

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BOLU KENT MERKEZİNDE FARKLI PARÇACIK
BOYUTUNDA TOPLANAN AEROSOL ÖRNEKLERİNDE
İYONİK TÜRLERİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU ÜNAL

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. FATMA ÖZTÜRK

BOLU, TEMMUZ - 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Bureu ÜNAL tarafından hazırlanan “**BOLU KENT MERKEZİNDE FARKLI PARÇACIK BOYUTUNDA TOPLANAN AEROSOL ÖRNEKLERİNDE İYONİK TÜRLERİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir. 29/07/2024

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi D. Deniz GENÇ TOKGÖZ
Hacettepe Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr.Üyesi Kadir ULUTAŞ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin Turnitin adlı programında enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %30'u geçmemektedir.

.....

BURCU ÜNAL

ÖZET

**BOLU KENT MERKEZİNDE FARKLI PARÇACIK BOYUTUNDA
TOPLANAN AEROSOL ÖRNEKLERİNDE İYONİK TÜRLERİN
BELİRLENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BURCU ÜNAL
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FATMA ÖZTÜRK)
BOLU, TEMMUZ - 2024
XV + 115**

Ülkemizi de içine alan Doğu Akdeniz bölgesinde gerçekleştirilen çalışmalar bölgede gözlenen hızlı ısınmanın partikül madde (PM) kimyasal kompozisyonu ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. PM kimyasal kompozisyonu halk sağlığını da olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, ülkemizde hem partikül maddenin boyut dağılımı hem de kimyasal kompozisyonu üzerinde yapılan çalışmalar son derece azdır. Bu durum hava kirliliğinin insan sağlığı ve iklim değişikliği üzerindeki etkilerini belirlemede kısıtlar oluşturmaktadır. Bu çalışma, Bolu şehir merkezinde Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü'nün bahçesinde araştırma grubumuz tarafından çalıştırılan hava kalitesi izleme istasyonunda 4/5/2021-6/9/2022 tarihleri arasında gerçekleştirilen örnekleme çalışmasının sonuçlarını içermektedir. Çalışma kapsamında altı farklı fraksiyonda (>7.2 , $3-7.2$, $1.5-3$, $0.95-1.5$, $0.49-0.95$, <0.49 μm) toplanan PM örnekleri iyonlar (Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-}) açısından analiz edilmiştir. PM kompozisyon verisi incelendiğinde iyon konsantrasyonlarının $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ile $1.61 \pm 0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Sülfat ve amonyum gibi bazı antropojenik iyonların tek tepeli dağılım gösterirken nitrat gibi bazı iyonlar çift tepeli dağılım göstermiştir Sülfat oksidasyonunun istasyonda sıcaklık, bağıl nem ve rüzgar hızı gibi meteorolojik parametrelerden etkilendiği belirlenmiştir. Öte yandan, nitratın öncüllerinden dönüşümünün örnekleme bölgesinde çok düşük olduğu bulunmuştur. Bu çalışma ayrıca, PM ile ilişkili katyonların anyonları nötralize edebileceğini ve dolayısıyla PM'nin asidik özellik göstermediğini ortaya koymuştur. Son olarak, örnekleme alanını etkileyen kirlenici kaynaklarını belirlemek amacıyla veri setine faktör analizi uygulanmıştır. Yanma, toprak ve trafik emisyonları ana kirlenici kaynakları olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Bolu, Aerosol, Ana İyonlar, Nötralizasyon, Faktör Analizi

ABSTRACT

SIZE-SEGREGATED IONIC SPECIES IN AEROSOL SAMPLES COLLECTED AT URBAN CITY CENTER OF BOLU

MASTER'S THESIS

BURCU ÜNAL

BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. FATMA ÖZTÜRK)

BOLU, JULY 2024

XV + 115

It has been shown in the literature that particulate matter (PM) chemical composition is responsible for higher warming rate at Eastern Mediterranean including our country. PM composition does not only impact climate change in the region but also public health adversely. In contrast to these facts, the number of studies investigating the chemical composition of size-segregated samples is very scarce in our country. This study was conducted at an air quality monitoring station established at the city center of Bolu. PM samples were collected at six different particle sizes (>7.2 , $3-7.2$, $1.5-3$, $0.95-1.5$, $0.49-0.95$, <0.49 μm) between 4/5/2021-6/9/2022 and analyzed in terms of ions (Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-}). The measured levels were ranged from $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $1.61 \pm 0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Size distribution analyzes showed that some of the anthropogenic ions such as sulfate and ammonium showed unimodal distribution while some of them, for instance, nitrate showed bimodal distribution in the study. Sulfate oxidation is impacted at the station by meteorological parameters such as temperature, relative humidity and wind speed. On the other hand, it has been found that conversion of nitrate from its precursors is very low at the sampling location. This study also showed that the cations associated with PM are capable of neutralizing anions so that PM is not acidic. Lastly, factor analyses applied to generated data revealed that combustion and traffic emissions along with the resuspended dust are affecting the chemical composition of PM in the study area.

KEYWORDS: Bolu, Aerosol, Major Ions, Neutralization, Factor Analysis

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xii
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiii
TEŞEKKÜR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Araştırma Hipotezleri	4
1.2 Tez Çalışmasının Kapsamı	5
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	6
2.1 Atmosfer İçeriği.....	6
2.2 Hava Kirliliği	7
2.3 Küresel Isınma ve İklim Değişikliği.....	10
2.4 Partikül Madde.....	11
2.4.1 Partikül Maddenin Kaynakları ve Oluşumu	11
2.4.2 Partikül Madde Boyut Dağılımı	13
2.4.3 Partikül Maddenin İnsan Sağlığına Etkisi	15
2.4.4 Partikül Maddenin Çevre Üzerindeki Etkisi.....	16
2.5 Aerosol İçeriği	19
2.5.1 Azot Oksitler (NO _x).....	20
2.5.2 Elementel Karbon (EC)	21
2.5.3 Organik Karbon (OC).....	21
2.6 İkincil İnorganik Aerosoller	21
2.6.1 Sülfat Aerosoller.....	22
2.6.2 Nitrat Aerosoller.....	23
2.7 Aerosollerin Uzun Mesafeli Taşınımı	24
2.8 Partikül Madde ve İyon İçeriği Üzerine Ülkemizde Yapılan Çalışmalar	26
3. MATERYAL METOD.....	30
3.1 Sabit İstasyonda Partikül Madde (PM) Örneklerinin Toplanması	30
3.1.1 Örnekleme Alanı.....	30
3.1.2 Partikül Madde Örnekleyici.....	32
3.1.3 Çalışma Alanı Meteorolojisi.....	34
3.2 Toplanan Örneklerin Analizi	36
3.2.1 Partikül Madde Kütle Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	36
3.2.2 Partikül Madde Örneklerinin İyon Analizi Öncesi Ekstrakte Edilmesi.....	36

3.2.3 Partikül Madde Örneklerinin İyon Analizleri.....	37
3.2.4 Tayin Sınırının Belirlenmesi	42
3.2.5 Kalite Güvence ve Kalite Kontrol	43
3.3 Faktör Analizi	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1 PM Örneklerinin Kütle Konsantrasyonları.....	52
4.2 PM Örneklerinde Belirlenen İyon Parametrelerinin İstatistiksel Özeti...	52
4.3 Literatür ile Karşılaştırma.....	57
4.4 İyon Parametrelerinin Zamansal Değişimi	63
4.5 Kimyasal Kompozisyonda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimi	70
4.6 İyon Konsantrasyonlarının Parçacık Boyutuna Göre Dağılımı	77
4.7 Sülfür ve Azot Oksidasyon Oranları.....	81
4.8 Partikül Maddenin Nötralizasyon Kapasitesi	91
4.9 Korelasyon Analizi	93
4.10 Faktör Analizi ile Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	104
6. KAYNAKLAR.....	107

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Dünya genelinde 2017 yılında gözlenen PM _{2.5} ile ilişkili ölüm oranları	1
Şekil 1.2. (a) Finokali (Girit) ve (b) Atina (Yunanistan) aylık sülfat konsantrasyonunun uzun dönem değişimi	2
Şekil 1.3. Türkiye'yi etkileyen çöller	4
Şekil 2.1. Hava kirliliği kaynakları (24)	9
Şekil 2.2. Orman yangının New York'taki etkisi	9
Şekil 2.3. Sera etkisi şematik gösterimi	11
Şekil 2.4. Atmosferdeki partikül boyutunun kütlese dağılımı(46)	13
Şekil 2.5. Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütlese dağılımı (48).....	14
Şekil 2.6. Partiküllerin solunum yollarındaki yerleşim noktaları	16
Şekil 2.7. Glacier Ulusal Parkı manzarası üzerinde bölgesel veya tekdüze pusun etkisi	17
Şekil 2.8. Aerosol içeriği (66)Kükürt Oksitler (SO _x)	20
Şekil 2.9. PM ve diğer kirleticiler için taşınma mesafeleri.....	25
Şekil 3.1. Çalışma alanını gösteren harita.....	30
Şekil 3.2. PM örneklerinin toplandığı örnekleme kabini	32
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan PM örnekleme kabini.....	33
Şekil 3.4. Yüksek hacimli kaskat örnekleme kabini ile toplanan PM örnekleri.....	34
Şekil 3.5. Ocak 2021–Haziran 2022 tarihleri arasında meteorolojik parametrelerin saatlik ortalamalarının istatistiksel özeti	35
Şekil 3.6. Örneklem dönemine ait rüzgar gülü	36
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan iyon kromatografi (DIONEX 1100) cihazı....	37
Şekil 3.8. Örnek anyon kromatogramı	38
Şekil 3.9. Örnek katyon kromatogramı.....	39
Şekil 3.10. Anyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri	40
Şekil 3.11. Katyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri	41
Şekil 3.12. Örnek anyon standartı kromatogramı	41
Şekil 3.13. Örnek katyon standartı kromatogramı	42
Şekil 3.14. Anyon ve katyon parametreleri arasındaki ilişki	43
Şekil 4.1. Klorür iyonu parçacık boyut dağılım grafiği	58
Şekil 4.2. SO ₄ ²⁻ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	63
Şekil 4.3. Cl ⁻ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	65
Şekil 4.4. K ⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	66
Şekil 4.5. Na ⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi.....	66
Şekil 4.6. NH ₄ ⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	67
Şekil 4.7. NO ₃ ⁻ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi.....	68
Şekil 4.8. Mg ²⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	69
Şekil 4.9. Ca ²⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi	70
Şekil 4.10. F ⁻ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	71
Şekil 4.11. NO ₂ ⁻ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi	72
Şekil 4.12. Cl ⁻ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi	72

Şekil 4.13. PO_4^{3-} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	73
Şekil 4.14. NO_3^- konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	73
Şekil 4.15. SO_4^{2-} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	74
Şekil 4.16. Na^+ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	74
Şekil 4.17. NH_4^+ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	75
Şekil 4.18. Mg^{2+} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	75
Şekil 4.19. Ca^{2+} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	76
Şekil 4.20. K^+ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi.....	76
Şekil 4.21. İyon parametrelerinin farklı parçacık boyutunda belirlenen konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi.....	79
Şekil 4.22. İyon parametrelerinin farklı parçacık boyutunda belirlenen konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi (Devam)	80
Şekil 4.23. Hesaplanan SOR değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi	82
Şekil 4.24. PM_{10} fraksiyonunda belirlenen SOR değerinin mevsimsel değişimi.....	84
Şekil 4.25. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin sıcaklık ile değişimi	85
Şekil 4.26. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin nispi nem ile değişimi	85
Şekil 4.27. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi	86
Şekil 4.28. Hesaplanan NOR değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi	87
Şekil 4.29. PM_{10} fraksiyonunda belirlenen NOR değerinin mevsimsel değişimi.....	88
Şekil 4.30. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin sıcaklık ile değişimi	89
Şekil 4.31. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin nispi nem ile değişimi	89
Şekil 4.32. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi	90
Şekil 4.33. PM_{10} fraksiyonu için hesaplanan SOR ve NOR değerlerinin meteorolojik parametreler ve gaz fazlı kirleticiler ile korelasyonu.....	91
Şekil 4.34. Hesaplanan NF değerinin parçacık boyutu ile değişimi	92
Şekil 4.35. En küçük parçacık fraksiyonunda ($<0.49 \mu\text{m}$) belirlenen parametreler arasındaki korelasyon.....	93
Şekil 4.36. $0.49-0.95 \mu\text{m}$ parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon.....	95
Şekil 4.37. $0.95-1.5 \mu\text{m}$ parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon	96
Şekil 4.38. $1.5-3.0 \mu\text{m}$ parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon	97
Şekil 4.39. $3.0-7.2 \mu\text{m}$ parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon	98

Şekil 4.40. $> 7.2 \mu\text{m}$ parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon	99
Şekil 4.41. Faktör analiz sonuçlarının şematik gösterimi	100



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Partikül madde konsantrasyon limit değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	3
Tablo 2.1. Atmosfer içeriği (konsantrasyonları sabit olan).....	7
Tablo 2.2. Atmosferde bulunan gazlar (Konsantrasyonları değişkenlik gösterenler).....	7
Tablo 2.3. İkincil kirleticiler.....	21
Tablo 2.4 Kirleticilerin limit değerleri (Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, Hava Kalitesi Bülteni, 2022'den revize edilmiştir.)	24
Tablo 3.1. Meteorolojik parametrelerin istatistiksel özeti.....	35
Tablo 3.2. İyon kromatografi cihazındaki yedek parçalar ve analiz koşulları .	38
Tablo 3.3. İC analizlerinde ölçülen parametreler için belirlenen LOD and LOQ değerleri.....	42
Tablo 3.4. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen birinci yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet	44
Tablo 3.5. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen ikinci yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet	45
Tablo 3.6. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen üçüncü yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet	45
Tablo 3.7. Yağmursuyu örneklerinde belirlenen pH ve iletkenlik değerleri	46
Tablo 3.8. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların birinci yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	47
Tablo 3.9. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların ikinci yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	48
Tablo 3.10. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların üçüncü yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	49
Tablo 4.1. Tüm örnekleme döneminde belirlenen partikül madde konsantrasyonlarının istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	52
Tablo 4.2. Katyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	53
Tablo 4.3. Katyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Devam).....	54
Tablo 4.4. Anyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	55
Tablo 4.5. Anyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Devam).....	56
Tablo 4.6. Bu çalışmada bulunan değerlerin literatürde raporlanan benzer istasyonlar ile karşılaştırılması	62
Tablo 4.7. Faktör analiz sonuçları	101

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

Al	: Alüminyum
Br⁻	: Bromür iyonu
Ca²⁺	: Kalsiyum iyonu
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
CFC	: Kloroflorokarbon
C₂O₄²⁻	: Oksalat
CH₄	: Metan
Cl⁻	: Klorür iyonu
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: U.S. Environmental Protection Agency
Fe	: Demir
H₂O	: Su buharı
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidrojen klorür
K⁺	: Potasyum iyonu
Mg²⁺	: Magnezyum iyonu
Mg(NO₃)₂	: Magnezyum nitrat
Na⁺	: Sodyum iyonu
NO₂⁻	: Nitrit iyonu
NO₃⁻	: Nitrat iyonu
NaNO₃	: Sodyum nitrat
NO_x	: Azot oksit
NH₄⁺	: Amonyum iyonu
NaCl	: Sodyum klorür
O₃	: Ozon
PM	: Partikül madde
PM₁₀	: Çapı 10 mikron ve altında olan partikül maddeler
PM_{2.5}	: Çapı 2.5 mikron ve altında olan partikül maddeler
Sc	: Skandiyum

Si	: Silisyum
SO₄²⁻	: Sülfat iyonu
SO₂	: Kükürt dioksit
SO_x	: Kükürt oksit
Ti	: Titanyum
SIA	: İkincil inorganik aerosol
VOC (UOB)	: Uçucu organik bileşik
CLRTAP	: Cenevre Uzun Menzilli Sınır Aşan Hava Kirliliği Sözleşmesi
UNECE	: Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu
PAN	: Peroksi asetil nitrat
PBN	: Peroksibenzol nitrat

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm yardımlarını esirgemeyen, çok kıymetli hocam Prof. Dr. Fatma Öztürk'e sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca her zaman destek ve yardımcı olan Dr. Eda Sağır ve Arş. Gör. Emre Dikmen'e çok teşekkür ederim.

Tez savunma jüri üyesi olan Dr. Öğr. D. Deniz Tokgöz ve Dr. Öğr. Kadir Ulutaş'a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

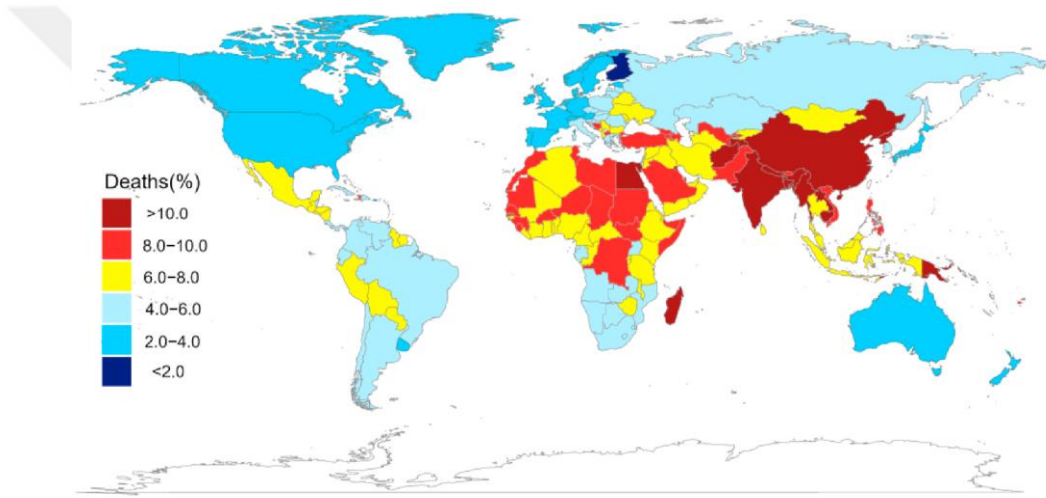
Tez yazma süresi boyunca her zaman birbirimize destek olduğumuz için canım arkadaşım Ayşenur Tekin'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana her şeyi yapma fırsatı sağlayan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 119Y256 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

1. GİRİŞ

Kentsel hava kirliliği insanoğlunun 21. yüzyılda karşılaştığı en büyük çevresel sorunlardan bir tanesidir. Türkiye gibi gelişmekte olan birçok ülke hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme nedeniyle çok ciddi seviyede hava kirliliği problemine maruz kalmaktadır. Partikül maddenin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri uzun yıllardır bilinmektedir. Bu vd. (2021), $PM_{2.5}$ kirleticisinin dünya genelinde 2017 yılında ölümlerin % 64.2'sinden sorumlu olduğunu göstermiştir. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'de gösterildiği gibi Türkiye için bu oran % 8-10 arasındadır.



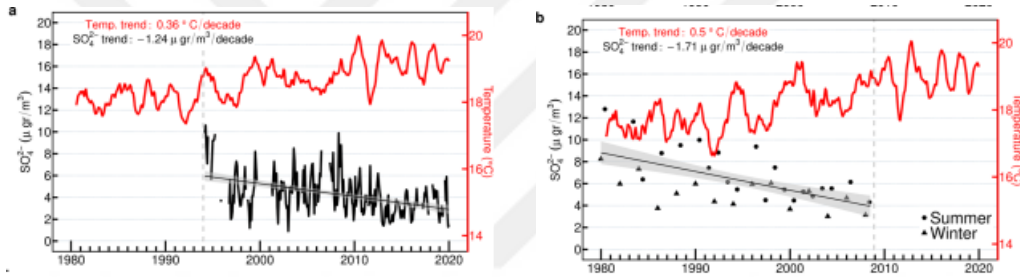
Şekil 1.1. Dünya genelinde 2017 yılında gözlenen $PM_{2.5}$ ile ilişkili ölüm oranları

Yıllardır süre gelen bu sorun insan sağlığı ve çevre üzerinde oldukça büyük etkiler yaratmıştır. Dış ortam hava kirliliği sebebiyle 2019 yılında dünya çapında 4.2 milyon erken ölüme neden olduğu tahmin edilmektedir. Bu erken ölümlerin yaklaşık %37'sinin iskemik kalp hastalığı ve felçten, ölümlerin ise sırasıyla %18 ve %23'ünün akut solunum yolu enfeksiyonlarından kaynaklandığını ortaya koymuştur (1).

İnsan kaynaklı faaliyetler sonucu artan kentleşme gibi problemlerin ortaya çıkmasıyla hava kalitesinin, bölgesel iklim ve ekosistemi olumsuz etkilediği görülmektedir (2,3). İklim denilen kavram, havanın genellikle alt atmosfer tabakalarının bir ürünüdür. Dünya yüzeyinin ısınması hem atmosfer hem de

okyanuslar arasında bir akış sağlar. Günümüze kadar küresel iklimdeki değişiklikler yüzyıllar boyunca kıtalar arası sürüklenme, volkanik aktiviteler vs. ile doğal olarak gerçekleşmiştir. Son yıllarda ise insan aktiviteleri ile değişen atmosferik kompozisyon, sera gazlarının artışı küresel iklim değişikliğine neden olmaktadır.

Urdiales-Flores vd. (2023) tarafından yapılan çalışmada Doğu Akdeniz bölgesinin aynı enlemde bulunan diğer bölgelere kıyasla daha fazla ısındığı bulunmuştur. Yunanistan'da uzun dönem gözlem sonuçları bu durumun 1980li yıllardan itibaren azalan SO₂ emisyonlarına bağlı olarak PM kompozisyonunda sülfat konsantrasyonlarının azalmasıyla açıklanmıştır (Şekil 1.2. (a) Finokali (Girit) ve (b) Atina (Yunanistan) aylık sülfat konsantrasyonunun uzun dönem değişimi).



Şekil 1.2. (a) Finokali (Girit) ve (b) Atina (Yunanistan) aylık sülfat konsantrasyonunun uzun dönem değişimi

EPA tarafından belirlenen hava kirliliğine neden olan kirleticiler ozon, partikül madde, kurşun, karbonmonoksit, kükürt dioksit ve azot dioksittir. Partikül madde (PM) havada asılı halde bulunan katı partiküllerin ve sıvı damlacıkların karışımıdır (4). Kaynağına göre içeriği değişkenlik göstermekte olup örneğin, kentsel PM'de organik karbon, elementel karbon, eser elementler, nitrat, amonyum gibi kimyasal bileşenleri içerir. Kompleks bir yapı olmakla birlikte kimyasal özellikleri, boyut dağılımı, zamana ve mekana göre değişkenlik göstermektedir (5). Özellikleri ise atmosfer kimyasına, hava koşullarına ve salınımının yapıldığı kaynağa göre değişkenlik göstermektedir (6).

Atmosferdeki partikül boyut dağılımını anlamak ve kaynak belirlemek oldukça önemlidir. Parçacıkların aerodinamik çapları küçüldükçe solunum

sisteminde daha derinlere girmeleri kolaylaşır. Ayrıca küçük parçacıkların atmosferde kalma süreleri de arttığı için çevredeki etkilerinin boyutları da daha tehlikeli hale gelmektedir(7,8). Farklı ülkelerde geçerli olan partikül madde limit değerleri bulunmaktadır. belirlenmiştir. Tablo 1.1’de PM_{10} ve $PM_{2.5}$ limit değerleri verilmiştir (1,9–11).

Tablo 1.1. Partikül madde konsantrasyon limit değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	WHO		EPA		EEA		TÜRKİYE	
	24 saat	1 yıl	24 saat	1 yıl	24 saat	1 yıl	24 saat	1 yıl
PM_{10}	45	15	150	-	50	40	50	40
$PM_{2.5}$	15	5	35	9	50	25	-	-

Ülkemizde hava kirliliği ile ilgili sorunlar 1960’lı yıllarda Ankara’da yapılan bir çalışma ile ele alınmaya başlanmıştır. Artan kentleşme problemleri ile bu çalışmalar farklı şehirlere yayılmıştır (12). 1982’de çıkarılan Çevre Kanunu ile çevre sorunları ele alınmış olup 1990’lı yıllarda hava kalitesini olumlu etkileyen bazı değişiklikler yapılmıştır (13). Fakat 2008 yılından sonra birçok şehirde yapılan çalışmalar sonucunda kirliliğin arttığı görülmüştür. Bu kirlilik artışı yalnızca Türkiye’de değil Güney Avrupa’da yer alan ve Akdeniz’e kıyısı olan şehirlerde de görülmüştür (14).

Türkiye coğrafi konumu nedeniyle çöl tozlarına maruz kalmakta olup bu tozlar Büyük Sahra, Suriye, Arabistan Çölleri, İran Çöllerinden kaynaklanır (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**) (15). Sahra üzerinden gelen çöl tozları, Doğu Akdeniz bölgesinde birçok olumsuz etki yaratmıştır. Çöl tozları Güneş’ten gelen ışınları tutmasından dolayı küresel bir soğuma gerçekleşmesine neden olmaktadır. Özellikle yağışlarda pH’ı arttırdığı görülmüştür. pH’ı etkileyen faktörün ise Ca (Kalsiyum) olduğu ve Sahra tozu içeriğindeki $CaCO_3$ kaynaklı olduğu tespit edilmiştir (16). Çöl tozlarının pH’ı arttırmasının yanında pus ve sis oluşumu da olumsuz etkileri arasında yer almaktadır. Ayrıca çöl tozlarının içeriği nedeniyle insan sağlığına bazı olumsuz etkiler yaratmaktadır. Bunlar: Akciğer ve solunum yolları rahatsızlığı, kalp damar rahatsızlıkları, göz rahatsızlıklarıdır. Bunun yanında içeriğindeki mikroorganizmalar nedeniyle menenjit hastalığına neden olmaktadır (16, 18).



Şekil 1.3. Türkiye’yi etkileyen çöller

Geçmişten günümüze gelen insan sağlığı ve çevre sorunları doğrultusunda partikül maddenin içeriği ve etkileri hakkında çok sayıda çalışma yapılmış ve birçok veri elde edilmiştir. Ancak ülkemiz de dahil olmak üzere partikül maddenin iyon içeriğinin farklı parçacık boyutlarında incelenmesine yönelik literatürde veri eksikliği bulunmaktadır (15,16). Partikül madde yapısında bulunan sülfat ve nitrat gibi iyonlar kısa ömürlü iklim zorlayıcıları (short life climate forcers, SLCFs) olarak bilinmektedir. Sera gazlarının aksine atmosferde sıcaklığın düşmesine neden olan bu parametrelerin izlenmesi hem ülkemiz hem de Doğu Akdeniz bölgesi için iklim ile ilgili öngörülerin daha doğru yapılmasını sağlayacaktır. Ayrıca, hava kirliliğinin neden olduğu sağlık etkilerinin belirlenmesinde PM yapısından bulunan kirleticilerin boyut dağılımlarının belirlenmesi de son derece önemlidir. Bu çalışmada elde edilen veriler bu hususlar açısından literatüre büyük katkı sağlayacaktır.

1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Araştırma Hipotezleri

Bu çalışmanın amacı Bolu il merkezinde Nisan 2021-Haziran 2022 ayları arasında yüksek hacimli kaskat örnekleyici ile altı farklı parçacık boyutunda

(>7.2, 3-7.2, 1.5-3, 0.95-1.5, 0.49-0.95, <0.49 μm) toplanan partikül madde (PM) örneklerinde iyon (Lityum (Li^+), Kalsiyum (Ca^{2+}), Sodyum (Na^+), Magnezyum (Mg^{2+}), Potasyum (K^+), Amonyum (NH_4^+), Florür (F^-), Klorür (Cl^-), Bromür (Br^-), Nitrit (NO_2), Nitrat (NO_3^-), Sülfat (SO_4^{2-}) ve Fosfat (PO_4^{3-})) konsantrasyonlarının belirlenmesidir.

Bu çalışmanın araştırma soruları aşağıda verilmiştir:

1. PM örneklerinde belirlenen iyon konsantrasyonları mevsimsel değişim göstermekte midir?
2. PM örneklerinde belirlenen iyon konsantrasyonları parçacık boyutu ile değişim göstermekte midir?
3. Meteorolojik parametreler PM örneklerinde belirlenen sülfat ve nitrat iyonlarının oksidasyonunu etkilemekte midir?
4. PM örneklerinde belirlenen iyonların arasında bir korelasyon var mıdır?
5. Çalışma alanında bulunan kaynaklar PM örneklerinin iyon seviyelerini etkilemekte midir?

1.2 Tez Çalışmasının Kapsamı

Bu çalışmada ikinci bölümde literatür özeti sunulmuştur. Üçüncü bölümde çalışmada takip edilen örnekleme metodolojisi ve analiz aşamaları hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölümde elde edilen verileri değerlendirilmiştir. Son bölümde ise sonuç ve öneriler paylaşılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Atmosfer İçeriği

Yeryüzünü çevreleyen, güneşten gelen enerjinin uzaya geri dönmesini engelleyen, canlıların yaşamsal faaliyetleri için ihtiyaç duyduğu buhar ve gaz tabakasına atmosfer denilmektedir. Atmosferin kalınlığı yerden itibaren 560 km'ye kadar uzanır. Atmosferi oluşturan gazların temel özellikleri 80 km'ye kadar değişmez. 80 km'yi aştıkları takdirde gaz molekül ağırlıklarına göre ayrışır. Atmosferde bulunan gazların %1'lik kısmı serbest halde dolaşan asal gazlar; helyum (He), hidrojen (H), kripton (Kr), argon (Ar), neon (Ne) ve ksenon (Xe)'dur. Bu gazlar reaktif olmadıkları için konsantrasyonları değişmez. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de havada konsantrasyonları değişen ve sabit kalan gazların karışım oranları verilmiştir. Tabloda karışım oranı olarak verilen birim ifadesi hacimsel bir birimdir ve belirli bir sıcaklık ve basınç altındaki gazın toplam hava hacmine olan oranını gösterir (19).

Değişken olmayan gazların yüzdelik oranları yeryüzünden 80 km'ye kadar sabit olmakla birlikte bu gazların dönüşümü ve yeniden oluşmaları arasında bir denge vardır. Örneğin azot topraktaki bakteriler tarafından kullanılır fakat çürüyen organizmalar vasıtasıyla da yeniden atmosfere transferi gerçekleşir. Değişken gazlardan su buharı (H_2O), karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), ozon (O_3), diazotmonoksit (NO_2) ve kloroflorokarbonlar (CFC) önemli sera gazlardandır. Örneğin, CO_2 , volkanik aktivitelerden, fosil yakıt yakılmasından, bitkilerin çürümesinden atmosfere salınmaktadır. Bu ve bu tür aktiviteler atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunu hızla artmaktadır. CO_2 konsantrasyonundaki bir artış, dünya ölçeğinde ortalama yüzey sıcaklığının artmasına neden olacaktır (20).

Tablo 2.1. Atmosfer içeriği (konsantrasyonları sabit olan)

Gaz	Karışım oranı (ppm _v)
Azot (N ₂)	780.840
Oksijen (O ₂)	209.460
Argon (Ar)	9.340
Neon (Ne)	18.18
Helyum (He)	5.24
Kripton (Kr)	1.14
Hidrojen (H ₂)	0.50
Ksenon (Xe)	0.09

Tablo 2.2. Atmosferde bulunan gazlar (Konsantrasyonları değişkenlik gösterenler)

Gaz	Karışım oranı (ppm)
Su buharı (H ₂ O)	0.1-30.000
Karbondioksit (CO ₂)	414
Metan (CH ₄)	1.72
Nitröz oksit (N ₂ O)	0.33
Karbonmonoksit (CO)	0.11
Ozon (O ₃)	0.02
Amonyak (NH ₃)	0.004
Azot dioksit (NO ₂)	0.001
Kükürtdioksit (SO ₂)	0.001
Nitrik oksit (NO)	0.0005
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	0.00005

2.2 Hava Kirliliği

Hava kirliliği, havanın doğal bileşimini değiştiren, doğal ya da insan aktivitelerin sebep olduğu, atmosferdeki kalış sürelerine bağlı olarak insan, bitki ve hayvanlara zararlı olan gaz ve tanecikleri olarak tanımlanabilir. Yanlış

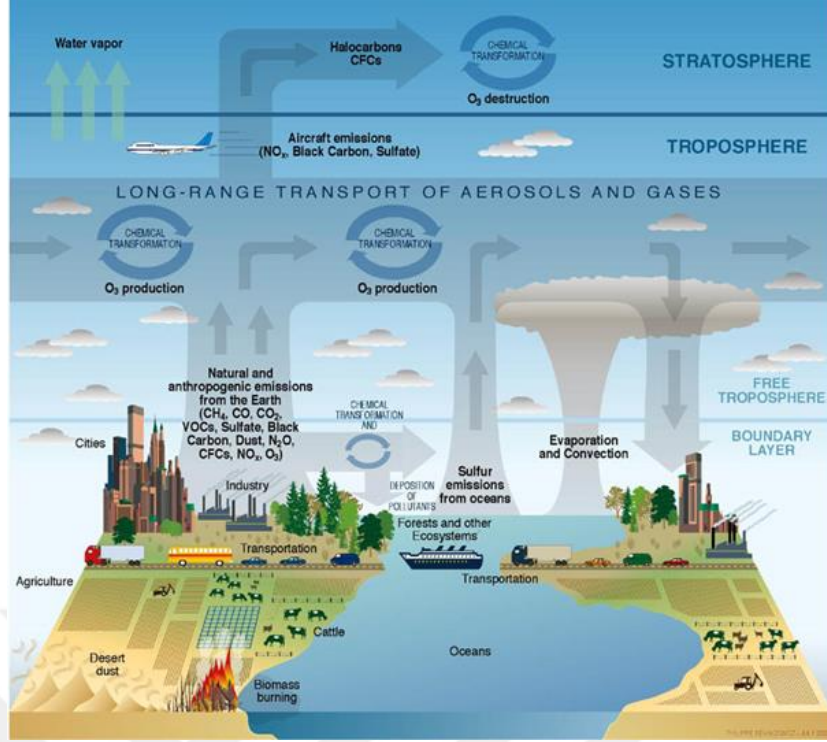
kentleşme, uygunsuz yakma teknikleri, yeşil alanların zarar görmesi, trafik aktiviteleri gibi nedenler hava kirliliğindeki artışa sebep olmaktadır (21).

Hava sıcaklığı, orantılı nem, sis oluşumu, inversiyon olayı, yağmur veya kar yağışları, atmosfer basıncı, rüzgâr yönü ve hızı, güneşlenme süresi ve güneş ışınlarının şiddeti, hava kirlenmesinde önemli rol oynar. Bu faktörler, kirleticilerin miktar olarak artmasında ve azalmasında, birikme ve taşınmasında, kimyasal olarak form değiştirmesinde etkili olmaktadır. Şekil 2.1’de kirletici emisyon ve kaynakları şematize edilmiştir. EPA’ya göre hava kirleticileri 7 başlık altında toplanmaktadır. Bunlar:

- Gaz kirleticiler (SO_x , NO_x , CO, CO_2 , UOB)
- Kalıcı organik kirleticiler (Dioksin/Furan, PCB vb.)
- Ağır metaller (kurşun, civa, bakır vb.)
- Partiküler madde (PM)
- Ozon
- Peroksi asetil nitrat (PAN)
- Peroksibenzol nitrat (PBN)

İnsan günde ortalama 13.000–16.000 litre hava solumaktadır. Bu yüzden havanın kalitesi insan sağlığı için oldukça önemlidir (22). Partikül madde, kükürt dioksit (SO_2), karbon monoksit (CO), ağır metaller, benzen ve azot oksit (NO_x), partikül madde (PM) gibi kirleticiler havada belli konsantrasyona ve maruz kalma süresine ulaştığında insan sağlığı ve çevre için olumsuz etki yaratmaya başlar.

2021 DSÖ (Dünya Sağlık Örgütü)’ye göre partikül madde konsantrasyonun limit değeri üzerindeki değerlerde havaya maruz kalma durumu 238.000 erken ölüm ile sonuçlanmıştır. Yine DSÖ’ye göre belirlenen azot dioksit (NO_2) maruz kalma durumunda 24.000 erken ölüme sebep olmuştur (23).



Şekil 2.1. Hava kirliliği kaynakları (24)

Örneğin Kanada’da başlayan orman yangınları New York ve çevre şehirlerinde hava kalitesini oldukça olumsuz etkilemiştir (Şekil 2.2). Gün boyu puslu havaya sebep olmakla birlikte yetkililer insan sağlığı açısından da olumsuz etki yaratacağını belirtmiştir (25).

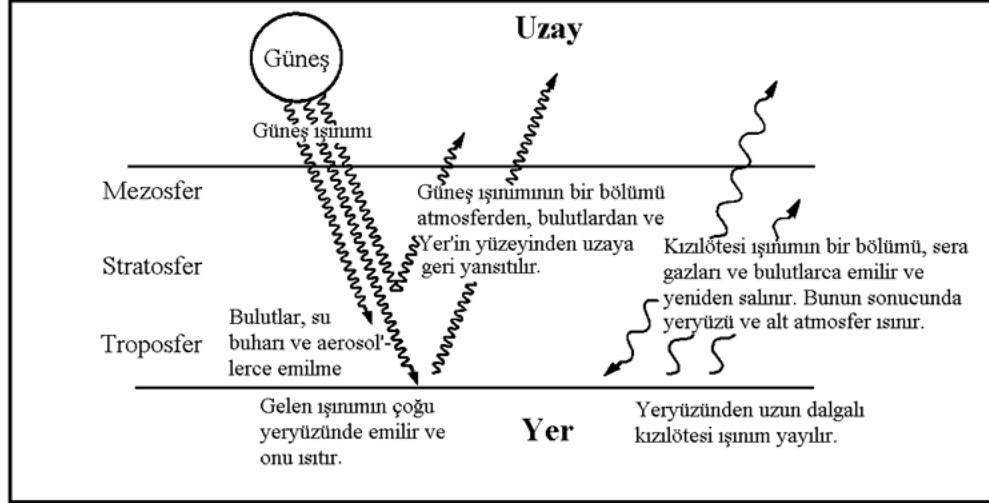


Şekil 2.2. Orman yangının New York’taki etkisi

2.3 Küresel Isınma ve İklim Değişikliği

İklim değişikliği, iklim koşullarındaki büyük ölçekli (küresel) ve yerel etkileri bulunan, uzun süreli ve yavaş gelişen değişiklikler olarak tanımlanabilir (26). Sıcaklık, yağış, nem, deniz seviyesi, buzul miktarı vb. etmenler iklim değişikliğindeki etkiler göz önünde bulundurulur. Küresel ısınma ise iklim değişikliğinin en önemli parçasından biridir (27). Beşeri yollarla atmosfere salınan sera gazlarının atmosferdeki birikimlerindeki hızlı artışı ve doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi sonucunda meydana gelen sıcaklık artışına küresel ısınma adı verilir (28). Atmosferde bulunan CO₂, CH₄ (metan), N₂O (nitroz oksit), O₃ (ozon) ve CFC (kloroflorokarbon) gibi gazlar güneşten gelen ışınların bir kısmını tutarak yeryüzü sıcaklığını stabil tutmayı sağlar. Bu sayede denizlerin ve okyanusların donması engellenir. Atmosferin ısıyı tutma ve ısınma özelliğine sera etkisi denir (29). Sera etkisinin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir (30). Küresel ısınmaya neden olan sera gazları; başlıca fosil yakıtların yakılması, sanayi, ulaştırma, arazi kullanımı değişikliği, atık yönetimi ve tarımsal etkinliklerden kaynaklanır (31). Sera etkisine sebep olan başlıca sera gazları su buharı, karbondioksit, ozon, metan, diazotoksit, halokarbonlar ve diğer endüstriyel gazlardır (32). Küresel ısınma sıcaklık artışına neden olduğu gibi; orman yangınlarının artışı, yağışların artması sonucu sel felaketleri, erozyon gibi doğa olaylarının yaşanmasına neden olur (33,34).

Sera etkisine neden olan atmosferdeki sera gazı birikimlerindeki artış Sanayi Devrimi'nden bu yana artarak devam etmiştir (30). XVIII. yüzyılın ortalarından itibaren sera gazlarında yaklaşık olarak CO₂'de %35, CH₄'de %152 ve N₂O'de %17 artış gözlenmiştir. Sera gazlarının emisyon hacimlerinde gerçekleşen bu artış, atmosferin kimyasal yapısının bozulmasına ve buna bağlı olarak küresel ısınma ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır (35).



Şekil 2.3. Sera etkisi şematik gösterimi

2.4 Partikül Madde

2.4.1 Partikül Maddenin Kaynakları ve Oluşumu

Son yıllarda gelişmekte olan sanayi, nüfus artışı, yoğun trafik ve kentleşme sonucunda ortaya çıkan partikül madde, çevre ve insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki yaratmıştır. Solunum yolu rahatsızlıkları, iklim değişikliği bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bunların sonucunda araştırmalar bu konuda yoğunlaşmıştır ve yapılan çalışmalarda gelişmekte olan bazı şehirlerde partikül madde seviyeleri DSÖ hava kalitesi kılavuzunda belirtilen limit değerlerin 4-15 kat daha yüksek çıktığı görülmüştür. Olumsuz etkiler göz önünde bulundurulduğunda önlemler alınması oldukça önemlidir. Bu olumsuz etkileri minimum seviyeye indirmek ve kirlilik kaynaklarını belirlemek için havadaki partikül maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi en büyük avantajı sağlamaktadır.

Hava kirleticilerinden biri olan partikül madde (PM), rüzgar, deniz ve volkanlar gibi doğal kaynaklardan veya insan aktivitelerinden ortaya çıkar ve içerisinde ince, katı veya sıvı maddeler bulunur (36). Atmosferdeki PM, elementel ve organik karbon, amonyum, nitratlar, sülfatlar, mineral tozu, eser elementler ve suyun karmaşık bir karışımıdır (37). Boyutu yaklaşık olarak 0.002 μm ile 100 μm arasında değişmektedir. Aerodinamik çapı 10 μm 'den küçük olanlar PM₁₀ ile ifade edilir. Bu boyuttaki partiküller solunum sistemine girebilecek kadar küçük

olup insan sağlığına etkileri daha fazladır. Bu yüzden literatürde yapılan çalışmalarda ön plandadır. Aerodinamik çapı 2.5 µm'den küçük olanlar partikül maddenin ince kısmını oluştururlar. PM_{0.1} ise çapı 0.1 µm'den küçük olan ultra-ince (ultrafine) partikülleri tanımlar. Aerodinamik çapı 2.5-10 µm arasında olan kısmı ise kaba kısmını oluşturur. Partikül maddenin ince kısmı iki kısımda incelenmektedir. Bunlar: çekirdeklenme aralığı ve birikim aralığıdır. Çekirdeklenme aralığının çapı 0,05 µm'den küçüktür ve yüksek sıcaklık sonrası yanmasından açığa çıkan gazların yoğunlaşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Atmosferde kalma süreleri kısadır. Birikim aralığının ise çapı 0.05-2 µm arasındadır. Yanma sonucu açığa çıkan küçük partiküllerin bir araya gelmesiyle ve uçucu türlerin yoğunlaşması ile büyük parçacıkların parçalanması sonucu oluşurlar. Atmosferde kalış süreleri daha kısadır (38–41).

Atmosferde oluşumları iki grupta ele alınmaktadır. Bunlardan biri doğal kaynaklardır. Doğal kaynaklar, çöl tozları, rüzgâr ile taşınım sağlanan toprak partikülleri, volkanik patlamalar, dalgalarla deniz tuzu partiküllerinin atmosfere taşınımı, yangınlar, Protozoa, bakteriler, virüsler, mantarlar, sporlar, algler ve polenler, ekosistemden yayılan gazlar ve ekosistem vasıtasıyla atmosfere salınan uçucu organik bileşiklerdir. Toprak kaynaklı partikül maddelerin kaba fraksiyonunda Al, Fe, Sc, Ti, Si bulunur. Kuzey Afrika, Orta Doğu ve Orta Asya bölgeleri önemli toprak tozu kaynaklarıdır (42,43). Deniz tuzu partikülü Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, K⁺ iyonlarını içerir ve atmosferdeki diğer gaz ve partiküllerle reaksiyona girerek farklı içeriklere dönüşürler. Cl⁻, SO₄²⁻, ve NO₃⁻ ile yer değiştirerek HCl (hidrojen klorür) emisyonuna, Na₂SO₄ (sodyum sülfat) ve NO₃⁻ (nitrat) oluşumuna sebep olur (44). Yanardağlar patlama olsa da olmasa da partikül maddenin doğal kaynaklarından biri olup SO₄²⁻ kaynağıdır.

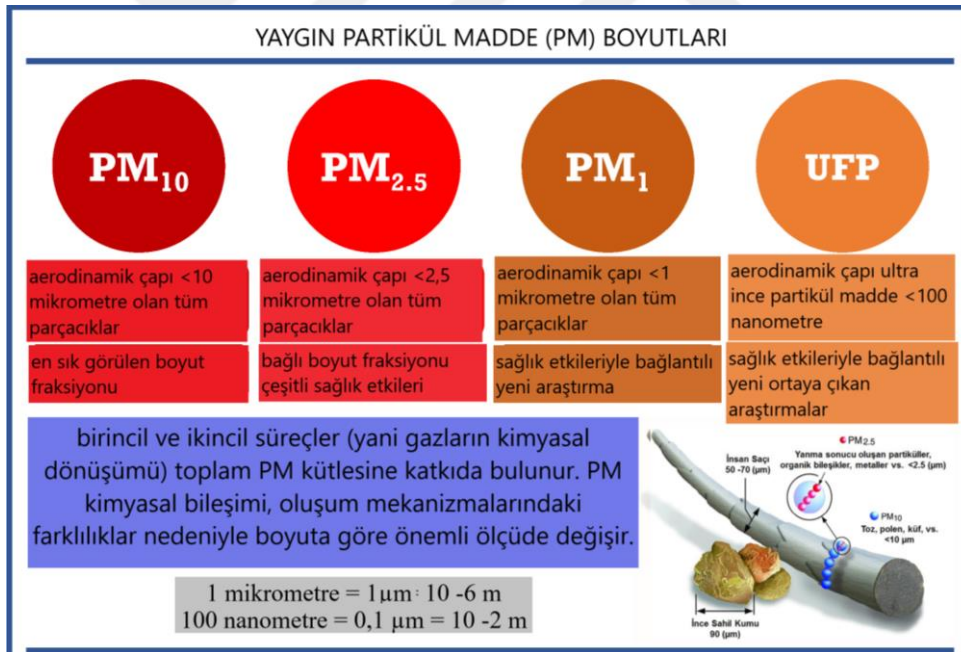
Partikül maddelerin bir diğer oluşumu antropojenik kaynaklardan gerçekleşmektedir. Antropojenik kaynaklı partiküller genellikle partikülün ince fraksiyonunda bulunurlar. Bunlar; kömür, kül ve çimento gibi maddelerin üretilmesi, taşınması veya kullanılması, kömür ve petrol türevlerinin yanması sonucu oluşan metal buharları ve uçucu küller, tarımsal aktivitelerle atmosfere karışan partiküller, inşaat çalışmaları, un değirmenleri, metal endüstrisi ve enerji tesisleri, mekanik atölyeleri, kum yıkama ve püskürtme tesislerinden işletme

esnasında oluşan partiküller, çöp yakma işlemleri, egzoz emisyonları, maden arama çalışmaları gibi insani faaliyetlerdir (47,48)

2.4.2 Partikül Madde Boyut Dağılımı

Partikül maddenin en önemli özelliklerinden biri boyutudur. Kaynak belirlemede, insan sağlığı ve çevresel etkilerini, taşınımı, görüş mesafesi ve uzaklaştırma gibi etkenleri belirlemede büyük önem taşımaktadır. Atmosferde ilk oluşan partikülün boyutu ve bileşimi fiziksel ve kimyasal açıdan farklılık gösterir (45).

Partikül madde aerodinamik çapına göre ayrılarak kaba partiküller (10-2.5 μm), ince partiküller (birikme modu) (2.5-1 μm) ve ultra ince partiküller (<0.1 μm) sınıflandırılmaktadır Şekil 2.4'te partikül maddenin boyutlarıyla ilgili bilgi verilmiştir (46). Partikül maddenin modlardaki dağılımı rüzgar hızı, bağıl nem, hava sıcaklığı gibi meteorolojik koşullara bağlıdır (47).



Şekil 2.4. Atmosferdeki partikül boyutunun kütleli dağılımı(46)

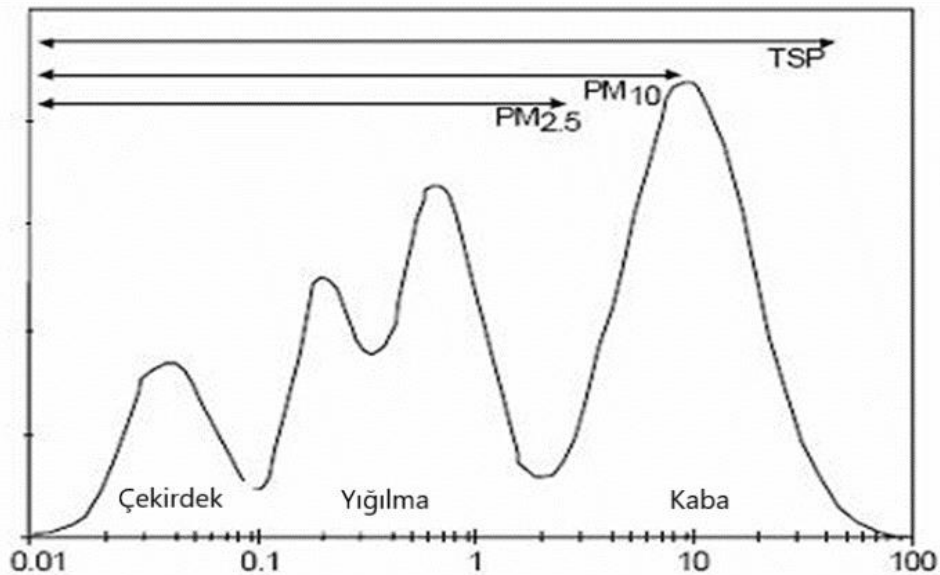
İnce ve kaba partiküller çift modlu boyut dağılımı temeline dayanmaktadır. Bu modlu sistem 1978 yılında Whitby tarafından ortaya konmuştur. Şekil 2.5'te modlu sisteme göre partikül madde boyutunun kütleli dağılımı gösterilmiştir (48). İnce ve kaba modlarındaki dağılım hava sıcaklığı, nem, rüzgar hızı ve meteorolojik şartlara bağlıdır (49). İnce kısmı çekirdek modu ve yığılma modu

olmak üzere 2 grupta incelenmektedir. Bu modların sayısı, aerosolün yaşına, oluşum şekline ve çevrede farklı boyutlarda partikül oluşturan aktif kaynakların varlığına göre farklılık göstermektedir.

Çekirdek modunda aerodinamik $\text{çap} < 0.08 \mu\text{m}$ 'dir. İnce partiküller volkanik aktiviteler, odun veya fosil yakıt yanması veya salınımı yapıldıktan sonra soğuyan gazların yoğuşması sonucu oluşmaktadır. Ardından fiziksel yollarla birbirleriyle ya da büyük partiküllerle birleşir. Ardından bulut ve sis tanecikleri ya da yağmur damllarına çekirdek görevi görür ve atmosferi terk eder (50).

Yığılma modunda partikül $\text{çapları } 0.08\text{--}2 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. $0.1 \mu\text{m}$ 'den büyük çaplı ince partiküllerin büyümesiyle oluşmaktadır. Bu moddaki partiküller yanma, uçucu türlerin yoğunlaşması, gazın partiküle dönüşümü ve ince toprak partiküllerinin askıda kalmasıyla oluşur. Salınım yapıldığı kaynaklardan dolayı organik madde yükü ve çözünür inorganik miktarı daha fazladır.

Çekirdek ve yığılma modundan oluşan ince mod boyutunda sülfürik asit, amonyum sülfat, amonyum nitrat, organik ve elementel karbon vardır (51). Kaba modun ise aerodinamik $\text{çapı } 2\text{--}3 \mu\text{m}$ 'den büyüktür. Bu partikül grubunda yoğun olarak jeolojik kaynaklı maddeler, spor ve polenler bulunur (52).



Şekil 2.5. Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütesel dağılımı (48)

2.4.3 Partikül Maddenin İnsan Sağlığına Etkisi

Hava kirliliği yıllardır süren problemlerden biridir. Sağlık üzerindeki etkileri ele alındığında; partikül maddenin türü, aerodinamik çapı, havadaki diğer gazlar, su buharı gibi maddelerin araştırılması gerekmektedir. Şekil 2.6'da partikül maddenin boyutlarına göre solunum sistemindeki yerleşim yerleri gösterilmiştir (53). Partikül maddeye maruz kalma süresi sağlık etkileri bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca partiküller, yüzeylerine absorbladıkları diğer kirleticileri, havadaki normal derişimden daha yüksek olduğu takdirde insan sağlığına olan olumsuz etkileri daha da artmaktadır.

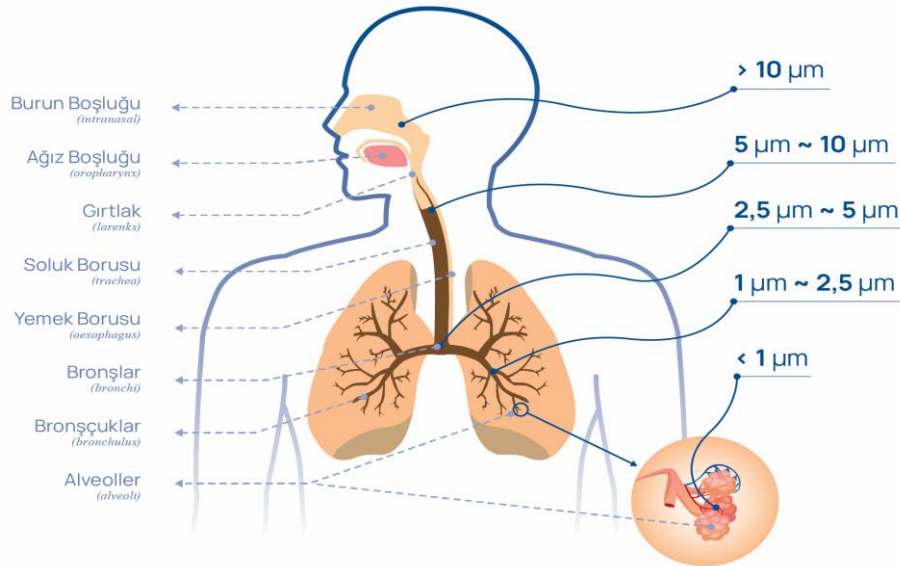
Tarihte kaydedilmiş olan, büyük çaplı bir vaka, Belçika'nın önemli ağır sanayii bölgesi olan Meuse Vadisi'nde gerçekleşmiştir. 1-5 Aralık 1930'da bölgeyi bir sis kaplamış ve bu tarihlerde 60 kişi solunum yolu rahatsızlığı nedeniyle hayatını kaybetmiştir. Bu vakanın ardından 1952 yılında Londra'da aynı durum gerçekleşmiş. Bu olay Büyük Sis (The Great Smog) olarak da bilinmektedir. Şehrin üzerini büyük bir sis kaplamış ve 1 hafta boyunca şehrin üzerinde kalmıştır. Bu süre içerisinde atmosferde yüksek konsantrasyonlarda (yaklaşık 4 mg/m³) bulunan SO₂ yavaş yavaş H₂SO₄'e dönüşmüştür ve halk 1 hafta boyunca sülfürik asit solumuştur. Bu durum 4000 insanın ölümüne neden olmuştur.

Bu olaydan sonra 1956 yılında Birleşik Krallık'ta 1970 yılında da ABD'de Temiz Hava Kanunu (The Clean Air Act) gibi mevzuatlar getirilmiş ve hava kalitesini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. 1970'li yılların sonlarına doğru da bu çalışmalar önemli ölçekte sonuçlar ortaya koymuştur (54).

Yaşanan bu olaylar göz önüne alındığında PM, insan sağlığı üzerindeki etkileri konusunda kirleticiler arasında en önemli unsur haline gelmiştir. Partikül maddenin boyutu sağlık sorunlarına potansiyel olmasıyla doğrudan orantılıdır. Çapı 10 mikrometreden küçük olan küçük parçacıklar en büyük sorunları oluşturur. Bunun sebebi, ciğerlerin derinliklerine kadar gidebilirler ve hatta bazıları kan dolaşımına bile girebilirler. Literatürde yapılmış birçok çalışmada partikül maddeye maruz kalmanın şu hastalıklarla da ilişkilendirilebileceğini göstermiştir:

1. kalp veya akciğer hastalığı olan kişilerde erken ölüm
2. ölümcül olmayan kalp krizleri
3. düzensiz kalp atışı
4. ağırlaştırılmış astım
5. azalmış akciğer fonksiyonu
6. solunum yollarının tahrişi, öksürme veya nefes almada zorluk gibi artan solunum semptomları. (55)

Ayrıca partikül madde insan vücuduna solunum yoluyla girebileceği gibi çocuklarda da sindirim yoluyla girebilir. Gözlenen sağlık etkilerinin tipi biriktiği yere göre değişkenlik gösterebilir.



Şekil 2.6. Partiküllerin solunum yollarındaki yerleşim noktaları

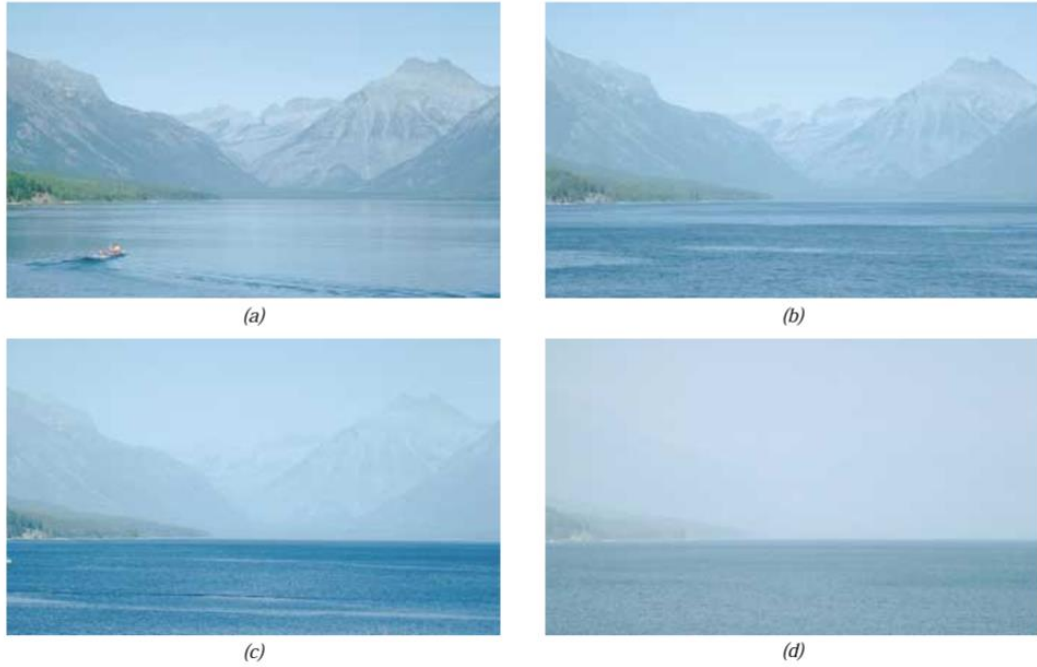
2.4.4 Partikül Maddenin Çevre Üzerindeki Etkisi

İnsan sağlığı üzerindeki etkilerinin yanında çevresel olumsuz etkileri de mevcuttur. Bunlar:

1. Görüş mesafesini azaltma
2. İklim değişikliği
3. Asitli birikim (çökeltme)dir.

Görüş mesafesini azaltma pus olarak da bilinmektedir. Küçük partiküllerin (PM_{2.5}) etkisi daha fazladır. Pus oluşumuna neden olan koşullar genellikle

antropojenik kaynaklardır (55,56). Genellikle endüstriyel faaliyetlerin, güç santrallerin (özellikle kömürlü güç santralleri) ve trafiğin çok olduğu bölgelerde görülmektedir. Pus, ışığın absorbe edilmesi ya da saçılması nedeniyle olabilmektedir (57). Havadaki nem ile birleşen partikül madde su damlacıkları oluşturup bir araya gelerek pus oluşumunda önemli bir etki yaratabilir. Bunun yanında rüzgâr ve hava dolaşımı da partikül madde taşınımında ve pus oluşumunda önemli role sahiptir. Partikül madde içinde pus oluşumuna sebep olan başlıca bileşenler sülfat parçacıkları, nitrat parçacıkları ve çeşitli organik parçacıklar olduğu için, bu maddelerin yoğun olarak bulunduğu kalabalık kentsel alanlarda pus sorunu daha yaygın ve daha yoğun olarak görülmektedir (56). Şekil 2.7’de pus oluşumuna örnek bir olay verilmiştir (57).



Şekil 2.7. Glacier Ulusal Parkı manzarası üzerinde bölgesel veya tekdüze pusun etkisi

(Montana'daki Glacier Ulusal Parkı üzerinde farklı seviyelerdeki tekdüze pusun etkisini göstermektedir. Bu fotoğraflar McDonald Gölü'nün güneybatı ucundaki Apgar yakınlarında çekilmiştir.)

Partikül madde doğrudan ya da dolaylı olarak iklim değişikliği üzerinde etkisi vardır. Güneşten gelen ışınların saçılması ve absorbe edilmesiyle sistemin bozulması iklim değişikliği üzerinde doğrudan etki yaratmaktadır. Yeryüzüne

gelen ışınların partikül madde ya da gazlar tarafından yansıtılması veya geri dönmesine ve bunun sonucunda sıcaklıkların düşmesine neden olur. Örneğin yanardağ patlamaları sonucu atmosfer salınan partikül maddeler yeryüzü sıcaklığının birkaç yıl boyunca düşmesine neden olmaktadır. 1991 yılında olan Pinatubu patlamasına buna örnek verilebilir (58). Patlamada açığa çıkan sülfat partikülleri üst troposfere ve stratosfere kadar yükselerek ışınların geri saçılımına neden olur (58). Sülfat partikülleri dışında nitrat, deniz tuzu, organik ve mineral partiküller de saçılıma neden olurlar.

Partikül maddeler saçılımının yanında ışınları soğurmaktadırlar. Bunun sonucunda ısıya dönüştürürler ve troposferin ısınmasını sağlarlar. Absorblayıcı en önemli partikül türü elementel karbon (EC) olmakla birlikte mineral partiküller de ışını absorbe ederler (52). Ayrıca partikül maddeler güneş ışınlarını azaltmasından dolayı tarım ürünlerindeki verimin azalmasına, uzun mesafe taşınımından deniz canlıların yapısının etkilenmesine ve suyla taşınmasıyla su ekosisteminin bozulmasına neden olur (40,59).

Partikül madde, iklim değişikliğinde CCN (bulut yoğunlaşma çekirdeği) şeklinde dolaylı olarak etki gösterirler. CCN, su buharının aşırı doygunluğundan dolayı partikül maddenin bulut parçaçacıklarında çekirdek görevi görmesidir (60). Bu durum sonucunda bulutların yapısını, atmosferde kalış süresini, yağış hızını değiştirirler.

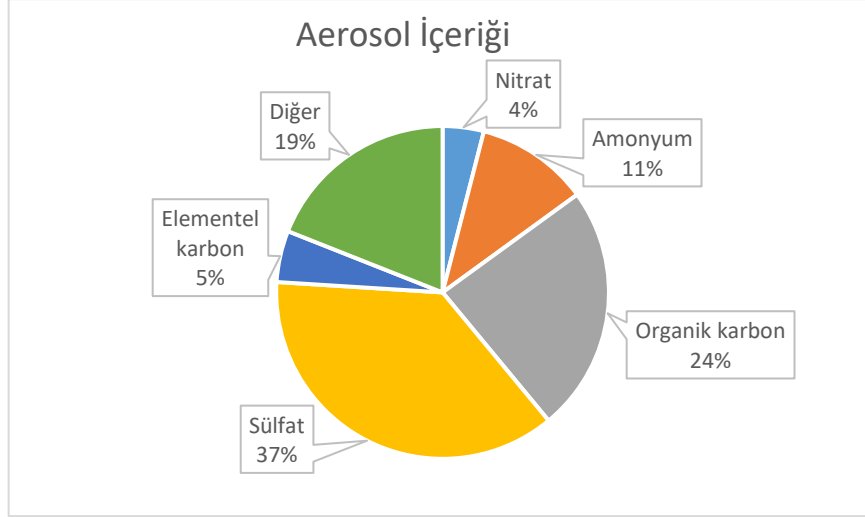
Partikül maddenin asit depolanmasına olan etkisi hava kirliliği ve asit yağmurlarıyla ilişkilidir. Özellikle yanma sonucu oluşan kükürt dioksit ve azot oksitler atmosferde kimyasal reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Kükürt trioksit ortamdaki nem ile etkileşime girerek sülfürik asit oluşur. Havadaki sülfürik asitin (H_2SO_4) büyük bir kısmı yanma sonucundan diğer bir kısmı ise asit üretimi, gübre gibi endüstriyel faaliyetlerden oluşmaktadır. Sülfürik asit ile atmosferik nötralizasyon ürünü olan amonyum bisülfat, atmosferdeki aerosollerin asidik kısmının tamamını oluşturmaktadır. Asit aerosolü doğrudan toprağa, suya veya bitkilere yağmur ve rüzgar yoluyla düşebilirler ve ekosisteme girmesi durumunda toprak, bitki veya su yüzeyine yerleşmesi bitkilerde hasara, toprak ve suda ise asitleşme oluşmasına neden olmaktadır (61).

Son yıllarda Avrupa ve Amerika’da yapılan çalışmalarda ölçülen asit aerosol miktarları için en yüksek değerler 6-12 saatlik için ortalama 20-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ H_2SO_4 , 1 saatlik ortalama ise 680 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ H_2SO_4 , olarak bulunmuştur(49)

2.5 Aerosol İçeriği

Aerosollerin birçok doğal veya antropojenik kaynaklar tarafından atmosfere girişi sağlanır. Bu yüzden içerik açısından oldukça kompleks bir yapıya sahiptir. Hava kirliliğine neden olan kirleticiler havada katı, sıvı veya gaz halde bulunmaktadır (62). Yapısında birçok zararlı bileşen bulunan aerosol içeriğinin belirlenmesi ve anlaşılması insan sağlığına ve çevreye olan etkilerinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu zamana kadar yapılmış çalışmalarda belirlenen ve içeriğinde en çok bulunan başlıca bileşenler şunlardır: Organik (organik-elementel karbon), Çok halkalı aromatic hidrokarbonlar (PAH ve bazı endotoksinler), mineral (kuvars silikatlar ve amfiboller), tuz (amonyum, sülfatlar, nitratlar), diğer inorganik metaller , yer kabuğu elementleri ve su damlacıklarıdır (63–65). Şekil 2.8’de aerosol içeriği şematize edilmiştir (66). Doğal ya da antropojenik yollarla atmosfere salınan bu kirleticiler mevcut diğer kirleticilerle reaksiyona girerek NO_x , SO_x gibi ikincil aerosolleri oluştururlar (13).

Aerosol içeriğindeki organik maddeler insan aktivitelerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, dizel yakıtlı araçlardan kaynaklı partikül maddelerin yapısında n-alkanlar, n-alkanoik asitler, aromatik aldehitler ve asitler ile çok halkalı aromatik hidrokarbonlar bulunmaktadır (67).



Şekil 2.8. Aerosol içeriği (66)Kükürt Oksitler (SO_x)

Kükürt oksitlerin, SO_2 , SO_3 ve SO_4^{2-} formundaki türleri genel olarak SO_x olarak ifade edilmektedir. SO_2 , önemli bir hava kirleticisi olup renksiz, yüksek oranda reaktif bir gazdır ve çoğunlukla fosil yakıt tüketimi, doğal volkanik faaliyetler ve endüstriyel proseslerden sonra oluşur. SO_2 'ye daha fazla maruz kalanlar akciğer hastalığına sahip kişiler, çocuklar ve yaşlı insanlar yüksek risk altındadırlar. ABD Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre, SO_2 'nin için yıllık standart seviyesi 0.03 ppm'dir. SO_2 asit yağmuru oluşumu ve toprağın asitlenmesine neden olmaktadır (68,69).

2.5.1 Azot Oksitler (NO_x)

Atmosferin %78'i azottan oluşmaktadır. Azot oksitlerin de havadaki temel kaynağı azottur. Azot oksite dönüşümü yanma reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir. Kaynakları egzoz gazları ve fosil yakıtların kullanılması gibi insan faaliyetleri olduğu gibi orman yangınları, yıldırım olayları ve topraktaki mikrobiyolojik prosesler gibi doğal kaynaklar da olabilmektedir (70,71). Asit yağmurları, sudaki ekosisteme ve binalardaki yapılara korozyon gibi zarar verici etkiye sahiptir. Azot oksitler alt troposferde, insan ve doğa için zararlı bir kirletici olan ozon oluşumuna neden olmaktadır (72). Ayrıca azot oksitler yanmamış hidrokarbonlarla birlikte güneş ışınlarıyla fotokimyasal sis oluşumuna sebep olmaktadır (67).

2.5.2 Elementel Karbon (EC)

Elementel veya inorganik karbon biyokütle veya yakıtın eksik yanma ürünü olan birincil bir partiküldür ve “Siyah Karbon” olarak da adlandırılmaktadır. Bu partiküller boyutlarına ve reaksiyona girip girmemesine bağlı olarak atmosferde kalış süreleri uzun olabilmektedir (73).

2.5.3 Organik Karbon (OC)

Partikül organik karbon binlerce farklı bileşen içerir ve 20 'den fazla karbon atomu bulunur. Partikül organik karbonun çoğunun ince partikül fraksiyonunda olduğuna inanılır (74).

2.6 İkincil İnorganik Aerosoller

İkincil inorganik aerosoller (SIA) atmosferde kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Genellikle gaz fazında bulunan bileşikler ile atmosferdeki diğer maddeler etkileşime girer. Amonyum, süfat ve nitrat olmak üzere iyonik türler genellikle partikül maddenin ince fraksiyonunda görülmektedir. İkincil sülfat ve nitratların oluşumu, öncü maddelerin ve atmosferik oksitleyicilerin konsantrasyonlarına, var olan aerosollerin özelliklerine, hava sıcaklığına ve bağlı neme bağlıdır (75). Tablo 2.4’de kükürt ve azot içerikli kirleticilerin Türkiye ve Dünyada limit değerler verilmiştir (76)

Bunların çoğu antropojenik kökenli olup yalnızca hava kalitesinde değil toprak ve suyun asitlenmesinde ve ötrofikasyonda önemli bir rol oynamaktadır. Tablo 2.3’da’ ikincil kirleticilerin sınıflarına göre ayrımı gösterilmektedir (77).

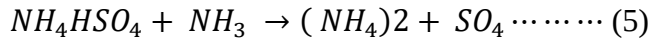
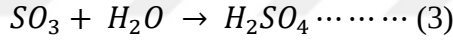
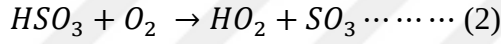
Tablo 2.3. İkincil kirleticiler

Sınıf	İkincil kirletici
Kükürtlü Bileşikler	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , SO _x ,
Organik Bileşikler	Ketonlar, aldehitler, asitler
Azot Bileşikleri	NO ₂ , NO ₃ bileşikleri
Karbonlu Bileşikler	-
Halojenler	Fotokimyasal oksidantlar (Ozon, PAN, NO ₂)

2.6.1 Sülfat Aerosolleri

SO₂ gaz veya sulu faz dönüşümü ile SO₄²⁻ oluşur. Bu dönüşümün kaynakları endüstriyel faaliyetler, fosil yakıtların yanması, volkanik faaliyetlerdir. SO₂ hidroksil radikaller (OH⁻), oksijen (O) ve su buharı ile reaksiyona girerek sülfürik asit (H₂SO₄) oluşur. Sülfürik asit gazı düşük buhar basıncına yani yavaş buharlaşma hızına sahiptir(78). Amonyum sülfatın nötralize olması, NH₃ gazı varlığında olabileceği gibi sülfürik asit damlacığı oluşturmak için yüksek bağıl nemde mevcut parçacıklar ve çekirdek üzerinde yoğunlaşarak gerçekleşebilir (reaksiyon 4 ve 5).

Hidrojen sülfitten sülfürik aside dönüşüm hızlı bir sonuç verdiği için SO₂ oksidasyonu OH⁻ radikalinin varlığına bağlıdır. SO₂ 'nin gazdan partiküle dönüşümü güneş yoğunluğuyla ilişkilendirilerek günlük, mevsimsel ve enlemsel bir döngü olur.



Sulu fazlı oksidasyon, SO₂ sis veya bulutlar tarafından üretilen bir damlacıkta çözüldüğünde gerçekleşir. Bu damlacıkta ozon (O₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) de çözülürse, SO₂ hızla H₂SO₄ 'e oksitlenir. Ek olarak NH₃ mevcutsa, H₂SO₄ NH₄HSO₄ 'e nötralize edilir. SO₂ 'nin gaz fazlı oksidasyonu ile karşılaştırıldığında, sulu yol çok daha hızlıdır ve bulutluluğa bağlıdır. Bu nedenle, bulutların bol olduğu kış döneminde, alt ve orta troposferde hakimdir (79).

Tüm dünyada salınan SO₂ miktarı incelendiğinde küresel emisyonların 132 milyon tonu, antropojenik emisyonların ise 50-75 milyon tonu bulunduğu tahmin edilmektedir. Özellikle İngiltere 'de yılda 2.56 milyon ton kükürt dioksit salınımı yapıldığı bilinmektedir (80).

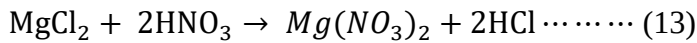
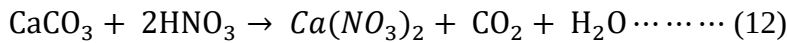
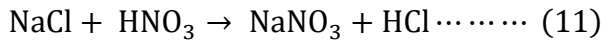
2.6.2 Nitrat Aerosolleri

Genellikle nitrat aerosolleri, azot dioksitin nitrik aside oksidasyonu sonucu oluşur ve amonyak ya da sodyum klorür (NaCl) ile reaksiyonu sonucu parçacıklar üretir. NO hızla NO₂'ye okside olur.

Azot dioksit, SO₂'den daha büyük reaksiyon hızına sahip olduğu için (OH⁻ radikaliyle) gündüzleri nitrik asit oluşumu gerçekleşir (reaksiyon 6). Geceleri ise OH⁻ konsantrasyon düşük olacağından NO₂'nin O₃ ile reaksiyonu önemli bir hal alır. Amonyak gazı veya amonyum tuzu ile NH₄NO₃ oluşturmak için HNO₃ ile tersinir olarak reaksiyona girer (79). Bundan dolayı NH₄NO₃ konsantrasyonları genellikle geceleri veya yılın soğuk dönemlerinde daha yüksek görülür (81,82).



Ayrıca HNO₃ deniz tuzu ile reaksiyona girerek sodyum nitrata (NaNO₃) dönüştürülerek HCl salınımına neden olur. NaNO₃ uçucu olmamakla birlikte oluşan reaksiyon geri döndürülemez. Benzer şekilde toprak tozu varlığında HNO₃, Ca(NO₃)₂ ve Mg(NO₃)₂ ürünlerini oluşturur.



Dünyada her yıl atmosfere yaklaşık olarak 150 milyon ton NO_x'in salındığı hesaplanmıştır. Bu miktarın ortalama % 50'si doğal kaynaklardan %50'si ise insani faaliyetlerden gelmektedir. Bununla birlikte NO_x'in doğal kaynakları arasında orman yangınları, yıldırım ve topraktaki mikrobiyolojik prosesler göz önünde bulundurulmalıdır.

Avrupa'da ikincil PM (hem inorganik aerosoller, SIA hem de organik aerosoller, SOA) PM_{2.5} arka plan konsantrasyonlarına %70 veya daha fazla katkıda bulunur (Putaud ve diğerleri 2010). Bu nedenle, PM konsantrasyonlarını azaltmak için, ikincil PM'ye yol açan öncül emisyonları azaltmak gerekir. İkincil PM'nin öncülleri kükürt dioksit, azot oksitler, amonyak ve antropojenik ve biyogenik uçucu organik bileşiklerdir (83).

Tablo 2.4 Kirleticilerin limit değerleri (Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, Hava Kalitesi Bülteni, 2022'den revize edilmiştir.)

Kirletici	Ölçüm Periyodu	Türkiye	AB Üye Ülkelerde	WHO (DSÖ)
Kükürt dioksit	Saatlik	350	350	500
SO ₂ (µg/m ³)	Günlük	125	125	125
	Yıllık	20	20	20
Azot dioksit	Saatlik	250	200	200
NO ₂ (µg/m ³)	Yıllık	40	40	40
Azot oksitler	Yıllık	30	30	-
NO _x (µg/m ³)				

2.7 Aerosollerin Uzun Mesafeli Taşınımı

Atmosfere doğal ya da antropojenik kaynaklardan salınan kirleticilerin nem, sıcaklık gibi etkenlerle, olduğu konumdan farklı bir konuma ilerlemesiyle yaşanan bu duruma ‘atmosferik taşınım’ denir (77).

Atmosferde kirleticilerin taşınımı “Dikey hareketlerle dikey yönde taşınım” ve “Yatay hareketlerle yatay yönde taşınım” olmak üzere 2 grupta değerlendirilmektedir.

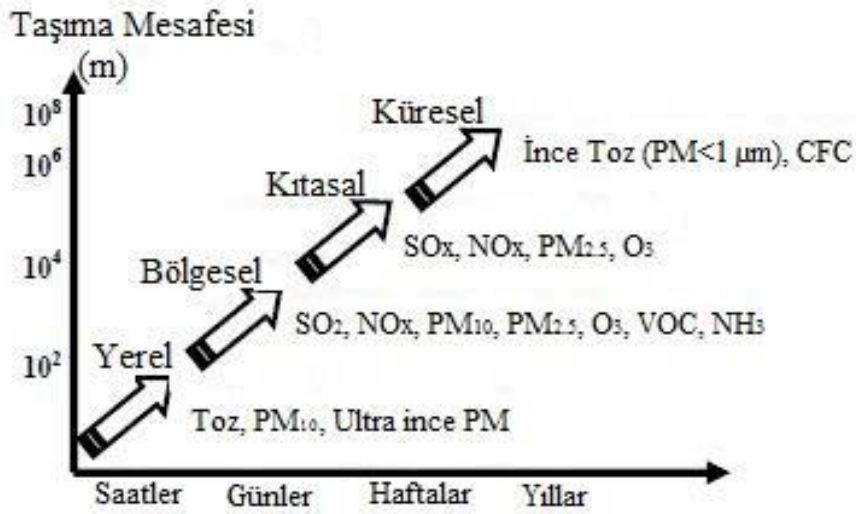
Atmosferde kirleticilerin dikeyde ilerlemesine olumsuz yönde etkileyen bazı dikey hareket çeşitleri bulunmaktadır. Özellikle kirleticilerin atmosferdeki dağılımını inceleyebilmek amacıyla atmosferik stabilitenin bilinmesi çok önemlidir. Atmosfer stabilitesi yeterli olmadığı takdirde kirletici yüzeye yakın ve yoğun bir şekilde birikir ve burada kalır (77,84).

Yatay hareketlerde ise kirletici yatay yönde ilerleme sağlar. Kaynaktan salınan kirleticilerin konumundaki rüzgar hızına bağlı olup bölgenin coğrafi yapısı (yer şekillerin yapısı, orman alanlarının yoğunluğu, akarsuların konumu vs.) rüzgar hızını etkileyen faktörlerden biridir (77).

Kirleticilerin atmosfere salınımının ardından yayılma, birikme ve taşınım mekanizmalarını tamamladıktan sonra atmosferik taşınım yakın, orta, uzun ve küresel ölçekte taşınım gerçekleşir (85).

Yakın mesafeli taşınımında kirletici, kaynaktan salındığı bölgede kalır. Taşınım maksimum 10 kilometre (km)'dir ve yayıldığı konumu etkisi altına alıp ekosistemi ve insan sağlığını etkisi altına alır. PM₁₀ için yerel emisyon kaynakları motorlu taşıtlar, endüstriyel tesisler, kömür yakımı, şantiyeler ve yol tozları gibi insan faaliyetleri sonucu oluşmaktadır(86).

Orta mesafeli taşınımında mesafe 100 km'ye kadardır ve etkileri bölgesel ölçekte görülmektedir. Uzun mesafeli taşınımında kirleticiler, yatayda etkili rüzgar ile ilerleyerek yerel ve küresel ölçekte hava kalitesini olumsuz yönde etkiler. Rüzgar etkisiyle 50 µm'den küçük partiküllerin yeryüzünden atmosfere taşınımı ve uzun mesafeler kat etmesine neden olur (87). Bu mesafe yüzlerce hatta binlerce kilometre olabilir (86). Şekil 2.9'da atmosferik kirleticilerin taşınım mesafesi gösterilmiştir (88).



Şekil 2.9. PM ve diğer kirleticiler için taşınım mesafeleri

Bir şehrin hava kirliliğinin sebebi yerel kaynaklardan olabileceği gibi farklı bölgelerden de kaynaklanabilir. Uzun mesafeli taşınım özellikle Avrupa'da önemli bir sorun haline gelmiştir. İlk olarak 1960'larda İngiltere ve İskandinavya'nın uzak bölgelerinde sucul ekosistemlerin ve özellikle göllerinde asitleşme fark edilmiştir (89). Bölgede asitleşmeye neden olan SO₂ emisyon kaynağı olmadığı için başka bir bölgeden taşındığı ortaya konmuştur. Bu sorundan sonra çözümü için uluslararası iş birliği ortaya çıkmıştır. İş birliği neticesinde 1979 yılında Cenevre'de Uzun Menzilli Sınır Aşan Hava Kirliliği sözleşmesi (CLRTAP) imzalanmıştır. Sözleşme imzalayan Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu (UNECE) bölgesindeki 34 ülke ve Avrupa Topluluğu (EC)'dur. Hava kirliliği çerçevesinde, NO_x, NH₃, VOC, O₃, kalıcı organik kirleticiler ve ağır metaller kontrol altına alınması amacıyla 8 protokol kabul edilmiştir. Kirleticileri azaltıcı hedefler konmuştur ve tarafların bu noktada hedeflere ulaşması gerektiği zorunlu tutulmuştur. 1980'lerden sonra da SO₂, NO_x ve VOC'lerde dikkat çekici bir azaltım sağlanmıştır (90,91).

2.8 Partikül Madde ve İyon İçeriği Üzerine Ülkemizde Yapılan Çalışmalar

Atmosferdeki aerosollerin iyon içerikleri ve boyut tespiti araştırmalarda büyük bir öneme sahip olup literature önemli katkılar sağlamaktadır. Aerosolün boyut dağılımı, taşınımı ve insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri önemli noktalar. Bu etkenler aerosolün atmosferdeki davranışını etkilemektedir. Bu davranışlarını anlamak için aerosol parçacıklarının iyon içeriğini ve etkilerini tespit etmek gerekir. Bunun yanında atmosferdeki etkilerini azaltmaya yönelik stratejiler geliştirmek için de farklı parçacık boyutundaki iyon tespitini yapmak önemli bir adımdır.

Koçak vd. (2004) Türkiye'nin Akdeniz kıyısındaki Mersin Erdemli'de 1996-1999 yılları arasında 4 yıllık bir süre boyunca günlük aerosol filtre örnekleri toplanmıştır. Suda çözünen iyonların konsantrasyonları (Cl⁻, Br, NO₃, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, MSA, Na²⁺; NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺) toplam 610 örnekte ölçülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde; iyonik türlerin değişkenliği ile yağış olayları ilişkilendirilmiştir. Ölçülen değerler kış aylarında minimum gösterirken yaz aylarında yağış olmadığı için atmosferde birikime neden olmuştur. Geçiş

dönemlerinde ise yağış görülmemiş olup özellikle Toprak kaynaklı iyonların (esas olarak nss-Ca^{2+} ve daha az oranda nss-K^+ ve nss-Mg^{2+}) yüksek değerlerde olduğu görülmüş. Bunun sebebi ise Sahra ve Arap Yarımadası'ndan gelen tozun girmesi olarak tanımlanmıştır (43).

Ayvaz'ın yaptığı bir tez çalışmasında Eskişehir ili merkezinde konumlandırılan örnekleyici ile partikül madde örnekleri toplanmıştır. Çalışma Aralık 2005-Ağustos 2006 tarihleri arasında gerçekleştirilmiş olup, 24-saatlik periyotlarda örnekler toplanmıştır. Partikül maddenin ince ve kaba fraksiyonlarda ($\text{PM}_{2.5}$ ve PM_{10}) iyon analizi yapılmıştır. Anyonlar; (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Katyonlar; Na^{2+} ; NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} bakılmıştır (92). Her iki fraksiyonda Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının derişimi Ağustos ayı içerisinde arttığı gözlemlenmiş ve bu artışı toprak kaynaklı bileşenlerin askıdaki derişimlerinin artmasıyla açıklanmıştır. Yine her iki fraksiyondaki Na^+ ve Cl^- iyon derişimlerinin yaz aylarında azaldığı görülmüştür. Na^{2+} ve Cl^- , iyon derişimlerindeki azalma ise kışın buzlanmayı engellemek amacıyla yapılan tuzlama çalışmaları ile ilişkilendirilmiştir. Kaba fraksiyondaki SO_4^{2-} , NO_3^- ve NH_4^+ derişimlerinin şubat ayında ağustos ayından yaklaşık 2 kat fazla oluşları örnekleme alanı yakınlarında tarım arazilerine uygulanan gübre ile ilişkilendirilmiştir. Kömür yanması sonucu açığa çıkan K^+ şubat ayında yüksek olması kaynağın evsel ısınma olduğunu göstermiştir (92).

Kuzu vd. (2013) İstanbul'daki partikül madde boyut dağılımını ve bileşimini izlemek amacıyla Mart 2009 ile Mart 2010 tarihleri arasında bir çalışma yürütmüştür. Örneklem noktası, kalabalık bir yolun ve İstanbul Boğazı'nın bitişiğindedir. Dokuz aşamalı düşük hacimli kaskad çarpıştırıcı ile örnekleme yapılarak PM_{10} boyunca iki hakim partikül modu bulunmuştur. İlk mod ince modda 0.43 ile 0.65 μm arasında bulunurken, diğer pik kaba modda 3.3 ile 4.7 μm arasında gözlenmiştir. Ortalama PM_{10} konsantrasyonu 41.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve standart sapması 16.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. $\text{PM}_{0.43}$, 10.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile en yüksek ortalama konsantrasyon değerine sahip olup toplam PM_{10} kütlesinin yaklaşık dörtte birini oluşturmaktadır. Trafığın partikül madde (PM) bileşimi ve dağılımındaki etkisini belirlemek için dört farklı örnekleme süreci uygulanmıştır: tüm gün, gece, yoğun saatler ve hafta içi yoğun saatler. SO_4^{2-} ve organik karbon/elementel karbon oranlarının gece örneklerinde daha düşük olduğu tespit

edilmiştir, bu da trafikteki azalmayı temsil etmektedir. Örneklem dönemleri boyunca toz fırtınalarının uzun menzilli taşınimleri gözlemlenmiştir (93).

Tokgöz vd. (2017) yaptığı bir çalışmada Kırklareli'nden toplanan partikül madde örneklerinin Anyon (Cl^- , NO_3 , SO_4^{2-}) ve katyon Na^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına bakılmıştır. Toplamda 350 örnek üzerinden analizler yapılmıştır. Sülfat, NO_3 ve NH_4^+ iyonlarının aritmetik ortalama derişimleri sırasıyla 5.8, 2.9 ve $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ iken toplam partikül madde derişimi $66 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. İyonların konsantrasyonlarının kısa süreli değişimlerinde yerel meteorolojik parametrelerin ve hava kütlesi taşınımındaki değişimlerin etkili olduğu görölmüştür. En yüksek derişimler toprak kaynaklı kirleticilerde yaz mevsiminde, antropojenik kaynaklı kirleticilerin çoğunda ise kış mevsiminde ölçölmüştür. Yağışın elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarını etkileyen tek yerel meteorolojik parametre olduğu görölmüştür (94).

Bozkurt (2018) Düzce'de gerçekleştirdiği bir çalışmada PM_{10} 'un inorganik madde içeriğine bakılmıştır. Örneklem 2 noktada (kentsel ve yarı kentsel özellikte) gerçekleşiş olup 2 dönem yapılmıştır. Kış örnekleme 28 Ocak-25 Mart 2015, Yaz örnekleme ise 22 Haziran-16 Ağustos 2015 gerçekleşiştir.

Test sonuçlarına göre kentsel örnekleme alanında, SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları dışında, yarı kentsel örnekleme alanında ise NO_2 , Mg^{2+} , NH_4^+ iyonları dışında tüm iyonlar istatistiksel olarak anlamlı mevsimsel farklar göstermiştir. Düzce atmosferinde inorganik iyon içeriğinin en önemli kaynaklarının, trafik, yanma, deniz tuzu ve toprak olduğu belirlenmiştir. Çalışmada inorganik iyon konsantrasyonlarının kentsel örnekleme noktasında yarı kentsel örnekleme noktasına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Değerlendirme mevsimsel farklılıklar açısından yapıldığında ise konsantrasyonların kış mevsiminde yaz mevsiminden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (95).

Guliyev vd. (2020) Ardahan'da yaptığı bir çalışmada, 2017-2018 yılları arasında ısınma için kullanılan kömür miktarına ve bu kömürün yanması sonucu açığa çıkan kirleticilere bakmıştır. Bu tarihler arasında 22172 ton ithal ve 10835 ton yerli kömür kullanılmıştır. Kömürün yanması sonucu yaklaşık 788 ton ve 6400 ton kül oluşmuştur. Bunun yanında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın

kurduğu Ulusal Hava Kalitesi İzleme Sistemine bağlı ölçüm istasyonunda kirlilik parametreleri incelenmiş ve Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi (HKDY) Yönetmeliği çerçevesinde limit değerlere karşılaştırılmıştır. Kükürt dioksit Aralık, Ocak ve Şubat aylarında $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini aştığı, en düşük değerlerin ise ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ altında) Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim aylarında olduğu anlaşılmıştır. Soğuk aylarda ısıtmaya olan ihtiyaçtan dolayı yakıt tüketiminin artması SO_2 değerini de artırmıştır. NO_2 Kirleticisinin ise yılın 9 ayında $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten yüksek olması, tüketilen kömürün dışında arabaların egzoz gazlarının da havayı kirlettiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca yılın Mart ve Nisan aylarında azot dioksit gazının konsantrasyonunun $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten düşük olmasının nedeni olarak bu aylarda artan yağışlarla NO_2 'nin atmosferden uzaklaşması düşünülmüştür (96). PM_{10} değeri de kış aylarında daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi ise kullanılan kömürden kaynaklandığı düşünülmüştür. PM_{10} değerinin diğer kirleticilerden farklı olarak Temmuz ayında yüksek görülmüş ve nedeninin güneyden ve doğudan gelen toz taşınmalarından kaynaklanabileceği düşünülmüştür (96).

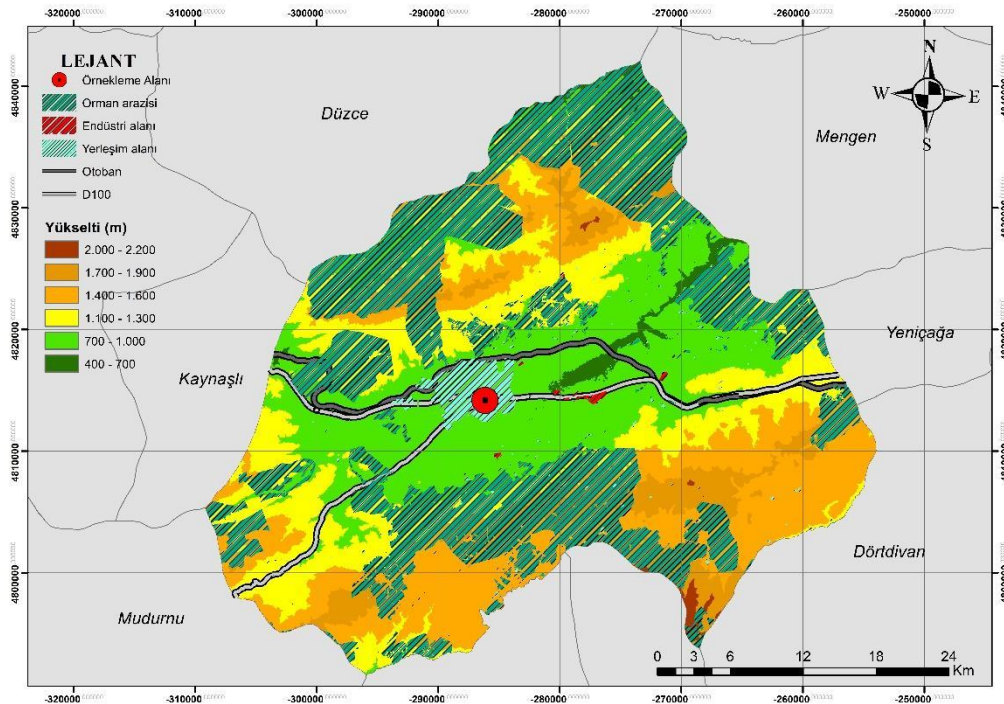
Cindoruk (2018)'un yaptığı bir çalışmada Marmara Bölgesinde 11 ilde toplam 38 hava kalitesi ölçüm istasyonunda Mart 2013-Eylül 2015 tarihleri arasında saatlik Azot Monoksit (NO) ve Azot Dioksit (NO_2) değerleri ölçümü yapılmıştır. İstasyonlar; kentsel, trafik, endüstri ve kırsal olarak 4 ayrı kategoride ve ölçümü yapılan parametreler SO_2 , PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, NO_x , O_3 , CO 'tir. Ölçümler sonucunda; NO_2 genel ortalama konsantrasyon değeri Bursa'da 1, İstanbul'da 7, Kocaeli'de 2, Tekirdağ'da 1 istasyonda HKDYY (Hava Kalitesi Değerlendirme Yönetimi Yönetmeliği)'de yer alan sınır değeri (yıllık $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aştığı görülmüştür. NO ortalama konsantrasyon değeri İstanbul'da 4, Kocaeli ve Tekirdağ'da birer istasyonda HKDYY'de 01.01.2014 yılına ait yıllık $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sınır değerini aştığı görülmüştür. NO konsantrasyonunun yüksek seviyede ölçülmesi kirleticili kaynağın yakınlığını göstermektedir. Ölçüm noktaları içinde trafik yükü çok düşük olan Balıkesir-Erdek, Çanakkale-Lapseki, Edirne-Karaağaç, İstanbul Şile, Kırklareli-Limanköy, Kocaeli-Kandıra, Yalova-Altınova ve Yalova-Armutlu örnekleme noktaları için NO_2 değerlerinin düşük değerlerde salınım gösterdiği, bunun dışındaki noktalarda ise yıllık ortalama değerin $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve üzerinde olduğu görülmüştür (97).

3. MATERYAL METOD

3.1 Sabit İstasyonda Partikül Madde (PM) Örneklerinin Toplanması

3.1.1 Örnekleme Alanı

Bolu Karadeniz bölgesinin batısında 30° 32'D ve 32° 36'D doğu boylamları ile 40° 06'K ve 41° 01'K kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Kuzeyinde Zonguldak ve Karabük, güneyinde Ankara, güneybatısında Eskişehir ve Bilecik, batısında Düzce ve Sakarya yer almaktadır. Bolu'da hâkim bitki örtüsü ormanlardır. İlin toplam yüz ölçümü 832.339 hektar (8323,39 km²) olup Türkiye alanının %1.015'i kadardır. Bolu İlinin Dörtdivan, Mengen, Mudurnu, Gerede, Göynük, Kıbrısık, Seben, Yeniçağa ve Merkez ile 9 İlçesi, 3 beldesi ve 487 köyü bulunmaktadır. Ortalama rakım 1.000 m, merkez ilçe rakımı ise 725 m civarındadır. İl sınır uzunluğu 621,4 km.dir. Düzce'nin 584 Sayılı Kanun Hükmünde Kararname kararı ile (09.12.1999 tarih ve 23901 sayılı R.G.) il olarak ayrılmasıyla, Bolu'nun denizle bağlantısı kalmamıştır. Çalışma alanını gösteren harita Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma alanını gösteren harita

İlin genel nüfusu 320.824 olup şehirde yaşayan nüfusun toplam nüfusa oranı %73 iken kırsalda yaşayan nüfusun toplam nüfusa oranı %27'dir. Şehir merkezi nüfusu 219.476'dır.

Bolu'nun kuzey kesimlerinde Batı Karadeniz iklim görülürken güneye doğru gidildikçe İç Anadolu ikliminin etkisi hissedilir. Bu duruma ek olarak topoğrafik yükseklik farkları da iklimi etkileyen bir faktördür. Örneğin rakımı 726 olan Bolu ovası ile oavadan sadece 20 km kadar güneydoğuda bulunan, rakımı 2000 m ve üzerinde olan, Kartalkaya bölgesinin iklimi birbirinden farklıdır.

Bolu ilinde faaliyet gösteren dört adet Organize Sanayi Bölgesi bulunmaktadır. Önemli sanayi dalları; gıda (kanatlı hayvancılık, beyaz et, süt ürünleri vb.) endüstrisi, ağaç işleri ve orman ürünleri, metal ürünlerin imalatı, makine ekipman imalatı, maden ve taş ocakçılığı, kauçuk ve plastik ürünlerin imalatı, dokuma giyim eşyası ve deri sektörleridir.

Toplam yüz ölçümünün %14'ü tarım arazisi olup Türkiye toplam tarım alanının yaklaşık %0.5'i Bolu ilindedir. İlde tarla bitkileri olarak ekili alanların büyük bir kısmını tahıllar oluşturmaktadır. Ayrıca, organik tarıma dönük çalışmalar da devam etmektedir.

Tarım sektörünün alt sektörlerinden olan kanatlı hayvancılık sektörünün il ekonomisinde önemli bir yeri vardır. Türkiye genelinde Bolu İli kanatlı et ürünlerinin (beyaz ve pembe et) üretiminde yaklaşık % 20.2 potansiyele sahiptir. Bunun yanında küçükbaş ve büyükbaş hayvan da ilin tarımsal envanteri içerisinde yer almaktadır (98).

Şehirde ulaşım karayolu ile sağlanmaktadır. Merkez ve ilçelerde evsel ısınma kaynağı olarak kömür, odun, kalorifer sıvı yakıtı yakılmasıyla birlikte doğal gaz kullanımı da mevcuttur.

Çalışma Bolu il merkezinde yer alan, Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü bahçesinde konumlandırılan Hava Kalitesi Ölçüm İstasyonunda yürütülmüştür. Örnekleme alanı şehrin merkezinde yer almakta olup yakınında 2 adet hastane ve 2 adet okul bulunmaktadır. Örneklem noktası iki cadde arasında kalmakta olup şehir içi ulaşımında kullanılmaktadır. Örnekleme istasyonunda partikül madde

örnekleyicisi yerden yüksekliği yaklaşık 1.70 metredir. Çalışmada örneklerin toplandığı örnekleme istasyonunun bir fotoğrafı Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. PM örneklerinin toplandığı örnekleme kabini

3.1.2 Partikül Madde Örnekleyici

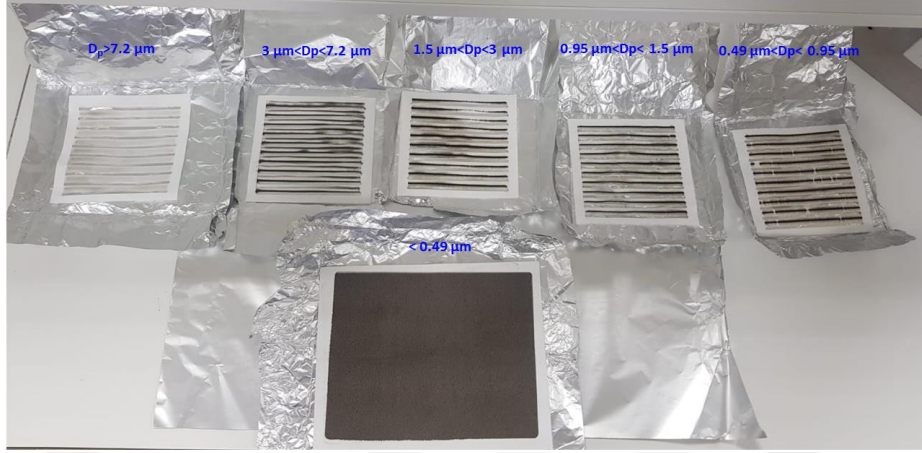
Bu çalışma kapsamında partikül madde (PM) örnekleri Tisch Environmental Inc. (ABD) marka 230 model kaskat örnekleyici ile örnekleme çalışması yapılmıştır. PM örnekleyici ile 4/5/2021-6/9/2022 tarihleri arasında cihaz kesintisiz 96 saat çalıştırılarak örnekleme gerçekleştirilmiştir. Bu örnekleme çalışması kapsamında 6 farklı fraksiyonda 264 adet (44 set x 6 adet örnek/set) örnek toplanmıştır. PM örnekleyicinin fotoğrafı Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan PM örnekleyici

Çalışmada kullanılan yüksek hacimli örnekleyici ile kuvarz filtreler üzerinde geri toplama filtresi de dahil olmak üzere 6 farklı parçacık boyutunda örnek toplanmıştır. İmpaktörün birinci kademesinde toplanan parçacıkların boyutları (D_p) $>7.2 \mu\text{m}$, ikinci kademesinde toplanan parçacıkların boyutları $3.0 \mu\text{m} < D_p < 7.2 \mu\text{m}$, üçüncü kademesinde toplanan parçacıkların boyutları $1.5 \mu\text{m} < D_p < 3.0 \mu\text{m}$, dördüncü kademesinde toplanan parçacıkların boyutları $0.95 \mu\text{m} < D_p < 1.5 \mu\text{m}$, beşinci kademesinde toplanan parçacıkların boyutları $0.49 \mu\text{m} < D_p < 0.95 \mu\text{m}$ ve geri toplama (back up) filtresinde ise $<0.49 \mu\text{m}$ çapından küçük olan parçacıkları toplanmıştır. Kaskat impaktörün farklı kademelerinde $14.29 \text{ cm} \times 13.65 \text{ cm}$ büyüklüğünde kanallı kuvarz filtreler kullanılırken, geri toplama filtresinde $20.32 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$ büyüklüğünde olan kuvarz filtre kullanılmıştır. Kuvarz filtreler örneklemeden önce $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kül fırınında alüminyum folyo içerisine sarılıp yakılmış, ve üzerindeki olası kontaminasyon uzaklaştırılmıştır. Daha sonra filtreler $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve % 40-45 nispi nem değeri sağlanan koşullandırma kabininde bir gün bekletilerek sabit tartıma getirilmiş, darası alınmış ve etüvde önceden bekletilen alüminyum folyolara sarılıp etiketlenerek örnekleme anına kadar $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de dolapta muhafaza edilmiştir. Yüksek hacimli örnekleyici 4 gün (96 saat) boyunca $57.8 \text{ m}^3/\text{saat}$ debide çalıştırılmıştır. Örneklemeden sonra kuvarz filtreler yine alüminyum folyolar içerisine sarılarak Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi (BAİBÜ), Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma-Geliştirme laboratuvarına getirilmiş ve tekrar şartlandırılarak PM kütle konsantrasyonunun belirlenmesi için yeniden tartılmıştır. Tartımı tamamlanan

örnekler analiz anına kadar -18 °C’de dolapta saklanmıştır. Toplanan örneklerle ait bir fotoğraf Şekil 3.4’de sunulmuştur.



Şekil 3.4. Yüksek hacimli kaskat örnekleyici ile toplanan PM örnekleri

3.1.3 Çalışma Alanı Meteorolojisi

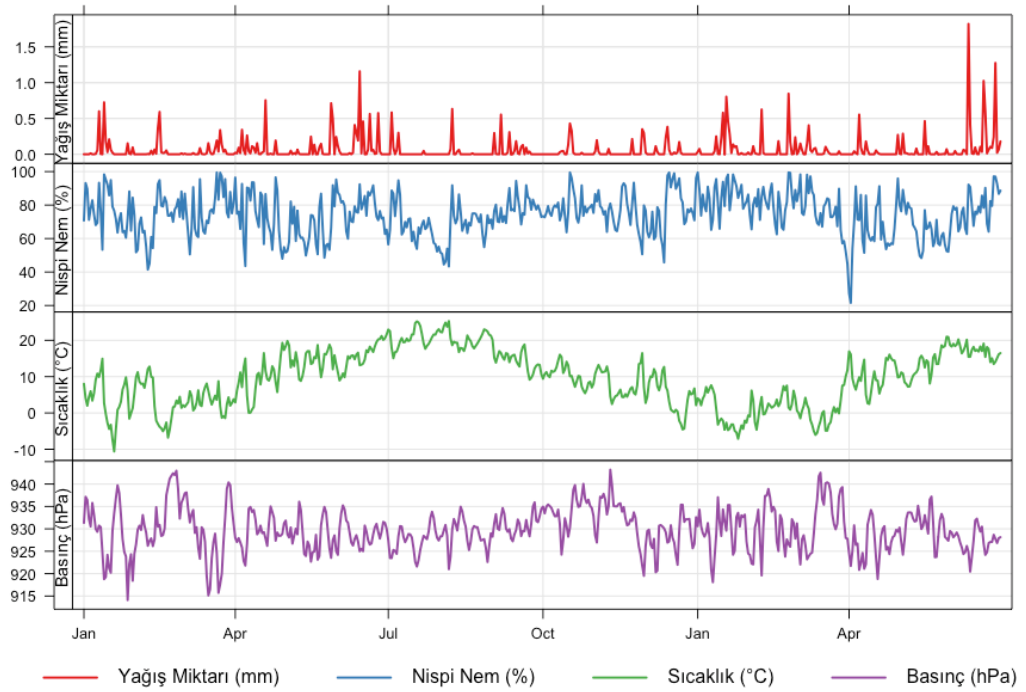
Bu çalışmada örnekleme Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü’nün bahçesinde bulunan hava kalitesi izleme istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü aynı lokasyonda bir adet otomatik meteoroloji istasyonu çalıştırmaktadır. Çalışma dönemi süresince gerekli olan meteorolojik parametreler bu istasyondan temin edilmiştir.

Tablo 3.1’de meteorolojik parametrelere ait istatistiksel değerler sunulmuştur. Sıcaklık için en yüksek değer 36.5 °C en düşük değer -13.8 °C ölçülmüştür. Basınç için en yüksek değer 944.2 hPa en düşük değer 911.8 hPa olarak belirlenmiştir. Nispi nem için en yüksek değer % 100 en düşük değer ise % 10 bulunmuştur. Yağış için en yüksek değer 18.9 mm, ortalama değer ise 0.065 mm olarak belirlenmiştir. Rüzgar hızı için ise en yüksek değer 5.2 m/sn olarak belirlenmiştir. Şekil 3.5’te meteorolojik parametrelerin zamansal değişimi sunulmuştur. Nisan ayının sonundan başlayarak sıcaklığın artmaya başladığı ve Eylül ayı itibariyle tekrar düştüğü görülmektedir. Çalışma alanında baskın olan rüzgar yönü rüzgar gülü olarak Şekil 3.6’da verilmiştir. Çalışma alanında hakim rüzgar yönünün güney batı yönünden estiğini söylemek mümkündür.

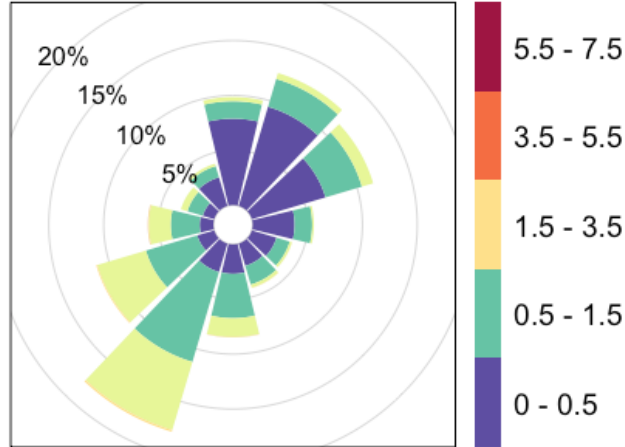
Tablo 3.1. Meteorolojik parametrelerin istatistiksel özeti

Parametre	N	Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	Min.	Maks.	Q _{0.25}	Q _{0.75}
Rüzgâr hızı (m/sn)	12320	0.871	0.756	0.6	0	5.2	0.3	1.3
Sıcaklık (°C)	12329	9.903	8.613	10.1	-13.8	36.5	3.1	15.9
Yağış miktarı (mm)	12314	0.065	0.490	0	0	18.9	0	0
Nispi nem (%)	12213	74.203	21.586	79	10	100	59	93
Basınç (hPa)	12295	929.833	4.898	929.7	911.8	944.2	926.8	933

Ocak 2021-Haziran 2022

**Şekil 3.5.** Ocak 2021–Haziran 2022 ayları arasında meteorolojik parametrelerin zamansal değişimi

Ocak 2021-Haziran 2022 $(m s^{-1})$



Şekil 3.6. Ocak 2021-Haziran 2022 ayları arasında çalışma alanında gözlenen rüzgar yönü ve hızı

3.2 Toplanan Örneklerin Analizi

3.2.1 Partikül Madde Kütle Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Araziden toplanan örnekler analiz için laboratuvara getirilmiştir. Analizlere başlamadan önce şartlandırma kabiniinde % 50 nem ve 25°C’de 24 saat bekletilmiştir. Filtreler Precisa Gravimetric 360ES (İsviçre) marka hassas terazi ile önce tam olarak tartılıp ardından porselen makas ile 4 eşit parçaya (ortalama 7.5 cm²) bölünerek yeniden tartılmış ve ağırlıklar not edilmiştir.

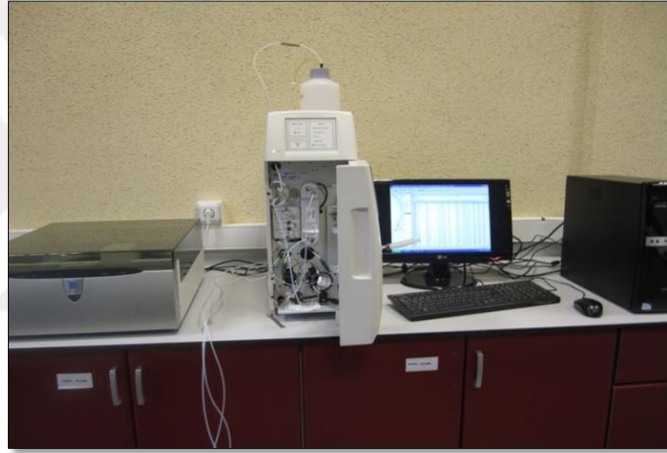
3.2.2 Partikül Madde Örneklerinin İyon Analizi Öncesi Ekstrakte Edilmesi

Ağırlıkları belirlenen filtrelerin bir parçası ile iyonik türlerin analizi için suda çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak filtreler plastik pens kullanılarak küçük parçacıklara ayrılmış ve 20 mL test tüpleri içine alınmıştır. Filtre parçalarının üzerine 10 mL 18.3 MΩ de-iyonize su ilave edilmiştir. Daha sonra filtre örneklerinin bulunduğu test tüpleri kapakları kapatılarak ultrasonik banyoda 75 dk bekletilmiş ve PM fazında bulunan iyonların sıvı faza geçmeleri sağlanmıştır. Oda sıcaklığına gelmeleri beklendikten sonra ise örnekler 5 dk süre ile vortex kullanılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra ekstraktlar 0.22 µm

selüloz asetat filtre kullanılarak süzöldükten sonra analize hazır hale gelmiştir. Hazırlanan örnekler analiz edilene kadar buzdolabında bekletilmiştir.

3.2.3 Partikül Madde Örneklerinin İyon Analizleri

Bu çalışma kapsamında 05/04/2021-09/06/2022 tarihleri arasında toplanan örneklerin 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 İyon Kromatografi” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan IC cihazının fotoğrafı Şekil 3.7’de verilmiştir. 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 süprasör kullanılmıştır.



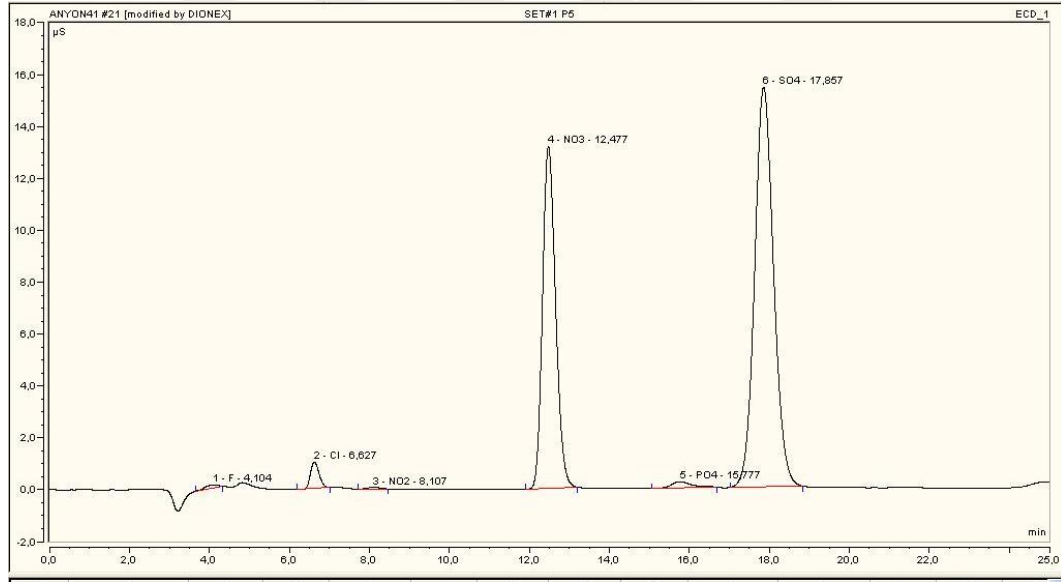
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan iyon kromatografi (DIONEX 1100) cihazı

Anyon analizinde 1.0 mL/dk akış hızında taşıyıcı faz olarak 9 mM Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmıştır. 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 18 mM meta sülfonikasit (MSA) çözeltisi hazırlanmıştır. Taşıyıcı fazın analiz sırasındaki akış hızı 1.0 mL/dk’dır. Ekstre edilmiş filtre örnekleri 0.5 ml viallere alınmış ve cihazın oto örnekleyicisine (AS40) yerleştirilerek analiz edilmiştir. Çalışmada örneklerin analiz edildiği IC cihazında kullanılan yedek parçalar ve analiz koşulları Tablo 3.2’de verilmiştir.

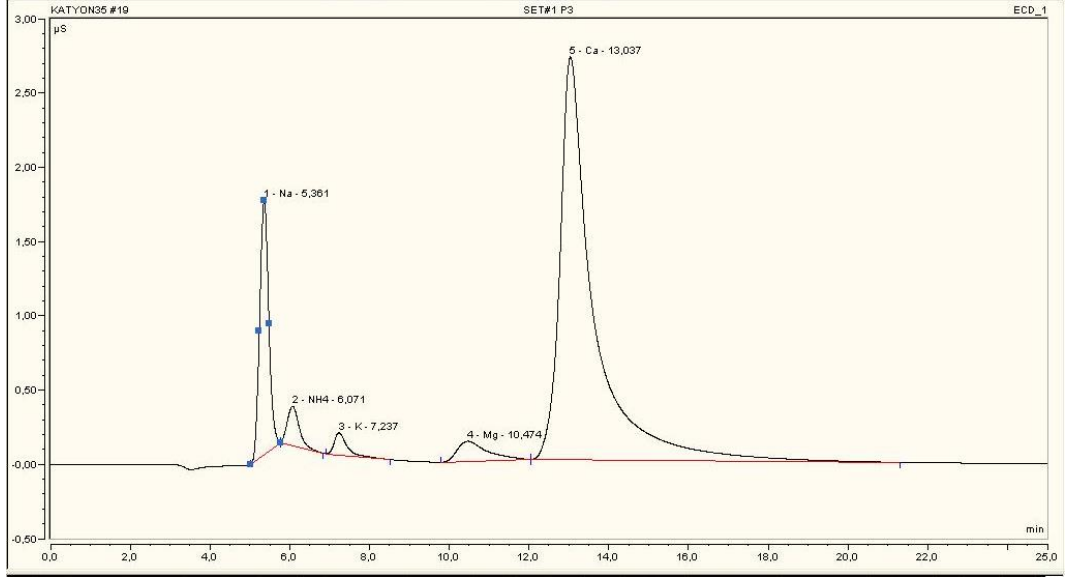
Örneklerden bir tanesine ait anyon ve katyon analiz kromatogramı sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.2. İyon kromatografisi cihazındaki yedek parçalar ve analiz koşulları

	Anyon	Katyon
Ön Kolon	AG9-HC (4×50 mm)	CG12A (4×50 mm)
Kolon	AS9-HC (4×250 mm)	CS12A (4×250 mm)
Supresör	ASRS® -ULTRA(4mm)	CSRS-ULTRA(4mm)
Mobil Faz	10 mM Na ₂ CO ₃	18 mM MSA
Mobil Faz Debisi	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Enjeksiyon Hacmi	75 µL	10 µL

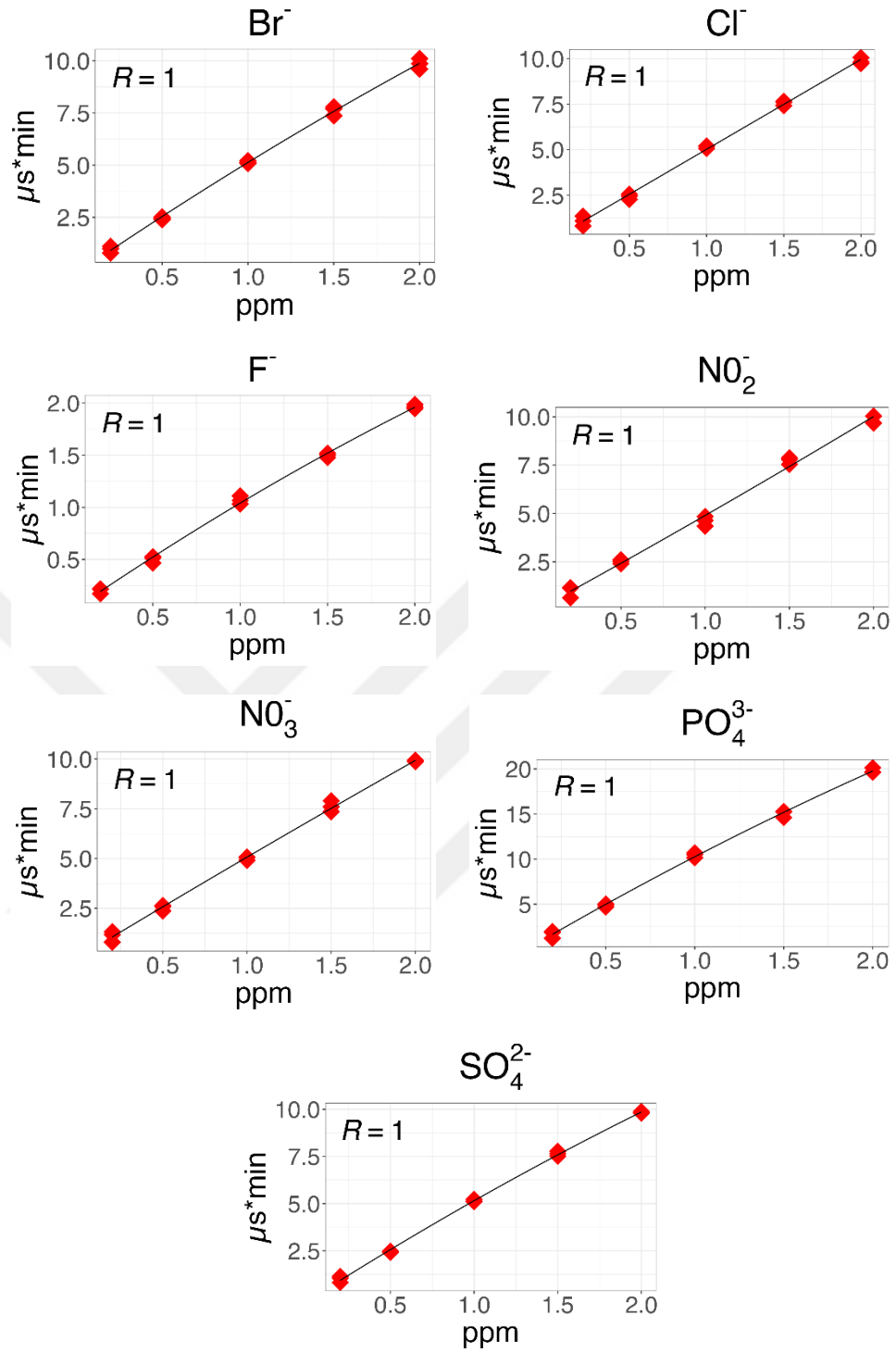


Şekil 3.8. Örnek anyon kromatogramı

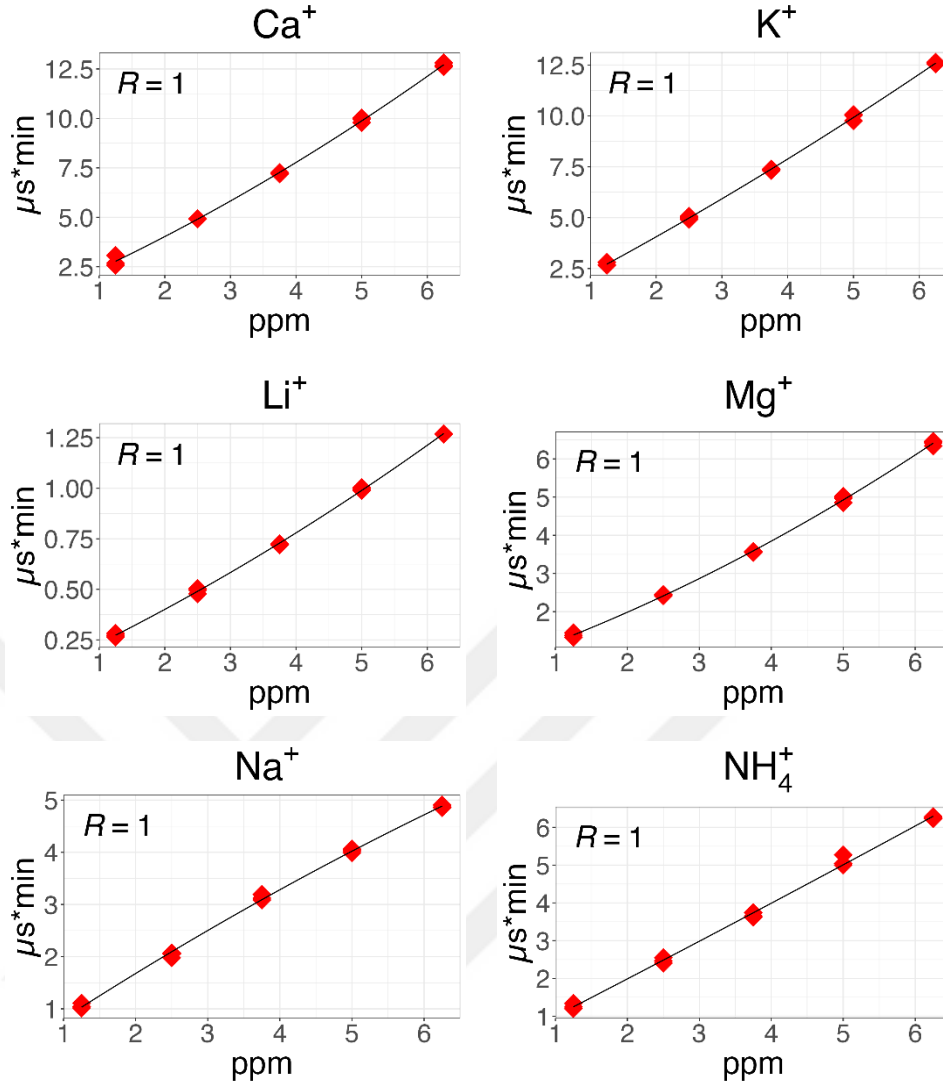


Şekil 3.9. Örnek kation kromatogramı

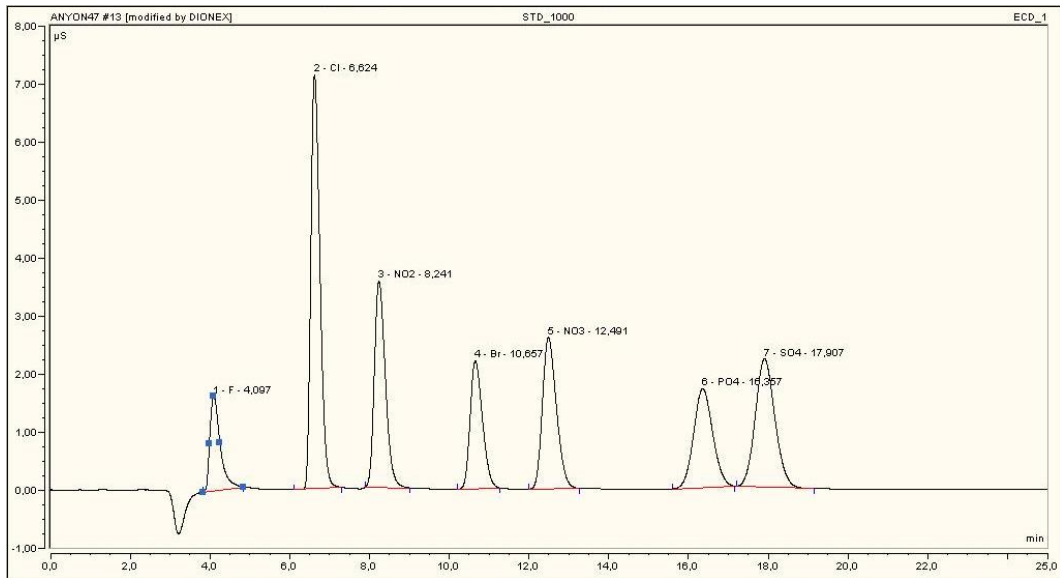
IC cihazının kalibrasyonu için Thermo Fisher firmasından temin edilen (yedi anyon ve altı kation) standart çözeltiler kullanılmış ve en az dört farklı konsantrasyonda standart hazırlanarak analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinde korelasyon katsayısı (R^2) değerinin ≥ 0.95 olmasına özen gösterilmiştir. Anyon ve kation analizlerine ait kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de sunulmuştur. Ayrıca kullanılan standart çözeltilere ait anyon ve kation kromatogramlarından birer örnek de Şekil 3.12 ve 3.13’de verilmiştir.



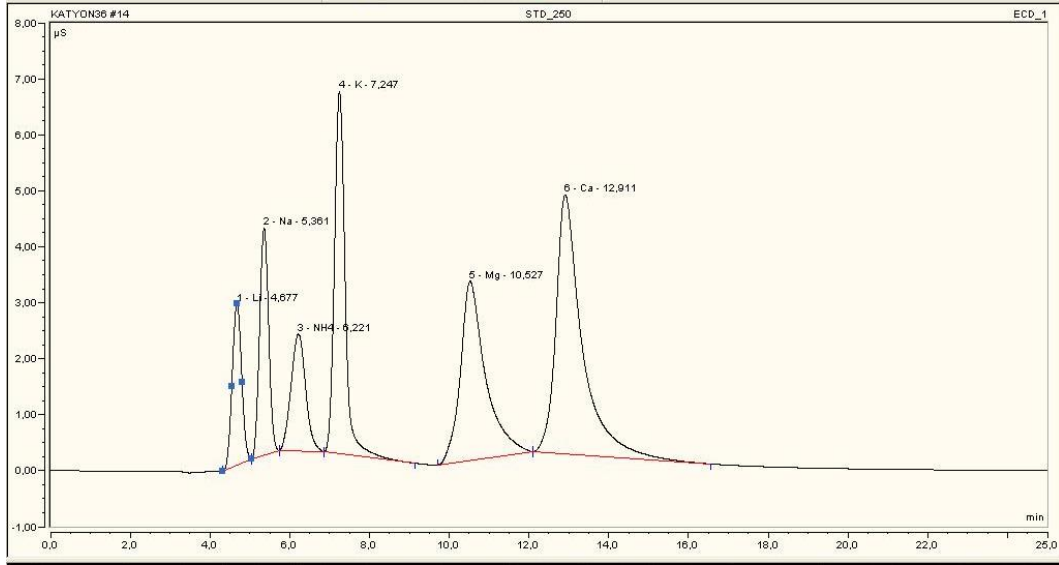
Şekil 3.10. Anyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.11. Katyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.12. Örnek anyon standardı kromatogramı



Şekil 3.13. Örnek kation standartı kromatogramı

3.2.4 Tayin Sınırının Belirlenmesi

IC cihazının tayin sınırı (Limit of Detection, LOD) ve sayılabilme sınırı (Limit of Quantification, LOQ) değerlerini belirlemek amacıyla arazide toplanan şahit örneklerden on tanesi örneklerle aynı prosedürü kullanarak çözülmüş ve IC’de örneklerle aynı koşullarda analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların standart sapması üç ile çarpılarak LOD ve on ile çarpılarak da LOQ değerleri hesaplanmış ve söz konusu bu değerler Tablo 3.3’te verilmiştir. Arazi şahitlerinde Br^- , PO_4^{3-} , Li^+ ve Mg^{2+} belirlenmediğinden, bu parametrelere ait LOD ve LOQ değerleri hesaplanmamıştır.

Tablo 3.3. IC analizlerinde ölçülen parametreler için belirlenen LOD and LOQ değerleri

Parametre	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
F^-	0.049	0.164
Cl^-	0.028	0.094
NO_2^-	0.037	0.122
NO_3^-	0.093	0.309
SO_4^{2-}	0.073	0.243
Na^+	0.124	0.415
K^+	0.090	0.299
Ca^{2+}	0.164	0.546

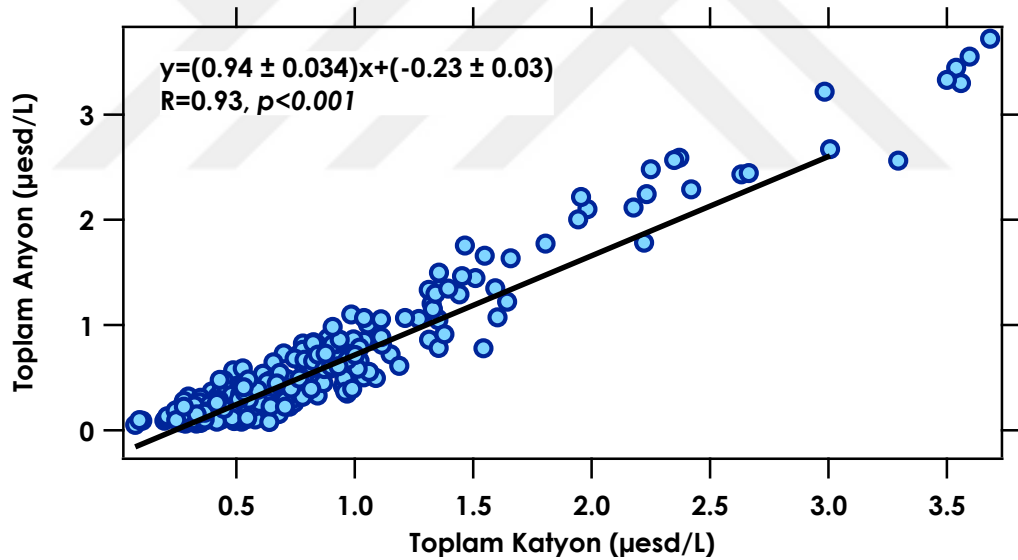
3.2.5 Kalite Güvence ve Kalite Kontrol

Yapılan analizlerin doğruluğunu belirlemek amacıyla örneklerde belirlenen toplam anyon ve katyon konsantrasyonları arasındaki ilişki de bir kalite kontrol/kalite güvence parametresi olarak bu çalışmada incelenmiştir. Bu hesaplama Denklem 1’de verilen eşitlik kullanılarak yapılmaktadır:

$$\sum[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = \sum[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] \dots \dots \dots (\text{Denklem 1})$$

Denklem 1’de herbir parametrenin konsantrasyonu $\mu\text{esd/L}$ türündendir.

Şekil 3.14’den de görülebileceği gibi iki değer arasındaki korelasyon katsayısının çok kuvvetli ($R=0.93$, $p<0.001$) olduğu ve toplam anyonların toplam katyondan % 6 daha az olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.14. Anyon ve katyon parametreleri arasındaki ilişki

Bu çalışmada anyon analizlerinde mobil faz olarak sodyum karbonat çözeltisi kullanıldığı için PM örneklerinde HCO_3^- iyonu analiz edilmemektedir. Bu çalışmada anyon konsantrasyonlarının katyonlara kıyasla düşük olmasının nedeni analiz edilemeyen bu iyonun konsantrasyonu ile açıklanabilir.

Bu çalışmada aynı zamanda Amerika Kalite Güvence/Bilim Aktivite Merkezi (QA/SAC Americas) tarafından dünya çapında gerçekleştirilen

laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmasına da katılım sağlanmıştır. QA/SAC Americas Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) Küresel Atmosferik İzleme (GAW) için veri kalite çalışmalarında ve bilimsel açıdan destek veren beş kurumdan biridir. QA/SAC dünya çapında yağmur suyu ölçümlerinin kalitesinin artırılması ve raporlanması konusunda GAW'a destek sağlamaktadır (<https://qasac-americas.org/>). Bu çalışmada ilgili kurumdan 67. karşılaştırma çalışması kapsamında tarafımıza gelen üç farklı yağmursuyu örneği analiz edilmiş ve sonuçları aşağıda Tablo 3.4-3.5 ve 3.6'da sunulmuştur. Her yağmursuyu örneğinden yedi örnek, örnekler ile aynı koşullar altında laboratuvarımızda analiz edilmiştir.

Tablo 3.4. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen birinci yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca^{2+}	mg/L	7	0.057	0.007	0.055	0.062	0.051	0.056
Cl^-	mg/L	7	0.079	0.011	0.065	0.086	0.070	0.079
F^-	mg/L	6	0.004	0.002	0.003	0.006	0.001	0.004
K^+	mg/L	6	0.019	0.009	0.014	0.024	0.013	0.016
Mg^{2+}	mg/L	7	0.060	0.011	0.057	0.070	0.056	0.058
Na^+	mg/L	7	0.041	0.008	0.038	0.049	0.035	0.041
NH_4^+	mg/L	7	0.101	0.018	0.093	0.122	0.088	0.098
NO_3^-	mg/L	7	0.568	0.071	0.551	0.594	0.540	0.565
SO_4^{2-}	mg/L	7	0.580	0.083	0.567	0.632	0.534	0.577

Tablo 3.5. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen ikinci yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca ²⁺	mg/L	7	0.301	0.042	0.289	0.346	0.266	0.301
Cl ⁻	mg/L	7	0.311	0.023	0.302	0.340	0.294	0.310
F ⁻	mg/L	7	0.109	0.022	0.095	0.131	0.092	0.109
K ⁺	mg/L	6	0.040	0.007	0.036	0.044	0.038	0.038
Mg ²⁺	mg/L	6	0.059	0.011	0.055	0.074	0.053	0.059
Na ⁺	mg/L	7	0.207	0.024	0.198	0.239	0.188	0.205
NH ₄ ⁺	mg/L	7	0.472	0.041	0.464	0.502	0.437	0.466
NO ₃ ⁻	mg/L	7	2.197	0.050	2.189	2.256	2.153	2.189
SO ₄ ²⁻	mg/L	7	2.251	0.047	2.245	2.290	2.210	2.248

Tablo 3.6. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen üçüncü yağmursuyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca ²⁺	mg/L	7	0.194	0.016	0.189	0.242	0.220	0.195
Cl ⁻	mg/L	7	0.180	0.021	0.178	0.197	0.164	0.181
F ⁻	mg/L	6	0.022	0.007	0.020	0.029	0.013	0.022
K ⁺	mg/L	7	0.031	0.009	0.029	0.040	0.022	0.030
Mg ²⁺	mg/L	7	0.039	0.007	0.036	0.045	0.025	0.040
Na ⁺	mg/L	7	0.107	0.015	0.102	0.122	0.082	0.106
NH ₄ ⁺	mg/L	7	0.413	0.050	0.406	0.441	0.357	0.415
NO ₃ ⁻	mg/L	7	1.033	0.089	1.029	1.076	0.929	1.034
SO ₄ ²⁻	mg/L	7	0.961	0.062	0.956	0.993	0.847	0.963

Çalışma kapsamında aynı zamanda gönderilen yağmursuyu örneklerinde pH ve iletkenlik parametreleri de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.7’de sunulmuştur.

Tablo 3.7. Yağmursuyu örneklerinde belirlenen pH ve iletkenlik değerleri

	pH	İletkenlik μS/cm
Yağmursuyu Örneği #1	4.49	26.7
Yağmursuyu Örneği #2	4.95	7.4
Yağmursuyu Örneği #3	5.30	8.6

67. karşılaştırma çalışması kapsamında örneklerin dünya çapındaki laboratuvarlara gönderilmesi 2023 yılında tamamlanmış olup sonuçlar kurumun internet sayfası üzerinden paylaşımına açılmıştır (<https://qasac-americas.org/study-results?lab=&study=67&type=summary>). 12 Kasım 2023 tarihi itibarıyla ilgili web sayfasından elde edilen sonuçlar her bir yağmursuyu örneği için aşağıda Tablo 3.8-3.10’da sunulmuştur.

Tablo 3.4 - 3.7 arasında bu çalışma kapsamında elde edilen değerler Tablo 3.8-3.10’da elde edilen değerler kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen sonuçların karşılaştırmaya katılan farklı laboratuvarların raporladığı sonuçları ile oldukça iyi bir tutarlılık gösterdiği söylenebilir.

Tablo 3.8. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların birinci yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı		Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşulamaktadır	
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		56	4.44	0.052	4.39	4.46	4.39	4.49	4.34	4.54	4.37	4.51
İletkenlik	µS/cm	51	24.5	1.334	23.7	25.5	23.2	25.8	21.9	27.1	22.8	26.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	55	2.312	0.065	2.282	2.37	2.247	2.377	2.182	2.442	2.197	2.427
NO ₃ ⁻	mg/L	57	2.16	0.073	2.108	2.206	2.088	2.232	2.015	2.305	2.052	2.268
NH ₄ ⁺	mg/L	58	0.4825	0.016	0.473	0.494	0.467	0.498	0.451	0.514	0.449	0.516
F ⁻	mg/L	18	0.1055	0.008	0.102	0.112	0.098	0.113	0.091	0.12	0.085	0.126
Cl ⁻	mg/L	58	0.3	0.015	0.29	0.31	0.285	0.315	0.27	0.33	0.27	0.33
Na ⁺	mg/L	54	0.2	0.011	0.194	0.208	0.19	0.21	0.179	0.221	0.18	0.22
K ⁺	mg/L	49	0.048	0.007	0.044	0.053	0.042	0.054	0.035	0.061	0.039	0.057
Ca ²⁺	mg/L	53	0.28	0.019	0.266	0.291	0.262	0.298	0.243	0.317	0.238	0.322
Mg ²⁺	mg/L	54	0.058	0.004	0.055	0.06	0.055	0.061	0.051	0.065	0.053	0.063

Tablo 3.9. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların ikinci yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı	Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşılıamaktadır		
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		56	4.95	4.89	4.89	5	4.87	5.03	6.4	7.8	6.7	7.5
İletkenlik	µS/cm	51	7.1	6.8	6.8	7.3	6.8	7.4	0.507	0.633	0.542	0.598
SO ₄ ²⁻	mg/L	53	0.57	0.543	0.543	0.585	0.539	0.601	0.511	0.648	0.551	0.608
NO ₃ ⁻	mg/L	56	0.580	0.548	0.548	0.594	0.545	0.614	0.096	0.13	0.106	0.12
NH ₄ ⁺	mg/L	55	0.113	0.109	0.109	0.121	0.105	0.121	0	0.012	0.004	0.006
F ⁻	mg/L	13	0.005	0.005	0.005	0.009	0.002	0.008	0.05	0.1	0.068	0.082
Cl ⁻	mg/L	53	0.075	0.069	0.069	0.086	0.063	0.087	0.03	0.048	0.036	0.042
Na ⁺	mg/L	45	0.039	0.036	0.036	0.042	0.035	0.043	0.015	0.027	0.017	0.025
K ⁺	mg/L	38	0.021	0.02	0.02	0.024	0.018	0.024	0.039	0.069	0.046	0.062
Ca ²⁺	mg/L	48	0.054	0.051	0.051	0.061	0.047	0.061	0.011	0.021	0.015	0.017
Mg ²⁺	mg/L	43	0.016	0.015	0.015	0.019	0.014	0.018	6.4	7.8	6.7	7.5

Tablo 3.10. QA/SAC 67. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların üçüncü yağmursuyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı	Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşılamaktadır		
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		56	5.25	5.2	5.2	5.3	5.17	5.33	5.08	5.42	5.15	5.35
İletkenlik	µS/cm	51	8.3	8	8	8.5	8	8.6	7.6	9	7.8	8.8
SO ₄ ²⁻	mg/L	53	0.942	0.918	0.918	0.958	0.913	0.971	0.883	1.001	0.895	0.989
NO ₃ ⁻	mg/L	56	1.059	1.038	1.038	1.078	1.029	1.089	0.998	1.12	1.007	1.111
NH ₄ ⁺	mg/L	57	0.395	0.384	0.384	0.407	0.378	0.412	0.361	0.429	0.368	0.422
F ⁻	mg/L	14	0.019	0.017	0.017	0.02	0.017	0.021	0.014	0.024	0.016	0.022
Cl ⁻	mg/L	55	0.194	0.185	0.185	0.201	0.183	0.205	0.171	0.217	0.175	0.213
Na ⁺	mg/L	54	0.103	0.097	0.097	0.106	0.097	0.109	0.09	0.116	0.093	0.113
K ⁺	mg/L	48	0.036	0.034	0.034	0.043	0.03	0.042	0.023	0.049	0.029	0.043
Ca ²⁺	mg/L	52	0.175	0.158	0.158	0.191	0.151	0.199	0.127	0.223	0.149	0.201
Mg ²⁺	mg/L	53	0.041	0.039	0.039	0.043	0.039	0.043	0.036	0.046	0.037	0.045

3.3 Faktör Analizi

Faktör analizi çok sayıdaki değişken sayısını azaltarak aralarındaki ilişkiyi daha anlaşılabilir düzeye indirgeyen bir yöntemdir. Faktörler birbirinden bağımsızsa varimax seçilerek değişkenler arasındaki korelasyon hesaplanır. Spearman tarafından 20. yüzyılın başlarında geliştirilmiştir. Bilgisayar kullanımı ile yaygınlaşmıştır (99).

Faktör yükü, kirleticilerin birbirlerinin emisyon kaynaklarıyla olan ilişkisini açıklar. Literatürde faktörlerin yorumlanmasında işareti bakılmaksızın faktör yüklerinin alt sınır değerinin 0.3- 0.4 arasında olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada faktör yükü >0.4 olan değerler veri değerlendirmesinde dikkate alınmıştır (100).

Eigenvalue (özdeğer) değeri elde edilen faktörlerin, veri setindeki toplam varyansın ne kadar açıkladığını ifade ederek varyansın ne kadarının faktörler tarafından açıklandığını gösterir. Özdeğeri 1'e eşit veya büyük olan faktörler veri değerlendirmesinde dikkate alınır. Bu çalışmada özdeğeri >1 olan faktörler kirleticiler kaynak sayısının belirlenmesinde sınır değeri olarak kabul edilmiştir (101).

Choi vd. (2001) Kore'de yaptığı çalışmada Mart-Mayıs 1998'de $10 \mu\text{m}$ 'den küçük partiküller (PM_{10}) toplandı. PM_{10} için, suda çözünebilen iyonlar ve iz elementler analiz edilmiştir (NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Cd ve Pb). Bu iyon ve elementlerin kaynaklarının belirlenmesinde faktör analizi çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde tüm bahar aerosolünün bileşimi üzerinde sanayi emisyonlarının önemli etkisini olduğu ortaya konmuştur (102).

Theodosi vd. (2010) İstanbul'da yaptığı çalışmada, Kasım 2007'den Haziran 2009'a kadar Boğaz'dan toplanan 325 adet PM_{10} aerosol örnekleri ana iyon (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} ve deniz tuzu olmayan sülfatlar (nss-SO_4^{2-})), iz metaller (Pb, V, Cd ve Ni, Al, Fe ve Mn), suda çözünebilen organik karbon (WSOC), organik karbon (OC) ve elementel karbon (EC) açısından analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan faktör analizi ile kaynak belirleme çalışması sonucunda trafik ve sanayi faaliyetleri toplam varyansın %22'sini, yakıt yağı yakımı %16'sını, doğal

kaynaklar (toz ve deniz tuzu) ise toplam varyansın %27'sini oluşturmaktadır (103).



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 PM Örneklerinin Kütle Konsantrasyonları

Örnekleme dönemi içerisinde 6 farklı fraksiyonda toplanan örneklerin partikül madde ö kütle konsantrasyonları Tablo 4.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek PM kütle konsantrasyonu $<0.49 \mu\text{m}$ boyutunda $37.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bulunurken en düşük PM konsantrasyonu $3-7.2 \mu\text{m}$ boyutunda $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bulunmuştur. Tüm fraksiyonlar için belirlenen ortalama PM kütle konsantrasyonları toplanarak PM_{10} kütle konsantrasyonu elde edilebilir. Bu çalışmada PM_{10} kütle konsantrasyonu $37.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. PM_{10} kütle konsantrasyon limit değeri olarak ülkemizde 2019’dan beri Avrupa Birliği ile aynı değerler kullanılmaktadır (yıllık $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ve günlük $50 \mu\text{g m}^{-3}$). Bu çalışmada belirlenen ortalama yıllık PM_{10} değerinin ülkemizde geçerli olan Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’nde verilen limit değerinin altında kaldığı görülmüştür (103).

Tablo 4.1. Tüm örnekleme döneminde belirlenen partikül madde konsantrasyonlarının istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Partikül çapı (μm)	<0.49	0.49-0.95	0.95-1.5	1.5-3	3-7.2	>7.2
N	42	43	43	42	43	41
Ortalama	13.26	6.72	4.94	3.79	5.90	2.40
Standart Sapma	7.14	3.94	3.32	2.40	3.64	1.46
Ortanca	11.59	5.21	3.56	3.44	5.11	1.95
Minimum	4.47	2.53	1.69	0.27	0.03	0.71
Maksimum	37.45	18.45	14.01	12.19	17.83	6.38
Geo. Ortalama	11.81	5.86	4.10	3.09	4.60	2.05

4.2 PM Örneklerinde Belirlenen İyon Parametrelerinin İstatistiksel Özeti

Bu çalışma kapsamında altı farklı parçacık boyutunda toplanan PM örnekleri katyonlar ve anyonlar açısından analiz edilmiş ve bu parametrelere ait istatistiksel özet değerleri Tablo 4.2 -Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.’de sunulmuştur. Analiz edilen katyonlar arasında en büyük parçacık fraksiyonunda

(>7.2 µm) en düşük ortalama konsantrasyon değeri 0.002±0.002 µg/m³ ile Mg²⁺ için bulunurken en küçük fraksiyonda (<0.49 µm) en yüksek ortalama konsantrasyon değeri 0.707±0.475 µg/m³ değeri ile NH₄⁺ için belirlenmiştir.

Analiz edilen PM örneklerinde en büyük parçacık boyutunda (>7.2 µm) en küçük ortalama konsantrasyon değeri 0.003±0.003 µg/m³ ile F⁻ için belirlenirken en düşük parçacık boyutunda en yüksek ortalama konsantrasyon değeri 1.61±0.61 µg/m³ ile SO₄²⁻ iyonu için bulunmuştur.

Tablo 4.2. Katyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: µg/m³)

	Parçacık Boyutu (µm)					
	>7.2	3-7.2	1.5-3	0.95-1.5	0.49-0.95	<0.49
Na⁺						
N	43	43	43	44	45	17
Ortalama	0.041	0.115	0.078	0.066	0.060	0.066
Std.Sap.	0.036	0.098	0.062	0.055	0.053	0.040
Geo.Ort.	0.032	0.091	0.064	0.055	0.049	0.042
Ortanca	0.033	0.102	0.074	0.054	0.048	0.060
Maks.	0.230	0.659	0.422	0.385	0.340	0.146
Min.	0.009	0.011	0.013	0.016	0.018	0.001
NH₄⁺						
N	34	39	36	39	45	44
Ortalama	0.011	0.014	0.051	0.250	0.575	0.707
Std.Sap.	0.044	0.026	0.137	0.356	0.404	0.475
Geo.Ort.	0.002	0.005	0.009	0.072	0.409	0.582
Ortanca	0.002	0.004	0.008	0.087	0.404	0.579
Maks.	0.261	0.127	0.741	1.354	1.544	2.343
Min.	0.00004	0.00014	0.000	0.002	0.004	0.173

Tablo 4.3. Katyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(Devam)

Parçacık Boyutu (μm)						
	>7.2	3-7.2	1.5-3	0.95-1.5	0.49-0.95	<0.49
K⁺						
N	42	44	44	44	45	44
Ortalama	0.002	0.018	0.015	0.033	0.066	0.092
Std.Sap.	0.002	0.018	0.012	0.031	0.061	0.064
Geo.Ort.	0.002	0.012	0.011	0.022	0.044	0.073
Ortanca	0.002	0.014	0.011	0.016	0.050	0.064
Maks.	0.008	0.099	0.046	0.114	0.285	0.255
Min.	0.00018	0.00002	0.00072	0.00635	0.00135	0.01229
Mg²⁺						
N	34	41	33	38	40	17
Ortalama	0.002	0.009	0.006	0.005	0.003	0.003
Std.Sap.	0.002	0.008	0.005	0.005	0.003	0.002
Geo.Ort.	0.002	0.006	0.004	0.003	0.002	0.002
Ortanca	0.002	0.007	0.005	0.004	0.002	0.002
Maks.	0.008	0.046	0.023	0.025	0.017	0.008
Min.	0.00015	0.00004	0.00010	0.00002	0.00016	0.00042
Ca²⁺						
N	39	41	38	40	36	40
Ortalama	0.189	0.267	0.200	0.232	0.173	0.348
Std.Sap.	0.076	0.145	0.085	0.156	0.127	0.391
Geo.Ort.	0.173	0.236	0.182	0.165	0.133	0.235
Ortanca	0.178	0.224	0.190	0.229	0.119	0.200
Maks.	0.356	0.791	0.431	0.732	0.627	2.123
Min.	0.071	0.071	0.065	0.001	0.015	0.050

Tablo 4.4. Anyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Parçacık Boyutu (μm)					
	>7.2	3-7.2	1.5-3	0.95-1.5	0.49-0.95	<0.49
F⁻						
N	35	42	40	32	28	24
Ortalama	0.003	0.004	0.003	0.004	0.006	0.015
Std.Sap.	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.011
Geo.Ort.	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004	0.009
Ortanca	0.002	0.003	0.002	0.002	0.004	0.013
Maks.	0.013	0.014	0.010	0.013	0.016	0.034
Min.	0.00005	0.0003	0.0002	0.0001	0.0009	0.0002
Cl⁻						
N	43	44	44	44	41	43
Ortalama	0.017	0.068	0.032	0.043	0.062	0.074
Std.Sap.	0.014	0.053	0.026	0.059	0.083	0.102
Geo.Ort.	0.012	0.048	0.022	0.018	0.021	0.022
Ortanca	0.013	0.046	0.024	0.016	0.019	0.014
Maks.	0.070	0.223	0.102	0.238	0.280	0.363
Min.	0.001	0.0052	0.0024	0.0012	0.0012	0.0007
NO₂⁻						
N	25	30	29	29	18	22
Ortalama	0.007	0.008	0.006	0.007	0.007	0.017
Std.Sap.	0.005	0.011	0.004	0.005	0.005	0.013
Geo.Ort.	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.012
Ortanca	0.006	0.004	0.006	0.008	0.005	0.012
Maks.	0.017	0.054	0.014	0.017	0.022	0.042
Min.	0.00082	0.0004	0.0003	0.0001	0.0009	0.0011

Tablo 4.5. Anyon parametrelerinin istatistiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(Devam)

	Parçacık Boyutu (μm)					
	>7.2	3-7.2	1.5-3	0.95-1.5	0.49-0.95	<0.49
NO_3^-						
N	44	44	43	42	43	41
Ortalama	0.354	0.169	0.190	0.350	0.629	0.523
Std.Sap.	0.300	0.137	0.143	0.401	0.671	0.456
Geo.Ort.	0.220	0.122	0.138	0.182	0.264	0.318
Ortanca	0.297	0.140	0.175	0.260	0.399	0.410
Maks.	1.406	0.694	0.670	1.847	2.526	1.685
Min.	0.00532	0.0138	0.0087	0.0065	0.0042	0.0061
PO_4^{3-}						
N	40	43	32	35	41	36
Ortalama	0.063	0.061	0.040	0.046	0.232	0.062
Std.Sap.	0.086	0.085	0.042	0.066	0.248	0.031
Geo.Ort.	0.030	0.034	0.027	0.026	0.121	0.048
Ortanca	0.024	0.026	0.023	0.025	0.124	0.063
Maks.	0.276	0.313	0.198	0.329	0.843	0.126
Min.	0.00274	0.0117	0.0082	0.0032	0.0173	0.0016
SO_4^{2-}						
N	44	44	44	44	44	43
Ortalama	0.59	0.66	0.55	0.63	0.96	0.82
Std.Sap.	0.74	0.78	0.66	0.67	0.83	0.86
Geo.Ort.	0.24	0.29	0.24	0.29	0.49	0.42
Ortanca	0.21	0.23	0.19	0.37	0.70	0.43
Maks.	2.72	3.27	2.93	2.78	2.52	3.12
Min.	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.05

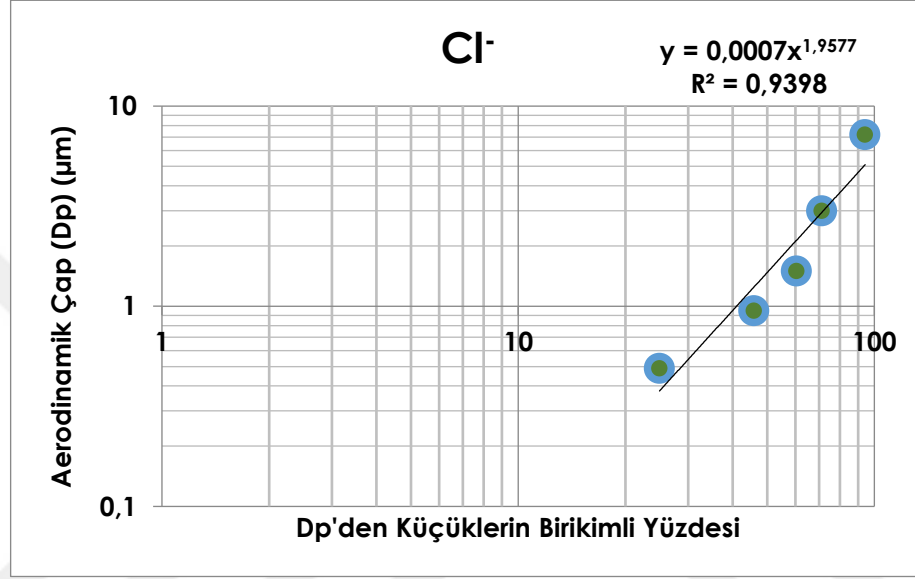
Tablo 4.2–Tablo 4.5 incelendiğinde genel olarak antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}), potasyum (K^+) ve amonyum (NH_4^+) gibi iyonların daha küçük parçacık boyutunda yüksek ortalama konsantrasyon gösterdiği görülmüştür. Bunun yanı sıra daha çok toprak gibi doğal kaynaklardan atmosfere salınan kalsiyum (Ca^{2+}), sodyum (Na^+) ve magnezyum (Mg^{2+}) gibi parametrelerin ise kaba parçacık boyutlarında ortalama konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Masiol vd. (2012), İtalya’da yapmış olduğu çalışmada PM_{10} ’un kimyasal kompozisyonunu incelenmiştir. Yapılan çalışmada PM_{10} içerisindeki sodyum, magnezyum ve amonyum iyon konsantrasyonu ortalama değerleri sırayla $1.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $1.322 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Söz konusu bu çalışmada örnekleme noktası konumu itibarıyla birçok sanayi alanına yakındır (deniz taşımacılığı, petrol rafinerisi, termik santral vs.) (104). Bolu’da gerçekleştirilen bu çalışma ile kıyaslandığında sanayi açısından daha aktif bir konumda olduğu için konsantrasyonların yüksek çıkması olağan bir durumdur.

4.3 Literatür ile Karşılaştırma

Partikül maddenin farklı fraksiyonlarında belirlenen iyon konsantrasyonları literatürde verilen diğer çalışmalarla karşılaştırılıp sonuçlar Tablo 4.6’da verilmiştir. Literatür karşılaştırmasında kullanılan referans çalışmaların özellikle kentsel ortamlarda yapılan çalışmalar olmasına özen gösterilmiştir. Bu çalışmada farklı parçacık boyutunda toplanan örnekler analiz edildiği ve literatür çalışmalarında çok kısıtlı sayıda benzer bir örnekleme metodolojisi takip edildiği için PM örneklerinde belirlenen iyon parametrelerinin $\text{PM}_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları hesaplanmıştır. PM_{10} konsantrasyonları için altı farklı fraksiyonda toplanan örneklerin konsantrasyonları toplanmıştır. $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonlarının belirlenmesi için ise Şekil 4.1’de klorür iyonu için örnek olarak verilen parçacık boyut dağılım grafiğinden faydalanılmıştır. Her parametre için parçacık boyut dağılım grafiği çizilerek $2.5 \mu\text{m}$ boyuta karşılık gelen konsantrasyon değeri kullanılarak birikimli yüzde hesaplanmış ve bulunan bu değer PM_{10} konsantrasyon değeri ile çarpılarak $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyon değerine ulaşılmıştır.

Tablo 4.6’da bu çalışmada elde edilen değerler incelenmiştir. Özellikle antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}), potasyum (K^+) ve amonyum (NH_4^+) gibi parametrelerin $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonlarının PM_{10} konsantrasyonlarının büyük bir bölümünü oluşturduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.1. Klorür iyonu parçacık boyut dağılım grafiği

Theodosi vd. (2018), Atina şehir merkezinde yapmış olduğu bu çalışma Aralık 2013'ten Mart 2016 tarihleri arasında gerçekleşmiş olup 850 örnek toplanmıştır. Örneklerde $\text{PM}_{2.5}$, organik karbon, elementel karbon, suda çözünür iyonlar (Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+}), toprak kökenli elementler (Al, Fe, Ca) ve eser elementler (Zn, Pb, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Cd, As) bakılmıştır (105).

Diapouli vd. (2017)'nin yapmış olduğu çalışmada örnekleme 2011-2012 yılları arasında, Yunanistan'ın iki farklı şehrinde gerçekleştirilmiştir. Eş zamanlı olarak PM_{10} ve $\text{PM}_{2.5}$ örnekleri 24 saatlik periyotlarla PM_{10} için 398, $\text{PM}_{2.5}$ için 336 örnek toplanmıştır. Örneklerde eser elementler ve suda çözünebilir iyonlara bakılmıştır (106).

Bhuyan vd. (2018)'nin yaptığı çalışma Hindistan'da üç farklı istasyonda (Tezpur Üniversitesi Kampüsü, Napaam, Sanitpur (kırsal alan), Silghat, Nagoon) yüksek hacimli örnekleyici ile gerçekleştirilmiştir. Aralık 2010-Ekim 2014 tarihleri arasında, 24 saatlik periyotlarla, toplam 250 adet PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Numunelerde eser elementler, organik ve elementel karbon ve suda çözünür iyonlar bakılmıştır (107).

Galindo vd. (2020) yaptığı çalışma İspanya'nın güneydoğusunda yer alan Elche şehrinde gerçekleştirilmiştir. Örnekleme Şubat 2015-Şubat 2018 arasında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 430 PM₁ ve 430 PM₁₀ örneği toplanmıştır. Bu çalışmada S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu ve Zn elementleri filtrelerden 1.5 cm² alınarak analiz edilmiştir. Kalan filtre parçaları ise majör anyonları (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻) ve katyonları (Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺ ve Ca²⁺) belirlemek için kullanılmıştır (108).

Sudheer vd. (2015) yaptığı çalışma Hindistan, Ahmedabad'daki Fiziksel Araştırma Laboratuvarı binasında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme kış mevsiminde 22 Aralık 2011 - 16 Ocak 2012 tarihleri arasında, yaz mevsiminde ise 5 Haziran - 4 Temmuz 2012 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. PM_{2.5}'in inorganik bileşenleri (Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) ve ilişkili öncül gazlar (HCl, HNO₃ ve NH₃) analiz edilmiştir (109).

Romano vd. (2020) yaptığı çalışma Güneydoğu İtalya'nın bir banliyö bölgesinde bulunan Salento Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın 10 kış örnekleme Ocak-Mart 2018 arasında ve 10 ilkbahar örnekleme Mayıs-Haziran 2018'de yapılmıştır. Örneklerde iyon türlerinin Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ ve MS⁻), elementel ve organik karbonun (EC ve OC) ve metal (As, Ba, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, V, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr ve Zr) ve Br, P, S ve Se kütle konsantrasyonları belirlenmiştir (110).

Yang vd. (2020) yaptığı çalışma Çin'in Nanjing eyaletinde bulunan bir üniversitede gerçekleştirilmiştir. Örnekleme Eylül 2018-Eylül 2019 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Toplanan örneklerde suda çözünen inorganik iyonlar (WSIIs) Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺ ve Ca²⁺) toplam organik (OC)

ve elementel karbon (EC), suda çözünür OC (WSOC), toplam azot (WSTN) ve organik azot (WSON) analizleri gerçekleştirilmiştir (111).

Pio vd. (2020) yaptığı çalışma Porto şehir merkezinde Hava Kalitesi Ağı izleme istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Örneklem 2013-2014 yılları arasında yürütülmüştür. Toplanan örneklerde suda çözünür anyonlar (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , HCOO^- (format iyonu), CH_3COO^- (asetat), CH_3SO_3^- (metansülfonik asit), $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ (glikolat)) ve katyonlar (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) analiz edilmiştir (112).

Karşılaştırma $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonu açısından incelendiğinde Yang vd. (2020) ve Sudheer ve Rengarajan (2015) tarafından yapılan çalışmalardan sonra en yüksek NH_4^+ konsantrasyonu Bolu'da elde edilmiştir. NH_4^+ tarımsal faaliyetlerden ya da gübrelemeden kaynaklı atmosfere taşınımı gerçekleşmektedir (113).

Her ne kadar tavuk çiftlikleri Bolu il merkezinden uzakta olsa da bu sektörden kaynaklanan tavuk gübresi çiftçiler tarafından tarlalarda kullanılmaktadır. Dolayısı tavuk çiftlikleri nokta kirletici kaynağı durumunda iken tarlalar yayılı kirli kaynağı olarak kabul edilebilir. Rüzgârın etkisiyle bu kirletici kaynaklarından Bolu il merkezine taşınımın olması kaçınılmazdır. Bu çalışma da gözlenen yüksek NH_4^+ iyonunun kaynağının tarımsal faaliyetler olduğunu söylemek mümkündür.

Bolu'da yapılan çalışmada elde edilen Ca^{2+} konsantrasyonu, Yang vd. (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmadan çıkarılan Ca^+ konsantrasyonundan sonra en yüksek değere sahiptir. Ca^{2+} iyonu kaynakları; toprak kökenli olmasının yanında gübre, çimento üretimi, demir-çelik üretimi, evsel-endüstriyel amaçlı kömür yanması ve çöl tozları olabilir (114). Ayrıca benzinli taşıtlarda katalizör ekipmanlarından da kaynaklı olabilmektedir (115). Bolu için bu kaynakları göz önünde bulundurduğumuzda; sanayii şehir merkezinin dışında bulunmakta ve mevsimsel olmakla birlikte ısınma amaçlı doğal gazın yanında odun veya kömür kullanımı devam etmektedir. Mevcut örneklem noktasında bu kaynakların noktasal ya da yayılımsal olarak kirlilik yarattığı çıkarımı yapılabilir.

Nitrat konsantrasyonu Sudheer vd. (2015) yaptığı çalışmada elde edilen veriden sonra en yüksek Bolu’da çıkmıştır. Trafik emisyonlarından kaynaklı, araçların kullandığı yakıtların yüksek sıcaklık ve basınç ile atmosfere salınımından kaynaklı ya da evsel ısıtma amacıyla kullanılan fosil ve biyokütle yakıtların yanmasından dolayı konsantrasyon değerleri yüksek çıkmıştır (116).

Karşılaştırma PM_{10} konsantrasyonu için ele aldığımızda Bolu’da yapılan çalışmada Na^{2+} iyonu diğer çalışmalar içerisinde en düşük değere sahiptir. Na^{2+} iyonu deniz suyu kaynaklı olmasının yanında toprakta da bulunabilir. Literatür karşılaştırmasında kullanılan diğer çalışmaların denize yakın olması sodyum iyonunun Bolu’da gerçekleştirilen bu çalışmaya kıyasla yüksek konsantrasyon değerlerinde olmasını açıklamaktadır.

Nitrat ve SO_4^{2-} iyonları yapılan diğer çalışmalardan daha yüksek çıkmıştır. Bolu’da tarımsal faaliyetler merkez ve ilçelerde mevsimsel olarak değişmekle birlikte aktif olarak yapılmaktadır. Tarımda kullanılan gübrelerin içeriğinde kükürt ve azot bulunmaktadır. Dolayısı ile bu çalışmada gözlenen yüksek sülfat ve nitrat iyonlarının nedeni tarlalarda kullanılan gübre olabilir.(117). Diğer taraftan, özellikle sülfat kömürün yakılması sonucu atmosfere salınan kükürt dioksitin atmosferde oksidasyonu sonucu da oluşmaktadır(118). Nitrat ise motorlu taşıtlardan atmosfere salınan azot oksitlerin atmosferde oksidasyonu sonucu oluşan bir iyondur (71).

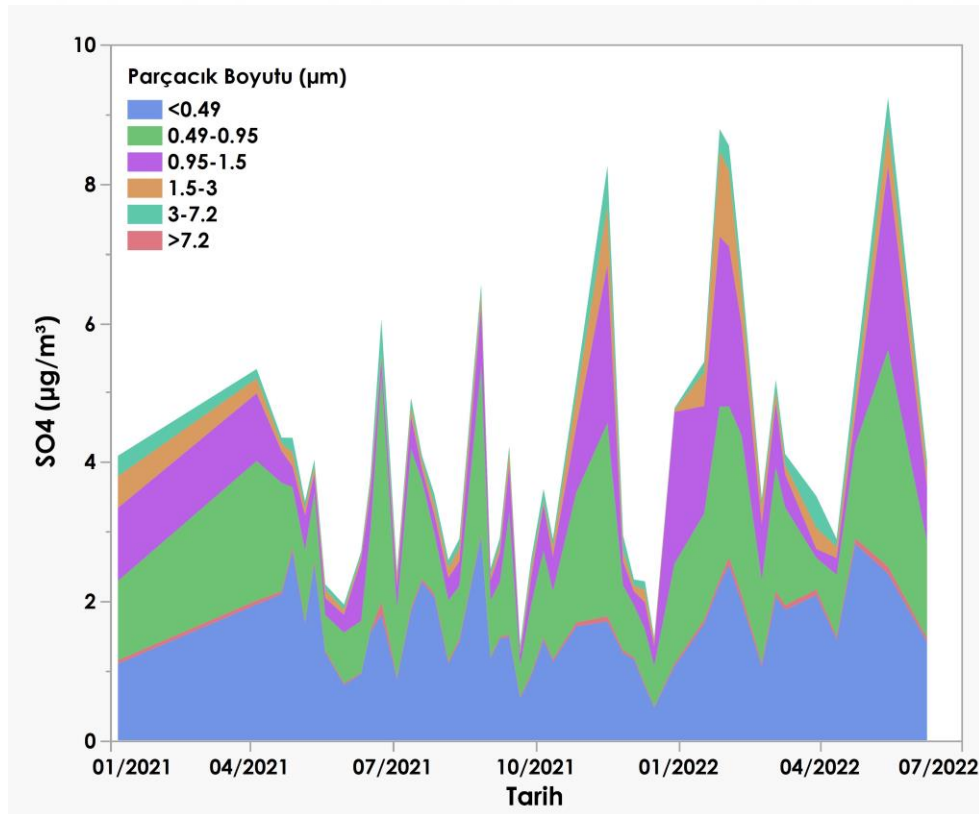
Tablo 4.6. Bu çalışmada bulunan değerlerin literatürde raporlanan benzer istasyonlar ile karşılaştırılması

Bu Çalışma		Diapouli vd. (2017)		Theodosi vd. (2018)		Galindo vd. (2020)		Sudheer ve Rengarajan (2015)	Yang vd. (2020)	Bhuyan vd. (2018)	Pio vd. (2020)	Romano vd. (2020)	
İstasyon Tipi		yarı-kentsel		kentsel		kentsel		kentsel	yarı-kentsel	kırsal	kentsel		yarı-kentsel
PM fraksiyonu Parametreler	PM ₁₀ (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM ₁₀ (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM ₁ (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM ₁₀ (ng/m ³)	PM _{10-2.5} (ng/m ³)	PM _{2.5} (ng/m ³)	PM ₁₀ (ng/m ³)
NH ₄ ⁺	1608	1566	810	990	1422	1120	4700	5080		1020	60	610	800
Na ⁺	426	226	780	140	307	90	240			1760	1180	530	900
K ⁺	227	191	160	110	273	340	710	1070		1220	60	200	350
Mg ²⁺	29	14	90	30	64	20	50	150		80	140	60	150
Ca ²⁺	1443	801	700	120	160	410	660	2160		590	160	140	1070
F ⁻	34	25								50			
Cl ⁻	296	194	490	30	272	310	2600			1050	1610	550	400
NO ₂ ⁻	53	34											
NO ₃ ⁻	2158	1550	1100	240	476	3050	5000	1280		1060	890	1070	1100
PO ₄ ³⁻	575	460											
SO ₄ ²⁻	4177	3658	3180	2450	3033	1730	5700	9350		2600	380	2100	3800

4.4 İyon Parametrelerinin Zamansal Değişimi

Bu çalışma kapsamında partikül madde kimyasal kompozisyonunda belirlenen iyonların zamansal değişimleri de incelenmiştir.

Sülfat iyonunun zamansal değişimi **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.2**'de sunulmuş olup farklı parçacık boyutları için değerler farklı renklerle gösterilmiştir. Tüm örnekleme dönemi göz önüne alındığında SO_4^{2-} <0.49, 0.49-0.95 ve 0.95-1.5 μm parçacık boyutlarında yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Sülfat iyonu atmosferde kükürt dioksit gazının oksidasyonu sonucunda oluşmaktadır (79). **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.2** incelendiğinde sülfat seviyesinin Ekim 2021 tarihinden artmaya başladığı ve en yüksek seviyenin ise Haziran 2022'de olduğu görülmektedir. Kış mevsiminde evsel ısınmanın artması ve dolayısı ile atmosfere SO_2 salımının artması kış mevsiminde görülen yüksek sülfat seviyelerini açıklamaktadır. Diğer taraftan SO_4^{2-} atmosferde fotokimyasal olarak oluşmaktadır. Yaz mevsiminde artan fotokimyasal tepkimeler sonucu SO_4^{2-} seviyesinin artması beklenen bir sonuçtur (119).



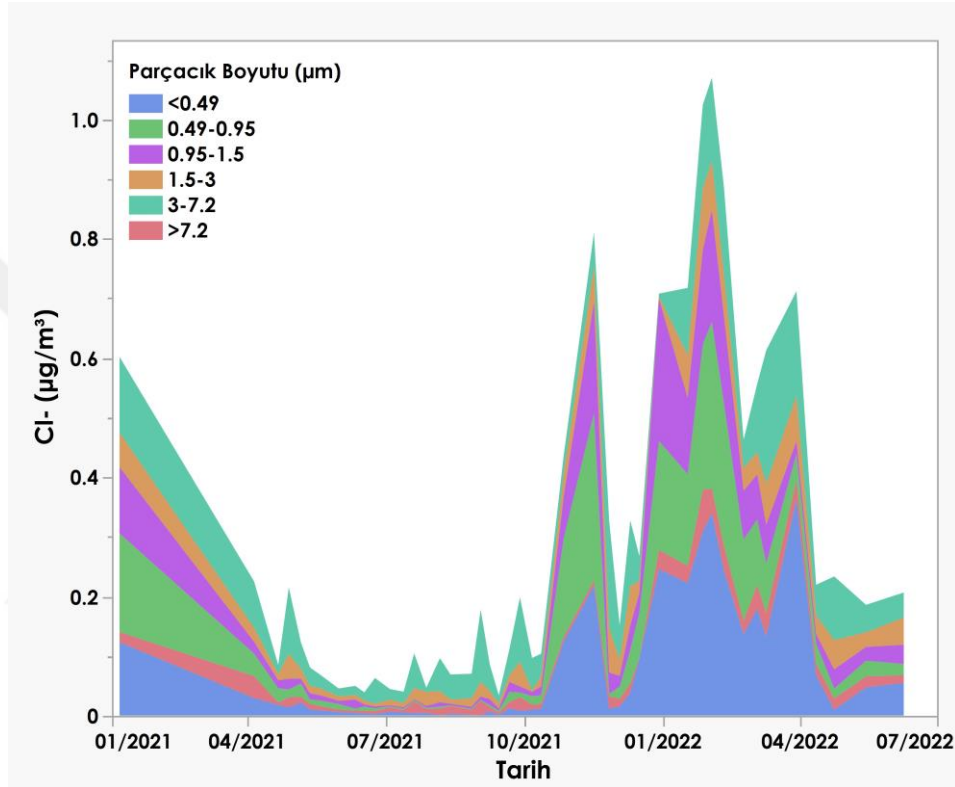
Şekil 4.2. SO_4^{2-} iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

<0.49 ve $0.49-0.95$ μm boyutlarında Cl^- ve K^+ iyonları özellikle kış ayları arasında (Ekim-Nisan ayları) yüksek konsantrasyonlar görülmüştür (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Bu iyonlar biyokütle yanması sonucu açığa çıktığı için evsel ısınmadan kaynaklı olabileceği düşünülebilir (120). Bunun yanında kış aylarında otoyollardaki buzlanmayı önlemek amacıyla yapılan tuzlama işlemi PM kompozisyonunda kış ayında gözlenen yüksek Cl^- konsantrasyonunu etkileyen başka bir etkidir. Kolesar vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada denize kıyısı olan alanlarda yapılan örnekleme çalışmalarında bile kış mevsiminde yol tuzlamanın önemli bir Cl^- kaynağı olduğu belirlenmiştir. Sodyum iyonunun zamansal değişimi Şekil 4.5'te sunulmuştur. Klorür iyonundan farklı olarak Na^+ iyonunun Nisan 2022-Haziran 2022 aylarında daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu çalışmada PM_{10} kompozisyonunda $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ oranı 0.30 olarak belirlenmiş olup bu değer Mason (1966) toprak kompozisyonunda belirlenen $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ oranından (0.77) düşüktür. Ancak, Ca^{2+} iyonunun atmosfere çimento sektörü gibi endüstriyel faaliyetlerden de salınıyor olması ve Bolu'da aktif olan bir çimento fabrikasının bulunması bu çalışmada daha düşük $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ oranının gözlenmesine neden olabilir. Dolayısı ile yaz mevsiminde gözlenen yüksek Na^+ konsantrasyonun sebebi kuru olan toprağın rüzgar ile atmosfere taşınması ile açıklanabilir. Sodyum ve Cl^- iyonlarının en önemli kaynaklarından bir tanesi deniz tuzudur (Referans ver!). Deniz tuzunda Cl^-/Na^+ oranı 1.81 olarak kabul edilmektedir (Zhao ve Gao, 2008). Bu çalışmada PM_{10} kompozisyonu için Cl^-/Na^+ oranı 0.69 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada örneklemenin yapıldığı istasyonun denize yakın olmaması Cl^-/Na^+ oranının deniz tuzundan düşük olmasının bir sebebidir. Ayrıca, Cl^- iyonu, PM_{10} kompozisyonunda bulunan diğer parametreler (özellikle sülfat ve nitrat) ile tepkimeye girerek partikül maddenin yapısından HCl olarak uzaklaşmaktadır. Literatürde klorür tükenmesi olarak bilinen bu durum aerosol yapısında Cl^-/Na^+ oranının deniz tuzu için belirlenen orana göre daha düşük olmasına neden olmaktadır. Aşağıda verilen Denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır:

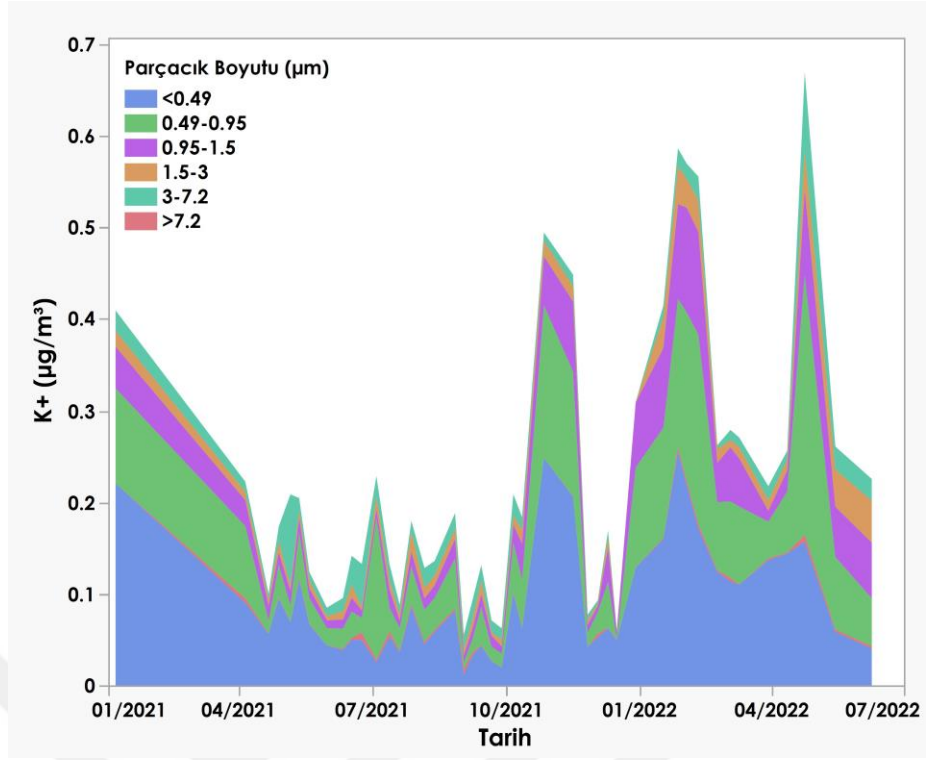
Klorür Tükenmesi (%)

$$= \left(\frac{1.81 \times [Na^+] - [Cl^-]}{1.81 \times [Na^+]} \right) \times 100 \dots \dots \dots (Denklem 2)$$

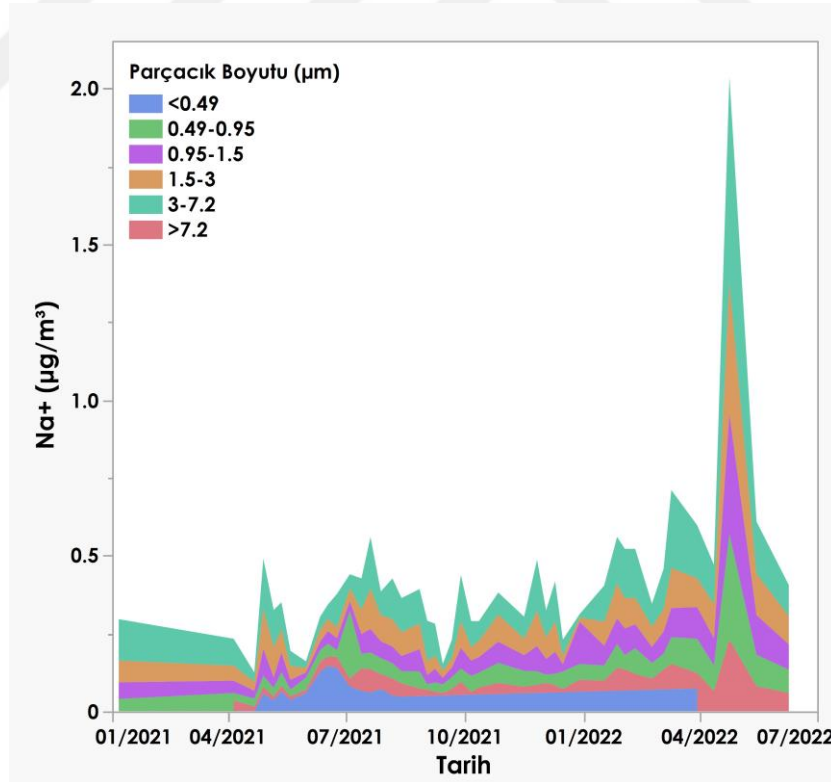
Denklem (2) kullanarak hem PM_{2.5} hem de PM₁₀ fraksiyonları için klorür tükenmesi hesaplanmıştır. Söz konusu değerler PM_{2.5} ve PM₁₀ için sırasıyla % 53 ve % 62 olarak hesaplanmıştır(121) .



Şekil 4.3. Cl⁻ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

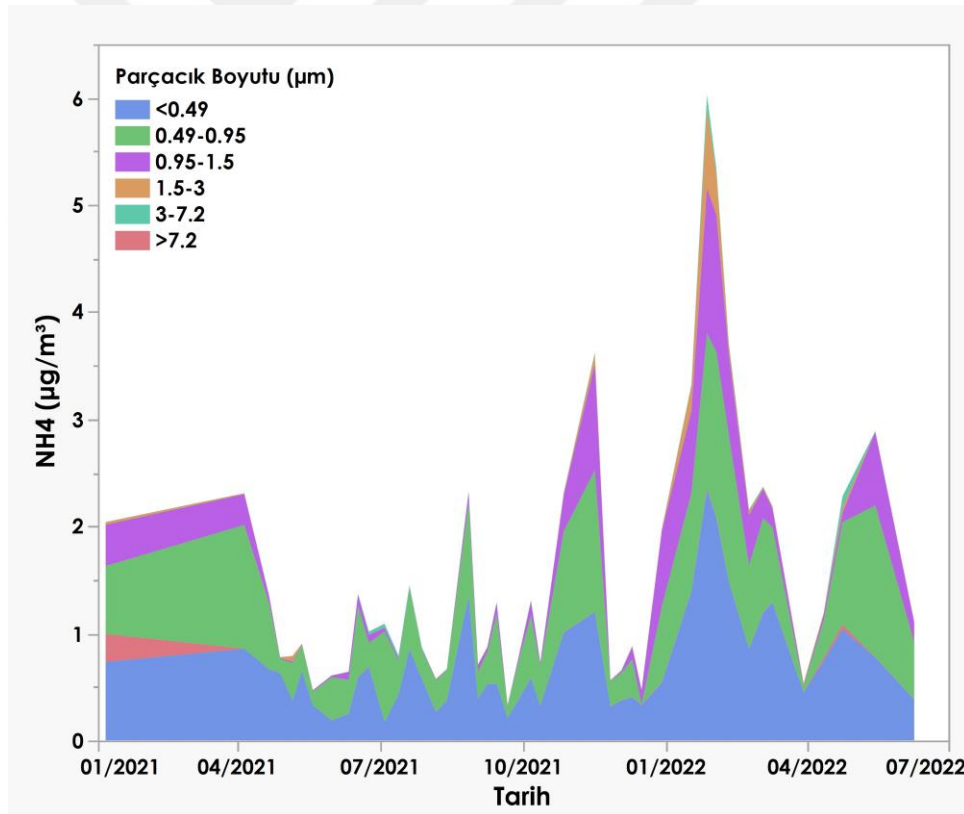


Şekil 4.4. K⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

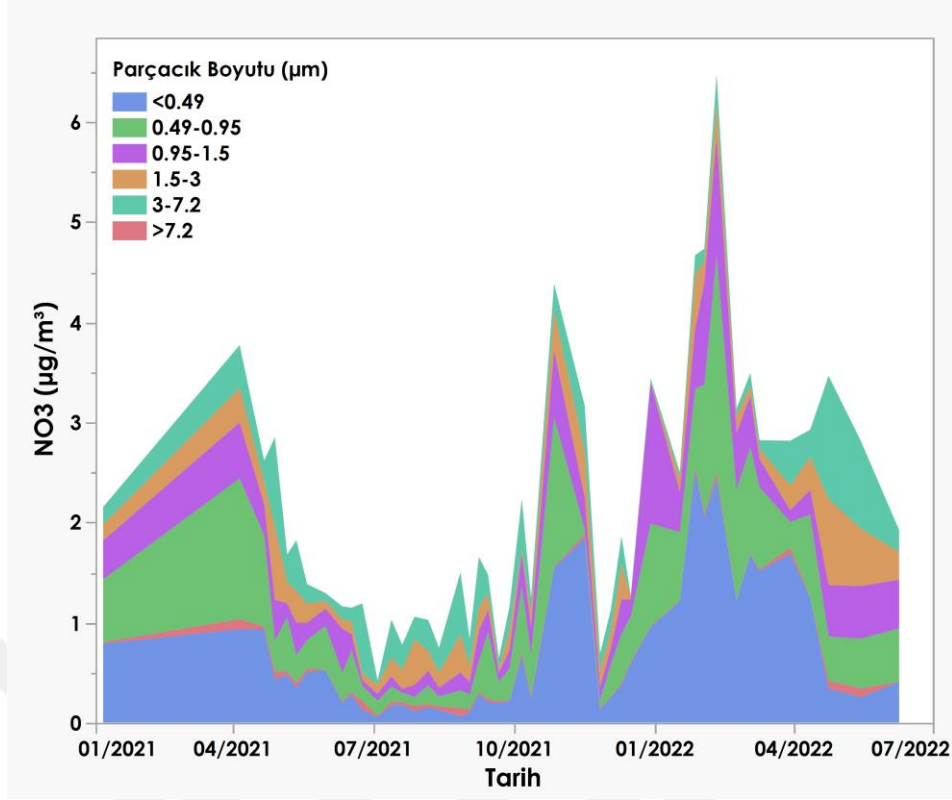


Şekil 4.5. Na⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

Amonyum ve nitrat iyonlarının örnekleme döneminde zamansal değişimleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sunulmuştur. Her iki parametrenin de özellikle <1.5 μm parçacık boyutunda ve kış mevsiminde en yüksek seviyelere ulaştığı görülmektedir. Amonyum iyonu toprağa uygulanan gübre kaynaklı olarak atmosfere salınan amonyak gazının atmosferde geçirdiği tepkimeler sonucu oluşmaktadır. Amonyum iyonu kış aylarında daha çok nitrat iyonları ile bir ikincil inorganik aerosol olan amonyum nitrata dönüşürken yaz aylarında atmosferde partikül maddenin yapısında bulunan sülfirik asit ile tepkimeye girerek yine bir ikincil inorganik aerosol olan amonyum sülfata dönüşür. Partikül nitrat, fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere salınan azot dioksitin foto-oksidasyonu yoluyla atmosferde oluşur (122). Düşük sıcaklıklarda amonyum nitrat katı fazda bulunurken yüksek sıcaklıklarda gaz fazında NH_3 ve HNO_3 olarak bulunma eğilimindedir(103,123) .

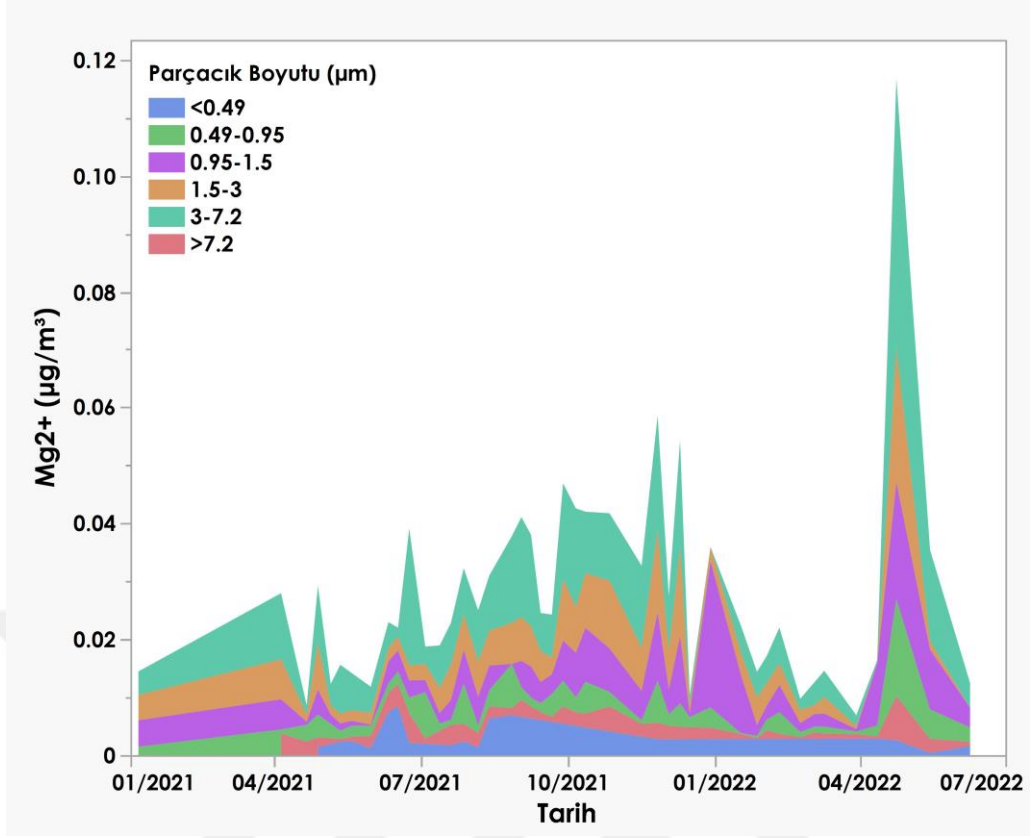


Şekil 4.6. NH_4^+ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

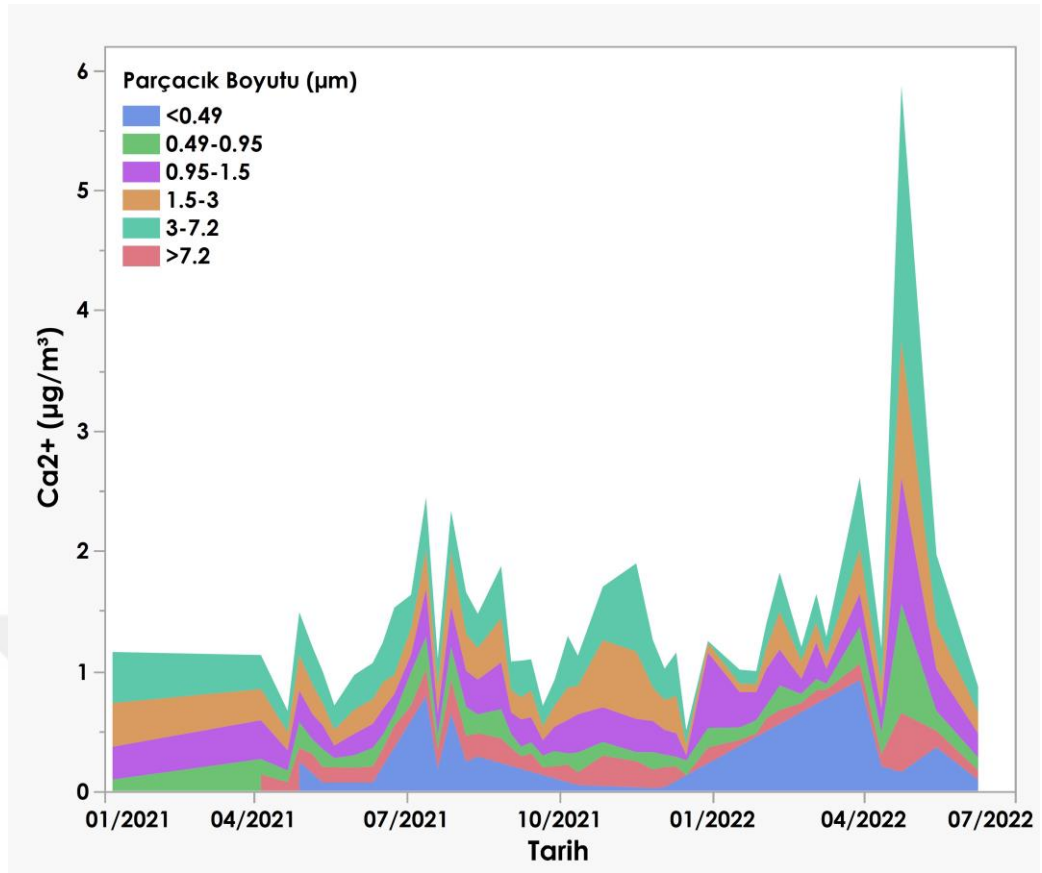


Şekil 4.7. NO₃⁻ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

Magnezyum ve kalsiyum iyonlarının zamansal değişimleri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da sunulmuştur. Örnekleme döneminde Nisan ayı ve sonrasında Ca²⁺ ve Mg²⁺ elementleri özellikle 3-7.2 µm parçacık boyutunda yüksek pik göstermiştir. Bu iyonlar toprak ve yol tozunun rüzgarın etkisiyle atmosfere taşınması sonucu partikül madde yapısında bulunmaktadır. Bu iki parametrenin özellikle yaz mevsiminde yüksek ölçülmesi toprağın kuru olması ve atmosfere rüzgarın etkisiyle taşınmasının kış mevsimine göre daha kolay olması ile açıklanabilir (42).



Şekil 4.8. Mg²⁺ iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi



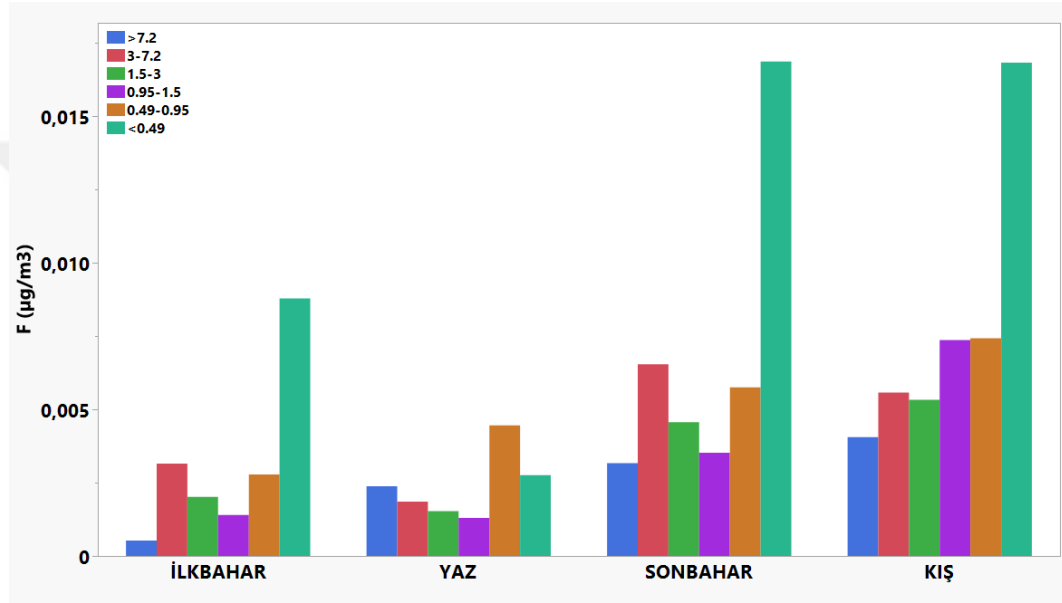
Şekil 4.9. Ca^{2+} iyonunun örnekleme dönemindeki zamansal değişimi

4.5 Kimyasal Kompozisyonda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimi

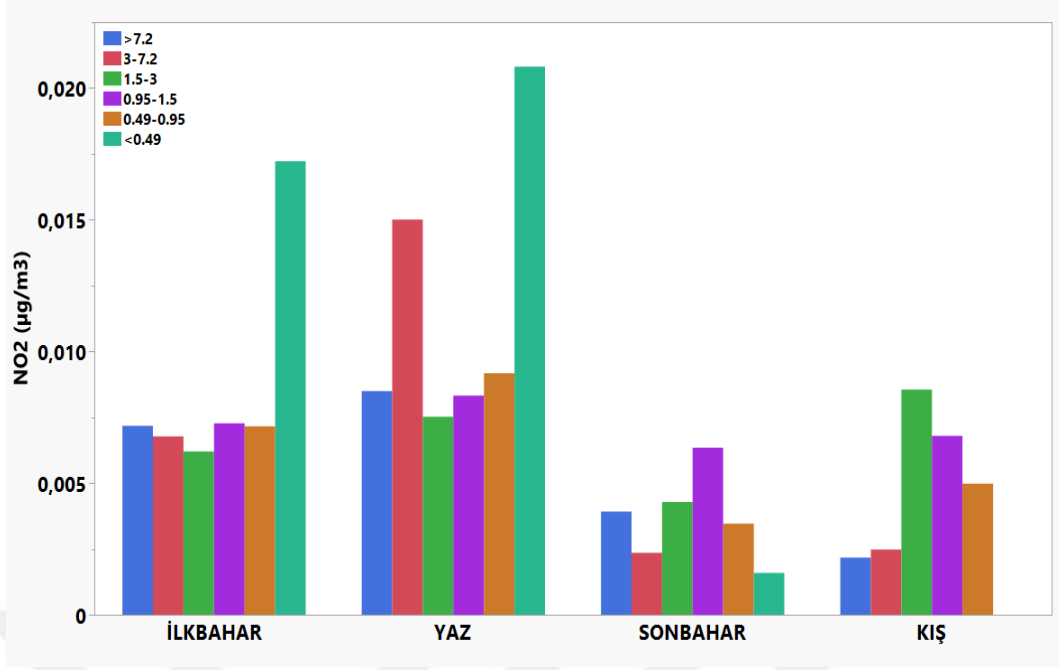
Mevsimler arası kirlenici parametrelerinin nasıl değiştiğini görmek için iyonların mevsimsel değişimleri incelenmiş olup sonuçlar Şekil 4.100-Şekil 4.190'de verilmiştir.

Mevsimsel olarak incelendiğinde NH_4^+ kirlenici özellikle kış mevsiminde ince fraksiyonda konsantrasyonu daha yüksek çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda NH_4^+ konsantrasyonunun ince fraksiyonda yüksek çıkmasının odun yakımı ile ilgili olduğu ortaya konmuştur. Yine kış mevsiminde ince fraksiyonda NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- ve K^+ iyonları evsel ısınma, endüstriyel faaliyetler ve biyokütle yanması kaynaklıdır (124). Benzer şekilde Samara vd. (2016) Yunanistan'da yapmış olduğu çalışmada 0.49 parçacık boyutundaki partikül maddenin kimyasal kompozisyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada kentsel trafiğin olduğu örneklem noktasında yapılan ölçümler sonucu kış mevsiminde nitratin yüksek olduğu görülmüştür. (107).

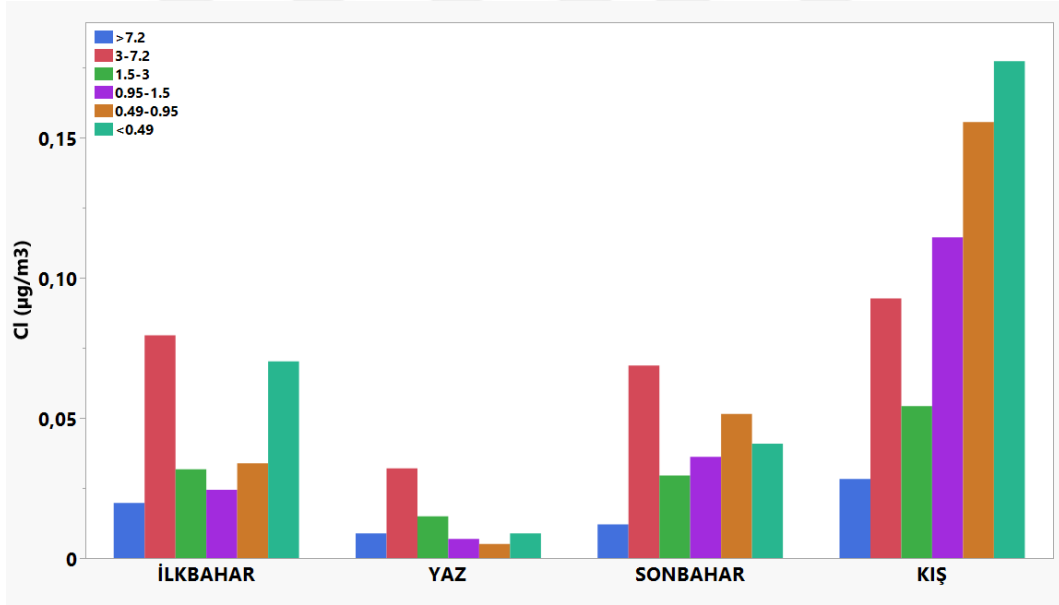
Kaba fraksiyonda Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ iyonları ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri boyunca yüksek konsantrasyonlarda görülmüştür. Bu iyonlar toprak kaynaklı olduğu için toprak erozyonu ve tarımsal faaliyetlerle ilişkilendirilebilir (42). İlkbahar ve yaz döneminde NO_2^- konsantrasyonunun yüksek olması, sıcaklık ile ilişkilendirilebilir. Azot oksitlerin önemli kaynaklarından olan egzoz gazları, fosil yakıtların kullanılması ve evsel ısınma gibi etkenlerden kaynaklanır. Sonrasında sıcaklığın yükselmesiyle atmosferde reaksiyona girmesi sonucu NO_3^- 'a dönüşür (70).



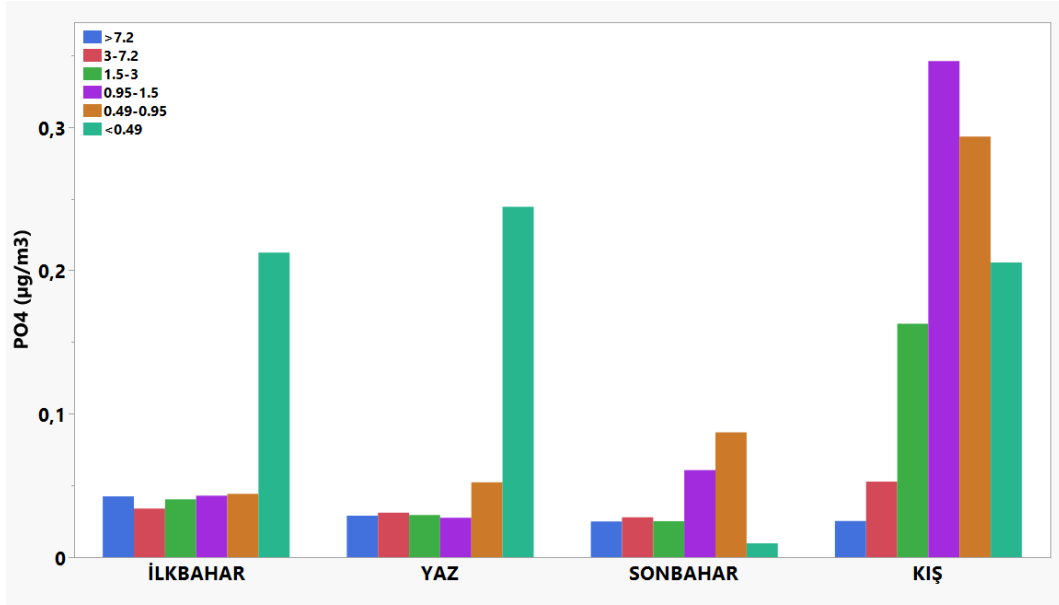
Şekil 4.10. F^- konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



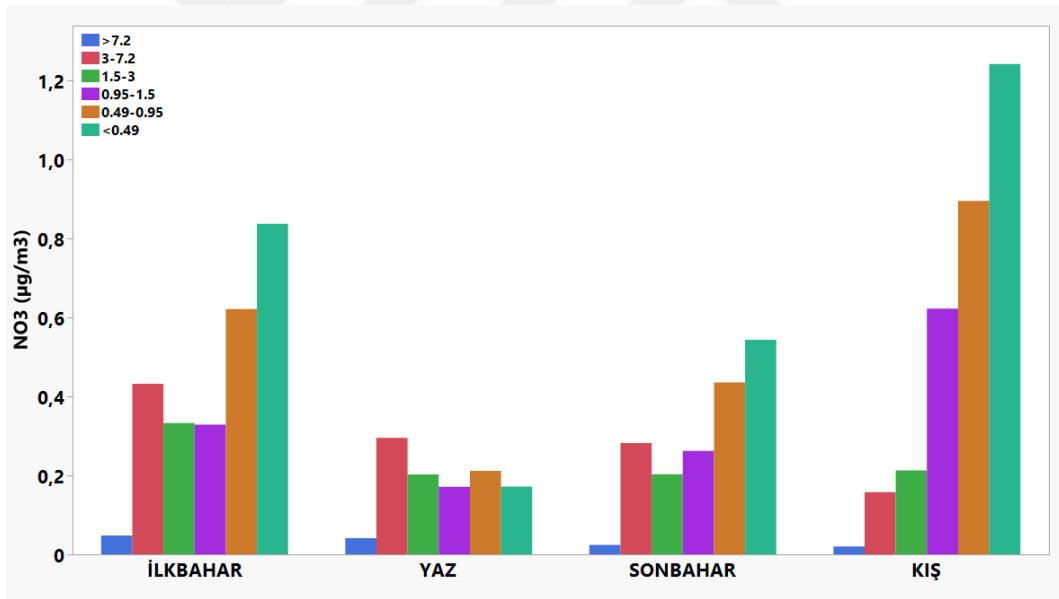
Şekil 4.11. NO₂⁻ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



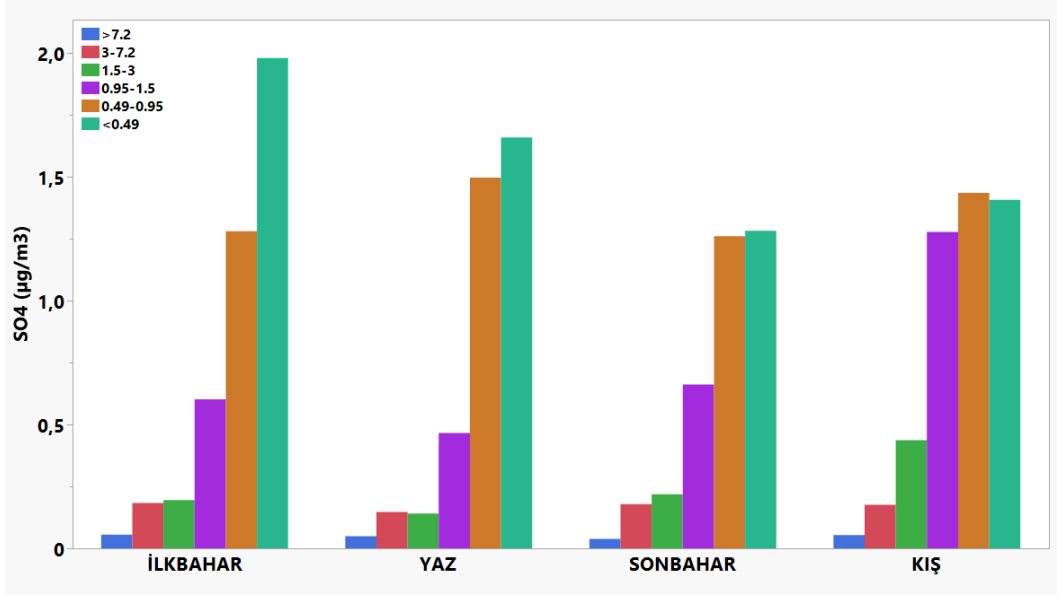
Şekil 4.12. Cl⁻ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



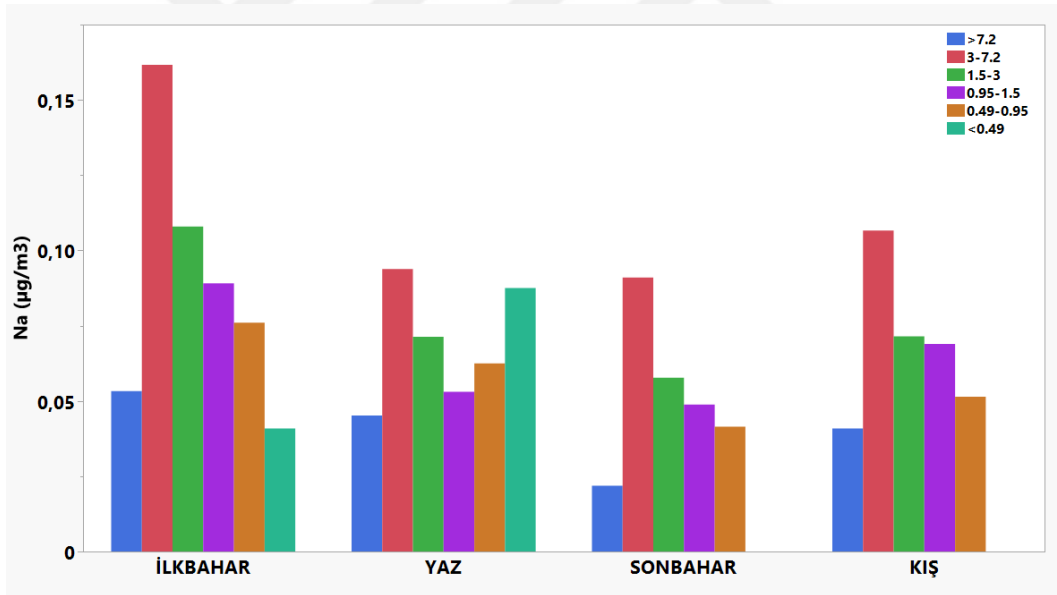
Şekil 4.13. PO_4^{3-} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



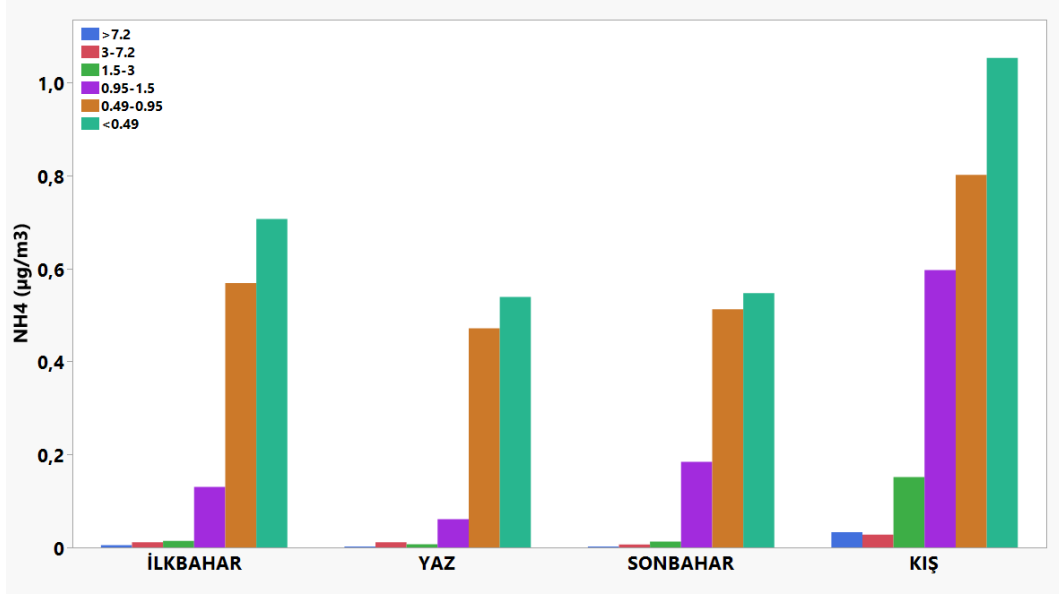
Şekil 4.14. NO_3^- konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



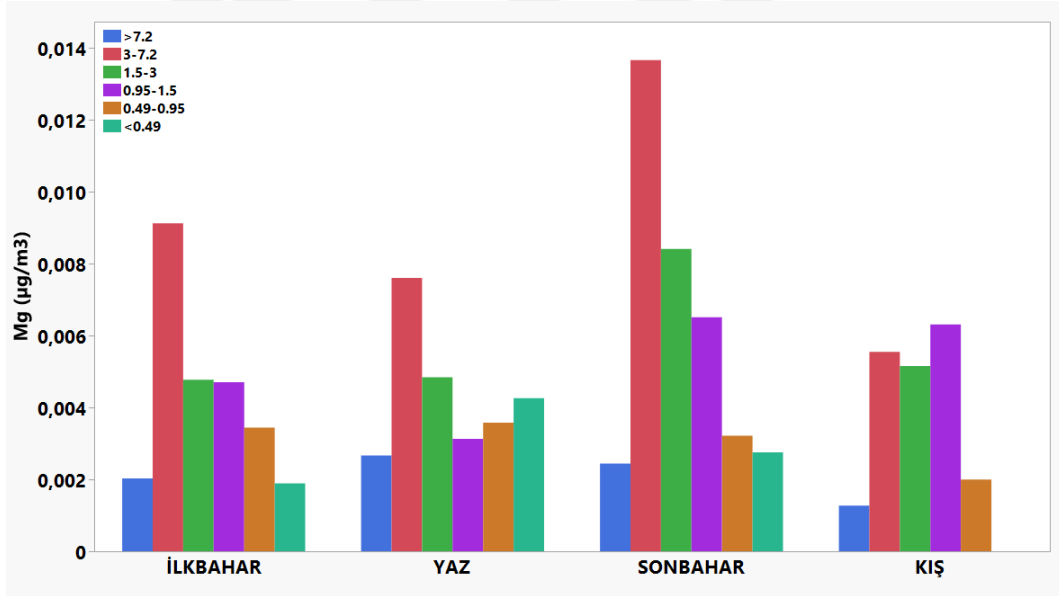
Şekil 4.15. SO_4^{2-} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



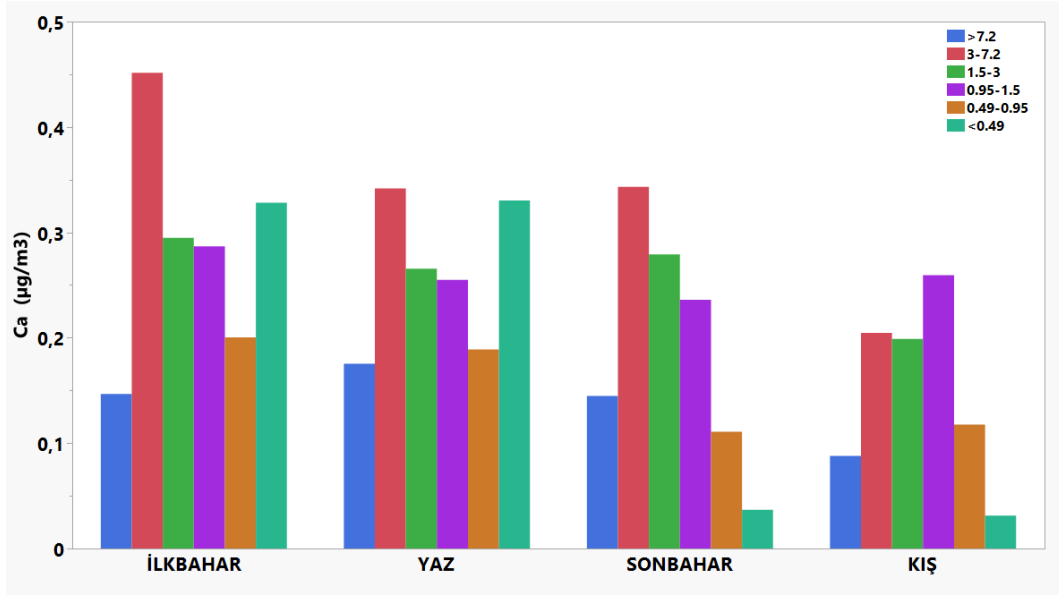
Şekil 4.16. Na^+ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



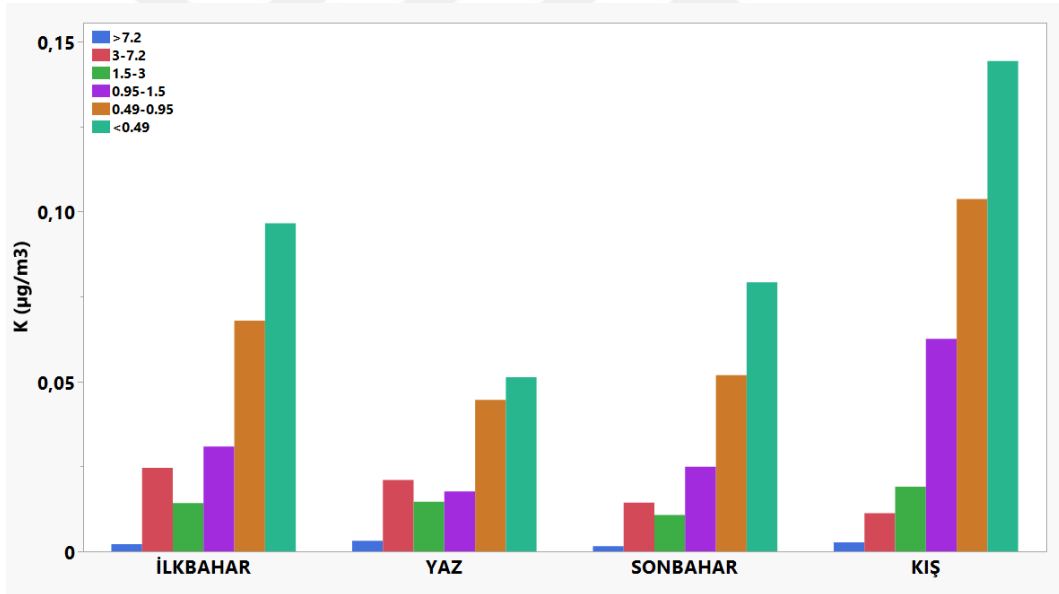
Şekil 4.17. NH_4^+ konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



Şekil 4.18. Mg^{2+} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



Şekil 4.19. Ca^{2+} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi



Şekil 4.20. K^{+} konsantrasyonlarının parçacık boyutuna göre mevsimsel değişimi

4.6 İyon Konsantrasyonlarının Parçacık Boyutuna Göre Dağılımı

İyon parametrelerinin parçacık boyut dağılımları Şekil 4.211-Şekil 4.222’de sunulmuştur. Toprak kaynaklı olarak atmosfere salınan Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ parametrelerinin çift tepeli (bimodal) dağılım gösterdikleri belirlenmiştir. Diğer taraftan, antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve NH_4^+ parametrelerinin ise tek tepeli (unimodal) dağılım gösterdikleri $<1.0 \mu\text{m}$ parçacık boyutunda pik yaptıkları bulunmuştur. Nitrat, NO_2^- ve Cl^- iyonları ise çift tepeli dağılım göstermekle beraber, ince fraksiyondaki seviyeleri daha yüksek bulunmuştur.

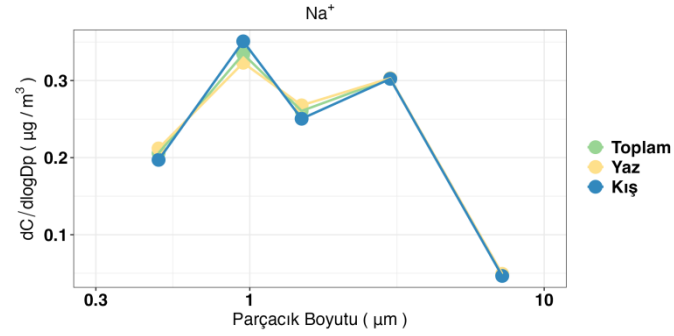
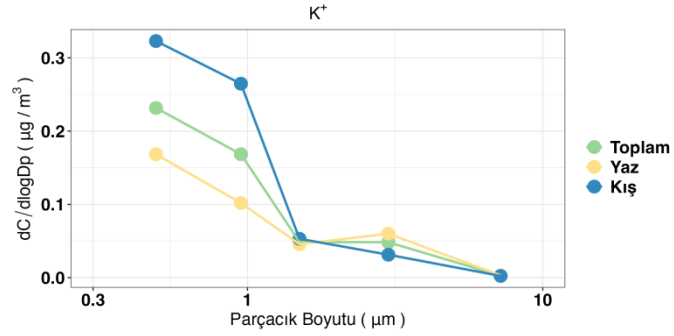
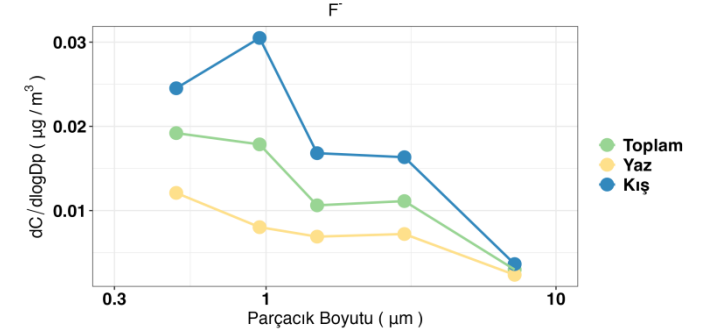
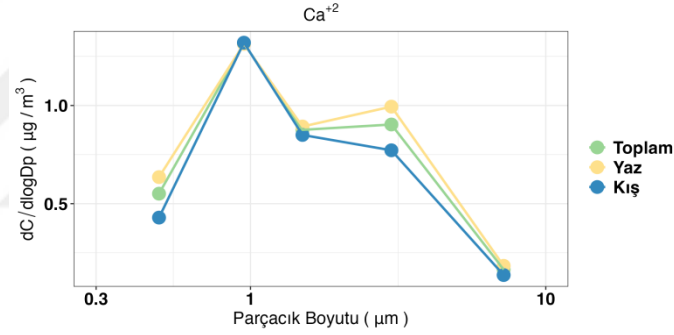
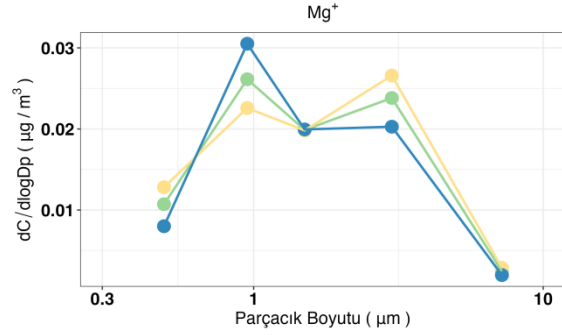
Yang vd. (2015)’te Pekin’de yapmış olduğu çalışmada parçacık boyut dağılımına göre incelendiğinde magnezyum ve kalsiyum iyonları bu çalışmada kaba modda ilkbahar mevsiminde yüksek çıkarken Bolu’da yapılan bu çalışmada bu iyonlar ince fraksiyonda kış mevsiminde yüksek çıkmıştır. Kaba modda pik değer göstermesi toprak kaynaklı olabileceği düşünülürken ince fraksiyonda pik değer göstermesi yanma kaynaklı olabileceği düşünülebilir. Yine aynı çalışmada SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları Bolu’da yapılan çalışma ile kıyaslandığında yakın sonuçlar elde edilmiştir. Her iki çalışmada da ince fraksiyonda kış mevsiminde yüksek değerler görülmüştür. Bu durum biyokütle ve fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkmış olabilir düşüncesine yöneltmektedir. Cl^- iyonu yine her iki çalışmada da çift tepeli dağılım göstermekle birlikte kış mevsiminde yüksek değer göstermiştir. Cl^- iyonu kaynakları mevsimsel olarak farklılık sergilemektedir. Yapılan bu çalışmalarda Cl^- iyonun kış mevsiminde yüksek değer vermesi ısınma amaçlı kömür yakımından kaynaklanabileceği göz önünde bulundurulmalıdır (125). Kış mevsiminde yollarda donmaya karşı uygulanan tuzlama çalışmaları da atmosferde bu mevsimde gözlenen klorür iyonun bir diğer kaynağı olabilir (126).

Jiang vd. (2019) Mart 2013’ten Nisan 2014’e kadar Çin’in Guangzhou kentinde ölçüm yapmışlardır. NO_3^- dağılımı dört mevsim boyunca önemli ölçüde değişiklik göstermiştir. Yaz ve sonbaharda tek modlu olarak dağılmış, kaba modda ($3,0-7,2 \mu\text{m}$) zirve yapmış, kış ve ilkbaharda ise iki modlu olarak dağılmış, sırasıyla $0,49-0,95 \mu\text{m}$ ve $3,0-7,2 \mu\text{m}$ boyut aralıklarında zirve yapmıştır. Kaba mod NO_3^- esas olarak toprak/toz etkisiyle ilişkili olduğu söylenmiştir (127).

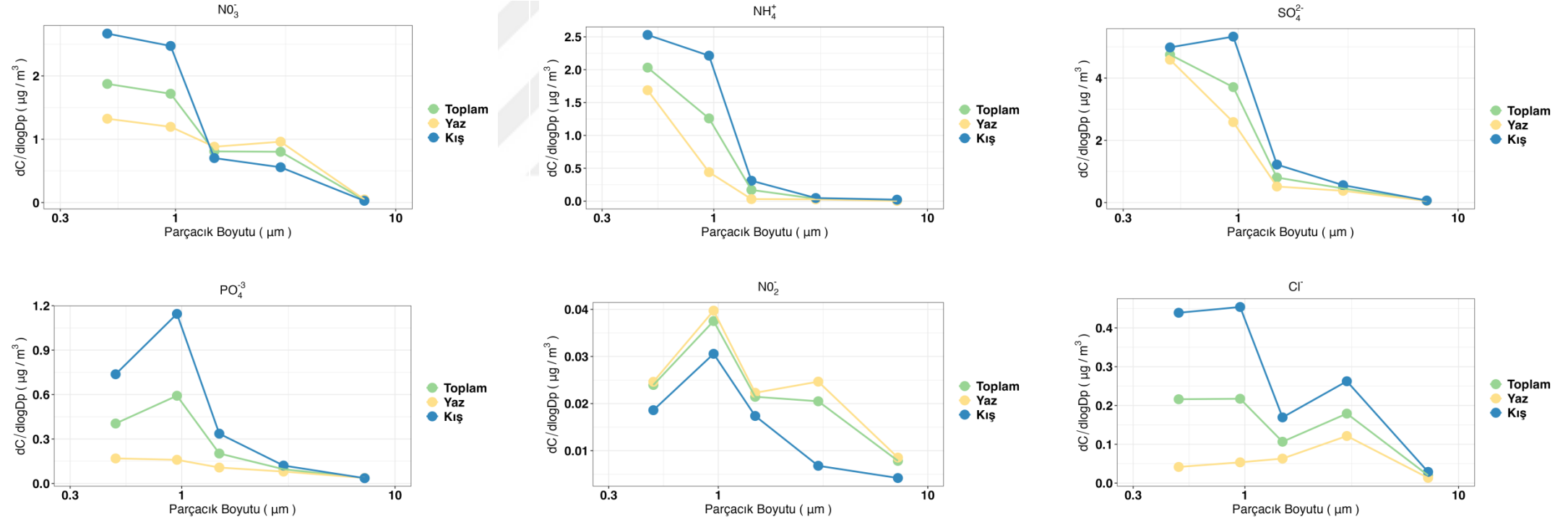
Bolu’da yapılan çalışmada NO_3^- özellikle ince fraksiyonda kış mevsiminde yüksek değerler göstermiştir.

Parmar vd. (2001) yapmış olduğu çalışmada Atmosferik aerosolün boyut dağılımına ilişkin ölçümler Temmuz-Eylül 1998 tarihleri arasında Dayalbagh, Agra’da yapılmıştır. SO_4^{2-} , F, K ve NH_4^+ ince modda baskınken Ca, Mg, Cl ve NO_3^- kaba fraksiyonda yüksek bulunmuştur. Na hem kaba hem de ince modunda bulunmuştur. Kaba mod SO_4^{2-} ve NO_3^- , toprağın yeniden süspansiyonundan gelen katkıya ve topraktan türeyen partiküller üzerinde heterojen oksidasyon yoluyla oluşuma atfedilmiştir. İnce modunda K’nin baskınlığı bitki örtüsünden ve bitki materyallerinin yakılmasından kaynaklanan emisyonlara bağlanmaktadır. Ca, Mg, Cl ve NO_3^- , büyük ölçüde toprak kaynaklıdır. Bu nedenle kaba fraksiyonda baskın olduğu görülmüştür (128). Bolu’da yapılan çalışmada ise SO_4^{2-} , NH_4^+ , K, PO_4^{3-} , ince fraksiyonda yüksek değerler görülmüştür. Mg ve Na iyonları da çift tepeli mod göstermiştir.

Zhang vd. (2018) Çin’de yapmış olduğu çalışma 1 Kasım-23 Kasım 2014 tarihleri arasında sonbahar örnekleme; 24 Aralık 2014-22 Ocak 2015 tarihleri arasında kış örnekleme; 23 Mart-21 Nisan 2015 tarihleri arasında ilkbahar örnekleme; ve 26 Haziran-6 Ağustos 2015 tarihleri arasında yaz örnekleme gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 9 farklı parçacık boyutunda (<0.43, 0.43–0.65, 0.65–1.1, 1.1–2.1, 2.1–3.3, 3.3–4.7, 4.7–5.8, 5.8–9.0 ve >9.0 μm) örnekler toplanmıştır. Çalışmada NO_3^- , Na^+ , Cl^- , F^- , K^+ iyonları çift modlu dağılım gösterirken SO_4^{2-} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} iyonları tek modlu dağılım göstermiştir. Çalışmada NH_4^+ , NO_3^- boyut dağılımı kış mevsiminde ince modda artış göstermektedir. Kışın yoğun kömür tüketimi ve deniz spreyinin katkısı birlikte dört mevsim boyunca yüksek SO_4^{2-} seviyelerine yol açmıştır (129). Bolu’da yapılan çalışmada ise SO_4^{2-} iyonu ince fraksiyonda kış mevsiminde yüksek değerler görülmüştür. NH_4^+ iyonu tek modlu dağılım göstermekle birlikte kışın yüksek değerler görülmüştür.



Şekil 4.21. İyon parametrelerinin farklı parçacık boyutunda belirlenen konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi



Şekil 4.22. İyon parametrelerinin farklı parçacık boyutunda belirlenen konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi (Devam)

4.7 Sülfür ve Azot Oksidasyon Oranları

Sülfür oksidasyon (SOR) ve azot oksidasyon (NOR) oranları sırasıyla atmosferde gaz fazında bulunan SO₂ ve NO₂'nin sülfat ve nitrata dönüşümü hakkında bilgi vermektedir. SOR ve NOR değerleri sırasıyla aşağıda verilen Denklem 2 ve 3 kullanılarak hesaplanabilir.

$$SOR = \frac{SO_4^{2-}}{SO_2 + SO_4^{2-}} \dots \dots \dots (Denklem 2)$$

$$NOR = \frac{NO_3^-}{NO_2^- + NO_3^-} \dots \dots \dots (Denklem 3)$$

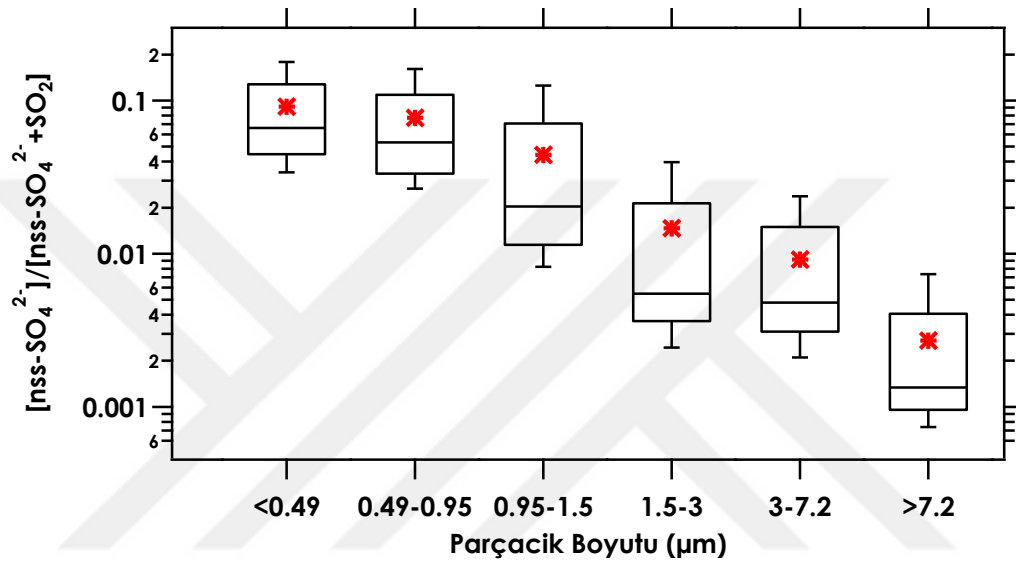
Denklem 2 ve 3'te kullanılan SO₂, SO₄²⁻, NO₂⁻ ve NO₃⁻ parametrelerinin birimleri molar konsantrasyon cinsindendir (mol/ m³ hava). SOR ve NOR oranları atmosferde ikincil inorganic aerosol oluşumunun bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (130). SOR ve NOR oranlarının yüksek olması atmosferde daha fazla gaz fazlı SO₂ ve NO₂'in oksidasyon yoluyla SOR ve NOR'a dönüştüğü anlamına gelmektedir (127). Bu çalışmada Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Bolu Karaçayır Parkı'nda çalıştırdığı istasyondan temin edilen SO₂ ve NO₂ verileri kullanılarak SOR ve NOR değerleri hesaplanmıştır.

Denklem 2'de verilen SO₄²⁻ değeri toplam sülfat değerini ifade etmektedir. Sülfatın antropojenik ve doğal kaynaklı olduğu için bu çalışmada örneklerde belirlenen toplam sülfat değerinden deniz tuzu kaynaklı olan sülfat (sea salt) çıkartılarak antropojenik sülfat (non sea salt, nss) hesaplanmıştır (Denklem 4). Denklem 4'te verilen $R_{sea-salt}$ değeri, deniz tuzunda bulunan Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonlarının yine deniz tuzunda bulunan Na⁺ iyonuna oranını göstermektedir. Sülfat, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonları için $R_{sea-salt}$ değerleri sırasıyla 0.252, 0.038, 0.129 ve 0.036 olarak alınmıştır (131). Denklem 2 aşağıda Denklem 5'te verildiği gibi güncellenmiştir.

$$nss - X = [X]_{toplaml} - R_{sea-salt} \times [Na^+]_{ölçülen} \dots \dots \dots (Denklem 4)$$

$$SOR = \frac{nss - SO_4^{2-}}{SO_2 + nss - SO_4^{2-}} \dots \dots \dots (Denklem 5)$$

Her parçacık boyutu için hesaplanan SOR değeri aşağıda Şekil 4.23'te Box-Whisker grafiği olarak gösterilmiştir. Şekil 4.23'te kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla % 25 ve % 75'lik değere karşılık gelen konsantrasyonları, kutularda bulunan çizgiler ortanca (% 50) değeri, kırmızı yıldızlar ortalama değeri, kutularda bulunan alt ve üst şapkalar ise sırasıyla % 10 ve % 90'lık değere karşılık gelen değerleri göstermektedir.

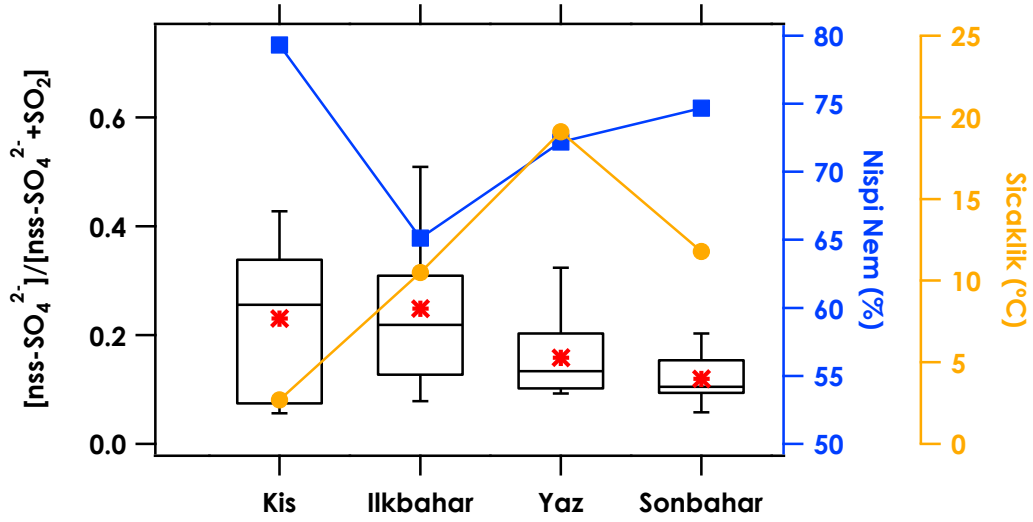


Şekil 4.23. Hesaplanan SOR değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi

SOR değerinin >0.1 olması SO_2 oksidasyonu sonucu atmosferde SO_4^{2-} iyonunun oluştuğu anlamına gelmektedir (132). Şekil 4.23'te incelendiğinde, en yüksek ortalama SOR değerinin (0.091 ± 0.062) $<0.49 \mu\text{m}$ olan parçacıklarda olduğu görülmektedir. Parçacık boyutu arttıkça SOR değerinin de azaldığı ve $>7.2 \mu\text{m}$ olan parçacıklarda ortalama SOR değerinin 0.027 ± 0.041 olduğu belirlenmiştir. SOR değerinin parçacık boyutu ile değişimi daha önce bu çalışmada tartışıldığı gibi SO_4^{2-} iyonunun parçacık boyutu ile değişimi ile son derece uyumludur. SO_4^{2-} iyonu unimodal (tek tepeli) dağılım göstermekte ve bu parametre için en yüksek konsantrasyon değeri geri toplama filtresinde ($<0.49 \mu\text{m}$) gözlenmektedir. Dolayısı ile SO_2 gazının SO_4^{2-} iyonuna dönüşümün bu parçacık boyutunda daha etkili olduğunu söylemek mümkündür.

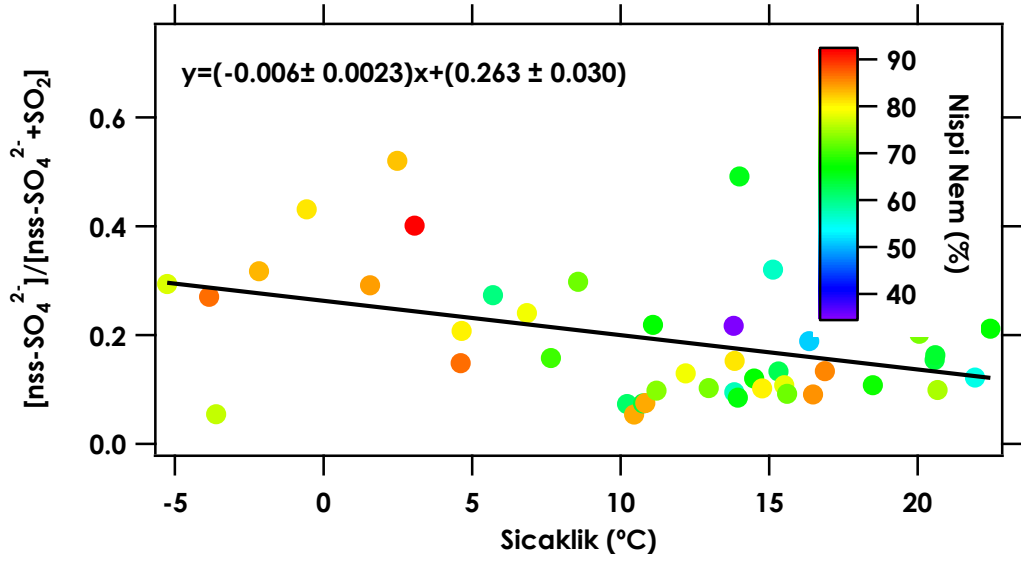
Şekil 4.2424 PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin mevsimsel değişimini göstermektedir. Şekilde ayrıca mevsimsel sıcaklık ve nispi nem ortalamaları da gösterilmiştir. En yüksek SOR değeri ilkbahar mevsiminde 0.25 ± 0.14 olarak belirlenirken, kış ortalama SOR değeri 0.23 ± 0.14 , yaz ve sonbahar ortalama SOR değerleri ise sırasıyla 0.16 ± 0.08 ve 0.12 ± 0.04 olarak bulunmuştur. Saxena vd. (2017)'nin yapmış olduğu çalışmada PM₁₀ fraksiyonunda yaz mevsiminde ortalama SOR değerini 0.40 ± 0.10 bulmuştur (133). SOR değerinin >0.1 olması SO₂ oksidasyonu sonucu atmosferde SO₄²⁻ iyonunun oluştuğu bilgisi yukarıda verilmiştir. Bolu'da yapılan çalışmada <0.1 sonucu elde edilmiştir. Sülfat oksidasyonunun düşük çıkması atmosferde sülfür dioksitin düşük oksitlenmesinden dolayı olabilmektedir. Düşük oksitlenme; reaksiyon türü veya sıcaklık, nem gibi meteorolojik faktörlerden kaynaklanabilir. Bu durum sülfür dioksitin havada daha az oksitlenme eğiliminde olduğunu gösterir.

Bu çalışmada söz konusu mevsimlerde sıcak ortalamaları ise 2.69 ± 5.11 °C (kış), 10.49 ± 6.01 °C (ilkbahar), 19.11 ± 2.35 °C (yaz) ve 11.79 ± 3.29 °C (sonbahar) olarak belirlenmiştir. Sırasıyla nispi nem değerleri ise % 79.31 ± 9.34 (kış), % 65.13 ± 12.54 (ilkbahar), % 72.20 ± 9.10 (yaz), % 74.68 ± 7.09 (sonbahar) olarak ölçülmüştür. Her mevsim için hesaplanan SOR değeri, ortalama sıcaklık ve nispi nem değerleri dikkate alındığında ilkbahar mevsiminde gözlenen yüksek SOR değerinin sıcaklık ve nispi nem değerleri ile belirgin bir korelasyon gösterip göstermediği anlaşılmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR değeri ile sıcaklık ve nispi nem arasındaki korelasyon da incelenmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.2525 ve Şekil 4.2626'da sunulmuştur.

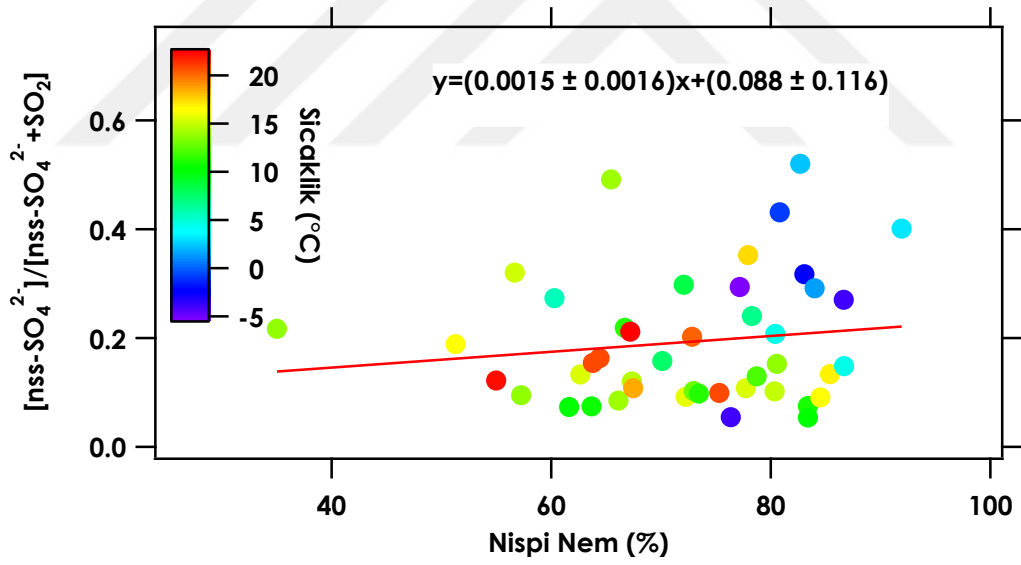


Şekil 4.24. PM₁₀ fraksiyonunda belirlenen SOR değerinin mevsimsel değişimi

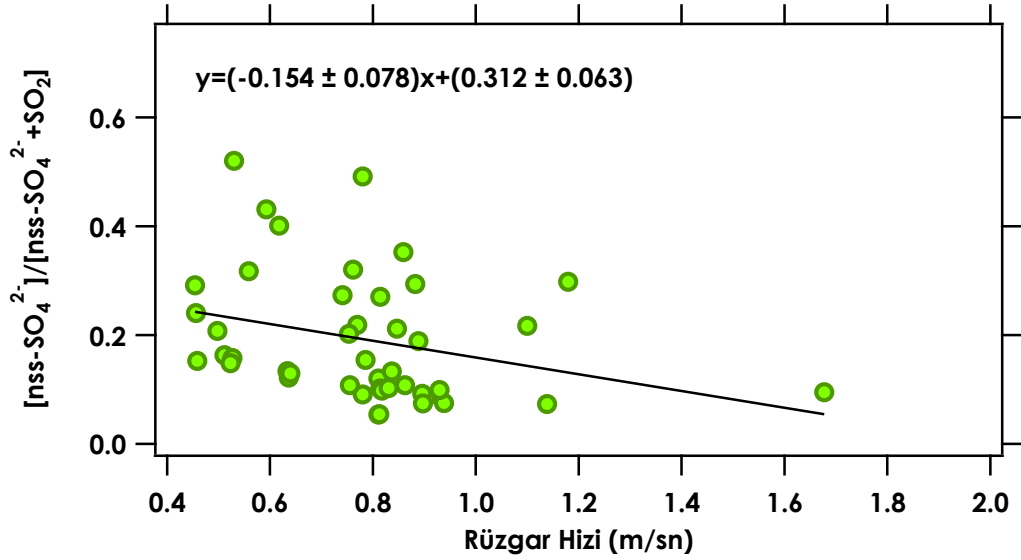
Şekil 4.2525 incelendiğinde artan sıcaklık ile SOR değerinin azaldığı, başka bir ifade ile SOR ve sıcaklık arasında negatif korelasyon olduğu ($R^2=0.154$, $p=0.01$) olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.2626'da ise hesaplanan SOR değerinin nispi nem ile değişimi sunulmuştur. SOR değeri ile nispi nem arasında pozitif fakat istatistiksel olarak anlamsız bir korelasyon ($R^2=0.019$, $p=0.40$) bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, sıcaklığın SO₂ gazının atmosferde oksidasyon ile SO₄²⁻ iyonu oluşumunda önemli bir meteorolojik faktör olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2727'de ise hesaplanan SOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi gösterilmektedir. Artan rüzgar hızı ile SOR değerinin azaldığı ve iki parametre arasında istatistiksel açıdan anlamlı fakat zayıf bir korelasyon olduğu ($R^2=0.09$, $p=0.06$) görülmektedir. Kış mevsiminde atmosferde ventilasyonun az ve karışım yüksekliğinin düşük olması SO₂ gazının SO₄²⁻ oksidasyonu için uygun meteorolojik koşulları sağlamaktadır. Sonuç olarak SO₂ gazının atmosferde oksidasyonunun düşük sıcaklık, yüksek nem ve düşük rüzgar hızı ile arttığını söylemek mümkündür. Sıcaklık, nispi nem ve rüzgar hızı ile SOR arasında gözlenen bu örüntü Zhao vd. (2022) tarafından Çin'in Wuhan eyaletinde gerçekleştirilen çalışmada elde edilen bulgular ile de uyumludur (132).



Şekil 4.25. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin sıcaklık ile değişimi

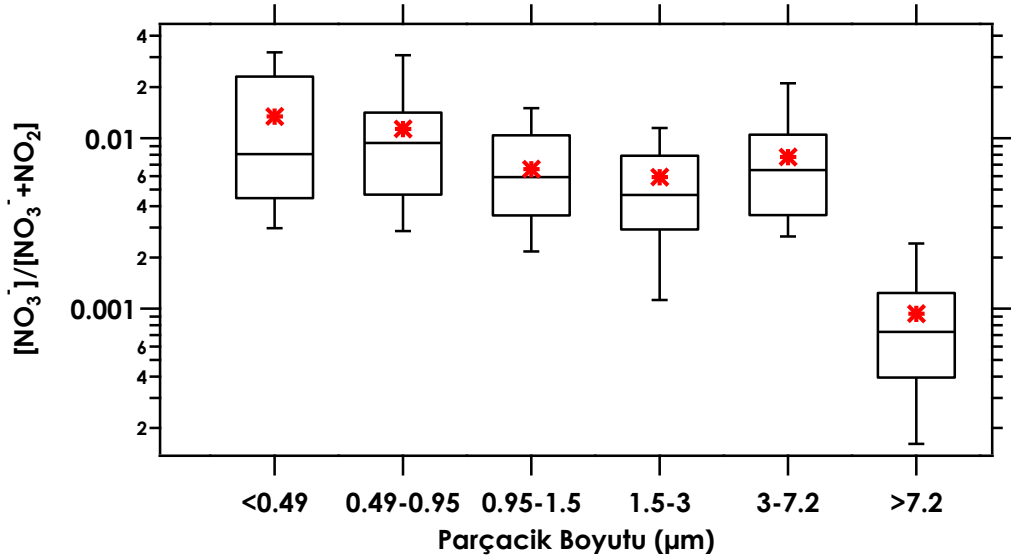


Şekil 4.26. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin nispi nem ile değişimi



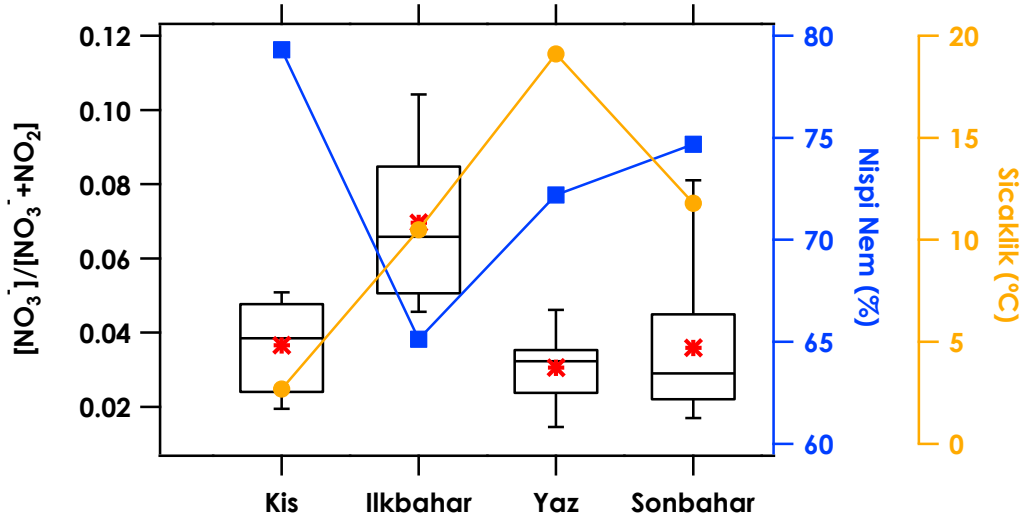
Şekil 4.27. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi

Hesaplanan NOR değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi Şekil 4.2828’de sunulmuştur. En yüksek ortalama NOR değeri geri toplama filtresinde ($< 0.49 \mu\text{m}$) 0.014 ± 0.013 olarak belirlenmiştir. En düşük NOR değeri ise en büyük parçacık boyutunda ($> 7.2 \mu\text{m}$) 0.0009 ± 0.0008 olarak hesaplanmıştır. SOR değerlerinde görülen örüntüden farklı olarak artan parçacık boyutu ile azalan NOR değerleri gözlenmemiştir. Bu durum NO_3^- iyonun daha önce bu çalışmada da incelenen parçacık boyut dağılımı ile ilişkilidir. Nitrat iyonunun $3-7.2 \mu\text{m}$ parçacık boyutunda geri toplama filtresine kıyasla küçük de olsa bir pik yaptığı görülmektedir. Söz konusu bu durumun NOR değerlerinin parçacık dağılımı ile uyumlu olduğu söylenebilir. SOR değerlerinden farklı olarak NOR değerlerinin oldukça küçük olması ise Bolu atmosferinde sülfat oksidasyonunun nitrat oksidasyonuna göre daha verimli olduğu ile açıklanabilir.



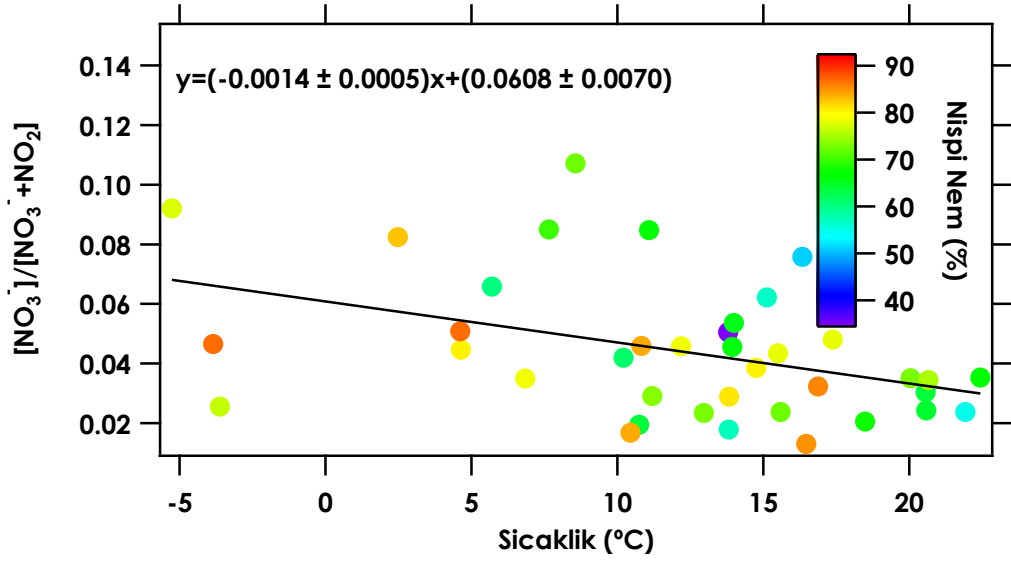
Şekil 4.28. Hesaplanan NOR değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi

Şekil 4.29 PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin mevsimsel değişimini göstermektedir. Şekilde ayrıca mevsimsel sıcaklık ve nispi nem ortalamaları da gösterilmiştir. En yüksek NOR değeri ilkbahar mevsiminde 0.070 ± 0.020 olarak belirlenirken, kış ortalama NOR değeri 0.037 ± 0.012 , yaz ve sonbahar ortalama NOR değerleri ise sırasıyla 0.030 ± 0.010 ve 0.036 ± 0.020 olarak bulunmuştur. Söz konusu mevsimlerde sıcak ortalamaları ise 2.69 ± 5.11 °C (kış), 10.49 ± 6.01 °C (ilkbahar), 19.11 ± 2.35 °C (yaz) ve 11.79 ± 3.29 °C (sonbahar) olarak belirlenmiştir. Sırasıyla nispi nem değerleri ise % 79.31 ± 9.34 (kış), % 65.13 ± 12.54 (ilkbahar), % 72.20 ± 9.10 (yaz), % 74.68 ± 7.09 (sonbahar) olarak ölçülmüştür. Her mevsim için hesaplanan NOR değeri, ortalama sıcaklık ve nispi nem değerleri dikkate alındığında ilkbahar mevsiminde gözlenen yüksek NOR değerinin sıcaklık ve nispi nem değerleri ile belirgin bir korelasyon gösterip göstermediği anlaşılmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan NOR değeri ile sıcaklık ve nispi nem arasındaki korelasyon da incelenmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.3030 ve Şekil 4.3131’de sunulmuştur.

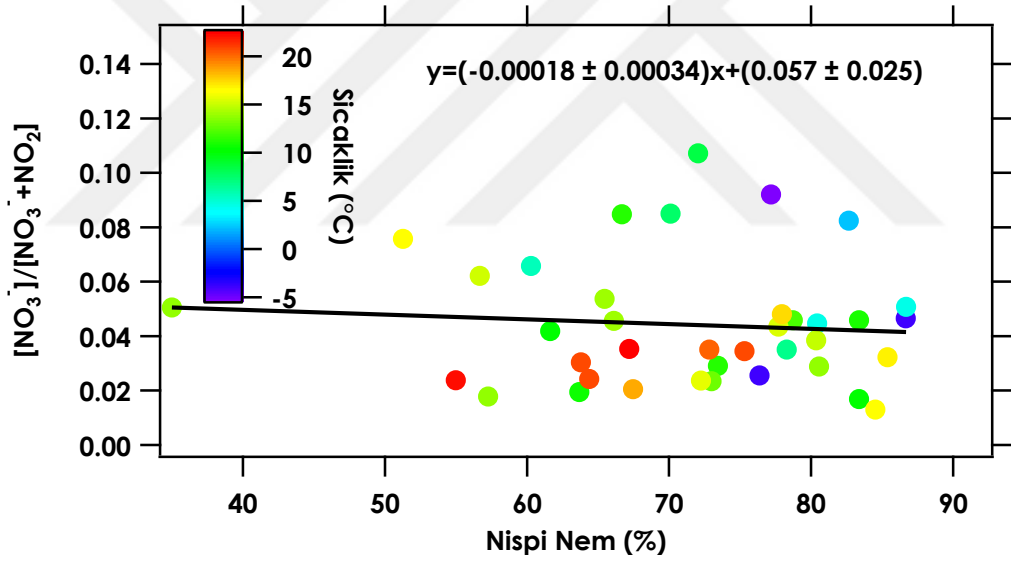


Şekil 4.29. PM₁₀ fraksiyonunda belirlenen NOR değerinin mevsimsel değişimi

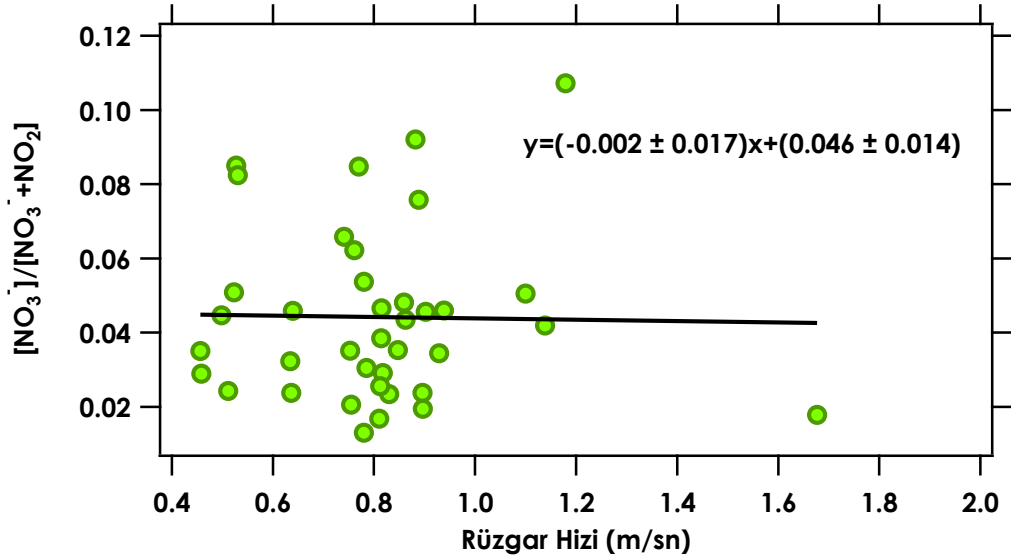
Şekil 4.3030 incelendiğinde artan sıcaklık ile NOR değerinin azaldığı, başka bir ifade ile NOR ve sıcaklık arasında negatif korelasyon olduğu ($R^2=0.170$, $p=0.01$) olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.311’de ise hesaplanan NOR değerinin nispi nem ile değişimi sunulmuştur. NOR değeri ile nispi nem arasında negatif ve istatistiksel olarak anlamsız bir korelasyon ($R^2=0.007$, $p=0.61$) bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, sıcaklığın NO₂ gazının atmosferde oksidasyon ile NO₃⁻ iyonu oluşumunda önemli bir meteorolojik faktör olduğunu göstermektedir. Şekil 4.322’de ise hesaplanan NOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi gösterilmektedir. Artan rüzgar hızı ile NOR değeri arasında herhangi bir korelasyon ($R^2=0.00$, $p=0.91$) bulunmamıştır. Kış mevsiminde atmosferde karışım yüksekliğinin düşük olması ve düşük sıcaklık değerleri NO₂ gazının NO₃⁻ oksidasyonu için uygun meteorolojik koşulları sağlamaktadır. Sonuç olarak NO₂ gazının atmosferde oksidasyonunun düşük sıcaklık ve düşük nem ile arttığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.30. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin sıcaklık ile değişimi

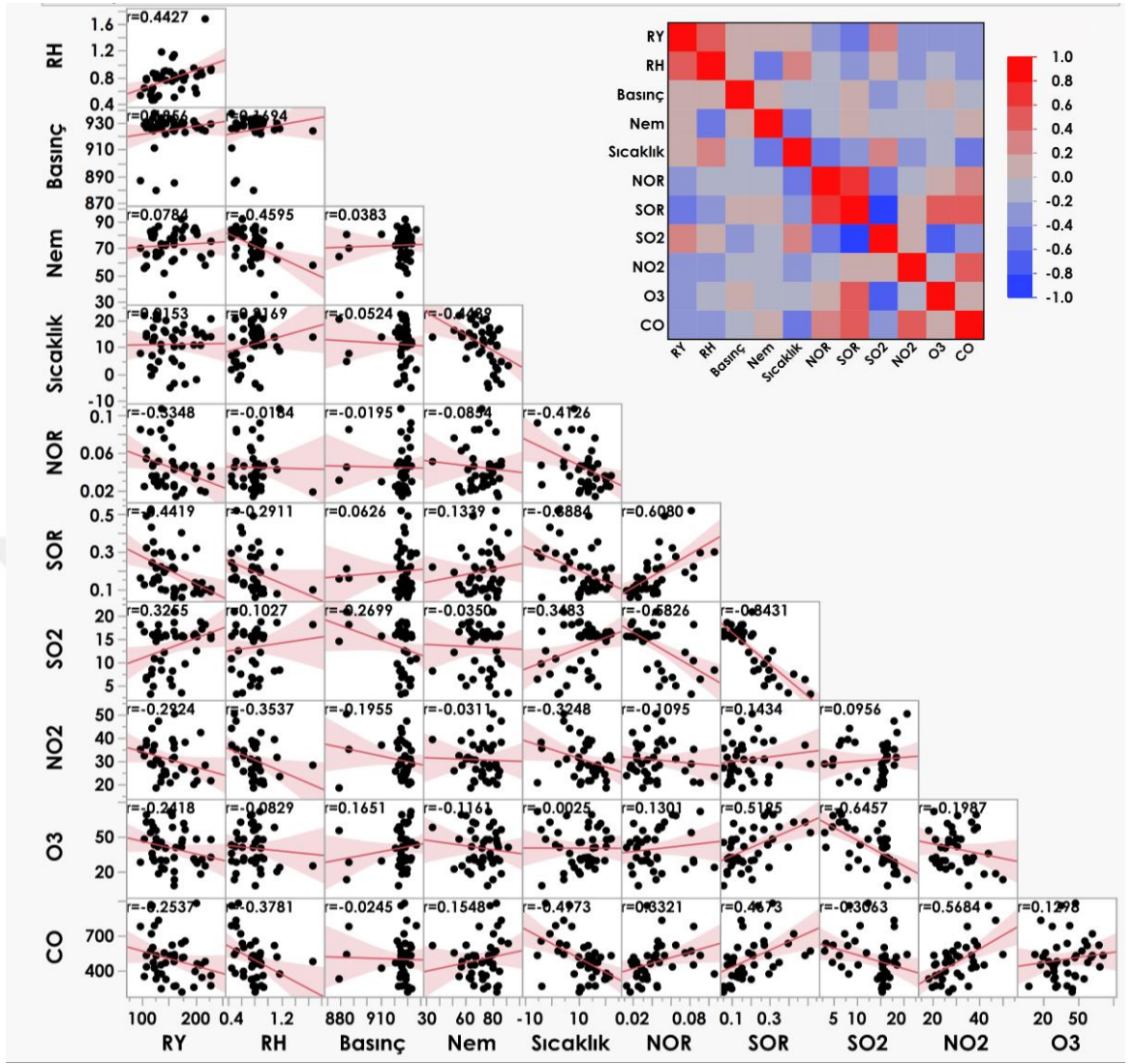


Şekil 4.31. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin nispi nem ile değişimi



Şekil 4.32. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan NOR değerinin rüzgar hızı ile değişimi

Bu çalışmada ayrıca hesaplanan NOR ve SOR değerleri ile diğer meteorolojik parametreler (rüzgar yönü ve basınç), ve diğer gaz fazlı kirleticiler (O₃ ve CO) arasındaki korelasyon da incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.3333'de sunulmuştur. Ozon ve CO verileri de yine Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Bolu-Kuruçayır hava kalitesi izleme istasyonunda çalıştırılan analizörlerden temin edilmiştir. SOR değeri ile O₃ ve CO arasında orta dereceli bir korelasyon bulunmuştur. Ozon atmosferde oksidan olarak davrandığı için ikincil inorganik aerosol oluşumunda katkısının olduğu daha önce yapılan çalışmalarda da ortaya konulmuştur (Unger vd., 2006). Ozon ise düşük NO_x içeren atmosferde CO ve diğer metan olmayan uçucu organik bileşiklerin geçirdiği fotokimyasal tepkimeler sonucu atmosferde oluşmaktadır. Dolayısı ile O₃ ve CO kirleticilerin bulunduğu ortamda SO₂ gazının SO₄²⁻ iyonuna oksidasyonu gerçekleşmektedir. NOR ile CO ve O₃ arasında ise yine pozitif fakat daha düşük bir korelasyon bulunmuştur. Bu durum, atmosferde O₃ ve NO₂ konsantrasyonları arasında ters bir ilişki olması ile açıklanabilir. NO₂ atmosferde ozonun titre edilmesine neden olduğu için atmosferde NOR ve O₃ arasında daha düşük bir korelasyon gözlenmiştir.



Şekil 4.33. PM₁₀ fraksiyonu için hesaplanan SOR ve NOR değerlerinin meteorolojik parametreler ve gaz fazlı kirlenmeler ile korelasyonu

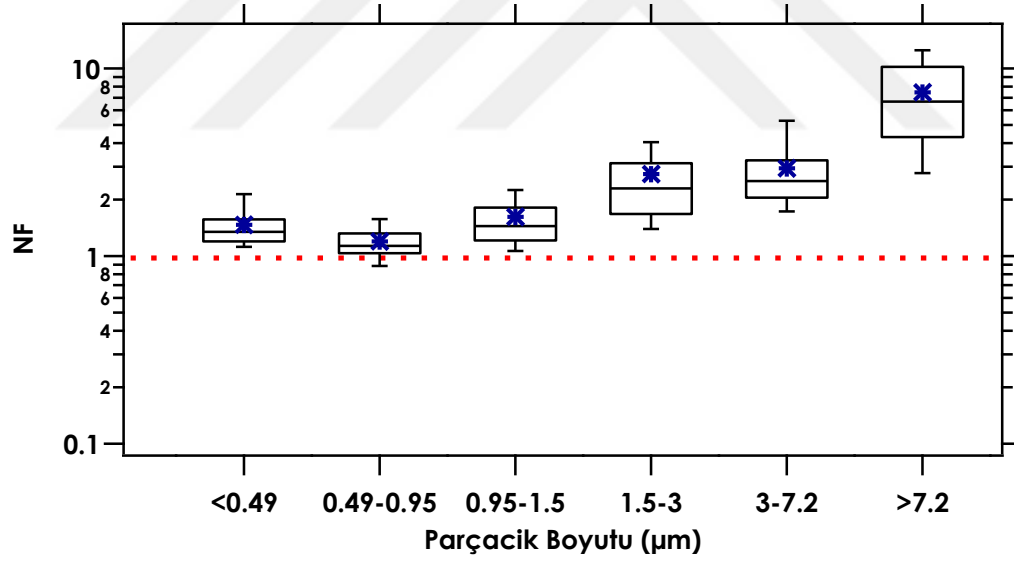
4.8 Partikül Maddenin Nötralizasyon Kapasitesi

Bu çalışmada partikül maddenin yapısında bulunan katyonların anyonları ne derece nötralize ettikleri de incelenmiştir. Bu amaçla, Denklem 6 kullanılarak nötralizasyon faktörü (NF) hesaplanmıştır. Denklem 6'da Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonları için deniz tuzu katkısı çıkartılmış konsantrasyon değerleri kullanılmıştır.

$$NF = \frac{([NH_4^+] + [Na^+] + 2 \times [nss-Ca^{2+}] + 2 \times [nss-Mg^{2+}] + [nss-K^+])}{(2 \times [nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-])} \dots \dots \dots (Denklem 6)$$

Denklem 6’da kullanılan tüm konsantrasyon değerleri “mol/L” türündendir. Hesaplanan $NF < 1.0$ olması, aerosollerin asidik olduğunu ya da nötralizasyonun kısmi olduğunu gösterirken, $NF > 1.0$ olması ise aerosol yapısında bulunan katyonların nötralizasyonda etkin rol aldığını ifade etmektedir.

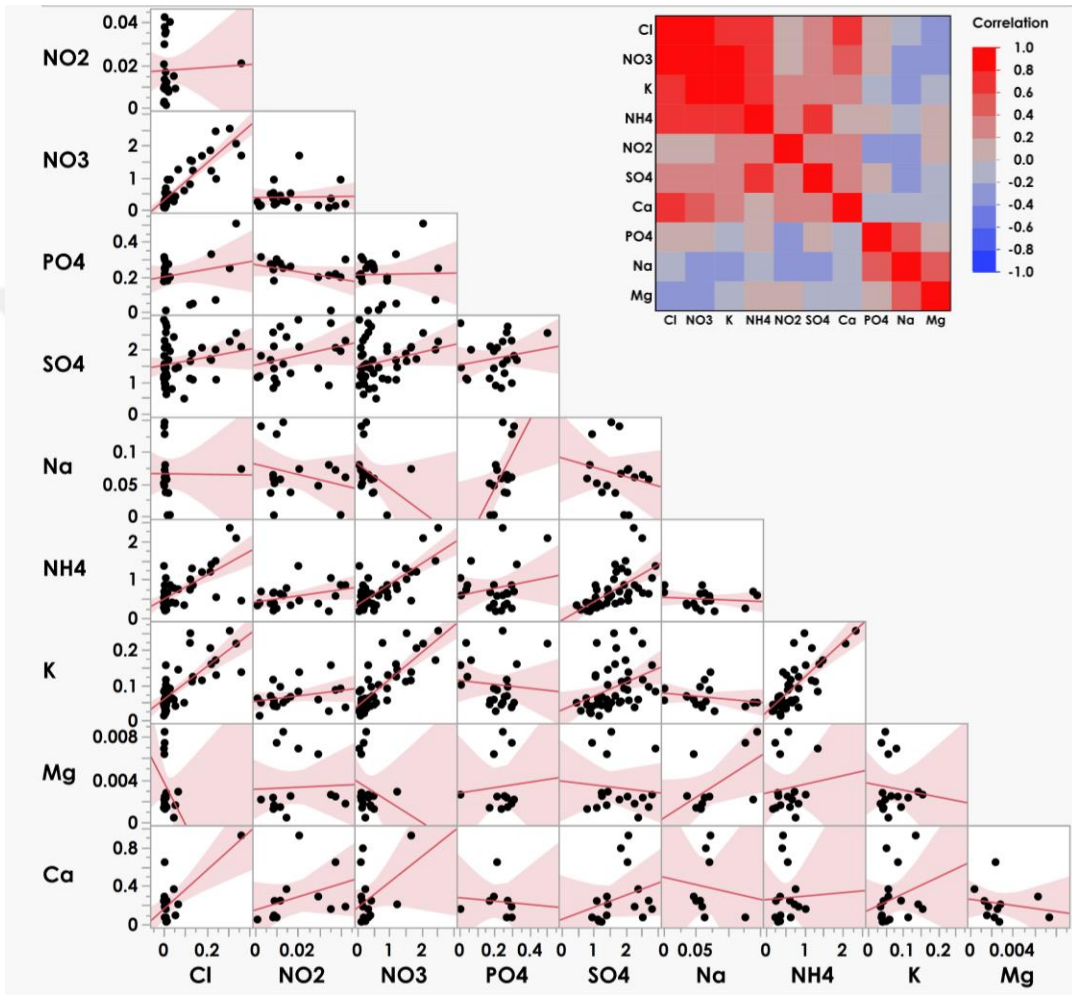
Şekil 4.34’te bu çalışmada hesaplanan NF değerinin parçacık boyutu ile değişimi sunulmuştur. Tüm fraksiyonlar için hesaplanan ortalama NF değerinin > 1.0 olduğu görülmektedir. Ortalama NF değerinin artan parçacık boyutu ile arttığı belirlenmiştir. Bu durumu toprak kökenli olarak atmosfere salınan Ca^{2+} , Mg^{2+} , ve Na^+ gibi parametrelerin büyük parçacık boyutlarında atmosfere salınmaları ve aerosole asit özelliği kazandıran SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi iyonların büyük parçacık fraksiyonlarda daha düşük seviyelerde olması ile açıklamak mümkündür.



Şekil 4.34. Hesaplanan NF değerinin parçacık boyutu ile değişimi

4.9 Korelasyon Analizi

Bu çalışma kapsamında ayrıca her parçacık boyutunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlarda incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3535-Şekil 4.400 arasında sunulmuştur.



Şekil 4.35. En küçük parçacık fraksiyonunda (<0.49 µm) belirlenen parametreler arasındaki korelasyon

Şekil 4.3535 incelendiğinde Na^+ ve Mg^{2+} iyonları arasında orta derecede bir korelasyon olduğu diğer taraftan NH_4^+ , K^+ , Cl^- ve NO_3^- parametreleri arasında kuvvetli korelasyon olduğu belirlenmiştir. Son gruptan bulunan parametreler arasındaki kuvvetli korelasyon bu parametrelerin yanma gibi antropojenik kaynaklardan atmosfere salındığı ile açıklanabilir. Diğer taraftan NH_4^+ ve SO_4^{2-} arasında gözlenen orta derecede korelasyon bu iki parametrenin nötralizasyon

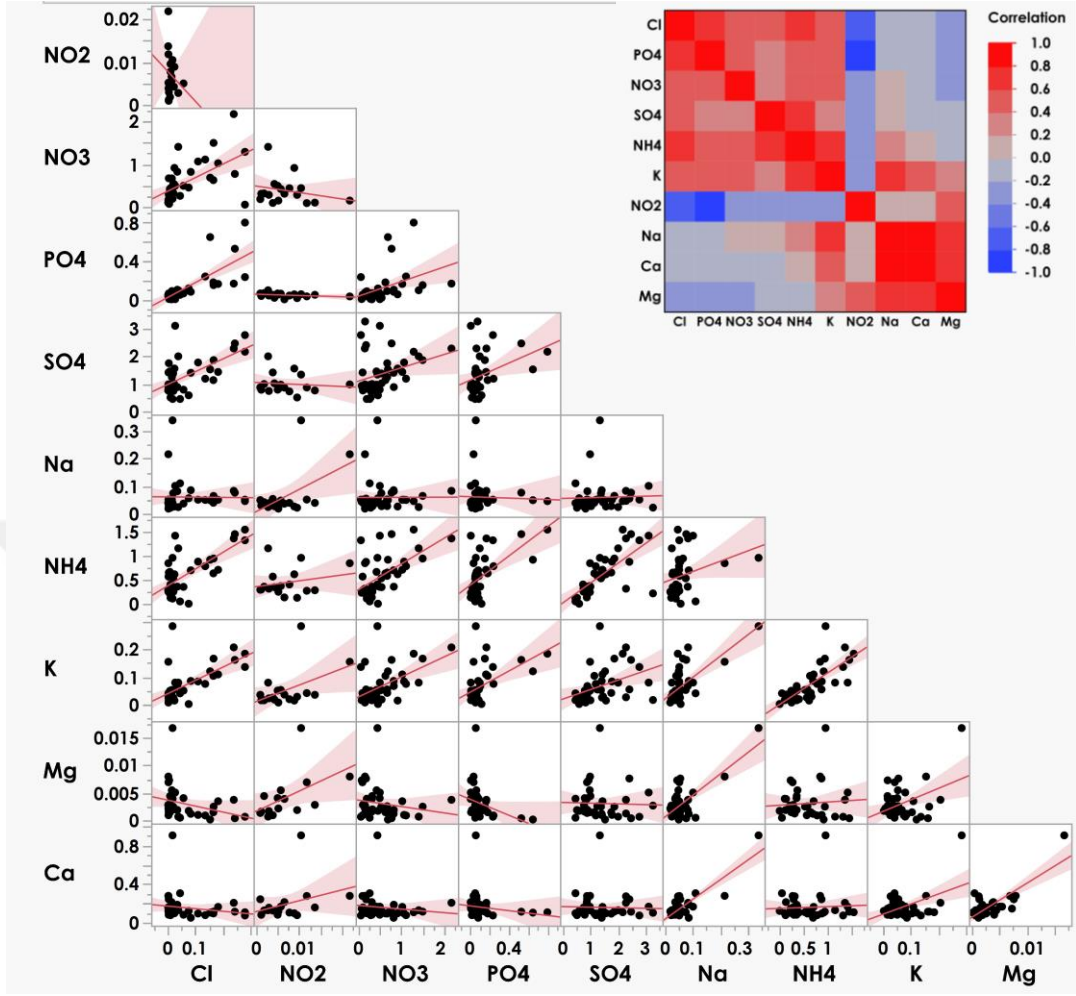
tepkimelerine girerek $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ikincil inorganik aerosolünü oluşturdukları ile açıklanabilir.

Samara vd. (2016) Yunanistan’da yapmış olduğu çalışmada her iki örneklem noktasında NH_4^+ ve SO_4^{2-} iyonları güçlü bir korelasyon olduğu görölmüştür ($R^2 < 0.7$) (134).

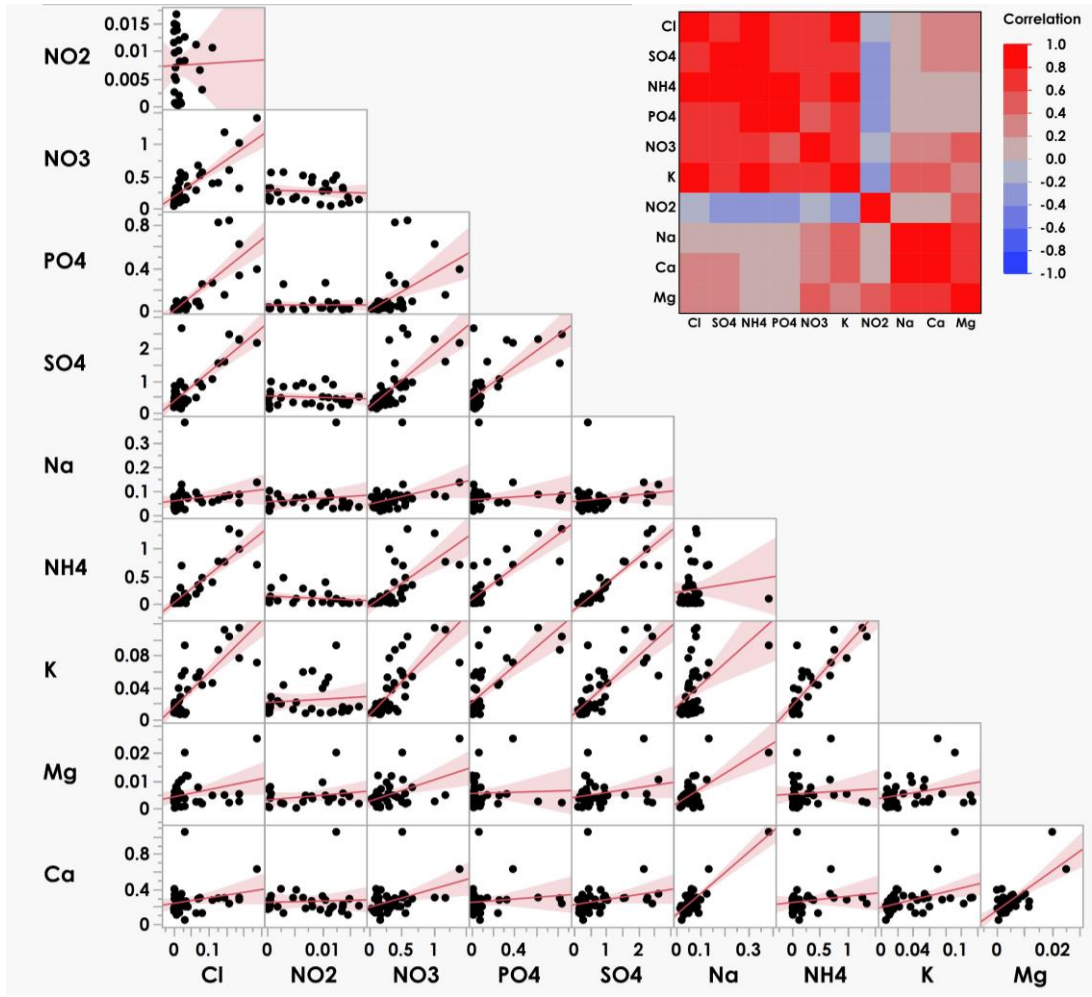
Kumar vd. (2018) New Delhi’de yapmış olduğu çalışmada 1.5-3.0 μm partikül madde boyutlarında SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonları arasındaki anlamlı korelasyon olduğu görölmüştür (135).

Salam vd. (2015) Bangladeş’te $\text{PM}_{2.5}$ üzerinde yapmış olduğu çalışmada NO_3^- - SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} - Cl^- arasında sırasıyla ($R^2=0.91$), ($R^2=0.82$) güçlü bir korelasyon elde etmişlerdir (136).

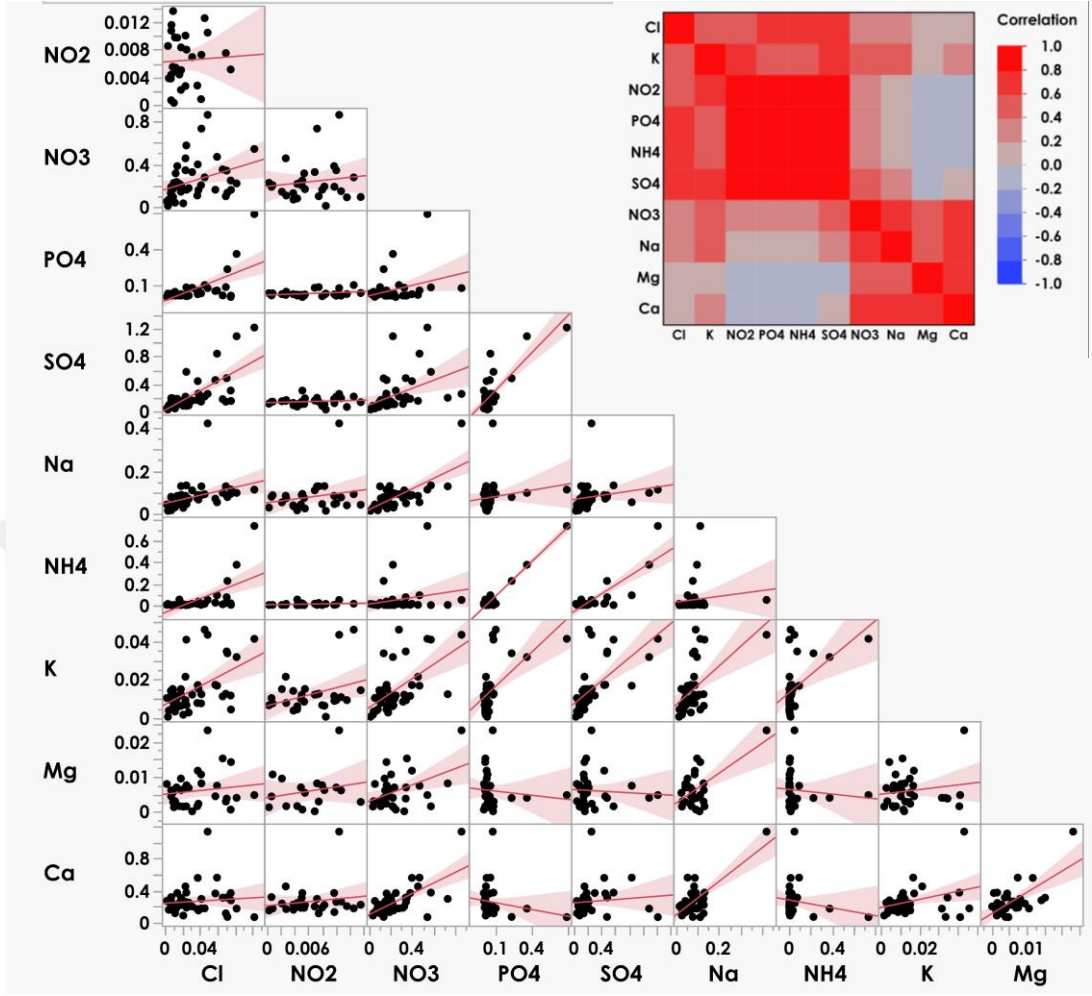
Tsitouridou vd. (2003) Selanik’te 3 farklı noktada PM_{10} üzerinde yapmış olduğu çalışmada 2. noktada en iyi korelasyonu SO_4^{2-} - NO_3^- , NO_3^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} ve SO_4^{2-} - Ca^{2+} - Mg^{2+} arasında görölmüştür (137).



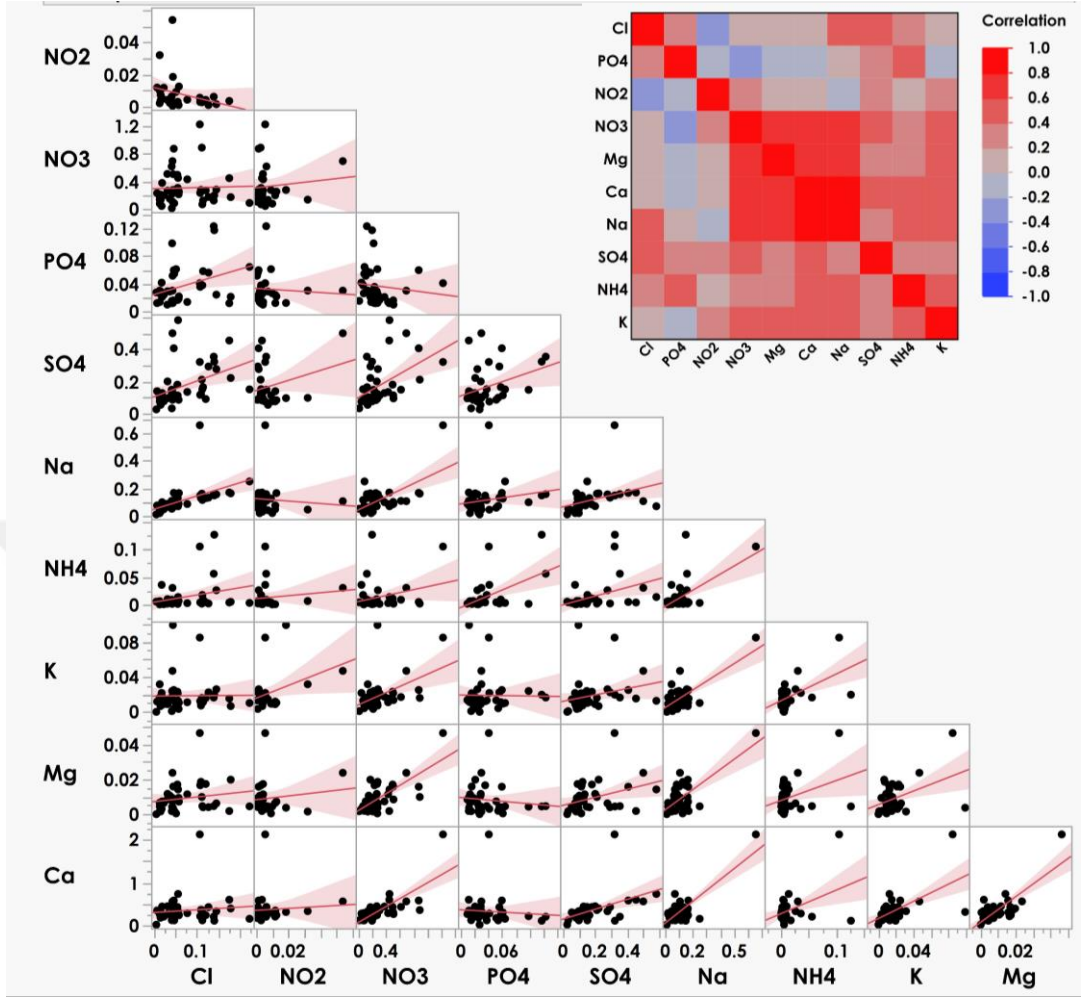
Şekil 4.36. 0.49-0.95 μm parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon



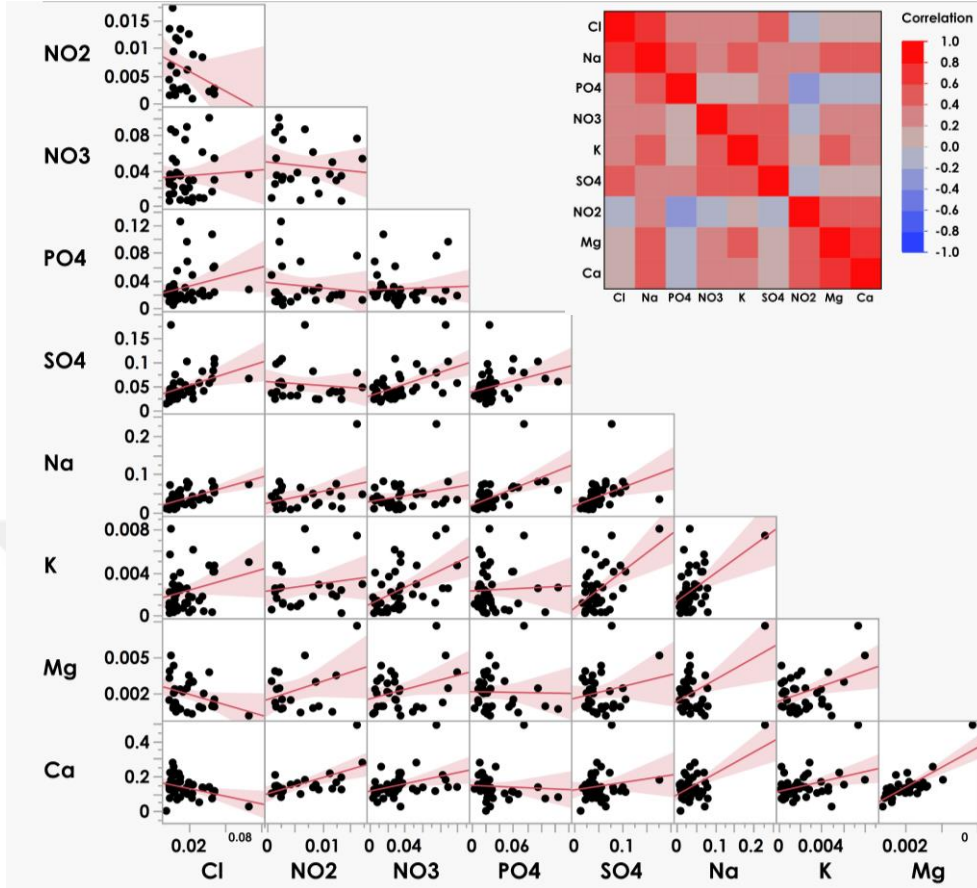
Şekil 4.37. 0.95-1.5 μm parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon



Şekil 4.38. 1.5-3.0 μm parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon



Şekil 4.39. 3.0-7.2 μm parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon



Şekil 4.40. > 7.2 µm parçacık fraksiyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyon

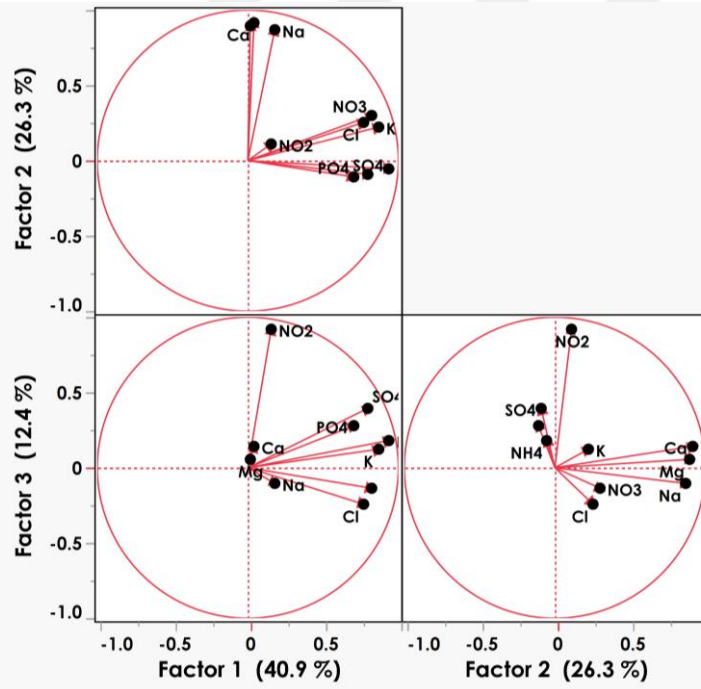
Korelasyon analizinde farklı parçacık boyutunda farklı parametreler arasında korelasyonların gözlenmesi çalışma kapsamında analiz edilen parametrelerin farklı parçacık dağılımları göstermesi ile açıklanabilir. Örneğin

Şekil 4.3737 incelendiğinde özellikle antropojen kaynaklı olan Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- ve K^+ iyonları arasında korelasyon sayının >0.6 olduğu görülürken doğal olarak atmosfere salınan Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} parametrelerinin kendi aralarında korelasyon sayısı >0.6 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.3838 incelendiğinde ise NO_3^- iyonunun toprak kökenli olan Na^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} ile >0.4 korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, NO_3^- iyonunun 1.5-3.0 µm çapındaki parçacıklarda bulunan toprak kökenli iyonlar ile nötralize edilmesi ile açıklanabilir.

4.10 Faktör Analizi ile Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada belirlenen iyonların kirletici kaynaklarının belirlenmesi amacıyla Varimax rotasyonu kullanılarak faktör analizi gerçekleştirilmiştir. Faktör analizi JMP ® Pro 16.0.0 kullanılarak yapılmıştır. Faktör analiz sonuçları şematik olarak Şekil 4.411’de ve sayısal olarak ise Tablo 4.7’de sunulmuştur. Eigenvalue değeri >1.0 olan üç adet faktör (kaynak) belirlenmiştir. Tablo 4.7’de faktör yükü >0.4 olan değerler koyu renkle işaretlenmiştir. Üç faktör toplam varyansın %79.65’ini karşılamakta olup tüm parametreler için ortak varyans değeri >0.70’dir.



Şekil 4.41. Faktör analiz sonuçlarının şematik gösterimi

Tablo 4.7 incelendiğinde birinci faktörde Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ ve K^+ iyonlarının yüklerinin >0.4 olduğu ve bu faktörün toplam varyansın % 40.91’ini açıkladığı görülmektedir. Amonyum ve potasyum iyonları biyokütle yakılması sonucu atmosfere salınırken, sülfat daha çok kömür yanması sonucu atmosfere verilmektedir. Dolayısı ile bu faktör yanma faktörü olarak adlandırılmıştır. İkinci faktörde Na^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının yükleri >0.40 olup bu parametreler toprak kaynaklı olarak atmosfere taşınmaktadır. Bu faktör bu

nedenle toprak faktörü olarak adlandırılmış olup bu faktör toplam varyansın % 26.35'ini açıklamaktadır. Son faktörde ise NO_2^- iyonunun yükü >0.40 iken bu faktörde bir sülfatın yükü ise 0.40'a yakındır. Nitrit iyonunun yükünün bu faktörde yüksek olması nedeni ile bu faktör de trafik faktörü olarak adlandırılmıştır. Bu son faktör toplam varyansın % 12.38'ini açıklamaktadır.

Tablo 4.7. Faktör analiz sonuçları

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Ortak Varyans
Cl^-	0.77	0.25	-0.24	0.71
NO_2^-	0.16	0.11	0.92	0.88
NO_3^-	0.82	0.30	-0.14	0.79
PO_4^{3-}	0.70	-0.11	0.28	0.59
SO_4^{2-}	0.80	-0.09	0.39	0.80
Na^+	0.18	0.87	-0.10	0.80
NH_4^+	0.94	-0.05	0.18	0.91
K^+	0.87	0.22	0.12	0.82
Mg^{2+}	0.02	0.90	0.06	0.80
Ca^{2+}	0.04	0.92	0.14	0.86
<i>Eigenvalue Değeri</i>	4.4557	2.4053	1.1035	
<i>Varyans</i>	4.09	2.63	1.24	
<i>%</i>	40.91	26.35	12.38	
<i>Toplam %</i>	40.91	67.26	79.65	

Bozkurt, Z. (2018) Düzce'de yapmış olduğu çalışmada iki ayrı örneklem noktasında PM_{10} fraksiyonunda iyonların kaynakları belirlenmiştir. Kentsel noktadaki örneklerin analizi sonucu kirleticilerin toplam üç kaynaktan geldiği sonucuna varılmıştır. İkinci ve üçüncü faktör olarak buldukları toprak kaynağı ve yanma kaynağı bizim çalışmamızla benzer sonuç vermiştir (95).

Liu vd. (2017) yapmış olduğu çalışmada kampüs içerisinde bulunan örneklem noktasında yine diğeri çalışmalarda olduğu gibi PM₁₀ içerisindeki iyonik türler incelenmiştir. Çalışma sonucunda kirleticilerin üç kaynaktan geldiğı belirlenmiştir. Kaynaklar arasında yanma kaynağı (SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, NO₃⁻) ve mineral toz kaynağı (Ca²⁺) bulunmaktadır (138).

Glušćić vd. (2020) yapmış olduğu çalışma Hırvatistan, Rijeka’da kentsel bölgede gerçekleştirilmiş olup PM_{2.5}’teki iyonik içeriğı belirlenmiştir. Çalışmada dört farklı kaynak elde edilmiştir. Birinci faktörün NO₃⁻ ve PM_{2.5} ile güçlü bir şekilde yüklü olması araç egzozunun katkısına işaret etmektedir. İkinci faktörün Cl⁻, Na⁺ ve Mg²⁺ ile güçlü bir şekilde yüklenmiş olup deniz tuzunun katkısına işaret etmektedir. Üçüncü faktörün Ca²⁺ ile güçlü bir şekilde yüklü olması yerel kaynaklı veya toz resüspansiyonu katkısına işaret etmektedir. Dördüncü faktör SO₄²⁻ ile güçlü bir şekilde yüklenmiştir, bu da endüstride kömür ve petrol gibi sülfür bakımından zengin yakıtların kullanıldığı yanma kaynaklarının veya uzun menzilli taşımacılığın katkısına işaret etmektedir (139).

Zhan vd. (2021) Çin’in Nanjing kentinde PM_{2.5}’teki suda çözünebilen inorganik iyonik türlerin karakterizasyonu ve kaynak analizi adlı çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada kirli ve temiz havalarda karşılaştırmalar yapılmıştır. Üç farklı kaynak türü belirlenmiştir. Kaynakların sınıflandırılması temiz ve kirli dönemlerde ayrı ayrı incelenmiş olup PC1, PC2 VE PC3 olarak adlandırılmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre, temiz dönemdeki PC2 ve kirlilik dönemindeki PC1 esas olarak biyokütle yanma kaynağını yansıtmaktadır. Temiz dönemdeki PC3 ve kirlilik dönemindeki PC2, inşaat veya trafikten kaynaklanan insan yapımı toz olarak kabul edilmiştir. Temiz dönemdeki PC1 ve kirlilik dönemindeki PC3 ikincil dönüşüm kaynağı olarak sınıflandırılmıştır (140).

Saxena vd. (2017) Hindistan’ın başkenti Delhi’de PM₁₀ ve PM_{2.5} suda çözünen inorganik türlerin mevsimsel değişkenlik ve kaynaklarını belirleme çalışması gerçekleştirmiştir. PM_{2.5} içeriğinde bulunan inorganik türlerin 3 kaynağı olduğu çalışmada tespit edilmiştir. İlk faktör varyansın %35.46’sını karşılık gelen NO₃⁻ (0.85), NH₄⁺ (0.81), SO₄²⁻ (0.74) bileşenleri atmosferdeki ikincil aerosol bileşenlerini temsil etmektedir. İkinci faktör toplam varyansın %19.75’ini temsil etmekte ve toprak tozu ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Mg²⁺ (0.75), Na⁺ (0.80),

K^+ (0.43)). Üçüncü faktörde K^+ (0.61), F^- (0.87), Cl^- (0.56) değişkenlerinin varlığı biyokütle yakma kaynaklarının incelenen alan üzerindeki etkisini göstermektedir (133).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, Bolu şehir merkezinde Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü'nün bahçesinde araştırma grubumuz tarafından çalıştırılan hava kalitesi izleme istasyonunda 4/5/2021-6/9/2022 tarihleri arasında gerçekleştirilen örnekleme çalışmasının sonuçlarını içermektedir. Çalışma kapsamında altı farklı fraksiyonda (>7.2 , $3-7.2$, $1.5-3$, $0.95-1.5$, $0.49-0.95$, <0.49 μm) toplanan PM örnekleri iyonlar (lityum Li^+ , kalsiyum (Ca^{2+}), sodyum (Na^+), magnezyum (Mg^{2+}), potasyum (K^+), amonyum (NH_4^+), florür (F^-), klorür (Cl^-), bromür (Br^-), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve fosfat (PO_4^{3-})) açısından analiz edilmiştir.

Analiz edilen katyonlar arasında en büyük parçacık fraksiyonunda (>7.2 μm) en düşük ortalama konsantrasyon değeri 0.002 ± 0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile Mg^{2+} için bulunurken, en küçük fraksiyonda (<0.49 μm) en yüksek ortalama konsantrasyon değeri 0.707 ± 0.475 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değeri ile NH_4^+ için belirlenmiştir.

Analiz edilen PM örneklerinde en büyük parçacık boyutunda (>7.2 μm) en küçük ortalama konsantrasyon değeri 0.003 ± 0.003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile F^- için belirlenirken en düşük parçacık boyutunda en yüksek ortalama konsantrasyon değeri 1.61 ± 0.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ile SO_4^{2-} iyonu için bulunmuştur.

Genel olarak antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}), potasyum (K^+) ve amonyum (NH_4^+) gibi iyonların daha küçük parçacık boyutunda yüksek ortalama konsantrasyonlarının olduğu diğer taraftan daha çok toprak gibi doğal kaynaklardan atmosfere salınan kalsiyum (Ca^{2+}), sodyum (Na^+) ve magnezyum (Mg^{2+}) gibi parametrelerin ise kaba parçacık boyutlarında ortalama konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Toprak kaynaklı olarak atmosfere salınan Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ parametrelerinin çift tepeli (bimodal) dağılım gösterdikleri belirlenmiştir. Diğer taraftan, antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve NH_4^+ parametrelerinin ise tek tepeli (unimodal) dağılım gösterdikleri <1.0 μm parçacık boyutunda pik yaptıkları bulunmuştur. Nitrat, NO_2^- ve Cl^- iyonları ise çift tepeli dağılım göstermekle beraber, ince fraksiyondaki seviyeleri daha yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada ayrıca sülfat ve azot oksidasyon oranları (SOR ve NOR) değerleri de hesaplanmıştır. En yüksek ortalama SOR değerinin (0.091 ± 0.062) $< 0.49 \mu\text{m}$ olan parçacıklarda olduğu görülmektedir. Parçacık boyutu arttıkça SOR değerinin de azaldığı ve $> 7.2 \mu\text{m}$ olan parçacıklarda ortalama SOR değerinin 0.027 ± 0.041 olduğu belirlenmiştir. SOR değerinin azalan sıcaklık, artan nispi nem ve azalan rüzgar hızı ile arttığı belirlenmiştir. En yüksek ortalama NOR değeri geri toplama filtresinde ($< 0.49 \mu\text{m}$) 0.014 ± 0.013 olarak belirlenmiştir. En düşük NOR değeri ise en büyük parçacık boyutunda ($> 7.2 \mu\text{m}$) 0.0009 ± 0.0008 olarak hesaplanmıştır. NOR değerinin de yine azalan sıcaklık ile arttığı belirlenmiştir.

PM örneklerinde nötralizasyonun ne kadar etkili olduğunu anlamak için nötralizasyon faktörü (NF) değeri de çalışma kapsamında hesaplanmıştır. Tüm fraksiyonlar için hesaplanan ortalama NF değerinin > 1.0 olduğu görülmektedir. Ortalama NF değerinin artan parçacık boyutu ile arttığı belirlenmiştir. Bu durumu toprak kökenli olarak atmosfere salınan Ca^{2+} , Mg^{2+} , ve Na^+ gibi parametrelerin büyük parçacık boyutlarında atmosfere salınmaları ve aerosole asit özelliği kazandıran SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi iyonların büyük parçacık fraksiyonlarda daha düşük seviyelerde olması ile açıklamak mümkündür.

Son olarak bu çalışmada toplanan PM örneklerini etkileyen üç farklı kaynağın olduğu belirlenmiştir: Yanma kaynağı, toprak kaynağı ve trafik kaynağı.

Yanma kaynaklı kirleticilerin hem evsel hem de endüstriyel alanda salınımının azaltılması toplum sağlığının yanında iklim değişikliği üzerinde de olumlu etkiler yaratabilir. Sanayi açısından temiz enerji kaynaklarının teşvik edilmesi ve trafikte ise elektriklerin araçların kullanımının yaygınlaştırılması ve trafikte aktif olan taşıtlarının rutin bakımlarının yapılması gibi bazı değişiklikler ile trafik kaynaklı emisyonların azaltımı mümkün olabilecektir. Son olarak, mümkün olduğunca ağaçlandırmanın teşvik edilmesitoprak kaynaklı iyonların atmosfere daha az taşınımını sağlayacaktır.

Ülkemizde halihazırda Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından işletilen yaklaşık 400 hava kalitesi izleme istasyonunda PM kütle konsantrasyonu takip edilmektedir. Ancak, partikül madde kimyasal kompozisyonunda bulunan parametrelerin belirlenmesine yönelik herhangi bir

aba bulunmamaktadır. Partikül maddenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi hem iklim değişikliği öngörülerinde hem de hava kirliliğinin halk sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde son derece önemlidir. Ayrıca, yine ilgili kurum tarafından çalıştırılan bu istasyonların çok az bir bölümünde PM_{2.5} kütle konsantrasyonu takip edilmektedir. Avrupa Birliği tarafından 2030 yılında uygulamaya girecek yeni hava kalitesi yönetmeliğinde ultra ince partiküllerin de hava kalitesi izleme istasyonlarında takibi zorunlu hale gelecektir. Bu nedenle ülke genelinde tüm istasyonlarda olmasa bile büyük kentlerimizde en az bir tane istasyonun hem ultra ince partikülleri hem de PM kimyasal kompozisyonunu izlemek üzere tam donanımlı hale getirilmesi son derece önemlidir.



6. KAYNAKLAR

Bu tez çalışmasında Vancouver atıf sistemi kullanılmıştır.

1. Ambient (outdoor) air pollution [İnternet]. [a.yer 13 Temmuz 2023]. Erişim adresi: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
2. Kanakidou M, Seinfeld JH, Pandis SN, Barnes I, Dentener FJ, Facchini MC, vd. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chem Phys*. 30 Mart 2005;5(4):1053-123.
3. Grimmond S. Urbanization and Global Environmental Change: Local Effects of Urban Warming. *Geogr J*. 2007;173(1):83-8.
4. US EPA O. Particulate Matter (PM) Basics [İnternet]. 2016 [a.yer 13 Temmuz 2023]. Erişim adresi: <https://origin-aws-www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>
5. Zhang R, Wang G, Guo S, Zamora ML, Ying Q, Lin Y, vd. Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chem Rev*. 27 Mayıs 2015;115(10):3803-55.
6. Ülkü ŞAHİN. İSTANBUL İLİ PM ve THC DAĞILIMININ YAPAY SİNİR AĞ TEKNİKLERİ İLE MODELLENMESİ. İstanbul Üniversitesi; 2005.
7. Fuzzi S, Baltensperger U, Carslaw K, Decesari S, Denier Van Der Gon H, Facchini MC, vd. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmospheric Chem Phys*. 24 Temmuz 2015;15(14):8217-99.
8. Radke LF, Hegg DA, Hobbs PV, Nance JD, Lyons JH, Laursen KK, vd. Particulate and Trace Gas Emissions from Large Biomass Fires in North America. İçinde: Levine JS, editör. *Global Biomass Burning* [İnternet]. The MIT Press; 1991 [a.yer 10 Mart 2024]. s. 209-24. Erişim adresi: <https://direct.mit.edu/books/book/4901/chapter/623545/Particulate-and-Trace-Gas-Emissions-from-Large>
9. US EPA O. NAAQS Table [İnternet]. 2014 [a.yer 02 Mart 2024]. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>
10. Hava - Avrupa Komisyonu [İnternet]. 2024 [a.yer 02 Mart 2024]. Erişim adresi: https://environment.ec.europa.eu/topics/air_en
11. Mevzuat Bilgi Sistemi [İnternet]. [a.yer 02 Mart 2024]. Erişim adresi: <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=12188&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
12. Gürdal Tuncel. Türkiye’de Hava Kirliliği Çalışmaları-I. Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi. 2013;4(2):103-4.
13. Ayşen Müezzinoğlu. Hava Kirliliğinin Kontrolerinin Esasları. İzmir: Dokuz Eylül Yayınları; 2000.
14. Güray Doğan, Ahmet M. Tepe. TÜRKİYE’NİN GÜNEY SAHİLİNDE YER ALAN DÖRT ŞEHRİN HAVA KALİTELERİNİN İNCELENMESİ. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*. 2019;3(7):585-95.
15. Kemal KIRŞAN, M.Taner ŞENGÜN. ÇÖL TOZLARININ TÜRKİYE’DE DOĞAL VE BEŞERİ ORTAM ÜZERİNE ETKİSİ. *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*. 2012;22(2):1-15.

16. Işıkdemir, Ö., Pekey, H., Tuncel, G. "Doğu Akdeniz Bölgesi Yağışlarının Kimyasal Kompozisyonunun İncelenmesi. İçinde 2005. s. 421-7.
17. Sibel Eren. Sahra Tozunun Biyolojik Arıtma Prosesine Olan Etkilerinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi; 2006.
18. Afeti GM, Resch FJ. Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea. Atmos Environ. Ocak 2000;34(8):1273-9.
19. Atımtay, A., Tepe, A.M., Koçak, E., Demirhan, D., G. Tokgöz, D. D., Dikmen, E., Gaga, E., Öztürk, F., vd. Hava Kirliliği. 1.Baskı. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti; 2023.
20. Kasım Koçak. İKLİM DEĞİŞİMİNDE İNSAN FAKTÖRÜ.
21. Cengiz YÜCEDAĞ, Latif Gürkan KAYA. Hava Kirleticilerinin Bitkilere Etkileri. MAKÜ FEBED. 2016;(7):67-74.
22. ERAY YURTSEVEN. İki farklı bölgedeki ilköğretim okullarında iç ortam havasının insan sağlığına etkileri yönünden incelenmesi. İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ; 2008.
23. AB'de hava kirliliğine bağlı erken ölümler azalmaya devam ediyor, toksik maddelerden arındırılmış bir çevre için daha fazla çaba sarf edilmesi gerekiyor — Avrupa Çevre Ajansı [İnternet]. [a.yer 27 Şubat 2024]. Erişim adresi: <https://www.eea.europa.eu/tr/highlights/abde-hava-kirliligine-bagli-erken>
24. Rozaini MZH. The Chemistry of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Aerosols. İçinde: Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics [İnternet]. IntechOpen; 2012 [a.yer 28 Şubat 2024]. Erişim adresi: <https://www.intechopen.com/chapters/38764>
25. euronews [İnternet]. 2023 [a.yer 23 Temmuz 2023]. Kanada'dan gelen orman yangını dumanları ABD'yi alarma geçirdi. Erişim adresi: <https://tr.euronews.com/2023/06/08/kanadadan-gelen-orman-yangini-dumanlari-new-yorku-alarma-gecirdi>
26. Murat TÜRKEŞ. Hava ve iklim kavramları üzerine. TUBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi. 1997;(355):36-7.
27. Çağla VURAL. KÜRESEL İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE GÜVENLİK. Güvenlik Bilimleri Dergisi. 2018;7(1):57-85.
28. Doç. Dr. Murat TÜRKEŞ. KÜRESEL İKLİMİN GELECEĞİ VE KYOTO PROTOKOLÜ. 2006.
29. Akın G. KÜRESEL ISINMA, NEDENLERİ VE SONUÇLARI.
30. Murat TÜRKEŞ, Utku M. SÜMER, Gönül ÇETİNER. KÜRESEL İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE OLASI ETKİLERİ. İçinde 2000. s. 7-24.
31. Murat TÜRKEŞ. Türkiye'de Gözlenen ve Öngörülen İklim Değişikliği, Kuraklık ve Çölleşme. Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi. 2012;2(4):1-32.
32. Seyhun DOĞAN, Mutlu TÜZER. KÜRESEL İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE POTANSİYEL ETKİLERİ. CÜ İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi. 12(1):21-34.
33. Baran Bozoğlu, Betül Keskin, Selin Çavdar. Küresel Isınma. İçinde 2003.
34. Tim Appenzeller, Dennis R. Dimick. Dünya Alarm Veriyor. National Geographic.; 2004.

35. Cüneyt KILIÇ. KÜRESEL İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ ÇERÇEVESİNDE SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA ÇABALARI VE TÜRKİYE. CÜ İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi. 2009;10(2):19-41.
36. Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons; 2016. 1146 s.
37. Christoph Hueglin, , Robert Gehrig, Urs Baltensperger, Martin Gyse, Christian Monn, Heinz Vonmon. Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland.
38. Akyürek Ö, Arslan O, Karademir A. SO2 VE PM10 HAVA KİRLİLİĞİ PARAMETRELERİNİN CBS İLE KONUMSAL ANALİZİ: KOCAELİ ÖRNEĞİ. 2013;
39. Zeydan Ö, Yildirim Y. UZAKTAN ALGILAMA İLE ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ. 2012;
40. Can E. Kütahya İli Geneline Partikül Madde Kirleticisi Kaynaklarının Belirlenmesi [Internet] [Master's]. [Ann Arbor, United States]; 2016 [a.yer 13 Temmuz 2023]. Erişim adresi: <https://www.proquest.com/docview/2606882661/abstract/5A5912035AF046FCPQ/1>
41. Faruk ÖZDEMİR. TÜRKİYE GENELİNDE KÜKÜRT DİOKSİT VE PARTİKÜLER MADDE KİRLİLİK DAĞILIMLARININ ANALİZİ. [İstanbul]: YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ; 2008.
42. Dogan G, Gullu G, Karakas D, Tuncel G. Comparison of Source Regions Affecting SO4 2- and NO3 - Concentrations at the Eastern Mediterranean and Black Sea Atmospheres. Curr Anal Chem. 01 Ocak 2010;6(1):66-71.
43. Koçak M, Theodosi C, Zarnpas P, Séguret MJM, Herut B, Kallos G, vd. Influence of mineral dust transport on the chemical composition and physical properties of the Eastern Mediterranean aerosol. Atmos Environ. 01 Eylül 2012;57:266-77.
44. Adachi K, Buseck PR. Changes in shape and composition of sea-salt particles upon aging in an urban atmosphere. Atmos Environ. Ocak 2015;100:1-9.
45. Fernández Álvarez F, Ternero Rodríguez M, Fernández Espinosa AJ, Gutiérrez Dabán A. Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. Anal Chim Acta. Ekim 2004;524(1-2):33-40.
46. What is Particulate Matter (PM)? - Frequently Asked Questions [Internet]. UrbanEmissions.Info. [a.yer 10 Mart 2024]. Erişim adresi: <https://urbanemissions.info/blog-pieces/what-is-particulate-matter/>
47. Hien PD, Bac VT, Tham HC, Nhan DD, Vinh LD. Influence of meteorological conditions on PM2.5 and PM2.5–10 concentrations during the monsoon season in Hanoi, Vietnam. Atmos Environ. 01 Temmuz 2002;36(21):3473-84.
48. Charlson RJ, Schwartz SE, Hales JM, Cess RD, Coakley JA, Hansen JE, vd. Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. Science. 24 Ocak 1992;255(5043):423-30.
49. Pınar SÜREN. ZONGULDAK KENT MERKEZİ ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE KİRLİLİĞİNİN; PM2,5 VE PM10 BOYUT DAĞILIMI, KAYNAK VE METALİK KOMPOZİSYON TEMELİNDE İNCELENMESİ [Yüksek Lisans Tezi]. [Balıkesir]: Balıkesir Üniversitesi; 2007.
50. Chow JC. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. J Air Waste Manag Assoc. Mayıs 1995;45(5):320-82.

51. John W, Wall SM, Ondo JL, Winklmayr W. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environ Part Gen Top*. 01 Ocak 1990;24(9):2349-59.
52. Finlayson-Pitts BJ, Jr JNP. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Elsevier; 1999. 993 s.
53. Partikül Madde Zararları – FRESHWELD – 2024 [İnternet]. 2022 [a.yer 22 Şubat 2024]. Erişim adresi: <https://www.freshweld.com.tr/partikul-madde-zararlari/>
54. Anderson JO, Thundiyil JG, Stolbach A. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *J Med Toxicol*. 01 Haziran 2012;8(2):166-75.
55. US EPA O. Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) [İnternet]. 2016 [a.yer 06 Temmuz 2023]. Erişim adresi: <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>
56. Wang Z, Liu Y, Hu M, Pan X, Shi J, Chen F, vd. Acute health impacts of airborne particles estimated from satellite remote sensing. *Environ Int*. Ocak 2013;51:150-9.
57. Malm W, Service NP. *Introduction to Visibility*.
58. Jacob DJ. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press; 1999. 279 s.
59. Değerlendirme ÖV, Yatkin S, Bayram A. İZMİR HAVASINDAKİ PARTİKÜL MADDE KİRLİLİĞİ: ÖLÇÜM VE DEĞERLENDİRME. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendis Fakültesi Fen Ve Mühendis Derg*. 01 Mayıs 2007;9(2):15-27.
60. Rissler J, Svenningsson B, Fors EO, Bilde M, Swietlicki E. An evaluation and comparison of cloud condensation nucleus activity models: Predicting particle critical saturation from growth at subsaturation. *J Geophys Res Atmospheres* [İnternet]. 2010 [a.yer 03 Mart 2024];115(D22). Erişim adresi: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2010JD014391>
61. S. Demirhan. Health impacts of particulate matter collected from İstanbul city. [İstanbul]: istanbul üniversitesi; 2016.
62. Doğru, A. C. İzmir İli Hava Ölçüm Sisteminin Uygunluğunun Araştırılması. *Ege Üniversitesi*; 2007.
63. Harrison RM, Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci Total Environ*. 17 Nisan 2000;249(1):85-101.
64. Forsberg B, Hansson HC, Johansson C, Areskoug H, Persson K, Järholm B. Comparative Health Impact Assessment of Local and Regional Particulate Air Pollutants in Scandinavia. *AMBIO J Hum Environ*. Şubat 2005;34(1):11-9.
65. Di Tullio A, Reale S, Ciammola M, Arrizza L, Picozzi P, De Angelis F. Characterization of Atmospheric Particulate: Relationship between Chemical Composition, Size, and Emission Source. *ChemSusChem*. 22 Şubat 2008;1(1-2):110-7.
66. Jacob DJ. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos Environ*. 01 Ocak 2000;34(12):2131-59.
67. Thad Godish. *Air Quality*. 2004.
68. Ghorani-Azam A, Riahi-Zanjani B, Balali-Mood M. Effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in Iran. *J Res Med Sci Off J Isfahan Univ Med Sci*. 01 Eylül 2016;21:65.

69. Chen TM, Kuschner WG, Gokhale J, Shofer S. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. *Am J Med Sci*. Nisan 2007;333(4):249-56.
70. John B. Heywood. Internal combustion engine fundamentals. 1988.
71. Selahattin İNCECİK. Hava kirliliği kontrolü. İstanbul: İTÜ Matbaası; 1994.
72. Fuentes JD, Gu L, Lerdau M, Atkinson R, Baldocchi D, Bottenheim JW, vd. Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bull Am Meteorol Soc*. Temmuz 2000;81(7):1537-75.
73. CEPA(Canadian Environmental Protection Act.). 1999.
74. Rogge WF, Mazurek MA, Hildemann LM, Cass GR, Simoneit BRT. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environ Part Gen Top*. Haziran 1993;27(8):1309-30.
75. Baek BH, Aneja VP. Measurement and Analysis of the Relationship between Ammonia, Acid Gases, and Fine Particles in Eastern North Carolina. *J Air Waste Manag Assoc*. Mayıs 2004;54(5):623-33.
76. Hava Kalitesi Bülteni. Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü; 2022.
77. Orhun Z. Türkiye Coğrafi Bölgelerinde Örnek Şehirlerde Ölçülen Pm10 Değerlerinin Değişiminin İncelenmesi [İnternet]. Fen Bilimleri Enstitüsü; 2013 [a.yer 27 Ağustos 2023]. Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/11527/8911>
78. Bauer SE, Koch D, Unger N, Metzger SM, Shindell DT, Streets DG. Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmospheric Chem Phys*. 02 Ekim 2007;7(19):5043-59.
79. Claes, M., K, Gysels, R, van Grieken. Inorganic composition of atmospheric aerosols. 1998;
80. Butler JD, Crossley P. An appraisal of relative airborne sub-urban concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons monitored indoors and outdoors. *Sci Total Environ*. Ocak 1979;11(1):53-8.
81. Pun BK, Seigneur C. Sensitivity of Particulate Matter Nitrate Formation To Precursor Emissions in the California San Joaquin Valley. *Environ Sci Technol*. 01 Temmuz 2001;35(14):2979-87.
82. Lianou M, Chalbot MC, Kotronarou A, Kavouras IG, Karakatsani A, Katsouyanni K, vd. Dependence of Home Outdoor Particulate Mass and Number Concentrations on Residential and Traffic Features in Urban Areas. *J Air Waste Manag Assoc*. Aralık 2007;57(12):1507-17.
83. Putaud JP, Van Dingenen R, Baltensperger U, Brüggemann E, Charron A, Facchini MC, vd. A European aerosol phenomenology: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe [İnternet]. European Commission; 2003 [a.yer 27 Ağustos 2023]. Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/1854/LU-162582>
84. Erdoğan E. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinde Modellerin Kullanımının Karar Verme Sürecindeki Rolü [İnternet]. Fen Bilimleri Enstitüsü; 2013 [a.yer 27 Ağustos 2023]. Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/11527/619>
85. Muwaffaq FREİWAN, Selahattin İNCECİK. Avrupa hava kirleticilerinin Doğu Akdeniz bölgesine taşınımının modellenmesi. *İTÜ dergisi*. Haziran 2006;5(3):255-66.

86. Wang F, Chen DS, Cheng SY, Li JB, Li MJ, Ren ZH. Identification of regional atmospheric PM10 transport pathways using HYSPLIT, MM5-CMAQ and synoptic pressure pattern analysis. *Environ Model Softw*. Ağustos 2010;25(8):927-34.
87. Özdemir MT, Ertas S. Desert dust transportation on particulate matter concentrations: A case study in Ankara. *Turk Bull Hyg Exp Biol*. 2011;68(1):23-34.
88. Ulaş İm. Mesoscale modelling of aerosol levels in İstanbul using a high resolution MM5/CMAQ air quality modelling system. [Doktora]. Boğaziçi Üniversitesi; 2009.
89. Mylona S. Sulphur dioxide emissions in Europe 1880–1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus B*. 1996;48(5):662-89.
90. D. DENİZ GENÇ TOKGÖZ. TEMPORAL VARIATION IN AEROSOL COMPOSITION AT NORTHWESTERN TURKEY. MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY; 2013.
91. UNECE. Strategies and Policies for Air pollution Abatement Review. 2007.
92. Ayvaz Kahramantekin T. Atmosferik partiküllerde iyon analizi ve istatistiksel değerlendirme [Internet] [masterThesis]. Anadolu Üniversitesi; 2006 [a.yer 06 Temmuz 2023]. Erişim adresi: <https://earsiv.anadolu.edu.tr/xmlui/handle/11421/4706>
93. S.Levent Kuzu, Arslan Saral, Selami Demir, Gülsüm Summak, Göksel Demir. A detailed investigation of ambient aerosol composition and size distribution in an urban atmosphere. 2013;(20):2556-68.
94. D. DENİZ GENÇ TOKGÖZ, İlker Balcılar, Ali İhsan İlhan, Tülay Balta, Gürdal Tuncel. BATI KARADENİZ AEROSOLUNUN ZAMANSAL DEĞİŞİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ . VII. ULUSAL HAVA KİRLİLİĞİ VE KONTROLÜ SEMPOZYUMU [İnternet]. 2017. Erişim adresi: <https://hdl.handle.net/11511/87266>
95. Bozkurt Z. Düzce İlinde Kentsel ve Yarı kentsel Örnekleme Noktalarında Atmosferik İnorganik İyonların Kaynaklarının Belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendis Bilim Derg*. 01 Mart 2018;30(1):259-68.
96. Guliyev R, Akgün M. Ardahan’da kullanılan kömürün hava kirliliğine etkisinin incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Derg*. 10 Nisan 2020;22(2):479-89.
97. Cindoruk S siddik. HAVADAKİ NO ve NO2 PARAMETRELERİNİN MARMARA TEMİZ HAVA MERKEZİ ÖLÇÜMLERİ KAPSAMINDA İNCELENMESİ. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendis Bilim Derg. 20 Temmuz 2018;7(2):600-11.
98. Sabri YILMAZ. BOLU VALİLİĞİ ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK VE İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ İL MÜDÜRLÜĞÜ BOLU İLİ 2022 YILI ÇEVRE DURUM RAPORU. Bolu: Bolu Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü; 2023.
99. Ayhan Çakır. Faktör Analizi [Doktora]. İstanbul Ticaret Üniversitesi;
100. Yavuz Erdoğan, Servet Bayram, Levent Deniz. *Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi*.
101. Büyüköztürk YDDŞ. Faktör Analizi: Temel Kavramlar ve Ölçek Geliştirmede Kullanımı. *Kuram Ve Uygulamada Eğitim Önetimi*. 01 Mart 2002;32(32):470-83.
102. Choi JC, Lee M, Chun Y, Kim J, Oh S. Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea. *J Geophys Res Atmospheres*. 27 Ağustos 2001;106(D16):18067-74.

103. Marple V, Lundgren D, Olson B. A $PM_{1.0/2.5/10}$ Trichotomous Virtual Impactor Based Sampler: Design and Applied to Arid Southwest Aerosols—Part II: Application to Arid Southwest Aerosols. *KONA Powder Part J.* 2014;31:2-9.
104. Masiol M, Squizzato S, Ceccato D, Rampazzo G, Pavoni B. Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM_{10} chemical composition in a source apportionment study. *Atmos Environ.* Aralık 2012;63:117-24.
105. Theodosi C, Tsagkaraki M, Zampas P, Grivas G, Liakakou E, Paraskevopoulou D, vd. Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmospheric Chem Phys.* 09 Ekim 2018;18(19):14371-91.
106. Diapouli E, Manousakas M, Vratolis S, Vasilatou V, Maggos T, Saraga D, vd. Yunanistan'daki iki metropol kentsel alanda PM_{10} ve $PM_{2.5}$ kaynak paylaşımından elde edilen, on yıllık hava kirliliği kaynağı katkılarının evrimi. *Atmos Environ.* 01 Eylül 2017;164:416-30.
107. Bhuyan P, Deka P, Prakash A, Balachandran S, Hoque RR. Chemical characterization and source apportionment of aerosol over mid Brahmaputra Valley, India. *Environ Pollut.* 01 Mart 2018;234:997-1010.
108. Galindo N, Yubero E, Clemente Á, Nicolás JF, Varea M, Crespo J. PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean. *Chemosphere.* Nisan 2020;244:125520.
109. Sudheer AK, Rengarajan R. Time-resolved inorganic chemical composition of fine aerosol and associated precursor gases over an urban environment in western India: Gas-aerosol equilibrium characteristics. *Atmos Environ.* 01 Mayıs 2015;109:217-27.
110. Romano S, Becagli S, Lucarelli F, Rispoli G, Perrone MR. Airborne bacteria structure and chemical composition relationships in winter and spring PM_{10} samples over southeastern Italy. *Sci Total Environ.* Ağustos 2020;730:138899.
111. Yang L, Shang Y, Hannigan MP, Zhu R, Wang Q, Qin C, vd. Collocated speciation of $PM_{2.5}$ using tandem quartz filters in northern nanjing, China: Sampling artifacts and measurement uncertainty. *Atmos Environ.* Şubat 2021;246:118066.
112. Pio C, Alves C, Nunes T, Cerqueira M, Lucarelli F, Nava S, vd. Source apportionment of $PM_{2.5}$ and PM_{10} by Ionic and Mass Balance (IMB) in a traffic-influenced urban atmosphere, in Portugal. *Atmos Environ.* Şubat 2020;223:117217.
113. Velthof GL, van Bruggen C, Groenestein CM, de Haan BJ, Hoogeveen MW, Huijsmans JFM. A model for inventory of ammonia emissions from agriculture in the Netherlands. *Atmos Environ.* 01 Ocak 2012;46:248-55.
114. Lee DS, Pacyna JM. An industrial emissions inventory of calcium for Europe. *Atmos Environ.* 01 Mayıs 1999;33(11):1687-97.
115. Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1– C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental science & technology.* 2002;6(36):1169-80.
116. SILVA, Philip J.; PRATHER, Kimberly A. On-line characterization of individual particles from automobile emissions. *Environmental science & technology.* 1997;31(11):3074-80.
117. Okur N, Kayıkçio HH, Tunç G, Tüzel Y. Organik Tarımda Kullanılan Bazı Organik Gübrelerin Topraktaki Mikrobiyal Aktivite Üzerine Etkisi.

118. Doğan G. Comparison of the rural atmosphere aerosol compositions at different parts of Turkey [Internet] [Master Thesis]. Middle East Technical University; 2005 [a.yer 07 Temmuz 2023]. Erişim adresi: <https://open.metu.edu.tr/handle/11511/14860>
119. Huang X, Liu Z, Zhang J, Wen T, Ji D, Wang Y. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing. *Atmospheric Res.* 01 Şubat 2016;168:70-9.
120. Kleeman, M. J., Schauer, J. J., & Cass, G. R. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes. *Environ Sci Technol* 3320 3516-3523. 1999;20(33):3516-23.
121. Zhao Y, Gao Y. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast. *Sci Total Environ.* 15 Aralık 2008;407(1):541-7.
122. Logan JA. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *J Geophys Res Oceans.* 1983;88(C15):10785-807.
123. Tuncel G. PROJE NO 108Y306 PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ.
124. Zhang L, Fang GC, Liu CK, Huang YL, Huang JH, Huang CS. Dry deposition fluxes and deposition velocities of seven trace metal species at five sites in central Taiwan – a summary of surrogate surface measurements and a comparison with model estimations. *Atmospheric Chem Phys.* 11 Nisan 2012;12(7):3405-17.
125. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: Size-fractionated, seasonal variations and sources. *Atmos Environ.* 01 Aralık 2015;123:370-9.
126. Kolesar KR, Mattson CN, Peterson PK, May NW, Prendergast RK, Pratt KA. Increases in wintertime PM_{2.5} sodium and chloride linked to snowfall and road salt application. *Atmos Environ.* Mart 2018;177:195-202.
127. Jiang F, Liu F, Lin Q, Fu Y, Yang Y, Peng L, vd. Characteristics and Formation Mechanisms of Sulfate and Nitrate in Size-segregated Atmospheric Particles from Urban Guangzhou, China. *Aerosol Air Qual Res.* 2019;19(6):1284-93.
128. Parmar RS, Satsangi GS, Kumari M, Lakhani A, Srivastava SS, Prakash S. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra. *Atmos Environ.* Ocak 2001;35(4):693-702.
129. Zhang J, Tong L, Huang Z, Zhang H, He M, Dai X, vd. Seasonal variation and size distributions of water-soluble inorganic ions and carbonaceous aerosols at a coastal site in Ningbo, China. *Sci Total Environ.* Ekim 2018;639:793-803.
130. Li YJ, Sun Y, Zhang Q, Li X, Li M, Zhou Z, vd. Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: A review. *Atmos Environ.* Haziran 2017;158:270-304.
131. Koide M, Goldberg ED. Atmospheric sulfur and fossil fuel combustion. *J Geophys Res.* 20 Eylül 1971;76(27):6589-96.
132. Zhao J, Ma C, He C, Zhang Z, Jiang T, Tang R, vd. Variations in Sulfur and Nitrogen Oxidation Rates in Summer Aerosols from 2014 to 2020 in Wuhan, China. *Atmosphere.* 29 Temmuz 2022;13(8):1199.
133. Saxena M, Sharma A, Sen A, Saxena P, Saraswati, Mandal TK, vd. Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmospheric Res.* Şubat 2017;184:112-25.

134. Samara C, Kantiranis N, Kollias P, Planou S, Kouras A, Besis A, vd. Spatial and seasonal variations of the chemical, mineralogical and morphological features of quasi-ultrafine particles (PM_{0.49}) at urban sites. *Sci Total Environ*. Mayıs 2016;553:392-403.
135. Kumar P, Kumar S, Yadav S. Seasonal variations in size distribution, water-soluble ions, and carbon content of size-segregated aerosols over New Delhi. *Environ Sci Pollut Res*. Şubat 2018;25(6):6061-78.
136. Salam A, Assaduzzaman Md, Hossain MN, Siddiki AKMNA. Water Soluble Ionic Species in the Atmospheric Fine Particulate Matters (PM_{2.5}) in a Southeast Asian Mega City (Dhaka, Bangladesh). *Open J Air Pollut*. 2015;04(03):99-108.
137. Tsitouridou R, Voutsas D, Kouimtzis T. Ionic composition of PM₁₀ in the area of Thessaloniki, Greece. *Chemosphere*. Ağustos 2003;52(5):883-91.
138. Liu H, Zheng J, Qu C, Zhang J, Wang Y, Zhan C, vd. Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Inorganic Ions in PM₁₀ in a Typical Mining City, Central China. *Atmosphere*. 08 Nisan 2017;8(4):74.
139. Gluščić V, Čačković M, Pehnec G, Bešlić I. Ionic composition of PM_{2.5} particle fraction at a coastal urban background site in Croatia. *Atmospheric Pollut Res*. Aralık 2020;11(12):2202-14.
140. Zhan Y, Xie M, Gao D, Wang T, Zhang M, An F. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in PM_{2.5} during a wintertime particle pollution episode in Nanjing, China. *Atmospheric Res*. Kasım 2021;262:105769.
141. Çocuklar İçin - Meteoroloji Genel Müdürlüğü [İnternet]. [a.yer 25 Şubat 2024]. Erişim adresi: <https://www.mgm.gov.tr/genel/cocuklaricin.aspx?s=2>