>F⁻>PO₄⁻³>Br⁻ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5. Haziran ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti

	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM ₁₀	12	47	19	52	42	77	10
Na ⁺	11	3.72	1.78	4.70	2.79	5.16	0.29
NH ₄ ⁺	4	0.23	0.05	0.24	0.23	0.29	0.17
K ⁺	11	0.25	0.11	0.31	0.21	0.35	0.04
Mg ⁺²	11	0.50	0.22	0.63	0.43	0.70	0.09
Ca ⁺²	11	4.27	1.10	4.43	4.13	6.21	2.45
F ⁻	5	0.047	0.027	0.057	0.021	0.068	0.000
SO ₄ ⁻²	11	4.58	1.24	4.38	4.42	6.50	3.11
PO ₄ ⁻³	10	0.145	0.082	0.152	0.101	0.255	0.010
NO ₃ ⁻	11	2.68	0.99	2.65	2.51	4.19	1.42
Br ⁻	7	0.006	0.004	0.009	0.004	0.011	0.001
Cl ⁻	11	0.25	0.17	0.15	0.21	0.68	0.13
OC	12	7.15	2.33	7.58	6.75	10.46	3.59
EC	12	1.73	0.68	1.60	1.61	3.23	0.78
CC	8	2.75	0.97	2.77	2.57	4.32	1.04
TC	12	15.85	3.41	16.57	15.48	21.00	9.71

Haziran ayında ortalama PM_{10} değeri $47 \pm 19 \mu g m^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Tablo 4.5’den de görülebileceği gibi Haziran ayı boyunca en düşük ortalama konsantrasyon $0.006 \mu g m^{-3}$ ile Br^- iyonu için, en yüksek ortalama konsantrasyon ise $15.85 \mu g m^{-3}$ ile TC için belirlenmiştir. Haziran ayında belirlenen diğer parametreler ortalama konsantrasyon değerleri açısından sıralandığında $OC > SO_4^{2-} > Ca^{+2} > Na^{+} > CCNO_3^- > EC > Mg^{+2} > K^{+} > Cl^- > NH_4^{+} > PO_4^{-3} > F^-$ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. Eylül ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu g m^{-3}$) istatistiksel özeti

	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM_{10}	15	47	23	41	42	102	14
Na^{+}	15	0.14	0.10	0.11	0.11	0.46	0.01
NH_4^{+}	15	1.97	0.56	2.09	1.89	3.27	0.85
K^{+}	15	0.18	0.09	0.15	0.15	0.38	0.06
Mg^{+2}	15	0.06	0.02	0.06	0.06	0.11	0.04
Ca^{+2}	15	5.10	1.79	5.67	4.80	8.19	3.07
F^-	15	0.060	0.070	0.043	0.045	0.306	0.021
SO_4^{-2}	14	4.59	2.13	4.36	4.19	10.57	1.57
PO_4^{-3}	2	3.884	5.486	3.884	0.189	7.763	0.005
NO_3^-	14	1.73	0.98	1.56	1.56	4.84	0.88
NO_2^-	5	0.0566	0.0632	0.0173	0.0217	0.1365	0.0012
Cl^-	13	0.19	0.16	0.15	0.11	0.42	0.01
OC	15	18.21	10.29	15.63	15.68	38.34	4.82
EC	15	1.72	0.96	1.59	1.50	3.72	0.64
CC	15	4.73	2.30	4.13	4.25	8.92	2.04
TC	15	28.95	13.12	23.99	26.49	54.47	13.79

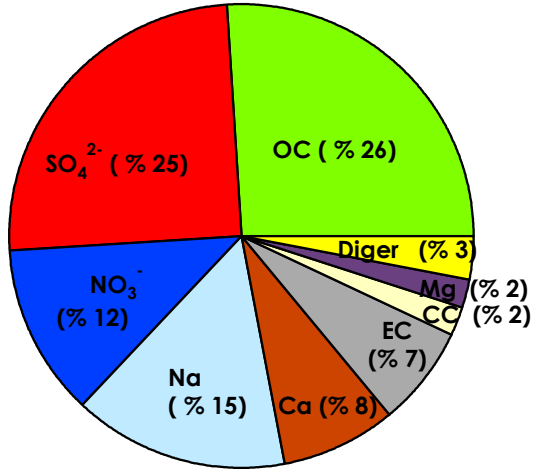
Eylül ayında ortalama PM_{10} değeri $47 \pm 23 \mu g m^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Tablo 4.6’den de görülebileceği gibi Eylül ayı boyunca en düşük ortalama konsantrasyon $0.0566 \mu g m^{-3}$ ile NO_2^- iyonu için, en yüksek ortalama konsantrasyon ise $28.95 \mu g m^{-3}$ ile TC için belirlenmiştir. Eylül ayında belirlenen diğer parametreler ortalama konsantrasyon değerleri açısından sıralandığında $OC > Ca^{+2} > CC > SO_4^{2-} > PO_4^{-3} > NH_4^{+} > NO_3^- > EC > Cl^- > K^{+} > Na^{+} > Mg^{+2} > F^-$ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7. Ekim ayında toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti

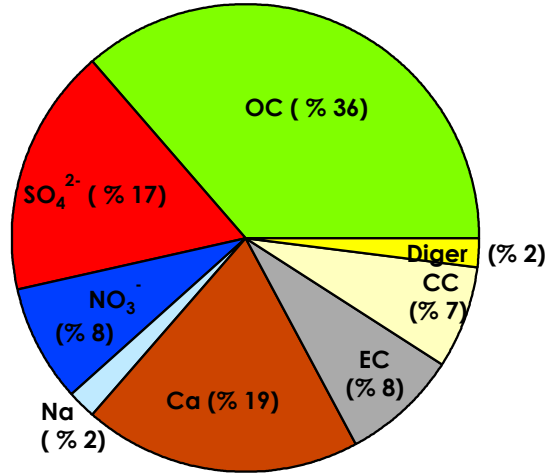
	N	Ort	s	Ortanca	Geo. Ort.	Mak	Min
PM ₁₀	40	72	62	56	48	225	9
Na ⁺	36	0.16	0.13	0.13	0.12	0.52	0.02
NH ₄ ⁺	41	1.95	1.16	1.79	1.59	5.00	0.42
K ⁺	41	0.24	0.22	0.17	0.14	0.83	0.01
Mg ⁺²	37	0.04	0.03	0.04	0.03	0.09	0.00
Ca ⁺²	41	3.16	2.51	2.61	1.77	8.89	0.04
F ⁻	41	0.063	0.041	0.049	0.054	0.222	0.018
SO ₄ ⁻²	41	4.13	3.28	3.27	2.62	12.59	0.12
PO ₄ ⁻³	9	0.039	0.026	0.038	0.028	0.076	0.003
NO ₃ ⁻	41	1.65	1.37	1.42	1.02	5.61	0.05
NO ₂ ⁻	5	0.0025	0.0041	0.0010	0.0010	0.0099	0.0003
Cl ⁻	39	0.49	0.61	0.22	0.21	2.02	0.00
OC	36	27.49	26.68	19.70	17.41	101.79	4.26
EC	41	4.27	3.90	2.76	3.06	16.50	0.32
CC	10	6.78	3.10	7.68	5.90	10.45	1.70
TC	41	36.06	31.47	23.86	24.88	122.73	4.94

Ekim ayında ortalama PM₁₀ değeri $72 \pm 62 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Tablo 4.7'den de görülebileceği gibi Ekim ayı boyunca en düşük ortalama konsantrasyon 2.5 ng m^{-3} ile NO₂⁻ iyonu için, en yüksek ortalama konsantrasyon ise $36.06 \mu\text{g m}^{-3}$ ile TC için belirlenmiştir. Ekim ayında belirlenen diğer parametreler ortalama konsantrasyon değerleri açısından sıralandığında OC>CC>EC>SO₄²⁻>Ca⁺²>NH₄⁺>NO₃⁻>Cl⁻>K⁺>Na⁺>F⁻Mg⁺²>PO₄⁻³ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir.

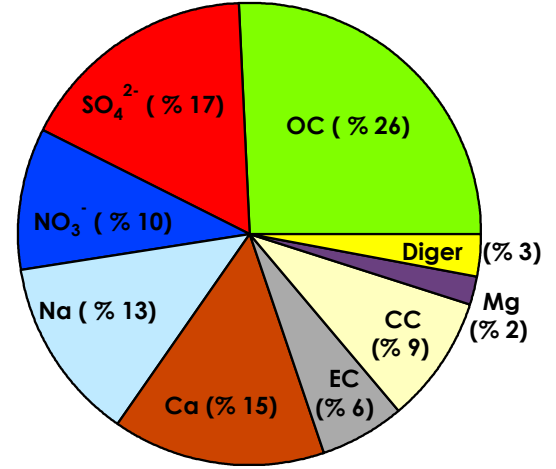
Örnekleme döneminde ölçülen parametrelerin PM₁₀ kütlesine katkısında incelenmiş ve elde edilen bulgular aylık bazda Şekil 4.15'de sunulmuştur.



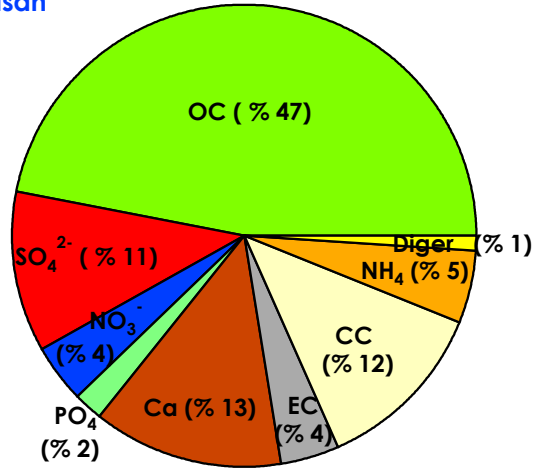
Nisan



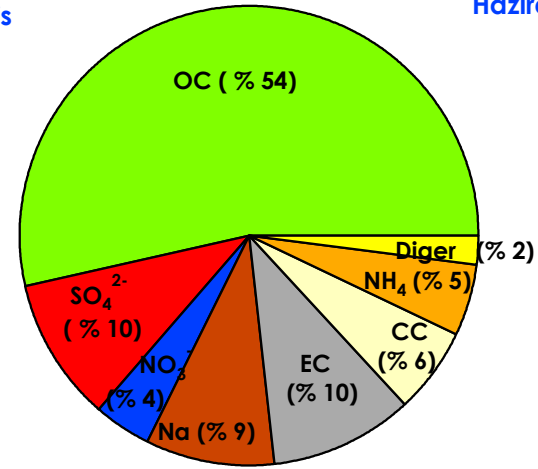
Mayıs



Haziran



Eylül



Ekim

Şekil 4.15. Çalışmada belirlenen değerlerin aylık bazda PM₁₀ kütlesine katkısı

Şekil 4.15 incelendiğinde OC'nun PM₁₀ kütlesine katkısının Eylül ve Ekim aylarında arttığı, buna karşın ikincil kirletici olan SO₄²⁻ ve NO₃⁻'in ise PM₁₀'a katkısının kış aylarında azaldığı görülmektedir. Sülfat ve NH₃⁻ atmosferde SO₂ ve NO_x emisyonlarının PM üzerinde oksidasyonu sonucu oluşan ikincil kirleticiler olup, bu iki kirleticinin oluşumu atmosferde fotokimyasal tempkimler ile gerçekleşmektedir. Sonbaharda sıcaklığın düşmesi ile bu iki parametrenin oluşum hızı da düşmektedir. PM₁₀ kütlesine bu iki parametrenin sonbaharda katkısının azalması bu gerçekte açıklanabilir. Diğer yandan, OC atmosfere hem biyojenik (*Lindfors vd., 2000*) hemde antropojenik (özellikle yanma) (*Saarikoski vd., 2008*) amaçlı salınmaktadır. Sonbahar döneminde bu kirleticinin PM₁₀'a katkısının artmasına bu sezonda sıcaklığın düşmesine bağlı olarak evsel ısınma kaynaklı emisyonların artması neden olmaktadır. Şekil 4.15 incelendiğinde dikkat çeken bir diğer unsur ise sonbahar aylarında NH₄⁺'un PM₁₀ kütlesine katkısının artmasıdır. Amonyum iyonu NH₃ atmosferde dönüşümü sonucu oluşmakta ve NH₃⁻'ü atmosfere salan en önemli kaynak olarak da tarımsal faaliyetler bilinmektedir (*Battye vd., 1994; Sutton vd., 1995; Kirchmann vd., 1998*). Sonbahar aylarında NH₄⁺ konsantrasyonunun ilkbahar aylarına göre artmasının ana sebebi şehir merkezinde doğal gaza bağlı olmayan yerleşim alanlarında hala hayvansal gübrenin yanma amaçlı olarak kullanılmasıdır.

Bu çalışma da ayrıca çalışma kapsamında değerlendirilen parametreler arasındaki korelasyonlar da ay bazında incelenmiş ve sonuçlar EK-I'de Tablo 1-4'de sunulmuştur. Haziran ayında sadece altı gün örnek toplandığından, bu ayda toplanan örnekler Mayıs ayında toplanan örnekler ile beraber değerlendirilmiştir. Atmosferde belirlenen parametreler arasındaki güçlü korelasyonlar ya bu parametrelerin benzer

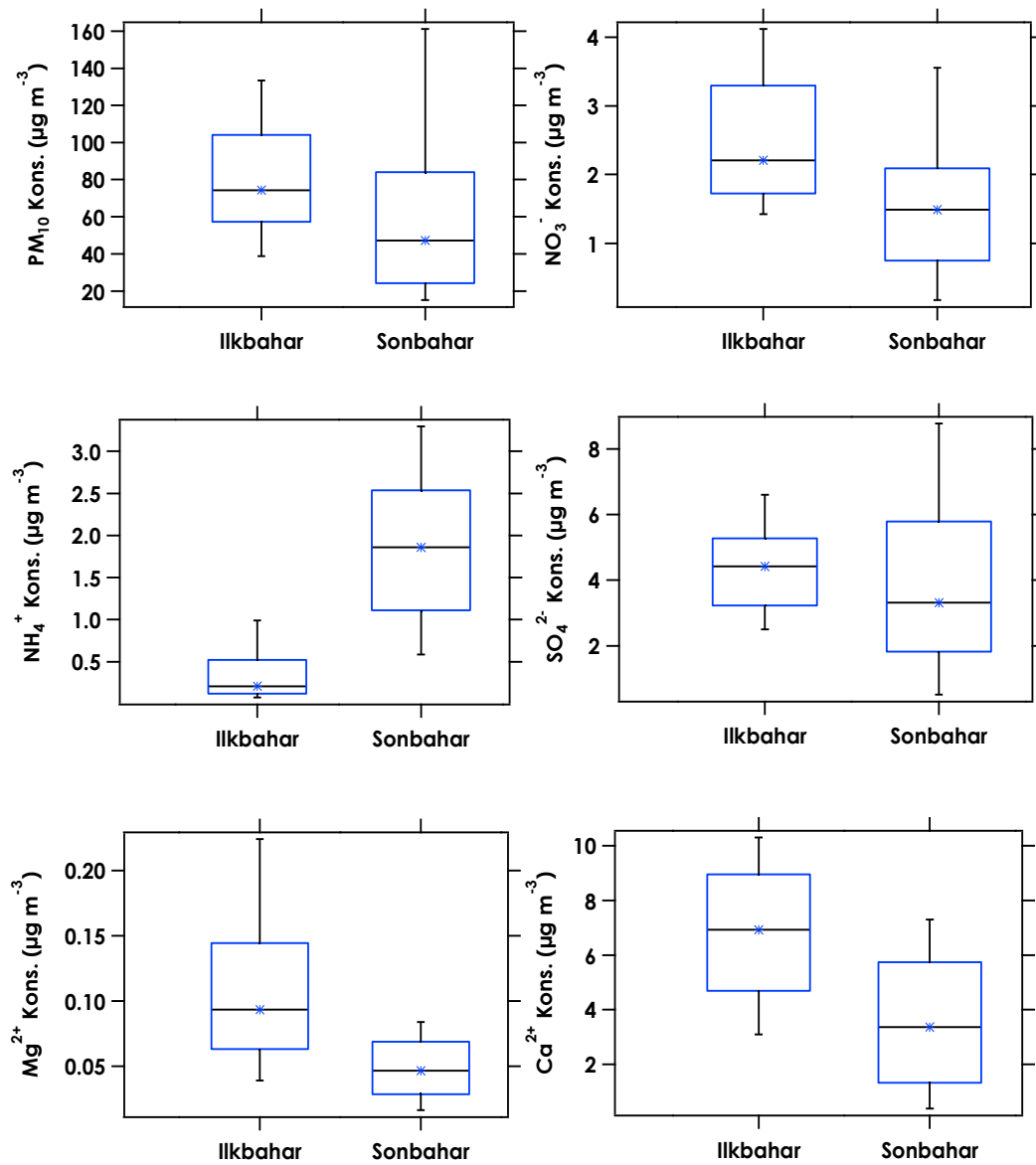
kaynaklar tarafından atmosfere salındığını ya da atmosferde benzer dönüşüm yada taşınım mekanizmalarına maruz kaldıklarının bir göstergesi olarak bilinmektedir. Bu nedenle kirleticiler arasındaki korelasyonların incelenmesi kirletici kaynakları hakkında ön bilgi sağlamaktadır.

Nisan ayı için korelasyon matrisi incelendiğinde (EK-I, Tablo 1) göze çarpan en önemli unsur K^+ iyonunun hem toprak kökenli parametreler olan Mg^{2+} ve Ca^{2+} ile hem de ikincil kirleticiler olan SO_4^{2-} ve NO_3^- ile kuvvetli korelasyon göstermesidir. Bu durum K^+ 'un Mg^{2+} ve Ca^{2+} ile beraber yeryüzünden atmosfere taşınması ve daha sonra bu iki anyonla nötralizasyon tepkimelerine girmesi ile açıklanabilir. Bunun yanında biyokütle yanması sonucu atmosfere salınan K^+ (Zhang vd., 2010), TC ile çok güçlü bir korelasyon göstermiştir ($R^2=0.836$). Bu durum şehir atmosferine yanma sonucu salınan kirleticiler arasında K^+ 'unda olduğunu göstermektedir.

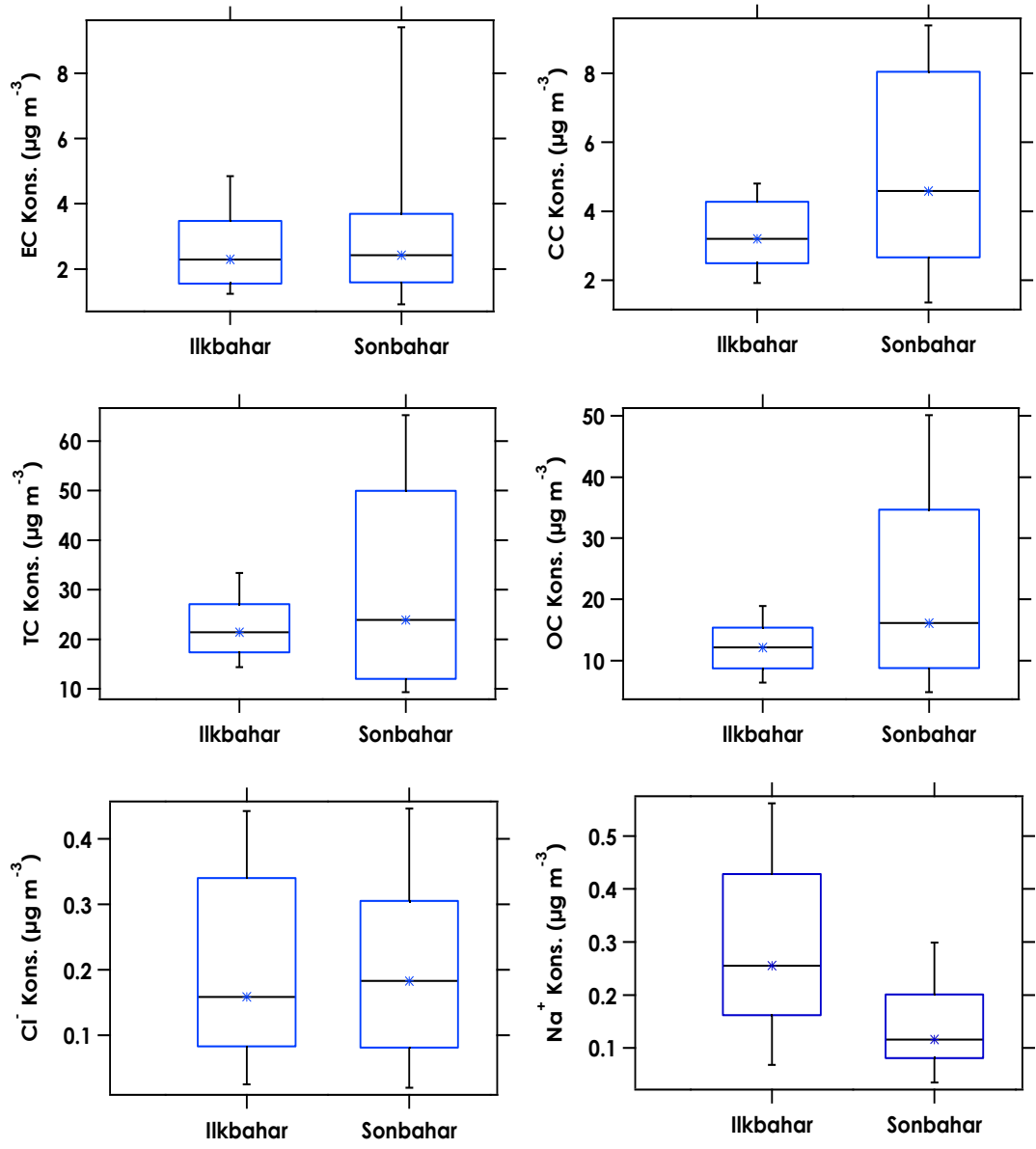
Eylül ayına ait korelasyon matrisi incelendiğinde (EK-I, Tablo 3) Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarında NO_3^- ve SO_4^{2-} ile güçlü bir korelasyon gösterdiği görülebilir. Atmosferde bulunan HNO_3 partikül maddenin üzerinde bulunan NH_4^+ ile tepkimeye girerek NH_4NO_3 olarak nötralize olmaktadır. Yine NO_3^- ve SO_4^{2-} mineral ve deniz tuzu iyonlarına bağlanarak $Ca(NO_3)_2$ ve $NaNO_3$ gibi bileşikler meydana getirmektedir. NH_4^+ SO_4^{2-} ile birleşerek $(NH_4)_2SO_4$ 'ı oluşturmaktadır (Rodriguez vd., 2002). Bu nedenle bu parametrelerin partikül fazında toplanan örneklerde beraber bulunması ve bu nedenle aralarında kuvvetli korelasyon bulunması hiç de şaşırtıcı değildir.

4.5.2 Kirlenici konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

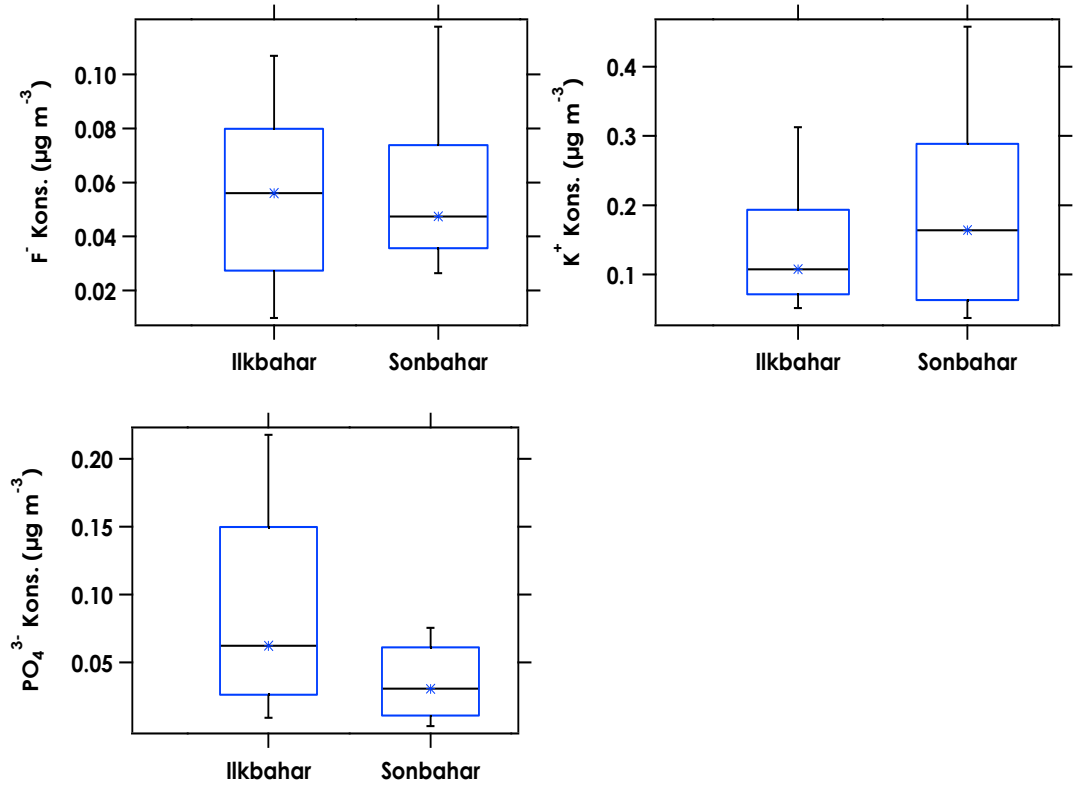
Atmosfere kirlenici salınımı yapan insan kaynaklı faaliyetler ve doğal sũreçler mevsimsellik gũsterdięinden, atmosferde bulunan kirleniciler de bu faaliyetlere bağlı olarak mevsimsellik gũstermektedir. Kirlenicilerin mevsimselliğinin incelenmesi, çevrede baskın olarak bulunan kaynaklar hakkında bilgi sağlamaktadır. olup olmadığı da araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.16-4.18’de sunulmuştur.



şekil 4.14. Merkez istasyonunda ilkbahar (n= 53) ve sonbaharda (n= 56) ۆlçũlen değerlere ait Box-Whisker grafikleri



Şekil 4.16. Merkez istasyonunda ilkbahar (n= 53) ve sonbaharda (n= 56) ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (**Devam**)



Şekil 4.16. Merkez istasyonunda ilkbahar (n= 53) ve sonbaharda (n= 56) ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (**Devam**)

Mevsimler arasında ölçülen parametreler açısından istatistiksel açıdan anlamlı fark olup olmadığı Student-t testi yapılarak incelenmiş ve elde edilen değerler Tablo 4.8’de özetlenmiştir. %95 güven aralığında yapılan bu teste göre, her iki mevsimde ölçülen parametrelerden sadece Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- ve karbon bileşikleri açısından istatistiksel açıdan anlamlı farklılık olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında belirlenen diğer parametrelerin mevsimler arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark göstermediği sonucuna varmak yanlış olmayacaktır.

Tablo 4.8. İlkbahar ve sonbaharda ölçülen değişkenler için yapılan Student-t testi sonuçları

	İLKBAHAR/SONBAHAR	
	<i>t</i>	<i>P</i>
PM ₁₀	-0.450	0.653
Na ⁺	7.850	0.001
NH ₄ ⁺	-8.650	0.001
K ⁺	-1.540	0.131
Mg ²⁺	8.060	0.001
Ca ²⁺	1.310	0.193
SO ₄ ²⁻	1.370	0.177
PO ₄ ³⁻	-0.970	0.364
NO ₃ ⁻	3.040	0.004
F ⁻	-1.810	0.078
Cl ⁻	-2.990	0.005
OC	-4.390	0.001
EC	-3.020	0.005
TC	-4.000	0.001

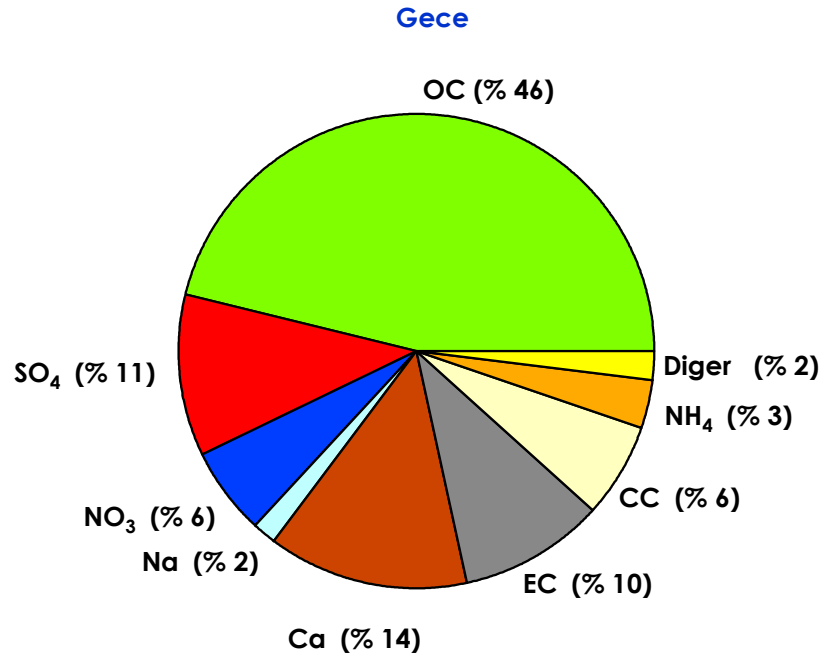
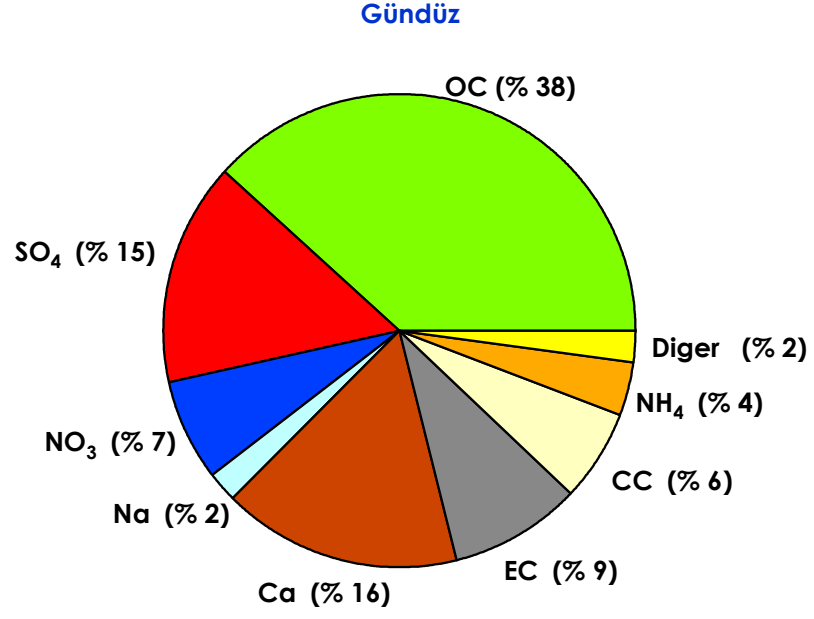
4.5.3 Kirlenici konsantrasyonlarının gece/gündüz değişimleri

Çalışma kapsamında gece ve gündüz döneminde toplanan örneklerde belirlenen parametrelere ait özet istatistikde yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.9 sunulmuştur. Bu hesaplamalar hem sonbahar hemde ilkbahar dönemi için ayrı ayrı yapılmıştır. İlkbahar döneminde gündüz ölçülen PM₁₀ konsantrasyonu 93±42 µg m⁻³ olarak belirlenirken, gece bu konsantrasyon 75±34 µg m⁻³ olarak saptanmıştır. İlkbahar da hem gündüz hem de gece örneklerinde en yüksek konsantrasyon değeri TC için sırasıyla 23.09±6.90 µg m⁻³ ve 22.42±8.09 µg m⁻³ olarak bulunmuş, NO₂⁻ hiçbir gündüz örneğinde belirlenmemiş, buna karşın gece örneklerinde 10.2±14.4 ng m⁻³ olarak saptanmıştır.

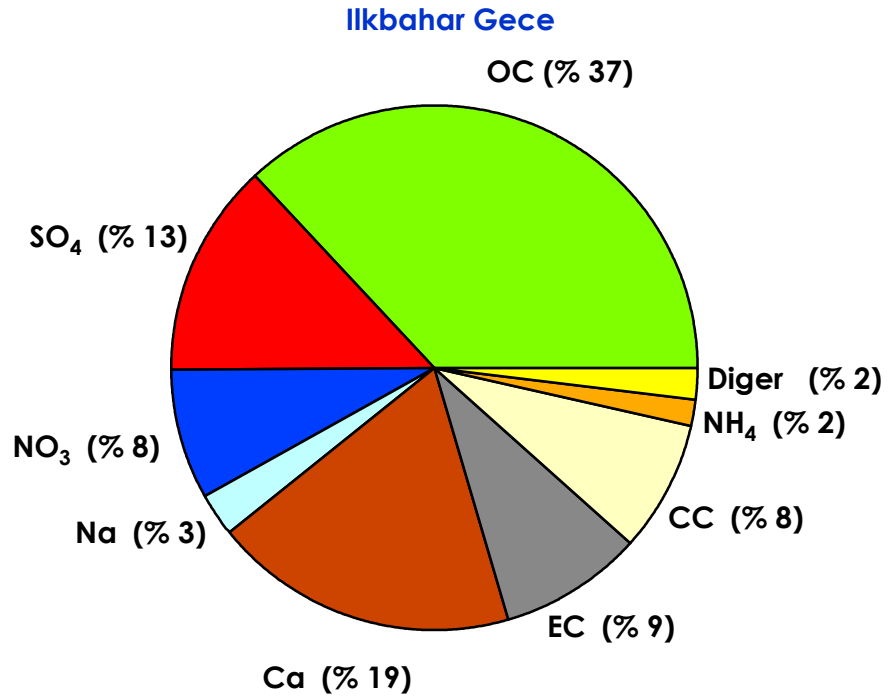
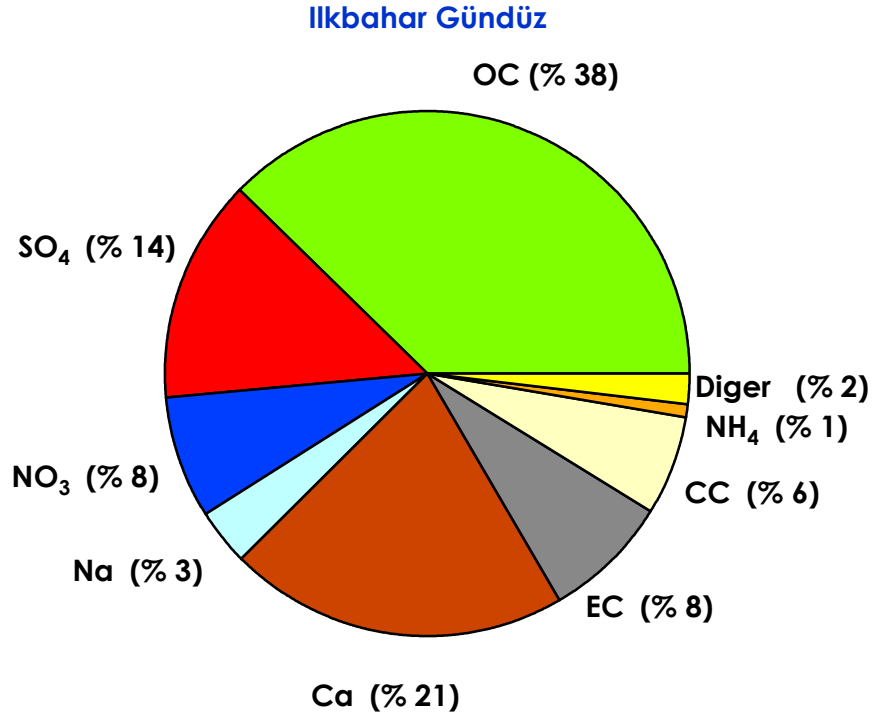
Tablo 4.9. İlkbahar (Mayıs-Haziran) ve sonbahar (Eylül-Ekim) döneminde gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin ($\mu\text{g m}^{-3}$) istatistiksel özeti

	İlkbahar				Sonbahar			
	Gündüz (n=31)		Gece (n=32)		Gündüz (n=28)		Gece (n=28)	
	Ort	s	Ort	s	Ort	S	Ort	s
PM ₁₀	93	42	75	34	56	47	75	61
Na ⁺	1.15	1.75	0.88	1.49	0.12	0.10	0.18	0.13
NH ₄ ⁺	0.30	0.29	0.50	0.64	2.03	1.14	1.88	0.91
K ⁺	0.14	0.09	0.15	0.10	0.15	0.11	0.29	0.23
Mg ⁺²	0.20	0.20	0.16	0.18	0.05	0.02	0.05	0.03
Ca ⁺²	7.09	2.58	6.54	3.04	3.59	2.37	3.77	2.61
F ⁻	0.061	0.038	0.051	0.035	0.069	0.046	0.056	0.054
SO ₄ ⁻²	4.48	1.51	4.31	1.59	4.78	3.01	3.69	2.98
PO ₄ ⁻³	0.08	0.06	0.09	0.09	0.04	0.03	1.96	3.87
NO ₃ ⁻	2.46	1.07	2.70	1.61	1.67	1.16	1.67	1.40
Br ⁻	0.005	0.004	0.012	0.015				
NO ₂ ⁻			0.0102	0.0144	0.0220	0.0451	0.0410	0.0640
Cl ⁻	0.19	0.17	0.26	0.25	0.65	0.71	0.20	0.14
OC	12.83	4.57	11.91	5.38	16.54	12.24	32.06	28.28
EC	2.72	1.73	2.69	1.36	2.36	1.26	4.82	4.58
CC	3.03	1.05	3.95	1.94	5.33	3.08	4.89	3.15
TC	23.09	6.90	22.42	8.09	25.52	18.12	42.79	33.08

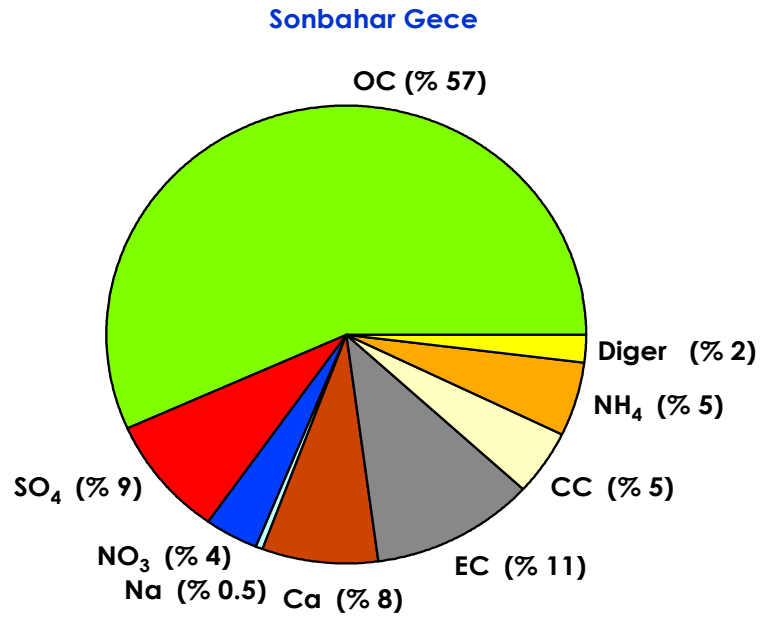
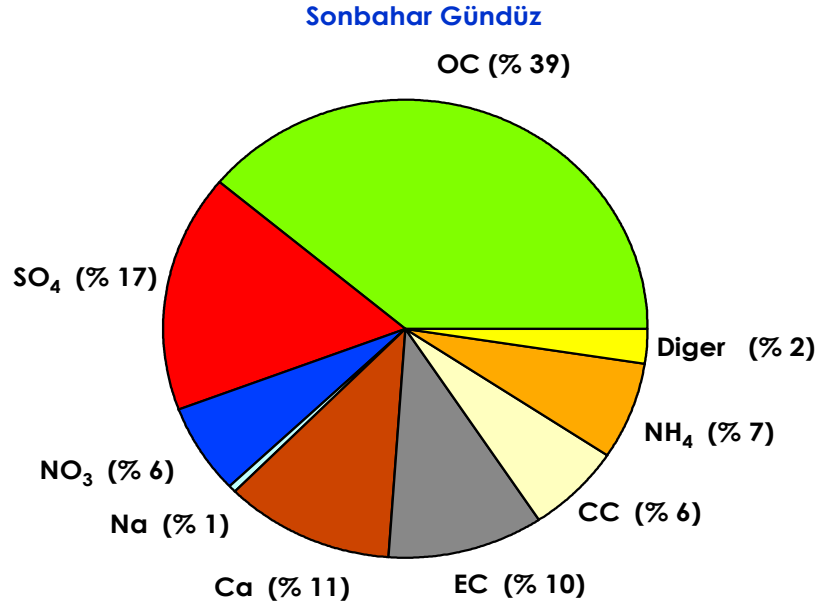
İlkbahar döneminde olduğu gibi sonbahar döneminde de hem gece hemde gündüz en yüksek konsantrasyon değeri TC için sırasıyla $25.52 \pm 18.12 \mu\text{g m}^{-3}$ ve $42.79 \pm 33.08 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bromür sonbaharda hiçbir örnekte belirlenmemiştir. En düşük konsantrasyon değeri sonbahar döneminde gündüz ve gece örneklerinde NO₂⁻ için sırasıyla $22 \pm 45.1 \text{ ng m}^{-3}$ ve $41 \pm 64 \text{ ng m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca tüm örnekleme dönemi boyunca hem gece ve gündüz örneklerinde belirlenen parametrelerin PM₁₀ kütlesine katkısı, hem de ilkbahar ve sonbaharda gece ve gündüz örneklerinde belirlenen parametrelerin PM₁₀ kütlesine katkısı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.19-4.21’de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Tüm örnekleme döneminde gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM₁₀ kütlesine katkısı



Şekil 4.18. İlkbaharda gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM₁₀ kütlesine katkısı



Şekil 4.19. Sonbaharda gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen değerlerin PM₁₀ kütlelerine katkısı

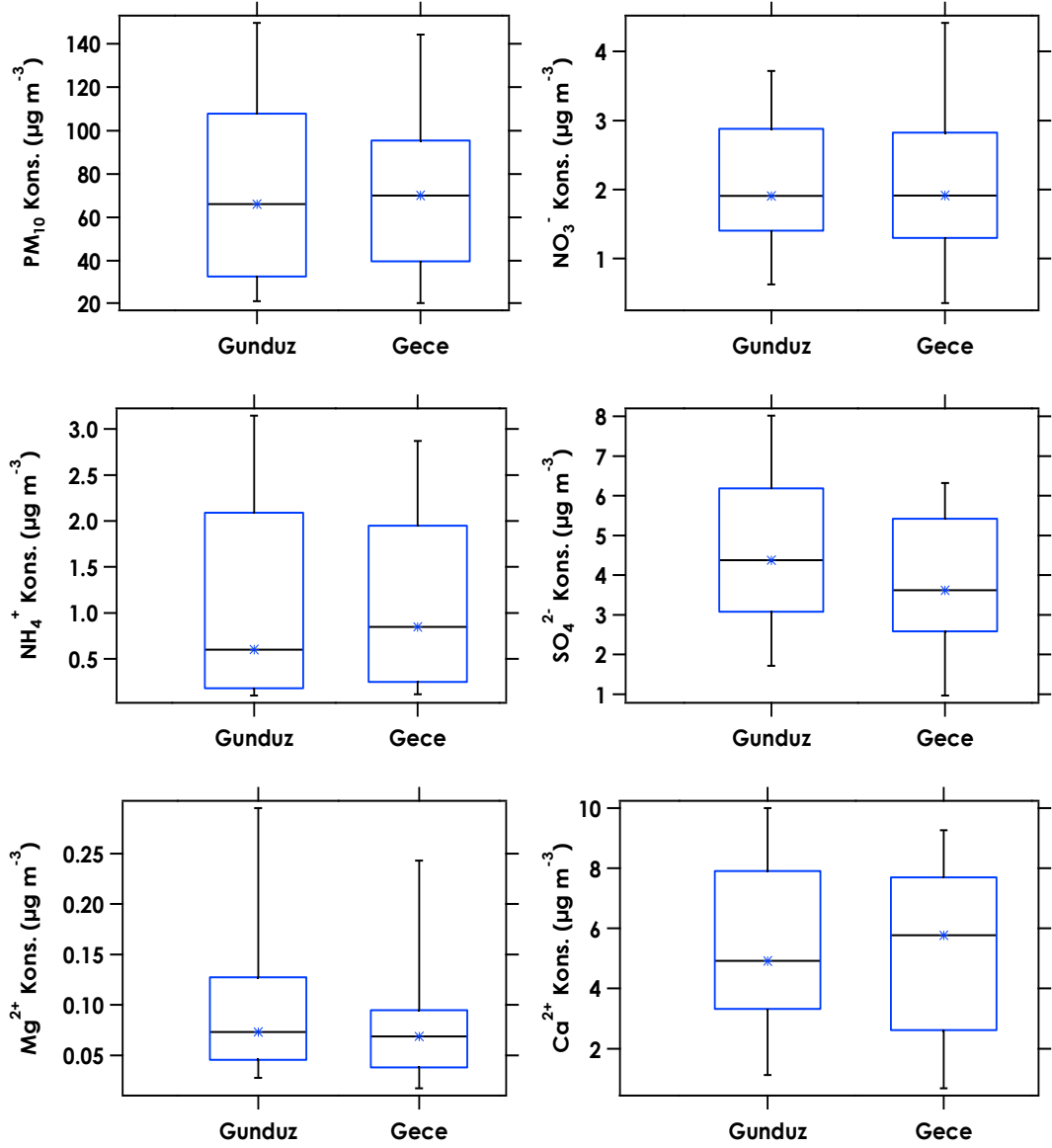
Tüm örnekleme dönemi boyunca hem gündüz hem de gece örneklerinde PM_{10} kütlesine en büyük katkının sahibi OC olmuştur. OC'nun PM_{10} kütlesi gece örneklerinde %46 civarında olmuştur. Bu da aslında ölçülen PM_{10} konsantrasyonunun hemen hemen yarısının OC tarafından oluşturulduğunu göstermektedir. OC'dan sonra PM_{10} kütlesine en büyük katkı payı Ca^{2+} 'a aittir. Hem SO_4^{2-} hem de NO_3^- 'in PM_{10} kütlesine katkısı gece örnekleme döneminde düşmektedir. Bu sonuç fotokimyasal olarak oluşan bu iki parametrenin güneşin batmasıyla oluşumunun durmasıyla açıklanabilir.

İlkbaharda gündüz ve gece süresince ölçülen parametrelerin PM_{10} kütlesine katkısı incelendiğinde (Şekil 4.20), çok küçük farklılıklar dışında gece ve gündüz toplanan örneklerde belirlenen parametrelerin PM_{10} kütlesine katkısının heriki dönemde hemen hemen aynı olduğu söylenebilir.

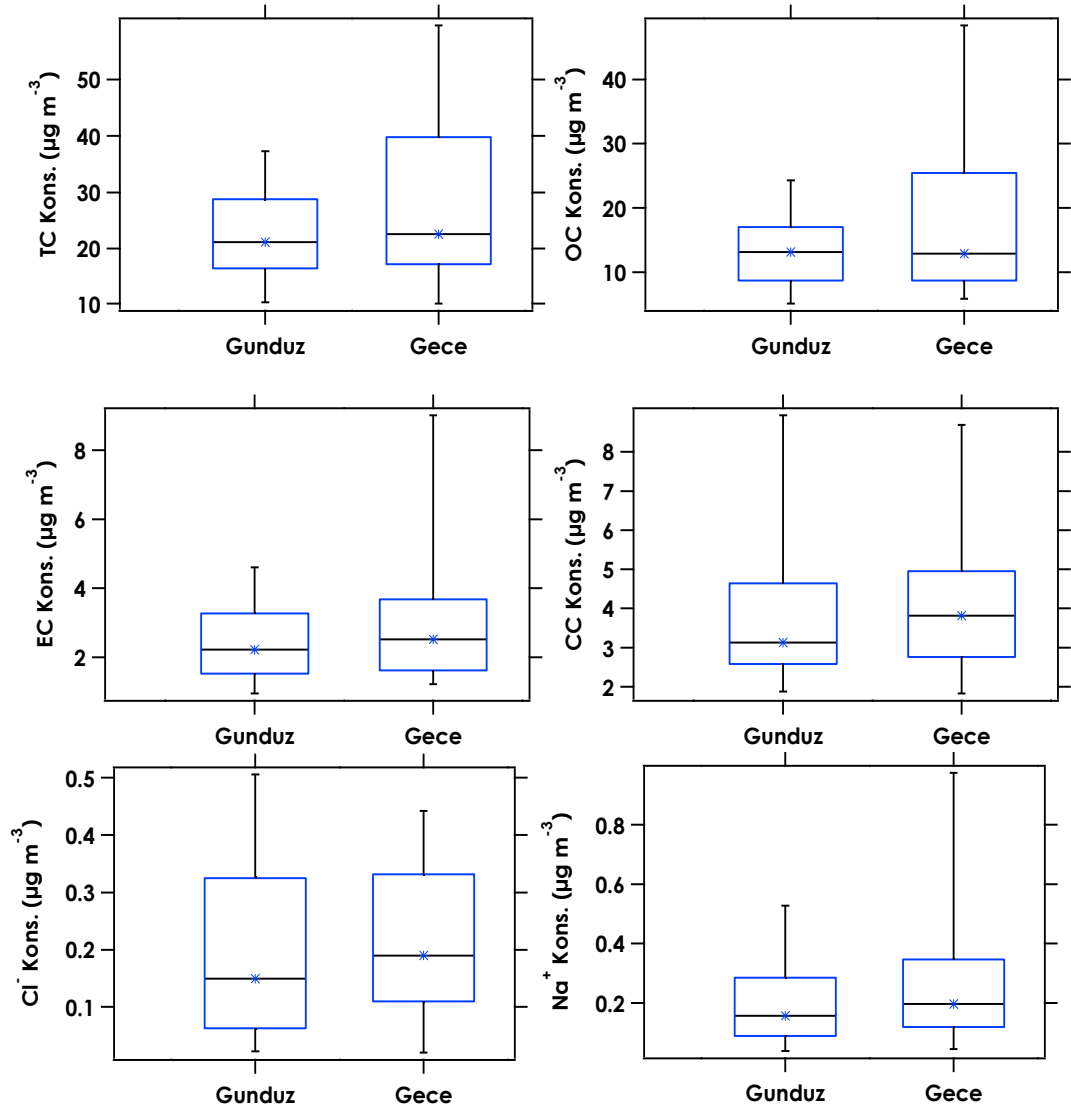
İlkbahardan farklı olarak sonbaharda gece ve gündüz toplanan örneklerde ölçülen parametrelerin PM_{10} kütlesine katkısının son derece büyük farklılıklar gösterdiğini söylemek mümkündür. Sonbaharda gündüz toplanan örneklerde OC'nun PM_{10} kütlesine katkısı %39 seviyesinde iken bu değer aynı dönemde gece toplanan örneklerde %57 değerine ulaşmıştır. Bu hem bu sezonda hemde gece boyunca evsel ısınma amaçlı olarak yanmanın artmasıyla açıklanabilir. Buna karşın aynı dönemde en büyük azalma SO_4^{2-} için kaydedilmiş, bu parametrenin gündüz toplanan PM_{10} örneklerine katkısı %17 iken bu değer gece örneklerinde %9'a düşmüştür.

Çalışma süresince aynı istasyonda oniki saatlik gece ve gündüz örnekleri de toplandığından, toplanan örneklerin gece ve gündüz konsantrasyonları arasında herhangi bir fark yada benzerlik olup olmadığı da yine bu çalışma kapsamında incelenmiş ve bu amaçla hazırlanan Box-Whisker çizimleri Şekil 4.22-4.24'de sunulmuştur. Yine konsantrasyonlar arasında gece ve gündüz zaman aralıklarında

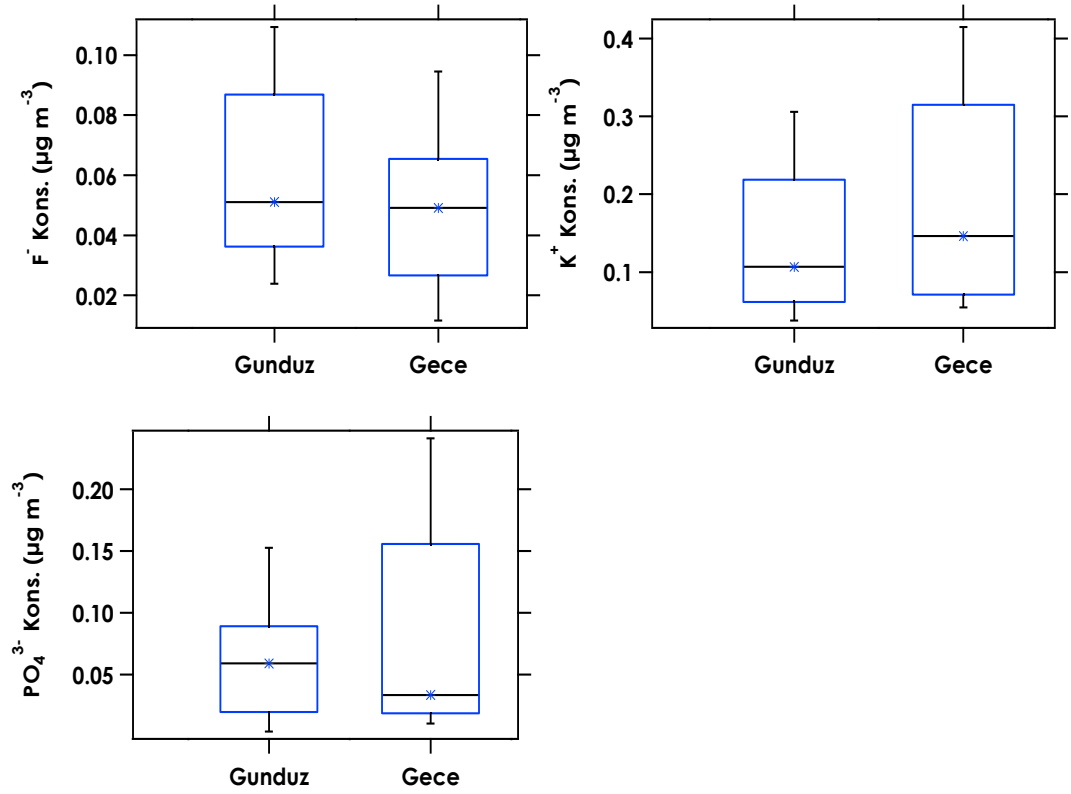
farklılıklar olup olmadığını anlamak açısından her iki dönemde ölçülen değerler %95 güven aralığında Student-t testine maruz bırakılmış ve sonuçlar Tablo 4.10'da özetlenmiştir. PM_{10} konsantrasyonunda gece ve gündüz dönemleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır.



Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece (n=60) ve gündüz (n=54) ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri



Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece (n=60) ve gündüz (n=54) ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (**Devam**)



Şekil 4.20. Merkez istasyonunda gece (n=60) ve gündüz (n=54) ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (**Devam**)

%95 güven aralığında gece ve gündüz konsantrasyon değerleri birbirinden farklı olan parametreler arasında K⁺, Cl⁻, OC, EC ve TC bulunmaktadır. Potasyum ve OC'nun yanma kaynaklı olarak atmosfere salındığı daha önce belirtilmiştir. Bunun yanında Cl⁻ iyonunda atmosfere biyokütle yakımı sonucu salınabilmektedir (Chow, 1995). Bu bulgudan çıkartılacak sonuç, sıcaklığın düşmesiyle gece evsel ısınma amaçlı yanmanın şehrin atmosferik kompozisyonunu belirleyen en önemli etmen olduğudur. Bu parametrelerin dışında çalışmada değerlendirilen diğer parametreler için gece ve gündüz konsantrasyonları açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı sonucunu çıkarmak mümkündür.

Tablo 4.10. Gece ve gündüz ölçülen değişkenleri için yapılan Student-t- testi sonuçları

	GECE/GÜNDÜZ	
	<i>t</i>	<i>p</i>
PM ₁₀	0.370	0.714
Na ⁺	0.460	0.650
NH ₄ ⁺	0.100	0.922
K ⁺	-0.270	0.008
Mg ²⁺	0.780	0.440
Ca ²⁺	0.370	0.715
SO ₄ ²⁻	1.390	0.169
PO ₄ ³⁻	-1.030	0.320
NO ₃ ⁻	-0.510	0.609
F ⁻	1.370	0.175
Cl ⁻	2.210	0.030
OC	-2.220	0.030
EC	-2.320	0.023
TC	-2.130	0.036

Gündüz ve gece örneklerinde belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar da incelenmiş ve sonuçlar Ek-I’de Tablo 5 ve 6’da sunulmuştur. Aynı ve farklı mevsimlerde gece gündüz konsantrasyonları arasındaki farklılıklar da yine Student-t testine maruz bırakılmış ve sonuçlar Tablo 4.11’de sunulmuştur.

Tablo 4.11. Aynı ve farklı mevsimde gece ve gündüz ölçülen değişkenler için yapılan Student-t testi sonuçları

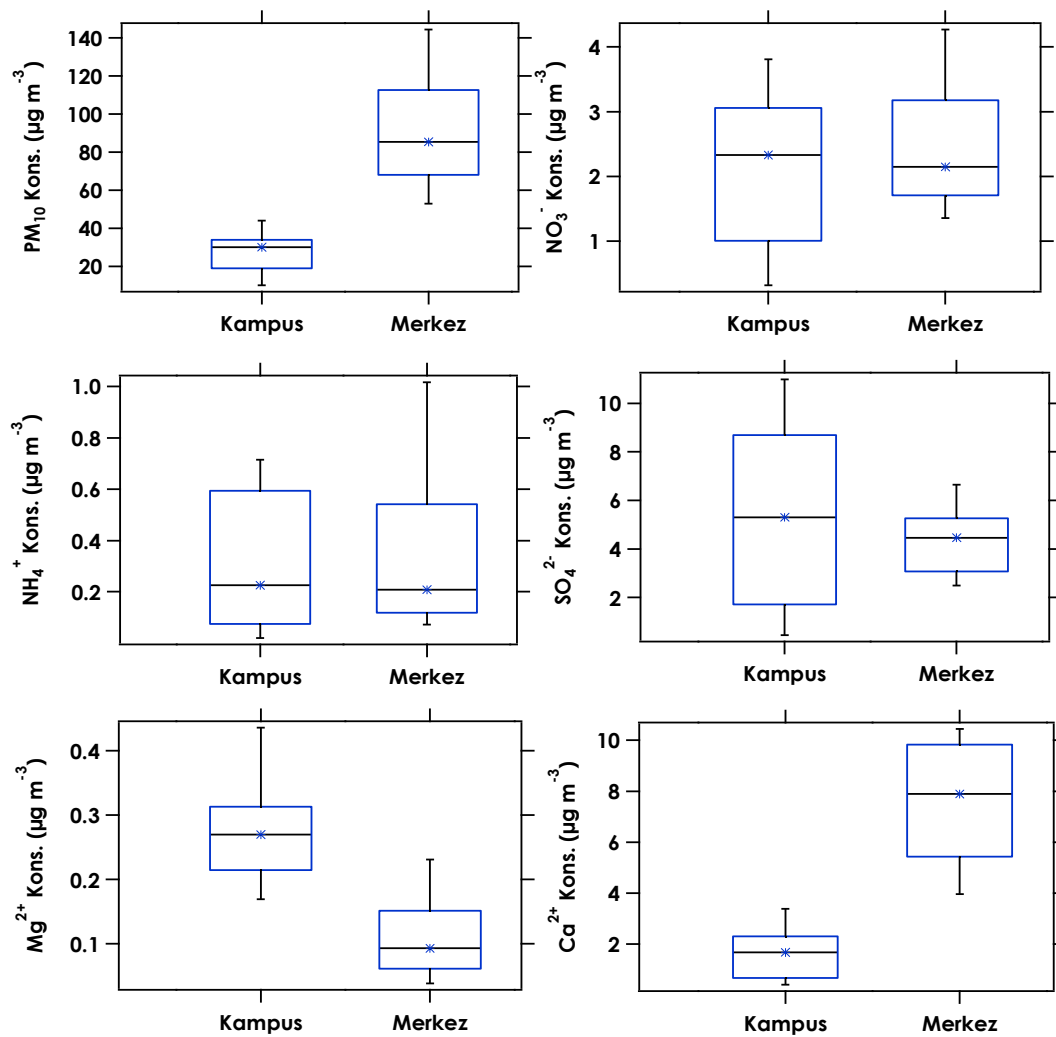
	GÜNDÜZ/GECE (İLKB A HAR)		GÜNDÜZ/GECE (SONBA HAR)		GÜNDÜZ (İLKB A HAR/SONBA HAR)		GECE (İLKB A HAR/SONBA HAR)	
	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
PM	1.650	0.109	-1.330	0.189	2.470	0.018	0.100	0.922
Na ⁺	0.620	0.541	-1.900	0.063	3.000	0.006	2.420	0.023
NH ₄ ⁺	-1.560	0.107	0.580	0.567	-7.700	0.001	-5.560	0.001
K ⁺	-0.410	0.686	-3.040	0.004	-0.290	0.770	-3.040	0.004
Mg ²⁺	0.700	0.478	0.610	0.542	4.090	0.001	3.460	0.002
Ca ²⁺	0.780	0.440	-0.270	0.791	5.430	0.001	3.750	0.001
SO ₄ ²⁻	0.420	0.673	1.350	0.184	-0.480	0.635	0.970	0.340
PO ₄ ³⁻	-0.510	0.605	-1.000	0.393	1.900	0.074	-0.970	0.405
NO ₃ ⁻	-0.690	0.495	0.010	0.991	2.690	0.009	2.600	0.012
F ⁻	1.040	0.305	0.920	0.360	-0.700	0.489	-0.460	0.650
Cl ⁻	-1.900	0.201	3.140	0.004	-3.190	0.004	1.180	0.245
OC	0.610	0.544	-2.590	0.014	-1.410	0.169	-3.620	0.001
EC	0.120	0.903	-2.740	0.010	0.930	0.358	-2.380	0.024
TC	0.230	0.823	-2.420	0.020	-0.670	0.509	-3.140	0.004

Tablo 4.10'dan da açıkça görülebileceği gibi ilkbaharda belirlenen parametrelerin gece ve gündüz konsantrasyonlarının birbirlerinden farklı olmadığı sonucuna ulaşabilir. Sonbaharda ise K^+ , Cl^- ve karbon bileşiklerinin gece ve gündüz dönemlerinde ölçülen konsantrasyonlarının birbirinden %95 güven seviyesinde farklı olduğu çıkartımını yapmak hiçde yanlış olmayacaktır. İlkbahar ve sonbaharda gündüz ölçülen konsantrasyonlar arasında fark olup olmadığına bakıldığında ise PM_{10} , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ve NO_3^- açısından iki dönemde aynı zaman diliminde toplanan örneklerde istatistiksel açıdan anlamlı ($p < 0.05$) fark olduğu görülmektedir. İlkbahar ve sonbaharda gece toplanan örneklerin konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise PM_{10} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- ve Cl^- dışında bütün parametrelerin konsantrasyon değerlerinin birbirinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede ($p < 0.05$) farklı olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

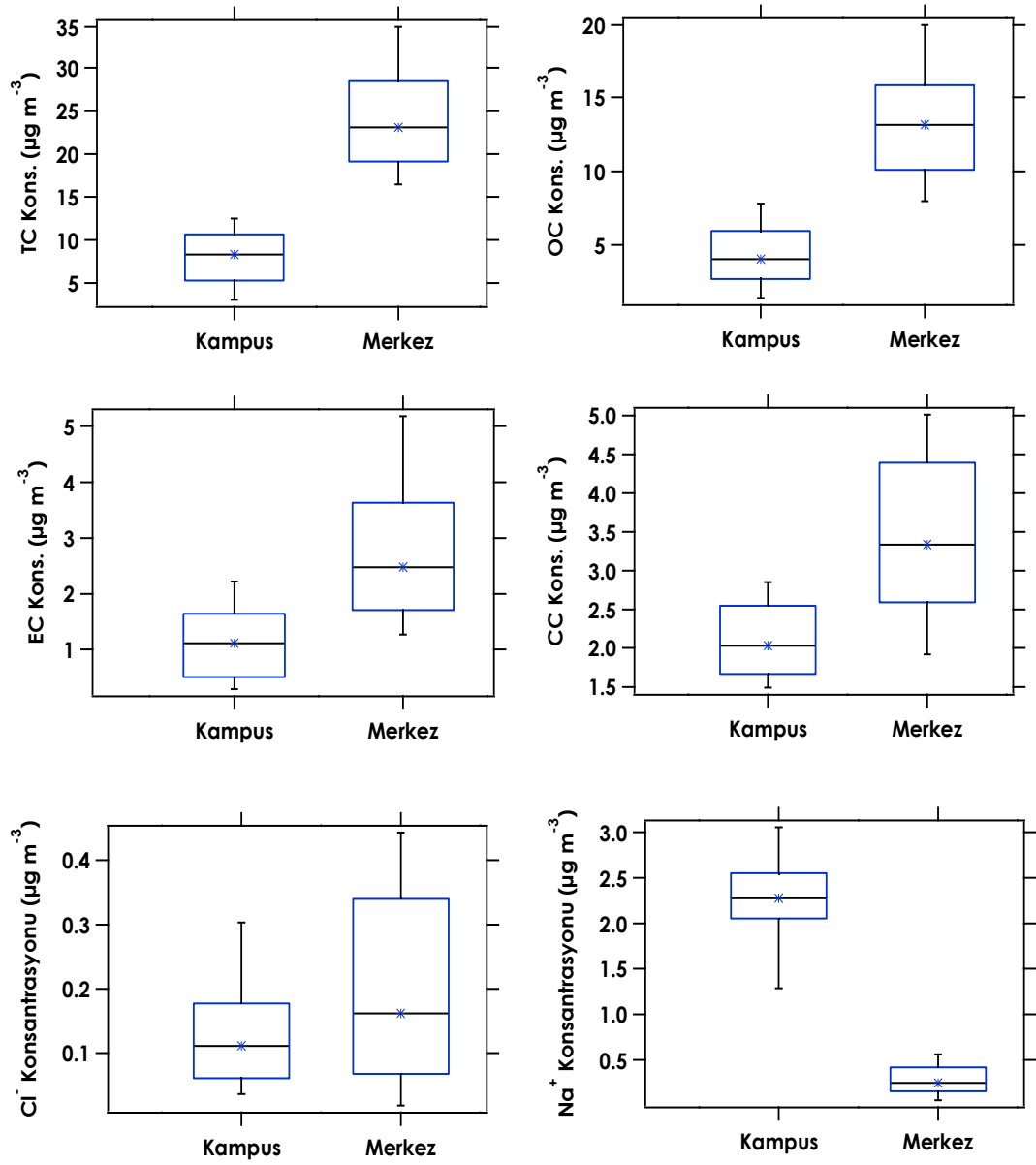
4.6 Kirletici Konsantrasyonlarının Mekansal Değişimi

Çalışmanın daha önceki bölümlerinde de bahsedildiği gibi bu çalışmada örnekleme özellikleri birbirinden farklı iki farklı lokasyona konuşlandırılmış birisi kentsel (Bolu merkezi) diğeri ise yarı-kentsel (AİBÜ Kampüsü) sayılabilecek istasyonda gerçekleştirilmiştir. AİBÜ kampüsü il merkezine göre nisbeten daha yüksek bir lokasyonda bulunup kampüste ısınma için doğalgaz kullanılmaktadır. Şehir merkezinde ise doğalgaza bağlı noktalar bulunduğu gibi evsel ısınma için hala kömür kullanan yerleşim yerleri bulunmaktadır. Diğer taraftan kampüste ventilasyon şehir merkezine göre daha şiddetli olup, bu kirleticilerin atmosferde dispersiyonunu ve kampüs üzerindeki atmosferde konsantrasyonlarının seyrelme ile azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada iki istasyonda belirlenen değerler karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.25-4.27'de sunulmuştur. Bu karşılaştırma için Nisan ayında

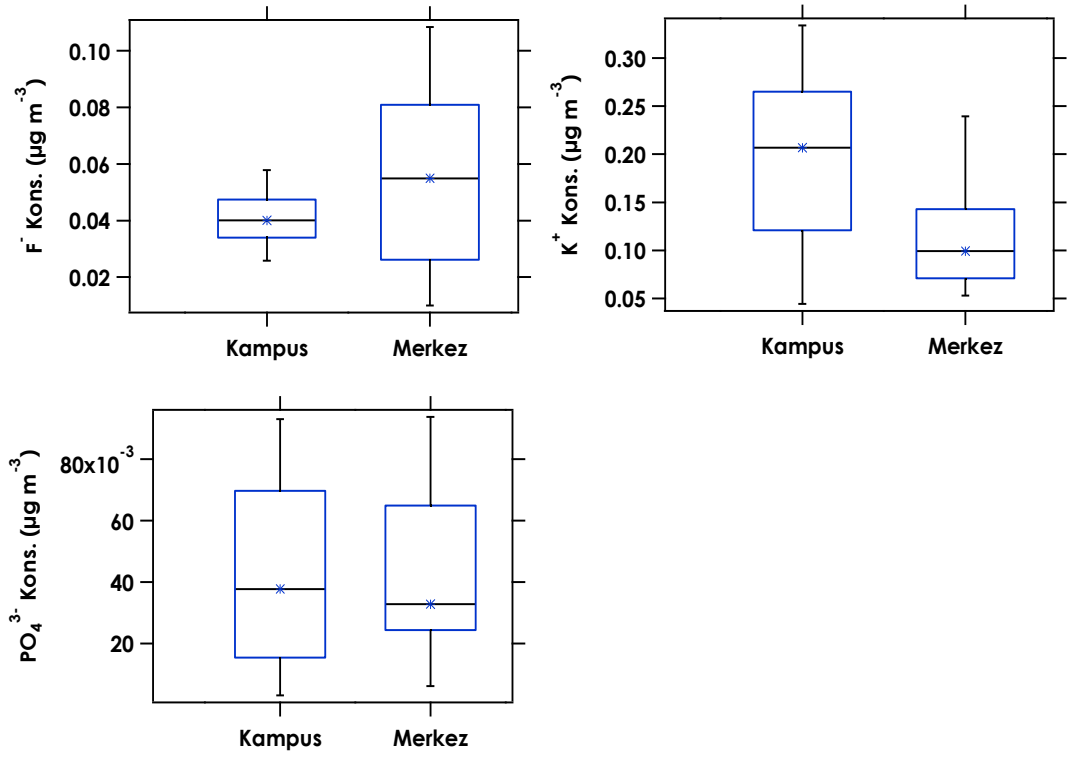
kampüste üretilen veri seti ve Mayıs ayında merkezde üretilen veri seti beraber değerlendirilmiştir. Şekil 4.21'den açıkça görülebileceği gibi iki istasyonda ölçülen PM_{10} kütlesinin birbirinden oldukça farklı olduğu söylenebilir. Kampüste toplanan örneklerde ortalama PM_{10} konsantrasyonu $29 \pm 13 \mu g m^{-3}$ olarak bulunmuş, buna karşın şehir merkezinde ölçülen ortalama konsantrasyon değeri $75 \pm 48 \mu g m^{-3}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Kampüs (n= 28) ve merkez (n=51) istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri



Şekil 4.15. Kampüs (n= 28) ve merkez (n=51) istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri (Devam)



Şekil 4.21. Kampüs (n= 28) ve merkez (n=51) istasyonunda ölçülen değerlere ait Box-Whisker grafikleri **(Devam)**

PM_{10} 'un en büyük paya sahip bileşenlerinde TC'nun kampüs istasyonunda ortalama konsantrasyonu $7.99 \pm 3.23 \mu\text{g m}^{-3}$ değerinde ölçülürken, bu değer merkez istasyonunda $28.1 \pm 20.6 \mu\text{g m}^{-3}$ seviyesine çıkmıştır. İki istasyonda belirlenen parametrelerin birbirinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede farklı olup olmadığında üretilen veri setine Student-t testi uygulanarak irdelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de özetlenmiştir.

Tablo 4.12. Farklı istasyonlarda belirlenen değişkenler için yapılan Student-t testi sonuçları

	AİBÜ/MERKEZ	
	<i>t</i>	<i>p</i>
PM ₁₀	-5.550	0.001
Na ⁺	3.520	0.001
NH ₄ ⁺	-0.670	0.503
K ⁺	1.820	0.075
Mg ²⁺	2.230	0.031
Ca ²⁺	10.730	0.001
SO ₄ ²⁻	1.550	0.130
PO ₄ ³⁻	-1.920	0.067
NO ₃ ⁻	-1.190	0.238
F ⁻	-2.900	0.006
Cl ⁻	-2.500	0.016
OC	-9.460	0.001
EC	-5.940	0.001
TC	-11.790	0.001

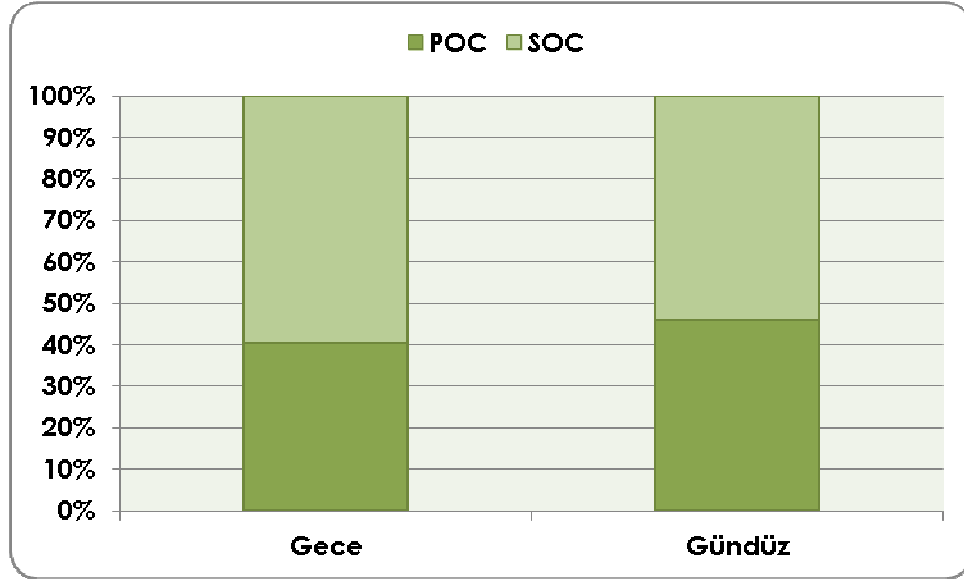
Tablo 4.11’den de açıkça görülebileceği gibi iki istasyonda belirlenen parametrelerden NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻ ve NO₃⁻ konsantrasyonlarının istatistiksel olarak önemli derecede birbirinden farklı olmadığı (*p*>0.05) söylenebilir. Diğer yandan heriki istasyonda ölçülen parametrelerden PM₁₀, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, OC, EC ve TC ortalamalarının %95 güvenle birbirinden farklı olduğu sonucunu çıkarmak hiçde yanlış olmayacaktır.

4.7 İkincil Organik Karbon (İOK) Konsantrasyonunun Hesaplanması

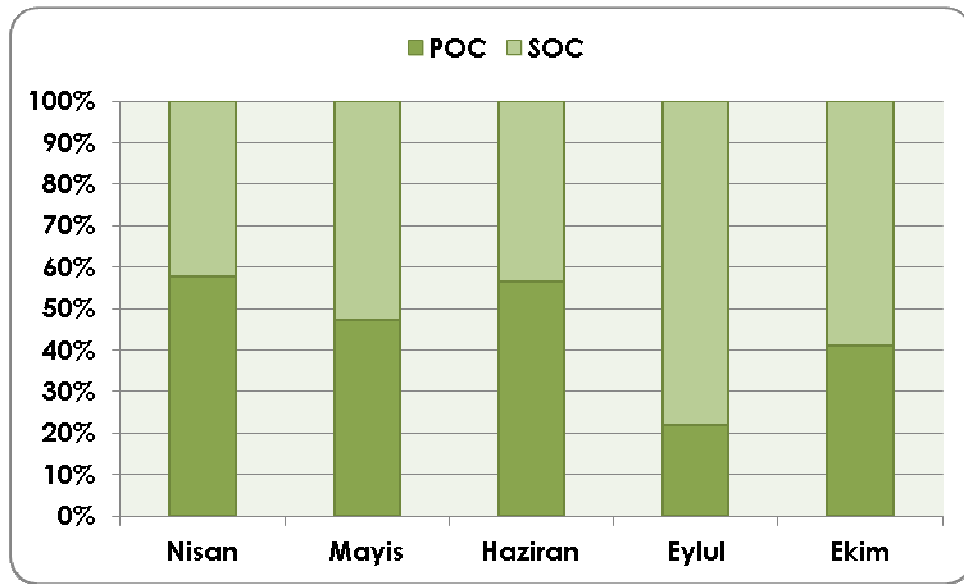
Bu çalışmada EC iz metodu (EC Tracer Method) kullanılarak PM₁₀’un yapısında bulunan birincil OC (POC) ve ikincil OC (SOC) değerleride hesaplanmıştır. Hesaplama yöntemi bu çalışmanın “LİTERATÜR ÖZETİ” bölümünde verildiğinden burada ayrıca tartışılmayacaktır. Bu yöntem kullanılarak gece-gündüz örneklemesinde, aylık örneklemede ve farklı istasyonlarda yapılan örnekleme için POC ve SOC değerleri hesaplanmış ve bunların toplam OC’a oranları bulunarak Şekil 4.28-4.30 oluşturulmuştur.

Gece toplanan örneklerde POC ve SOC değerleri sırasıyla 8.2 ± 7.6 ve $12.6 \pm 15.2 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunurken, gündüz toplanan örneklerde bu değerler sırasıyla 5.7 ± 3.4 ve $10.0 \pm 7.99 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. POC ve SOC'nin toplam OC kütlesine katkısı ise gündüz örneklerinde sırasıyla %40 ve %60, gece örneklerinde ise yine sırasıyla %46 ve %54 olarak bulunmuştur. SOC'nin toplam OC'a katkısının gündüz örneklerinde fazla olması fotokimyasal aktivitenin etkin olduğu gündüz saatlerinde daha fazla ikincil PM'nin oluşumu ile açıklanabilir.

POC ve SOC'nin OC'a katkısı aylık bazda incelendiğinde (Şekil 4.29), POC'nin OC'a katkısının en fazla olduğu ayın Nisan olduğu buna karşın SOC'nin toplam OC'a katkısının en fazla olduğu ayın ise Eylül olduğu bulunmuştur. Örneklemenin yapıldığı bu beş ayda sıcaklıklar (Nisan: $11.5 \pm 6.0^\circ\text{C}$, Mayıs: $17.6 \pm 5.6^\circ\text{C}$, Haziran: $16.2 \pm 8.9^\circ\text{C}$, Eylül: $15.7 \pm 5.4^\circ\text{C}$, Ekim: $10.2 \pm 6.3^\circ\text{C}$) arasında Nisan ve Ekim ayları hariç çok belirgin bir fark bulunmamaktadır. Bu sonuç SOC'nin oluşumunu sadece sıcaklığa bağlamanın doğru olmadığı sonucuna ulaşmamızı sağlamaktadır. Atmosferde bulunan bileşiklerin aktiflikleri de SOC oluşumunu etkileyen önemli bir etmen olup, bu özellik hakkında mevcut altyapı ve veri ile kesin bir yargıya varmamız mümkün değildir.



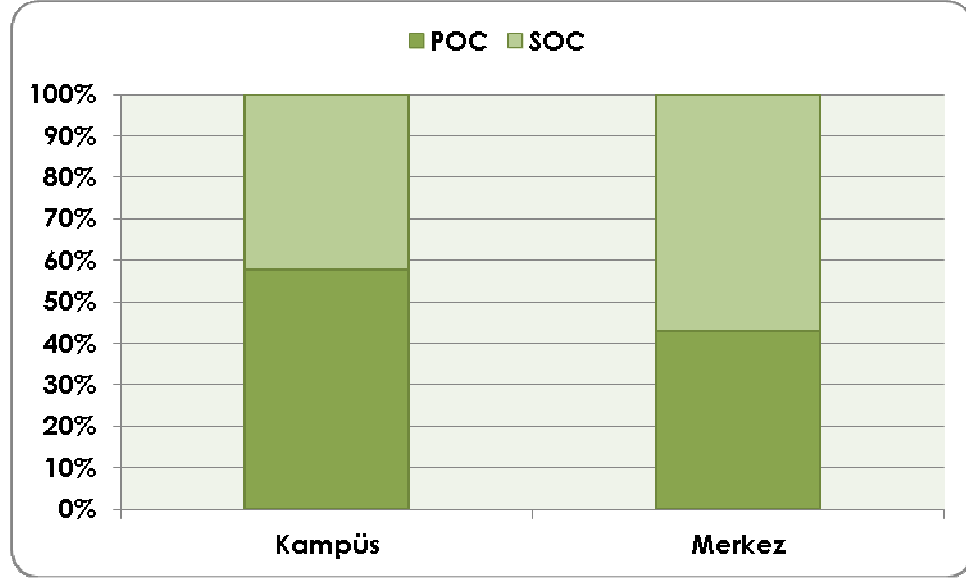
Şekil 4.22. Gece ve gündüz örnekleme dönemi için hesaplanan POC ve SOC katkı oranları



Şekil 4.23. Aylık örnekleme dönemleri için hesaplanan POC ve SOC katkı oranları

SOC ve POC'nin toplam OC kütesine katkısı istasyonların lokasyonları açısından incelendiğinde POC ve SOC'nin OC'a katkısının AİBÜ kampüsünde sırasıyla %58 ve %42 olduğu, bu değerlerin merkez istasyondaki değerlerinin ise sırasıyla %43 ve %57 olduğu Şekil 4.30'dan de açıkça görülmektedir. Bu durum merkez istasyonunun bulunduğu bölgede hava kalitesinin kampüse göre daha kirli

olması ve atmosferde reaktif daha fazla bileşenin bulunması (örneğin PM_{10} konsantrasyonunun daha yüksek olması gibi) nedeniyle sekonder PM'nin oluşumu için uygun koşulların sağlanması ile açıklanabilir.



Şekil 4.24. Kampüs ve merkez örneklemesinde hesaplanan POC ve SOC katkı oranları

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada AİBÜ kampüsünde ve Bolu il merkezinde farklı zamanlarda kurulan iki istasyonda toplanan PM_{10} örneklerinin kimyasal içerikleri ana iyonlar ve EC/OC açısından incelenmiştir. Nisan ayında toplanan örnekler günlük, diğer dönemlerde ise gece ve gündüz zaman dilimleri dikkate alınarak örnekleme yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular sunulmuş ve tartışılmıştır.

ÇŞB tarafından işletilen hava kalite izleme istasyonundan elde edilen veriler değerlendirildiğinde, hem PM_{10} hemde SO_2 konsantrasyonunda gün içerisinde gözlenen trendin çok fazla benzerlik gösterdiği, sabah trafiğine bağlı olarak saat 08:00'de konsantrasyonların artmaya başladığı ve öğlene doğru azalıp akşam trafiğine bağlı olarak tekrar bir artış gösterdiği görülmüştür. Bu iki parametreye ait aylık veriler incelendiğinde ise evsel ısınma amaçlı olarak yakılan kömürün özellikle kış aylarında artmasına bağlı olarak hem SO_2 hem de PM_{10} seviyelerinin kış aylarında (Kasım-Mart) arttığı saptanmıştır. Kükürt dioksit ve PM_{10} arasında orta dereceli bir korelasyon ($R=0.78$) olduğu bulunmuştur.

ÇŞB tarafından çalıştırılan PM_{10} monitörü ve SFU ile ölçülen PM_{10} arasında çok güçlü ($R=0.92$) bir korelasyon olduğu bulunmuştur.

Örnekleme dönemi boyunca HKDYY'de belirlenen uzun vadeli sınır değerinin 11 kez, kısa vadeli sınır değerinin ise 5 kez aşıldığı bulunmuştur. Örnekleme dönemi boyunca ortalama PM_{10} konsantrasyonunun $60 \pm 42 \mu g m^{-3}$ olduğu saptanmıştır. OC örnekleme dönemi boyunca PM_{10} kütlesine katkısı en fazla olan parametre olmuştur.

Bu sonuç atmosferde PM_{10} kompozisyonunu ve seviyesini belirleyen en önemli parametrenin de OC olduğu sonucuna varmamızı sağlamaktadır.

Literatür ile yapılan karşılaştırmada Bolu atmosferinin özellikle PM_{10} ve OC açısından İstanbul'dan daha kirli olduğu sonucuna ulaşmamızı sağlamıştır.

Çalışmada konsantrasyonları belirlenen parametrelerin aylık bazda PM_{10} kütlesine katkısı incelendiğinde sonbahar aylarında OC katkı payının ilkbahar aylarına kıyasla daha yüksek olduğu, buna karşın ikincil inorganik kirleticiler olan SO_4^{2-} ve NO_3^- katkı payının sonbaharda daha düşük olduğu saptanmıştır. OC katkı payının sonbaharda artması sıcaklığı düşmesiyle evsel ısınma amaçlı kömürün daha fazla tüketilmesiyle açıklanabilir. Diğer yandan ikincil inorganik kirleticilerin sonbaharda katkı paylarının düşmesi ise bu kirleticilerin atmosferde oluşumunu hızlandıran fotokimyasal aktivetinin sonbaharda düşmesi ile açıklanabilir. Diğer bir ikincil inorganik iyon olan NH_4^+ sonbaharda PM_{10} kütlesindeki katkı payının artması ise evsel ısınmada gübrenin kullanılması ile açıklanabilir.

Kampüs ve şehir merkezinde toplanan örneklerin konsantrasyonları karşılaştırıldığında şehir merkezindeki PM_{10} konsantrasyonunun kampüste ölçülen değere göre 2.5 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.

EC iz metodu kullanılarak birincil ve ikincil OC değerleri de yine bu çalışmada hesaplanmıştır. SOC'nın toplam OC'a katkısının gündüz örneklerinde ve şehir merkezinde toplanan örneklerde daha fazla olduğu saptanmıştır.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada iki farklı istasyonda farklı zamanlarda toplanan PM_{10} örneklerinin kimyasal kompozisyonları EC, OC ve ana iyonlar açısından belirlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen en önemli bulgulardan birisi kentsel istasyonda ölçülen PM_{10} kütlesinin yarı kırsal istasyona göre daha yüksek olmasıdır. Bu sonuç Bolu il merkezinde yaşayan ve çalışan insanların yüksek miktarda PM_{10} kütlesine maruz kaldığını göstermektedir. Ancak ne il merkezinde ne de ilçelerinde yaşayan insanlar üzerinde hava kirliliğinin etkilerini ortaya koyan bir sağlık riski değerlendirmesi bulunmamaktadır. Atmosferde bulunan partiküllerden özellikle $PM_{2.5}$ 'un insanların solunum sistemlerinde akciğerlerine kadar nüfuz ettikleri bilinmektedir. Bu nedenle bu değişkenin kütlesinin ve kimyasal kompozisyonunun şehir merkezinde belirlenmesi ve bunu takiben yapılacak bir sağlık riski değerlendirmesi, hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir.

Yine yapılan bu çalışmada PM_{10} kütlesine en büyük katkının OC tarafından gerçekleştiği bulunmuştur. Organik karbonun ileri analitik yöntemlerle hangi bileşenlerden oluştuğunun anlaşılmasında yine halk sağlığını tehdit eden ana unsurların ve/veya kaynakların belirlenmesi açısından önemlidir. Bu nedenle şehir merkezinde atmosferde toplanan PM_{10} örneklerinde ayrıntılı bir çalışma yaparak örneğin PAH, PCB ve diğer kalıcı organik kirleticilerin belirlenmesi önem arz etmekte ve bu alanda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bilindiği OC atmosfere doğrudan birincil kaynaklardan salındığı gibi, birincil kaynaklardan salınan kirleticilerin atmosferde bir takım tepkimeler sonucu geçirmesi sonucuda oluşabilmektedir. Atmosferik ozon ve NO_x ikincil organik karbon oluşumunda yer alan önemli inorganik gaz fazlı kirleticilerdir. Bu nedenle PM₁₀ örneklerinde bulunan OC'nun ozon ve NO_x ile ilişkisinin de belirlenmesi OC'nun hangi oranda birincil kaynaklardan hangi oranda da ikinci kaynaklardan atmosfere salındığı hakkında önemli ipuçları verecektir. Bu nedenle Bolu ile merkezinde NO_x ve O₃ konsantrasyonlarının belirlenmesi önem arz etmektedir.

Son olarak, PM₁₀ kompozisyonunun daha ayrıntılı incelenmesi örneğin metaller açısından değerlendirilmesi pozitif matriks faktörizasyonu (PMF) gibi ileri istatistiksel araçlar kullanarak yapılacak olan kaynak belirleme çalışmalarında kullanılan çok yararlı bir bilgidir. Bu nedenle toplanan örneklerde metallerin de belirlenmesi hava kirliliğine neden olan kaynakların daha doğru olarak belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Ackerman, A.S., Toon, O.B., Stevens, D.E., Heymsfield, A.J., Ramanathan, V., Welton, E.J., 2000. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*. 288, 1042-1047.

Ahmed, T., Dutkiewicz, V.A., Shareef, A., Tuncel, G., Tuncel, S., Husain, L., 2009. Measurement of black carbon (BC) by an optical method and a thermal-optical method: Intercomparison of four sites, *Atmospheric Environment* 43, 6305-6311.

Akyuz, M., Cabuk, H., 2009. Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 13–21.

Ali-Mohammed, A.Y., Jaffar, A.H., 2000. Estimation of atmospheric inorganic water-soluble aerosols in the western region of Bahrain by ion chromatography. *Chemosphere Global Change Science* 2, 85–94.

Allen, D.T., Russell, M., 2004. Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas., *Atmospheric Environment*. 38, 3225-3239.

Alves, C.A., Pio, C.A., 2005. Secondary organic compounds in atmospheric aerosols. Speciation and formation mechanisms. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 16, 1017-1029.

Andreae, M.O., Schmid, O., Yang, H., Chand, D., Yu, J.Z., Zeng, L.M., Zhang, Y.H., 2008. Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China., *Atmospheric Environment*. 42, 6335-6350.

Aneja, V.P., Murray, G.C., Southerland, J., 1998. Atmospheric nitrogen compounds: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Magazine for Environmental Managers*, 22-25.

Arsene, C., Olariu, R.I., Zampas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2011. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area , *Atmospheric Environment*. 45, 906-916

Asa-Awuku, A., Nenes, A., Gao, S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2010. Water soluble SOA from alkene ozonolysis: composition and droplet activation kinetics inferences from analysis of CCN activity. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 10, 1585-1597

Aw, J., Kleeman, M.J., 2003. Evaluating the first-order effect of intra-annual temperature variability on urban air pollution. *Journal of Geophysical Research*. 108 (4365). <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002688>.

Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q., 2004. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution*, 129, 89–98.

Balcılar, İ., Zararsız, A., Kalaycı, Y., Doğan, G., Tuncel, G., 2013. Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol-Preliminary results. *Science of the Total Environment* , 488-489, 422-428.

Battye, R., Battye, W., Overcash, C. And Fudge, S., 1994. Development and selection of ammonia emission factors, EPA/600/R-94/190, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 277.

Behera, S.N., Sharma, M., 2010. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Science of the Total Environment*; 408, 3569–75.

Birch, M., Cary, R., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology* 25(3), 221-241.

Blando, J.D., Turpin, B.J., 2000. Secondary organic aerosol formation in cloud and fogdroplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment* 34,1623-1632

Bond, T.C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D.G., and Trautmann, N.M., 2007. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000, *Global Biogeochem. Cy.*, 21, GB2018, doi:10.1029/2006GB002840.

Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., De Angelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Karcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., and Zender, C.S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 118, 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171.

Boublil, L., Assémat, E., Borot, M.C., Boland, S., Martinon, L., Sciare, J., Baeza-Squiban, A., 2013. Development of a repeated exposure protocol of human bronchial epithelium in vitro to study the long-term effects of atmospheric particles. *Tox. Vitro*. 27, 533-542.

Brook, R.D., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., 2004. Air pollution and cardiovascular disease: a statement for health care professionals from the expert panel on population and prevention science of the American Heart Association. *Circulation*. 109, 2655–71.

Burtscher, H., et al. 2001. Separation of volatile and non-volatile aerosols fractions by thermo desorption: Instrumental development and application, *Aerosol Sci.* 32, 427-442.

Burton, R.M., Suh, H.H., Koutrakis, P., 1996. Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environmental Science & Technology*; 30, 400-407.

Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B., 2004. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC-tracer method. *Aerosol Science & Technology*. 38, 140-155

Cachier, H., Bremond, M. P., and Buat-Menard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, 41B, 379–390.

Cachon, B.F., Firmin, S., Verdin, A., Fanou, L.A., Billet, S., Cazier, F., Martin, P.J., Aissi, F., Courcot, D., Sanni, A., Shirali, P., 2014. Proinflammatory effects and oxidative stress within human bronchial epithelial cells exposed to atmospheric particulate matter (PM_{2.5} and PM_{>2.5}) collected from Cotonou, Benin. *Environmental Pollution*. 185, 340-351.

Cadle, S. H., Groblicki, P. J., and Stroup, D. P. 1980. Automated carbon analyzer for particulate samples, *Analytical Chemistry*, 52, 2201–2206.

Camatini, M., Corvaja, V., Pezzolato, E., Mantecca, P., Gualtieri, M., 2012. PM₁₀-biogenic fraction drives the seasonal variation of proinflammatory response in A549 cells. *Environ. Toxicol.* 27, 63-73.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., and Putaud J.P. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79–89, 2010

Cheng, Y., He, K., Duan, F., Du, Z., Zheng, M., Ma, Y., 2014. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influence of the thermal-optical temperature protocol and implication. *Science of the total Environment*, 468-469, 1108-1111.

Cheng, Y., Lee, S., Gu, Z., Ho, K., Zhang, Y., Huang, Y., Chow, J.C., Watson, J.G., Cao, J., Zhang, R., 2014. PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway. *Particuology* (Baskıda)

Chow, J.C., 1995. "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles". *Journal of Air & Waste Management Association* 45: 320–382

Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Science & Technology*, 34, 23–34, 2001.

Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z., Lowenthal, D.H., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., Magliano, K., 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX., *Atmospheric Environment*. 12, 2079-211

Chu, S.H., 2005. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. , *Atmospheric Environment*. 39, 1383-1392.

Cooke, W.F., Wilson, J.J.N., 1996. A global black carbon aerosol model. *Journal of Geophysical Research*. 101, 19395-19.409.

Crutzen, J., 1983. Atmospheric interactions-homogeneous gasreactions of C, N and S containing compounds. In: Bolin, B., Cook, R.B. (Eds.), *The Major Biochemical Cycles and their Interactions*. Scope. 21, 67-114.

Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Bolu ili 2011 yılı Çevre Durum Raporu 2011.

Dabell, L.J., Talbot, R.W., Dibb, J.E., 2004. A major regional air pollution event in the northeastern United States caused by extensive forest fires in Quebec, Canada. *Journal of Geophysical Research*. 109, D19305.

Davidi, A., Koren, I. and Remer, L. 2009. Direct measurements of the effect of biomass burning over the Amazon on the atmospheric temperature profile. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 8211–8221, 2009

Dawson, J.P., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2007. Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: a modeling case study., *Atmospheric Environment*. 41, 1494-1511.

DeBell, L.J., Gebhart, K.A., Hand, J.L., Malm, W.C., Pitchford, M.L., Schichtel, B.A., White, W.H., 2006. IMPROVE Report IV e Spatial and Seasonal Patterns and Temporal Variability of Haze and its Constituents in the United States. Cooperative Institute for Research in the Atmosphere, Colorado State University.

Dibb, J.E., Talbot, R.W., Whitlow, S.I., Shipham, M.C., Winterle, J., McConnell, J., Bales, R., 1995. Biomass burning signatures in the atmosphere and snow at summit Greenland: an event on 5 August 1994. *Atmospheric Environment*. 30,553-561.

Domingos, J.S.S., Regis, A.C.D., Santos, J.V.S., Jailson B. de Andradea,c,d, Gisele O. da Rochaa, 2012. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. *Journal of Chromatography A*,266, 17–23

Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: from smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*. 43, 94-106.

Dreher, K.L., 2000. Particulate matter physicochemistry and toxicology: in search of causality a critical perspective. *Inhalation Toxicology*. 12, 45–57.

Duan, F.K., Liu, X.D., Yu, T., Cachier, H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. *Atmospheric Environment*. 38, 1275-1282.

Dueñas, C., Fernández, M.C. Gordo, E. Cañete, S., Pérez, M., 2012. Chemical and radioactive composition of bulk deposition in Málaga (Spain). *Atmospheric Environment* 62, 1-8.

Duh, J., Shandas, V., Chang, H., George, L.A., 2008. Rates of urbanization and resiliency of air and water quality. *Science of the Total Environment*, 400, 238-256.

Dzubay, T.G., and Stevens, R.K., 1984. *Environmental Science and Technology*. 9, 663.

Falkovich, A.H., Schkolnik, G., Ganor, E., Rudich, Y., 2004. Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles. *Journal of Geophysical Research* 109, D02208. doi:10.1029/2003JD003919.

Feng, Y., Chen, Y., Guo, H., Zhi, G., Xiong, S., Li, J., Sheng, G., Fu, J., 2009. Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China. *Atmospheric Research*. 92, 434–442.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, Jr., J.N., 1986. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. Wiley, New York.

Fowler, D., Sutton, M., Flechard, C., Pitcairn, C., 1997. Ammonia sources, land-atmosphere exchange and effects: a European perspective. In: *Proceedings of the Workshop on Atmospheric Nitrogen Compounds: Emissions, Transport, Transformation, Deposition and Assessment*. North Carolina State University, Raleigh, NC, USA, pp. 36-46.

Frazer, L., 2002. Seeing through soot. *Environmental Health Perspective*. 110, A 471–A473.

Fuzzi, S., Andreae, M.O., Huebert, B.J., Kulmala, M., Bond, T.C., Boy, M., Doherty, S.J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.M., Lohmann, U., Russell, L.M., Poschl, U., 2006. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 6, 2017-2038.

Galasyn, J.M., Tschudy, K.L., Huebert, B.J., 1987. Seasonal and Diurnal Variability of Nitric Acid Vapour and Ionic Species in Remote Free Troposphere at Mauna Lao, Hawaii. *Journal of Geophysical Research*. 92, 3105-3113.

Gao, X., Yang, L., Cheng, S., Gao, R., Zhou, Y., Xue, L., 2011. Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM_{2.5} in Jinan, China: temporal variations and source apportionments., *Atmospheric Environment* 45, 6048–56.

Gelinas, Y., Prentice, K.M., Baldock, J.A., and Hedges, J.I., 2001. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediment and soil. *Environmental Science & Technology*. 35, 3519-3525.

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2005. Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations. *Journal of Geophysical Research* 110, D15309. doi:10.1029/2005JD005991.

Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews*. 56, 179-204.

Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K., Rau, J.A., 1986. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science & Technology*. 20, 580-589.

Griffin, D.W., 2005. Clouds of desert dust and microbiology: a mechanism of global dispersion. *Microbiology Today*. 11, 180-182.

Griffin, D.W., Kellogg, C.A., Garrison, V.H., Lisle, J.T., Borden, T.C., Shinn, E.A., 2003. African dust in the Caribbean atmosphere. *Aerobiologia*. 19, 143-157.

Grimmond, S., 2007. Urbanisation and global environmental change: local effects of urban warming. *Geogr J*. 173, 83–8.

Gualtieri, M., Øvrevik, J., Holme, J.A., Perrone, M.G., Bolzacchini, E., Schwarze, P.E., Camatini, M., 2010. Differences in cytotoxicity versus pro-inflammatory potency of different PM fractions in human epithelial lung cells. *Toxicology in Vitro*. 24, 29-39.

Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A., Oinas, V., 2000. Global warming in the twenty-first century: an alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 97, 9875–9880.

Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Nazarenko, L., Lacis, A., Schmidt, G.A., Russell, G., Aleinov, I., Bauer, M., Bauer, S., Bell, N., Cairns, B., Canuto, V., Chandler, M., Cheng, Y., Del Genio, A., Faluvegi, G., Fleming, E., Friend, A., Hall, T., Jackman, C., Kelley, M., Kiang, N., Koch, D., Lean, J., Lerner, J., Lo, K., Menon, S., Miller, R., Minnis, P., Novakov, T., Oinas, V., Perlwitz, J., Perlwitz, J., Rind, D., Romanou, A., Shindell, D., Stone, P., Sun, S., Tausnev, N., Thresher, D., Wielicki, B., Wong, T., Yao, M., Zhang, S., 2005. Efficacy of climate forcings. *Journal of Geophysical Research* 110, D18104. <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD005776>.

Harrison, R.M., Msibi, I.M., Kitto, A.M.N., Yamulki, S., 1994. Atmospheric chemical transformations of nitrogen compounds measured in the North Sea experiment. *Atmospheric Environment*. 28, 1593–1599

Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on Health. *Science and Total Environmental*. 249, 85–101

Harrison, R.M., Yin, J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*. 42, 1413–1423.

Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5–10 μm) component in UK urban atmospheres., *Atmospheric Environment*. 35, 3667–3679.

He, L.Y., Hu, M., Zhang, Y.H., Huang, X.F., Yao, T.T., 2008. Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang Tunnel, China. *Environmental Science & Technology*. 42, 4461–4466.

Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D., 1997. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27:6, 726–735.

Hsu, S.C., Liu, S.C., Huang, Y.T., Chou, C.C.K., Lung, S.C.C., Liu, T.H., Tu, J.Y., Tsai, F.J., 2009. Long-range southeastward transport of Asian biomass burning pollution: signature detected by aerosol potassium in northern Taiwan. *Journal of Geophysical Research*. 114, D14301.

Hu, D., Bian, Q.J., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., 2010. Source apportioning of primary and secondary organic carbon in summer PM(2.5) in Hong Kong using positive matrix factorization of secondary and primary organic tracer data *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*. 115, 27.

Husain, L., Khan, A.J., Ahmed, T., Swami, K., Bari, A., Webber, J.S., Li, J., 2008. Trends in atmospheric elemental carbon concentration from 1835–2005. *Journal of Geo. Research*. 113, D13102.

Husain, L., Dutkiewicz V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment* 41 6872–6883

Im, U., Markakis, K., Unal, A., Kindap, T., Poupkou, A., Incecik, S., Yenigun, O., Melas, D., Theodosi, C., Mihalopoulos, N., 2010. Study of a winter PM episode in Istanbul using the high resolution WRF/CMAQ modeling system. *Atmospheric Environment*. 44, 3085–3094.

Indt, 1994. Impacts of nitrogen deposition in terrestrial eco-systems. Report of the United Kingdom Review Group on Impacts of Atmospheric Nitrogen, pp. 57–70. Department of the Environment, London.

Jacob, D.J., Winner, D.A., 2009. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment*. 43, 51–62.

Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geo. Research*. 107 (D19), 4410. doi:10.1029/2001JD001376.

Kabatas, B., Unal, A., Pierce, R.B., Kindap, T., Pozzol, L., 2014. The contribution of Saharan dust in PM₁₀ concentration levels in Anatolian Peninsula of Turkey

Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., Sakamoto, K., 2009. Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan., *Atmospheric Environment*, 43, 3345-3351.

Kanakidou M., Mihalopoulos N., Kindap T., Im U., Vrekoussis M., Gerasopoulos E., Dermitzaki E., Unal A., Kocak M., Markakis K., Melas D., Kouvarakis G., Youssef A.F., Richter A., Hatzianastassiou N., Hilboll A., Ebojie F., Wittrock F, von Savigny C., Burrows J.P., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048,

Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modeling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5, 1053-1123.

Kandler, K., Benker, N., Bundk, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodríguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izañ a, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058–8074

Karanasiou, A., Diapouli, E., Cavalli, F., Eleftheriadis, K., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., and Reche, C., 2011. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. *Atmospheric Measurement Techniques*. 4, 2409–2419.

Kellogg, C.A., Griffin, D.W., Garrison, V.H., Peak, K.K., Royall, N., Smith, R.R., Shinn, E.A., 2004. Characterization of aerosolized bacteria and fungi from desert dust events in Mali, West Africa. *Aerobiologia*. 20, 99-110.

Khan, M.F., Shirasuna, Y., Hirano, K., Masunaga, S., 2010. Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5–10} and PM_{>10} in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmospheric Research*. 96, 159–72.

Kim, W., Lee, H., Kim, J., Jeong, U., Kweon, J., 2012. Estimation of seasonal diurnal variations in primary and secondary organic carbon concentrations in the urban atmosphere: EC tracer and multiple regression approaches. *Atmospheric Environment*. 56, 101-108.

Kim, K.H., Mishra, V.K., Kang, C.H., Choi, K.C., Kim, Y.J., Kim, D.S., 2006. The ionic compositions of fine and coarse particle fractions in the two urban areas of Korea. *Journal Environmental Management*. 78:170–82.

- Kim, Y., Kim, S.W., Yoon, S.C., Kim, M.H., Park, K.H., 2014. Aerosols properties and associated regional meteorology during winter pollution event at Gosan climate observatory, Korea. *Atmospheric Environment* 85, 9-17.
- Kirchmann, H., Esala, M., Morken, J., Ferm, M., Bussink, W., Gustavsson, J. And Jakobson, C. 1998. Ammonia emissions from Agriculture. *Nutrient Cycling Agroecosyst.* 51:1-3.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean., *Atmospheric Environment*. 41(34), 7351–68.
- Kocak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Contributions of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*. 41, 3806–3818.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2011. Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. *Atmospheric Environment*. 45, 6891-6900.
- Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2004b. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment* 38, 2067-2077.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Makale, R.H., Mihalopoulos, N., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 42, 6542-6550
- Kreidenweis, S.M., Walcek, C.J., Feingold, G., Gong, W.M., Jacobson, M.Z., Kim, C.H., 2003. Modification of Aerosol mass and size distribution due to aqueous phase SO₂ oxidation in clouds: comparisons of several models. *Journal of Geophysical Research* 108, 4213. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002697>.
- Kouyoumdjian, H. and Saliba, N. A. 2005. Ion concentrations of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols over the eastern Mediterranean region: seasonal variation and source identification. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 13053–13073
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere., *Atmospheric Environment*. 42, 3593-3624.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P., Laskin, A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*. 38, 6253-6261.

- Kuhlbusch, T.A.J., John, A.C., Fissan, H., Schmidt, K.G., Schmidt, F., Pfeffer, H.U., 1999. PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentration, chemical composition, and size distribution measurements at three different sites in the Ruhr-Area, Germany. *J Aerosol Sci*; 30: S45–6.
- Kumar, A., Mishra, M.K., Divkar, J.K., Rout, S., Narayanan, U., Hegde, A.G., 2010. Impact of particle size on distribution of major ions in acid- and water-soluble components of PM₁₀ atmospheric aerosols in the coastal region of Mumbai. *Atmospheric Research*. 98, 406–415.
- Lai, S.C., Zou, S.C., Cao, J.J., Lee, S.C., Ho, K.F., 2007. Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China. *J Environ Sci*; 19, 939–47.
- Lanzafame, R., Scandura, P.F., Famoso, F., Monforte, P., Oliveri, C., 2014. Air quality data for Catania: analysis and investigation case study 2010-2011. *Energy Procedia* 45, 681–690.
- Lei, H., Wuebbles, D.J., 2013. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality. *Atmospheric Environment*. 80, 472-477.
- Liao, H., Chen, W.T., Seinfeld, J.H., 2006. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols. *J. Geophys. Res.* 111, D12304. <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD006852>.
- Li, J., Khan, A.J., Husain, L., 2002. A technique for determination of black carbon in cellulose filter. *Atmospheric Environment* 36, 4699-4704.
- Lindfors, V., Laurila, T., Hakola, H., Steinbrecher, R., and Rinne, J.: Modeling speciated terpenoid emissions from European boreal forest, *Atmospheric Environment*., 34, 4983-4996, 2000.
- Liu, X.D., Espen, P.V., Adams, F., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., 2000. Biomass burning in southern Africa: individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 36, 135-155.
- Longhin, E., Pezzolato, E., Mantecca, P., Holme, J.A., Franzetti, A., Camatini, M., Gualtieri, M., 2013. Season linked responses to fine and quasi-ultrafine Milan PM in cultured cells. *Toxicol. Vitro*. 27, 551-559.
- Matsui, H., Koike, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Griffin, R.J., Miyazaki, Y., Yokouchi, Y., Ohara, T., 2009. Secondary organic aerosol formation in urban air: temporal variations and possible contributions from unidentified hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research -Atmospheres* 114, D04201. doi:10.1029/2008JD010164
- Mauderly, J.L., Chow, J.C., 2008. Health effects of organic aerosols. *Inhalation Toxicology* 20, 257-288.

Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., Luo, Y.F., 2002. Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science* 297:2250–3.

Maenhaut, W., Wang, W., and Chi, X., 2011. Semivolatile behaviour and filter sampling artifacts for dicarboxylic acids during summer campaigns at three forested sites in Europe. *Boreal Environment Research* 16, 273-287.

Michael, S., Montag, M., Dott, W., 2013. Pro-inflammatory effects and oxidative stress in lung macrophages and epithelial cells induced by ambient particulate matter. *Environmental Pollution* 183, 19-29.

Miyamoto, Y., Saito, Y., Magara, M., Usuda, S., 2002. Determination of elemental composition of airborne dust and dust suspended in rain. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* 255 (3), 553–557.

Mkoma, S.L., Maenhaut, W., Chi, X., Wang, W., and Raes, N., 2009. Chemical Composition and Mass Closure for PM₁₀ Aerosols during the 2005 Dry Season at a rural site in Morogoro, Tanzania. *X-Ray Spectrometry*. 38, 293-300.

Molina, M.J., Ivanov, A.V., Trakhtenberg, S., Molina, L.T., 2004. Atmospheric evolution of organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 31, L22104.

Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M., Akimoto, H., Amman, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Pre'vo't, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch., von Glasow, 2009. R. Atmospheric composition change – global and regional air quality (Accent Special Issue) 43 (33), 5264–5344.

Mukai, A., Ambe, Y., 1986. Characterization of humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmospheric Environment* 20, 813-819.

Nicolas, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J., 2009. Aerosols inorganic ions in a semiarid region on the southeastern Spanish Mediterranean Coast. *Water Air Soil Pollut.* 201, 149-159.

Öztürk, F., Zararsız, A., Dutkiewicz, V.A., Husain, L., Hopke, P.K., Tuncel, G., 2012. Temporal variations and sources of Eastern Mediterranean aerosols based on a 9-year observation., *Atmospheric Environment*. 61, 463–475.

Paoletti, L., De Barardis, B., Diociaiuti, M., 2002. Physicochemical characterization of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: An analysis of the seasonal trend. *Science of the Total Environment*. 292, 265–275.

Pateraki, St., Assimakopoulos, V.D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, Ch., 2012. Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area. *Science of the Total Environment*; 424, 251-263.

Pateraki St, Maggos Th, Michopoulos J, Flocas HA, Asimakopoulos DN, Vasilakos Ch 2008. Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region. *Chemosphere*. 72:496–503.

Pathak, R.K., Wang, T., Ho, K.F., Lee, S.C. 2011. Characterization of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC). *Atmospheric Environment*, 45, 318-325.

Peterson, M. R.; Richards, M. H. Thermal-optical-transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX2 in PM 2.5 by the EPA/NIOSH method (Session 5, Paper 83). Presented at the Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology, San Francisco, 2002; Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 2002

Piazzalunga, A., Bernardoni, V., Fermo, P., Valli, G., Vecchi, R., 2011. Technical note: on the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 10193-10203.

Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., 1988. Coarse and fine particle atmospheric nitrate and HNO₃(g) in Claremont, California, during the 1985 nitrogen species methods comparison study., *Atmospheric Environment*. 22, 1665–8.

Pio, C. A., Castro, L. M., and Ramos, M. O. 1994. Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method, in: *Proceedings of the Sixth European Symposium: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by: Angeletti, G. and Restelli, G., Report EUR 15609/2 EN, European Commission, 706–711.

Pope, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56, 709-742.

Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols Composition Transformation Climate and Health Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7520-40.

Prospero, J.M., Lamb, P.J., 2003. African droughts and dust transport to the Caribbean: climate change implications. *Science*. 302, 1024-1027.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology- 3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe., *Atmospheric Environment*. 44, 1308-1320.

Puustinen, A., Hameria, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., Hartog, J., Meliefste, K., 2007. Spatial variation of particle number and mass over four European cities., *Atmospheric Environment*, 41:6622–36.

Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities, *Atmospheric Environment* 38, 6547–6555.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.

Rae, J.G.L., Johnson, C.E., Bellouin, N., Boucher, O., Haywood, J.M., Jones, A., 2007. Sensitivity of global sulphate aerosol production to changes in oxidant concentrations and climate *Journal of Geophysical Research* [http://dx.doi.org/10.1029/](http://dx.doi.org/10.1029/1029/)

Ram, K., Sarin, M.M., 2011. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: implications to secondary aerosol formation. *Atmospheric Environment* 45, 460-468. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.055>.

Ram, K., Sarin, M.M., Hegde, P., 2008. Atmospheric abundances of primary and secondary carbonaceous species at two high-altitude sites in India: Sources and temporal variability. *Atmospheric Environment*. 42, 6785–6796.

Ramanathan, V., Li, F., Ramana, M.V., Praveen, P.S., Kim, D., Corrigan, C.E., et al 2007. Atmospheric brown clouds: hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing. *Journal of Geophysical Research Atmosphere*. 112:D22S21.

Ramanathan, V. et al. 2001. Indian Ocean experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *Journal of Geophysical Research*. 106, doi:10.1029/2001JD900133.

Ramanathan, V. et al 2005. Atmospheric brown clouds: impacts on south Asian climate and hydrological cycle. *Proceedings of the Nationality. Academy. Sciences of the United States of America*. 102, 5326–5333.

Reisinger, P., Wonaschütz, A., Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Jankowski, N., et al 2008. Intercomparison of measurement techniques for black and elemental carbon under urban background conditions in wintertime: influence of biomass combustion. *Environmental Science and Technology*. 42, 884-889.

Rengarajan, R., Sudheer, A.K., Sarin, M.M., 2011. Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*. 102, 420–431.

Rengarajan, R., Sarin, M.M., Sudheer, A.K., 2007. Carbonaceous and inorganic species in atmospheric aerosols during wintertime over urban and high- altitude sites in North India. *Journal of Geophysical Research D Atmospheres*, 112, doi: 10.1029/2006JD008150.

Reyes, M, Diaz, J, Tobías, A; Montero, JC; Linares, C, 2014. Impact of Saharan dust particles on hospital admissions in Madrid (Spain). *International Journal of Environmental Health Research*, 24(1), 63-72, doi: 10.1080/09603123.2013.782604.

Rgar, 1997. Acid deposition in the United Kingdom 1992-1994. Fourth Report of the Review Group on Acid Rain. Department of the Environment, London. 27-52.

Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* 315,1259-1262.

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., and Plana, F., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the Western Mediterranean. 107, D24, 4777.

Rozaini, M.Z.H. 2012. The Chemistry of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Aerosols, *Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics Chemistry and Physics*, Dr. Hayder Abdul-Razzak (Ed.), ISBN: 978-953-51-0728-6, InTech, DOI: 10.5772/50127. Available from: <http://www.intechopen.com/books/atmospheric-aerosols-regional-characteristics-chemistry-and-physics/the-chemistry-of-dicarboxylic-acids-in-the-atmospheric-aerosols>

Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela M., Jarvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.M. and Hillamo, R., 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8, 6281-6295.

Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., Kumari, K.M., 2012. Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmospheric Environment* 113, 13-21.

Schwarz, J., Chi, X., Maenhaut, W., Civi, M., Hovorka, J., Smolík, J., 2008. Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague. *Atmospheric Research*. 90, 287-302.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* (Section 5). John Wiley, New York.

Sharma, S.K., Mandal, T.K., Saxena, M., Rashmi, Sharma, A. Datta, A. Saud, T., 2014. Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM₁₀ in Delhi, India. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 113, 10–22.

Shon, Z.H., Ghosh, S., Kim, K.H., Song, S.K., Jung, K., Kim, N.J., 2013. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle. *Atmospheric Research*. 132–133, 309–321.

Sillanpaa, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.:2005 Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5, 2869–2879,

Sioutas, C., Ning, Z., Geller, M.D., Moore, K.F., Sheesley, R., Schauer, J.J., 2007. Daily variation in chemical characteristics of urban ultrafine aerosols and inference of their sources. *Environmental Science & Technology*. 41, 6000-6006.

Smith, G.W., Ives, L.D., Nagelkerken, I.A., Ritchie, K.B., 1996. Caribbean sea-fan mortalities. *Nature*. 383-487.

Smith, S.J. ve Bond, T.C., 2014. Two hundred fifty years of aerosols and climate: the end of the age of aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 14, 537–549.

Smith, S.J., West, J.J., and Kyle, P., 2011. Economically Consistent Long-Term Scenarios for Air Pollutant and Greenhouse Gas Emissions, *Climate Change*. 108, 619–627.

Stelson, A.W., Bassett, M.E., Seinfeld, J.H., 1983. Thermodynamic equilibrium properties of aqueous solutions of nitrate, sulfate and ammonium. In: Teasly, J. (Ed.), *Chemistry of Particles. Fog and Rain*. Ann Arbor Science, Woburn, MA.

Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N., 1999. Evolution of secondary organic aerosol formation in winter., *Atmospheric Environment*. 33, 4849-4863.

Sullivan, R.C., Guazzotti, S.A., Sodeman, D.A., Tang, Y., Carmichael, G.R., Prather, K.A., 2007. Mineral dust is a sink for chlorine in the marine boundary layer. *Atmospheric Environment*. 41, 7166-7179.

Sunset Laboratory Inc., Organic Carbon / Elemental Carbon (OCEC) Laboratory Instrument Manual, 2013, USA.

Sutton, M. A., Place, C.J., Eager, M., Fowler, D. and Smith, R.I., 1995. Assessment of the magnitude of ammonia emission in the United Kingdom., *Atmospheric Environment*. 29, 1393-1411.

Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zampas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2010b. Aerosol chemical composition over Istanbul. *The Science of the Total Environment*. 408, 2482-2491.

Tian, Y.Z., Shi, G.L., Han, S.Q., Zhang, Y.F., Feng, Y.C., Liu, G.R., Gao, L.J., Wu, J.H., Zhu, T., 2013. Vertical characteristics of levels and potential sources of water-soluble ions in PM₁₀ in a Chinese megacity. *The Science of the Total Environment* 447, 1–9.

Turpin, B. J., and J. J. Huntzicker (1991), Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmospheric Environment. Part A*, 25, 207–215.

Usher, C.R., Michel, A.E., Grassin, V.H., 2003a. Reactions on mineral dust. *Chemical Reviews*. 103, 4883-4939.

Usher, C.R., Michel, A.E., Stec, D., Grassian, V.H., 2003b. Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust. *Atmospheric Environment*. 37, 5337-5347.

Vedal, S., 1997. Ambient particles and health: lines that divide. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 47, 551-581.

Vercauteren, J., Matheeußen, C., Wauters, E., Roekens, E., van Grieken, R., Krata, A., Makarovska, Y., Maenhaut, W., Chi, X., Geypens, B., 2011. Chemkar PM₁₀: An extensive look at the local differences in chemical composition of PM₁₀ in Flanders, Belgium, *Atmospheric Environment* 45, 108-116.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Wijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Vecera, Z., 2007. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment* 41, 5972-5983.

Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z., 2006. Influence of sampling artefacts on measured PM, OC, and EC levels in carbonaceous aerosols in urban area. *Environmental Science & Technology*. 40, 107-117.

Walker, J.T.; Aneja, V.P.; Dickey, D.A., 2000. Atmospheric Transport and Wet Deposition of Ammonium in North Carolina. *Atmospheric Environment*, 34, 3407-3418.

Wang, G. H. Zhou, B. H. Cheng, C. L. Cao, J. J. Li, J. J. Meng, J. J. Tao, J. Zhang, R. J. and Fu, P. Q. 2013. Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 13, 819–835

Wang, H., Shooter, D., 2001. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources. *Atmospheric Environment* 35, 6031–6040.

Wang, X.M., Carmichael, G., Chen, D., Tang, Y., Wang, T., 2005. Impacts of different emission sources on air quality during March 2001 in the Pearl River Delta, PR Dregion. *Atmospheric Environment* 39, 5227-5241.

Wang, Y., Zhuang, G.S., Sun, Y.L., An, Z.S., 2006a. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing. *Atmospheric Environment* 40, 6579-6591.

Wang, Y., Zhuang, G.S., Zhang, X.Y., Huang, K., Xu, C., Tang, A.H., Chen, J.M., An, Z.S., 2006b. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment* 40, 2935-2952.

Watson, J.G., 2002. Critical review-visibility: science and regulation. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 52, 628-713.

Weir-Brush, J.R., Garrison, V.H., Smith, G.W., Shinn, E.A., 2004. The relationship between gorgonian coral (Cnidaria: Gorgonacea) diseases and African dust storms. *Aerobiologia*. 20, 119-126.

Weitkamp, E.A., Lambe, A.T., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009. Laboratory measurements of the heterogeneous oxidation of condensed-phase organic molecular markers for motor vehicle exhaust. *Environmental Science & Technology* 43, doi:10.1021/es800745

Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber. *Environmental Science & Technology* 41, 6969-6975

Wu, L., Feng, Y., Wu, J., Zhu, T., Bi, X., Han, B., Yang, W., Yang, Z., 2009. Secondary organic carbon quantification and source apportionment of PM₁₀ in Kaifeng, China. *Journal of Environmental Sciences* 21, 1353-1362.

Yao, X.H., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., 2002. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36, 4223-34.

Yatkin, S., Bayram, A., 2008. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 71, 685-696.

Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Tørseth, K., 2007. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5711-5725.

Yu, S., Dennis, R.L., Bhawe, P.V., Eder, B.K., 2004. Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon and elemental carbon, and air quality modelled primary (OC/EC) ratios. *Atmospheric Environment* 38, 5257-5268.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencser, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.C., Rosman, K., Zebühr, Y.,

1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733-2743.

Zhang, T., Cao, J.J., Tie, X.X., Shen, Z.X., Liu, S.X., Ding, H., 2011a. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: seasonal variations and sources. *Atmospheric Research* 102, 110–9.

Zhang, Y.H., Hu, M., Zhong, L.J., Wiedensohler, A., Liu, S.C., Andreae, M.O., Wang, W., Fan, S.J., 2008a. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004. *Atmospheric Environment* 42, 6157-6153.

Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H. and Weber, R.J. 2010. Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 6839-6853

Zhao, J., Peng, P., Song, J., Ma, S., Sheng, G., Fu, J., 2011. Characterization of macromolecular organic matter in atmospheric dust from Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* 45, 5612-5620.

Zhao, P., Dong, F., Yang, Y., He, D., Zhao, X., Zhang, W., Yao, Q., Liu, H., 2013. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmospheric Environment* 71, 389-398.

Zhao, Y.L., Hu, M., Slanina, S., Zhang, Y.H., 2007. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking. *Environmental Science & Technology* 41, 99-105.

Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., 1999. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong., *Atmospheric Environment* 33, 843–3.

EKLER
KORELASYON MATRİKSLERİ

EK A

Nisan ayı analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC	PM
Na ⁺	1.000													
NH ₄ ⁺	-0.134	1.000												
	0.649													
K ⁺	0.816	0.244	1.000											
	0.000	0.401												
Mg ²⁺	0.909	0.020	0.834	1.000										
	0.000	0.945	0.000											
Ca ²⁺	0.641	0.116	0.833	0.765	1.000									
	0.001	0.693	0.000	0.000										
SO ₄ ²⁻	0.657	0.270	0.801	0.705	0.779	1.000								
	0.001	0.351	0.000	0.000	0.000									
PO ₄ ³⁻	0.240	0.612	0.206	0.105	0.013	0.232	1.000							
	0.370	0.060	0.443	0.699	0.962	0.388								
NO ₃ ⁻	0.530	0.469	0.783	0.555	0.565	0.808	0.207	1.000						
	0.011	0.090	0.000	0.007	0.006	0.000	0.441							
Cl ⁻	0.414	-0.158	0.026	0.290	-0.127	-0.077	-0.099	-0.049	1.000					
	0.070	0.590	0.913	0.214	0.594	0.740	0.736	0.834						
OC	0.219	0.158	0.506	0.223	0.540	0.451	-0.010	0.354	-0.123	1.000				
	0.340	0.590	0.019	0.332	0.012	0.035	0.972	0.106	0.607					
EC	0.277	0.407	0.458	0.352	0.388	0.506	0.353	0.371	0.003	0.299	1.000			
	0.212	0.148	0.032	0.108	0.075	0.014	0.179	0.081	0.990	0.177				
CC	0.007	0.811	0.746	0.509	0.720	0.592	0.509	0.729	-0.881	0.522	0.840	1.000		
	0.991	0.096	0.148	0.381	0.170	0.293	0.381	0.162	0.049	0.367	0.075			
TC	0.532	0.111	0.836	0.612	0.860	0.741	-0.049	0.594	-0.100	0.847	0.468	0.967	1.000	
	0.011	0.705	0.000	0.002	0.000	0.000	0.856	0.003	0.666	0.000	0.024	0.007		
PM	0.492	0.211	0.487	0.439	0.565	0.511	0.411	0.335	0.201	0.545	0.288	0.820	0.470	1.000
	0.020	0.468	0.021	0.041	0.006	0.013	0.114	0.119	0.382	0.009	0.182	0.089	0.024	

EK B

Mayıs-Haziran ayı analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	PM	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC
PM	1.000														
Na ⁺	-0.595	1.000													
	0.000														
NH ₄ ⁺	-0.014	-0.150	1.000												
	0.938	0.430													
K ⁺	-0.286	0.712	-0.135	1.000											
	0.087	0.000	0.447												
Mg ²⁺	-0.372	0.966	-0.318	0.730	1.000										
	0.023	0.000	0.067	0.000											
Ca ²⁺	0.444	-0.683	-0.366	-0.302	-0.433	1.000									
	0.006	0.000	0.033	0.069	0.007										
F ⁻	0.288	-0.385	-0.476	-0.025	-0.142	0.621	1.000								
	0.099	0.036	0.005	0.889	0.422	0.000									
SO ₄ ²⁻	-0.304	0.411	0.216	0.646	0.419	-0.457	-0.195	1.000							
	0.068	0.018	0.220	0.000	0.010	0.004	0.268								
PO ₄ ³⁻	-0.288	0.714	-0.068	0.592	0.759	-0.225	-0.152	0.006	1.000						
	0.194	0.001	0.781	0.004	0.000	0.314	0.533	0.979							
NO ₃ ⁻	-0.074	0.137	0.247	0.245	0.261	0.060	0.135	0.439	0.251	1.000					
	0.662	0.447	0.159	0.144	0.119	0.726	0.447	0.007	0.260						
Cl ⁻	0.133	0.142	-0.243	0.119	0.259	0.261	0.203	-0.097	0.155	0.328	1.000				
	0.432	0.430	0.166	0.483	0.122	0.119	0.250	0.569	0.490	0.048					
OC	0.509	-0.676	0.136	-0.401	-0.590	0.738	0.378	-0.405	-0.430	-0.022	0.192	1.000			
	0.001	0.000	0.442	0.014	0.000	0.000	0.028	0.013	0.046	0.899	0.254				
EC	0.371	-0.382	-0.021	-0.029	-0.192	0.669	0.403	-0.087	-0.119	0.386	0.278	0.645	1.000		
	0.024	0.028	0.907	0.864	0.256	0.000	0.018	0.610	0.599	0.018	0.096	0.000			
CC	0.287	-0.099	0.227	0.178	-0.192	0.097	-0.067	0.100	-0.212	-0.308	-0.130	0.600	0.275	1.000	
	0.139	0.637	0.265	0.365	0.329	0.625	0.746	0.613	0.449	0.111	0.510	0.001	0.156		
TC	0.509	-0.615	0.047	-0.329	-0.513	0.807	0.415	-0.449	-0.301	-0.057	0.211	0.961	0.702	0.676	1.000
	0.001	0.000	0.792	0.047	0.001	0.000	0.015	0.005	0.174	0.740	0.210	0.000	0.000	0.000	

EK C

Eylül ayı analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	PM	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC
PM	1.000													
Na ⁺	-0.349	1.000												
	0.396													
NH ₄ ⁺	0.461	0.485	1.000											
	0.251	0.223												
K ⁺	0.768	-0.594	0.198	1.000										
	0.026	0.120	0.638											
Mg ²⁺	0.212	0.789	0.756	-0.080	1.000									
	0.614	0.020	0.030	0.850										
Ca ²⁺	0.843	-0.292	0.435	0.844	0.228	1.000								
	0.009	0.482	0.282	0.008	0.587									
F ⁻	0.043	-0.057	-0.175	-0.189	-0.206	0.020	1.000							
	0.919	0.892	0.679	0.654	0.624	0.962								
SO ₄ ²⁻	0.095	0.718	0.907	-0.176	0.766	0.084	-0.278	1.000						
	0.823	0.045	0.002	0.676	0.027	0.843	0.504							
NO ₃ ⁻	0.185	0.760	0.860	-0.163	0.914	0.077	-0.317	0.921	1.000					
	0.662	0.029	0.006	0.700	0.002	0.857	0.444	0.001						
Cl ⁻	0.381	-0.057	0.330	0.217	0.059	0.073	-0.525	0.329	0.321	1.000				
	0.352	0.894	0.424	0.605	0.890	0.863	0.181	0.426	0.438					
OC	0.721	-0.610	-0.057	0.716	-0.237	0.794	0.062	-0.332	-0.353	0.191	1.000			
	0.044	0.108	0.894	0.046	0.571	0.019	0.884	0.422	0.391	0.650				
EC	0.665	-0.531	-0.022	0.769	-0.155	0.878	0.187	-0.338	-0.368	-0.089	0.931	1.000		
	0.072	0.176	0.958	0.026	0.714	0.004	0.658	0.413	0.370	0.834	0.001			
CC	0.733	-0.707	-0.165	0.787	-0.298	0.757	0.042	-0.477	-0.434	0.176	0.967	0.909	1.000	
	0.039	0.050	0.696	0.020	0.474	0.030	0.921	0.232	0.283	0.678	0.000	0.002		
TC	0.742	-0.638	-0.061	0.768	-0.256	0.812	0.090	-0.363	-0.379	0.181	0.994	0.945	0.980	1.000
	0.035	0.089	0.886	0.026	0.541	0.014	0.832	0.376	0.354	0.667	0.000	0.000	0.000	

EK D

Ekim ayı analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	PM	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC
PM	1.000													
Na ⁺	0.065	1.000												
	0.786													
NH ₄ ⁺	0.745	0.045	1.000											
	0.000	0.852												
K ⁺	0.952	0.235	0.807	1.000										
	0.000	0.318	0.000											
Mg ²⁺	0.763	-0.041	0.701	0.743	1.000									
	0.000	0.872	0.001	0.000										
Ca ²⁺	0.867	0.009	0.792	0.848	0.885	1.000								
	0.000	0.970	0.000	0.000	0.000	0.000								
F ⁻	0.689	0.140	0.627	0.719	0.695	0.810	1.000							
	0.000	0.556	0.002	0.000	0.001	0.000								
SO ₄ ²⁻	0.585	0.020	0.875	0.620	0.541	0.699	0.572	1.000						
	0.005	0.932	0.000	0.003	0.017	0.000	0.007							
NO ₃ ⁻	0.563	0.065	0.821	0.621	0.649	0.723	0.679	0.904	1.000					
	0.008	0.787	0.000	0.003	0.003	0.000	0.001	0.000						
Cl ⁻	0.853	0.035	0.761	0.823	0.678	0.799	0.791	0.701	0.604	1.000				
	0.000	0.882	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004					
OC	0.930	0.118	0.734	0.935	0.704	0.782	0.582	0.584	0.531	0.815	1.000			
	0.000	0.621	0.000	0.000	0.001	0.000	0.006	0.005	0.013	0.000				
EC	0.853	0.248	0.644	0.893	0.569	0.635	0.476	0.453	0.492	0.667	0.911	1.000		
	0.000	0.292	0.002	0.000	0.011	0.002	0.029	0.039	0.023	0.001	0.000			
CC	0.352	0.068	0.403	0.403	0.123	0.034	-0.021	0.010	-0.228	0.417	0.518	0.334	1.000	
	0.393	0.873	0.323	0.323	0.771	0.936	0.961	0.981	0.588	0.304	0.188	0.419		
TC	0.971	0.130	0.735	0.951	0.685	0.800	0.627	0.535	0.469	0.841	0.944	0.876	0.513	1.000
	0.000	0.584	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.013	0.032	0.000	0.000	0.000	0.193	

EK E

Gündüz örneklerinin analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	PM	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC
PM	1.000														
Na ⁺	-0.124	1.000													
	0.386														
NH ₄ ⁺	-0.095	-0.480	1.000												
	0.495	0.001													
K ⁺	0.087	0.446	0.563	1.000											
	0.514	0.001	0.000												
Mg ²⁺	-0.043	0.960	-0.419	0.447	1.000										
	0.752	0.001	0.002	0.001											
Ca ²⁺	0.368	-0.121	-0.270	0.210	0.107	1.000									
	0.004	0.396	0.049	0.110	0.429										
F ⁻	0.146	-0.203	0.301	0.422	-0.032	0.339	1.000								
	0.283	0.166	0.027	0.001	0.817	0.011									
SO ₄ ²⁻	0.042	0.014	0.559	0.449	0.000	0.196	0.305	1.000							
	0.754	0.920	0.001	0.001	0.999	0.136	0.022								
PO ₄ ³⁻	-0.135	0.815	0.145	0.492	0.815	-0.015	-0.045	0.168	1.000						
	0.571	0.001	0.592	0.028	0.001	0.951	0.860	0.479							
NO ₃ ⁻	0.156	0.255	0.084	0.326	0.331	0.463	0.367	0.620	0.524	1.000					
	0.237	0.071	0.545	0.012	0.012	0.001	0.005	0.001	0.018						
Cl ⁻	0.086	-0.123	0.684	0.522	-0.094	0.004	0.584	0.581	0.063	0.204	1.000				
	0.546	0.420	0.001	0.001	0.513	0.980	0.001	0.001	0.810	0.148					
OC	0.248	-0.325	0.555	0.529	-0.254	0.400	0.587	0.512	-0.209	0.235	0.753	1.000			
	0.068	0.026	0.001	0.001	0.067	0.003	0.001	0.001	0.392	0.085	0.001				
EC	0.306	-0.142	-0.049	0.264	-0.008	0.465	0.203	0.054	-0.097	0.255	0.183	0.355	1.000		
	0.018	0.319	0.726	0.043	0.953	0.001	0.134	0.685	0.685	0.052	0.194	0.008			
CC	0.450	-0.220	0.648	0.635	-0.263	0.014	0.434	0.419	-0.051	-0.085	0.744	0.911	0.249	1.000	
	0.005	0.204	0.001	0.001	0.111	0.933	0.007	0.009	0.863	0.610	0.001	0.001	0.132		
TC	0.304	-0.239	0.483	0.586	-0.145	0.500	0.520	0.356	-0.115	0.172	0.644	0.974	0.430	0.945	1.000
	0.019	0.091	0.001	0.001	0.283	0.001	0.001	0.006	0.629	0.192	0.001	0.001	0.001	0.001	

EK F

Gece örneklerinin analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri ve her parametreye ait p değerleri

	PM	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	OC	EC	CC	TC
PM	1.000														
Na ⁺	-0.223	1.000													
	0.109														
NH ₄ ⁺	0.248	-0.215	1.000												
	0.063	0.130													
K ⁺	0.693	0.107	0.600	1.000											
	0.001	0.448	0.001												
Mg ²⁺	-0.097	0.958	-0.319	0.091	1.000										
	0.482	0.001	0.020	0.509											
Ca ²⁺	0.576	-0.141	-0.282	0.169	0.084	1.000									
	0.001	0.314	0.033	0.201	0.541										
F ⁻	0.269	0.051	-0.005	0.198	0.168	0.290	1.000								
	0.045	0.727	0.973	0.145	0.235	0.030									
SO ₄ ²⁻	0.249	0.091	0.385	0.275	0.123	0.340	0.232	1.000							
	0.060	0.523	0.003	0.037	0.377	0.009	0.088								
PO ₄ ³⁻	-0.064	-0.168	0.109	-0.051	-0.142	0.083	0.901	0.234	1.000						
	0.821	0.566	0.724	0.857	0.613	0.769	0.001	0.420							
NO ₃ ⁻	0.295	0.099	0.129	0.133	0.213	0.479	0.290	0.742	0.022	1.000					
	0.025	0.486	0.343	0.319	0.122	0.001	0.032	0.001	0.940						
Cl ⁻	0.314	0.099	-0.024	0.170	0.187	0.364	0.406	0.356	-0.214	0.350	1.000				
	0.016	0.485	0.860	0.202	0.176	0.005	0.002	0.006	0.462	0.007					
OC	0.792	-0.199	0.599	0.884	-0.195	0.175	0.191	0.184	0.023	0.078	0.184	1.000			
	0.001	0.152	0.001	0.001	0.157	0.188	0.163	0.170	0.935	0.566	0.171				
EC	0.819	-0.164	0.501	0.838	-0.144	0.181	0.158	0.090	-0.085	0.112	0.157	0.921	1.000		
	0.001	0.241	0.001	0.001	0.294	0.169	0.246	0.499	0.763	0.401	0.238	0.001			
CC	0.326	-0.197	0.496	0.479	-0.245	0.066	0.076	0.096	0.423	-0.298	0.052	0.849	0.392	1.000	
	0.064	0.288	0.004	0.005	0.169	0.714	0.683	0.601	0.257	0.097	0.776	0.001	0.024		
TC	0.823	-0.192	0.555	0.889	-0.176	0.246	0.220	0.196	0.045	0.080	0.211	0.989	0.914	0.886	1.000
	0.001	0.169	0.001	0.001	0.199	0.060	0.104	0.141	0.873	0.551	0.112	0.001	0.001	0.001	