

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**ZONGULDAK KENT MERKEZİ ATÖOSFERİK PARTİKÜL MADDE  
KİRLİLİĞİNİN; PM<sub>2,5</sub> VE PM<sub>10</sub> BOYUT DAĞILIMI, KAYNAK VE  
METALİK KOMPOZİSYON TEMELİNDE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Pınar SÜREN**

**Balıkesir, Eylül-2007**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ZONGULDAK KENT MERKEZİ ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE  
KİRLİLİĞİNİN; PM<sub>2,5</sub> VE PM<sub>10</sub> BOYUT DAĞILIMI, KAYNAK VE  
METALİK KOMPOZİSYON TEMELİNDE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar SÜREN

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Lokman Hakan TECER

Sınav Tarihi: 10.09.2007

Jüri Üyeleri: Yrd. Doç. Dr. L. Hakan TECER (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜNAY (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Nadir İLTEN (BAÜ)

Balıkesir, Eylül-2007

## ÖZET

### ZONGULDAK KENT MERKEZİ ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE KİRLİLİĞİNİN; PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>10</sub> BOYUT DAĞILIMI, KAYNAK ve METALİK KOMPOZİSYON TEMELİNDE İNCELENMESİ

Çev. Müh. Pınar SÜREN  
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Lokman Hakan TECER)  
Balıkesir, 2007

Bu çalışmada Aralık 2004 – Ekim 2005 döneminde Zonguldak ‘taki PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>2,5-10</sub> partiküllerin kütle ve iz element konsantrasyonları incelenmiştir. PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> ortalama kütle konsantrasyonları sırasıyla; 29.38 µg/m<sup>3</sup>, 23.85 µg/m<sup>3</sup> ve 53.72 µg/m<sup>3</sup>’ tür. PM<sub>2,5</sub> partiküllerin kış ve yaz sezonu ortalamaları sırasıyla 34.17 µg/m<sup>3</sup>, 25.03, PM<sub>10</sub> partiküllerin kış ve yaz sezonu ortalamaları ise 63.59 µg/m<sup>3</sup>, 41.83 µg/m<sup>3</sup>’ tür. Her iki partikül grubunda da ısınma mevsiminde yaza göre daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir.

PM elementel kompozisyonları (Al, Si, Ca, Fe, Ti, Mg, Zn, Pb, S, K, Mn, Cu, Ni, Cr) XRF yöntemiyle belirlenmiştir. PM<sub>10</sub> partiküllerdeki konsantrasyonları ng/m<sup>3</sup> olarak sırasıyla 590.61, 1358.22, 1187.80, 405.39, 58.18, 159.53, 84.63, 19.75, 1132.57, 408.69, 19.64, 120.70, 5.89, 7.47’ dir. Çalışma periyodu ortalamalarına göre Pb, Zn ve S elementlerinin ince partiküllerde; Mg, Fe, Al, Ca, Ti, Si elementlerin kaba partiküllerde daha yoğun bulunduğu, Ni, Cr, Cu, K ve Mn elementlerinin ise iki partikül boyutunda yakın konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir.

Karasal zenginleşme değerlerine göre S, Cu, Pb, Zn, Ni ve Cr elementlerinin hem ince hem de kaba partiküllerde en çok zenginleşen elementler olduğu tespit edilmiştir. Karasal zenginleşme ve faktör analizleri PM metal kompozisyon kaynağının daha çok antropojenik olduğunu göstermiştir. İnce partiküllerde Si-Al-Ca-Fe-Ti-Mg elementlerinin yer kabuğu, toprak ve deniz; Zn-Pb-S-K-Mn elementlerinin trafik; Cu-Ni-Cr elementlerinin kentsel ısınma ve endüstri kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Kaba partiküllerde Fe-Ca-Ti-Mg-Al-K-Mn elementlerinin yer kabuğu, toprak ve deniz; Cu-Ni-Cr-Zn elementlerinin kentsel ısınma ve endüstri; Pb-S-Si elementlerinin ise trafik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>10</sub> karakterizasyonu / elementel kompozisyon / faktör analizi / Zonguldak.

## ABSTRACT

### THE INVESTIGATION OF PARTICULATE MATTER POLLUTION IN ZONGULDAK CITY CENTER, BASED ON PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> SIZE DISTRIBUTION, ORIGIN and METALIC COMPOSITION

**Pınar SÜREN**

**Balikesir University, Institute of Science  
Department of Environment Engineering**

**(Master Thesis / Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Lokman Hakan TECER)**

**Balikesir-Turkey, 2007**

In this work, the total weight and metal concentration of PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>2,5-10</sub> has been measured during December 2004 to October 2005. During this study period, the average mass concentration of PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> and PM<sub>10</sub> was found as 29.38 µg/m<sup>3</sup>, 23.85 µg/m<sup>3</sup> and 53.72 µg/m<sup>3</sup> respectively. The average mass concentration in heating seasons and in summer time was found 34.17 µg/m<sup>3</sup>, 25.03 for Pm<sub>2,5</sub> and 63.59 µg/m<sup>3</sup>, 41.83 µg/m<sup>3</sup> for PM<sub>10</sub>. Both of fine and coarse particles concentration was higher in heating seasons than in summer time.

Elemental concentration of PM (Al, Si, Ca, Fe, Ti, Mg, Zn, Pb, S, K, Mn, Cu, Ni, Cr) was determined by XRF technique. Average values of elements for PM<sub>10</sub> particles are found 590.61, 1358.22, 1187.80, 405.39, 58.18, 159.53, 84.63, 19.75, 1132.57, 408.69, 19.64, 120.70, 5.89, 7.47 as ng/m<sup>3</sup>. During the study period Pb, Zn and S were higher in fine particles; Mg, Fe, Al, Ca, Ti, Si were higher in coarse particles. Ni, Cr, Cu, K ve Mn were nearly same in both of fine and coarse particles.

According to enrichment values S, Cu, Pb, Zn, Ni and Cr were enriched in both of fine and coarse fractions of aerosols. The statistical treatment of the data set using enrichment factor (EF) and Factor analysis (FA) point out that the heavy metals are mainly enriched due to anthropogenic effects.. Factor analysis (FA) point out that for PM<sub>2,5</sub> Si-Al- Ca-Fe-Ti-Mg were emitted from natural crustal and marine sources, Zn-Pb-S-K-Mn emitted from traffic source, Cu-Ni-Cr were emitted from domestic heating and industrial sources; for PM<sub>2,5-10</sub> Fe-Ca-Ti-Mg-Al-K-Mn were emitted from natural crustal and marine sources, Cu-Ni-Cr-Zn domestic heating and industrial sources, Pb-S-Si were emitted from traffic sources.

*Key words:* PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> characterization / elemental composition / factor analysis / Zonguldak.

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| <b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>                                       | II           |
| <b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>   | III          |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>   | IV           |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>   | VI           |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>   | IX           |
| <b>ÖNSÖZ</b>   | XI           |
| <b>1. GİRİŞ</b>  | 1            |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b>   | 3            |
| <b>2.1 Partikül Madde ve Oluşumu</b>                                 | 3            |
| <b>2.2 Partikül Maddenin Fiziksel Özellikleri</b>                    | 5            |
| 2.2.1 Partikül Boyutu  | 5            |
| 2.2.2 Partikül Madde Boyut Dağılımı                                  | 6            |
| 2.2.3 Partikül Boyutunun Önemi                                       | 8            |
| 2.2.3.1 Partikül Boyutu ve Atmosfer Ömrü –Taşınma-Çökme              | 9            |
| 2.2.3.2 Partikül Boyutu ve Sağlık Etkileri                           | 10           |
| 2.2.3.3 Partikül Boyutu ve Güneş Radyasyonu                          | 10           |
| <b>2.3 Partikül Maddenin Kimyasal Bileşimi</b>                       | <b>10</b>    |
| 2.3.1 Sülfat   | 11           |
| 2.3.2 Nitrat   | 12           |
| 2.3.3 Elementel Karbon   | 13           |
| 2.3.4 Organik Karbon   | 14           |
| 2.3.5 Amonyum, Klorür, Yerkabuğu Mad., Biyolojik Mad., İz elementler | 15           |
| <b>2.4 Partikül Madde Kaynakları</b>                                 | 18           |
| 2.4.1 Antropojenik Kaynaklar   | 20           |
| 2.4.1.1 Ulaşımdan Kaynaklanan PM                                     | 21           |
| 2.4.1.2 Endüstri-Dışı Yanma İşlemlerinden Kaynaklanan PM             | 23           |
| 2.4.1.3 Endüstriden Kaynaklanan PM                                   | 25           |
| 2.4.1.4 Yapım ve Yıkım Aktivitelerinden Kaynaklanan PM               | 33           |
| <b>2.5 Partikül Maddenin Sağlığa ve Çevreye Etkileri</b>             | <b>33</b>    |
| 2.5.1 Görüş Mesafesine Etkisi  | 33           |
| 2.5.2 Dünya İklimine Etkisi  | 34           |
| 2.5.3 Asit Depolanmasına Etkisi                                      | 35           |
| 2.5.4 İnsan Sağlığına Etkisi   | 36           |
| <b>2.6 Partikül Madde Kontrolü</b>                                   | <b>41</b>    |
| <b>2.7 Partikül Maddeler İçin Verilen Sınır Değerler</b>             | <b>44</b>    |
| <b>2.8 Partikül Madde Örneklem ve Ölçme Teknikleri</b>               | <b>46</b>    |
| <b>3. ZONGULDAK İLİ HAVA KİRLİLİĞİNE GENEL BAKIŞ</b>                 | 48           |
| <b>3.1 Zonguldak İlinin Genel Tanıtımı</b>                           | 48           |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.1.1      | Nüfus   | 48         |
| 3.1.2      | Tarım   | 49         |
| 3.1.3      | Sanayi  | 50         |
| 3.1.4      | İklim Yapısı  | 51         |
| <b>3.2</b> | <b>Hava Kirlenici Emisyon Kaynakları</b>  | <b>59</b>  |
| 3.2.1      | Endüstriyel Emisyonlar  | 59         |
| 3.2.2      | Kullanılan Yakıtlardan Kaynaklanan Emisyonlar   | 60         |
| 3.2.3      | Trafikten Kaynaklanan Emisyonlar  | 61         |
| <b>4.</b>  | <b>METERYAL METOD</b>   | <b>62</b>  |
| <b>4.1</b> | <b>Örnekleme</b>  | <b>62</b>  |
| 4.1.1      | Örnekleme Bölgesi ve Seçimi   | 62         |
| 4.1.2      | Örnekleme Bölgesinin Tahmini Günlük PM Değerleri  | 63         |
| 4.1.2.1    | Endüstriden Kaynaklanan PM  | 63         |
| 4.1.2.2    | Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan PM   | 65         |
| 4.1.2.3    | Trafikten Kaynaklanan PM  | 66         |
| 4.1.3      | Örnekleme Ekipman   | 67         |
| <b>4.2</b> | <b>Elementel Analiz</b>   | <b>69</b>  |
| <b>4.3</b> | <b>İstatistiksel Analizler</b>  | <b>69</b>  |
| <b>5.</b>  | <b>ANALİZ SONUÇLARI</b>   | <b>71</b>  |
| <b>5.1</b> | <b>PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> Kütle Konsantrasyonları</b> | <b>71</b>  |
| 5.1.1      | Genel Tanımlayıcı İstatistiksel Analiz  | 72         |
| 5.1.2      | Regresyon Analizi (PM <sub>2,5</sub> ve PM <sub>10</sub> Arasındaki İlişki)             | 73         |
| 5.1.3      | Partikül Kütlesinin Mevsimlik, Sezonluk, Aylık ve Günlük Değişimi                       | 76         |
| <b>5.2</b> | <b>Eski Yörüngelerin Belirlenmesi ve NCEP Haritaları</b>                                | <b>82</b>  |
| <b>5.3</b> | <b>Elementel Analiz</b>   | <b>89</b>  |
| 5.3.1      | Kurşun (Pb)   | 89         |
| 5.3.2      | Çinko (Zn)  | 95         |
| 5.3.3      | Kükürt (S)  | 98         |
| 5.3.4      | Potasyum (K)  | 100        |
| 5.3.5      | Nikel (Ni)  | 103        |
| 5.3.6      | Krom (Cr)   | 106        |
| 5.3.7      | Bakır (Cu)  | 111        |
| 5.3.8      | Manganez (Mn)   | 114        |
| 5.3.9      | Magnezyum (Mg)  | 117        |
| 5.3.10     | Demir (Fe)  | 119        |
| 5.3.11     | Alüminyum (Al)  | 122        |
| 5.3.12     | Kalsiyum (Ca)   | 129        |
| 5.3.13     | Silisyum (Si)   | 131        |
| 5.3.14     | Titan (Ti)  | 133        |
| <b>5.4</b> | <b>PM Kaynak Belirleme Analizleri</b>   | <b>136</b> |
| 5.4.1      | Karasal zenginleşme faktörleri (EF)   | 137        |
| 5.4.2      | Temel bileşen faktör analizi (PCFA)   | 141        |
| <b>6.</b>  | <b>SONUÇLAR- ÖNERİLER</b>   | <b>145</b> |
| <b>7.</b>  | <b>KAYNAKÇA</b>   | <b>150</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

| <b><u>Şekil Adı</u></b>  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| Şekil 2.1 Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütleli dağılımı   | 7                      |
| Şekil 2.2 Çeşitli TSP emisyon kaynaklarının boyut dağılımı   | 20                     |
| Şekil 2.3 Partikül maddelerin akciğer üzerinde verdiği hasar   | 37                     |
| Şekil 2.4 Toz çökeltim odası   | 41                     |
| Şekil 2.5 Basit ataletli ayırıcının plan görünüşü  | 42                     |
| Şekil 3.1 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. rüzgar   | 52                     |
| Şekil 3.2 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. buhar basıncı  | 53                     |
| Şekil 3.3 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. nem  | 55                     |
| Şekil 3.4 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 sıcaklık değişimleri<br>(a: minimum, b: maksimum, c: ortalama sıcaklıklar) | 55                     |
| Şekil 3.5 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük top. yağış değişimleri  | 58                     |
| Şekil 4.1 Çalışma bölgesi haritası ve örnekleme noktası  | 63                     |
| Şekil 4.2. Dichotomous örnekleme sisteminin çalışma prensibi   | 68                     |
| Şekil 5.1 $PM_{2.5}$ ve $PM_{10}$ arasındaki ilişkiyi en iyi tanımlayan kübik model                                    | 74                     |
| Şekil 5.2 $PM_{2.5}$ gözlem ve tahmin değerleri  | 75                     |
| Şekil 5.3 Partikül madde kütle konsantrasyonlarının mevsimlik değişimi   | 76                     |
| Şekil 5.4 (a). $PM_{2.5}/PM_{10}$ aylık değişimi (b) $PM_{2.5-10}/PM_{10}$ aylık değişimi                              | 79                     |
| Şekil 5.5 $PM_{2.5}$ , $PM_{2.5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama konsantrasyonları                                     | 79                     |
| Şekil 5.6 (a)Günlük ortalama $PM_{10}$ ; (b) $PM_{2.5}$ ; (c) $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonları                          | 81                     |
| Şekil 5.7 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(16-17-18 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)        | 83                     |
| Şekil 5.8 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(19-20-21 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)        | 84                     |
| Şekil 5.9 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(29-30-31 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)        | 85                     |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Şekil 5.10 | HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(07-08-09 Şubat 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)   | 86  |
| Şekil 5.11 | HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(23-24-25 Şubat 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)   | 87  |
| Şekil 5.12 | HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları<br>(20-21-22 Nisan2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)  | 88  |
| Şekil 5.13 | PM <sub>2,5</sub> ve PM <sub>2,5-10</sub> örneklerinde günlük ort. Pb konsantrasyonları  | 92  |
| Şekil 5.14 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Pb konsantrasyonları | 94  |
| Şekil 5.15 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ort. Zn konsantrasyonları  | 96  |
| Şekil 5.16 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Zn konsantrasyonları | 97  |
| Şekil 5.17 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ort. S konsantrasyonları   | 99  |
| Şekil 5.18 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama S konsantrasyonları  | 100 |
| Şekil 5.19 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ort. K konsantrasyonları   | 101 |
| Şekil 5.20 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama K konsantrasyonları  | 102 |
| Şekil 5.21 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ort. Ni konsantrasyonları  | 104 |
| Şekil 5.22 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Ni konsantrasyonları | 105 |
| Şekil 5.23 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ortalama Cr konsantrasyonları  | 107 |
| Şekil 5.24 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Cr konsantrasyonları | 109 |
| Şekil 5.25 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ortalama Cu konsantrasyonları  | 111 |
| Şekil 5.26 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Cu konsantrasyonları | 113 |
| Şekil 5.27 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ortalama Mn konsantrasyonları  | 115 |
| Şekil 5.28 | (a) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>10</sub> aylık ortalama Mn konsantrasyonları | 117 |
| Şekil 5.29 | PM <sub>2,5-10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> örneklerinde günlük ortalama Mg konsantrasyonları  | 118 |



|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Şekil 5.30 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Mg konsantrasyonları | 118 |
| Şekil 5.31 | $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{2,5}$ örneklerinde günlük ortalama Fe konsantrasyonları  | 120 |
| Şekil 5.32 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Fe konsantrasyonları | 122 |
| Şekil 5.33 | $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{2,5}$ örneklerinde günlük ortalama Al konsantrasyonları  | 123 |
| Şekil 5.34 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Al konsantrasyonları | 124 |
| Şekil 5.35 | Epizot değerlerinin gözleendiği 16-17-18 nisan 2005 tarihleri AI haritası  | 127 |
| Şekil 5.36 | Epizot değerlerinin gözleendiği 04-05-06 temmuz 2005 tarihleri AI haritası   | 128 |
| Şekil 5.37 | $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{2,5}$ örneklerinde ölçülen günlük ort. Ca konsantrasyonları  | 130 |
| Şekil 5.38 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Ca konsantrasyonları | 130 |
| Şekil 5.39 | $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{2,5}$ örneklerinde günlük ortalama Si konsantrasyonları  | 132 |
| Şekil 5.40 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Si konsantrasyonları | 132 |
| Şekil 5.41 | $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{2,5}$ örneklerinde ölçülen günlük ort. Ti konsantrasyonları  | 134 |
| Şekil 5.42 | (a) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ partiküllerde mevsimlik ortalama ve<br>(b) $PM_{2,5}$ , $PM_{2,5-10}$ ve $PM_{10}$ aylık ortalama Ti konsantrasyonları | 135 |
| Şekil 5.43 | $PM_{2,5}$ parçacıklarının karasal zenginleşme faktörleri  | 140 |
| Şekil 5.44 | $PM_{2,5-10}$ parçacıklarının karasal zenginleşme faktörleri   | 140 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

| <u>Çizelge Adı</u> | <u>Sayfa No</u>  |    |
|--------------------|--|----|
| Çizelge 2.1        | Oluşum şekillerine göre partikül maddeler                                | 3  |
| Çizelge 2.2        | Çeşitli emisyon kaynaklarının karakteristik elementleri                  | 18 |
| Çizelge 2.3        | Başlıca aerosol türlerin global emisyon tahmini (1980 'lerde)            | 19 |
| Çizelge 2.4        | Çeşitli endüstri veya proseslerde PM                                     | 28 |
| Çizelge 2.5        | Entegre demir-çelik fabrikalarında partikül madde                        | 30 |
| Çizelge 2.6        | Hava kalitesi indeksi için geliştirilen değerler ve renkler kategorisi   | 39 |
| Çizelge 2.7        | Havadaki askıda partiküllerin etkileri                                   | 41 |
| Çizelge 2.8        | Tozlu gazlardan toz uzaklaştıran cihaz ve yöntemler                      | 43 |
| Çizelge 2.9.a      | HKKY 'nde PM 'ler için verilen sınır değerler                            | 45 |
| Çizelge 2. 9.b     | Çeşitli ülkelerde PM sınır değerleri                                     | 45 |
| Çizelge 2.10       | Partiküllerin fiziksel özelliklerinin ölçümünde kullanılan bazı cihazlar | 47 |
| Çizelge 3.1        | Zonguldak ili 1997 genel nüfus sayımı                                    | 49 |
| Çizelge 3.2        | Tarım alanlarının kullanılış amaçlarına göre dağılımı                    | 49 |
| Çizelge 3.3        | İl geneli sektör türleri   | 51 |
| Çizelge 3.4        | Aylara göre ortalama, en yüksek ve en düşük basınç değerleri             | 53 |
| Çizelge 3.5        | Ortalama sisli günlerin sayısı   | 54 |
| Çizelge 3.6        | Ortalama bağıl nem verileri  | 54 |
| Çizelge 3.7        | Aylara göre buharlaşma miktarları  | 57 |
| Çizelge 3.8        | Yağışların aylara göre dağılımı  | 57 |
| Çizelge 3.9        | Aylara göre ortalama karlı, donlu ve kırılgılı günler sayısı             | 59 |
| Çizelge 4.1        | Önemli sanayilerden kaynaklanan tahmini emisyon değerleri                | 64 |
| Çizelge 4.2        | Merkez ilçe ısınma kaynaklı tahmini emisyon değerleri                    | 65 |
| Çizelge 4.3        | Trafik kaynaklı emisyon değerleri  | 66 |

|              |   |     |
|--------------|---|-----|
| Çizelge 5.1  | Çeşitli bölgelerde ölçülen PM konsantrasyonları                             | 71  |
| Çizelge 5.2  | Çeşitli bölgelerde PM sınır değerleri                                       | 72  |
| Çizelge 5.3  | PM konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistik tablosu                      | 72  |
| Çizelge 5.4  | PM <sub>2.5</sub> -PM <sub>10</sub> ilişkisini en iyi veren model sonuçları | 74  |
| Çizelge 5.5  | Çeşitli bölgelerde yaz ve kış PM konsantrasyonları                          | 77  |
| Çizelge 5.6  | Tüm metal konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistikleri                   | 91  |
| Çizelge 5.7  | Çeşitli bölgelerde ölçülen kurşun konsantrasyonları                         | 93  |
| Çizelge 5.8  | Çeşitli bölgelerde ölçülen çinko konsantrasyonları                          | 96  |
| Çizelge 5.9  | Çeşitli bölgelerde ölçülen potasyum konsantrasyonları                       | 101 |
| Çizelge 5.10 | Çeşitli bölgelerde ölçülen nikel konsantrasyonları                          | 104 |
| Çizelge 5.11 | Çeşitli bölgelerde ölçülen krom konsantrasyonları                           | 108 |
| Çizelge 5.12 | Çeşitli bölgelerde ölçülen bakır konsantrasyonları                          | 112 |
| Çizelge 5.13 | Çeşitli bölgelerde ölçülen manganez konsantrasyonları                       | 115 |
| Çizelge 5.14 | Çeşitli bölgelerde ölçülen demir konsantrasyonları                          | 121 |
| Çizelge 5.15 | Çeşitli bölgelerde ölçülen alüminyum konsantrasyonları                      | 124 |
| Çizelge 5.16 | Çeşitli bölgelerde ölçülen S, Ti, Ca konsantrasyon değerleri                | 136 |
| Çizelge 5.17 | PM <sub>2.5</sub> parçacıkları için faktör analizi sonuçları                | 142 |
| Çizelge 5.18 | PM <sub>2.5-10</sub> parçacıkları için faktör analizi sonuçları             | 142 |

## ÖNSÖZ

Yetişkin bir insan günde ortalama 13.000- 16.000 litre veya ömrü boyunca 400-450 milyon litre hava solumaktadır. Dolayısıyla soluduğumuz havanın kalitesi sağlığımız için oldukça önemlidir.

Dünyada her yıl hava kirliliğinden 3 milyon insan ölmektedir. Bu değer dünyadaki toplam ölümün yaklaşık olarak % 5 'ni oluşturmaktadır. Hava kirliliğinden ölümlerin % 90 'ı; trafik, sanayi tesislerinin yerleşim alanlarına yakın bölgelere kurulu olması ve ısınma amaçlı kalitesiz yakıt kullanımının kentsel hava kirliliğinin başlıca kaynaklarını oluşturduğu, ülkemizin de dahil olduğu gelişmekte olan ülkelerde görülmektedir.

Kömür madenciliğinin yapıldığı Zonguldak ilindeki hava kirliliğinin incelendiği bu çalışmada bana yol gösteren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Lokman Hakan TECER 'e teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde aerosollere ilginin yüksek olmasının nedeni sağlık üzerine etkisi, iklim değişimindeki rolü ve görüş mesafesi üzerine etkisidir [1] . Hava kirliliği ve insan sağlığı arasındaki ilişkinin incelendiği pek çok çalışmada partikül madde ölçümü yapılmaktadır. Örneğin; aerodinamik çapı 2.5 µm veya 10 µm (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) olan partikül maddelerin kütle konsantrasyonları ölçülmektedir [2-4] . Atmosferik PM 'nin kimyasal karakterizasyonunun detaylı araştırmaları da hem partikül toksisitesinin hem de iklim değişimindeki rolünün açıklanması açısından önemlidir [5].

Partikül maddelerin neden olduğu hava kirliliği olaylarının en önemlilerinden biri pek çok Asyalı insanın her yıl ilkbaharda maruz kaldığı Asya Tozu (Asian Dust-AD) veya Sarı Kum olarak adlandırılan olaydır. Olayın en yoğun olduğu mevsim ilkbahar ay ise nisandır. Son zamanlarda AD olayının gerçekleştiği gün sayısı ve AD olayı süresince oluşan PM konsantrasyonunda belirgin bir artış olmuştur. Toprak kayıplarındaki hızlı artış ve hızlı endüstrileşmeden kaynaklanan yeşil alan kaybı, orman yangınları, Çin ve Mongolyadaki ormanların yok edilmesi son zamanlardaki artışlara belirgin olarak katkıda bulunmaktadır [6-8] . Bununla birlikte kurak bölgelerin genişlemesi, bölgesel meteorolojik değişimler veya küresel ısınmaya neden olan değişimler AD olayının şiddetini arttırmıştır [9-11] . Aynı zamanda AD olayının uzun mesafe taşınımı Kaliforniya (ABD) ve Havai adalarında partikül elementi ve toprakta önemli etkilere neden olabilmektedir [12-18] . AD insanlarda görüş azalması, solunum hastalıkları ve göz problemlerine neden olduğu gibi hayvan ve bitkilere de zararlar vermektedir [19,20] .

Partikül madde ve hava kirliliği araştırmalarının birincil nedeni, PM 'nin sağlık ile ilgili sonuçlarını anlamak ve önlemek için kaynağını saptamaktır. Partikül maddelerin sağlık ve çevre üzerine etkisinde; partikül sayısı, boyutu veya yüzeyi gibi fiziksel özellikleri ve partikülün kimyasal kompozisyonu önemli rol oynar [4] .

Kömür madenciliğinin yapıldığı Zonguldak ilinde hava kirliliği yüksek seviyelerde ve solunum yolu hastalıkları da normal prevalansın üzerinde seyretmektedir. Endüstriyel faaliyetler, trafik ve kömür işletmeciliği önemli birer hava kirletici kaynaklarıdır. Kentin yerleşim düzeni ve topografyası ise kirleticilerin dispersiyonuna elverişli olmadığından kentte astım, alerjik rinit ve diğer solunum yolu rahatsızlıkları ciddi bir sağlık sorunudur. Zonguldak “kara elmasıyla” ekonomiye katkı sağlarken, “kara dumanıyla” insanları zehirlememelidir

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Partikül Madde ve Oluşumu

Havayı kirleten gazların yanında ikinci temel hava kirleticiler, askıdaki katı-sıvı parçacıklar (aerosoller) veya genel tanımıyla partikül maddelerdir (PM) [21] . Atmosferik PM, elementel ve organik karbon, amonyum, nitratlar, sülfatlar, mineral toz, iz elementler ve suyun kompleks bir karışımıdır [5] .

Partiküllerin oluşumu temel olarak iki şekilde gerçekleşebilir:

1) Direkt Atmosfere Salınarak (*birincil partiküller*): Kaynakları doğal veya antropojenik olabilir ve boyutları kaynaklarına bağlı olarak değişir. Polenler, yaprak yüzeylerinden kopan partiküller parçalanma ürünleri, deniz tuzu, toprak tozu (mineral aerosol) ve volkanik tozlar birincil partiküllerin doğal kaynaklarıdır. Isıtma işlemleri, çöp yakma fırınları, buhar jeneratörleri, yangınlar, evsel ısınma işlemleri, trafik, tarım ve inşaat aktiviteleri antropojenik kaynaklardır. Genellikle yakma kaynaklarından çapı 1 µm 'den küçük partiküller, toz kaynaklardan (doğal kaynaklar) ise çapı 1 µm 'den büyük partiküller oluşur. Aerodinamik çapı 10 µm 'den büyük olan partiküller salındıktan sonra birkaç saat içinde yüzeyde depolanırlar. Şiddetli rüzgarlar ve türbülansla tekrar asılı hale gelmedikçe ışık saçılmasında çok fazla etkileri yoktur [22,23] .

2) Atmosferde Kimyasal Reaksiyonlarla (*ikincil partiküller*): Birincil partikül emisyonlarının atmosfere salınmasında etkili olan kaynaklar, örneğin motor taşıtlar, evsel ısınma, yakma işlemleri gibi pek çok emisyon kaynağı gaz fazında da çeşitli organik ve inorganik bileşenler oluşturur. Oluşan bazı gaz türler örneğin, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve amonyak (NH<sub>3</sub>) gaz fazından kimyasal reaksiyonlarla sülfat, nitrat ve amonyak içeren partikül fazına dönüşebilir. Sülfatlar ve nitratlar yaygın ikincil partiküllerdir. Atmosferik gazlar absorpsiyon, çözünme ve yoğunlaşma ile de askıda partikül haline gelebilir.

*Absorpsiyon:* Absorpsiyonla, gaz molekülleri ortamda mevcut olan partiküllerce hızla çekilerek yapışır.

*Çözünme:* Gazların çoğu suda az veya çok çözünür, sıvı partiküller ortamda bulunan kükürt dioksit, azot dioksit ve organik gazlarla hızla doymuş hale gelir.

*Yoğunlaşma:* Hidrokarbonların çoğu atmosfere eksik yanmanın sonucu olarak yüksek sıcaklıklarda salınır ve çevre sıcaklığının düşmesiyle aniden yoğunlaşır. Ancak bu tür partiküller yoğunlaşma çok hızlı olduğu için (yaklaşık bir dakika içinde) birincil partikül olarak kabul edilirler [22] .

Çizelge 2.1 Oluşum şekillerine göre partikül maddeler [23] .

| <b>Aerosoller, aerokolloidler, hava yayılım sistemleri</b> | <b>Gazlarda yayılmış olan küçük tanecikler</b>  |
|--|---|
| Partikül   | Katı maddelerden oluşabileceği gibi, katı ve sıvı boyutları $>0.001 \mu\text{m}$ 'den büyük $500 \mu\text{m}$ 'den küçük parçacıklar.   |
| Toz (Dust)   | Kırma, eleme vs. gibi mekanik işlemler neticesinde ortaya çıkan havada askıda bulunan katı parçacıklar. $D_p > 1 \mu\text{m}$ .   |
| Sis (Fog)  | Görülebilir aerosollerin sıvı faz ortama yayılmış haline verilen isimdir. Genellikle, su veya buzun yer seviyesine yakın bir konumda dağılımıdır.   |
| Füme   | Genellikle erimiş maddelerden uçucu hale geçme sonrası buhar fazından yoğunlaşarak ve oksitlenme gibi bir kimyasal reaksiyon eşliğinde oluşan katı parçacıklardır. $D_p < 1 \mu\text{m}$ .  |
| İnce sis, Pus (Haze)                                       | Görüş mesafesini azaltan su damlacıkları, kirleticiler ve tozların bileşimi olan bir çeşit aerosol. $D_p < 1 \mu\text{m}$ .   |
| Buğu (Mist)  | Sıvı halledir, genelde atmosferde veya yüzeye yakın bölgelerde askıda bulur. Küçük su parçacıkları, yağmur formuna yaklaşan bir şekilde yüzmekte ve düşüşe geçmektedirler ve genellikle sis ile karıştırılabilirler. Sisten ayırıcı özelliği; daha şeffaf olmaları veya büyük oranda parçacık dağılımının $D_p = 1 \mu\text{m}$ 'den aşağıda olmasıdır. |
| Smog   | Bu terim İngilizce smoke ve fog terimlerinin birleştirilmesiyle oluşmuştur. Aerosollerle aşırı şekilde kirlenmiş olma durumunu açıklar, ve günümüzde havadaki kirliliği ifade etmek için kullanılmaktadır.  |
| Duman (Smoke)  | Yetersiz yanma sonucu oluşan gaz kaynaklı parçacıkların ve karbon ve yakılabilir materyallerin diğer katı parçacıklardan bağımsız olarak gözlenebilecek miktarda ortamda bulunması durumu duman olarak tanımlanır. $D_p \geq 0.01 \mu\text{m}$ .  |
| İs (Soot)  | Karbonlu bileşiklerin yetersiz yanması sonucu oluşan, karbon açısından zengin katranlı parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşur.   |



Birincil ve ikincil partikül madde tanımlarına ek olarak bazı partiküller oluşum şekillerine göre , Çizelge 2.1 'de verildiği gibi de isimlendirilebilirler.

Birincil ve ikincil partiküllerin oluşumu coğrafik bölgeye, partiküler emisyon karışımına ve atmosferdeki kimyaya bağlıdır. Örneğin kış boyunca ısınma amaçlı odun yakılan bölgelerde çoğunlukla birincil partiküller oluşurken, yazın fotokimyasal episod dönemlerinde oluşan partiküllerin önemli bir kısmı ikincil niteliktedir [24] .

## **2.2 Partikül Maddenin Fiziksel Özellikleri**

### **2.2.1 Partikül Boyutu**

Partikül maddenin özellikleri içerisinde en önemlisi partikül boyutudur. Bunun nedeni sadece aerosol kaynağının belirlenmesini sağlaması değil aynı zamanda sağlık etkileri, estetik ve iklimik (ışığı saçma özellikleri nedeniyle) etkileridir [25-29,30-36] . Partikül boyutu partikül maddelerin yer değiştirme işlemleri, atmosferde kalma süreleri, görüş mesafesine olan etkileri gibi fiziksel davranış özelliklerinin belirlenmesinde de en önemli parametredir [37] .

Partikül boyutu partiküllerin sınıflandırılmasında kullanılan parametrelerden birisidir. Partikülün aerodinamik çapını ifade eden boyut ifadesi birkaç nanometre (nm) ile birkaç on mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) arasında değişir. Aerodinamik çap; söz konusu partikülle aynı çökme hızına sahip, birim özkütledeki kürenin çapıdır. PM<sub>x</sub> ifadesi, partikül maddenin çapının X  $\mu\text{m}$  'den küçük olduğu anlamına gelmektedir. Genellikle X olarak 10  $\mu\text{m}$ , 2.5  $\mu\text{m}$  veya 1  $\mu\text{m}$  değerleri kullanılır. Çapı 2.5  $\mu\text{m}$  'den büyük olan partiküller *kaba partikül*, 2.5  $\mu\text{m}$  'den küçük olanlar *ince partikül*, 1  $\mu\text{m}$  'den küçük olanlar ise *çok ince partikül* olarak ifade edilir. *Toplam asılı partikül* terimi ise çapı 40-50  $\mu\text{m}$  'den küçük partiküllerin kütle konsantrasyonunu ifade eder [23] .

Partiküller tek gaz moleküllerden (moleküller yaklaşık olarak 0.0002-0.0003  $\mu\text{m}$  çaplıdır) daha büyük, bir süre askıda kalabilen katı ve sıvı parçacıklar olarak da

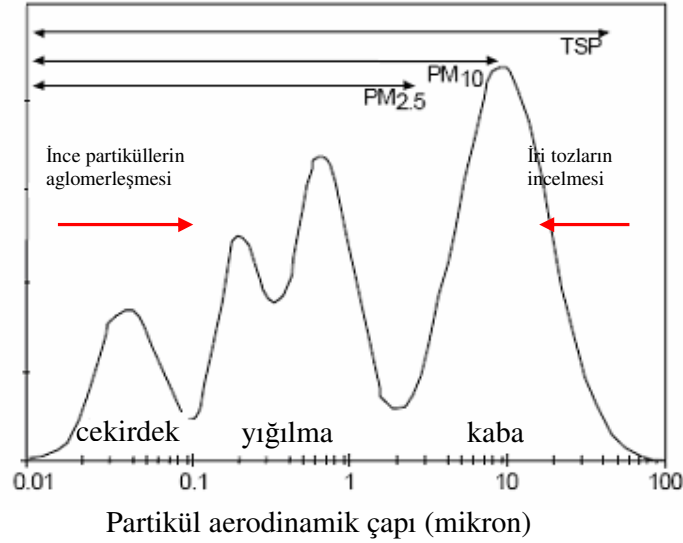
tanımlanır. Bu tanıma göre maddenin yoğunluğuna bağlı olmakla birlikte durgun atmosferde kısa bir süre için olsun askıda durabilecek en iri partikülün yaklaşık 500 µm (0.5 mm) çapta olması gerekir[21,38] .

### 2.2.2 Partikül Madde Boyut Dağılımı

Partikül boyut dağılımı; aerosol oluşumuyla sonuçlanan atmosferik prosesin tipinin anlaşılmasında ve maruziyet ile risk araştırmalarında daha fazla bilgi sağlamaktadır. Atmosferik partiküller tipik olarak; partikül maddenin, partikül boyut ölçeğindeki bir veya daha fazla nokta etrafında toplanmaya eğilimli olduğu anlamına gelen modlu boyut dağılımına sahiptirler. Modlu sistem, ilk defa aerosol boyut dağılımını karakterize etmek amacıyla 1978 yılında Whitby tarafından ifade edilmiştir. Partikül boyut dağılımı modlu karakteri bir yandan sürekli partikül oluşturan proseslerin, diğer yandan atmosferden partikül giderimine neden olan proseslerin sonucudur. İlk oluşan partiküllerin boyutu ve bileşimi; yoğunlaşma, buharlaşma, diğer partiküllerle koagülasyon veya kimyasal reaksiyonlar gibi etkenlerle değişebilir. Yani partikül boyut dağılımındaki modların sayısı, aerosolün yaşına, oluşum şekline ve çevrede farklı boyutlarda partikül oluşturan aktif kaynakların varlığına göre çeşitlilik göstermektedir. Bununla birlikte partiküllerin ince ve kaba moddaki dağılımlarının, rüzgar hızı, hava sıcaklığı ve bağıl nem gibi meteorolojik şartlara kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu belirtilmiştir [39] . Bazı araştırmacılar da partiküllerin boyut dağılımının sezonluk değişimlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir [40] . İnce ve kaba partikül tanımı çift-modlu boyut dağılımı temeline dayanmaktadır [23,41,42] . Şekil 2.1 'de atmosferdeki partikül boyutunun olası kütleli dağılımı görülmektedir.

Şekilde görülen ilk mod *çok ince* olarak da ifade edilen *çekirdek modudur*. Bu kısımdaki partiküllerin çapları yaklaşık olarak 0.08 µm 'den küçüktür. Bu partiküller doğrudan yanma kaynaklarından veya ortama salındıktan sonra soğuyan gazların yoğunlaşmasıyla oluşur. Çekirdek modundaki partiküllerin ömürleri 1 saatten kısadır

çünkü hızla büyük partiküllerle birleşirler veya bulut ve sis zerrelere için çekirdek görevi görürler. Emisyon kaynaklarından uzak bölgelerde veya yeni partiküller atmosferde henüz oluştuğunda görülür [43].



Şekil 2.1 Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütesel dağılımı [45]

*Yığılma modundaki* partiküllerin çapları ise yaklaşık olarak 0.08-2  $\mu\text{m}$  arasında değişir. Bu moddaki partiküller yanma kaynakları, uçucu türlerin yoğunlaşması, gazın partiküle dönüşümü ve ince toprak partiküllerinin askıda hale gelmesiyle oluşan ince partiküllerin koagülasyonu ile oluşurlar. *Yığılma modunda* diğerlerinden farklı olarak iki alt mod görülmektedir. Yaklaşık 0.2  $\mu\text{m}$  'deki pik gaz-faz reaksiyon ürünlerini içeren *yoğunlaşma modu*, yaklaşık olarak 0.7  $\mu\text{m}$  'deki pik ise küçük partiküllerin çekirdek modundan su damlacıklarına yapışarak büyümeleriyle oluşan *zerrecik modu (droplet)* olarak yorumlanmaktadır [44].

Çekirdek modu ve yığılma modu birlikte *ince kısım* olarak ifade edilen partikülleri oluşturur. Sülfirik asit, amonyum sülfat, amonyum nitrat, organik ve elementel karbon bu boyut aralığında bulunur. Aerodinamik çapları 2-3  $\mu\text{m}$  'den büyük olan partiküller *kaba kısım* olarak ifade edilen partikülleri oluşturur. Bu

partikül grubu öğütme aktivitelerinden oluşur ve yoğun olarak jeolojik orjinli maddeler bulunurken, polen ve sporlar da bu kısım partiküllerde bulunur [43] .

Şekil 2.1 'de de görüldüğü gibi gaz ve buharlardan yola çıkarak irileşip partikül sınıfına geçen tanecikler ile; iri tozlar şeklinde havaya salındıktan sonra parçalanıp ufalanarak ince toz grubuna geçenler, kirlenme olayı eskidikçe ortadaki zirvede (mod) birikir. Böylece insan elinin değmeyeceği kadar uzaktaki yerlerde atmosferde görülen orman yangını, fırtına, volkan patlaması vb. bir doğal tozlanma olayının üzerinden yeterince zaman geçtikten sonra, toz irilik sınıfında sadece ortadaki mod kalacaktır. Bu da uzun bir sürenin sonunda tek modlu ve simetrik yani Gauss tipi bir dağılım ortaya çıkacak demektir. Gerçekten insan etkisinden uzak yerlerde toz irilik dağılımı Gauss tipi yani tek modlu dağılımdır. Aksine insan etkilerine açık, trafik yolları üzerinde, tozlu fabrikalara yakın vb. yerlerde ise çok sayıda zirveye sahip (multi-modal) toz irilik dağılımları görülmektedir [21] .

Son zamanlarda bazı çalışmalarda partikül sayı dağılımına odaklanılmıştır. Örneğin Helsinki şehrinde aerosol sayı konsantrasyonunun bölgesel olarak ve zamanla değişimi üzerine bir çalışma yapılmıştır [46] . Başka bir çalışmada major karayollarına uzak bir şehirde partikül toplam sayı konsantrasyonunun mevsimlik değişimi incelenmiştir [47] . Bir diğer çalışmada Helsinki kentinde partikül sayı–boyut dağılımının mevsimlik değişimi incelenmiştir [48] .

### **2.2.3 Partikül Boyutunun Önemi**

Partikül boyutunun; aerosol kaynağının belirlenmesinde, sağlık etkilerinde, estetik ve iklimik etkilerde, yer değiştirme işlemlerinde, atmosferde kalma süreleri ve görüş mesafesinde önemli etkilerinin olduğu belirtilmişti. Takip eden bölümde partikül boyutunun, partikül fiziksel davranış özelliklerine olan etkisine kısaca değinilmiştir.

### 2.2.3.1 Partikül Boyutu ve Atmosfer Ömrü –Taşınma-Çökeltme

Partiküllerin taşınması ve yer değiştirme mekanizmaları partikül boyutu ile doğrudan ilgilidir. 0.1 µm 'den daha küçük partiküller molekül gibi davranır ve Brown hareketine benzer hareketler yaparak veya gaz ortamında kinetik enerji etkisiyle birbirleriyle çarpışıp kendi aralarında aglomer oluşturarak büyüeyebilirler. 0.1-1 µm arasındaki partiküller havada rüzgar hızına göre çökeltir; durgun havadaki çökeltme hızları rüzgarların yatay hız bileşeninden daha küçüktür. Çapı 20 µm 'den büyük olan tozlar çökeltme yoluyla durgun havadan etkili bir şekilde ayrılabilirler. Bu nedenle havadan hemen ayrılan parçacıklar hava kirletici olarak fazla önem taşımaz, sadece estetik nedenlerle sakınca oluştururlar. Yoğunluğu 1g/cm<sup>3</sup> olan küre biçimindeki parçacıkların çökeltme hızları iriliklerine göre şöyledir [21,38] :

$$0.1 \mu\text{m} \longrightarrow 4 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$$

$$1 \mu\text{m} \longrightarrow 4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$10 \mu\text{m} \longrightarrow 0,3 \text{ cm/s}$$

$$100 \mu\text{m} \longrightarrow 30 \text{ cm/s}$$

Partiküllerin ömrü boyutlarına göre değişim gösterir. Yığılma modundaki PM<sub>2.5</sub> partiküller normal hava hareketlerinde askıda kalırlar ve oldukça düşük yüzdelerde yüzeylere depolanabilirler. Bunlar atmosferde binlerce kilometre taşınabilirler ve günlerce askıda kalabilirler. PM<sub>2.5-10</sub> partiküller atmosferde birkaç saat içinde çökelebilirler ve yalnızca kısa mesafelere taşınırlar. Eğer küçük boyutlu PM<sub>2.5-10</sub> partiküller toz fırtınaları şeklinde atmosferde yüksek bir oranda karışım oluşturmuşlarsa daha uzun miktarlarda askıda kalabilirler ve uzun mesafelere taşınabilirler [49] .

### **2.2.3.2 Partikül Boyutu ve Sağlık Etkileri**

Sağlık etkilerinde partikül boyutu iki sebeple önemlidir; birincisi ince partiküller ciğerlerde daha derinlere nüfus edebilirler, ikincisi yine ince partiküller ağır metalleri ve organik maddeleri içeren toksik hava kirleticilerini taşıyabilirler [50] .

Çalışmalar ince partiküllerin ( $PM_{2.5}$ ), kaba partiküllere ( $PM_{2.5-10}$ ) göre daha toksik ve dolayısıyla daha güçlü sağlık etkileri olduğunu ortaya çıkarmıştır[51-53] .  $PM_{2.5}$  ciğerlere daha kolay işler, bu nedenle kısa dönem etkileri ve erken ölüm gibi uzun dönem etkilerini görmek daha mümkündür [28] .

### **2.2.3.3 Partikül Boyutu ve Güneş Radyasyonu**

Atmosferin değişik kademelerindeki tozluluk ve gaz molekülleri, uzaydan gelen güneş radyasyonunun soğurulma ve dağıtılma sonucu zayıflamasına neden olmaktadır. Saçılmanın derecesi büyük çapta ilgili gaz ve partiküllerin boyutuna bağlıdır. Yarıçapı  $0.1 \mu m$  'den küçük olan partiküller ve bütün moleküller güneş radyasyonunu görünen ışık bölgesinde belirgin bir şekilde azaltırlar. Bu olay "Rayleigh Saçılması" olarak adlandırılır. Yarıçapları  $0.1 \mu m$  'den büyük olanlar ise "Mie Saçılması" olarak isimlendirilen daha karmaşık bir olaya neden olurlar [38,54-56] .

### **2.3 Partikül Maddenin Kimyasal Bileşimi**

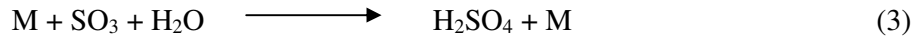
Tüm dünyada kentsel alanlardaki partikül maddeler örnekleme bölgesine göre oranlarının değişmesine rağmen birtakım major bileşenler içerir. Bu bileşenlerin bir kısmı ikincil partiküllerin oluşumunda kısaca değinildiği gibi direkt partikülün

oluşumunda etkili olduğu gibi bir kısmı absorpsiyon, çözünme, yoğunlaşma gibi işlemlerle partikülün bileşeni haline gelebilir. Bu bileşenler:

- Sülfat
- Nitrat
- Elementel Karbon
- Organik Karbon
- Amonyum
- Klorür
- Biyolojik Maddeler
- Yer Kabuğu Maddeleri
- İz Elementlerdir.

### 2.3.1 Sülfat

İkincil sülfatlar çoğunlukla  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4HSO_4)$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  olarak bulunur. Kükürt dioksit gaz-faz veya sulu-faz dönüşüm yollarıyla partiküler sülfata dönüşür. Gaz-faz durumunda kükürt dioksit atmosferde hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek hidrojen sülfat oluşturur.



(1), (2) ve (3) reaksiyonlarıyla sülfirik asit oluşur. Sülfirik asit gazı düşük buhar basıncına sahiptir ve var olan partiküllerde yoğunlaşır. Yüksek bağıl nemde çok ince partiküller sülfirik asit zerresini oluşturur veya amonyak gazı varlığında amonyum bisülfat veya amonyum sülfat olarak nötralize olur. Her ne kadar farklı gaz-faz dönüşümleri varsa da hidroksil radikali ile olan dönüşüm dominanttır.

Calvert ve Stockwell (1983) gaz-faz dönüşüm hızı için saatte % 0.01 - % 5 gibi geniş bir aralık belirtmişlerdir. Dönüşüm hızı daha çok hidroksil radikallerin varlığı veya yokluğuyla kontrol edilir. Hidroksil radikalının konsantrasyonu fotokimya ile ilişkilidir. Gaz-faz kükürt dioksit dönüşüm hızı gündüz saatlerinde en yüksekken geceleyin saatte % 0.1'in altına düşer [57] .

Sis ve bulutlar bulunduğu  $SO_2$  gaz-faz reaksiyonlarından çok daha hızlı olan sulu reaksiyonların gerçekleştiği zerrelerde çözünebilir. Eğer ozon ve hidrojen peroksit zerrede çözülmüşse sülfür dioksit hızla sülfürik aside okside olur. Eğer zerrede amonyum da çözülmüşse sülfürik asit amonyum sülfata nötralize olur. Bağıl nem % 100 'ün altına düştüğü sırada (örneğin sis veya bulut buharlaşması) sülfat partikülleri bir kısım sıvı su içeren küçük zerre gibi bulunur. Bağıl nem % 70 'in altına düştüğü sırada zerre buharlaşır ve askıda sülfat partikülü kalır. Bu reaksiyonlar sis zerrelerinde çok hızlıdır ve öncü gazların çözünürlüğü ile kontrol edilir. Sülfür dioksidin sülfata sıvı-fazdaki dönüşümü gaz-faza göre 10-100 kat daha hızlıdır [22] .

### 2.3.2 Nitrat

$PM_{10}$  daki ikincil nitratlar çoğunlukla amonyum nitrat olarak ( $NH_4NO_3$ ) bulunur. Her ne kadar bir kısım nitrat kaba partikül kısmında bulunsada genellikle sodyumla birleşmiş durumdadır. Bu sodyum nitratın ( $NaNO_3$ ), nitrik asit ve deniz tuzunda bulunan sodyum klorit ( $NaCl$ ) ile reaksiyonu sonucu oluştuğu kabul edilir. Direkt salınan azot oksit ( $NO$ ) ozonla girdiği reaksiyonla azot dioksit 'e ( $NO_2$ ) dönüşür.

Atmosferik gaz-faz azot dioksit döngüsü şu şekildedir:

- Ultraviyole reaksiyon varlığında tekrar azot oksite dönüşebilir.



- Diğer kimyasal reaksiyonlarda yer alan kısa ömürlü radikal türlerine dönüşebilir.
- PAN gibi organik nitratları oluşturabilir.
- Nitrik aside okside olabilir.

Nitrik asit oluşumunda majör yol yine hidroksil radikallerle olan reaksiyondur. Nitrik asit atmosferden hızlıca depolanır ancak amonyum varlığında partiküler amonyum nitrata nötralize olur.

Calvert ve Stockwell (1983) azot oksitin, nitrik asite dönüşüm hızında saatte  $< \% 1 - \% 90$  gibi geniş bir aralık belirtmişlerdir [57]. 24 saat boyunca her ne kadar çok değişken olsa da hem gündüz hem de gece hızları önemli miktarlardadır. Nitrat da sulu fazda sülfat oluşumuna benzer şekilde, bulut ve siste sulu-faz reaksiyonlarıyla oluşur. Azot dioksit oksidantların varlığında zerreciklerde çözünür ve nitrik aside, çözünmüş amonyum varlığında ise amonyum nitrata dönüşür [22].

### **2.3.3 Elementel Karbon**

Elementel veya inorganik karbon biyokütle veya yakıtın eksik yanma ürünü olan birincil bir partiküldür. “Siyah Karbon” olarak da isimlendirilen elementel karbon yanma kaynaklarının varlığının işaretidir. Bu partiküller çoğunlukla  $1\mu\text{m}$ ’den küçüktür ve iki modlu dağılım gösterir (1. pik  $0.05-0.12\mu\text{m}$ , 2. pik  $0.5-1.0\mu\text{m}$ ).

Bu partiküller küçük boyutlarına ve inertliklerine bağlı olarak atmosferde uzun süre kalma eğilimindedirler. Bir çalışma EC ’nin ışık absorpsiyonunun  $\% 90$  ’ından daha fazlasından, görüş azalmasının  $\% 24 - 45$  ’inden sorumlu olduğunu göstermiştir [22,58].

### 2.3.4 Organik Karbon

Partiküler organik karbon binlerce farklı bileşen içerir. Bu organik bileşenlerin çoğu 20 'den fazla karbon atomu içerir. Partiküler organik karbonun çoğunun ince partikül fraksiyonunda olduğuna inanılır. Los Angeles 'da yapılan bir çalışmada organik bileşenlerin yaklaşık % 30 'unun ince partikül kütlelerinde olduğu belirtilmiştir [59] . Güney Kaliforniya 'nın dört şehriden toplanan atmosferik ince partiküllerin analiz edildiği çalışmada bazı organik karbonlar birincil PM niteliğinde iken çoğunun ikincil gaz-faz partikül dönüşüm prosesi ile oluştuğu belirtilmiştir [60].

İnorganik ikincil partiküllerin oluşum mekanizması bilinirken, ikincil organik aerosollerin oluşum mekanizması çok iyi bilinmemektedir. Bu reaksiyonlara yüzlerce öncü karışmakta ve bu partiküllerin oluşum hızları büyük oranda diğer kirleticilerin konsantrasyonlarına ve meteorolojik değişimlere bağlı olarak değişmektedir. Gaz-fazdaki organik bileşenler OH radikalleri, NO<sub>3</sub> radikalleri ve O<sub>3</sub> gibi reaktif gazlarla reaksiyon süresince atmosferik dönüşüme uğrarlar.

İkincil sülfat ve nitratların kaynaklarını saptamak kolaydır çünkü bu türleri oluşturan birkaç birincil tür vardır. İkincil organik partiküllerin kaynağını belirlemek oldukça zordur çünkü genellikle kimyasal oluşumu değil sadece organik karbon ölçülür ve bir çok birincil organik madde oluşturan kaynak mevcuttur. Çok sayıda bileşen ve bu bileşenlerin yarı-uçucu yapısı nedeniyle organik karbonu tam olarak analiz etmek zordur. Bu nedenle organik karbonun numune alma ve analiz metodu işlemleri tanımlanmıştır [61] .

Gray et al.(1986) asılı partikül maddede ikincil organik karbonun bulunabildiği durumları şu şekilde belirtmiştir [59] :

- Kaynak emisyonunda toplam karbon / elementel karbon oranı arttığında (tipik olarak 2/1 - 3/1 ancak 4/1 'e kadar yükselebilir)

- Ortamda toplam karbon / elementel karbon oranı yazın ve öğleden sonraları daha yüksektir (fotokimyasal üretim etkisinin yüksek olduğu zamanlarda)
- Toplam karbon / elementel karbon oranı rüzgar altı bölgeler gibi uzun süre önce oluşmuş aerosollerin ulaştığı bölgelerde daha yüksektir.

### **2.3.5 Amonyum, Klorür, Yer Kabuğu Maddeleri, Biyolojik Maddeler ve İz elementler**

*Amonyum:* Atmosferik amonyak amonyum tuzlarının sülfirik ve nitrik asit ile nötralizasyon reaksiyonlarında oluşur.

*Klorür:* Ana kaynağı deniz spreyleri ve kış boyunca kullanılan buzlanma önleyici tuzlardır. Aynı zamanda elektrik santrali ve çöp yakımıyla oluşan HCl 'nin amonyak nötralizasyonu ile oluşur.

*Biyolojik Maddeler:* Bakteri, spor, polen ve bitki artıklarından oluşur ve genellikle kaba partikül sınıfındadırlar. Pek çok çalışmada biyolojik bileşen olarak ayrılmak yerine organik karbon bileşeninin bir parçası olarak düşünülür.

*Yer Kabuğu Maddeleri:* Toprak tozu ve rüzgarın havalandırdığı yer kabuğu maddeleri bölgesel jeoloji ve yüzey durumunu yansıttığı için oldukça çeşitli bileşimi vardır. Genel olarak Fe, Ca, Al, Si, K ve Cl yerkabuğu elementleridir [62]. Yer kabuğu elementleri genellikle öncelikli olarak mekanik etkilerle kaba partikül boyutunda (2.5-10) daha sonra ince partikül boyutunda (< 2.5) oluşur. Konsantrasyonları kuru yüzeylerin ve yüksek hızlı rüzgarların bu maddeleri atmosferde asılı hale getirme eğiliminde olması nedeniyle iklime bağlıdır [63-65] .

*İz elementler:* İz elementler hem ince hem de kaba partiküllerde bulunurlar. Kaba partiküllerdeki iz elementler; alüminyum oksitler, kalsiyum, demir, magnezyum, potasyum ve silisyum gibi yerkabuğu elementleridir. Konsantrasyonları kuru yüzeylerin ve yüksek hızlı rüzgarların bu maddeleri atmosferde asılı hale getirme eğiliminde olması nedeni ile iklime bağlıdır. İnce partiküllerdeki iz elementler ise yanma kaynaklarından veya yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerden kaynaklanır [22,66-68] .

İz elementler iz miktarlarda doğal suda, havada tozlarda toprakta ve sedimentlerde bulunur ve insan yaşamında önemli bir rolü vardır [69-71] . İz elementler çoğunlukla az veya çok uçucu olan diğer kirleticilerle birlikte salınırlar. İz elementlerin çoğu uçucu özellikte olmadığından, çok ince partiküllere tutunurlar ve kimyasal dönüşüm eğilimleri zayıftır. Uzun mesafe taşınım ve atmosfere salındığı yerde kalma eğilimindedirler. Potansiyel emisyon kaynaklarının tespit edilebilmesi için; çeşitli modelleme metodları kullanılarak eski yörüngelerin hesaplanmasıyla oluşturulan hava parselinin hareketi ve iz elementlerin ölçülen konsantrasyonlar karşılaştırılır [72].

Literatürde çeşitli kaynak tespiti çalışmalarında bazı iz elementler çeşitli kaynakların karakteristik elementleri olarak belirtilmiştir veya incelenen spesifik kaynaklarda belirli elementlerin baskın olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2.2), örneğin;

- As, Mn, V, deniz tuzu olamayan sülfat ve amonyum artışı fosil yakıt yanmasını karakterize eder [73] .
- Al, Ca, Fe ve Mn konsantrasyonu artışı mineral tozun ve yerkabuğu elementlerinin etkisini gösterir [73] .
- Mg, Al, Si, K, Ca ve Fe Çin toz fırtınaları süresince toplanan aerosol partiküllerinde majör fraksiyon oluşturmaktadır [74] .
- Kömürlü elektrik santrallerin oluşturduğu uçucu kül mineral içerik bakımından zengindir. Yüksek konsantrasyonlarda demir, çinko, kurşun,

vanadyum, manganez, krom, bakır, nikel, arsenik, kobalt ve kadmiyum içerir [75] .

- Toprak kaynaklı karakteristik elementler Al, Si, K, Ca, Ti ve Fe' dir [62,76] .
- Biyokütle yanması, veya tuğla ocaklarının karakteristik elementleri K ve BC'dir [76,77] .
- K, Fe, Mn, Zn ile karışık yüksek Al, Mg, Si ve Ca elementleri metal eritme kaynağını karakterize edebilir [78] .
- Motorlu taşıt kaynağı (dizel ve benzin egzozu) yüksek BC ve S ile karakterize edilir ve bu elementler çöken yol tozlarının tekrar asılı hale gelmesi nedeniyle Mg, Al, Si, P ve Fe gibi yerkabuğu elementleriyle karışabilir [76,79,80] .
- Odun yanmasıyla oluşan dumanda önemli miktarlarda Na, K, Fe, Br, Cl, nitrat, sülfat ve amonyum bulunmaktadır [81] .
- As, Se, Ni, V tipik olarak kömür ve yağ yakımı emisyonlarında bulunur [82,83] .
- Metalurjik prosesler büyük oranlarda Cu, Ni, ve Zn emisyonları oluşturabilir [84] .
- Taşıt emisyonlarında sıklıkla bulunan elementler Cu, Zn, Pb, Br, Fe, Ca, ve Ba 'dır [82,85-88] .
- Yol tozlarında ise yapılan çeşitli çalışmalarda Fe, Cu, Zn, Ni ve Pb [89], Cu, Pb, Zn, Cr, Ag, ve Mn, Pb, Ni, Cd, Zn elementlerini bulunmuştur [90,91].
- BCE, Pb, Br, V, Cu, Ni, Zn yağ yanması kaynaklı elementler olarak belirtilmiştir [43] .

Çizelge 2.2 Çeşitli emisyon kaynaklarının karakteristik elementleri [92]

| <b>Emisyon Kaynağı</b>                  | <b>Salınan Karakteristik Element</b> |
|---|--------------------------------------|
| Yağ yakıtlı elektrik santrali           | V, Ni                                |
| Motor taşıt emisyonları                 | Br, Pb, Ba                           |
| Çöp yakımı                              | Zn, Sb, Cu, Cd, Hg                   |
| Kömür yakımı                            | Se, As, Cr, Co, Cu, Al               |
| Rafineriler                             | V                                    |
| Metal Madenleri (demir hariç)           | As, Cu, In (Ni madeni)               |
| Pestisit kullanımı                      | As                                   |
| Demir-Çelik fabrikaları                 | Mn                                   |
| Mn Metali ve kimyasalları üretim tesisi | Mn                                   |
| Bakır Rafinerileri                      | Cu                                   |

#### **2.4 Partikül Madde Kaynakları**

Partikül veya aerosol materyallerin, çeşitli kaynaklardan direkt olarak atmosfere yayıldığı (birincil aerosol) veya hidrokarbonlar, NO<sub>x</sub> 'ler ve SO<sub>x</sub> gibi gaz bileşenlerin aralarındaki kimyasal reaksiyonlardan oluşabildiği (ikincil aerosol) belirtilmiştir. Hem birincil hem de ikincil aerosollerin doğal ve antropojenik kaynakları bulunmaktadır [93,94] .

Toprak ve kaya parçalanmaları, volkanik faaliyetler , biyokütle yangınları ve doğal gaz emisyonları arasındaki reaksiyonlar, polen, sporlar, bakteri virüs, protozoa, fungi, bitki iplikçiği ve volkanik tozlar birincil aerosollerin doğal kaynakları arasında sayılabilir ancak mühendislik açısından yapılabilecek pek bir şey olmadığı için genelde tanımlamakla yetinilir [21].

Uçucu küller, duman, is, metalik oksit ve tuzları, ve metal tozları da partiküllerin antropojenik oluşumlarından ve kaynakları çeşitlidir. Çizelge 2.3' de global ölçekte partiküllerin doğal ve antropojenik kaynaklarını göstermektedir [54,23] .

Çizelge 2.3 Başlıca aerosol türlerin global emisyon tahmini (1980 'lerde)[23]

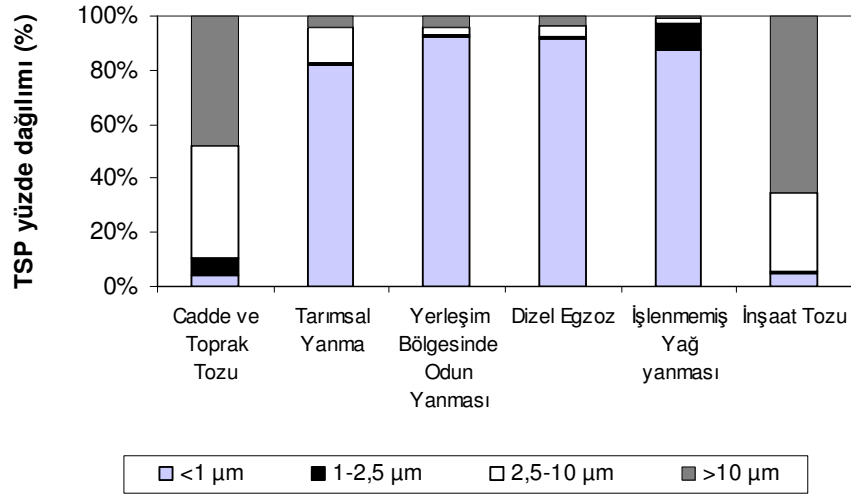
| Kaynak  | Hesaplanmış akış (Tg /yıl) |              |               | Partikül boyutu <sup>a</sup> |
|---|----------------------------|--------------|---------------|------------------------------|
|   | Düşük                      | Yüksek       | En iyi tahmin |                              |
| <b>DOĞAL</b>                                    |                            |              |               |                              |
| <b>Birincil</b>                                 |                            |              |               |                              |
| Toprak tuzu(mineral aerosol)                    | 1000                       | 3000         | 1500          | Çoğu kaba(iri)               |
| Deniz tuzu                                      | 1000                       | 10000        | 1300          | Kaba                         |
| Volkanik tuz                                    | 4                          | 10000        | 30            | Kaba                         |
| Biyolojik parçalar(kırıntılar)                  | 26                         | 80           | 50            | Kaba                         |
| <b>İkincil</b>                                  |                            |              |               |                              |
| Biyolojik kaynaklardan kay.gazlar               | 80                         | 150          | 130           | İnce(ufak)                   |
| Volkanik SO <sub>2</sub> 'lerden kay. Sülfatlar | 5                          | 60           | 20            | İnce                         |
| Biyolojik VOC lardan kay.org.mad                | 40                         | 200          | 60            | İnce                         |
| NO <sub>x</sub> den kaynaklanan nitratlar       | 15                         | 50           | 30            | İnce ve kaba                 |
| <b>Toplam</b>                                   | <b>2200</b>                | <b>23500</b> | <b>3100</b>   |                              |
| <b>ANTROPOJENİK</b>                             |                            |              |               |                              |
| <b>Birincil</b>                                 |                            |              |               |                              |
| Endüstriyel tozlar                              | 40                         | 130          | 100           | İnce ve kaba                 |
| İs  | 5                          | 20           | 10            | Çoğu ince                    |
| <b>İkincil</b>                                  |                            |              |               |                              |
| SO <sub>2</sub> den kaynaklanan sülfatlar       | 170                        | 250          | 190           | İnce                         |
| Biyokütle yangınları                            | 60                         | 150          | 90            | İnce                         |
| NO <sub>x</sub> den kaynaklanan nitratlar       | 25                         | 65           | 50            | Çoğu kaba                    |
| Antropojenik VOC lardan kay. org                | 5                          | 25           | 10            | İnce                         |
| <b>Toplam</b>                                   | <b>300</b>                 | <b>650</b>   | <b>450</b>    |                              |

<sup>a</sup>Kaba ve ince boyut katagorilerini sırayla 1 mikrometre'nin üstündedir ve altındaki ortalama partikül çapını gösterir.

Bununla birlikte yapılan kaynak tespiti çalışmalarında emisyonların sadece belli kaynağa ait belirleyici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılır. Bu belirleyici özellikler şöyle sıralanabilir [92] :

- Partikül fazın spesifik boyut dağılımı
- Kaynağın spesifik organik bileşen veya element profili
- Bileşen, element veya izotopların spesifik oranı

Şekil 2.2 'de bazı partikül kaynakları ve bu kaynakların hangi modlarda partikül oluşumunda etkili olduğu toplam askıda partikül (TSP) içindeki yüzdelere göre gösterilmiştir [95] .



Şekil 2.2 Çeşitli TSP emisyon kaynaklarının boyut dağılımı [95].

Daha önce de belirtildiği gibi kaba partikül tanımı; çapı 2.5 µm 'den büyük olan partikülleri ifade eder. Kaba partiküller yollardan, zirai yanmalardan, inşaat ve doğal işlemlerden asılı hale gelen birincil atmosferik tozlardan oluşur. Öğütme, kazıma, elden geçirme gibi bazı endüstriyel işlemler de az da olsa atmosferdeki PM<sub>2,5-10</sub> konsantrasyonuna katkıda bulunmaktadır. İnce partiküllerin (çap < 2.5 µm) en önemli kaynağı yanma prosesleridir. Bu parçacıklar yanma işlemlerinden sonra ve atmosferdeki gazların dönüşmesiyle meydana gelirler Bununla birlikte ince ve kaba modlu partiküllerin intermodal bölgede (1-3 µm) üst üste binmesi yüzünden PM<sub>2,5</sub> 'un ölçümü ince modlu partiküllerin, PM<sub>2,5-10</sub> 'un ölçümünün ise kaba modlu partiküllerin sadece bir tahmininin olduğunun unutulmaması gerekir [22,41,96] .

#### 2.4.1 Antropojenik Kaynaklar

Tüm dünyada modern endüstrileşmeyle sadece bölgesel değil uzun taşınım ile global ölçekte etki yaratan antropojenik emisyon kaynakları giderek artmaktadır [97] . İnsan aktivitelerinden oluşan ve farklı bileşimlere sahip partikül madde emisyon kaynakları çok çeşitlidir. Ulaşım, yakıt yanması, endüstriyel prosesler, asfalt ve



asfalt olmayan yollardan kaynaklanan tozlar, kara parçalarının rüzgarla erozyonu, inşaat faaliyetleri gibi pek çok aktivite sonucu oluşan uçucu küller, duman, is, metalik oksit ve tuzları, ve metal tozları da partiküllerin antropojenik kaynakları arasında sayılabilir [98,99] . Takibeden bölümde PM oluşturan bazı antropojenik kaynaklardan bahsedilmiştir.

#### **2.4.1.1 Ulaşımdan Kaynaklanan PM**

Trafik ile ilişkili emisyonların halk sağlığı üzerindeki belirgin rolü ile ilgili güçlü kanıtlar mevcuttur [100-102] . Taşıtlardan kaynaklanan partiküllerin kimyasal kompozisyonu ve oluşum bölgeleriyle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Trafik; hem ince hem de kaba moddaki birincil partiküllerin, organik gazların ve daha sonra nitrat aerosollerini oluşturan azot oksitlerin önemli bir kaynağıdır. Trafikten kaynaklanan emisyonları iki kategoride toplamak mümkündür; taşıt eksozları ve taşıtların tekerlek, debriyaj ve fren gibi diğer aksamından oluşan partiküller. Eksoz partikülleri PAH gibi organik ve kurşun tozları, platinyum, sülfat, metal oksitler gibi inorganik türler içermektedir. Genel olarak organik partiküller 1 µm 'den daha küçük, inorganikler ise daha büyüktür [103,85] .

İçten yanmalı motorlarda yaklaşık olarak tüketilen yakıtın m<sup>3</sup> 'ü başına benzinli motorlarda 1 kg, dizel motorlarda ise 1.5 kg kadar partiküler madde açığa çıkmaktadır [104] .

Benzinli taşıtların başlıca gaz emisyonları hidrokarbonlar, CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ve subuharıdır. Partiküller çoğunlukla dizel partiküllerden daha küçük mikrometre altı karbonlu aglomerlerden oluşur [105], boyutları 10-80 nm arasında değişir [87] . CNG (karbonlu doğal gaz) emisyonlarından kaynaklanan partiküller 0.01-0.7 µm aralığında değişir, çoğunluğu 0.02-0.06 µm arasındadır [106] . Benzinli motorlarda partiküller; eksik yanma ürünü olan kirleticilerle birlikte egzozdan ve az

da olsa krank mili çevresindeki yağlardan dolayı havaya atılmaktadır. Otomobil egzozlarında partiküllerin ağırlığı yaklaşık olarak oluşan hidrokarbon gazlarının ağırlığının % 5 'idir. Krank mili veya karter gazlarında partiküller, değiştirilmeyen yağlama yağlarından kaynaklanmaktadır [21,104] . Benzin, doğal gaz kaynaklı partikül fazın temel bileşenleri; is, kül, kurşun, demir, klor, brom gibi iz elementler ve motor yağının kaynama fraksiyonları'ndan oluşur [107] .

Kentlerdeki PM<sub>2.5</sub> yükünde dizel motorlarının yakılması önemli bir paya sahiptir [108] . Dizel egzoz partikülleri çoklu moda boyut dağılımı gösterirler ve çoğunlukla karbonlu aglomerlerin çapı 100 nm 'den küçüktür [87,109] . Dizel emisyon partiküllerinin önemli bir oranının aerodinamik çapı 0.1 µm 'den küçüktür. Bu partiküller önemli miktarlarda elementel karbon, aynı zamanda absorplanmış veya yoğunlaşmış hidrokarbonlar, hidrokarbon türevleri, kükürt bileşenleri ve diğer maddeleri içerebilir [110] . Aynı zamanda özellikle ince ve çok ince moddaki partiküllere birleşmiş olarak birçok toksin, iz element ve kanserojenik bileşen bulunur. Karbonlu maddelerin yoğunlaştığı partiküller daha çok dizel taşıtlardan, daha az petrol taşıtlardan kaynaklanır [111] . Genellikle is, dizel motorların egzoz partikülleri ve sülfür oksit, nitrojen oksit ve hidrokarbonların ikincil reaksiyonlarından kaynaklanırlar [112-114] . Dizel aerosollerin (solvent extractable) organik bileşenleri taşıtın yakıtına ve yakma işlemine (motor hızı, güç, dönme momenti, sıcaklık) bağlı olarak % 5-40 arasında değişir [115] . Dizel motorlarda bakım, özelliklede kompresör ve enjektörlerin bakımı ve onarımı önemli bir husustur. Bunlar iyi yapılmazsa, dizel motoru benzinli motorda pek görülmeyen ve duman adı verilen gözle görülür partikül emisyonları yapabilir [21] .

Trafikten kaynaklanan partikül maddenin konsantrasyonu özellikle trafik yoğunluğunun yüksek ve dispersiyon şartlarının zayıf olduğu durumlarda artabilir [111] . Taşıt emisyonlarında sıklıkla bulunan elementler Cu, Zn, Pb, Br, Fe, Ca, ve Ba'dır [82,85-88] . Yol trafiğine ilaveten gemilerin ana ve yardımcı parçaları V ve Ni [99] elementlerine bağlı olarak önemli partikül madde kaynağı sayılabilir [116-118] .

### 2.4.1.2 Endüstri-Dışı Yanma İşlemlerinden Kaynaklanan PM

Endüstri-dışı yanma işlemleri arasında evsel ısınma amaçlı yakıt (odun, kömür vb.) yakılması, pişirme işlemleri ve sigara dumanı, orman yangınları gibi emisyon kaynakları sayılabilir. Gelişmekte olan ülkelerin kırsal ve kentsel alanlarında kömür en çok kullanılan evsel ısınma kaynağıdır. Evsel ısınma kaynaklarının insanların bulunduğu ortamda olması ve doğrudan ortama salınmaları insanların bu küçük yakma işlemlerinden kaynaklanan emisyonlara daha çok maruz kalmalarına neden olmaktadır [119-121] . Hem evsel hem de endüstriyel yanma prosesinden çok çeşitli irilik ve yapılarda partiküller oluşabilmektedir. Yanma olayında tozların başlıca oluşum mekanizmaları şu şekilde özetlenebilir:

- Havaya karışan yanmamış gaz ve buharların atmosferde yoğunlaşarak boyutu 0.1  $\mu$  'dan küçük ince toz ve aerosoller oluşturması
- Yanma işlemi sırasında oluşan kirlilik moleküllerinin atmosferde yoğunlaşarak oluşturdukları 0.1  $\mu$  'dan küçük ince toz ve aerosoller oluşturması
- Yanmadan arta kalan kül ve yakıt zerrecelerinin 1  $\mu$  ve daha iri boyutta PM oluşturması
- Püskürtmeli yakma tesislerinde havaya saçılabilen 10  $\mu$  ve üstü büyüklükteki yakıt zerreceleri
- Yakıtların tam yanmamasından ileri gelen yaklaşık 1  $\mu$  büyüklükteki PM 'ler [21] .

Pişirme işlemlerinde kullanılan çeşitli biyomas ve kömür yakıt emisyonlarının incelendiği bir çalışmada toplam askıda partikülün (TSP) % 50 - 80 'nin solunabilir fraksiyonda ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ) olduğu, ve PAHs 'ların büyük bir oranının da (> % 75) bu fraksiyonda bulunduğu belirtilmiştir [122]. Benzer bir çalışmanın sonuçlarına göre ise, kömürde et pişirilmesi işleminde oluşan partiküllerin boyutları 0.1-0.2 arasında olduğu ancak bazı maddelerin varlığı durumunda partikül boyutları (1  $\mu\text{m}$  den büyük olmamak üzere ) büyüyebileceği belirtilmiştir [81]. Diğer bir çalışmada bu partiküllerin ilk olarak yanma işleminde olduğu higroskopik olarak

ilk partikül boyutuna ve partikül kaynağına bağlı olarak % 10 - 120 arasında büyüyebileceği belirtilmiştir [123] . Kömürde et pişirilmesiyle oluşan emisyonlarda istatistiksel açıdan önemli miktarlarda Na, Al, K, Sr, Ba, Cl, nitrat ve sülfat bulunmaktadır [81] .

Evsel odun yakılması ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçlarına göre; odun (çam, meşe, okaliptus) yanması kaynaklı partiküllerin kütle dağılımı tek modludur ve yaklaşık olarak 0.1 – 0.2 µm 'dir [81] . Partiküller düşük kütle fraksiyonlarında uçucu bileşen içerirler. İşletim şartları örneğin verilen hava miktarı partikül boyut dağılımını ve PAH 'ın bağlandığı partikül emisyonunu önemli derecede etkiler [124] . Odun yanmasından kaynaklanan emisyonların asidik özelliktedir (PH = 2.8 - 4.2) [125] ve oluşan dumanda önemli miktarlarda Na, K, Fe, Br, Cl, nitrat, sülfat ve amonyum bulunmaktadır [81] . Aynı zamanda odun ve kömür yakılan sobalardan kaynaklanan 'is' te yüksek konsantrasyonlarda PAH bulunmaktadır [126] . Bu emisyonlarda bulunan PAH türlerinin benzin ve dizel yakıt emisyonlarında bulunan PAH 'lardan farklı olması, kentsel odun ve kömür yakımında PAH 'ların kaynak belirleyici olarak kullanılabilmelerini mümkün kılmaktadır [127] .

Sigara dumanı (ETS: Environmental Tobacco Smoke) kapalı alan kirleticilerin en önemlilerindedir, 4000 'den fazla bileşenden oluşur [81] . Nikotin, karbon monoksit (CO), 3 - ethenylpyridine (3-EP), azot oksitler, piridin, aldehitler, akrolin (propenol), benzen, toluen ve daha birçok bileşen buhar fazındaki belirleyicileri olarak solunabilir askıda partikül madde (RSP) solanesol, N-nitrozamin, cotinine, krom, potasyum partikül faz belirleyicileri olarak kullanılmıştır [107] . En çok kullanılan belirleyiciler ise RSP, CO ve nikotin' dir [128] .

Bahsedilen kontrollü yanma işlemleri dışında, biyokütle yangınları da partikül madde kaynakları arasında sayılabilir. Biyokütle yangınından kaynaklanan partiküllerin çoğu 'çok ince' moddadır. Küçük bir kısmı büyük boyutta iken çoğunun 2.5 µm 'den küçük çapta partiküllerden oluştuğu tespit edilmiştir. Biyokütle yangını sonucu oluşan partiküller genellikle ince mod (0.3 µm) ve kaba

mod (10 µm) olmak üzere iki modlu dağılım gösterir. İnce partikül organik maddenin yanması esnasında, büyük partiküller ise dumanın içinde yangından kaynaklanan türbülans ve kaldırma kuvvetinin etkisiyle oluşur. İnce partiküllerin daha küçük olanları organik karbon (% 60 - 70) ve grafitik karbon (% 2 - 15) 'dan kalanlar inorganik küllerden oluşur [129] .

### **2.4.1.3 Endüstriden Kaynaklanan PM**

Endüstriyel kaynakların etkisi iki başlıkta ele alınabilir:

- 1- enerji amaçlı yakıt yakılması
- 2- üretim proseslerinde oluşan partikül emisyonları

Endüstride enerji amaçlı kullanılan yakıtlar kömür, fuel-oil, doğal gaz gibi çok farklı türlerde olabilir. Bu yakıtlar kendi içlerindedey de çeşitli türlere sahiptir. Bu bölümde ülkemizde en yaygın kullanılan yakıtlardan olan kömür ve fuel-oil 'in atmosferik PM oluşumununa katkısına değinilmiştir.

*Taşkömürü Yakılması:* Partikül bileşimi ve emisyon miktarı kazan yakma biçimine, kazan işleme, kirlilik kontrol ekipmanına ve kömürün özelliklerine bağlıdır. PM emisyonu (kontrolsüz) kömür yakan kazanlarda, yakıtın yanmasından kaynaklanan kül ve eksik yanma kaynaklı yanmamış karbondan oluşur. Toz kömür sistemlerinde yanma hemen hemen tamdır bu nedenle yayılan PM birincil olarak inorganik kül atıklarından oluşur.

Kömür külü kazanın dibine çöker veya gazla birlikte bulunur (uçucu kül). Partikül emisyonları filtre edilebilen ve yoğunlaşabilen olarak da sınıflandırılabilir. 0.3 mikrondan küçük buhar ve partiküller filtreyi geçer. Yoğunlaşabilir partikül madde daha sonra homojen ve / veya heterojen aerosol partikülleri olarak

yoğunlaşmak üzere buhar olarak yayılır. Kömürlü veya kazanlardan salınan yoğunlaşabilen partikül öncelikle inorganik yapıdadır.

Kömür yanması esnasında iz metaller de yayılır. Yayılan herhangi metalin miktarı şunlara bağlıdır:

- Metalin kendi fiziksel ve kimyasal özellikleri
- Kömürün içindeki metal konsantrasyonu
- Yakma şartları
- Kullanılan partikül giderme ünitesinin tipi ve verimi (partikül boyutunu etkiler)

Bazı iz metaller yakma işlemiyle oluşan partikül içinde yoğunlaşırken (taban külü, kolektör külü, ve uçucu gaz partikül), bazıları yoğunlaşmaz. Bu dağılım davranışını tanımlamak için çeşitli sınıflamalar yapılmıştır, bunlar:

1. *Sınıf*: Uçucu külde ve taban külünde yaklaşık olarak eşit miktarlarda yoğunlaşan elementlerdir (veya hem kaba hem ince partiküllerde bulunanlar).  
Örneğin, manganez(Mn), berilyum(Be), kobalt(Co) ve krom (Cr)
2. *Sınıf*: Nispeten uçucu külde daha fazla zenginleşenler (veya ince partikül boyutlarında zengin olanlar).  
Örneğin: arsenik(As), kadmiyum(Cd), kurşun(Pb), ve antimon(Sb)
3. *Sınıf*: Gaz fazında salınan elementler (daha çok civa(Hg) bazen selenyum(Se)  
[130]

*Fuel-oil Yakılması*: Yanma kaynaklarında en çok kullanılan iki fuel oil türü distile yağlar ve atık yağlardır. Bu yağlar belirli numaralarla isimlendirilir. No.1 ve No.2 distile yağlar; No.5 ve No.6 atık yağlar; No.4 distile ve atık yağ karışımıdır. Distile yağlar atık yağlara göre daha uçucu ve daha az akışkandır. İhmal edilebilecek miktarlarda azot, kül ve genellikle % 0.3' den (ağırlıkça) küçük kükürt bileşeni içerir. Distile yağlar genel olarak evsel ve ticari işletmelerde kullanılır ve gaz yağı, dizel

yakıt içerir. Ağır atık yağlar (No.5, No.6) önemli miktarlarda kül, azot ve kükürt içerir. Genelde kamu, endüstri ve büyük ticari işletmelerde kullanılır.

Fuel-oil yakılmasıyla oluşan partikül madde emisyonu filtre edilebilen ve yoğunlaşan olarak sınıflandırılabilir. Genelde 0.3 mikrondan küçük buhar ve partiküller filtreyi geçer. Yoğunlaşan partikül madde ise buhar olarak salındıktan sonra homojen ve heterojen olarak yoğunlaşan aerosol partikülleridir.

Filtre edilebilen PM emisyonu öncelikli olarak yakılan yakıtın derecesine (No.1, No.2 vb.) bağlıdır. Distile yağların yakılması ağır atık yağların yakılmasına göre önemli miktarlarda daha az PM oluşturur. Atık yağlarda ise No.4 ve No.5, No.6' ya göre daha az PM oluşturur.

Filtre edilebilen PM emisyonu yakıtın kül içeriğine bağlı olduğu kadar yanma işleminin tam olup olmamasına da bağlıdır. Distile yağ yakılan kazanlarda yakıtın kükürt veya kül içeriğine bağlı olmaksızın eksik yanma sonucu karbonlu partiküller oluşur. Ancak atık yağ yanmasıyla oluşan PM emisyonları yakıtın kükürt içeriğiyle ilişkilidir. Çünkü düşük-kükürtlü No.6 yakıtı (doğal düşük-kükürt ham yağ veya çeşitli işlemlerle kükürdü giderilmiş) önemli miktarlarda daha az viskozite, azalmış kül ve kükürt içeriğine sahip olur ki bu da daha iyi atomizasyon ve tam yanmaya neden olur. Ayrıca kazan yükü de filtre edilebilir PM emisyonunu etkileyebilir [130]

*Endüstriyel Üretim Prosesleri:* Bazı endüstriler diğerlerine göre daha fazla partikül emisyonu oluştururlar ve bu gibi endüstrilerde bir veya iki spesifik proses temel emisyon kaynağı olarak gösterilir. Çizelge 2.4' de çeşitli endüstri dalları ve prosesler için partikül emisyonları oluşturan bazı kaynak kirleticiler özetlenmiştir [104].

Çizelge 2.4 Çeşitli endüstri veya proseslerde PM [104]

| SANAYİ   | PARTİKÜL EMİSYONLARI  |   |
|--|---|---|
|  | DOĞAL   | TEMEL KAYNAKLAR   |
| Demir-Çelik Fabrikaları                                  | Demir oksit tozu, duman   | Maden eritme ocakları, çelik üretim ocakları, eritme makineleri         |
| Gri Demir Dökümhaneleri                                  | Demir oksit tozu, yağ ve gres, metal dumanları                            | Döküm ocakları, maçalar, silkeleme sistemleri                           |
| Petrol rafinerileri ve Asfalt yakma                      | sülfirik asit dumanları, sıvı aerosoller, kül, kataliz tozları            | Asfalt yakımı için hava, kataliz jeneratörleri, sulu çamur yakan makine |
| Portland Çimento   | Alkali ve ürün tozları  | Soğutucu, kurutucu, fırın, madde işleme sistemleri                      |
| Kağıt Hamuru Fabrikaları                                 | Kimyasal tozlar, puslar   | Maden eritme tankları, kimyasal ıslah ocakları, kireç ocakları          |
| Asfalt Fabrikaları                                       | Kum Tozları   | Kurutucu, Madde işleme sistemleri                                       |
| Asit Üretimi   |   |   |
| Fosforik   | Asit dumanları, tozlar  | Isıl prosesler, fosfor kayası eritme                                    |
| Sülfirik   | Asit dumanları  | Öğütme ve işleme tesisleri  |
| Kok İmalatı  | Kömür ve kok tozları, kömür katranı                                       | Su ile soğutma, madde işleme, fırın hücrelerinin yüklenmesi ve boşaltma |
| Cu, Pb, Zn, ve Al için birincil ve ikincil kolaylaştırma | Duman, metal dumanları, yağ ve gres                                       | Tasfiye ve eritme ocakları  |
| Sabun ve Deterjan İmalatı                                | Deterjan tozları  | Sprey dryer, ürün ve hammadde işleme sistemleri                         |
| Cam Fırınları ve Camlif İmalatı                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dumanları, hammadde tozu, alkali oksitleri | Cam lif biçimlendirme, sertleştirme, is jeneratörleri                   |
| Siyah Karbon   | İs  | İs jeneratörleri  |
| Alçı Taşı Prosesi  | Ürün tozları  | Kalsiner, kurutucu, öğütme ve madde işleme sistemleri                   |
| Kahve Prosesi  | Çöp, yağ aerosolleri, kül, dehidrate kahve tozları                        | Çöplerin yakılması, soğutucu, kurutucu, tavlama tavası, atık ısı kazanı |
| Pamuk Çırçır makinası                                    | Pamuk lifleri, toz ve duman   | Çırçır makinası, çöplerin yakılması                                     |

*Demir Çelik Tesisleri:* Demir-çelik üretiminde hammaddeden ürüne kadar entegre bir kuruluştta bir çok işlem mevcuttur. Bu prosesler PM ve diğer hava kirletici parametrelerin oluşumuna şu şekillerde sebep olur [131] :

- İs, SO<sub>2</sub>, uçucu kül gibi emisyonlara sebep olan yakıtların yanması
- Hammaddenin fiziksel operasyonlarda işlenmesi, kireç, demir cevheri, kok ve kömürün parçalanması
- Prosesteki bileşenler arasındaki kimyasal tepkimelerin oluşması. Örneğin demirin eritilmesinde yüksek saflıkta oksijenin kullanılması sonucu kırmızı renkte demir oksit dumanları oluşması gibi.



Demir-çelik tesislerinde başlıca üretim prosesleri ve oluşturdukları emisyonlar şunlardır [130] :

**Katılaştırma (Sinter):** Sinterleme işleminde emisyon oluşturan işlemler hammaddenin elden geçirilmesi, windbox (verilen hava) egzozu, boşaltma işlemi, ve soğuk bölme işlemlerinde oluşur. Hava verilmesi (windbox) işlemi partikül emisyonunun birincil kaynağıdır. (demiroksitler, kükürtoksitler, karbonlu bileşenler, alifatik hidrokarbonlar ve kloritler).

**Yüksek Fırın İşlemi:** Birincil kaynak döküm işlemidir. Partikül emisyonlar; erimiş demir ve cüruf yüzeylerinin hava ile temasıyla oluşur. Döküm işlemi sırasında demiroksitler, magnezyumoksit ve karbonlu bileşenler partikül fazında oluşur.

**Çelik Üretimi-Elektrik Ark Fırını:** Eritme işlemi esnasında salınan demiroksit en önemli partikül bileşendir. Tasfiye işlemi esnasında birincil partikül bileşen cüruftan yayılan kalsiyum oksittir. Dövme (vurma) işlemi esnasında majör partikül demiroksittir. Demirçelik üretimi için gerekli ısının/elektriğin temin edilmesi için enerji gerekir. Kullanılan yakıt kömür, No.2 Fuel-oil, doğal gaz vs. olabilir.

**Proses Dışı (açık) toz kaynakları:** Taşıt trafiği (asfaltlı veya asfaltsız yollardan kaynaklanan), hammaddenin bina dışında elden geçirilmesi, depolanmış yığınlardan rüzgar erozyonu ile oluşan tozlardır.

Çizelge 2.5 Entegre demir-çelik fabrikalarında partikül madde [131]

| PROSES                         |                                     | METALURJİK DUMAN   | SİYAH DUMAN | TOZ | İRİ TANELER |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------|-----|-------------|
| <b>Demir Fabrikaları</b>       |                                     |                    |             |     |             |
| 1                              | Maden öğütme, eleme ve kurutma      |                    |             | X   | X           |
| 2                              | Sinterleştirme ve taneleştirme      |                    |             | X   | X           |
| 3                              | Yüksek fırın gazları                | toksik metal oksit |             | X   | X           |
| 4                              | Direkt indirgeme                    |                    |             | X   | X           |
| <b>Demir-çelik fabrikaları</b> |                                     |                    |             |     |             |
|                                | Döküm ocakları                      | toksik metal oksit | X           |     | X           |
| <b>Çelik fabrikaları</b>       |                                     |                    |             |     |             |
|                                | Fırınlarda ve dönüştürücüler        | kırmızı dumanlar   |             |     | X           |
| <b>Hadde fabrikaları</b>       |                                     |                    |             |     |             |
| 1                              | Kaynak açma                         | kırmızı dumanlar   |             |     |             |
| 2                              | Tekrar kızdırma ve ısıtma işlemleri |                    | X           | X   |             |
| <b>Servisler</b>               |                                     |                    |             |     |             |
| 1                              | Lokomotifler, vinçler               |                    | X           |     |             |
| 2                              | Kazanlar                            |                    | X           | X   | X           |
| 3                              | Isı ve güç üretim birimleri         |                    | X           | X   | X           |

### *Diğer Endüstriler*

Petrol rafinerilerinde temel partikül kaynakları katalizör rejenerasyonu, asfalt yakma birimleri ve çamur yakıcılarıdır. Asfalt yakma işlemi esnasında yağ, katran dumanları (mist) ve kokulu gazlar açığa çıkar. Petrol rafinerisinde çamurların açıkta yakılması partiküllerin temel kaynağıdır. Çamurlar ağır petrol yağları ve inorganik maddelerin bir karışımıdır [104,132] .

Portland çimento madenleri ve fabrikalarında hammaddenin eldesi ve çimento üretimi toz oluşumuna neden olmaktadır. Taş ocaklarında delme, yükleme, taşıma ve rüzgarın etkisiyle tozlar oluşur. Parçalama-öğütme birimlerinden, transfer-karıştırma noktalarından ve yükleme-boşaltma işlemleri esnasında toz oluşur. Kuru sistem çimento fabrikalarında kullanılan döner kurutucular 12-23 g/Nm<sup>3</sup> toz derişimi ile temel kaynaktır. Bu tesislerde diğer temel emisyon kaynağı ise klinker pişirmede kullanılan fırınlardır. Çıkan gazlar, ıslak fırınlar için 12-23 g/Nm<sup>3</sup> ve kuru proses

fırınlarında 25-45 g/Nm<sup>3</sup> değerlerinde partikül ihtiva etmektedir. Oluşan partiküllerin % 85 'inden fazlası 20 µm nin altındadır [104,133] .

Asfalt pişirme fabrikaları ağır toz emisyonlarının potansiyel kaynaklarındandır. Asfalt pişirme sıcak sülfat ile mineral toz, kuru kum ve çakıl taşlarının sıcak karışımını ihtiva eder. Elevatörler ve konveyörler bazı tozları oluşturmasına rağmen esas kaynak direk ateşli kurutuculardır [104] .

Kömür ve kok toz emisyonları, kömürün yüklenmesi, kömür depolama, parçalama ve eleme, pişirme proseslerinden, soğutma ve son yükleme işlemlerinden kaynaklanır [104,134,135] .

Asit üretim fabrikalarında açığa çıkan partiküllerin çoğu sülfirik asit ve fosforik asit üretiminden kaynaklanmaktadır. Diğer iki tip asit üretiminde (nitrik asit ve hidroklorik asit) ise büyük miktarlarda asit dumanları oluşmaktadır. Sülfirik asit genellikle odalar prosesi ile üretilmektedir. Bu proseste birincil emisyon kaynağı son Gay-Lussac kulesidir. Atık gazda asit dumanları ve spreylelerinin derişimi 0.18-1.0 g/Nm<sup>3</sup> değerleri arasında değişmektedir. Sülfirik asit fabrikalarında devamlı dumanlar (mist) üretilmektedir ve bunların kontrolü çok zordur. Oluşan damlacık boyutları 1-10 µm arasında değişmektedir [64,104] .

Bakır, kurşun, çinko ve alüminyum elde etme tesislerinde metalik alüminyum Hall-Heroult prosesiyle elektrolitik indirgemeye üretilir. Elektroliz hücrelerinde toksik korozif gazların yanında bazı ince partiküller de üretilir. İkincil alüminyum elde etme tesislerinden partiküller eritme işlemlerinden, parçacıkların içindeki yağlı ve gresli safsızlıklardan ve erimiş alüminyumun klorlanması işlemlerinden açığa çıkmaktadır. Eriyiği bütün gazlardan arıtmak veya mağnezyumu uzaklaştırmak için klorür gazı kullanıldığında hidrojen klorür gazı ve alüminyum klorür dumanları (fume) oluşur. SO<sub>2</sub>; asit dumanları, tozlar ve süblime oksitler partiküllerle birlikte açığa çıkarlar. İkincil işlemlerin yapıldığı fırınlardan gelen gazlar düşük kaynama

noktalarına sahip metal oksitlerinin dumanlarını (fume) içerebilir. Özellikle Pb ve Zn dumanları 0.03-0.5 µm'nin altındadır[104,136] .

Alçı taşı işleme fabrikalarında alçı taşı kayalarının kalsinasyonu, kurutulması, öğütülmesi gibi mekanik sistemlerde işlenen alçı taşı toz kaynağının temelini oluşturmaktadır. Ayrıca işleme, paketleme ve duvar kaplaması üretimi de ikincil kaynakları oluşturmaktadır. Alçı taşı, kalsinasyondan önce rutubetini uzaklaştırmak için direkt ateşli kurutucularda kurutulur. Yaklaşık olarak 380 K de çıkan gazlar büyük miktarda çok küçük boyutlardaki tozları içermektedir [104] .

Cam fırınları ve camlif fabrikalarında bütün cam ürünlerinin üretiminde kullanılan uzun alevli fırınlar partikül kaynaklarını oluşturmaktadır. Çıkış gazlarındaki partiküller iki kaynaktan gelmektedir. Bunlardan birincisi yanma gazlarına giren ergimemiş hammaddeler, diğeri ise ergitme işlemi esnasında oluşan CO<sub>2</sub> gazı yanındaki kalsiyum, sodyum, potasyum oksit şeklindeki katılardır [104] .

Sentetik deterjan ve sabun üretiminde partiküller, kuru hammaddelerin işlenme tarzından ve sprey kurutucularda işlenmesi esnasında kaynaklanmaktadır [104] .

Ham kahve taneleri ve kahve üretimi işlemlerinde toz ve sıvı aerosollerin yanında kokulu gazlar da oluşmaktadır. Emisyon kaynakları kavurma tavaları, sprey kurutucular, atık ısı kazanları ve ham kahve temizleyicileridir. Kavurucular kokuların ve yağ aerosollerinin etkin kaynağı olmasına rağmen katı partiküllerin de önemli bir miktarda oluştuğu temel kaynaklardandır [104] .

#### **2.4.1.4 Yapım ve Yıkım Aktivitelerinden Kaynaklanan PM**

Periyodik olarak yolların ve binaların yapımı veya yıkım işlemleri özellikle yerel olarak partikül kaynaklarını oluşturur. Yapım ve yıkım ile ilgili toz oluşturan işlemler şunlardır [104] :

- Bina yıkımı
- Çalılıkların, fidanlıkların, ağaçların ve ahşap binaların açıkta yakılması
- Toprak yolda araçların hareketi
- Toprak erozyonu
- Binaların kum püskürtülerek temizlenmesi
- Belirli bir bölgede alçı ve Portland çimentosunun yığılması ve işlenmesi

#### **2.5 Partikül Maddenin Sağlığa ve Çevreye Etkileri**

Partikül maddelerin;

- görüş mesafesini azaltma,
- dünya iklimi
- asit depolanması
- insan sağlığı üzerinde etkileri mevcuttur [93,94] .

##### **2.5.1 Görüş Mesafesine Etkisi**

Partiküllerin görüş mesafesini azaltmaları onların optik özellikleriyle ilişkilidir. Partiküllerin şekli, yüzey karakteristikleri, boyut dağılımı gibi özellikleri görüşü azaltan etkenlerdir [54] . Çapları 0.3-0.6 mikron arasında değişen partiküller görüşü son derece güçleştirmektedir [137] . Yüksek PM<sub>2.5</sub> değerleri görüş

mesafesini kısaltmakta bu da ulaşım güvenliğini ve estetiği etkilemektedir [138] . Ayrıca bu konuda yapılan çalışmalar görüş netliğinin aerosol sayı ve kütle konsantrasyonu ile de ilişkili olduğunu göstermiştir [139,140] .

Bir çalışmada Kuzey ve Güney Amerikanın kirlilik olmayan bölgelerinde görüş mesafesinin 150-250 km aralığında iken antropojenik aerosol kaynaklarının yoğunluğuna bağlı olarak Avrupanın kırsal alanlarında 40 - 50 km aralığında olduğu belirtilmiştir [141] .

Aerosol partiküllerinin higroskopik özellikleri görüş netliğine olan etkisi nedeniyle incelenmiştir ve nem artışıyla görüş netliğinin sürekli azaldığı tespit edilmiştir [142,143] .

### **2.5.2 Dünya İklimine Etkisi**

Aerosollerin radyasyonu saçma ve absorblama etkisiyle direkt, bulutların albedo (aklık) ve derinliğini değiştirme etkisi nedeniyle dolaylı olarak iklim değişiminde rolü vardır [45,144] .

Gelen güneş ışığının absorpsiyonu ve saçılması dünyadaki radyoaktivite değerini doğrudan etkileyerek iklim değişimine neden olur [145] . Solar radyasyon düz bir hat boyunca ilerlerken, atmosferdeki toz partiküller ve gazlar bu enerjiye yeni bir yön verebilir. Bu olay saçılma olarak adlandırılır. Saçılmanın derecesi büyük çapta ilgili gaz ve partiküllerin boyutuna bağlıdır. Işık, gaz veya partiküllerle saçılığında tüm yönlere dağılır. Işığın bir kısmı geri dönerek uzayda kaybolurken, kalan kısmı dünya yüzeyine doğru yoluna devam eder [54] . Aerosollerin boyut dağılımının tanımlanmasında olduğu gibi, ortam şartlarındaki saçılma ve absorpsiyon katsayıların, dolayısıyla PM nin iklim değişimdeki rolünün belirlenmesinde de higroskopik veriler önemli rol oynar [146] .

Aitken çekirdeği olarak adlandırılan  $0.1 \mu\text{m}$  'nin altında çaplara sahip bulunan aerosollerin, yağış olayını başlatmada önemli rol üstlendiği bilinmektedir [21] . Aerosol partiküller bulut yoğunluğunu, sis ve bulut zerreciklerinin formlarını belirler. Atmosferik partiküllerin higroskopik özellikleri, özellikle bulut oluşum işlemlerinde etkilidir. Bu etki zerrecik boyut dağılımına neden olur ki bunlar da beyaz bulutları oluşturur [147] .

### 2.5.3 Asit Depolanmasına Etkisi

Her bir saat içerisinde, yanma sonucunda oluşan kükürt dioksit emisyonlarının % 0.5-10 'u kükürt trioksit ( $\text{SO}_3$ ) dönüşmektedir. Kükürt trioksit ortamda bulunan nem ile reaksiyona girerek sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) meydana gelir. Sülfürik asit havada aerosoller halinde bulunur. Bu asit aerosollerinin ortamdaki katı partiküller, damlacıklar veya diğer kirleticilerle birleşme eğilimi oldukça fazladır. Havadaki sülfürik asitin büyük bir kısmı, yanma sonucunda oluşan kükürt dioksitten, diğer kısmı ise asit üretimi, gübre ve pigment üretimi gibi bazı endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelmektedir. Sülfürik asit ve bunun kısmi atmosferik nötralizasyon ürünü olan amonyumbisülfat havadaki aerosolün kuvvetli asit içeriğinin hemen hemen tamamını oluşturur. Havada bulunan diğer asitler ise nitrik asit ve hidroklorik asittir. Bu asitler sis damlacıkları ile birleşmediği sürece havada aerosoller halinde bulunurlar.

Asit aerosolünün dağılımı; kükürt dioksit oksidasyonuna, kükürt dioksitin havadaki amonyak ( $\text{NH}_3$ ) ile nötralizasyon oranına, dış ortam sıcaklığına, neme, oksitleyici madde konsantrasyonuna, atmosferdeki katalitik partikül komponentlerine bağlıdır. Genelde asit aerosol miktarları bilinmemektedir. Son yıllarda Avrupa ve Amerikanın bazı şehirlerinde ölçülen en yüksek değerler 6- 12 saatlik ortalama olarak  $20\text{-}30 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$  , 1 saatlik ortalama olarak  $680 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$  şeklinde saptanmıştır [148].

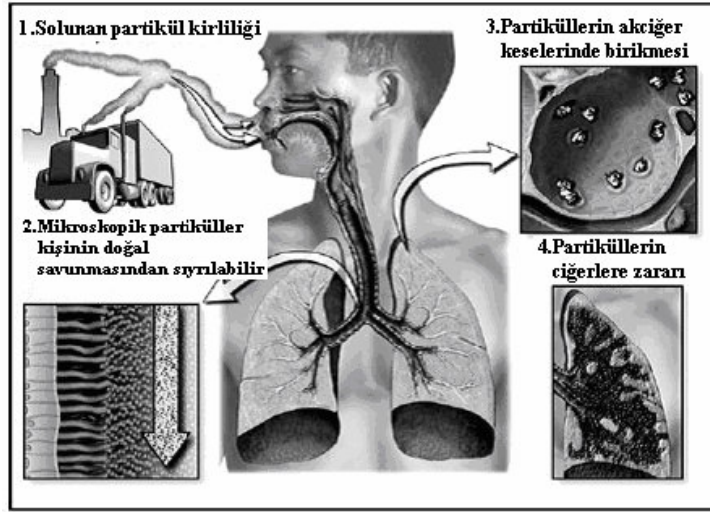
#### 2.5.4 İnsan Sağlığına Etkisi

PM 'nin çeşitli sağlık etkileri, en hafifinden en önemlisine kadar, sayı konsantrasyonu, partikül boyutu, spesifik kimyasal ve fiziksel özellikleri, özellikle de kimyasal kompozisyonuna bağlıdır [28,149] .

Yetişkin bir insan günde ortalama 13.000 - 16.000 litre veya ömrü boyunca 400 - 450 milyon litre hava solumaktadır. 70 kg ağırlığındaki bir kişi günde ortalama 20 m<sup>3</sup> hava solumaktadır. Çocuklar ise ağırlığı başına yetişkinlere göre % 50 daha fazla hava solumaktadırlar. Çocukların solunum sistemleri gelişmekte olduğundan dolayı, vücutları çevresel şartlara karşı çok daha hassastır. Dolayısıyla solunan havanın kalitesi tüm insanlar için için oldukça önemlidir.

İnsan solunum yolları burun-farinks-larink ve nefes borusundan oluşan üst solunum yolları ile, nefes borusunun ikiye bölünmesiyle meydana gelen bronşlardan oluşur. Bronşlar ise çok sayıda kapiler hava borucuklarına (bronşiol) ayrılır ve bunlar en sonunda alveol dediğimiz hava kesecikleriyle son bulur (Şekil 2.3). Alveol yüzeyinde aynı zamanda kirli kanı getiren ve temizlenen kanı geri götüren kılcak damarlar da son bulmaktadır. Bu dokulardaki özel membran prosesler sayesinde difüzyon yoluyla havanın oksijeni, kanın karbondioksiti ile yer değiştirir. Böylece temizlenen kan yeniden kalbe ulaşır ve vücuda dağılır. Karbondioksiti artan hava ise girdiği yoldan geriye dönerek nefes verme esnasında dışarı çıkar. PM<sub>10</sub> akciğere kadar ulaşır, kanın içindeki karbon dioksitin oksijene dönüşümünü yavaşlatmakta buda nefes darlığına neden olmaktadır. Bu durumda oksijen kaybının giderilebilmesi için kalbin daha fazla çalışması gerektiği için kalp üzerinde ciddi bir baskı oluşturmaktadır. Tozlar ve gazlar nemli ve sıcak akciğer alveollerinde kimyasal olarak çözülüp hidrolize olarak kana geçebilirler. Böylece dolaşım sistemine karışan çeşitli zehirli maddeler, hedef seçtikleri diğer organlara kadar ulaşırlar. Ayrıca birçok farklı bileşenden oluşmuş olan partikül maddeler akciğerdeki nemle bileşerek aside dönüşmektedir. Duman bileşenlerinde bulunan çinko, amonyum, sülfat, akciğerde sülfürik aside dönüşmektedir [21,154] .





Şekil 2.3 Partikül Maddelerin Akciğer Üzerinde Verdiği Hasar

PM<sub>10</sub> konsantrasyonuna maruz kalma süresi hem akciğer hem de kalp fonksiyonunu olumsuz etkiler. Astım, kalp ve akciğer hastaları partikül madde kirliliğinden daha fazla olumsuz etkilenmektedir. Kısa süreli olarak PM<sub>10</sub> kirliliğine maruz kalındığında akciğer hastalıkları kötüleşir. Kalp hastası olan kişilerde kalp atışları hızlanır.

Partiküller solunum bölgesinde birikerek astım, solunum kanseri gibi hastalıklara neden olabilmektedir [149]. Akut etkileri günlük mortalitede artışa, solunum sistemi hastalıklarının alevlenmesine, hastane başvurularında artışa, bronkodilatatör kullanımı ve öksürük prevalansında artışa, solunum fonksiyonlarında azalmaya yol açmaktadır. Çok düşük değerlerde bile (100 µg/m<sup>3</sup> 'den az) kısa süreli maruz kalım sağlığı etkilemektedir [150]. PM<sub>10</sub> kütle konsantrasyonlarındaki 10 µg/m<sup>3</sup> 'lük artışın kısa dönem maruz kalımlarda erken ölüm oranının % 0.5 – 1.5 artmasına, uzun dönem maruz kalımlarda ise % 5 artmasına neden olduğu tespit edilmiştir [151].

Tozları oluşturan maddenin kendisinin de kimyasal bakımdan aktif olabileceği, böylece insan sağlığını etkileyebileceği bilinmektedir. Ayrıca partiküller, yüzeyleri üzerine adsorpladıkları diğer kirliticileri, havadaki normal

derişimlerinden daha yüksek olarak hassas canlı dokulara ulaştırmakta ve bu maddelerin zararlı etkilerini artırmaktadırlar. Bu ikincisi aktif adsorbsiyon yüzeyi ile artış gösteren bir etkidir. Bu nedenle de ince partiküller insan sağlığına daha zararlı etki yapan ağırmetalleri ve organik maddeleri içeren toksik hava kirleticilerini taşıyabilirler. Ağır metallere maruz kalma metal toksisitesinden kaynaklanan sağlık problemlerine neden olur. Pek çok organik kirleticiler örneğin polisiklik aromatik hidrakarbonlar (PAH) çok küçük konsantrasyonlarda dahi; kanserojenik, mutajenik ve genotoksik dir. Bu yüzden PM 'lerin hem partikül boyutu hem de kimyasal kompozisyonu önemlidir [21,50] .

Sağlık etkileri açısından tozların tane irilik dağılımları çok önemlidir. PM<sub>10</sub> (aerodinamik çapı < 10 µm olan partiküller) ve PM<sub>2,5</sub> (aerodinamik çapı < 2,5 µm olan partiküller) muhtemel sağlık etkileri açısından çok farklılıklar gösteririr. Solunan havada özellikle 5 mikrondan iri taneciklerin insan vücuduna girme şansı yoktur. 1 mikrondan ince olan ise gaz gibi davranarak üst (nasofarangeal) ve alt (trakeabronşiyal) solunum yollarını aşp akciğer bölmelerine (pulmoner) girebilmektedir.

Son çalışmalarda PM<sub>10</sub> solunum hastalıklarına neden olurken, PM<sub>2,5</sub> 'un kalp ve damar hastalıklarına yol açtığı tespit edilmiştir [152] . PM<sub>2,5</sub> ciğerlere daha kolay işlemekte, bu nedenle kısa dönem etkileri ve erken ölüm gibi uzun dönem etkilerini görmek daha mümkündür. Ayrıca solunum semptom ve hastalıklarında artış, ciğer fonksiyonlarında azalma ve ciğer dokusunda değişimlere neden olur. [28] .

Ayrıca aerosol partiküllerin higroskopik büyümesi solunum sistemindeki bölgeyi ve birikme hızını belirler (boyuta bağlı birikme mekanizmasından dolayı). Ciğerlerin derinliklerinde bağlı nem (RH) yaklaşık % 99 – 99.5 arasındadır [153] . Higroskopik partiküller, kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak böyle yüksek RH 'lı bir ortamla karşılaştıklarında gerçek çaplarının 3 - 6 katına kadar büyüyebilirler [149] .

Hava kirliliği ile ilgili kirleticilerin insan sağlığı üzerine etkilerinin basit ve pratik olarak anlaşılması amacı ile *hava kalitesi indeksleri* geliştirilmiştir.

EPA tarafından geliştirilen Hava Kalitesi İndeksine (HKİ) göre hava kalitesi altı alt gruba bölünmüştür. EPA tarafından geliştirilen değerler ve renkler kategorisi Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Hava kalitesi indeksi için geliştirilen değerler ve renkler kategorisi

| Hava Kalitesi İndeksi Değeri (Konsantrasyon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )) | Sağlıkla İlgili Seviye              | Renkler                                  |
|---|-------------------------------------|--|
| Hava Kalitesi İndeksi Değeri, bu aralıkta olduğu zaman                    | ...Hava kalitesi şartları:          | ...bu renklerle sembolize edildiği gibi: |
| 0 ila 50 (0-54)   | İyi                                 | Yeşil                                    |
| 51 ila 100 (55-154)   | Orta                                | Sarı                                     |
| 101 ila 150 (155-254)   | Hassas gruplar için sağlığa zararlı | Portakal Rengi                           |
| 151 ila 200 (255-354)   | Sağlığa zararlı                     | Kırmızı                                  |
| 201 ila 300 (355-424)   | Sağlığa çok zararlı                 | Mor                                      |
| 301 ila 500 (425-504)   | Tehlikeli                           | Kestane rengi                            |

EPA ‘nın geliştirdiği hava kalitesi indeksi, 100 ’ün üzerinde olduğu zaman hava kalitesinin sağlık açısından kötü olduğunu gösterir. Hava kalitesi indeksi 300’ün üzerinde olduğunda, hava kalitesi sağlık açısından zararlı demektir.

*İyi:* Hava kalitesi indeksi, 0-50 arasında olduğunda, hava kalitesinin sağlık açısından iyi olduğunu ve hava kirliliğinin küçük etkiye sahip olduğu söylenebilir.

*Orta:* Hava kalitesi indeksi, 51 ile 100 arasında olduğunda ise hava kalitesi kabul edilebilir sınırlar içinde demektir. Bazı kirleticiler bazı insanlar için olumsuz etkiye sahiptir. Ozona karşı oldukça hassas olan kişilerde solunum semptomları

görülür. Genel olmamak üzere hassas kişiler, uzun süreli açık veya yoğun açık havada güç harcamayı azaltmalıdırlar.

*Hassas Gruplar için Sağlıksız:* Hava kalitesi indeksi 101-150 arasında olduğunda hassas grup üyelerinin sağlıkları üzerinde olumsuz etkileri görülür. Akciğer hastası kişiler büyük risk altındadırlar. Partikül kirliliğine maruz kalan akciğer hastası kişiler daha büyük risk altındadırlar. Hava kalitesi indeksi bu aralıkta iken genel olarak sağlıklı kişiler çok fazla etkilenmez. Akciğer veya kalp hastası kişiler ile yaşlılar ve çocuklar, uzun süreli veya yoğun açık havada güç harcamayı azaltmalıdırlar.

*Sağlıksız:* Hava kalitesi indeksi 151-200 arasında olduğunda herhangi bir kişide sağlık etkileri görülebilir. Hassas kişilerde daha ciddi sağlık etkisi görülür. Akciğer veya kalp hastası kişiler ile yaşlılar ve çocuklar, uzun süreli veya yoğun açık havada güç harcamayı azaltmalılar. Bunun dışında herkes, uzun süreli veya yoğun açık havada güç harcamayı azaltmalılardır.

*Çok Sağlıksız:* 201-300 arasındaki hava kalitesi indeksi, sağlık açısından alarm işaretini gösterir. Herhangi bir kişide ciddi sağlık etkileri görülebilir. Akciğer veya kalp hastası kişiler ile yaşlılar ve çocuklar, açık havada tüm fiziksel aktivitelerden kaçınmalıdırlar. Ayrıca herkes, uzun süreli veya yoğun açık havada güç harcamaktan kaçınmalıdır.

*Zararlı:* Hava kalitesi indeksi, 300'ü aştığı zaman acil sağlık ikazları başlar. Tüm halk olumsuz olarak etkilenir. Akciğer veya kalp hastası kişiler ile yaşlılar ve çocuklar, evde kalmalı ve aktivite seviyelerini azaltmalıdırlar. Ayrıca herkes, açık havada tüm fiziksel aktivitelerden kaçınmalıdır.

Çeşitli maruz kalma sürelerinde havadaki askıda partikül derişimlerinin gözlenebilecek etkileri Çizelge 2.7 'de özetlenmiştir [38].

Çizelge 2.7 Havadaki askıda partiküllerin etkileri

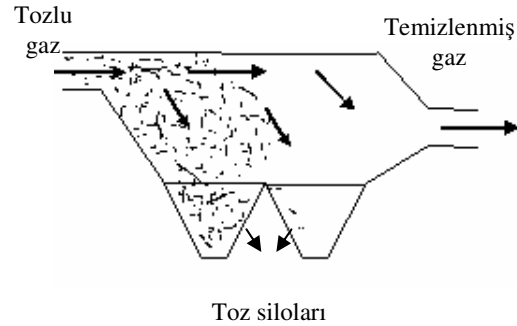
| Konsantrasyon<br>$\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Etkileri  | Düşünceler   |
|---|---|--|
| 60-180                                    | Çelik ve çinko malzemelerde paslanma                    | SO <sub>2</sub> ve nemle birlikte yıllık ortalama değer                      |
| 150                                       | Görüş mesafesi 9 km altına düşer                        | Bağıl nemin 570 'den az olması halinde                                       |
| 100-150                                   | Güneş ışınlarında 1/3 azalma                            |  |
| 100-300                                   | Çocuklarda solunum yolları rahatsızlıklarının başlaması | SO <sub>2</sub> nin 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten fazla olması durumunda |
| 300<br>(günlük ort.)                      | Kronik bronşitli hastalarda krizlerin ciddileşmesi      | SO <sub>2</sub> nin 630 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten fazla olması durumunda |
| 750<br>(günlük ort.)                      | Ölüm olaylarında artış ve hastalanmalar                 | SO <sub>2</sub> nin 715 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten fazla olması durumunda |

## 2.6 Partikül Madde Kontrolü

Toz giderme cihazları veya kontrol cihazları, bir kirli gaz kütlelerinde bulunan tozları gaz ortamından ayıran cihazlardır. Bu tür cihazlar kullandıkları prensiplere göre farklılaşmaktadır.

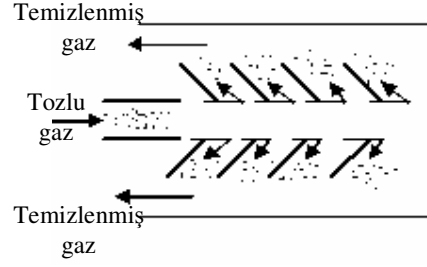
*Toz Çökeltim Odaları;* parçacıkların kütlelerine bağlı olarak kendi ağırlıklarının etkisi altında çökelmeleri esasına dayanan en basit toz ayırıcılarıdır.

Bunlar hızlı akan tozlu gaz akımı üzerinde aniden genişleyen odalar şeklinde yapılırlar. Burada gazın hızı aniden düşer ve tozları sürükleyemez, böylece akımdan ayrılan tozlar dibe çöker ve buradan alınıp uzaklaştırılır. Toz çökeltim odaları 10 -10000  $\mu\text{m}$  ve daha iri tozları ayırabilmektedir.



Şekil 2.4 Toz çökeltim odası

*Ataletli (Santrifüjlü) Ayırıcılar;* içerisinde toz tanecikleri bulunan bir gaz kütlesi akım esnasında Şekil 2.5 'deki gibi perdelerle karşılaşır, tozların bir kısmı yollarına aynı hızla devam etme eğilimleri yüzünden perdeler arasına çarpıp yön değiştirirler ve çökelirler.



Şekil 2.5 Basit ataletli ayırıcının plan görünüşü

Ataletli ayırıcıların en yaygın kullanılanları:

- *Basit ataletli ayırıcılar* ; 50 - 200  $\mu\text{m}$  çaptaki iri tozları gaz akımından ayırabilir.
- *Siklonlar* ; 40 - 50  $\mu\text{m}$  çaplı tozları iyi bir verimle tutar.
- *Multisiklonlar*; daha büyük gaz hacimlerini geçirebilmek için taşarlanmış, giriş çıkış yapıları ortak çoklu siklonlardan oluşur. Çimento tesisleri, tahıl deposu, gübre fabrikaları, asfalt ve mıcır şantiyeleri, kireç ve taş ocakları gibi yoğun toz emisyonu olan yerlerde sık kullanılmaktadır.
- *Dinamik ayırıcılar*; kuru tozlar için kullanılır, elyaf şeklindeki tozları tutamaz.

*Elektrostatik Çöktürücüler;* Elektrikle çalışan bu toz filtrelerinde çok ince tozlarda bile verim % 99.9 'lara ulaşmaktadır. Bu sistemde toz parçacıkları elektrik kıvılcımlarının bulunduğu bir elektriksel alandan geçirilerek iyonize hale getirilirler. Yüklenen bu parçacıklar nötrleşmek için birbirleriyle birleşerek irileşirler ve topraklanmış plaka yüzeylerinde biriktikten sonra mekanik yolla ayrılırlar. Yapılarına bağlı olarak beş türü mevcuttur; plaka ve tel tipi (en yaygın kullanılan tür), düz plakalı tip, tüp tipi, ıslak tip (ilk üç tipten herhangi birini böyle çalıştırmak mümkündür) ve iki kademeli tip. Plaka ve tel tipi elektrostatik çöktürücüler kömürlük termik santraller, petrol rafinerilerindeki kraking üniteleri, sinter tesisleri, metalurjik

ark ocakları, demir çelik tesisleri, cam fırınları, çimento tesisleri vb. kirletici gücü yüksek sanayilerde sık kullanılmaktadır.

*Filtrasyon ve Torba Filtreler;* tozların gözenekli bir yapıdaki bir yüzeyde tutulup, gazların ise gözeneklerden elenerek geçmesi esasına göre çalışan istemlerdir. Başlıca iki türü vardır. Bunlar yüzey filtreleri/dokuma filtreler (temizlenip yeniden kullanılabilir) ve derinlik filtreleri/keçe filtreleridir (temizlenerek yeniden kullanılamaz).

*Islak Toz Tutma (Gaz Yıkama);* torba filtreler ve elektrostatik filtreler hariç diğer toz tutma işlemlerinin hepsi sisteme eklenecek duş ve atomize spreylere düzenekleri ıslak toz tutucu olarak çalıştırılabilir. Bunun en önemli ön koşulu söz konusu tozun su damlacıkları ile karşılaştığında yapışkan çamurlara dönüşmemesi veya gazların reaksiyona girip malzemeye zarar vermemesidir [21] .

Çeşitli toz tutucu türleri, çalışma prensiplerine ve en başarılı oldukları toz iriliklerine göre Çizelge 2.8 'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.8 Tozlu gazlardan toz uzaklaştıran cihaz ve yöntemler [21]

| <b>Cihaz</b>            | <b>En Başarılı Olduğu Toz İrilik aralığı</b> | <b>Mekanizma</b>  |
|-------------------------|--|---|
| Çökeltme odaları        | >100 (µm)                                    | Ağırlıkla çökeltme                                      |
| Tekli Siklonlar         | >15(µm)                                      | (Santrifüjle) ataletli ayırma                           |
| Multisiklonlar          | >5 (µm)                                      | (Santrifüjle) ataletli ayırma                           |
| Yıkama kuleleri         | >3 (µm)                                      | İrileşip Ağırlıkla Çökeltme                             |
| Venturi Yıkayıcısı      | >0,5 (µm)                                    | İrileşip ataletle ayrılma                               |
| Torba Filtre            | >0,1 (µm)                                    | Filtrasyon  |
| Elektrostatik Çöktürücü | >0,001(µm)                                   | Elektrostatik yüklerin giserimi ile irileşerek çökeltme |

## 2.7 Partikül Maddeler İçin Sınır Değerler

Havadaki partikül madde konsantrasyonunu azaltmak için ülkeler standartlar geliştirmiştir. Bu limit değerler belirlenirken insan sağlığı ve çevreye verdiği zarar üzerinde durulmaktadır. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği dış havada 10 mikrondan daha ince tozlara sınırlama getirmektedir. Son yıllarda A.B.D. 'den başlayarak tüm dünyada 2.5 mikronun altındaki tozları kısıtlamak üzere çalışmalara girişilmiştir. Bu amaçla yeni limit değerler geliştirilmekte, ölçüm cihazları yeniden düzenlenmektedir.

Ülkemizde PM<sub>10</sub> için yıllık genel ortalama maksimum değer 150 µg/m<sup>3</sup>, kış ayları aritmetik ortalaması maksimum değer 200 µg/m<sup>3</sup> ve 24 saatlik ortalama maksimum değer 300 µg/m<sup>3</sup> dür. Partikül madde konsantrasyonu 400 µg/m<sup>3</sup> aştığında alarm verilmesi gerekmektedir. 1986 yılında yürürlüğe giren Hava Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 'ne göre dış hava bulunabilecek partikül maddelerin sınır değerleri Çizelge 2.9.a 'da özetlenmiştir. Uzun vadeli sınır değer; yıl boyunca yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması olan ve aşılmaması gereken değerdir. Kısa vadeli sınır değer ise; günlük ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin ortalaması olup, aşılmaması gereken sınır değerdir [155].

Başta Avrupa Birliği ülkeleri (A.B.) olmak üzere çeşitli ülkelerde havadaki partikül madde konsantrasyonu ile ilgili uygulanan sınır değerler Çizelge 2.9.b 'de verilmiştir [154].



Çizelge 2. 9.a HKKY 'nde PM 'ler için verilen sınır değerler [155] .

| Açıklama  | Sınır Değer                         | Birim                 |
|---|-------------------------------------|-----------------------|
| Havada asılı PM 'ler (10 mikron ve daha küçük)      |                                     |                       |
| a) Genel  | 150 <sup>a</sup> - 300 <sup>b</sup> | µg/m <sup>3</sup>     |
| b) Endüstri Bölgeleri                               | 200 <sup>a</sup> - 400 <sup>b</sup> | µg/m <sup>3</sup>     |
| c) Kış Sezonu (Ekim-Mart)                           | 200                                 | µg/m <sup>3</sup>     |
| d) Hedef Sınır Değerler                             |                                     | µg/m <sup>3</sup>     |
| Yıllık Aritmetik Ortalama                           | 60                                  | µg/m <sup>3</sup>     |
| Kış Sezonu (Ekim-Mart) ortalaması                   | 120                                 | µg/m <sup>3</sup>     |
| Maksimum 24 Saatlik Değer                           | 150                                 | µg/m <sup>3</sup>     |
| 1 Saatlik Değer                                     | ...                                 | µg/m <sup>3</sup>     |
| e) PM içinde Pb ve bileşikleri                      | 2 <sup>a</sup> - ...                | µg/m <sup>3</sup>     |
| f) PM içinde Cd ve bileşikleri                      | 0,04 <sup>a</sup> - ...             | µg/m <sup>3</sup>     |
| Çöken Tozlar (10 mikrondan büyük partiküller dahil) |                                     |                       |
| a) Genel  | 350 <sup>a</sup> -650 <sup>b</sup>  | mg/m <sup>2</sup> gün |
| b) Endüstri bölgeleri                               | 450 <sup>a</sup> -800 <sup>b</sup>  | mg/m <sup>2</sup> gün |
| c) Çöken tozlarda Pb ve bileşikleri                 | 500 <sup>a</sup> -                  | mg/m <sup>2</sup> gün |
| d) Çöken tozlarda Cd ve bileşikleri                 | 7.5 <sup>a</sup> -                  | mg/m <sup>2</sup> gün |
| e) Çöken tozlarda Tl ve bileşikleri                 | 10 <sup>a</sup> -                   | mg/m <sup>2</sup> gün |

<sup>a</sup>: UVS (uzun vadeli sınır değer) <sup>b</sup>: KVS (kısa vadeli sınır değer)

Çizelge 2. 9.b Çeşitli ülkelerde PM sınır değerleri

| Sınır Değer<br>Yıllık Max. (µg/m <sup>3</sup> ) |                   | Sınır Değer<br>24 sa. Max (µg/m <sup>3</sup> ) |                   | Ülke       |
|---|-------------------|--|-------------------|------------|
| PM <sub>10</sub>                                | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>10</sub>                               | PM <sub>2.5</sub> |            |
| 50  | 15                | 150  | 35                | A.B.D.     |
| 100   |                   | 200 <sup>a</sup>                               |                   | Japonya    |
| 40  |                   | 50   |                   | İngiltere  |
| 40  |                   | 50 <sup>b</sup>                                |                   | AB         |
|   | 8                 | 50   | 25                | Avustralya |
| 70  |                   | 120  |                   | Kanada     |
| 20  |                   | 50   |                   | WHO        |
| 150 <sup>c</sup>                                |                   | 300 <sup>d</sup>                               |                   | Türkiye    |

a: 1 saatlik ortalama max. Değer b: yılda 36 defadan fazla bu değeri aşamaz  
c: kış ayları ort. max değeri 200 µg/m<sup>3</sup> d: 400 µg/m<sup>3</sup> 'ü geçtiğinde alarm verilmesi gerekiyor.

Partikül madde ile ilgili sınır değerler incelendiği zaman standart değerleri en yüksek olan ülkenin Türkiye olduğu görülmektedir. Türkiye için belirlenen 24 saatlik partikül madde sınır değerinin, A.B.D. 'nin belirlediği sınır değerinin 2 kat, Japonya 'nın 3 kat, Avustralya ve A.B. değerinin 6 kat, Kanada 'nın 2.5 kat ve Dünya Sağlık Teşkilatı 'nın 6 kat üzerinde olduğu görülmektedir. Türkiye 'nin yıllık sınır değerlerini diğer ülkelerin sınır değerleri ile karşılaştırıldığında A.B.D. 'nin belirlediği sınır değerinin 3 kat, A.B. değerinin 3.75 kat, Kanada 'nın 2.14 kat ve Dünya Sağlık Teşkilatının 7.5 kat üzerinde olduğu görülmektedir [154] .

2013 yılı geçiş döneminde Türkiye'de partikül madde için sınır değeri 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olması planlanmaktadır. A.B. 'de partikül madde için günlük ortalama sınır değeri olan 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerine Türkiye 'de 2016 yılında ulaşılması hedeflenmektedir [154] .

## 2.8 Partikül Madde Örnekleme ve Ölçme Teknikleri

Partikül maddelerin fiziksel özelliklerinin (kütle konsantrasyonu, boyut dağılımı) ölçümünde kullanılan bazı cihazların çalışma prensipleri ve etkin oldukları ölçme aralıkları Çizelge 2.10 'da özetlenmiştir [156] .

Bu çalışmada partikül kütle konsantrasyonları *gravimetrik* olarak tayin edilmiştir. Filtredeki kütle ölçümünü bulmak için laboratuvar şartlarında gravimetrik analiz kullanılır. Gravimetri sıcaklık ve bağıl nemin kontrol edildiği çevre şartlarında filtrenin örnekleme öncesi ve sonrası tartılmasıyla bulunan net kalıntı miktarını belirtir. Filtrelerin gravimetrik ölçümünde temel sorun filtre ve terazi arasındaki elektrostatik yüklemelerden kaynaklanır. Filtre ölçüm öncesi ve sırasında düşük-miktarda radyoaktif kaynağa maruz bırakılarak yüklemeye filtreden uzaklaştırılabilir. Doğru gravimetrik analiz için, düşük dielektrik sabitli ve diğer gazları absorblamayan filtreler kullanılmalıdır. Ayrıca kullanılan terazi, örnek kütlelerine uygun hassasiyette seçilmeli, laboratuvar atmosferinden etkilenmeyecek bir yere yerleştirilmeli, uygun sıcaklık ve nem şartları sağlanmalıdır [43] .

Çizelge 2.10 Pariküllerin fiziksel özelliklerinin ölçümünde kullanılan bazı cihazlar

| <b>CİHAZ</b>                                | <b>ÖLÇME PRENSİBİ</b>   | <b>ÖLÇME ARALIĞI</b>  | <b>NOT</b>   |
|---|---|---|--|
| Filtre Kağıdında Toplama                    | Diferansiyel gravimetrik kütle ölçümü   | TSP, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> >0.1 mg           | Nispeten ucuz  |
| Kuvars Kristal Mikroterazi                  | Titreşim frekansındaki değişime dayanan kütle ölçülmesi (yakın gerçek-zaman)                | TSP, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> | Yüksek kütle konsantrasyonu ve geniş partikül ölçüm limiti, daha pahalı  |
| TEOM  | Titreşim frekansındaki değişime dayanan kütle ölçülmesi (yakın gerçek-zaman)                | TSP, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> | Yarı uçucu bileşenler ve fazla yüklenme problemleri nedeniyle düşük ölçme eğiliminde. Hızlı değişen şartlar için uygun değil. Daha pahalı. |
| Kaskat Etki Metodu                          | Aerodinamik boyut ayırımına dayalı kütle dağılımının ölçülmesi                              | 0.1 - >10 µm  | Kütle dağılımında çok kullanılan bir cihaz, nispeten ucuz.   |
| Elektriksel Düşük Basınç Etkisi             | Aerodinamik boyut ayırımına dayalı kütle dağılımının ölçülmesi (gerçek-zaman)               | 0.1 - >10 µm  | Partikül örneklerinin yüklenmesine ve etki alanında partiküllerin topladığı akımı ölçmeye dayanan yeni bir teknik                          |
| Hareketli Partikül Boyutu Tarayıcısı (SMPS) | Elektrik alanda yüklü partiküllerin yakın gerçek-zaman tespitine dayanır.                   | 0.01 – 1.00 µm  | Sayı dağılımı için sık kullanılan bir cihaz, çok pahalı.   |
| Beta Ölçüm Cihazı                           | Aerosollerin filter üzerinde depolanmasıyla azalmanın belirlenmesine dayanır (gerçek zaman) | TSP, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> | Gerçek zaman partikül ölçümünde yaygın kullanılır, orta pahalılıkta.   |
| Tümleyici Nefelometre                       | Aerosoller tarafından saçılan ışığın ölçümüne dayanır                                       | TSP, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> | Genelde görüş mesafesi için kullanılır. Hassasiyeti zayıftır. Nispeten ucuz.   |
| Yoğunlaşmış Partikül Sayıcı                 | Yakın gerçek-zaman optik belirleyici, partikül yoğunlaşarak büyüdükten sonra.               | 0.003 - 3 µm  | Bağımsız olarak veya SMPS ile birlikte kullanılır, pahalı.   |

### **3. ZONGULDAK İLİ HAVA KİRLİLİĞİNE GENEL BAKIŞ [157]**

#### **3.1 Zonguldak İlinin Genel Tanıtımı**

Zonguldak Batı Karadeniz Bölgesindeki illerden biridir. İlin Batı Karadeniz Bölgesinde bulunması nedeniyle dağlar kıyıya paralel şekilde bulunmaktadır. Dağların ilin güneyinde bulunması İç Anadolu ile bağlantıyı güçleştirmektedir. İlde büyük ova ve yayla yoktur ancak yağışın her mevsimde olması ve arazinin fazla eğimi nedeniyle sellere elverişli bulunan alanlarda küçük ovalar oluşmuştur. 41 ile 41'27 dakika kuzey enlemleri, 31 48<sup>1</sup> ve 32.13<sup>1</sup> doğu boylamları arasında Türkiye'nin topraklarının % 1.1'ini kaplar.

#### **3.1.1 Nüfus**

Zonguldak sahip olduğu taşkömürü ocakları, demir-çelik ve kağıt fabrikası nedeniyle 1984 'li yıllara kadar Batı Karadeniz 'in en önemli işgücü potansiyeli olan bir ildi ve bu özelliği ile göç almaktaydı.

Ancak İlde 1990-1997 yılları arasında nüfus artışı olmamıştır. İl nüfusu 1990 yılı nüfusuna göre 0.355 oranında azalmıştır. Merkez ilçede nüfus azalmasının en önemli nedeni ilin içerisinde bulunduğu ekonomik durumdur. Türkiye Taşkömürü Kurumunun içinde bulunduğu darboğaz, ilde son yıllarda taşkömürü, demir-çelik işletmeleri, kağıt fabrikalarının dışında istihdam sağlayacak işyeri ve sanayilerin açılmamış olmasıdır. Bir başka ifade ile işsizlik en önemli göç nedeni olmuştur.

Zonguldak 'ın 1997 nüfus sayımına göre nüfusu 620.051 kişidir. Bu nüfusun % 65 'ine kentsel hizmetler götürülmektedir. Zonguldak 'ta merkez ilçe dahil olmak üzere 6 ilçe belediyesi, 26 belde belediyesi bulunmaktadır.

Çizelge 3.1 Zonguldak ili 1997 genel nüfus sayımı

| YER      | TOPLAM  | ŞEHİR NÜFUSU | KÖY NÜFUSU |
|----------|---------|--------------|------------|
| Merkez   | 219.274 | 106.742      | 112.532    |
| Alaplı   | 44.012  | 15.988       | 28.024     |
| Çaycuma  | 105.037 | 19.140       | 85.897     |
| Devrek   | 69.266  | 19.506       | 49.760     |
| Ereğli   | 155.123 | 74.078       | 81.045     |
| Gökçebey | 27.339  | 7.414        | 19.925     |
| Toplam   | 620.051 | 242.868      | 377.183    |

### 3.1.2. Tarım

İlin toplam olarak 103.271 hektarlık bir bölümü tarımsal alandır. Bu tarım alanlarının kullanılış amaçlarına göre dağılımı çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2 Tarım alanlarının kullanılış amaçlarına göre dağılımı

| KONU                              |         |
|-----------------------------------|---------|
| İLİN YÜZÖLÇÜMÜ (km <sup>2</sup> ) | 3.481   |
| TARIM ALANI (Ha)                  | 103.271 |
| a) SULU                           | 4.467   |
| b) SUSUZ                          | 98.804  |
| c) EKİLEN                         | 137.115 |
| d) NADAS                          | 3.207   |
| ORMANLIK ALAN (Ha)                | 184.000 |
| a) KORU                           | 184.000 |
| b) BALTALIK                       |         |
| ÇAYIR-MERA (Ha)                   | 20.961  |
| TARIM DIŞI ARAZI (Ha)             | 39.868  |
| TARLA (Ha)                        | 80.126  |
| BAĞ-BAHÇE (Ha)                    | 4.180   |
| EROZYONA MARUZ ALAN (Ha)          | 320.441 |
| EN ÖNEMLİ BİTKİSEL ÜRÜN           |         |
| a) EKİLİŞ ALANI (Ha)              | 40.194  |
| b) ÜRETİM MİKTARI                 | 97.757  |

İlde üretilen tarla ürünleri tahıllar, baklagiller, endüstriyel bitkiler, yağlı tohumlar, yumru bitkiler ve yem bitkileridir. İlde yöreye has ziraatı yapılan bitkiler Ereğli yöresinde yetiştirilen Osmanlı çileği adı altında Ereğli çileğidir. Bunun dışında tarla bitkileri bakımından dikkate değer bitkiler olarak, buğday, mısır, arpa, patates sayılabilir. Meyve üretiminde ise elma, armut, ceviz, kestane, fındık ağırlıklı durumdadır. Buğday üretiminde verim Türkiye ortalamasına göre düşüktür. Devrek ve Çaycuma buğday üretiminde önemli ilçeleri teşkil etmektedir. Mısır üretiminde Ereğli ve Çaycuma, arpa üretiminde ise Ereğli ilçesi önemli konumdadır. Sebzeçilik için en uygun araziler Ereğli, Çaycuma ve Devrek ilçelerindedir.

### **3.1.3. Sanayi**

Zonguldak 169 yılı aşan süredir taşkömürü üretiminin yapıldığı bu nedenle ekonomisinin sanayiye yani kömür ve kömüre dayalı sanayilere bağlı olan bir ildir. Sanayileşmesinin temel nedeni ülkenin koklaşabilir tek taşkömürünün bu ilde havzada üretilmiş olmasıdır. Sanayileşmenin başlangıcında taşkömürü üretimi ile ilgili sanayiler, kok fabrikası, lavvarlar (cevher zenginleştirme), maden ocakları, maden makinaları sanayi şeklinde iken 1940'lı yıllarda Çatalağzı Termik Santrali ve 1960'lı yıllarda Ereğli Demir Çelik Fabrikaları ile Çaycuma Kağıt Fabrikası türlerinde çeşitlenmiştir.

Zonguldak Türkiye'nin ağır sanayi bölgesidir. Türkiye'deki üç demir çelik fabrikasından biri Zonguldak'tadır. Yine Türkiye'nin koklaşabilir taşkömürünün üretildiği il olan Zonguldak'ta kömür 5 ayrı Müessese Müdürlüğünce üretilip (tüvenan) 3 ayrı lavvarda satılabilir hale getirilmektedir. Bir sanayi adı altında onlarca fabrika ve kompleksleri mevcuttur. Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları ayrı ayrı 12 fabrikadan oluşmaktadır.

2872 sayılı Çevre Yasasının 18. maddesi gereğince çevre kirliliğine yol açan işletmelerin guruplandırılmasına ilişkin çizelge aşağıdaki şekildedir.

Çizelge 3.3 İl geneli sektör türleri

| SEKTÖR TÜRÜ         | MERKEZ | ALAPLI | ÇAYCUMA | DEVREK | EREĞLİ | GÖKÇEBEY |
|---------------------|--------|--------|---------|--------|--------|----------|
| Demir-Çelik Sanayi  | -      | -      | -       | -      | 1      | -        |
| Maden Sanayi        | 12     | 3      | -       | 1      | -      | -        |
| Enerji              | 1      | 1      | -       | -      | -      | -        |
| Toprak Sanayi       | -      | -      | 3       | -      | -      | 2        |
| Orman Ürünleri      | -      | -      | -       | 3      | 1      | -        |
| Tekstil             | 11     | 1      | 6       | -      | -      | -        |
| Gıda                | 4      | 2      | 6       | 2      | 6      | 2        |
| Gemi İmalat         | -      | -      | -       | -      | 4      | -        |
| Lastik-Kauçuk Elm.  | -      | -      | -       | 2      | -      | -        |
| Kimya Sanayi        | -      | -      | -       | -      | -      | 1        |
| Kağıt Sanayi        | -      | -      | 1       | -      | -      | -        |
| Plastik Yapı Elm.   | 2      | -      | 1       | -      | 1      | -        |
| Mobilya             | 2      | -      | -       | 1      | -      | 1        |
| Ayakkabı-Terlik     | 1      | -      | -       | -      | -      | -        |
| Metal Sanayi        | -      | -      | 1       | 1      | 6      | -        |
| Makine              | -      | 1      | 1       | -      | 6      | 1        |
| İnş. Elem.-Kireç    | -      | -      | -       | 1      | 2      | -        |
| Yem                 | -      | -      | 1       | -      | -      | -        |
| Nakliyat            | -      | -      | -       | -      | 1      | -        |
| Boru Fabrikası      | -      | -      | -       | -      | 6      | -        |
| Gaz Dolun Tesisleri | -      | -      | -       | -      | 1      | 1        |
| Çimento Sanayi      | -      | -      | -       | -      | 3      | -        |
| TOPLAM              | 33     | 8      | 20      | 11     | 38     | 8        |

#### 3.1.4. İklim Yapısı

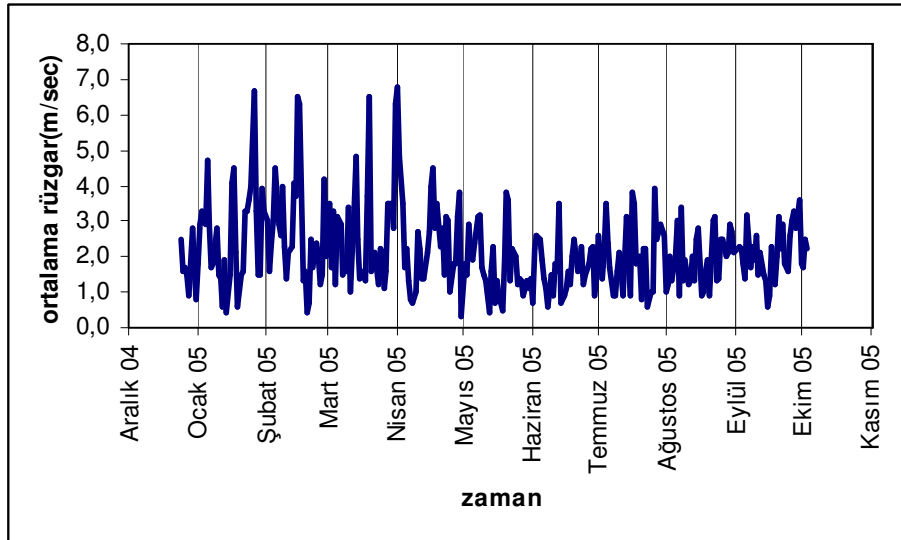
Zonguldak 'ta Karadeniz iklimi egemen olup, her mevsimi yağışlı ve ılımandır. Ancak kıydan iç kesimlere doğru gidildikçe iklim sertleşmektedir. İlde mevsimler arası sıcaklık farkı ile gece-gündüz sıcaklık farkı fazla değildir. İl içinde yağış güneyden kuzeye doğru artmaktadır ve nem oranı oldukça yüksektir.

**Rüzgar:** Rüzgarlar Zonguldak ve Kdz. Ereğli 'de en fazla kuzey, Devrek 'te batı ve güney yönünden esmektedir. Kent merkezinde hakim rüzgar yönü; 1. derecede : N (kuzey), 2. derecede : SSE (güneygüneybatı), 3. derecede : SW (güneydoğu)'dır.

Ortalama rüzgar hızı 2,4 m/sn 'dir. Hakim rüzgarların en çok olduğu aylar;

1. derecede hakim rüzgar ayları : Ocak, Şubat, Ağustos,
2. derecede hakim rüzgar ayları : Aralık, Ocak, Şubat,
3. derecede hakim rüzgar ayları : Şubat, Kasım Aralık şeklindedir.

Çalışmanın yapıldığı 24.12.2005 – 07.10.2005 tarihleri arasında Zonguldak günlük ortalama rüzgar (m/sn) değerleri Şekil 3.1 'de verilmiştir.



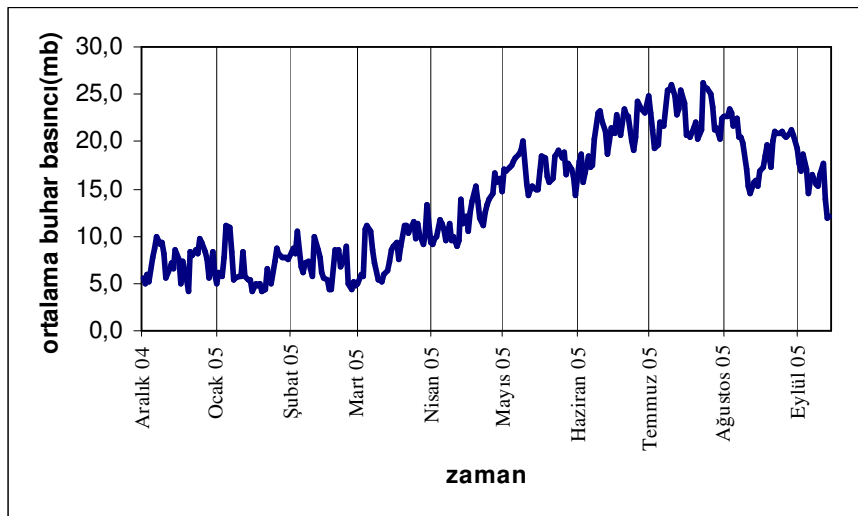
Şekil 3.1 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. rüzgar



**Basınç:** Basınç ilin rakımına, kirlenici emisyonlarına ve havanın akımına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. 53 yıllık değerlere göre ortalama basınç 999.5 milibar, en yüksek yerel basınç 1030.0 milibar, en düşük yerel basınç 967.2 milibardır. Deniz kenarında olması, kentin solunumunun düşük olması basıncın yüksek olmasına neden olmaktadır. İlde aylara göre ortalama, en yüksek ve en düşük basınç değerleri Çizelge 3.4 'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Aylara Göre Ortalama, En Yüksek ve En Düşük Basınç Değerleri

| AYLAR   | Ortalama Yerel Basınç (hPa) | En Düşük Yerel Basınç (hPa) | En Yüksek Yerel Basınç (hPa) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Ocak    | 1001.1                      | 1027.3                      | 967.2                        |
| Şubat   | 1000.4                      | 1021.3                      | 974.1                        |
| Mart    | 1000.0                      | 1023.7                      | 971.2                        |
| Nisan   | 998.1                       | 1014.3                      | 972.2                        |
| Mayıs   | 998.1                       | 1014.3                      | 977.3                        |
| Haziran | 997.2                       | 1009.8                      | 982.1                        |
| Temmuz  | 996.4                       | 1007.0                      | 982.7                        |
| Ağustos | 996.9                       | 1007.6                      | 981.1                        |
| Eylül   | 1000.1                      | 1014.3                      | 980.4                        |
| Ekim    | 1002.2                      | 1019.1                      | 979.9                        |
| Kasım   | 1002.2                      | 1024.2                      | 977.2                        |
| Aralık  | 1001.5                      | 1030.0                      | 974.2                        |



Şekil 3.2 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. buhar basıncı

Çalışmanın yapıldığı 24.12.2005 – 07.10.2005 tarihleri arasında Zonguldak günlük ortalama buhar basıncı (mb) değerleri Şekil 3.2 'de verilmiştir.

Sis ve Nem: İlde ortalama sisli günlerin sayısı 60 yıllık verilere göre yılda 23.7 gündür. İlde 60 yıllık verilere göre ortalama sisli günler sayısı Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Buna göre sisin en fazla olduğu aylar Mart, Nisan ve Mayıs ayları, en az olduğu aylar Eylül ve Ekim aylarıdır.

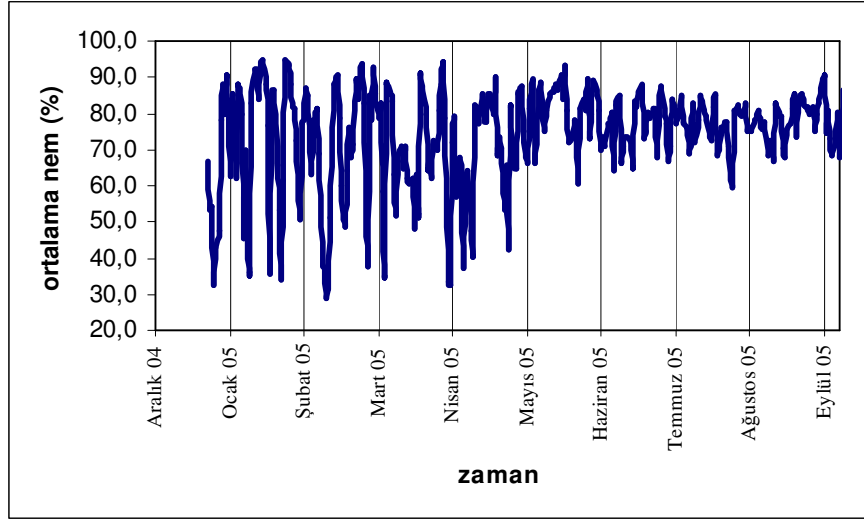
Çizelge 3.5. Ortalama sisli günlerin sayısı

| Rasat Süresi | AYLAR |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Ortalama Sisli Günler Sayısı |
|--------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------------------------|
|              | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |                              |
| 60 yıl       | 2.3   | 2.4 | 4.8 | 5.8 | 5.0 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.1 | 23.7                         |

İlde 54 yıllık verilere göre ortalama bağıl nem oranı % 72 'dir. Aylara göre ortalama bağıl nem verilere Çizelge 4.6 'da verilmiştir. Buna göre ilde bağıl nemin en fazla olduğu aylar Mayıs ve Ekim ayları, en az olduğu ay ise Aralık ayıdır.

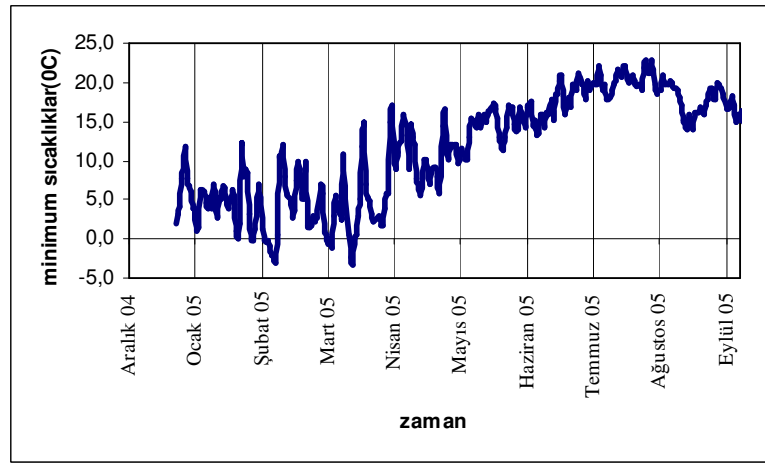
Çizelge 3.6. Ortalama bağıl nem verileri

| Rasat Süresi | AYLAR |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Ortalama Bağıl Nem (%) |
|--------------|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------------------------|
|              | 1     | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |                        |
| 54 yıl       | 70    | 70 | 71 | 72 | 74 | 73 | 73 | 73 | 73 | 74 | 70 | 69 | 72                     |

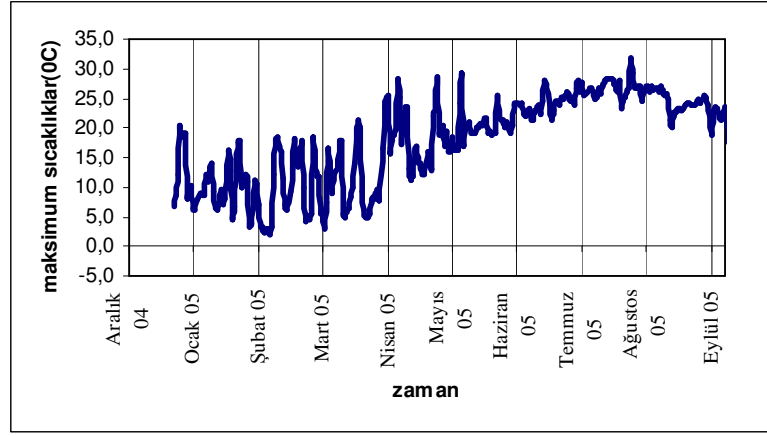


Şekil 3.3 Zonguldak Aralık 2004 - Ekim 2005 günlük ort. nem

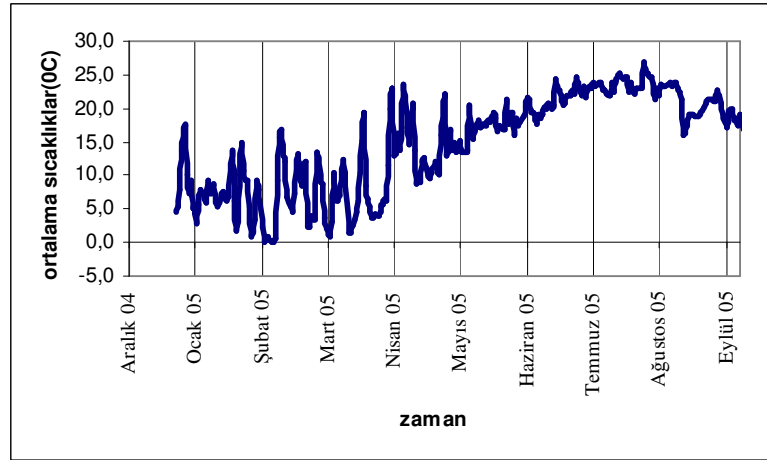
Sıcaklık: Yıllık ortalama sıcaklık 9-14 °C 'ler arasındadır. İlde ortalama sıcaklık 13.2 °C'dir. Zonguldak 'ta 13.4 °C, Devrek'te 13.8 °C, Kdz. Ereğli 'de 13.7 °C 'dir. İlde 54 yıllık veriler sonucunda ortalama en yüksek sıcaklığın 40.5 °C, en düşük sıcaklık ise –8,0 °C 'dir. En yüksek sıcaklık Haziran ayında, en düşük sıcaklık ise Şubat ayında kaydedilmiştir. Çalışmanın yapıldığı 24.12.2005 – 07.10.2005 tarihleri arasında Zonguldak günlük maksimum, minumum ve ortalama sıcaklık değerleri Şekil 3.4a.b.c 'de verilmiştir.



Şekil 3.4.a Zonguldak Aralık 2004- Ekim 2005 sıcaklık değişimleri (min)



Şekil 3.4.b Zonguldak Aralık 2004- Ekim 2005 sıcaklık değişimleri (max)



Şekil 3.4.c Zonguldak Aralık 2004- Ekim 2005 sıcaklık değişimleri (ort.)

Buharlaşma ve Transpirasyon: Zonguldak 'da yıllık ortalama buharlaşma 27 yıllık verilere göre 1133.7 mm 'dir. Günlük en çok buharlaşma ortalaması 20.0 mm 'dir. İldeki aylara göre buharlaşma miktarları Çizelge 3.7 'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Aylara göre buharlaşma miktarları

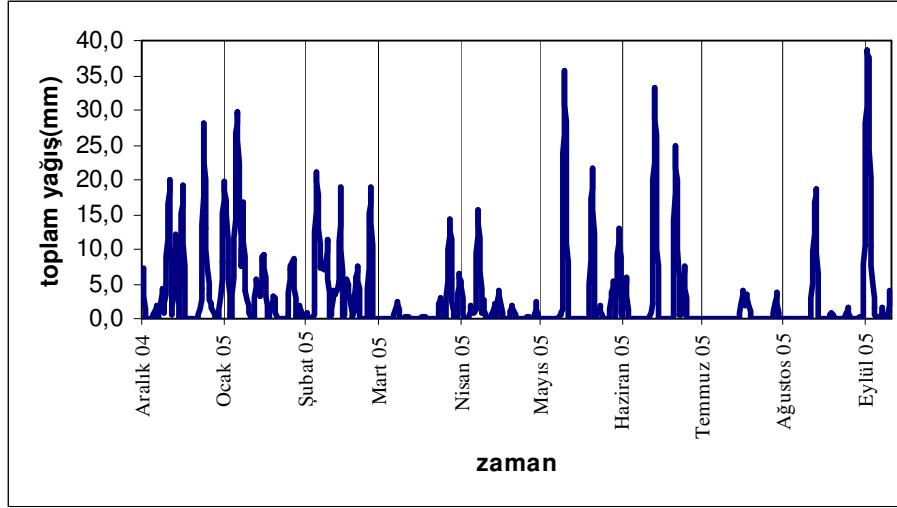
| Rasat Süresi | AYLAR |      |      |      |       |       |       |       |      |      |      |       | Ortalama Buharlaşma (mm) |
|--------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|--------------------------|
|              | 1     | 2    | 3    | 4    | 5     | 6     | 7     | 8     | 9    | 10   | 11   | 12    |                          |
| 27 yıl       | 71.2  | 74.2 | 63.8 | 99.6 | 102.2 | 112.3 | 115.2 | 105.9 | 99.1 | 92.6 | 95.6 | 102.0 | 1133.7                   |

Yağışlar: Yağışlar il içinde güneyden kuzeye doğru artmakta ve genellikle yağmur şeklinde olmaktadır. Merkez ilçede yıllık yağış ortalaması 60 yıllık verilere göre 1220.2 mm 'dir. Yağışlar iç kesimlere doğru gidildikçe azalır. Ortalama toplam yağış verilerine göre en fazla yağış Kasım ayında 146.4 mm., en az yağış ise Mayıs ayında 53.8 mm 'dir. Günlük en fazla yağış bilgilerine göre ortalama yıllık yağış miktarı 431.5 mm 'dir. Günlük en çok yağış miktarı Ağustos ayında 431.5 mm 'dir. Günlük en düşük yağış ise Mayıs ayında 53.5 mm 'dir.

Çizelge 3.8 Yağışların aylara göre dağılımı

|                                     | AYLAR |       |      |      |      |      |      |      |      |       |       |       | Yıllık |
|-------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
|                                     | 1     | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10    | 11    | 12    |        |
| Ortalama yağış miktarı (mm)         | 141.3 | 102.5 | 92.1 | 69.2 | 53.8 | 69.9 | 72.8 | 86.4 | 95.3 | 144.7 | 146.4 | 145.8 | 1220.2 |
| Ortalama yağışlı gün sayısı         | 2.8   | 3.4   | 1.7  | 0.0  | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.3   | 0.7   | 8.9    |
| Ortalama donlu günler sayısı        | 0.2   | 0.0   | 0.0  | 0.2  | 0.1  | 0.1  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.1   | 0.2   | 0.4   | 1.3    |
| Ortalama kırağılı günler sayısı     | 2.1   | 1.8   | 1.8  | 0.1  | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.5   | 1.8   | 8.1    |
| En yüksek kar örtüsü kalınlığı (cm) | 105   | 96    | 61   | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 25    | 43    | 105    |
| Ortalama karla örtülü gün sayısı    | 4.6   | 3.8   | 1.9  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.4   | 1.2   | 11.9   |
| En yüksek kar örtüsü (cm)           | 105   | 96    | 61   | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 25    | 43    | 105    |

Çalışmanın yapıldığı 24.12.2005 – 07.10.2005 tarihleri arasında Zonguldak günlük toplam yağış (mm) değerleri Şekil 3.5 'de verilmiştir.



Şekil 3.5 Zonguldak Aralık 2004- Ekim 2005 günlük toplam yağış (mm) değişimleri

Kar ve Don: Çizelge 3.9 'da verilen bilgilere göre Zonguldak 'da son 60 yılda ortalama karla örtülü gün sayısı yılda 11.9 gündür. En yüksek kar kalınlığı Ocak ayında 105 cm.dir. Ortalama donlu günler sayısı yıllık 1.3 iken en fazla don olayının olduğu ay Aralık ayıdır. Ortalama kırılgılı gün sayısı yıllık 8.1, en fazla kırılgılı ay Ocak ayıdır.

Çizelge 3.9 Aylara Göre Ortalama Karlı, Donlu ve Kırılgılı Günler Sayısı

|                                     | AYLAR |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Yıllık |
|-------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
|                                     | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |        |
| Ortalama Donlu Günler Sayısı        | 0.2   | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 1.3    |
| Ortalama Kırılgılı Günler Sayısı    | 2.1   | 1.8 | 1.8 | 0.1 | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.5 | 1.8 | 8.1    |
| En Yüksek Kar Örtüsü Kalınlığı (cm) | 105   | 96  | 61  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 25  | 43  | 105    |
| Ortalama karla örtülü gün sayısı    | 4.6   | 3.8 | 1.9 | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.4 | 1.2 | 11.9   |

## 3.2 Hava Kirletici Emisyon Kaynakları

### 3.2.1 Endüstriyel Emisyonlar

Zonguldak ili ve ilçelerinde kömür ve kömüre dayalı sanayilerin oluşturdukları emisyonlar; kömür ocaklarından metan (CH<sub>4</sub>), karbondioksit (CO<sub>2</sub>), toz (PM).

Genel olarak sanayi tesislerinin üretim şekilleri ve teknolojilerine göre yaydıkları emisyon çeşitleri değişmektedir. Bu emisyonlar termik santrallerden karbondioksit (CO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO), kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), havada asılı partiküler madde (PM); demir çelik fabrikalarından toz (PM), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO); kağıt fabrikalarından toz (PM), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO) ile diğer sanayilerden kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO), flor (F), aldehit şeklindedir.

Bölgedeki başlıca endüstri sektörleri, oluşturdukları hava kirliliği açısından ayrı ayrı ele alınırsa:

Maden: Koklaşabilir taşkömürünün üretildiği Zonguldak 'ta önemli bir kirletici emisyon olan metan gazı (CH<sub>4</sub>) günde ortalama 56 ton kadar atmosfere salınmaktadır. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nin 6. Maddesine göre metan gazı atmosfere uzun vadede salınmaması gereken bir gazdır. Metan gazı atmosfere saatlik 280 mikrogram/m<sup>3</sup> oranında salınabilirken Zonguldak atmosferine uzun vadede 1527 miligram/m<sup>3</sup> oranında salınmaktadır.

Enerji: 1948 yılında 129 MW gücünde taş kömürüne göre dizayn edilen ve ülkenin ilk termik santrali olan Çatalağzı A Termik Santrali 1991 yılında devre dışı bırakılmıştır. Başlangıçta en çok % 14 külü olan kömürü kullanan santral daha

sonraları % 50 külü olan kömür yakmaya başlayınca bacalarından atmosfere kabul edilebilir değerlerin 4.5-5 katı kadar fazla oranlarda tozu atmosfere salmıştır. 1990-1991 yıllarında hafif ve orta şistleri yakarak enerji üretmek üzere dizayn edilen Çatalağzı B Termik Santrali'nde bacalarda % 90 verimle çalıştırılan elektrofiltreler yardımı ile kabul edilebilir değerlerde toz atmosfere salınmaktadır.

Metalürji: Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları yeni teknolojiye sahip olması nedeniyle az oranda hava kirliliğine neden olmaktadır.

Kağıt: 1970 yılında işletmeye açılan Çaycuma Kağıt Fabrikası kraft kağıdı üretmek için dizayn edilmiştir. Seka Kağıt Fabrikası yakıt olarak 5-6 nolu fuel-oil kullanmaktadır ve kükürtdioksit emisyonu fazla oranda atmosfere salınmaktadır.

### **3.2.2 Kullanılan Yakıtlardan Kaynaklanan Emisyonlar**

Zonguldak koklaşabilir taşkömürünün üretildiği tek ildir. Üretilen kömür enerji ve sanayi de kullanıldığı gibi yakacak olarak da kullanılmaktadır. Kömür üretimi ilde yaklaşık olarak 169 yılı aşkın bir süredir yer altı işletmeciliği ile yapılmaktadır. Hem yer altı kömür ocaklarının havalandırılmasında hem ocaklardan çıkartılan kömürlerin taşınmasında hem de satılabilir hale getirilmesinde yani lavvarlarda yıkanması sırasında birtakım çevre sorunları yaratılmaktadır. Zonguldak kömürünün kalorifik değeri oldukça yüksektir. Buna karşın taşıdığı kükürt değeri çok düşüktür. Tam yanma sağladığında oluşan kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>) emisyonu diğer yakıtlardan daha az düzeydedir. Zonguldak taşkömürünün özellikleri aşağıdaki gibidir.



### **Değerler (Orijinal Kömürde)**

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Nem                    | : % 2 ± 1          |
| Kül                    | : % 13 ± 2         |
| Uçucu Madde            | : % 27 ± 1         |
| Sabit Karbon           | : % 57 ± 2         |
| Toplam Kükürt          | : % 0,8 (maksimum) |
| Üst Isıl Değer Btu/lb  | : 12.870           |
| Alt Isıl Değer Kcal/Kg | : 6.950            |

### **Değerler (Kuru Kömürde)**

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Kül                    | : % 13 ± 2         |
| Uçucu Madde            | : % 28 ± 1         |
| Sabit Karbon           | : % 58 ± 1         |
| Toplam Kükürt          | : % 0,8 (maksimum) |
| Üst Isıl Değer Btu/lb  | : 13.140           |
| Alt Isıl Değer Kcal/Kg | : 7.300            |

Koklaşabilir taşkömürünün üretildiği tek havza olan Zonguldak 'ta ısınmada kullanılan yakıtlarda en büyük pay taşkömürünüdür. Taşkömürü yanında sıvı yakıt (mazot, fuel-oil), linyit, odun gibi yakıtlar da ısınmada kullanılmaktadır.

### **3.2.3 Trafikten Kaynaklanan Emisyonlar**

Zonguldak Valiliği Emniyet Müdürlüğü'nden alınan bilgilere göre, il trafiğine kayıtlı 98.897 adet motorlu araç, 325 motorsuz araç bulunmaktadır. Makine Mühendisleri Odası Başkanlığınca yürütülen egzoz gazı ölçümlerinde 1998 yılında 36.009 adet, 1999 yılında (02.12.1999 tarihine kadar) 37.465 adet araçta ölçüm yapılmıştır.

## 4. METERYAL METOD

### 4.1 Örnekleme

#### 4.1.1 Örnekleme Bölgesi ve Seçimi

PM örnekleme yeri seçimiyle ilgili kriterleri EPA “Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>” (EPA, 1997a) isimli raporunda belirlemiştir. Buna göre bir PM örnekleme noktası seçimi yerel meteoroloji, jeoloji, arazi kullanımı ve PM kaynaklarının birlikte değerlendirildiği bir süreç sonunda belirlenmelidir.

Seçilen bölgenin öncelikle örnekleme programının amaçlarına uygun olarak hem güvenli örnekleme yapılabilmesini hem de bölgeyi temsil edebilmesi gerekmektedir. Yer seçiminde göz önünde bulundurulması gereken bazı temel kriterler;

- İstasyon bölgesi ölçeği örnekleme programının amaçlarına ve ilgilenilen kaynağın etki alanına bağlı olarak seçilmelidir.
- Zaman ölçeği; meteorolojik parametreler zaman içinde değişim gösterdiğinden örnekleme zaman aralığı bu değişimleri temsil edebilecek şekilde seçilmelidir.
- Bina, duvar gibi engellerden en az 2 m uzakta bulunmalıdır.
- Örnekleme girişi yer seviyesinden 2-15 m yukarda olmalıdır.
- İstasyon bölgesi direkt olarak bir kaynaktan etkilenmemelidir.

Diğer taraftan; örnekleme bölgesine örnekleme gerçekleştirecek personelin güvenli bir şekilde ulaşmasına dikkat edilmelidir. Ölçüm numunelerinin toplanması, taşınması, stabil halde korunması, cihazın bakımı, filtre değişimi, gibi işlemler için kolay ulaşım imkanlarının sağlanması gerekmektedir. Cihazın çalışması için elektrik bağlantısının sorunsuz sağlanması gerekmektedir [158].

Yer seçimi ile ilgili kriterler göz önünde bulundurularak, çalışmanın amacına uygun veri toplamak amacıyla bir adet Dichotomous cihazı şehir merkezinde

bulunan Zonguldak Karaelmas Üniversitesi kampus alanına yerden yaklaşık 4 m yüksekliğe ve 41.4508 N, 31.7726 enlem-boylam konumuna yerleştirilmiştir (Şekil 4.1). Seçilen istasyon her hangi bir emisyon kaynağının direkt etkisi altında değildir. En yakın otoyola yaklaşık 100 m mesafededir. Karadenize yaklaşık 2 km mesafededir ve dışsal müdahalelere korunaklı bir konumdadır.

#### 4.1.2 Örneklem Bölgesinin Tahmini Günlük PM Değerleri

##### 4.1.2.1 Endüstriden Kaynaklanan PM

Bölgede endüstriden kaynaklanan hava kirliliği, maden, enerji, metalürji, kağıt ve tuğla sektörleri olarak incelenebilir. Çatalağzı termik santrali, Ereğli demir-çelik fabrikaları bölgenin hava kirliliği açısından en önemli iki kaynağıdır. Sanayiden kaynaklanan günlük partikül madde yükünün belirlenmeye çalışıldığı bu bölümde tesislerin proses, teknoloji ve kapasitesi ile ilgili yeterli bilgi temin edilemediği için sadece kullanılan yakıttan kaynaklanan günlük ortalama partikül madde emisyonları çeşitli emisyon faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır, doğrudan üretim işlemlerinden kaynaklanan kirleticilere ilişkin bir hesaplama yapılamamıştır.



Şekil 4.1 Çalışma bölgesi haritası ve örneklem noktası

Çizege 4.1 Önemli sanayilerden kaynaklanan tahmini emisyon değerleri

| Yakıt Türü | Yakıt Miktarı                   | Emisyon Faktörü                            | PM <sub>10</sub>    |
|------------|---------------------------------|--|---------------------|
| ÇATES      |                                 |  |                     |
| Taş kömürü | 5000-5500 ton/gün               | 2,82 <sup>a</sup> g/kg                     | ≈15 ton/gün         |
| ERDEMİR    |                                 |  |                     |
| Taş kömürü | 1 636 536 ton/yıl               | 2,82 <sup>a</sup> g/kg                     | 12,6 ton/gün        |
| Kok        | 239 229 ton/yıl                 | 2,82 <sup>a</sup> g/kg                     | 1,8 ton/gün         |
| Fuel oil   | 75 458 ton/yıl                  | 2,9 <sup>b</sup> g/kg                      | 600 kg/gün          |
| D.Gaz      | 297 455 841 m <sup>3</sup> /yıl | 16.02-80.99 mg/m <sup>3</sup> <sup>c</sup> | 13 – 66 kg/gün      |
| Σ          |                                 |  | ≈ <b>30 ton/gün</b> |

<sup>a</sup>: Taşkömürü yakan alttan beslemeli kazanlar için emisyon faktörü Acurex Corp.(1985) [159]

<sup>b</sup>: Ağır Fuel-oil için EPA, 1985 [160]

<sup>c</sup>: geniş endüstriyel kazanlar (>100E6 Btu/h) US EPA (1993)[161]

Çatalağzı Termik Santrali Zonguldak-Filyos karayolu Zonguldak-Ankara demiryolu kıyısında il merkezine 17 km. uzaklıkta kurulmuştur. Santralin Karadeniz kıyısında batı tarafı 260 m. doğu tarafı 682 m. uzunlukta bir limanı mevcuttur. Santralin Zonguldak Limanına uzaklığı ise 11 km 'dir. Kömüre dayalı termik santraldeki ana işlem, kömürdeki kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu dönüşüm, büyük miktardaki kömürün kazan adı verilen yanma odalarında yakılması ile elde edilen ısıyla bir dizi arıtma işlemleri ile saflaştırılan suyun buharlaştırılması ve bu buharın türbin-jenaratör ikilisinde elektrik enerjisi üretiminde kullanılmasıyla sağlanmaktadır. Çatalağzı termik Santralına kömür TTK Genel Müdürlüğü 'nün Zonguldak ve Çatalağzı filtrasyon tesislerinden temin edilmektedir. 2.x.150 Mw lik santral için gerekli kömür miktarı günlük iki ünite için toplam 5 000 – 5 500 ton/gün 'dür [157] . Santralde yakıt olarak şlam yani % 50 küllü atık kömürler yakıldığı bilinmektedir. Bu durumda oluşan PM yükünün bu Çizelgede belirtilen değerlerden (15 ton/gün) daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Kdz.Ereğli kıyısında, yaklaşık 4 km<sup>2</sup> 'lik bir alan üzerinde kurulu bulunan ERDEMİR, halen ülkemizin en büyük ve yassı çelik üreten tek entegre kuruluşudur.

1997 yılı dünya çelik üreticileri sıralamasında, 2,7 milyon ton ham çelik üretimi ile 72. olmuştur. Enerji tüketim potansiyeli yönünden ülkemizin en büyük tesisleri arasında yer alan ERDEMİR, Türkiye 'nin toplam yıllık enerji tüketiminden yaklaşık % 2.5 oranında pay almaktadır. Bu enerji yapısına göre ERDEMİR 'in satın aldığı birincil enerjilerin 2002 yılı fiili değerleri hesaplamada kullanılmıştır [162] .

Bölgedeki en önemli iki sanayisini oluşturan Çatalağzı Termik Santrali ve Ereğli demir-çelik fabrikası sadece yanma kaynaklı günlük PM emisyonları açısından değerlendirildiğinde, PM kontrolü olduğunda dahi bölgenin hava kalitesini önemli ölçülerde tehdit ettiği görülmektedir.

#### 4.1.2.2 Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan PM

Zonguldak Belediyesi Emlak Müdürlüğü 'nden elde edilen bilgiye göre merkez ilçeye kayıtlı konut sayısı 55.000 'dir. Bu konutların % 90 'ı sobalı olup yakıt olarak taşkömürü kullanmaktadır. Kaloriferli dairelerin ise % 90 'ı taşkömürü kullanırken, % 1 'i fuel-oil kullanmaktadır. Hane başına yıllık yakıt tüketimi sobalı konutlarda 2 ton, kaloriferli konutlarda 3 ton olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 4.2 Merkez ilçe ısınma kaynaklı tahmini emisyon değerleri

| Konut türü  | Sayısı | Emisyon Faktörü                   | Tahmini PM (kg/gün) |
|-------------|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Sobalı      | 49500  | 6,2*0,5 kg/ton yakıt <sup>a</sup> | 840                 |
| kaloriferli |        |                                   |                     |
| kömür       | 4950   | 6,2*0,5 kg/ton yakıt <sup>a</sup> | 126                 |
| fuel-oil    | 550    | 1,9 kg/ton <sup>b</sup>           | 8,5                 |
| Σ           |        |                                   | ≈ 975               |

<sup>a</sup>: EPA AP 42; Table 1.1-4. [163]

<sup>b</sup>: Hafif Fuel-oil için EPA, 1985 [160]

Evsel ısınma kaynaklı günlük tahmini partikül madde emisyonları Çizelge 4.2 'de gösterilmiştir. Buna göre ısınma mevsiminde kent atmosferine günde yaklaşık 975 kg partikül madde salınmaktadır.

#### 4.1.2.3 Trafikten Kaynaklanan PM

Örnekleme bölgesinin yaklaşık 2 km uzağında ve sahil kenarından D010 karayolu geçmektedir. Ayrıca çok yakın olmamakla birlikte ölçüm noktası etrafında yerleşim yerleri arasına dağılmış tali yollar da bulunmaktadır. Hem bu bölgelerden hem de kentin genelinde bulunan il trafiğine kayıtlı 98.897 adet çeşitli sınıflardaki motorlu araçlardan atmosfere partikül madde yayılmaktadır. Araç dağılımı 2003 yılı Türkiye genelindeki taşıt oranları göz önüne alınarak oranlanmıştır.

Çizelge 4.3 Trafik kaynaklı emisyon değerleri

|                   |       | Kat Edilen Yol | Egzoz                      |                           | Egzoz harici                | PM <sub>10</sub> (kg/gün) taşıt |
|-------------------|-------|----------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
|                   |       |                | PM <sub>10</sub> * (gr/km) | PM <sub>10</sub> (gr/gün) | PM <sub>10</sub> * (gr/gün) |                                 |
| Benzinli Otomobil | 17801 | 20             | 0.1                        | 2                         | 0.8                         | 50                              |
| Dizel Otomobil    | 54393 | 20             | 0.2                        | 4                         | 1.6                         | 300                             |
| Minibüs           | 3956  | 28             | 0.3                        | 8.4                       | 4.2                         | 50                              |
| Otobüs            | 1977  | 30             | 0.5                        | 15                        | 7.5                         | 44                              |
| Kamyonet          | 14836 | 27             | 0.5                        | 13.5                      | 6.75                        | 300                             |
| Kamyon            | 5934  | 27             | 0.5                        | 13.5                      | 6.75                        | 120                             |
| Toplam            | 98897 |                |                            |                           |                             | <b>864</b>                      |

\*: Değerler EPA' nın resmi el kitabı (HBEFa2.1) kullanılarak hesaplanmıştır [164]

Zonguldak İli 'nin tek merkezli bir kent modeline uygun olarak yapılandırıldığı söylenebilir. Hemen hemen tüm ekonomik faaliyetler ve iş olanakları kent merkezinde bulunmaktadır. Çalışan nüfusun bir kısmı kent merkezine ulaşmak amacıyla çevre yerleşim yerlerinden (Kilimli, Kozlu gibi) hem özel oto hem de otobüs, minibüs gibi toplu taşıma araçlarıyla seyahat etmek zorundadırlar. Kentin bu yerleşim ve ulaşım yapısı dikkate alınarak ulaşımdan kaynaklanan PM emisyonu hesabı bazı kabuller yapılarak tahmini olarak hesaplanmıştır. Çolob ve Brownstone (2005) yerleşim yoğunluğunun araç kullanımı ve enerji tüketimi üzerine etkilerini belirleme amaçlı yaptığı çalışmada, Kaliforniya için günlük araç başına kat edilen yol ve tüketilen enerji miktarları takip yoluyla tespit edilmiştir [165]. Araç türleri ve günlük ortalama kat edilen yol verilerinden hareketle Zonguldak İli için düzeltilmiş değerler kullanılarak trafik kaynaklı PM emisyon miktarları tahmin

edilmeye çalışılmıştır. Buna göre; il trafiğine kayıtlı araç sayılarına göre günlük ortalama kat edilen yol ve emisyon faktörlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda kent atmosferine trafik kaynaklı PM emisyonu katkısı Çizelge 4.3 'te verilmiştir.

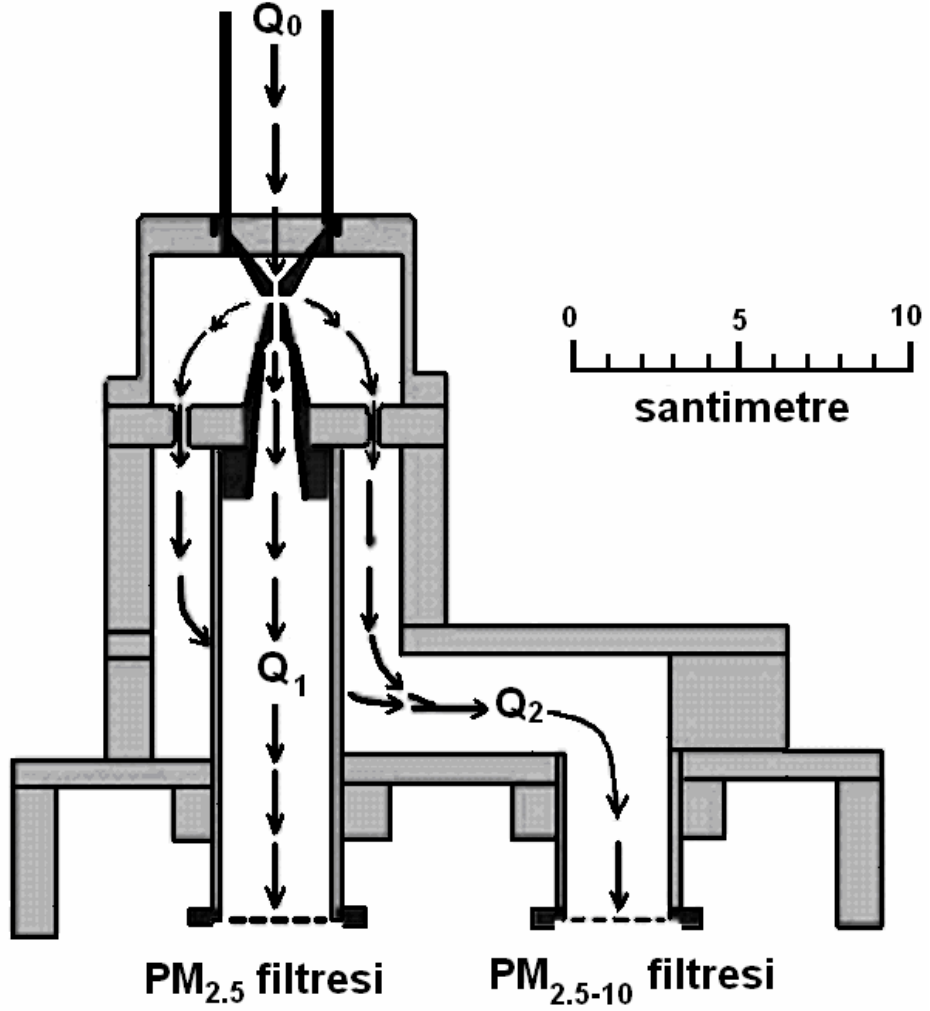
#### 4.1.3 Örnekleyici Ekipman

Bu çalışmada, partikül maddelerin toplanması amacıyla Anderson Otomatik Dichotomous (seri 245) örnekleyicisi kullanılmıştır. Cihaz, atalet kuvvetlerinin çarpma etkisi prensibine göre farklı boyutlardaki parçacıkları ayırabilmektedir (Şekil 4.2). Dichotomous cihazı giriş başlığından  $PM_{10}$  boyutundaki partiküller girer, cihaz içindeki bir kütle ayırıcısıyla  $PM_{2.5}$  partiküller bir filtre üzerinde toplanırken,  $PM_{2.5-10}$  partiküller ise başka bir filtre üzerinde toplanmaktadır. Böylece birinci filtrede aerodinamik çapı  $2.5 \mu m$  'den küçük partiküller, diğerinde ise aerodinamik çapı  $2.5 \mu m$  ile  $10 \mu m$  arasında olan partiküller toplanmış olur.

Örnekleyicinin toplam debisi  $1 m^3/saat$  tir. Bu debinin  $0.9 m^3/saat$  'i  $PM_{2.5}$  partiküllerinin,  $0.1 m^3/saat$  'i ise  $PM_{2.5-10}$  partiküllerinin kütleli ayırımında kullanılmaktadır. Partiküllerin atalet etkilerine göre bu iki ayrı debi sayesinde ayrılarak farklı kanallardan farklı filtrelere taşınırlar.

Dichotomous örnekleyicisinde partikül maddeler üniform bir şekilde  $37 mm$  çaplı  $2 \mu m$  gözenek çaplı politetrafloroetilen (PTFE) membran filtrelerde toplanmıştır. Partiküllerin toplanmasında kullanılan filtreler; hava akımına karşı düşük dirençli, temiz filtre için düşük konsantrasyonlu olmaları nedeniyle seçilmiştir. Membran filtreler düşük hacimli örnekleyiciler için temiz konsantrasyonları, boşluk çapları gibi özellikleriyle ideal ortamlardır.

Filtreler kullanılmadan önce ve sonrasında nem etkisinden korunması için 24 saat süreyle desikatörde bekletilerek tartılmıştır. Tartım sonrası hava almaz plastik petri tabaklarına yerleştirilmiştir.



Şekil 4.2 Dichotomous örnekleyicisinin çalışma prensibi



## 4.2 Elementel Analiz

Partikül örneklerinin elementel analizinde çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır, [22];

- X-Ray Flüoresans Analizi (XRF)
- Proton-Induced XRayEmission (PIXE) Analysis
- Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)
- Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy
- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri (AAS)

Bu çalışmada partikül örneklerinin elementel analizi için (EDXRF) analizi kullanılmıştır.

*X-Ray Flüoresans Analizi (XRF)*'nde filtre kalıntısı yüksek x-rays enerjisine maruz bırakılır. Bunun sonucunda örnekteki her bir elementin atomlarının iç kabuklarından elektron atılır. Yüksek enerjili elektron düşük enerjili boş orbitale düştüğünde, belli bir sayıda flüoresan fotonu her bir elementin konsantrasyonuyla orantılı olarak yayılır. İki türü vardır:

1. Dalgaboyu dağıtıcı XRF (WDXRF): X-rays fluoresansı gözlemek için kristal kırınımı kullanılır. Aynı anda tek element belirlebilir, girişimi minimize eder ve yüksek spektral çözüm sağlar.
2. Enerji Dağıtıcı XRF (EDXRF): X-rays flueransı gözlemek için yarı-iletken silisyum dedektör kullanılır. EDXRF çok sayıda elementi eşanlı olarak yüksek hassasiyetle belirleyebilir ancak potansiyel spektral girişimler kompleks spektral çözüme işlemleri gerektirir.

## 4.3 İstatiksel Analizler

PM kütle konsantrasyonları, elementel bileşenler ve kaynak belirlemesine ilişkin gerçekleştirilen istatistiksel analizler özetle:

1. Kütle konsantrasyonlarının değerlendirilmesi için; genel tanımlayıcı istatistik analizleri,
2.  $PM_{2.5}$  ve  $PM_{10}$  arasındaki ilişkinin belirlenmesi için doğrusal regresyon analizi
3. Bölgede PM oluşumunda uzun-taşınımın etkisinin olup olmadığının araştırılması için; eski yörünge metodu, HYSPLIT model, NCEP haritaları
4. Kaynak belirlemesi için; Temel Bileşen Faktör Analizi ve Zenginleşme Faktörüdür.

## 5. ANALİZ SONUÇLARI

### 5.1 PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> Kütle Konsantrasyonları

Aralık 2004 – Ekim 2005 tarihleri arasında toplanan PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> kütle konsantrasyonları gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Yıllık ortalama konsantrasyonlar PM<sub>2.5</sub> partiküller için 29.38 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için 23.85 µg/m<sup>3</sup> ve PM<sub>10</sub> partiküller için 53.23 µg/m<sup>3</sup> tür.

Bölgedeki kirlilik seviyesinin anlaşılmasına yardımcı olması amacıyla bu değerler yurt dışı ve Türkiye'nin çeşitli kent merkezlerinde yapılan benzer çalışmaların sonuçlarıyla Çizelge 5.1 'de, yurt dışında ve ülkemizdeki partikül maddeler için belirlenen sınır değerlerle Çizelge 5.2 'de karşılaştırılmıştır. Buna göre PM<sub>10</sub> partiküllerin yıllık ortalama konsantrasyonu olan 53.23 µg/m<sup>3</sup> değeri HKKY yıllık ortalama PM<sub>10</sub> değeri olan 60 µg/m<sup>3</sup> değerinden küçüktür. Fakat Avrupa Birliğinde PM<sub>10</sub> parametresi için kullanılan sınır değeri 40 µg/m<sup>3</sup> 'dir. Ölçülen değer Avrupa Birliği sınır değerlerinin üzerindedir. Amerika Birleşik Devletleri EPA standartlarına göre PM<sub>2.5</sub> için belirlenen yıllık ortalama sınır değeri 15 µg/m<sup>3</sup> 'tür. Zonguldak'ta ölçülen 29.38 µg/m<sup>3</sup> değerinin belirtilen sınır değerinin yaklaşık 2 katı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1 Çeşitli bölgelerde ölçülen PM konsantrasyonları

| BÖLGE                  | ÖLÇÜLEN KONSANTRASYON<br>(µg/m <sup>3</sup> ) |                  | KAYNAK     |
|------------------------|---|------------------|------------|
|                        | PM <sub>2.5</sub>                             | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak              | 29.38 ± 15.32                                 | 53.23 ± 29.89    | bu çalışma |
| Büyükçekmece- İstanbul | 32.56 ± 13.60                                 | 47.11 ± 20.76    | [166]      |
| Rajshahi- Bangladesh   | 22.465 ± 10.413                               | 41.131 ± 21.979  | [167]      |
| Vienna- Avusturya      | 18.6 ± 10.7                                   | 26.5 ± 13.3      | [168]      |
| Bern- İsviçre          | 20.7  | 32.5             | [169]      |

Çizelge 5.2 Çeşitli bölgelerde PM sınır değerleri

| Standart       | PM                | Sınır Konsantrasyon  | Ölçülen Konsantrasyon   |
|----------------|-------------------|----------------------|-------------------------|
| Avrupa Birliği | PM <sub>10</sub>  | 40 µg/m <sup>3</sup> | 53.23 µg/m <sup>3</sup> |
| Amerika-EPA    | PM <sub>2.5</sub> | 15 µg/m <sup>3</sup> | 29.38 µg/m <sup>3</sup> |
| HKKY-Türkiye   | PM <sub>10</sub>  | 60 µg/m <sup>3</sup> | 53.23 µg/m <sup>3</sup> |

### 5.1.1 Genel Tanımlayıcı İstatistik Analiz

Bu aşamada tüm yıl boyunca örneklenen partikül madde kütlelerinin ortalama, standart sapma ve varyans değerleri, minimum, maksimum konsantrasyonlar ve yüzdeler PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>, PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> için hesaplanmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 PM konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistik tablosu

|            | PM2.5   | PM2.5-10 | PM10    | PM2.5/PM10 |
|------------|---------|----------|---------|------------|
| N          | 236     | 236      | 236     | 236        |
| Ortalama   | 29.3827 | 23.8517  | 53.2344 | .5706      |
| Medyan     | 26.0870 | 20.8333  | 45.8174 | .5806      |
| Std. Sapma | 15.3290 | 19.8824  | 29.8986 | .1219      |
| Varyans    | 234.979 | 395.3087 | 893.928 | 1.485E-02  |
| Minimum    | 4.55    | 4.00     | 12.00   | .18        |
| Maksimum   | 95.65   | 154.17   | 200.00  | .86        |
| Yüzdeler   |         |          |         |            |
| 10         | 13.4585 | 8.6957   | 25.7609 | .4250      |
| 25         | 20.8333 | 13.0435  | 36.0909 | .5000      |
| 50         | 26.0870 | 20.8333  | 45.8174 | .5806      |
| 75         | 34.7826 | 29.1667  | 62.9934 | .6667      |
| 90         | 50.0000 | 39.1304  | 88.0735 | .7143      |

Standart sapma değerlerinin ortalama konsantrasyonla göre yüzdeleri  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$ ,  $PM_{10}$  için sırasıyla % 52, % 83, ve % 56'dır. Tüm yıl boyunca ölçülen konsantrasyonlardaki değişkenliğin kaba partiküllerde daha fazla olduğu görülmektedir. Çalışma periyodu boyunca kaba partiküllerde gözlenen maksimum konsantrasyon değerinin, ince partiküllerde gözlenen değerin yaklaşık 1.6 katı olduğu görülmektedir.  $PM_{2.5}/PM_{10}$  yıllık ortalamasına bakıldığında ise ince partiküllerin bölgedeki  $PM_{10}$  konsantrasyonuna katkısının daha fazla olduğu görülmektedir.

### **5.1.2 Regresyon Analizi ( $PM_{2.5}$ ve $PM_{10}$ Arasındaki İlişki)**

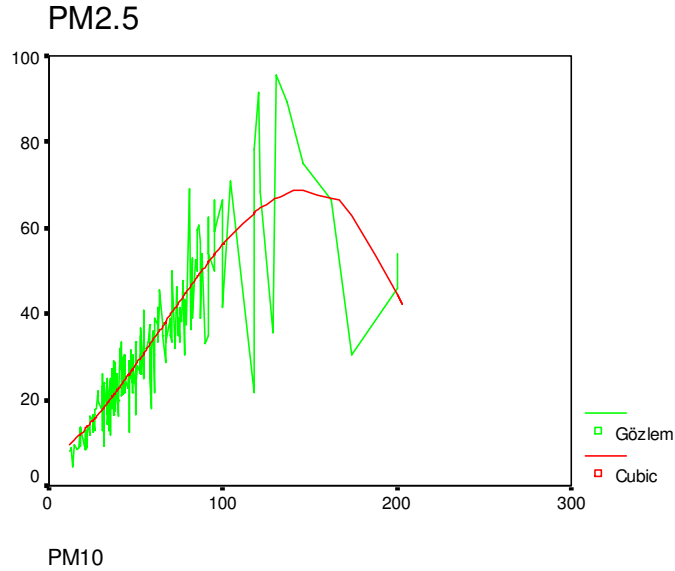
Partiküllerin ince ve kaba moddaki dağılımları, aerosolün yaşı, oluşum şekli ve kaynağı konusunda bilgi veren en önemli parametrelerdendir. Bölgede ince partiküllerin baskın olması evsel, endüstriyel, tarımsal, egzoz gibi her türlü yanma kaynağının işareti olabilirken, kaba partiküllerin baskın olması cadde ve toprak tozu, inşaat tozu, polenler vs biyolojik maddeler gibi kaynaklarının işareti olabilmektedir. Bu nedenle bölgedeki partikül kirliliğinin olası kaynağının anlaşılabilmesi amacıyla ince partiküllerin  $PM_{10}$  partiküllerde ilişkisi regresyon analiziyle incelenmiştir.

Regresyon analizinde her bir model için dağılım grafiklerinden yararlanılmıştır.  $PM_{2.5}$  ve  $PM_{10}$  arasında ilişkinin doğrusal olarak ifade edilebilmesi için kullanılan her bir matematiksel fonksiyon ve katsayılar izelge 5.4 'de özetlenmiştir. Buna göre belirlilik katsayısı  $R^2$  nin en yüksek olduğu yani ince partiküllerin  $PM_{10}$  ile ilişkisini en iyi tanımlayan modelin kübik model olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.4 PM<sub>2.5</sub> -PM<sub>10</sub> ilişkisini en iyi veren model sonuçları

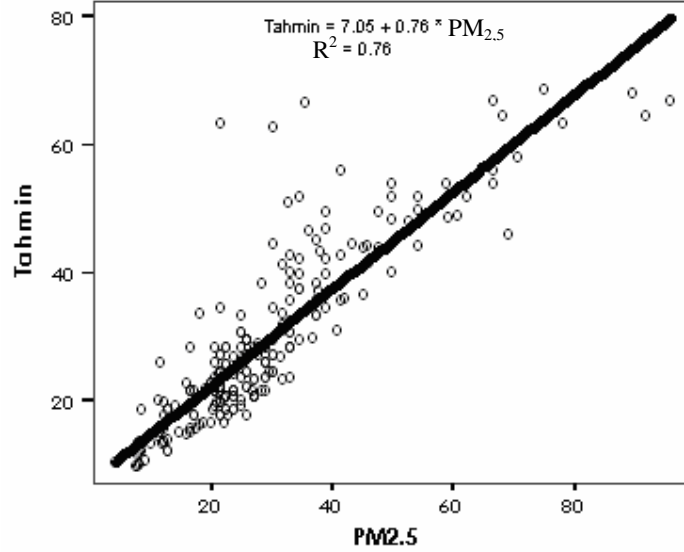
| Bağımsız değişken: PM <sub>10</sub> |            |                |            |               |             |               |              |              |                |
|-------------------------------------|------------|----------------|------------|---------------|-------------|---------------|--------------|--------------|----------------|
| Bağımlı değişken                    | Mth Fonk.  | R <sup>2</sup> | F          | d.f.          | Anl.        | Katsayılar    |              |              |                |
|                                     |            |                |            |               |             | b0            | b1           | b2           | b3             |
| PM <sub>2.5</sub>                   | LIN        | .641           | 234        | 416.92        | .000        | 7.5394        | .4103        |              |                |
| PM <sub>2.5</sub>                   | LOG        | .680           | 234        | 496.27        | .000        | -68.216       | 25.367       |              |                |
| PM <sub>2.5</sub>                   | INV        | .495           | 234        | 229.81        | .000        | 49.6694       | -841.42      |              |                |
| PM <sub>2.5</sub>                   | QUA        | .735           | 233        | 323.84        | .000        | -6.7566       | .8723        | -.0028       |                |
| PM <sub>2.5</sub>                   | <b>CUB</b> | <b>.760</b>    | <b>232</b> | <b>245.10</b> | <b>.000</b> | <b>5.9925</b> | <b>.2487</b> | <b>.0053</b> | <b>-3.E-05</b> |
| PM <sub>2.5</sub>                   | GRO        | .589           | 234        | 334.88        | .000        | 2.5803        | .0128        |              |                |
| PM <sub>2.5</sub>                   | EXP        | .589           | 234        | 334.88        | .000        | 13.2007       | .0128        |              |                |

Kübik modelde PM<sub>2.5</sub> ile PM<sub>10</sub> arasında  $R^2 = 0.76$  mertebesinde bir ilişkinin var olduğu görülmektedir. Bu nedenle lineer regresyon analizinde kübik fonksiyonu dönüşümü kullanılmıştır. Şekil 5.1 de de PM<sub>2.5</sub> ile PM<sub>10</sub> arasındaki ilişkinin kübik modelle uyumu görülmektedir.



Şekil 5.1 PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>10</sub> arasındaki ilişkiyi en iyi tanımlayan kübik model

Kübik fonksiyon dönüşümü yapılarak gerçekleştirilen lineer regresyon analiyle tahmin edilen  $PM_{2.5}$  konsantrasyonlarının ölçüm değerleriyle uyumu Şekil 5.2 'de görülmektedir.



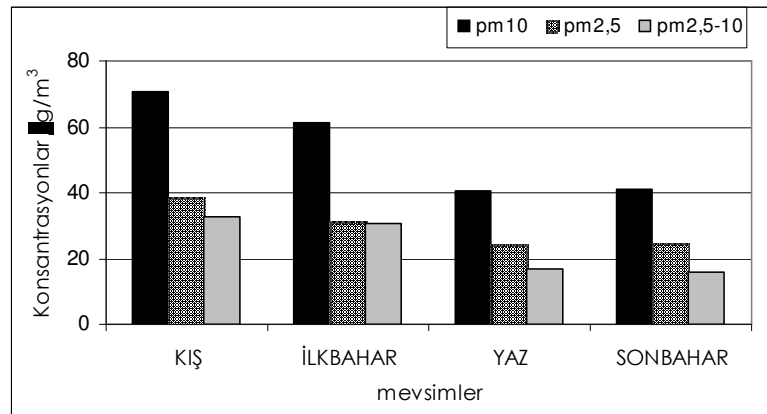
Şekil 5.2  $PM_{2.5}$  gözlem ve tahmin değerleri

Sonuç olarak bölgede örnekleme süresi boyunca gözlenen ince partiküller ve  $PM_{10}$  arasında kuvvetli bir ilişki olduğu görülmektedir. Bölgede çalışma periyodu boyunca gözlenen ince partikül kütlesi  $PM_{10}$  kütlesine bağlı olarak değişmektedir. Bu da genel anlamda bölgede  $PM_{10}$  partikülleri oluşturan ince ve kaba partiküllerin kaynaklarının ortak olabileceği anlamına gelmektedir. İnce partiküller atmosferde binlerce kilometre taşınabilirken, kaba partiküllerin toz fırtınaları şeklinde atmosferde yüksek bir oranda karışım oluşturmamışlarsa yalnızca kısa mesafelere taşınabilmelerinden dolayı bölgede partikül madde kirliliğinin büyük oranda bölgesel kaynaklardan oluştuğu düşünülebilir. Ancak buna kesin olarak karar verebilmek için genelde uçucu özellikte olmamaları, kimyasal dönüşüm eğilimleri zayıf olması uzun mesafe taşınım ve atmosfere salındığı yerde kalma eğiliminde olmaları nedeniyle potansiyel emisyon kaynaklarının tespit edilmesinde sıklıkla tercih edilen iz element içeriklerinin incelenmesi gerekmektedir. Bölgede gözlenen partiküllerin boyut özelliklerinin emisyon kaynakları haricinde, sezonluk değişimler ve rüzgar hızı, hava

sıcaklığı ve bağıl nem gibi meteorolojik şartlarla da ilişkili olması detaylı bir incelemeyi gerektirmektedir [39,40] . Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde bölgede atmosfere salınan partikül maddenin yıl içindeki genel eğilimin ve sezonluk değişimlerden ne derece etkilendiğinin anlaşılabilmesi için mevsimlik ve aylık değişimler incelenmiştir.

### 5.1.3 Partikül Kütlesinin Mevsimlik, Aylık ve Günlük Değişimi

Aralık 2004 – Ekim 2005 tarihlerini kapsayan örnekleme periyodunda ölçülen  $PM_{2.5}$  partiküllerin kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar ortalamaları sırasıyla  $34.17 \mu g/m^3$ ,  $29.84 \mu g/m^3$ ,  $25.03 \mu g/m^3$ ,  $23.03 \mu g/m^3$  'tür.  $PM_{2.5-10}$  partiküllerin kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar ortalamaları ise sırasıyla  $29.42 \mu g/m^3$ ,  $29.32 \mu g/m^3$ ,  $16.80 \mu g/m^3$ ,  $16.63 \mu g/m^3$  'tür.



Şekil 5.3 Partikül madde kütle konsantrasyonlarının mevsimlik değişimi

Partikül maddenin mevsimlik değişimleri Şekil 5.3 'de görülmektedir. Ölçüm periyodu süresince  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  kış ve ilkbahar konsantrasyonları, yaz ve sonbahar konsantrasyonlarından belirgin şekilde daha fazladır. Bu durum kaynaklar ve etkilendikleri faktörler açısından aralarında ilişki olduğunu göstermektedir. Partikül madde konsantrasyonlarının trafik yoğunluğu, evsel ısıtma,



uzun-mesafe taşınım, popülasyon yoğunluğu, topografya ve meteorolojik özellikler gibi çeşitli faktörlerin etkisiyle arttığı bilinmektedir.

PM konsantrasyonu kış mevsiminde sıcaklık inversiyonu olan ve evsel ısıtma gibi mevsimlik-spesifik kirletici kaynağı olan bölgelerde daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir [170]. Bu nedenle bölgede evsel ısınma aktivitelerinin partikül madde kütesini ne derece etkilediğinin anlaşılabilmesi için ısınma sezonu olan aralık-nisan ve yaz sezonu (mayıs-ekim) ortalamaları hesaplanmıştır. Buna göre PM<sub>2.5</sub> partiküllerin kış ve yaz sezonluk ortalamaları sırasıyla 34.17 µg/m<sup>3</sup>, 25.03, PM<sub>10</sub> partiküllerin kış ve yaz sezonu ortalamaları ise 63.59 µg/m<sup>3</sup>, 41.83 µg/m<sup>3</sup> tür. Her iki partikül grubunda da ısınma mevsiminde yazaya göre daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Bu durum kentsel ısınmanın PM konsantrasyonlarına katkıda bulunduğunu açıkça göstermektedir. Yurtdışı ve Türkiye 'de yapılan benzer çalışmalarda bu çalışmayla uyumlu olarak kış sezonunda yazaya göre daha yüksek partikül madde konsantrasyonları gözlemlendiği Çizelge 5.5 'de görülmektedir.

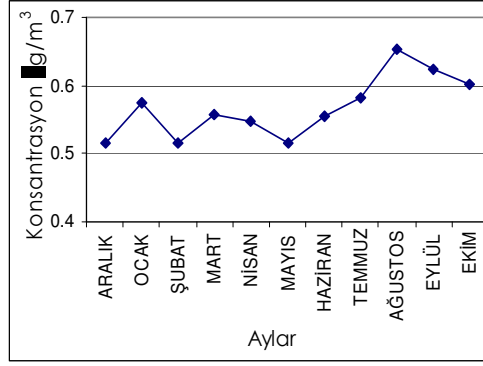
Çizelge 5.5 Çeşitli bölgelerde yaz ve kış PM konsantrasyonları

| Bölge                   | Konsantrasyon (µg/m <sup>3</sup> ) |                  |                   |                  | Kaynak     |
|-------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------|
|                         | Kış                                |                  | Yaz               |                  |            |
|                         | PM <sub>2.5</sub>                  | PM <sub>10</sub> | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak               | 34.17                              | 63.59            | 25.03             | 41.83            | bu çalışma |
| Büyükçekmece - İstanbul | 24.77                              | 47.1             | 18.11             | 47.54            | [166]      |
| Vienna - Avusturya      | 19.5(13)                           | 26.9(16.6)       | 17.5(7.3)         | 26,01(10.5)      | [168]      |
| Beijing-Çin             | 140.8(73.9)                        | 287.7(155.7)     | 82.2(49)          | 170(66.7)        | [171]      |

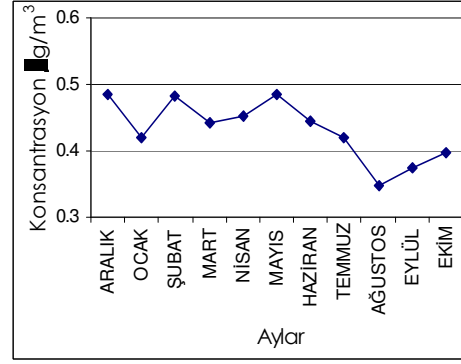
Muhtemel kaynakların ve mevsimlik ilişkilerin daha net anlaşılabilmesi amacıyla yaz ve kış dönemleri için iki parametrenin de (PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub>) PM<sub>10</sub> ile korelasyonu ve oranı hesaplanmıştır. Kış ve yaz sezonlarında PM<sub>2.5</sub>- PM<sub>10</sub> arasındaki korelasyon incelendiğinde yazın kışa göre daha yüksek bir ilişki olduğu görülmektedir. Kış sezonunda hesaplanan korelasyon katsayısı 0.70 iken yazın 0.90 olarak bulunmuştur. Beklenenin aksine ısınma mevsiminde (aralık-nisan) PM<sub>2.5</sub> ve

PM<sub>10</sub> 'un tüm yılda olduğundan daha zayıf bir şekilde ilişkili olduklarını göstermektedir. Isınma mevsiminde iki kirleticinin kaynakları farklılık göstermiş ve birbirleri ile olan ilişkileri azalmıştır. Bu durum evsel ısınma dışında uzun mesafe taşınım gibi faktörlerin de PM kütlesini etkilemiş olabileceğini göstermektedir. Kış döneminde yüksek PM<sub>10</sub> konsantrasyonlarının ocak ayında PM<sub>2.5</sub> kütlesindeki artıştan kaynaklandığı, şubat, mart ve nisan aylarında ise PM<sub>2.5-10</sub> kütlesindeki artıştan kaynaklandığı görülmüştür. Bu durum kış sonu ve ilkbahar aylarında genelde uzun taşınım yolu ile yoğunluklu olarak PM<sub>2.5-10</sub> boyut dağılımında bulunan mineral tozların bölgeye ulaşmış olabileceğini gösterir. Bölgede yaz aylarında yüksek nem bulunması, buharlaşma miktarlarındaki artışlar, özellikle deniz yüzeylerinden ve karasal yüzeylerden daha fazla miktarlardaki sodyum vb. doğal kaynaklı PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerinin artışına neden olmaktadır. Zonguldak ikliminin tipik özelliğinin her mevsim yağışlı ve bağıl nem oranının oldukça yüksek olması da PM<sub>2.5-10</sub> kütlesinin tüm yıl içinde özellikle ilkbahar ve kış aylarında PM ile yüksek ilişkisini açıklamaktadır.

PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> çaplı partiküllerin toplam solunabilen partiküllere olan oransal katkılarının mevsimsel değişimleri incelendiğinde yaz sezonunda PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> oranının kış sezonuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.4). Bu durum yaz döneminde PM<sub>2.5-10</sub> kütlesindeki düşüştan kaynaklanmaktadır. Tüm yıl boyunca PM<sub>2.5</sub> her mevsim PM<sub>2.5-10</sub> 'a göre daha fazla bulunmaktadır. Bunun bir anlamı da bölgede yazın da (kışın yakıt yanmasından kaynaklanan kirlilikle rekabet edebilecek kadar) kuvvetli PM<sub>2.5</sub> oluşturan kaynakların bulunuyor veya ulaşabiliyor olmasıdır. Kışın PM<sub>10</sub> kütlesindeki ani artışların büyük kısmı daha çok kış sonu ve ilkbahar aylarındaki meteorolojik şartlar ve uzun taşınımına bağlı olarak PM<sub>2.5-10</sub> kütlesindeki artışlardan, bir kısmı da ısınma veya enerji amaçlı yakıt yanması nedeniyle oluşan PM<sub>2.5</sub> kütlesindeki artışlardan kaynaklanmaktadır.



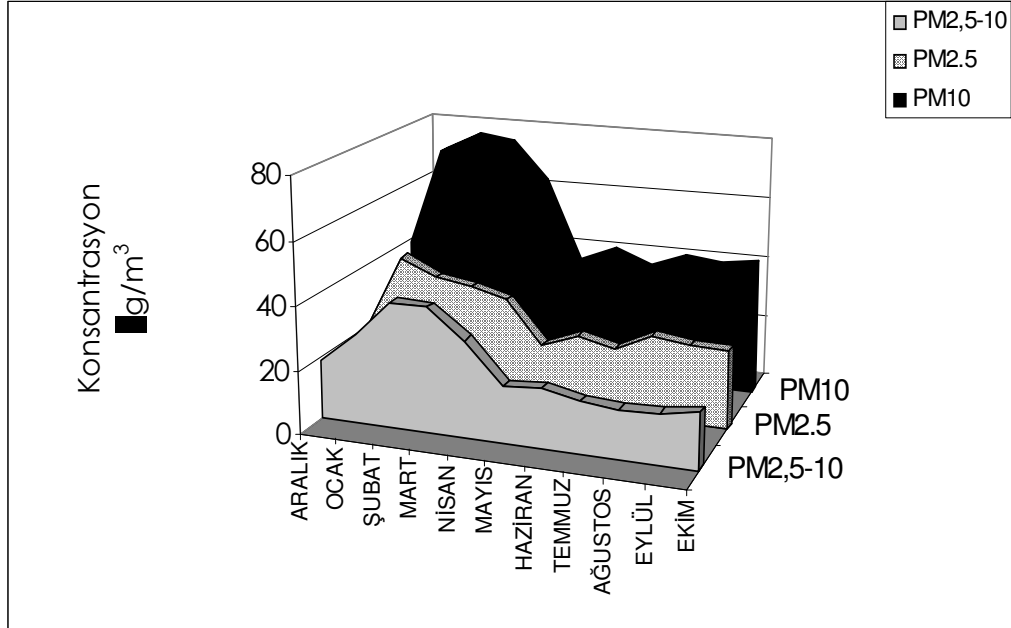
a) PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>



b) PM<sub>2.5-10</sub>/PM<sub>10</sub>

Şekil 5.4.a.b PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub>/PM<sub>10</sub> aylık değişimi

Aylık ortalama konsantrasyonlar hesaplanarak çizilen PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> grafikleri Şekil 5.5 'de görülmektedir. PM<sub>10</sub> konsantrasyonları ocak, şubat mart ve nisan aylarında diğer aylara göre daha yüksek ölçülmüştür. Aylık en yüksek PM<sub>10</sub> konsantrasyon 77.78 µg/m<sup>3</sup> değeri ile şubat ayında, en düşük ise 37.61 µg/m<sup>3</sup> değeri ile mayıs ayında ölçülmüştür.

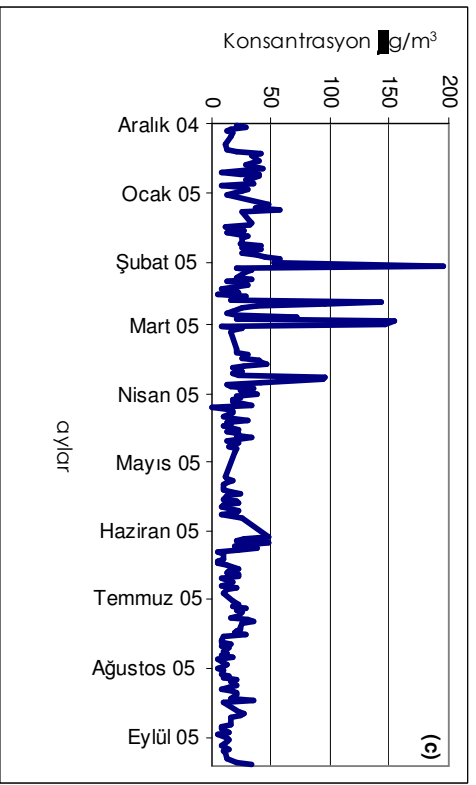
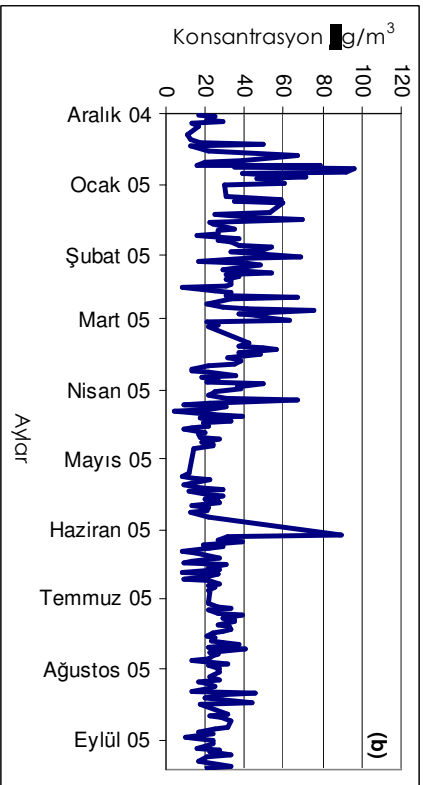
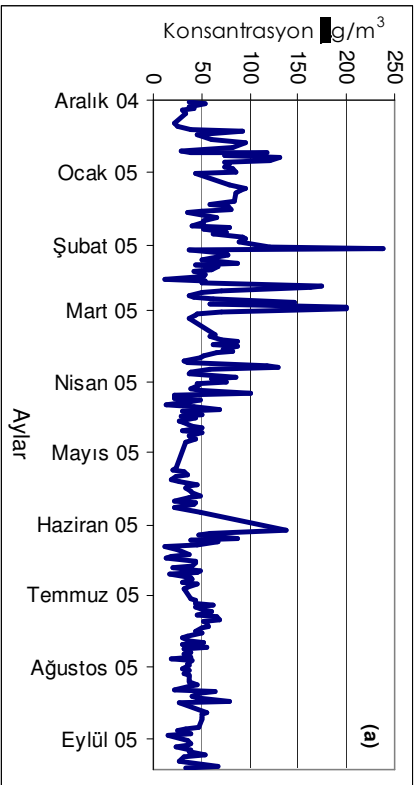


Şekil 5.5 PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama konsantrasyonları

Aylık ortalama  $PM_{2.5}$  konsantrasyonları ocak, şubat, mart ve nisan aylarında diğer aylara oranla daha yüksek bulunmuştur. Ortalama aylık konsantrasyonların en yüksekği  $43.47 \mu g/m^3$  değeri ile ocak ayında, en düşükü ise  $19.84 \mu g/m^3$  ile mayıs ayında ölçülmüştür. Konsantrasyonların aylara göre sıralaması şu şekildedir: mayıs < aralık < temmuz < haziran < ekim < eylül < ağustos < nisan < mart < şubat < ocak. Aylık ortalama  $PM_{2.5-10}$  konsantrasyonları da ocak, şubat, mart ve nisan aylarında diğer aylara göre daha yüksek bulunmuştur. Ortalama aylık konsantrasyonların en yüksekği  $39.68 \mu g/m^3$  değeri ile şubat ayında, en düşükü  $15.34 \mu g/m^3$  değeri ile ağustos ayında ölçülmüştür. Sıralama ise; ağustos < eylül < temmuz < ekim < mayıs < haziran < aralık < ocak < nisan < mart < şubat şeklindedir.

Ölçümlerin yapıldığı Aralık 2004 ve Ekim 2005 tarihleri arasında  $PM_{10}$  ve  $PM_{2.5}$  ve  $PM_{2.5-10}$  günlük ortalama konsantrasyonları Şekil 5.6.(a), (b) ve (c) 'de gösterilmiştir. Mevsimlik ve aylık değişimlerine paralel olarak günlük ortalamalar da evsel ısıtma amaçlı yakıt kullanımı nedeniyle kış ve ilkbahar aylarında yaz ve sonbahara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle kış döneminde, ocak, şubat, mart ve nisan aylarında, yaz döneminde ise haziran ayında belli günlerde pik konsantrasyonlar ölçülmüştür.

Günlük pik konsantrasyonların ölçüldüğü günlere uzun taşınım ihtimalinin araştırılabilmesi amacıyla Web üzerinden kullanılabilen Hysplit model kullanılarak eski yörüngeleri belirlenmiştir.



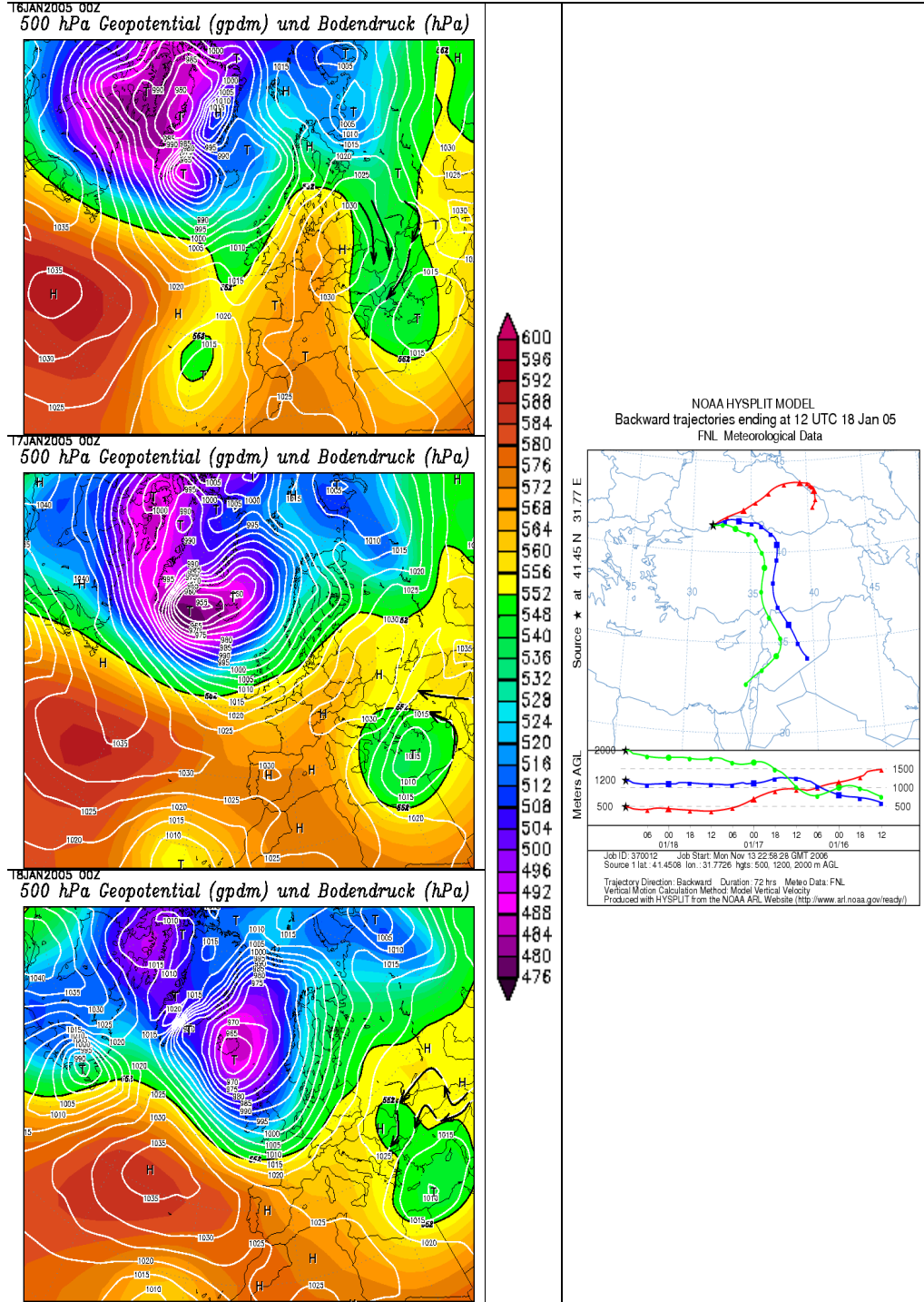
Şekil 5.6 (a)Günlük ortalama  $PM_{2,5-10}$ ; (b)  $PM_{2,5}$ ; (c)  $PM_{2,5-10}$  konsantrasyonları

## 5.2 Eski Yörüngelerin Belirlenmesi ve NCEP Haritaları

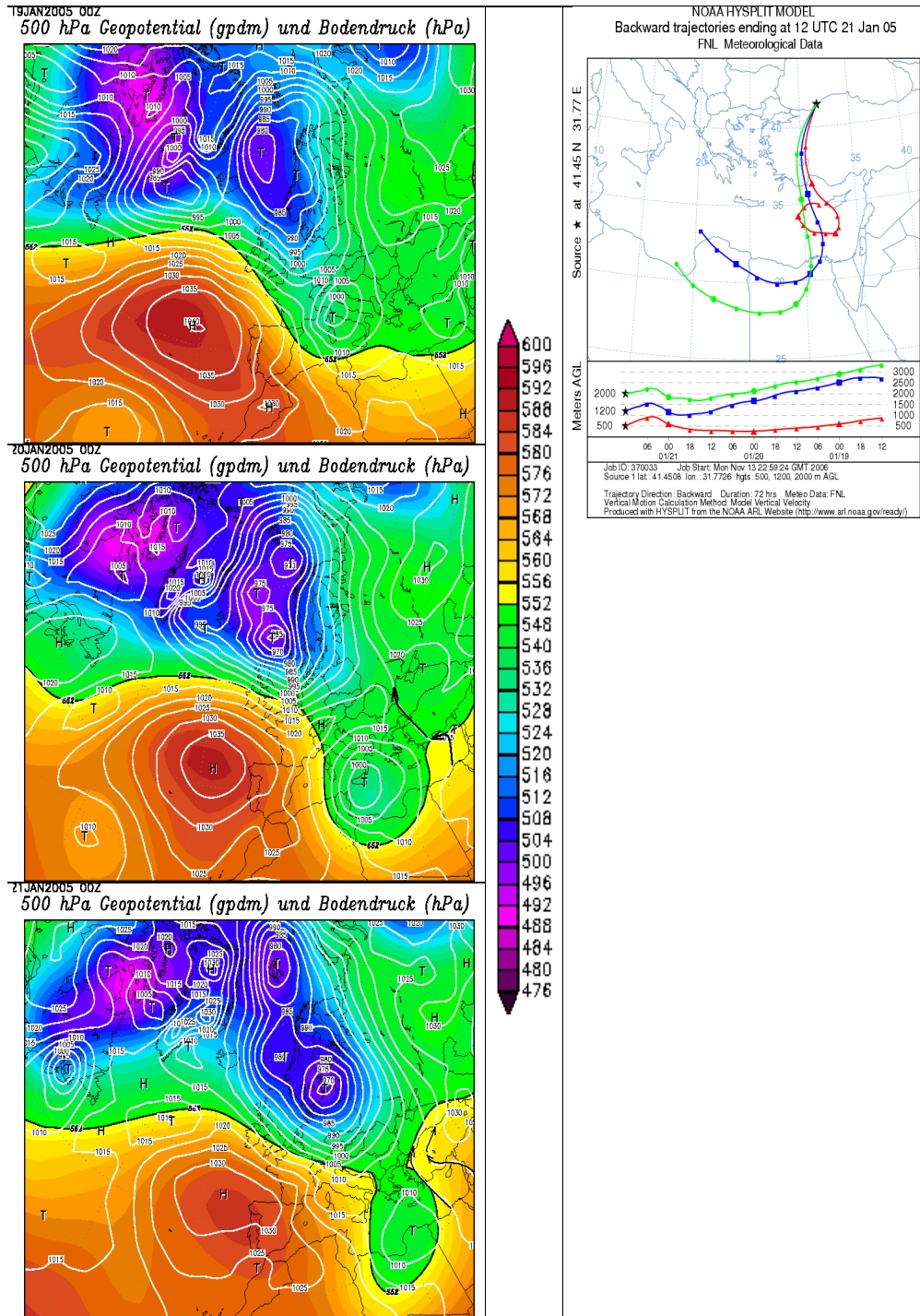
Örneklemin yapıldığı tarihlerde 6 saatlik aralıklarla ve 500, 1200, 2000 m yükseklikler için üçer günlük eski yörüngeler belirlenmiştir. Örneklemin yapıldığı ZKÜ Kampus koordinatları (41,4508 N; 31,7726E) temelinde eski yörüngeler çizilerek her bir yükseklik için hava parsellerinin yörüngeleri grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Elde edilen Hysplit model sonuçları NCEP 500 hPa ölçülmüş basınç haritalarıyla karşılaştırılarak kontrol edilmiş ve doğruluğu test edilmiştir. <http://www.wetterzentrale.de/topkarten> adresi üzeinden elde edilen NCEP haritaları hava kalitesi çalışmalarında taşınım ve dispersiyonun belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Her bir örnek için geriye dönük üç günlük basınç haritalarında hava hareketlerinin izlenmiştir.

Atmosferde oluşan alçak ve yüksek basınçlar bölge üzerindeki hava hareketlerinin izlenmesine olanak vermektedir. Alçak basınç sistemlerinde hava hareketi saat yönünün tersine iken, yüksek basınç sistemlerinde saat yönünde olmaktadır. Bu hava hareketleri takip edilerek alıcı ortama hava hareketinin hangi parselden geldiği tahmin edilebilmektedir. Çalışma kapsamında özellikle PM<sub>2.5</sub> konsantrasyonlarının yüksek olduğu günlerdeki 3 günlük NCEP haritaları ve HYSPLIT model çıktı sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7 - 5.12' lerde verilmiştir. Episod değerlerinin gözlemlendiği günlerde bölgeye Akdeniz, Avrupa ve Afrika üzerinden hava hareketleri olmuştur. Verilen örnek grafiklerden bölgeye alçak ve yüksek basınç etkisiyle atmosferik taşınımın olduğu sonucu çıkarılabilmektedir.

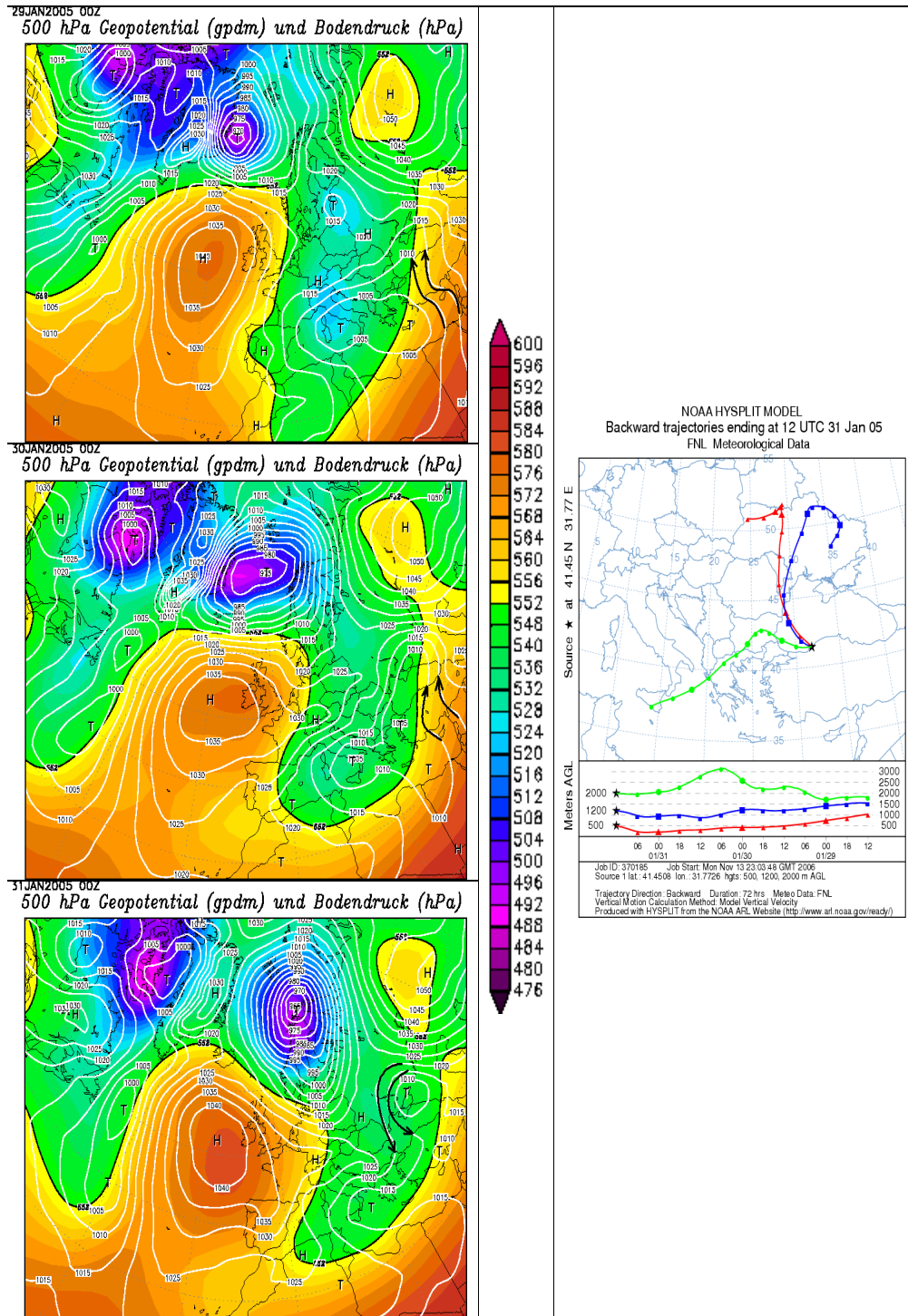


Şekil 5.7 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (16–17–18 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)

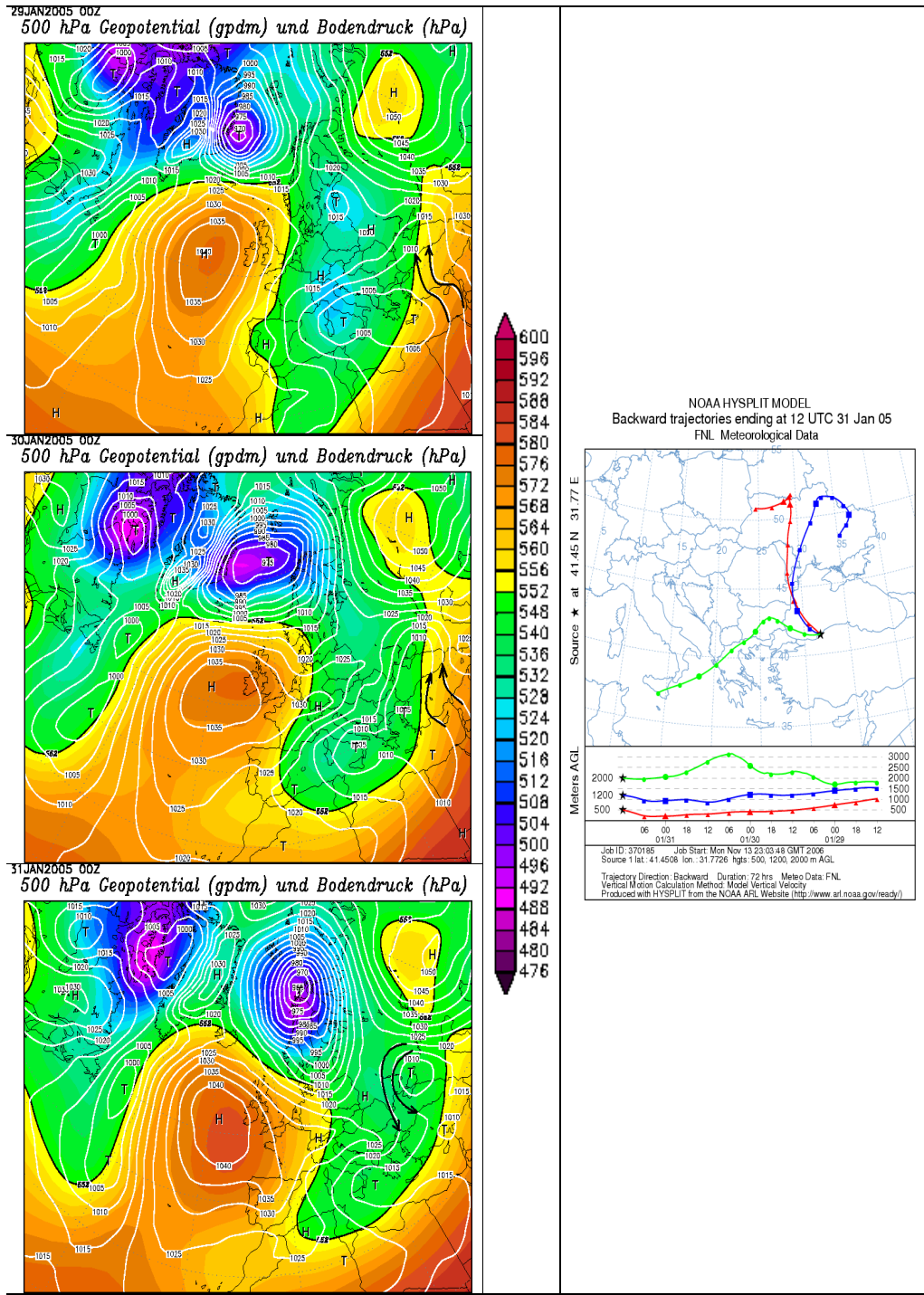


Şekil 5.8 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (19-20-21 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)

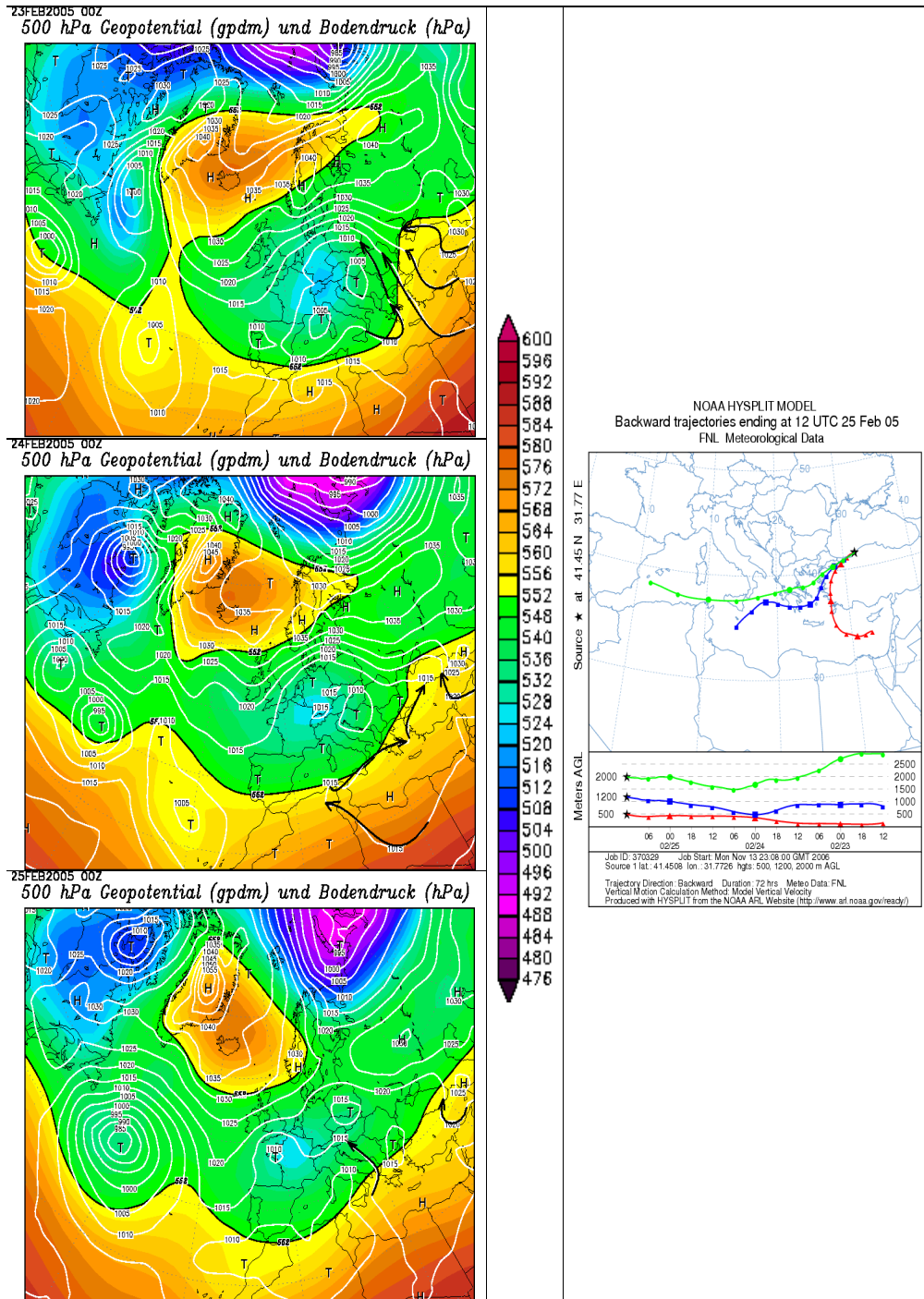




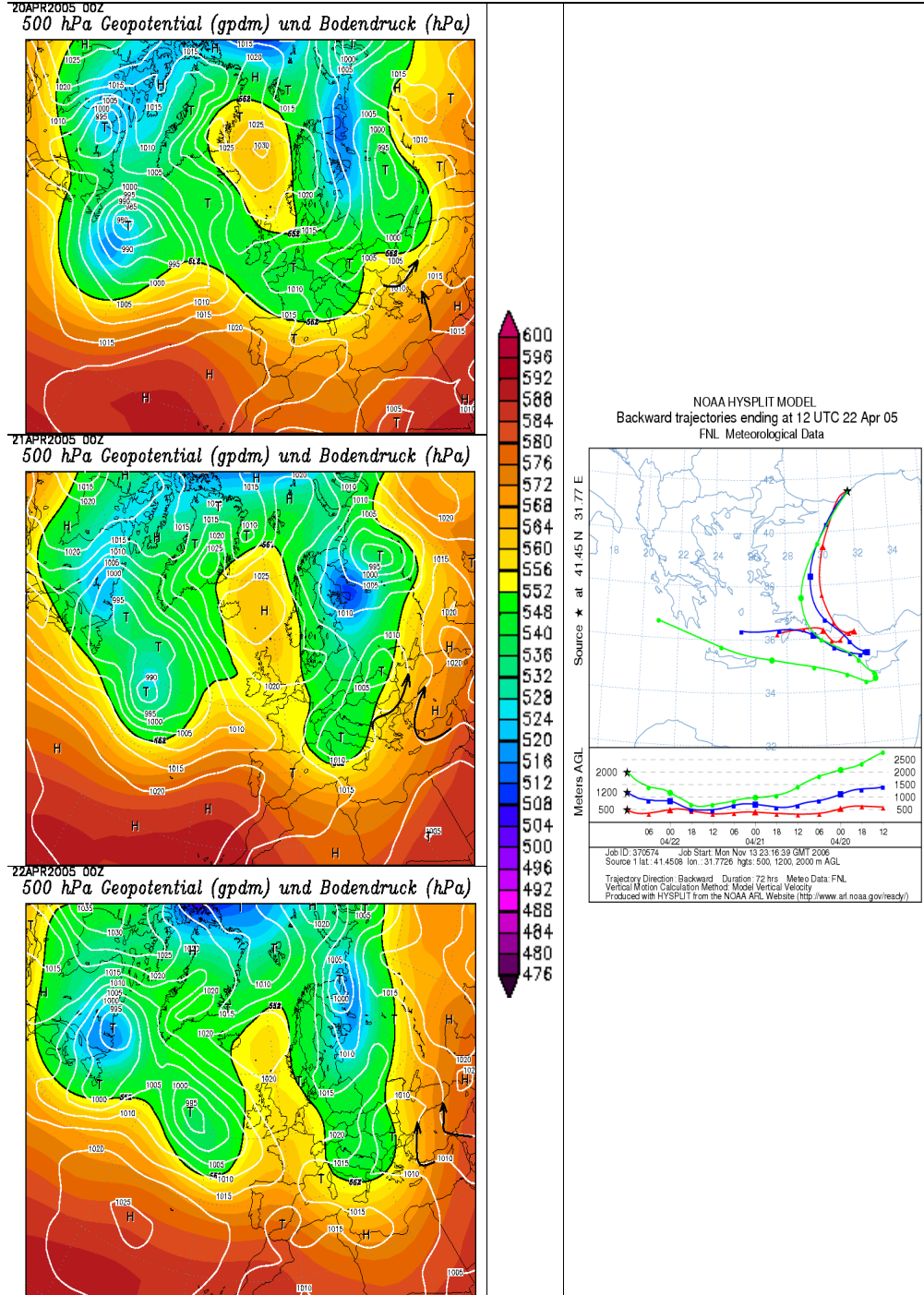
Şekil 5.9 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (29-30-31 Ocak 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)



Şekil 5.10 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (07-08-09 Şubat 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)



Şekil 5.11 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (23-24-25 Şubat 2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)



Şekil 5.12 HYSPLIT model sonuçları ve NCEP haritaları (20-21-22 Nisan2005 tarihlerine ait 500 hPa haritaları)

### 5.3 Elementel Analiz

Çalışma periyodu boyunca örneklenen  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde Alüminyum (Al), Kalsiyum (Ca), Krom (Cr), Bakır (Cu), Demir (Fe), Potasyum (K), Manganez (Mn), Nikel (Ni), Kurşun (Pb), Kükürt (S), Silisyum (Si), Titan (Ti), Çinko (Zn), Magnezyum (Mg) elementleri analiz edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, partikül maddenin kimyasal bileşimi özellikle iz element içeriği kaynak tespiti çalışmalarında önem taşımaktadır. İnce partiküllerde, kaba partiküllerde ve  $PM_{10}$  partiküllerde ölçülen söz konusu elementlerin konsantrasyonlarının genel istatistikleri Çizelge 5.6 'da verilmiştir. Ayrıca her bir elementin bölgedeki yıllık, mevsimlik, aylık ve günlük dağılımları, literatürde geçen emisyon kaynakları, sınır değerleri, sağlık etkileri göz önüne alınarak ayrıntılı olarak incelenmiştir.

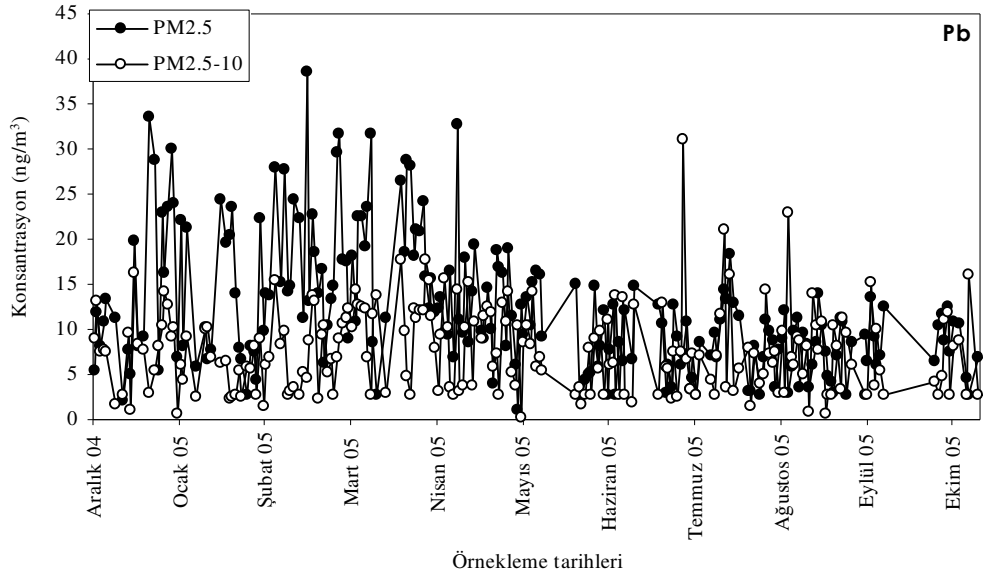
#### 5.3.1 Kurşun (Pb)

Genel olarak motorlu taşıt emisyonları [82,85-88, 92], atık yakılması [172,173] ve kurşun metalurjisi, demir-çelik dışı madencilik ve alaşım sanayi gibi çeşitli metalurjik prosesler [21,174,175] ve yağ yanması [43], akü imalatı, kömür yakılması [21] gibi antropojenik etkilerle oluşan kurşunun Aralık 2005 - Ekim 2004 döneminde bölgede örneklenen  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde ölçülen yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapma değerleri sırasıyla  $12.11 \pm 7.23 \text{ ng/m}^3$ ,  $7.63 \pm 4.64 \text{ ng/m}^3$  ve  $19.74 \pm 9.18 \text{ ng/m}^3$  'tür. Yıllık ortalamalara göre kurşunun daha çok ince partikül boyutunda bulunduğu görülmektedir. İnce partiküllerde kaba partiküllere göre daha zengin [176,63] ve partikül büyüklüğü genellikle  $1\mu\text{m}$  'den az [177] olduğu bilinen Pb elementinin yıl içindeki genel dağılımı Şekil 5.13 'de görülmektedir. Yıl boyunca ince partikül boyutunda bulunan kurşun elementinin  $PM_{10}$  partiküllerde bulunan kurşun elementine katkısı ortalama olarak % 60 'tır.

Çizelge 5.6. Tüm metal konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistikleri

|                      |              | Pb<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Ni<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Cr<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Mg<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Fe<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Al<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Zn<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Ca<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Cu<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Ti<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | K<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Si<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | Mn<br>(ng/m <sup>3</sup> ) | S<br>(ng/m <sup>3</sup> ) |
|----------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| PM <sub>2.5</sub>    | Ort          | 12.11                      | 3.02                       | 3.75                       | 70.18                      | 52.44                      | 95.21                      | 58.42                      | 197.36                     | 60.84                      | 11.73                      | 208.96                    | 208.57                     | 8.00                       | 921.42                    |
|                      | Medyan       | 10.72                      | 2.85                       | 3.61                       | 74.31                      | 1.89                       | 37.29                      | 46.81                      | 138.03                     | 57.98                      | 8.91                       | 177.57                    | 84.99                      | 7.31                       | 910.77                    |
|                      | Std.Sapma    | 7.24                       | 1.20                       | 1.78                       | 90.20                      | 150.68                     | 258.76                     | 43.64                      | 313.55                     | 20.49                      | 15.32                      |                           | 533.65                     | 6.20                       | 490.45                    |
|                      | Minimum      | 0.94                       | 0.59                       | 0.43                       | 0.00                       | 0.73                       | 0.67                       | 0.48                       | 28.77                      | 10.84                      | 0.00                       | 5.65                      | 1.43                       | 0.17                       | 28.55                     |
|                      | Maksimum     | 38.44                      | 12.49                      | 13.81                      | 1072.2                     | 1662.9                     | 2864.2                     | 231.83                     | 3482.5                     | 228.79                     | 160.36                     | 904.92                    | 5869.5                     | 62.67                      | 2609.9                    |
|                      | Toplam       | 2616.5                     | 651.28                     | 809.17                     | 15158                      | 11327                      | 20564                      | 12619                      | 42630                      | 13140                      | 2534.7                     | 45135                     | 45051                      | 1727.2                     | 199027                    |
|                      | Yüzdellik 25 | 6.97                       | 2.56                       | 2.74                       | 74.31                      | 1.89                       | 5.83                       | 25.90                      | 85.48                      | 54.47                      | 5.45                       | 78.93                     | 56.00                      | 4.54                       | 592.07                    |
|                      | 50           | 10.72                      | 2.85                       | 3.61                       | 74.31                      | 1.89                       | 37.29                      | 46.81                      | 138.03                     | 57.98                      | 8.91                       | 177.57                    | 84.99                      | 7.31                       | 910.77                    |
|                      | 75           | 15.60                      | 3.31                       | 4.41                       | 74.31                      | 56.76                      | 82.93                      | 80.28                      | 213.69                     | 64.35                      | 12.83                      | 305.55                    | 169.96                     | 9.89                       | 1236.5                    |
| PM <sub>2.5-10</sub> | Ort          | 7.64                       | 2.88                       | 3.72                       | 89.36                      | 352.94                     | 495.40                     | 26.21                      | 990.44                     | 59.87                      | 46.45                      | 199.73                    | 1149.6                     | 11.65                      | 211.15                    |
|                      | Medyan       | 7.23                       | 2.82                       | 3.64                       | 64.46                      | 228.18                     | 349.39                     | 23.55                      | 628.77                     | 58.44                      | 34.52                      | 140.17                    | 780.30                     | 9.44                       | 204.11                    |
|                      | Std.Sapma    | 4.64                       | 1.01                       | 1.57                       | 189.61                     | 578.55                     | 667.63                     | 23.50                      | 1524.8                     | 20.79                      | 59.62                      | 267.81                    | 1628.1                     | 10.46                      | 142.22                    |
|                      | Minimum      | 0.19                       | 0.47                       | 0.47                       | 0.00                       | 0.00                       | 1.55                       | 0.36                       | 16.50                      | 10.87                      | 0.00                       | 0.09                      | 3.65                       | 0.35                       | 9.11                      |
|                      | Maksimum     | 31.07                      | 9.75                       | 11.17                      | 1999.2                     | 5434.7                     | 5478.2                     | 215.25                     | 15391                      | 264.14                     | 527.39                     | 2323.5                    | 13227.                     | 81.58                      | 1525.7                    |
|                      | Toplam       | 1649.3                     | 621.06                     | 803.11                     | 19301                      | 76235                      | 107007                     | 5660.8                     | 213935                     | 12931                      | 10032                      | 43141                     | 248324                     | 2515.5                     | 45607                     |
|                      | Yüzdellik 25 | 3.21                       | 2.43                       | 2.71                       | 26.52                      | 58.62                      | 153.10                     | 9.78                       | 398.56                     | 53.49                      | 18.66                      | 79.31                     | 317.37                     | 5.07                       | 132.53                    |
|                      | 50           | 7.23                       | 2.82                       | 3.64                       | 64.46                      | 228.18                     | 349.39                     | 23.55                      | 628.77                     | 58.44                      | 34.52                      | 140.17                    | 780.30                     | 9.44                       | 204.11                    |
|                      | 75           | 10.49                      | 3.20                       | 4.55                       | 74.31                      | 437.47                     | 613.97                     | 37.33                      | 1147.0                     | 62.54                      | 52.95                      | 234.34                    | 1280.2                     | 14.55                      | 275.68                    |
| PM <sub>10</sub>     | Ort          | 19.75                      | 5.89                       | 7.46                       | 159.53                     | 405.38                     | 590.61                     | 84.63                      | 1187.8                     | 120.70                     | 58.18                      | 408.69                    | 1358.2                     | 19.64                      | 1132.5                    |
|                      | Medyan       | 17.77                      | 5.68                       | 7.30                       | 125.40                     | 248.08                     | 393.30                     | 74.79                      | 770.28                     | 116.70                     | 43.43                      | 351.43                    | 871.04                     | 16.14                      | 1133.1                    |
|                      | Std.Sapma    | 9.18                       | 1.88                       | 2.84                       | 269.14                     | 699.87                     | 872.58                     | 56.35                      | 1795.8                     | 40.55                      | 71.19                      | 359.16                    | 1774.2                     | 13.96                      | 563.06                    |
|                      | Minimum      | 4.28                       | 1.09                       | 1.34                       | 0.00                       | 1.89                       | 6.32                       | 0.96                       | 58.36                      | 21.71                      | 1.84                       | 8.31                      | 37.98                      | 2.46                       | 38.57                     |
|                      | Maksimum     | 47.08                      | 20.40                      | 24.37                      | 3071.4                     | 7097.7                     | 8342.5                     | 289.52                     | 18873.                     | 491.69                     | 687.74                     | 3055.1                    | 14581                      | 105.45                     | 2946.0                    |
|                      | Toplam       | 4265.9                     | 1272.3                     | 1612.2                     | 34459                      | 87562                      | 127571                     | 18280                      | 256565                     | 26071                      | 12567                      | 88277                     | 293376                     | 4242.8                     | 244634                    |
|                      | Yüzdellik 25 | 12.98                      | 5.19                       | 5.85                       | 91.61                      | 75.74                      | 208.36                     | 42.32                      | 513.79                     | 109.04                     | 27.69                      | 196.59                    | 456.43                     | 10.95                      | 753.64                    |
|                      | 50           | 17.77                      | 5.68                       | 7.30                       | 125.40                     | 248.08                     | 393.30                     | 74.79                      | 770.28                     | 116.70                     | 43.43                      | 351.43                    | 871.04                     | 16.14                      | 1133.1                    |
|                      | 75           | 26.11                      | 6.26                       | 8.50                       | 148.62                     | 481.97                     | 691.22                     | 120.79                     | 1302.3                     | 126.92                     | 64.78                      | 514.43                    | 1420.9                     | 24.49                      | 1507.32                   |

Kurşunun toksik etkileri uzun sürede vücuttaki seviyelerinin eklenmesiyle meydana gelen eklenik etkilerdir. Bu nedenle uzun vadede çeşitli kaynaklardan küçük dozlarda alınan kurşun, kısa vadeli ancak daha yüksek dozlar kadar etkili olabilmektedir. Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle bir çok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar. Kurşun zehirlenmesinin en iyi göstergesinin kandaki kurşun seviyesi olduğu düşünülmektedir. Kan kurşun konsantrasyonu; 0.2 µg/ml limitini aşması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0.3-0.8 µg/ml limitlerinde duyu ve motor sinir iletim hızında azalma, 1.2 µg/ml limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0.1 µg/ml kan kurşun konsantrasyon limitinin aşılmaması amacı ile; kent havasındaki kurşun konsantrasyonunun 0.5 - 1 µg/m<sup>3</sup> olarak hedeflenmesini önermektedir. [21,148,178].



Şekil 5.13 PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama kurşun konsantrasyonları

Literatürde şehir alanlarının yakınındaki yerleşimlerde ortalama kurşun konsantrasyonu  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , kırsal alanlardaki düzey ise  $0.1-0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Avrupa şehirlerindeki havada kurşun konsantrasyonunun yıllık ortalaması  $0.5-3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  aralığında bulunduğu belirtilmiştir [177]. Bu değerlere göre bölgede ölçülen kurşun konsantrasyonlarının düşük sayılabilecek seviyelerde bulunduğu söylenebilir. Türkiye 'de ve yurtdışında çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen kurşun konsantrasyonları Çizelge 5.7 'de görülmektedir. Türkiye 'de yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında (İstanbul'da yapılan çalışmanın şehir merkezinden etkilenen kırsal alan olmasına rağmen) Zonguldak 'ta ölçülen değerlerin oldukça düşük olduğu, yurt dışındaki değerlerle daha uyumlu olduğu görülmektedir.  $\text{PM}_{10}$  ölçümlerinin yıllık ortalama değeri  $\text{PM}_{10}$  içindeki kurşun ve bileşikleri için HKKY 'nde belirtilen UVS değeri olan  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerini aşmamaktadır.

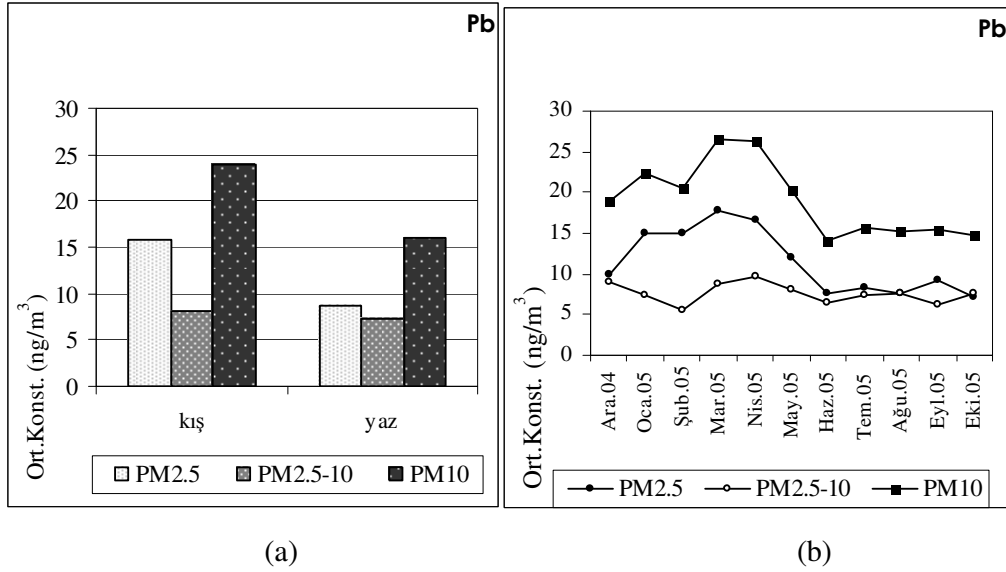
Çizelge 5.7 Çeşitli bölgelerde ölçülen kurşun konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Kurşun ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak     |
|---------------------------|--------------------------|----------------------|------------------|------------|
|                           | PM <sub>2,5</sub>        | PM <sub>2,5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak (bu çalışma)    | 12.11                    | 7.64                 | 19.75            | Bu çalışma |
| Büyükçekmece- İstanbul    | 75 ±54                   | 54 ±38               | 129 ±74          | [166]      |
| Bursa                     | 120                      | 31                   | 151              | [179]      |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                          |                      | 50               | [169]      |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 21                       |                      | 20               | [169]      |
| Rajshahi / Bangladesh     | 14.7±4.59                | 16.2±8.48            |                  | [167]      |
| Paris                     | 15.7±0.49                |                      |                  | [180]      |
| Norwich                   | 13.6±0.55                |                      |                  | 180]       |
| Barcelona                 | 52.7±0b56                | 0.2                  |                  | 180]       |

Çalışma süresi boyunca Zonguldak kent atmosferine toplamda  $4265.92 \text{ ng}/\text{m}^3$  Pb atılmıştır. Bunun  $2616,55 \text{ ng}/\text{m}^3$  'ü ince partikül boyutundadır. Partikül maddenin yıl içindeki dağılımının anlaşılabilmesi için mevsimlik konsantrasyon ortalamaları incelenmiştir.  $\text{PM}_{10}$  partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonu kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırasıyla;  $21.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $24.61 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $15.05 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $15.32 \text{ ng}/\text{m}^3$ ;  $\text{PM}_{2,5}$  partiküllerde  $14.45 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $15.73 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $7.82 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $8.74 \text{ ng}/\text{m}^3$ ;  $\text{PM}_{2,5-10}$  partiküllerde  $6.77 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $8.88 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $7.22 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $6.58 \text{ ng}/\text{m}^3$  olarak



bulunmuştur. Sonuçlara göre  $PM_{2.5}$  partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonlarının kış ve ilkbahar mevsimlerinde, yaz ve sonbahar mevsimlerine göre yaklaşık 2 kat fazla olduğu,  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonunun ise her mevsim hemen hemen eşit dağıldığı görülmektedir. Örneklerin ısınma kaynaklı faktörlerden ne derece etkilendiğinin daha net anlaşılabilmesi için bölgede evsel ısınma etkisinin gözlemlendiği kış dönemi (aralık-nisan) ve evsel ısınma etkisinin olmadığı yaz döneminde (mayıs-kasım) ölçülen konsantrasyonlar incelenmiştir (Şekil 5.14.a).  $PM_{10}$  partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonları ve standart sapmaları kış ve yaz döneminde sırasıyla  $23.89 \pm 9.65$   $ng/m^3$ ,  $16.05 \pm 6.91$   $ng/m^3$ ;  $PM_{2.5}$  partiküllerde  $15.87 \pm 8.05$   $ng/m^3$ ,  $8.74 \pm 4.18$   $ng/m^3$ ;  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde  $8.01 \pm 4.30$   $ng/m^3$ ,  $7.29 \pm 4.91$   $ng/m^3$  'dur. Isınma sezonunda  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ 'un yaklaşık %66' sını oluştururken, yaz mevsiminde bu oran %55' e düşmektedir. Kurşunun kömür yakılmasıyla oluşan uçucu külde zenginleşen (ince partikül boyutunda oluşan) elementlerden olduğu bilinmektedir [130]. Zonguldak'ta ısınmada kullanılan yakıtlarda en büyük pay taşkömürünüdür [75]. Bölgede kış ve ilkbahar döneminde ince partiküllerde kurşun konsantrasyonunun artış göstermesinin muhtemel nedeni ısınma amaçlı kömür yakılmasıdır.



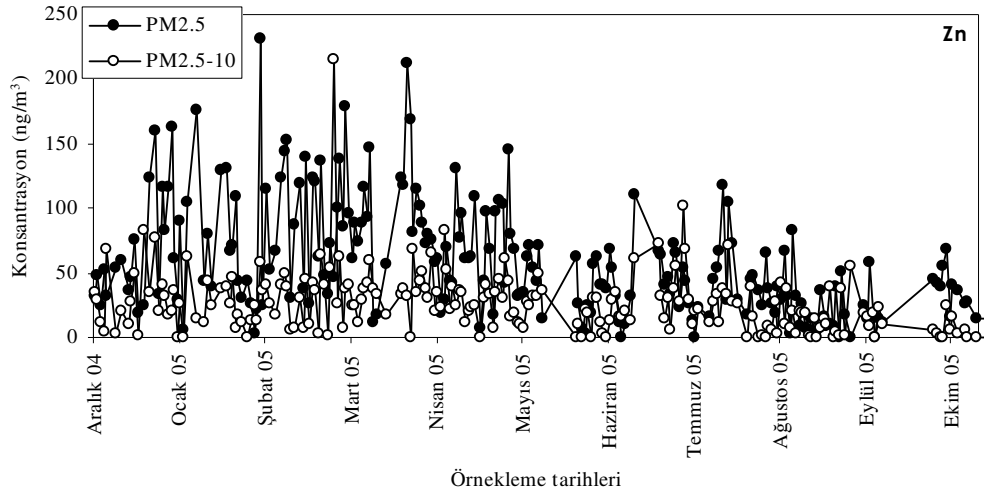
Şekil 5.14 (a)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  aylık ortalama kurşun konsantrasyonları

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonlarının aylık değişimi incelenmiştir (Şekil 5.14.b). Buna göre kurşun konsantrasyonları PM<sub>2.5</sub> partiküllerde mart > nisan > şubat > ocak > mayıs > aralık > eylül > temmuz > haziran > ağustos > ekim; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde nisan > aralık > mart > mayıs > ekim > ağustos > temmuz > ocak > haziran > eylül > şubat şeklindedir. Ekim ayı hariç tüm aylarda PM<sub>2.5</sub> partiküllerde ölçülen kurşun konsantrasyonları PM<sub>2.5-10</sub> partiküllere göre daha fazladır. Bu fark mevsimlik incelemede de belirtildiği üzere ısınma sezonundaki aylarda (aralık hariç) daha fazla iken mayıs ayından itibaren her iki partikül grubun da yakın konsantrasyonlar gözlenmektedir.

### 5.3.2 Çinko (Zn)

Çinko; motorlu taşıtlar, yakma faaliyetleri (kömür, çöp, atık yağ vs.), ve maden eritilmesi gibi antropojenik kaynaklardan ince partikül boyutunda, asfaltlı ve asfaltsız yollardan inşaat aktivitelerinden, doğal ve tarımsal topraklardan ise kaba partikül boyutunda oluşabilmektedir [158]. Şekil 5.15 'de genel dağılımı görülen Zn elementinin çalışma periyodu boyunca PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen çinkonun yıllık ortalama konsantrasyonu sırasıyla 58.42 ng/m<sup>3</sup>, 26.20 ng/m<sup>3</sup> ve 84.63 ng/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Yıllık ortalamalara göre PM<sub>10</sub> partiküllerde bulunan Zn elementinin yaklaşık olarak % 68 'i ince modda bulunmaktadır.

Çizelge 5.8 'de Türkiye 'de ve yurtdışında çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen partiküler çinko konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Zonguldak 'ta bir yıllık çalışma periyodunca ölçülen ortalama konsantrasyon değerleri İstanbul 'da (şehir merkezinden etkilenen kırsal alan) ölçülen değerlerden daha düşük, yurt dışında ölçülen değerlere göre daha yüksektir. HKKY 'de partiküllerde bulunan çinko konsantrasyonları ile ilgili olarak herhangi bir sınır değer belirtilmemekle birlikte, İngiltere 'de işyeri havasında bulunmasına izin verilen konsantrasyonu 1000 µg/m<sup>3</sup>, bunun 1/40 değeri olan dış havada izin verilen konsantrasyon 25000 ng/m<sup>3</sup>'tür [21]. Buna göre bölgede çinkonun çok yüksek seviyelerde bulunmadığı söylenebilir.



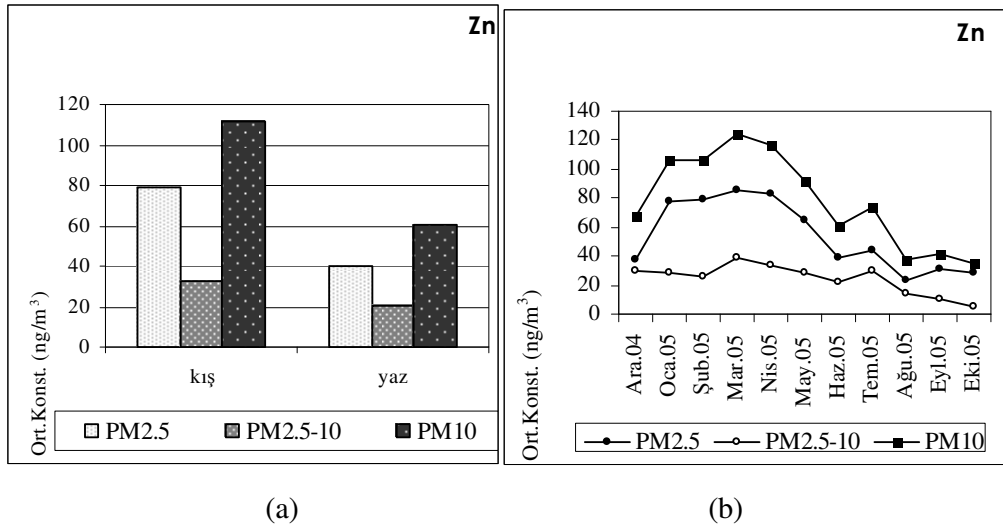
Şekil 5.15 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama çinko konsantrasyonları

Çizelge 5.8 Çeşitli bölgelerde ölçülen çinko konsantrasyonları

| BÖLGE                 | Çinko ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak     |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|------------------|------------|
|                       | PM <sub>2.5</sub>       | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak             | 58.42                   | 26.21                | 84.63            | Bu çalışma |
| Büyükçekmece-İstanbul | 81 ± 176                | 46 ± 85              | 126 ± 196        | [166]      |
| Vienna /Avusturya     | 22                      | 13                   |                  | [168]      |
| Rajshahi / Bangladesh | 16.7 ± 9.43             | 27.4 ± 16.1          |                  | [167]      |
| Beijing-Çin           | 730 (500)               | 1140 (850)           |                  | [171]      |

Çalışma periyodu boyunca Zonguldak kent atmosferine 12619.72 ng/m<sup>3</sup> 'ü ince partikül boyutunda olmak üzere toplam 18280.55 ng/m<sup>3</sup> partiküler Zn salınmıştır. Yıl içindeki dağılımının mevsimsel aktivitelere bağlı olup olmadığının tespit edilebilmesi için PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partikül boyutlarında mevsimsel ortalamaları incelenmiştir. PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen çinko konsantrasyonu kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırasıyla; 102.01 ng/m<sup>3</sup>, 112.01 ng/m<sup>3</sup>, 56.24 ng/m<sup>3</sup>, 39.72 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5</sub> partiküllerde 74.07 ng/m<sup>3</sup>, 78.78 ng/m<sup>3</sup>, 34.77 ng/m<sup>3</sup>, 30.71 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 27.94 ng/m<sup>3</sup>, 34.04 ng/m<sup>3</sup>, 21.47 ng/m<sup>3</sup>, 9.01 ng/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Kurşun elementinde olduğu gibi çinko da ilkbahar

ve kış mevsimlerinde  $PM_{2.5}$  partiküllerde artış göstermektedir.  $PM_{2.5-10}$  partikül boyutundaki çinko elementi ise mevsimsel olarak çok farklı olmamakla birlikte ilkbaharda nispeten yükselirken sonbaharda düşüş görülmektedir. Evsel ısınma aktivitelerinin etkisinin daha net görülebilmesi için ısınma dönemi (aralık-nisan) ve yaz dönemi (mayıs-ekim) konsantrasyonları incelenmiştir (Şekil 5.16.a).  $PM_{2.5}$  partiküllerde kış ve yaz döneminde sırasıyla  $79.50 \text{ ng/m}^3$ ,  $39.56 \text{ ng/m}^3$ ;  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde  $32.30 \text{ ng/m}^3$ ,  $20.75 \text{ ng/m}^3$  'tür.  $PM_{2.5}$  partiküllerde çinko konsantrasyonu kışın yaklaşık olarak 2 katına çıkmaktadır.  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde ise çinko kış mevsiminde yazıya göre yaklaşık 1.5 kat fazladır. Çinkonun her mevsim  $PM_{2.5}$  partiküllerde konsantrasyonu daha yüksektir. Çinkonun kömür kazanlarından oluşan emisyonlarda [158] ve kömürlü elektrik santrallerinden kaynaklanan uçucu külde ince partikül boyutunda bulunduğu literatürde belirtilmektedir [75]. Çatalağzı Termik Santrali, Ereğli Demir-Çelik fabrikası gibi bölgenin önemli sanayilerinde enerji ve ısı amaçlı işlemlerde kullanılan kömür tüm yıl boyunca ince partikül boyutunda oluşan çinko konsantrasyonunu etkilerken, yaz kış mevsimleri arasındaki fark evsel ısınma işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Zonguldak 'ta sanayide olduğu gibi evsel ısınmada da en çok kullanılan yakıt kömürdür.

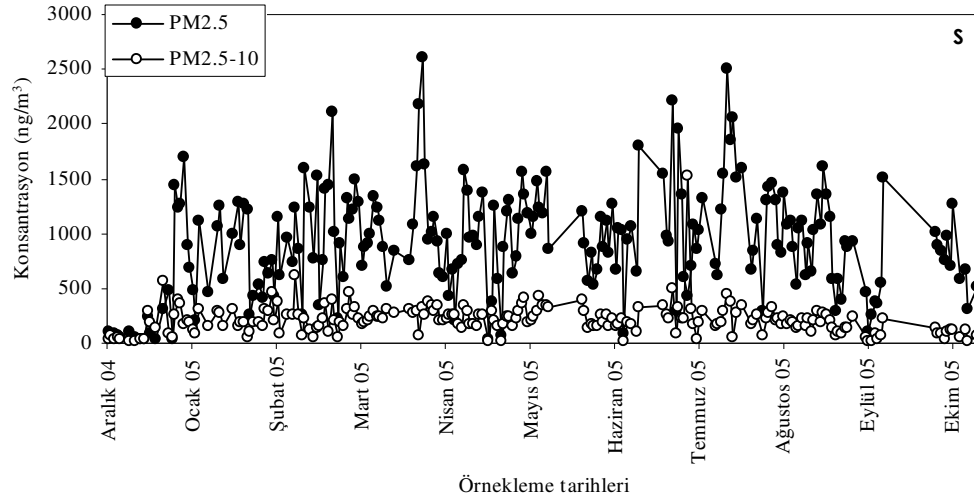


Şekil 5.16 (a)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  aylık ortalama çinko konsantrasyonları

PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde bulunan çinko konsantrasyonunun aylık değişimi incelenmiştir (Şekil 8.7.b). PM<sub>2,5</sub> partiküllerde mart > nisan > şubat > ocak > mayıs > temmuz > haziran > aralık > eylül > ekim > ağustos; PM<sub>2,5-10</sub> partiküllerde mart > nisan > aralık > temmuz > ocak > mayıs > şubat > haziran > ağustos > eylül > ekim; PM<sub>10</sub> partiküllerde mart > nisan > ocak > şubat > mayıs > temmuz > aralık > haziran > eylül > ağustos > ekim şeklindedir. Aylık standart sapma değerlerin ortalamadan sapma yüzdeleri PM<sub>2,5</sub> partiküllerde % 31 (aralık)- % 93 (ağustos), PM<sub>2,5-10</sub> partiküllerde %56 (mayıs) - %126 (ekim) aralığında değişmektedir. Buna göre çinkonun PM<sub>2,5</sub> partiküllerdeki konsantrasyonu ağustos ayında çok fazla değişkenlik göstermektedir. Ağustos ayındaki meteorolojik veriler incelendiğinde tüm yıl boyunca yağışın en düşük, sıcaklıkların ve ortalama buhar basıncının en yüksek, aylık hakim rüzgar yönünün ise kuzey olduğu görülmektedir. PM<sub>2,5-10</sub> partikül boyutunda bulunan çinko ise genel olarak tüm aylarda PM<sub>2,5</sub> 'e göre daha değişken olup mart, ağustos ve ekim aylarında ortalamadan sapma yüzdeleri % 100 'den büyüktür.

### 5.3.3 Kükürt (S)

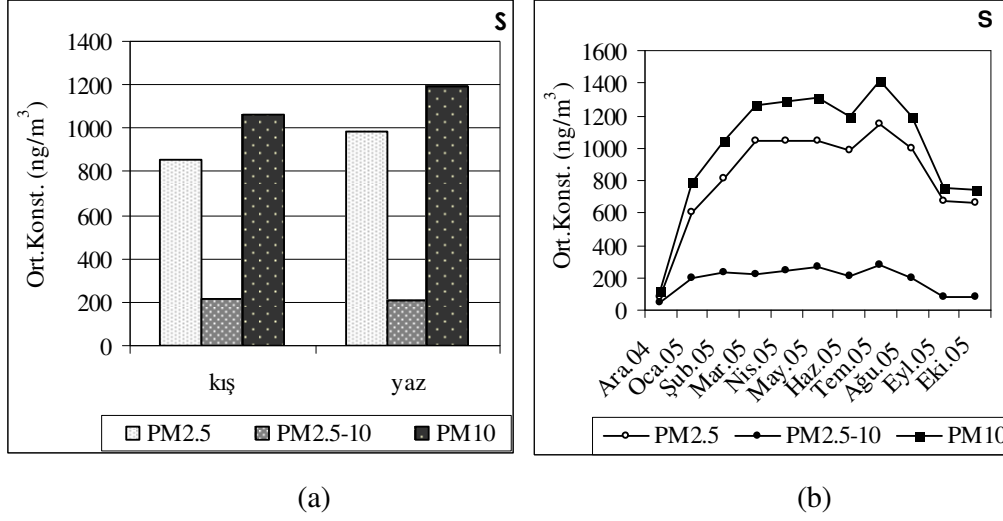
Kükürt genellikle fosil yakıt yanmasından kaynaklanan ve genellikle ince partikül boyutunda bulunan elementlerdendir [63,176,181] . Yüksek konsantrasyonlarda kükürt, BC ile birlikte motor taşıt kaynağının (dizel ve benzin egzozu) karakteristik elementlerindendir [76,79,80] . Aynı zamanda demir-çelik üretim tesislerinde windbox (hava verilmesi) işlemi esnasında oluşan partiküllerden biridir [130] . Şekil 5.17 'de genel dağılımı görülen S elementinin çalışma boyunca bölgede ölçülen partiküler kükürt konsantrasyonları yıllık ortalamaları PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde sırasıyla 921.42 ng/m<sup>3</sup>, 211.15 ng/m<sup>3</sup> ve 1132.57 ng/m<sup>3</sup>'tür. Standart sapmaların ortalamadan sapma yüzdeleri ise PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde sırasıyla % 53, % 67 ve % 49.'dur. Yıllık ortalamalara göre ince partiküllerde daha yoğun bulunduğu ancak kaba modda biraz daha değişken olduğu görülmektedir. İnce modda bulunan kükürdün PM<sub>10</sub> partiküllerde bulunan kükürt konsantrasyonuna katkısı yıllık ortalamalara göre % 80.'dir.



Şekil 5.17 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama kükürt konsantrasyonları

Kükürt elementinin PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde konsantrasyonlarının mevsimlik ortalamaları incelenmiştir. PM<sub>2.5</sub> partiküllerde ölçülen kükürt konsantrasyonununun kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar ortalamaları 641.83 ng/m<sup>3</sup>, 1045.79 ng/m<sup>3</sup>, 1040.90 ng/m<sup>3</sup> ve 673.45 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 194.78 ng/m<sup>3</sup>, 240.97 ng/m<sup>3</sup>, 224.40 ng/m<sup>3</sup>, 77.87 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>10</sub> partiküllerde 836.60 ng/m<sup>3</sup>, 1286.76 ng/m<sup>3</sup>, 1265,30 ng/m<sup>3</sup> ve 751.31 ng/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Her iki partikül grubu için ilkbahar ve yaz mevsimlerinde diğer mevsimlere göre nispeten daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmektedir. Isınma dönemi (aralık-nisan) ve yaz dönemi ayrı olarak incelendiğinde (Şekil 5.17.a); PM<sub>2.5</sub> partiküllerde kükürt elementinin kış ve yaz ortalamaları sırasıyla 851.55 ng/m<sup>3</sup>, 983.95 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde ise 214.55 ng/m<sup>3</sup> ve 208.10 ng/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Bu durum bölgede tüm yıl boyunca ince partikül boyutunda kükürt oluşturan bir kaynağın varlığına işaret etmektedir. Literatürde kükürt elementinin kömür kazanlarından oluşan partiküllerde % 1-10, maden eritiminden oluşan partiküllerde > % 10 oranlarında ince partikül boyutunda bulunduğu, ayrıca demir-çelik üretim tesislerinde windbox (hava verilmesi) işlemi esnasında (SO<sub>x</sub> olarak) oluştuğu belirtilmektedir [130,182]. Bölgede demir-çelik sanayi ve Çatalağzı Termik

Santarali gibi kömür yakıt kullanan sanayilerin emisyonlarının tüm yıl ince partikül boyutunda kükürt oluşumuna katkıda bulunduğu söylenebilir.

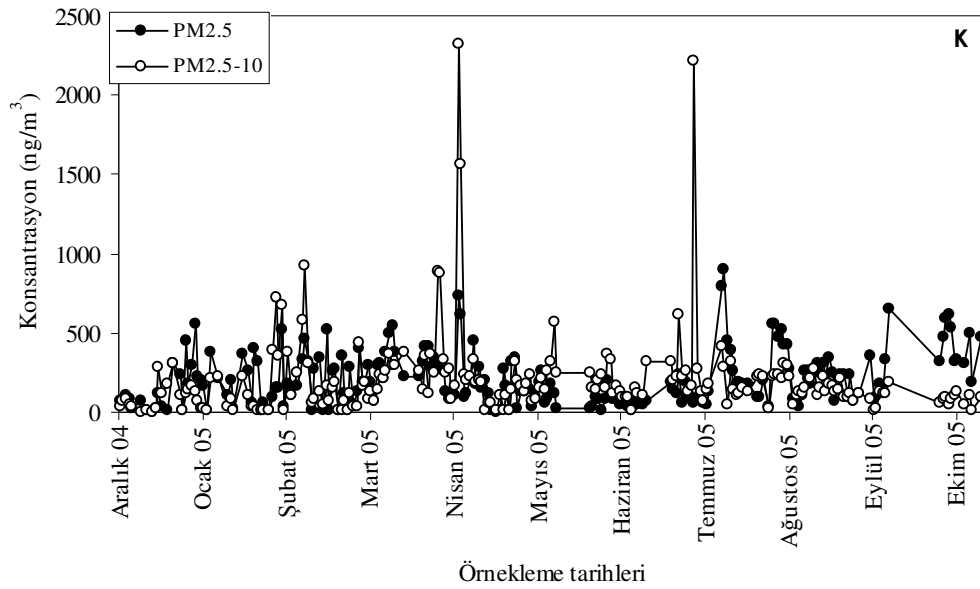


Şekil 5.18 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama kükürt konsantrasyonları

PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde bulunan kükürt elementinin aylık değişimi incelendiğinde (Şekil 5.17.b); PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde bulunan kükürt elementinde tüm aylarda birbirine yakın değerler gözlenirken aralık, eylül ve ekim aylarında nispeten daha düşük değerler gözlenmiştir. PM<sub>2.5</sub> partiküllerde bulunan kükürt ise temmuz > nisan > mayıs > mart > ağustos > haziran > şubat > eylül > ekim > ocak > aralık şeklindedir. İnce partikül ve kaba partikül boyutunda bulunan kükürt elementinin aylık ortalamalardan sapma yüzdeleri incelendiğinde ince partiküller için en fazla değişkenlik ocak ayında (% 90), kaba partiküller için ise temmuz ayındadır (% 104).

### 5.3.4 Potasyum (K)

Yerkabuğu elementlerinden olan potasyumun ağırlıklı olarak kaba partikül boyutunda bulunduğu ancak farklı kaynak ve mekanizmalara bağlı olarak hem PM<sub>2.5</sub> hem de PM<sub>2.5-10</sub> partikül fazında bulunabildiği bilinmektedirler [22,183]. Şekil 5.18 'de genel dağılımı görülen potasyum elementinin çalışma periyodu boyunca ölçülen PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerdeki yıllık ortalama konsantrasyonu sırasıyla  $208.96 \pm 169.19 \text{ ng/m}^3$ ,  $199.72 \pm 267.81 \text{ ng/m}^3$  ve  $408.69 \pm 359.16 \text{ ng/m}^3$  'tür. Çalışma bölgesinde ince ve kaba partikül fazında hemen hemen eşit konsantrasyonlarda dağıldığı görülmektedir. Yıllık ortalama sapma yüzdeleri ince partiküller için % 80, kaba partiküller için % 135 olması kaba partikül boyutunda yıl içinde daha değişken olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama potasyum konsantrasyonları

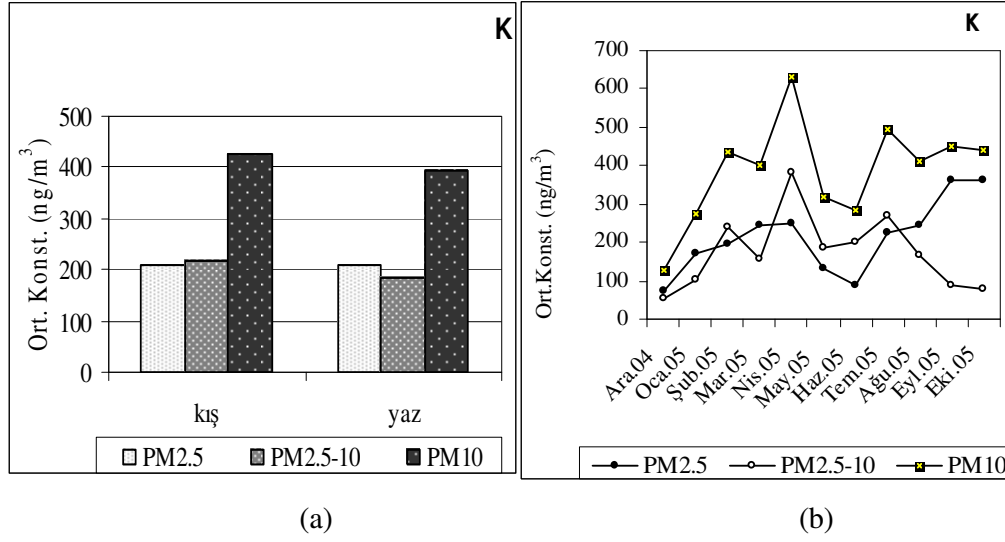


Çizelge 5.9 Çeşitli bölgelerde ölçülen potasyum konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Potasyum ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak     |
|---------------------------|----------------------------|----------------------|------------------|------------|
|                           | PM <sub>2.5</sub>          | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak                 | 208.96                     | 199.73               | 408.69           | Bu çalışma |
| Bern / İsviçre            | 186                        |                      | 255              | [170]      |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                            |                      | 312              |            |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 223                        |                      | 219              |            |
| Vienna /Avusturya         | 190                        | 80                   |                  | [168]      |
| Rajshahi / Bangladesh     | 551±266                    | 882±456              |                  | [167]      |

Dünyanın çeşitli şehir merkezlerinde PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen potasyum konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında orta seviyelerde yer aldığı görülmektedir.

Potasyum elementinin değişimi mevsimsel olarak incelendiğinde PM<sub>2.5</sub> partiküller için sonbahar > ilkbahar > yaz > kış; PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için ilkbahar > yaz > kış > sonbahar şeklinde değişmektedir. Şekil 5.20.a 'da potasyum elementinin kış (ısınma sezonu) ve yaz sezonlarındaki değişimi görülmektedir. PM<sub>2.5</sub> partiküllerde ölçülen potasyum konsantrasyonu kış ve yaz sezonunda sırasıyla 210.11 ng/m<sup>3</sup>, yaz sezonunda 207.94 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 216.42 ng/m<sup>3</sup> ve 184.80 ng/m<sup>3</sup> tür. Hem ince hem de kaba partiküller için yaz kış ortalamaları çok yakındır. Ancak yıl içindeki artış ve azalışları birbirinden çok farklı bir eğilim çizmektedir.



Şekil 5.20 (a)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  aylık ortalama potasyum konsantrasyonları

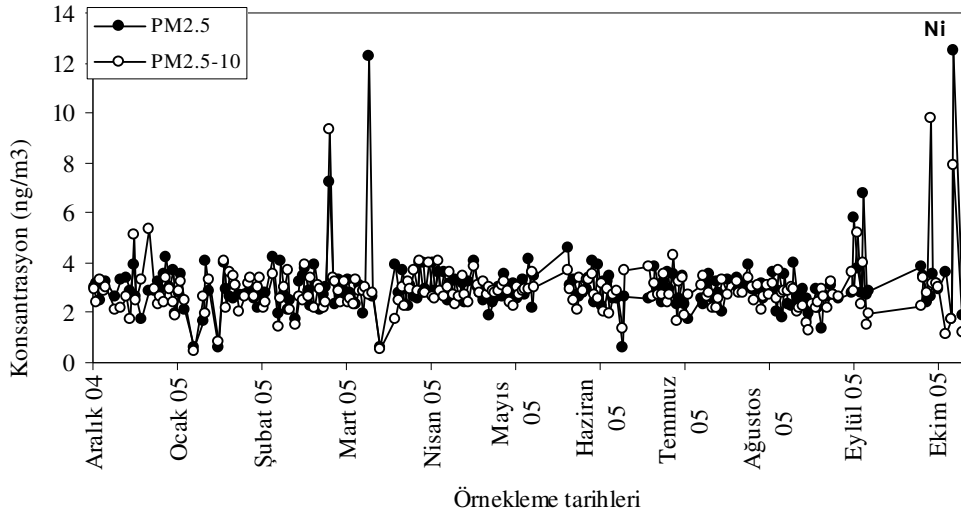
$PM_{2.5}$  partiküllerde bulunan K elementi konsantrasyonu Şekil 5.20.b 'de görüldüğü gibi ısınma sezonunda ve sonbaharda daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Potasyum genelde ince partikül boyutunda odun yanması ve tuğla ocaklarından kaynaklanabildiği literatürde belirtilmektedir [82,77,76]. Yıl içinde ince partiküllerde değişim ısınma sezonunda ısınma amaçlı odun yakılmasından ve yerkabuğu elementi olması nedeni ile [22] toprağın işlendiği seramik ve tuğla fabrikalarından kaynaklanabilmektedir.  $PM_{2.5-10}$  partiküller ise yıl içinde çok daha değişken davranmaktadır. İlkbaharda yüksek konsantrasyonlar gözlenmesi polen ve sporlardan oluşan biyojenik kaynaklı aerosollerle ilişkili olmasından kaynaklanabilir [184]. Ayrıca  $PM_{2.5-10}$  partikül konsantrasyonlarındaki bu değişimin nisan, mayıs aylarında daha yoğun olması bahsedilen diğer elementlerle (Al, Mg, Mn, Fe, Ca, Si, Ti) birlikte mineral tozlarla bu dönemde taşınmış olabileceğini göstermektedir.

### 5.3.5 Nikel (Ni)

Metalurjik prosesler, nikel madeninin işlenmesi ve rafinerasyonu, demir üretimi, metallerin alaşımları ve elektrolizle kaplama gibi işlemler Ni emisyonları oluşturabilmektedir [84,148]. Taşıtlardan kaynaklanan emisyonlarda çeşitli miktarlarda Ni bulunabilmektedir [185,186]. Yapılan çalışmalarda yol tozlarında bulunduğu tespit edilmiştir [89,91]. Gemilerin ana ve yardımcı parçaları V ve Ni elementleri açısından önemli partikül madde kaynağıdır [116,117,118,187]. Ni elementinin yağ yanması kaynaklı elementler arasında olduğu da belirtilmektedir [43]. Kömürün yanması sonucunda meydana gelen nikel sülfat emisyonunun, havadaki nikel sülfat emisyonunun % 20-80 'ini oluşturduğu belirtilmektedir [148]. Şekil 5.21 'de genel dağılımının görüldüğü Ni elementinin çalışma periyodu boyunca bölgede PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen konsantrasyonlarının yıllık ortalamaları ve standart sapmaları sırasıyla  $3.02 \pm 1.20 \text{ ng/m}^3$ ,  $2.88 \pm 1.01 \text{ ng/m}^3$  ve  $5.89 \pm 1.88 \text{ ng/m}^3$  tür. Literatürde genellikle ince partiküllerde kaba partiküllere göre daha zengin olduğu belirtilmesine rağmen iki partikül fraksiyonunda birbirine yakın konsantrasyonlarda dağıldığı görülmektedir [63,176]. Ortalamadan sapma yüzdeleri incelendiğinde ince partiküllerde % 39.88, kaba partiküllerde % 35.01 değeri yıl içinde nikel konsantrasyonunun her iki partikül fraksiyonunda çok değişken olmadığını göstermektedir.

Avrupanın bazı merkezlerinden uzak alanlarında 0-0.6 ng/m<sup>3</sup>, kent yakınında 9-50 ng/m<sup>3</sup>, kentlerde ise 60-300 ng/m<sup>3</sup> nikel konsantrasyonları tespit edilmiştir [148]. Bu oranlara göre bölgede bulunan nikel konsantrasyonu kent yakınlarında ölçülen değerlere yakınlık göstermektedir. Nikel elementinin PM<sub>2.5</sub> 'ta bulunan kısmı hayvan ve insanlar için kanserojen etkiye sahiptir [181]. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu irritasyonu, tahribatı, immunolojik değişim, alveoler makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelmekte, deri absorpsiyonu sonucunda, deri hastalıkları ortaya çıkmaktadır. Havada bulunan nikel uzun süreli maruziyetin insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tesbit edilememişse; nikel işinde çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine neden

olduğu kanıtlanmıştır. Kanserojen etkisi nedeni ile güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir [148]. İngiltere’de işyeri havasında bulunmasına izin verilen çözünür Ni konsantrasyonu  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , bunun 1/40 değeri olan dış havada izin verilen konsantrasyon  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ’tür [21]. Dünya Sağlık Örgütü nikelin hava ortamında izin verilen sınır konsantrasyon değerini  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak belirlemiştir [178]. Çalışma bölgesinde yıllık ortalama konsantrasyon ve tüm yıl boyunca hiçbir gün belirtilen sınır değerler aşılmamıştır. Bununla birlikte dünyada çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen nikel konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında çalışma bölgesinde, partiküllerin nikel içeriği açısından zengin olduğu görülmektedir.

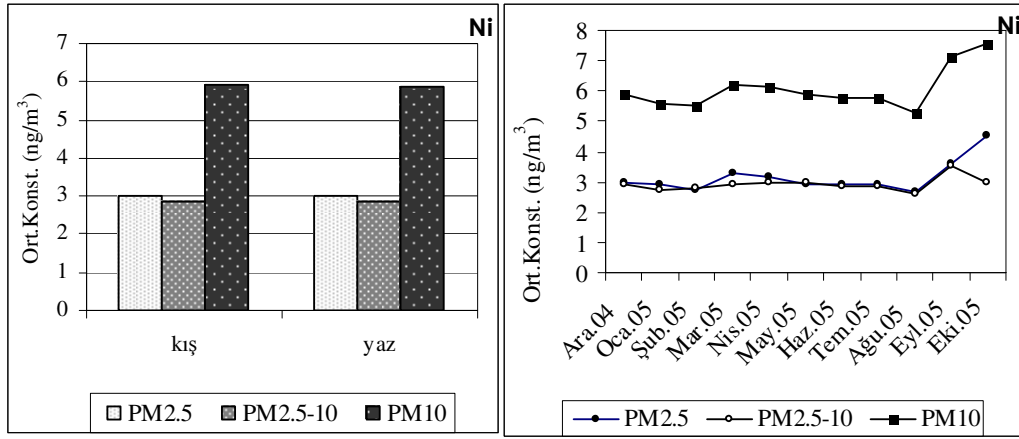


Şekil 5.21 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama nikel konsantrasyonları

Çizelge 5.10 Çeşitli bölgelerde ölçülen nikel konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Nikel ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak     |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|------------|
|                           | PM <sub>2.5</sub>       | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak                 | 3.02                    | 2.88                 | 5.89             | Bu çalışma |
| Bern / İsviçre            | 1.3                     |                      | 3                | [169]      |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                         |                      | 3.6              |            |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 3.1                     |                      | 1.8              |            |
| Vienna /Avusturya         | 1.2                     | 0.4                  |                  | [168]      |
| Rajshahi / Bangladesh     | 2 ± 1.17                | 2.67 ± 1.89          |                  | [167]      |

İnce ve kaba partiküllerde nikel konsantrasyonunun mevsimsel değişimi incelendiğinde her iki partikül fraksiyonunda, her mevsim çok fazla fark olmakla birlikte yaz > ilkbahar > kış > sonbahar şeklindedir. PM<sub>2.5</sub> partiküller için kış (ısınma sezonu) ve yaz sırasıyla 3.02 ng/m<sup>3</sup> ve 3.01 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için 2.88 ng/m<sup>3</sup>, 2.87 ng/m<sup>3</sup>'tür. Bu durumda ısınma gibi mevsimsel antropojenik aktivitelerin partiküler nikel konsantrasyonlarında etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.22 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama nikel konsantrasyonları

Tüm aylarda ince ve kaba maddadaki nikel konsantrasyonları birbirine yakın değerlerde olmasına rağmen PM<sub>2.5</sub> partiküller için en yüksek aylık ortalamalar sırasıyla ekim, eylül, mart, nisan, PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için ise eylül, ekim, nisan ve mayıstır. Bu aylarda artış dönemsel bir yükselişten değil günlük ani konsantrasyon artışlarından kaynaklanmaktadır.

Metalurjik prosesler, büyük oranlarda Cu, Ni, ve Zn emisyonları oluşturabilmektedir [84]. Demir üretiminin ve kömür yakıt yakılmasının nikel oluşumunda etkili olduğu belirtilmektedir [82,83,148]. Mart ayı içinde Dünya Sağlık Örgütü hava ortamında izin verilen sınır konsantrasyon değerinin (2.5 µg/m<sup>3</sup>) [178] 'ün çok altında olmasına rağmen bölgedeki yıllık ortalamaların üstünde

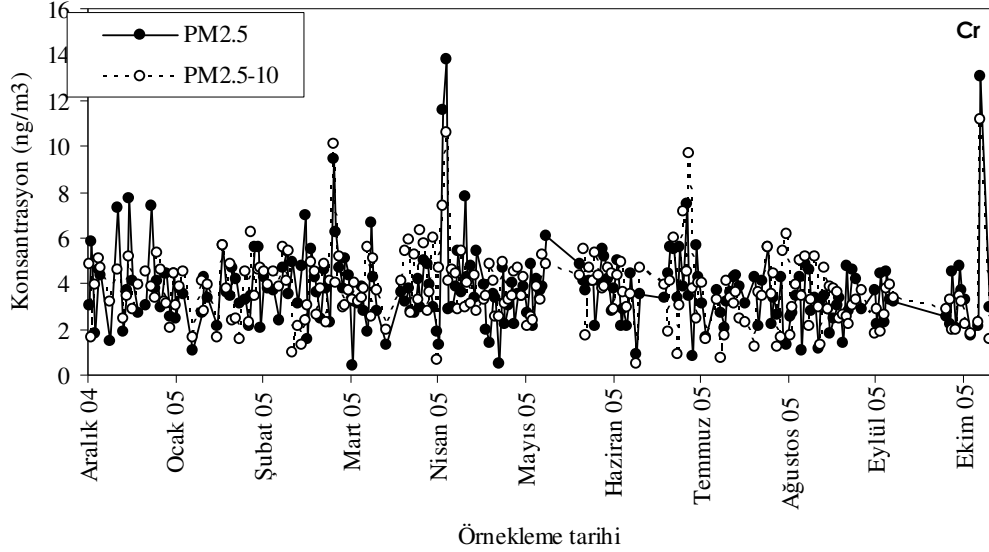
değerler ölçülmüştür. Bu tarihlerde hakim rüzgar yönü göz önüne alındığında bölgenin batısında yer alan demir-çelik üretim tesisinin gerek üretim prosesinden gerekse kömür yakıt kullanması nedeniyle oluşan emisyonların partiküler nikel elementinde artışlara neden olması muhtemeldir.

Trafik hem ince hem de kaba modda birincil partiküller oluşturabilmektedir [111] . Nikel elementinin taşıtlardan kaynaklanan emisyonlarda çeşitli miktarlarda bulunabildiği [185,186] ve benzinli motor emisyonlarında ölçülen elementlerden olduğu belirtilmektedir [106] . Hakim rüzgar yönünün kuzey olduğu olduğu 6-Ekim tarihinde ince ve kaba partiküllerde ölçülen nikel elementindeki artış ölçüm bölgesinin kuzeyinde 1 km mesafede bulunan ana yol nedeniyle trafik emisyonlarının etkisi olarak düşünülebilir.

### 5.3.6 Krom (Cr)

Krom kömür yakımı kaynaklı elementler arasındadır [92] . Yapılan bazı çalışmalarda yol tozunda ve benzin-motor emisyonlarında bulunduğu tespit edilmiştir [90,106] . Taşıt emisyonlarında diğer bazı elementlerle birlikte buhar olarak olduğu ancak sıcak egzoz gazının ortam havasıyla karıştığı sırada hızla yoğunlaştığı rapor edilmiştir [22] . Krom çeşitli metallerle alaşım üretiminde, çeliğin sertliğinin artırılmasında ve paslanmaz hale getirilmesinde önemli elementtir [188,189] . Şekil 5.23 'de genel dağılımı verilen Cr elementinin çalışma periyodu boyunca bölgede PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen konsantrasyonlarının yıllık ortalamaları ve standart sapmaları sırasıyla  $3.75 \pm 1.78 \text{ ng/m}^3$ ,  $3.72 \pm 1.57 \text{ ng/m}^3$  ve  $7.46 \pm 2.84 \text{ ng/m}^3$  tür. Literatürde kömür yakılmasıyla oluşan emisyonlarda kromun hem taban külünde ve hem uçucu külde (kaba mod ve ince mod) bulunan elementlerden olduğu belirtilmektedir [130] . Bölgenin, kömür madenciliği açısından önemi ve sanayi kollarında enerji ve ısı amaçlı kömür kullanımının yoğun olması göz önüne alındığında krom elementinin literatüre uygun olarak ince ve kaba partiküllere eşit dağıldığı görülmektedir. Standart sapma değerlerinin ortalama yöre yüzdeleri PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküller için sırasıyla

% 47, % 42 ve %38 'dir. Yıl içinde değişkenliğin çok düşük olduğunu gösteren bu değerler tüm yıl etkin olan sanayi kaynaklarının bahsedilen etkisini doğrulamaktadır.



Şekil 5.23 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama krom konsantrasyonları

Member States of the European Community havadaki krom düzeyini kırsal alanda 0-3 ng/m<sup>3</sup>; şehir alanında 4-70 ng/m<sup>3</sup> ve endüstriyel alanlarda 5-200 ng/m<sup>3</sup> arasında vermektedir [177] . Buna göre çalışma bölgesinde ölçülen krom konsantrasyonu şehir alanı seviyelerine uyum göstermektedir. Krom diğer metallere göre daha fazla zehirli olmamakla beraber, insanlarda ülser, cilt bozukluklarına ve kansere neden olabilmektedir. Cr<sup>+3</sup> vücudun şekeri, proteini ve yağları kullanabilmesi için gereklidir. Yüksek oranda Cr<sup>+6</sup> solunması ise; burunda tahrişlere, burun kanamalarına, ülser, böbrek ve karaciğerde rahatsızlıklara ve sonuçta da ölümlere yol açabilir. Cr<sup>6</sup> ile temas deri hastalıklarına yol açabilir. Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nin 0.01-2.5 mg/m<sup>3</sup> lük bir aerosolde bulunması, burun tahrişi, ara bölme delinmesi, kronik kimyasal nezle ve faranjite, kulak hastalıklarına, karaciğer büyümesine, akciğer kanserine yol açmaktadır [189-191] . Federal Almanya 'da maksimum emisyon değeri havada 0.2 µg/m<sup>3</sup>, çöken tozlarda ise 50 µg/m<sup>2</sup>/gün verilmiştir [192] . İngiltere.'de işyeri havasında bulunmasına izin verilen

konsantrasyonu  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , bunun 1/40 değeri olan dış havada izin verilen konsantrasyon  $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  tür [21] . Atmosferik partiküler krom için EPA ’nın belirlediği sınır değer  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ’tür. Türkiye ‘de ise emisyon değerleri verilmemiş olup, kanserojen olmayan Krom(6) bileşikleri için maksimum  $20 \text{mg}/\text{m}^3$  (toz emisyonunda I. Sınıfa giren özel maddelerin toplamı olarak), kanserojen olan krom(6) bileşikleri içinse maksimum  $1 \text{mg}/\text{m}^3$  ( $5 \text{g}/\text{h}$  ve üzeri emisyon debileri ve II. Sınıfa giren kanser yapıcı maddelerin toplamı olarak) verilmiştir [155] . Çalışma bölgesinde çalışma periyodu boyunca hiçbir gün bahsedilen sınır değerler aşılmamıştır.

Çizelge 5.11 çeşitli bölgelerde ölçülen krom konsantrasyonları

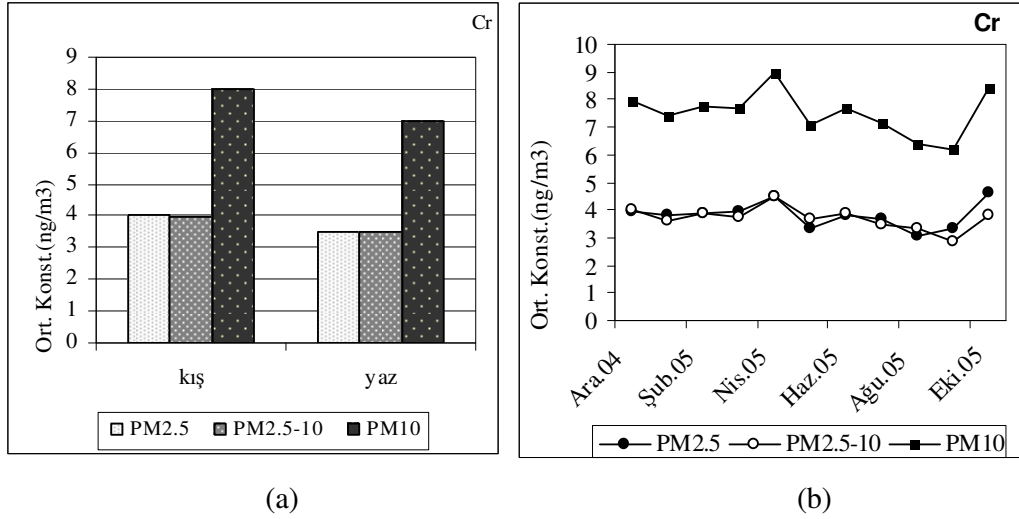
| BÖLGE                  | Krom $\text{ng}/\text{m}^3$ |                      |                  | Kaynak       |
|------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|--------------|
|                        | PM <sub>2.5</sub>           | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |              |
| Zonguldak              | 3.75                        | 3.72                 | 7.46             | (bu alışma) |
| Büyükçekmece- İstanbul | 99 ± 154                    | 101 ± 141            | 200 ± 217        | [166]        |
| Vienna /Avusturya      | 400                         | 390                  |                  | [168]        |
| Rajshahi / Bangladesh  | 4.55 ± 3.35                 | 9.34 ± 5.44          |                  | [167]        |

Nikel elementiyle benzer olarak; her mevsim iki partikül boyutunda eşit dağılım göstermektedir. Küçük farklar olmasına rağmen PM<sub>2.5</sub> partiküller için mevsimlik krom konsantrasyon ortalamaları ilkbahar > kış > yaz > sonbahar, PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için ilkbahar > kış > sonbahar > yaz şeklinde dir. Bölgede ısınma dönemi (aralık-nisan) ve yaz dönemi (mayıs-kasım) krom ortalamaları PM<sub>2.5</sub> partiküllerde  $4.03 \text{ng}/\text{m}^3$ ,  $3.49 \text{ng}/\text{m}^3$ ; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde  $3.95 \text{ng}/\text{m}^3$ ,  $3.51 \text{ng}/\text{m}^3$  ‘tür. Krom PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde kışın yaza göre sırasıyla yaklaşık % 15 ve % 13 daha fazladır. Bölgede kış sezonunda evsel ısınmanın partiküler krom konsantrasyonuna katkısının olduğu görülmektedir.

Krom elementinin ince ve kaba partiküllerde aylara göre dağılımı çok değişken değildir. Her iki partikül boyutuna tüm aylarda birbirine yakın konsantrasyonlardadır. İnce partiküllerde ekim ve nisan aylarında, kaba partiküllerde nisan ayında diğer aylara göre nispeten daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir.



Standart sapmaların ortalamadan sapma yüzdeleri tüm aylarda % 50 'den küçüktür. Sadece nisan ayında ince partiküllerde % 61, ekim ayında ince ve kaba partiküllerde sırasıyla % 102, % 108 olarak hesaplanmıştır. Bu aylarda meydana gelen günlük ani artışlar değişkenliğin artmasına neden olmuştur.



Şekil 5.24 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama krom konsantrasyonları

Kromun çeşitli metallerle alaşım üretiminde, çeliğin sertliğinin artırılmasında ve paslanmaz hale getirilmesinde [188,189] kullanıldığı ve kömür yakıt yanması kaynaklı elementler arasında bulunduğu bilinmektedir [92]. 13-Mart tarihinde yine metalurjik prosesler ve kömür yanması kaynaklı elementler arasında bulunan Ni elementiyle birlikte artış göstermeleri ve hakim rüzgar yönünün demir-çelik tesislerinin bulunduğu batı yönünde olması söz konusu artışın bölgesel taşınımından kaynaklandığını düşündürmektedir.

Hem ince hem kaba partikül boyutunda ortalamanın yaklaşık 3 katına çıktığı 06-Ekim tarihinde kuzey yönlü rüzgarların hakim olması ve aynı tarihte diğer elementlerde (Ni) de artışların gözlenmesi muhtemel bir uzun taşınımın veya

kuzeyde bulunan yol nedeniyle trafik emisyonlarının bölgesel taşınımının etkisi olabilir. Literatürde benzin motor emisyonlarında bor, kalsiyum, titan, krom, manganez, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, baryum ve kurşun elementlerinin tespit edildiği [106] ve trafikten kaynaklanan partikül maddenin konsantrasyonunun özellikle trafik yoğunluğunun yüksek ve dispersiyon şartlarının zayıf olduğu durumlarda artabildiği belirtilmektedir [111]. Söz konusu tarihe ait meteorolojik veriler incelendiğinde; yüksek basınç, açık hava ve sakin rüzgar şartlarının sıcaklık inversiyonunun belirtisi olabileceği açıktır.

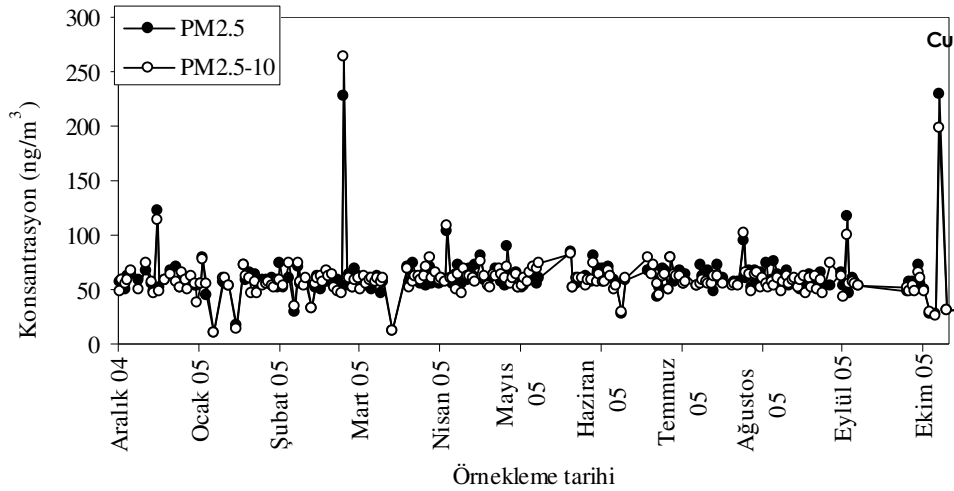
Krom ve nikel yanma işlemleri, trafik ve endüstriyel faaliyetler gibi antropojenik kaynaklı elementlerdir. Yıl içindeki genel dağılımlarının da birbirine paralellik gösterdiği görülmektedir. Genel olarak iki elementin de konsantrasyonlarında dikkate değer oranda artma veya azalma görülmemektedir. Ancak nisan ve ekim aylarında hem nikel hem de krom konsantrasyonlarında küçük artışlar ortak kaynaklara sahip olduklarını doğrulamaktadır. Nisan ayında meydana gelen artış iki element içinde  $PM_{2.5-10}$  kütlelerinde etkili olmuştur. Daha önce belirtildiği gibi aynı tarihte (29 Nisan)  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde bulunan Pb konsantrasyonunda da artış olduğu tespit edilmişti. Kurşun elementinin önemli kaynakları arasında trafik, yanma işlemleri ve demir-çelik üretimi, bakır tasfiyehaneleri gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sayılabilir. Bu durumda üç elementin doğu yönlü ortak bir endüstriyel faaliyet (Termik Santral) nedeniyle artmış olduğu söylenebilir.

### **5.3.7 Bakır (Cu)**

Literatürde bakır elementinin yüksek konsantrasyonlarının elektrik ve mekanik işlemlerden kaynaklanabildiği belirtilmektedir [193]. Trafikten kaynaklanan Cu dizel-motor emisyonundan veya taşıt freninin yıpranmasından kaynaklanmaktadır [88,193,195]. Yol tozlarında bulunan elementler arasında tespit edilmiştir [89,90]. Bakır aynı zamanda kömür yakılmasından, çöp yakılmasından, metal madenlerinden ve bakır rafinerilerinden kaynaklanan karakteristik elementler

arasında bulunmaktadır [92] . Metalurjik prosesler büyük oranlarda Cu, emisyonları oluşturabilmektedir [84] . Bakır yağ yanması kaynaklı elementler arasında da bulunmaktadır [43] . Şekil 5.25 'de genel dağılımı görülen Cu elementinin çalışma periyodu boyunca  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerdeki konsantrasyonları ve standart sapmaları sırasıyla  $60.84 \pm 20.49 \text{ ng/m}^3$ ,  $59.87 \pm 20.79 \text{ ng/m}^3$  ve  $120.70 \pm 40.55 \text{ ng/m}^3$  'tür. Tüm yıl kaba ve ince partiküllerde eşit dağıldığı görülmektedir. Standart sapmaların ortalamadan sapma yüzdeleri hesaplandığında  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküller için sırasıyla yaklaşık olarak % 34, % 35 ve % 34 'tür. Her iki partikül boyutunda da bakır elementinin çok değişken olmadığı görülmektedir.

Bakır vücut için gerekli bir metal olmasına karşın uzun vadede birikimi zararlıdır. Uzun süre maruz kalma sonucu bakır tozu burunda, ağızda ve gözlerde tahrişlere yol açar. Baş ağrıları, baş dönmesi, mide bulantısı ve ishale neden olabilmektedir. Yüksek miktarda maruz kalma durumunda ise; böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına ve sonuçta ölümlere bile yol açabilir [191,196]. Çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen bakır konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında bu çalışmada ölçülen konsantrasyonların oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



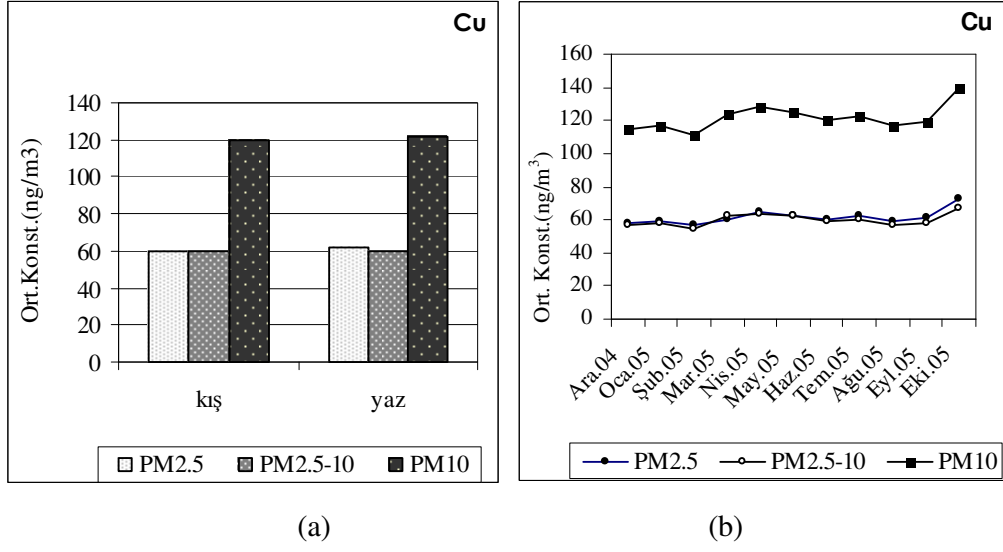
Şekil 5.25  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{2.5}$  örneklerinde ölçülen günlük ortalama bakır konsantrasyonları

Çizelge 5.12 Çeşitli bölgelerde ölçülen bakır konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Bakır ng/m <sup>3</sup> |                      |                    | Kaynak       |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|--------------|
|                           | PM <sub>2.5</sub>       | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub>   |              |
| Zonguldak                 | 60.84                   | 59.87                | 120.70             | (bu çalışma) |
| Bern / İsviçre            | 8.7                     |                      | 74                 | [169]        |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                         |                      | 75                 |              |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 6.1                     |                      | 17                 |              |
| Vienna /Avusturya         | 3.1                     | 7.9                  |                    | [168]        |
| Rajshahi / Bangladesh     | 1.67 ± 0,5              | 2.58 ± 1.86          |                    | [167]        |
| Beijing / Çin             | yaz: 30<br>kış: 30      |                      | yaz: 30<br>kış: 20 | [171]        |

Mevsimlik ortalamalar incelendiğinde her mevsim birbirine yakın konsantrasyonlarda olduğu, ince ve kaba partiküllerde eşit dağıldığı görülmektedir. Isınma sezonunda ve yaz sezonunda PM<sub>2.5</sub> partiküllerde 60.06 ng/m<sup>3</sup>, 61.53 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 59.87 ng/m<sup>3</sup>, 59.86 ng/m<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür.

Bakır elementinin PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde ölçülen aylık ortalamalarının da mevsimlik ortalamalarda olduğu gibi birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. İki partikül boyutunda da en yüksek aylık ortalamalar diğer aylara göre çok fark olmamakla birlikte nisan ve ekim aylarında ölçülmüştür. Değişkenliğin en yüksek olduğu aylar ise iki partikül boyutu içinde mart ve ekim aylarıdır. Diğer aylarda standart sapmaların ortalamaya göre yüzdeleri % 35 ‘den küçük iken mart ayında ince partiküllerde % 57, kaba partiküllerde % 66; ekim ayında ince partiküllerde % 120, kaba partiküllerde % 111 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.26 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama bakır konsantrasyonları

Günlük değişimler incelendiğinde mart ve ekim ayında bahsedilen değişkenliklerin günlük ani artışlardan kaynaklandığı görülmektedir. 13-Mart tarihinde ince ve kaba partiküller aylık ortalama değerlerinin yaklaşık 3.5-4 katına çıkmıştır. Bu tarihte çinko elementinin kaba partiküllerde, nikel ve krom elementinin her iki partikül boyutunda artışı belirtilmişti. Metalurjik prosesler, kömür yakılması ve trafiğin bu elementler için kaynak olabilmektedir. Bu tarihe ait hakim rüzgar yönünün batı olması demir-çelik tesisinin bu dört element içinde kaynak olabileceğini göstermektedir.

Bakır elementin ince ve kaba partiküllerdeki konsantrasyonların aylık ortalama değerlerinin yaklaşık 3.6 ve 3 katına çıktığı 06-Ekim tarihinde nikel ve krom konsantrasyonlarında da ani artışlar gözlenmiştir. Trafiğin hem ince hem de kaba modda birincil partiküller oluşturabilmesi [111], üç elementin de benzinli motor emisyonlarında ölçülen elementlerden olması [106] ve belirtilen tarihte hakim rüzgar yönünün kuzeyi yani örnekleme bölgesine 1 km mesafede bulunan anayolu göstermesi bu elementlerin muhtemel kaynağının trafik olduğunu göstermektedir.

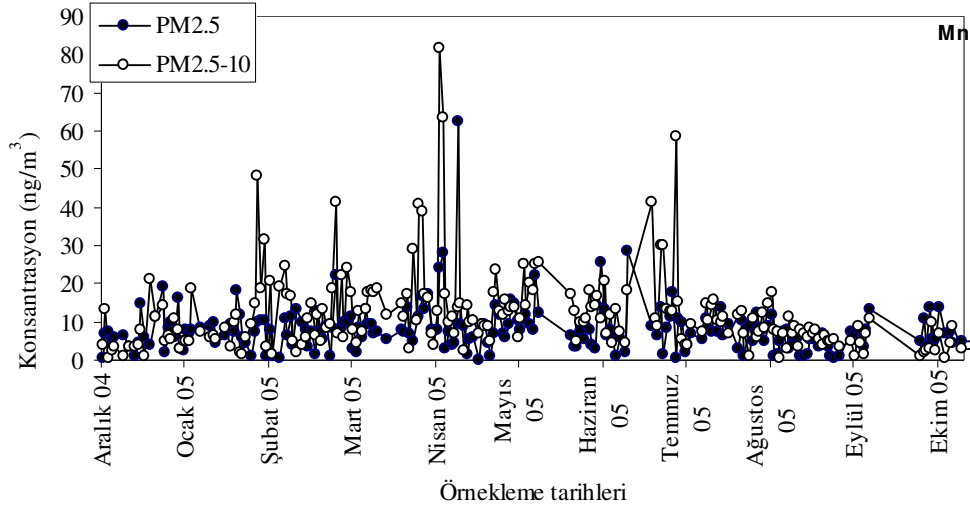
### 5.3.8 Manganez (Mn)

Manganez mineral tozlarla ilişkili ise kaba partikül fazında bulunur [197] . Demir-çelik tesislerinin, Mn metali ve kimyasalları üretim tesislerinin karakteristik elementlerindedir [92,117] . Mn emisyonlarının dökümhanelerin ve demir- ve silico- manganez endüstrilerinin bulunduğu yerlerde artış gösterebilmektedir [41] . Çeşitli çalışmalarda benzin-motor emisyonlarında bulunan elementlerden olduğu [106], yol tozunda bulunduğu [90] ve atık yakımıyla oluşan elementler arasında bulunduğu rapor edilmiştir [172,173]. Şekil 5.27 'de genel dağılımı görülen Mn elementinin bölgede ölçülen yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküller için sırasıyla  $8.00 \pm 6.20 \text{ ng/m}^3$ ,  $11.65 \pm 10.46 \text{ ng/m}^3$  ve  $19.64 \pm 13.96 \text{ ng/m}^3$  'tür. Kaba partiküllerde daha fazla bulunduğu ve yıl içinde ortalamadan sapma yüzdelerinin ( $PM_{2.5}$ : % 78,  $PM_{2.5-10}$ : % 90) yüksek olduğu görülmektedir.

Sağlık etkileri açısından manganezin neurotoksik etkilerinin olduğu belirtilmektedir ve bu etkiler baz alınarak WHO tarafından verilen sınır değeri  $0.15 \mu\text{g/m}^3$  'tür [41] . Manganezin çeşitli şehir merkezlerinde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında bu çalışmadaki konsantrasyonu daha yüksektir. Ancak yıl boyunca WHO tarafından belirtilen sınır değerine kıyasla oldukça düşük konsantrasyonlar gözlenmiştir.

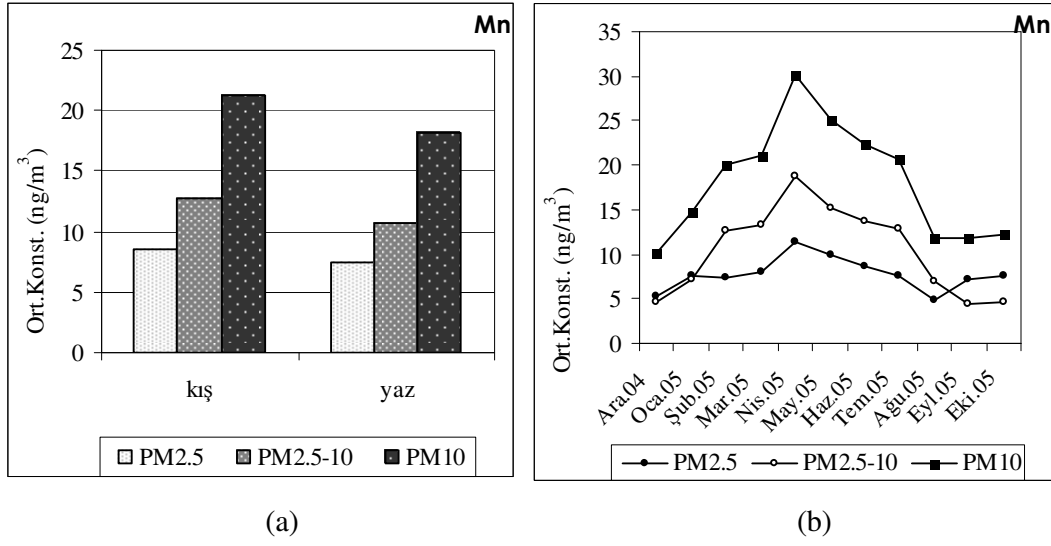
Çizelge 5.13 Çeşitli bölgelerde ölçülen manganez konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Manganez $\text{ng/m}^3$ |                 |           | Kaynak       |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------|--------------|
|                           | $PM_{2.5}$               | $PM_{2.5-10}$   | $PM_{10}$ |              |
| Zonguldak                 | 8.00                     | 11.65           | 19.64     | (Bu çalışma) |
| Bern / İsviçre            | 4.4                      |                 | 25        | [169]        |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                          |                 | 17        |              |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 3.5                      |                 | 7.3       |              |
| Vienna /Avusturya         | 2.4                      | 4.3             |           | [168]        |
| Rajshahi / Bangladesh     | $5.12 \pm 3.89$          | $28.7 \pm 15.6$ |           | [167]        |



Şekil 5.27 PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama manganez konsantrasyonları

İnce partiküllerde ölçülen manganez elementi mevsimlik ortalamaları ilkbahar > sonbahar > kış > yaz, kaba partiküllerde ilkbahar > yaz > kış > sonbahar şeklindedir. Sonbahar dışında her mevsim kaba partiküllerde daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Manganezin mineral tozlarla ilişkili olduğu, genelde kaba partikül fazında bulunduğu ve Al, Mn gibi yer kabuğu elementlerinin yazın artma eğiliminde olduğu bilinmektedir [197,198]. Manganez yıl içinde özellikle kaba partiküllerde literatüre uygun olarak yazın artma eğilimindedir. PM<sub>2.5</sub> partiküllerdeki Mn konsantrasyonunun ısınma gibi mevsimlik antropojenik kaynaklardan etkilenip etkilenmediğinin anlaşılabilmesi için ısınma sezonu ve yaz sezonu oranları incelenmiştir. Kış (ısınma sezonu) ve yaz konsantrasyonları ince partiküllerde 8.52 ng/m<sup>3</sup>, 7.53 ng/m<sup>3</sup>; kaba partiküllerde 12.77 ng/m<sup>3</sup>, 10.64 ng/m<sup>3</sup>'tür. Yoğun olarak taşkömürünün kullanıldığı bölgede ısınma mevsiminde manganez ince partiküllerde % 13, kaba partiküllerde % 20 oranında artmaktadır. Taş kömürü yakılmasıyla hem kaba hem de ince partiküllerde (taban külü ve uçucu kül) oluşabildiği bilinmem manganezin ısınma sezonunda nispeten arttığı görülmektedir.



Şekil 5.28 (a)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b)  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  aylık ortalama manganez konsantrasyonları

Tüm çalışma boyunca  $PM_{2.5-10}$  partiküllerdeki Mn konsantrasyonları  $PM_{2.5}$  partiküllerdeki konsantrasyonlara göre daha yüksektir. Ancak bu durum eylül, ekim, aralık ve ocak aylarında bozulmaktadır. Çalışma boyunca her iki partiküldeki Mn konsantrasyonunun genel dağılımına bakıldığında Şekil 5.28.b 'de de görüldüğü gibi bir paralellik mevcuttur. Her iki partikül grubunda ölçülen Mn konsantrasyonu kabaca ocak ayında artmaya başlamakta nisan ayında maksimum konsantrasyona ulaşmış ve eylül ayına kadar azalmaya devam etmektedir.

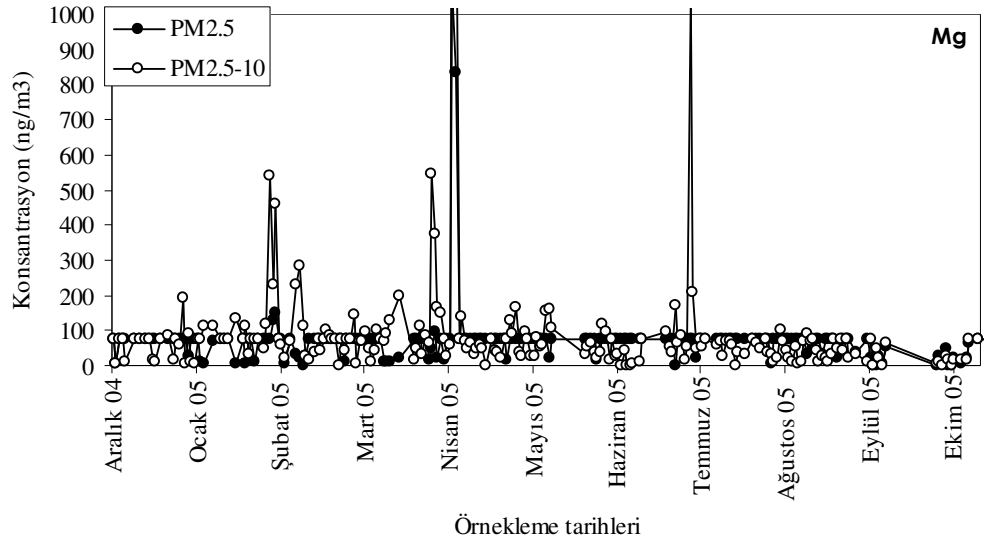
Mevsimlik değişimlere bakıldığında; hem  $PM_{2.5}$  hem de  $PM_{2.5-10}$  için en yüksek konsantrasyonlar kış mevsiminde görülmüştür (Şekil 5.28.a). Bu durum  $PM_{2.5}$  ve  $PM_{2.5-10}$  partiküllerdeki Mn konsantrasyonunun ortak kaynağa sahip olabileceğini göstermektedir. Bazı günlerde hem  $PM_{2.5}$  hem de  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde Mn konsantrasyonlarının ortalama değerlerinden 7-8 kat fazla ölçüldüğü yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Bu artışların genelde ilkbahar ve erken yaz döneminde yaşanması ve o günlere ait meteorolojik veriler incelendiğinde genelde güney yönlü rüzgarların hakim olması, bu dönemde uzun taşınım ile gelen mineral



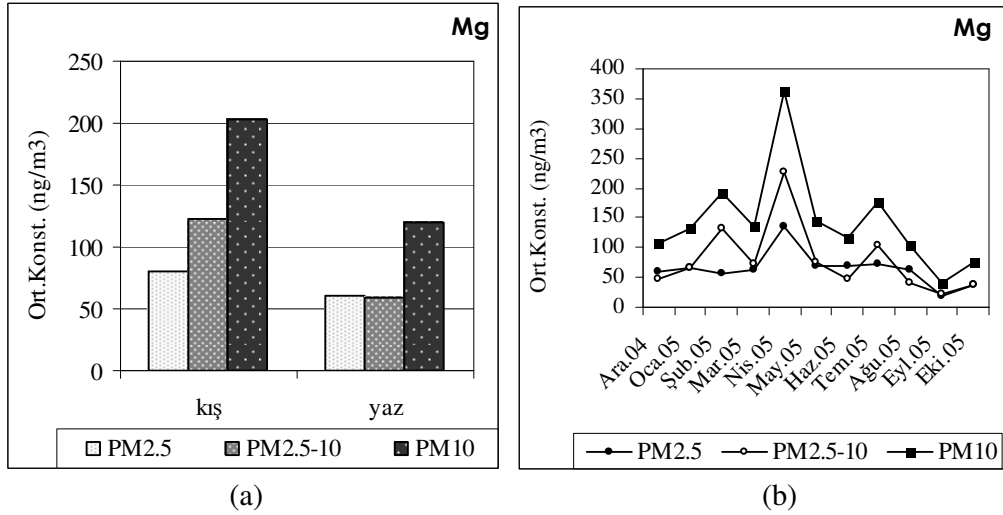
tozlardan bölgenin etkilenmiş olabileceğini gösterir. 17 nisan ve 5 Temmuz tarihlerinin Mg, Al, Fe, Ca, Si, Ti elementleri gibi PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde yüksek Mn konsantrasyonunun ölçüldüğü ortak olduğu görülmektedir. Pik konsantrasyonun ölçüldüğü günlerde genel olarak rüzgar hızının ve sıcaklıkların ortalamadan yüksek oluşu ve yağış olmayışı dikkat çekmektedir.

### 5.3.9 Magnezyum (Mg)

Demir-çelik üretiminde, yüksek fırın prosesinde döküm aşamasında partiküller magnezyum oksitler oluşur [130] . Genellikle kaba partikül boyutunda, doğal topraklardan kaynaklanan partiküllerde kütleli olarak % 1-10 oranında, genellikle ince partikül boyutunda, maden eritiminden kaynaklanan partiküllerde kütleli olarak % 0.1 -1 oranında bulunur [182] . Şekil 5.29 'da genel dağılımı verilen Mg elementinin bölgede ölçülen PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde yıllık ortalamaları ve standart sapmaları sırasıyla  $70.18 \pm 90.20 \text{ ng/m}^3$ ,  $89.36 \pm 189.61 \text{ ng/m}^3$  ve  $159.53 \pm 168.70 \text{ ng/m}^3$  ' tür. Mineral tozlarla ilişkili elementler arasında olan magnezyum kaba partiküllerde ince partiküllere göre daha zengin olduğu bilinmektedir [63,176,197] . İki partikül boyutunda da yıl içinde çok değişken olduğu görülmektedir. Standart sapma değerlerinin ortalamadan sapma yüzdeleri PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde sırasıyla % 128, % 212 ve % 169 'dur.



Şekil 5.29 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama magnezyum konsantrasyonları



Şekil 5.30 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama magnezyum konsantrasyonları

Magnezyum elementinin ince partiküllerde mevsimlik ortalamaları ilkbahar > sonbahar > kış > yaz, kaba partiküllerde ilkbahar > kış > sonbahar > yaz şeklindedir. Sonbahar hariç tüm mevsimlerde magnezyum elementinin kaba partiküllerdeki konsantrasyonu daha yüksektir. İlkbahar mevsiminde mineral tozların ülkemize

taşındığı yapılan çeşitli çalışmalarda da belirtilmiştir [166] . Bu çalışmada da mineral tozlarla ilişkili olan magnezyum ilkbahar döneminde mineral tozların bölgeye taşınmış olması nedeni ile artmış olması muhtemeldir.

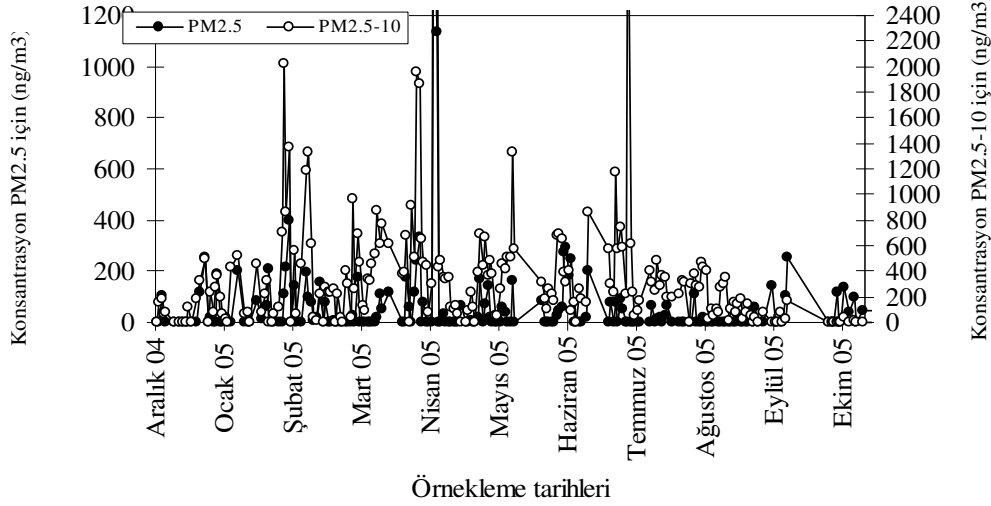
Magnezyum aralık, haziran ve ağustos ayları dışında diğer aylarda kaba partiküllerde daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Hem ince hem kaba partiküllerde nisan ayında diğer aylara göre oldukça yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Kaba partiküllerde nisan dışında şubat ve temmuz aylık ortalamaları da diğer aylara oranla daha yüksektir. Bu aylarda standart sapma değerlerinin aylık ortalamalara göre yüzdeleri % 100 'den büyüktür. Nisan ayında % 201, şubat ayında % 103, temmuz ayında % 206 'dır. İnce partiküllerde ise değişkenliğin en yüksek olduğu ay nisan ayıdır (% 180).

### 5.3.10 Demir (Fe)

Toprak kaynaklı karakteristik elementlerdendir [76,62] . Odun yanmasıyla oluşan dumanda [81] ve taşıt emisyonlarında sıklıkla bulunan elementler arasındadır [82,85-88] . Fe, taşıtlarda fren balatasının aşınmasından ve korozyonundan ve taşıtın yıpranmasından kaynaklanır [199] . Fe (oto) fren tozunda [200] ve ağır-yük dizel emisyonlarında bulunur [174] . Benzin-motor emisyonlarında bulunan elementler arasındadır [106] . Bazı çalışmalarda yol tozlarında bulunduğu tespit edilmiştir [89] . Fe kömür yanmasından oluşan uçucu külde bulunabilmektedir [201] . Demir-çelik üretim tesislerinde sinter prosesi sırasında hava verilmesi (windbox) işlemi ve döküm işlemi partiküler demiroksitlerin oluşumuna neden olur. Çelik üretiminde yüksek ark fırınlarında eritme işlemi esansında demir oksitler oluşur [130] .

Şekil 5.31 'de genel dağılımı görülen Fe elementinin ölçüm periyodu boyunca bölge ölçülen  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  partiküllerdeki yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları sırasıyla  $52.44 \pm 150.68 \text{ ng/m}^3$ ,  $352.95 \pm 578.54 \text{ ng/m}^3$  ve  $405.39 \pm 699.87 \text{ ng/m}^3$  olarak ölçülmüştür. Demir elementi yerkaşu kaynaklı olması nedeni ile kaba partiküllerde ince partiküllere göre daha

zengin olduğu bilinmektedir [63,176] . Nitekim yıllık ortalama  $PM_{2.5-10}/PM_{10}$  değerinin % 81 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.31  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{2.5}$  örneklerinde ölçülen günlük ortalama demir konsantrasyonları

İnsan vücudunda gıdalardan enerjinin üretimi ve kullanılması hücrelerde ve dokularda demirin bulunmasına bağlıdır. Demirsiz kan pigmenti oluşmaz. Fakat fazla demir alımı karaciğerde tahribe neden olur. Demirin sağlık açısından toksidite değeri düşüktür. Sınır değerleri  $4-6 \text{ mg/m}^3$  (her FeO) için aşırı doz yüklemesinin enfeksiyonlara karşı duyarlılığı artırdığı bilinmektedir [191] . İngiltere 'de işyeri havasında bulunmasına izin verilen çözünür Fe konsantrasyonu  $1000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ , bunun 1/40 değeri olan dış havada izin verilen konsantrasyon  $25 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  'tür [21] . Bölgede çalışma periyodu boyunca bu sınır değerinin aşıldığı herhangi bir gün olmamıştır.

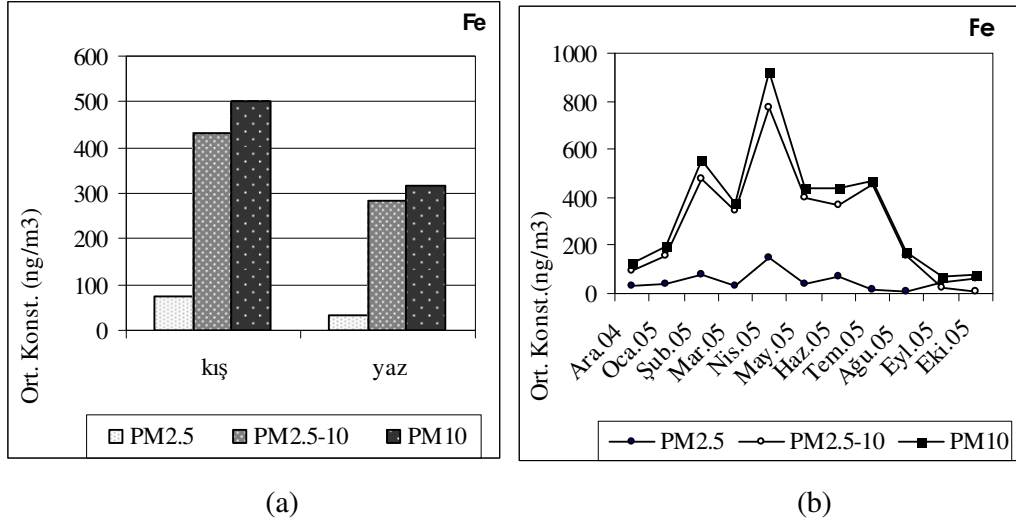
Latin Amerikanın en büyük kömür yakan elektrik santrali olan, Jorge Lacarda Termoelektrik Kompleksi (TCJL) çevresinde 12 noktada iz elementlerin ölçümlerinin yapıldığı bir çalışmada bu çalışmada ölçülen demir konsantrasyonuna çok yakın değerler bulunmuştur. İnce partiküllerde yaz ve kış mevsiminde  $56.5 \text{ ng/m}^3$ ,  $58.7 \text{ ng/m}^3$ ; kaba partiküllerde yaz ve kış mevsiminde  $325 \text{ ng/m}^3$  ve  $431$

ng/m<sup>3</sup> (ince partikül olarak aerodinamik çapı < 2µm, kaba partikül olarak aerodinamik çapı 2-10 µm alınmıştır)[202] . Bunun dışında dünyada çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen demir konsantrasyonlarına göre bu çalışmada bulunan konsantrasyonlar daha küçüktür.

Çizelge 5.14 Çeşitli bölgelerde ölçülen demir konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Demir ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak       |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|--------------|
|                           | PM <sub>2.5</sub>       | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |              |
| Zonguldak                 | 52.44                   | 352.95               | 405.39           | (bu çalışma) |
| Büyüçekmece- İstanbul     | 555                     | 945                  | 1501             | [166]        |
| Bern / İsviçre            | 204                     |                      | 2048             | [169]        |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                         |                      | 1611             |              |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 124                     |                      | 424              |              |
| Vienna /Avusturya         | 35000                   | 146000               |                  | [168]        |
| Rajshahi / Bangladesh     | 114 ± 70.6              | 1119 ± 675           |                  | [167]        |

Çalışma periyodu boyunca bölgede ölçülen demir konsantrasyonları ince partiküllerde ilkbahar > kış > sonbahar > yaz, kaba partiküllerde ise ilkbahar > yaz > kış > sonbahar şeklindedir. Sonbahar hariç her mevsim kaba partiküllerde ölçülen demir konsantrasyonu ince partiküllere göre oldukça yüksektir. Yerkabuğu elementlerinin yazın artma eğiliminde olduğu , kışın ise meteorolojik şartlara bağlı olarak (kar tabakası, yağmurun yerden kalkan tozu engellemesi vs) toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonunda azalma olabileceği [198,69] bilinmektedir. Isınma sezonu (aralık-nisan) ve yaz(mayıs-kasım) ortalamaları ince partiküllerde 72.31 ng/m<sup>3</sup>, 34.66 ng/m<sup>3</sup>, kaba partiküllerde 430.39 ng/m<sup>3</sup>, 283.66 ng/m<sup>3</sup> 'tür. Isınma sezonunda ince partiküllerde ölçülen demir konsantrasyonunda yaza göre % 109, kaba partiküllerde ise % 52 'lik bir artış meydana gelmektedir. Demirin odun yanmasıyla oluşan dumanda ve kömür yanmasından oluşan uçucu külde [81,201] bulunması ısınma sezonunda ince partiküllerdeki konsantrasyonunun artmasına kısmen etkili olmuş olabilir. Ancak ilkbaharda özellikle nisan ayında hem kaba hem de ince modda meydana gelen ani artışların ısınma dönemi ortalamasını yükselttiği görülmektedir.



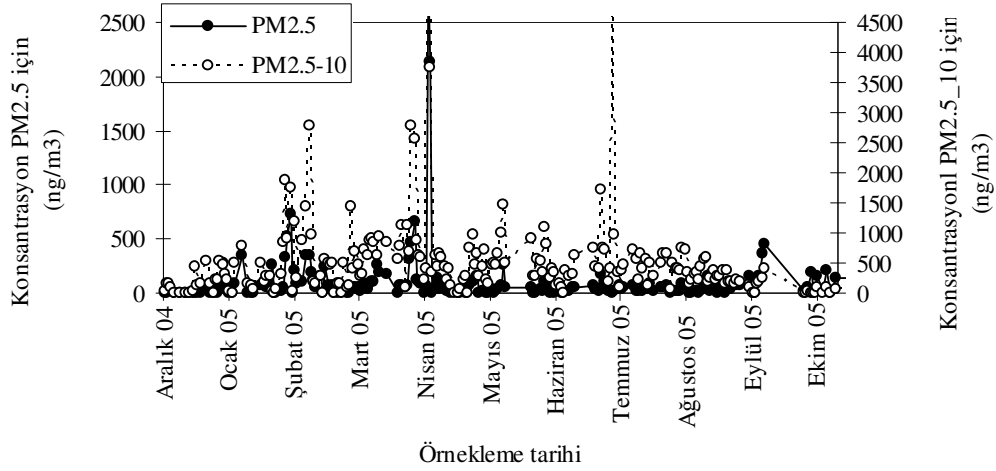
Şekil 5.32 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama demir konsantrasyonları

Aylık ortalamalar incelendiğinde ince partiküllerde nisan ayında diğer aylara göre oldukça yüksek konsantrasyonlar gözlenirken, kaba partiküllerde nisan, şubat ve temmuz aylarında diğer aylara göre belirgin fark vardır. Demir elementinin aylık değişim grafiğinin magnezyum elementiyle benzerlik gösterdiği ve iki element için de nisan, şubat ve temmuz aylarında belirgin artışlar olduğu dikkat çekmektedir.

### 5.3.11 Alüminyum (Al)

Toprak kaynaklı karakteristik elementlerden [76,62] olan alüminyumun çalışma periyodu boyunca bölgede PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde ölçülen yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları sırasıyla  $95.21 \pm 258.76$  ng/m<sup>3</sup>,  $495.40 \pm 667.63$  ng/m<sup>3</sup> ve  $590.61 \pm 872.58$  ng/m<sup>3</sup> 'tür. Şekil 5.33 'de genel dağılımı görülmektedir. Alüminyum diğer yer kabuğu elementleri gibi genellikle öncelikli olarak yer kabuğunun mekanik etkilerle aşınmasıyla kaba partikül boyutunda (aerodinamik çap: 2.5-10) daha sonra ince partikül boyutunda (aerodinamik çap < 2.5) oluşmaktadır [63,176] . Nitekim çalışma sonuçlarında kaba partiküllerin PM<sub>10</sub> 'a katkısı tüm yıl boyunca % 81 'dir. Standart sapma değerlerinin yüksek oluşu yıl içinde değişken konsantrasyonlar gözlendiğini göstermektedir .

Standart sapma değerlerinin ortalamadan sapma yüzdeleri hesaplandığında kaba partiküllerde % 134.76 iken ince partiküllerde 271.79 olması ince partiküllerde daha fazla değişkenlik olduğunu göstermektedir.

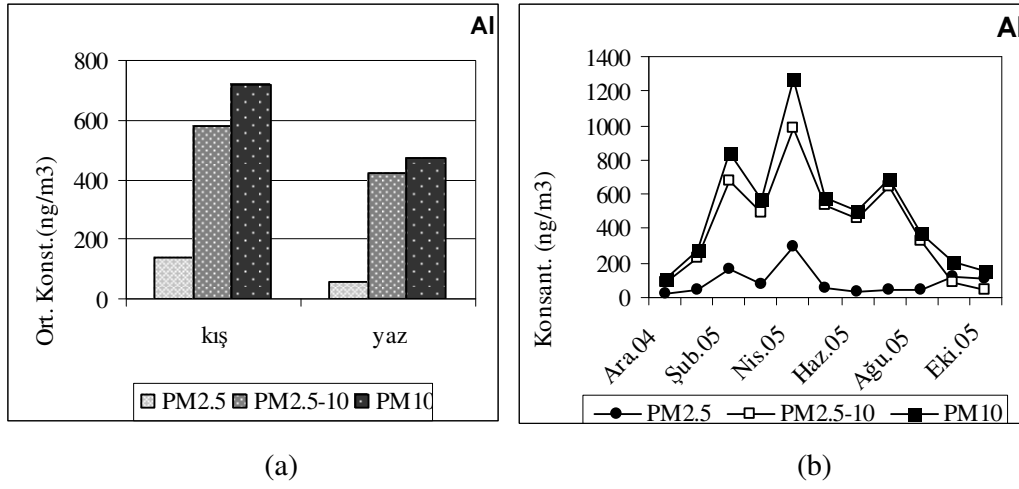


Şekil 5.33 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama alüminyum konsantrasyonları

Alüminyumun kömür için baca gazında  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , yerden kalkan tozlarda  $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  düzeyinde bulunduğu belirtilmektedir [21]. Mori et al. (2002) çöl toprağı aerosol kaynağında Al konsantrasyonunun  $5.3 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , çöl fırtınasında Al kütle konsantrasyonunun ise  $9.0 \cdot 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olduğunu belirtmiştir [203]. Ulsan-Korea 'da Mart-Nisan 2002 'de Asya Tozu (AD) adı verilen olay sırası , öncesi ve sonrasında partikül madde karakteristikleri ile ilgili yapılan çalışmada Al elementinin de, AD sırasında diğer yer kabuğı elementleri (Mn, Fe, Ni, Cr, Ca ve Mg) gibi TSP içindeki oranlarının büyük artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ulsan 'da ölçüm yapılan alanda AD olayı olmadığı dönemde Al konsantrasyonu 0.9223 ppm iken 3 gün süren pik dönemin ilk günü bu konsantrasyon 7.7927 ppm 'e çıktığı tespit edilmiştir [204]. Dünyanın çeşitli şehir merkezlerinde ölçülen alüminyum konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında bu çalışmada ölçülen konsantrasyon Bangladesh 'ten sonra ikinci yüksek konsantrasyondur.

Çizelge 5.15 Çeşitli bölgelerde ölçülen alüminyum konsantrasyonları

| BÖLGE                     | Alüminyum ng/m <sup>3</sup> |                      |                  | Kaynak     |
|---------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|------------|
|                           | PM <sub>2.5</sub>           | PM <sub>2.5-10</sub> | PM <sub>10</sub> |            |
| Zonguldak (bu çalışma)    | 95.21                       | 495.40               | 590.61           | Bu çalışma |
| Bern / İsviçre            | 26                          |                      | 152              | [169]      |
| Zurich-Wiedikon / İsviçre |                             |                      | 107              |            |
| Zurich-Kaserne / İsviçre  | 48                          |                      | 81               |            |
| Rajshahi / Bangladesh     | 386 ± 187                   | 2072 ± 1083          |                  | [167]      |



Şekil 5.34 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama alüminyum konsantrasyonları

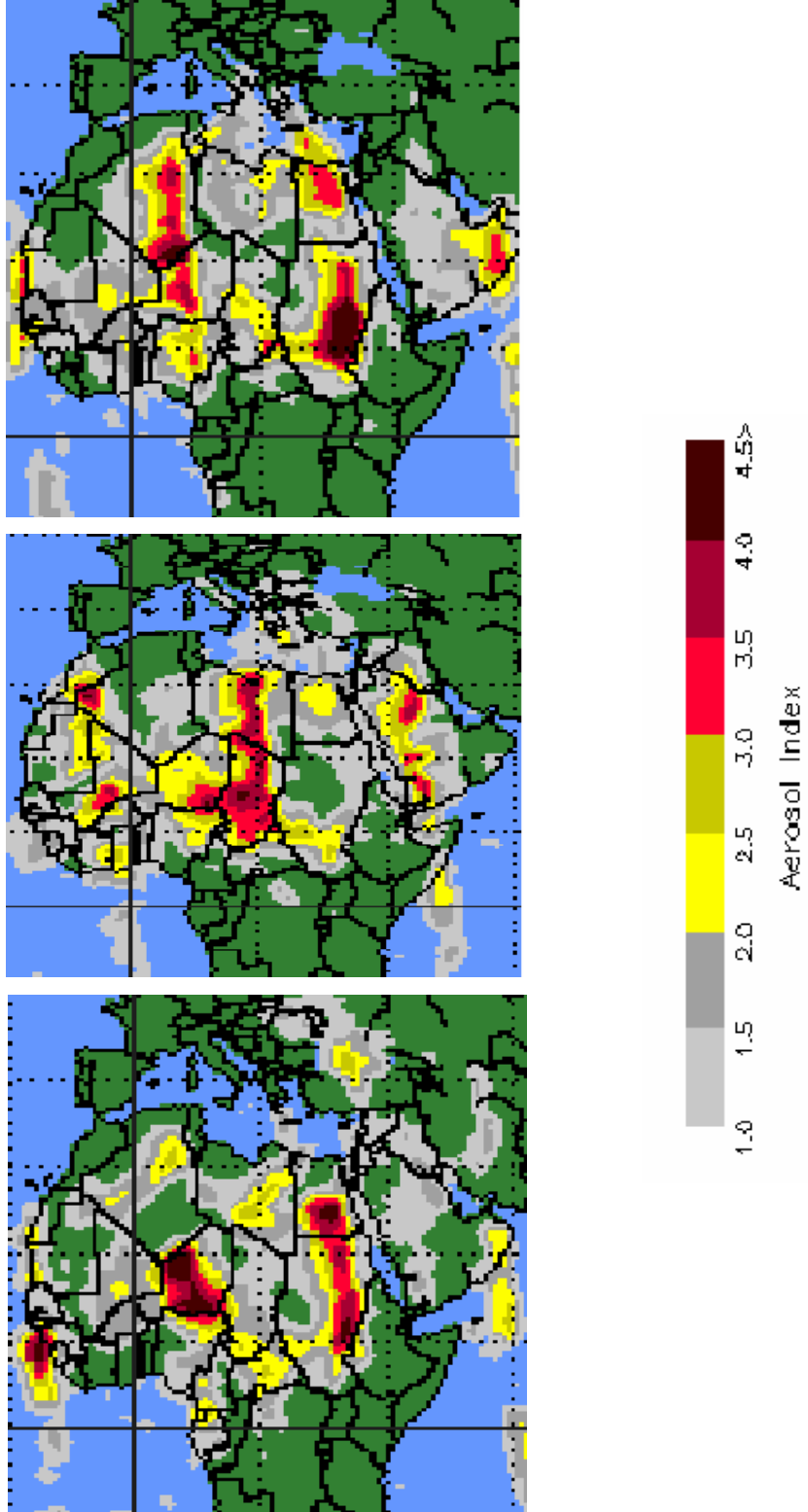
İnce partiküllerde ölçülen alüminyum konsantrasyonlarının mevsimlik ortalamaları ilkbahar > sonbahar > kış > yaz; kaba partiküllerde ise ilkbahar > yaz > kış > sonbahar şeklindedir. Diğer yer kabuğu elementlerinde olduğu gibi alüminyumun da sonbahar dışında her mevsim kaba partiküllerde ölçülen konsantrasyonu ince partiküllere göre daha yüksektir. Sonbaharda ince partiküllerin PM<sub>10</sub> katkısı % 67 'dir. Bu durum daha önce de açıklandığı gibi kaba partikül boyutunda oluşan yer kabuğu elementlerinin yazın artma ve kışın azalma eğiliminde olduğundan kaynaklanmaktadır. Alüminyumun yerden kalkan tozların [205] yanı sıra, fosil yakıt yanmasından ve biyokütle yangınından kaynaklanabildiği bilinmektedir [62,76,92]. Evsel ısınmanın partiküller alüminyum oluşumunu ne derece



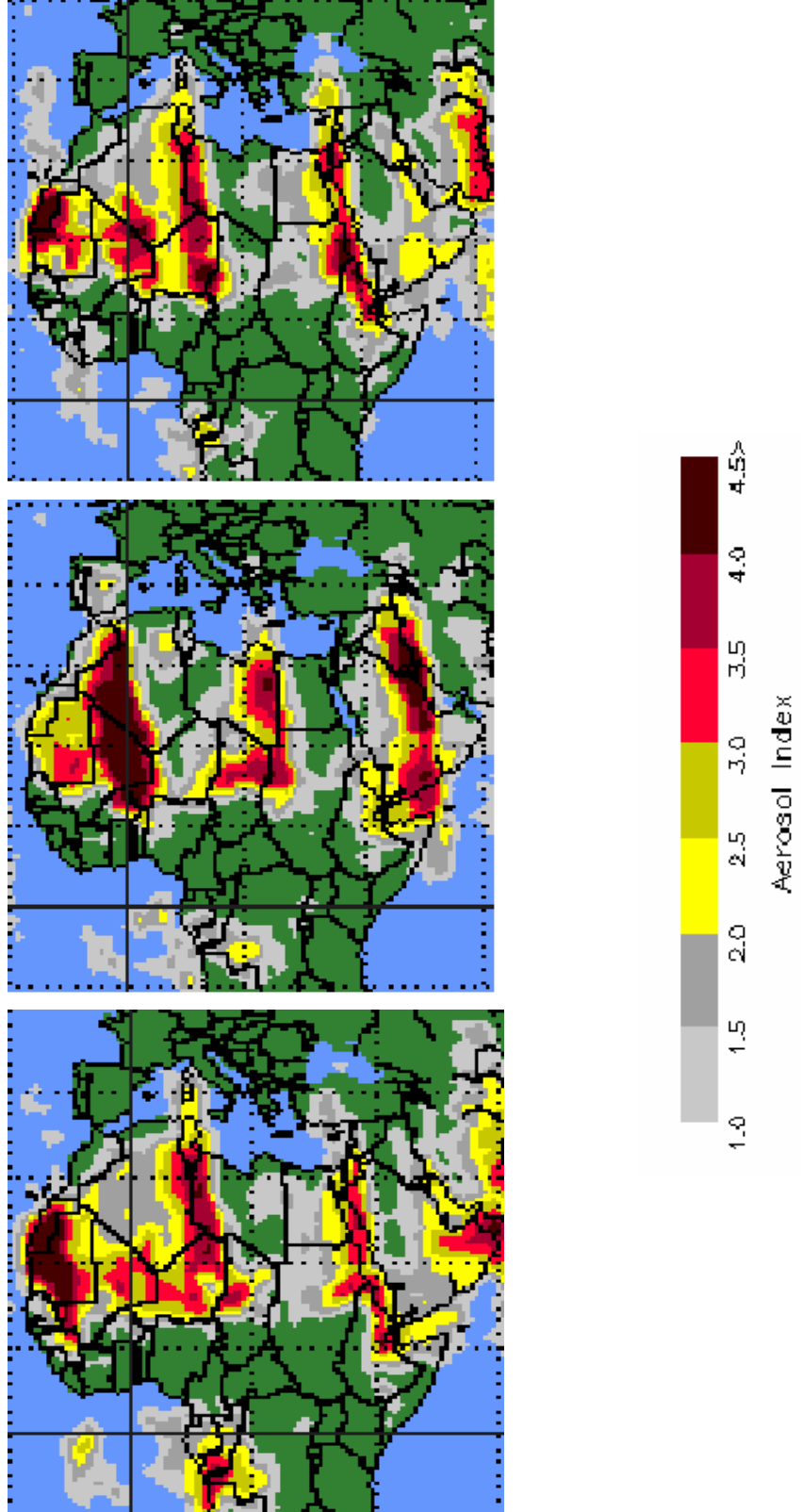
etkilediğinin anlaşılabilmesi için hesaplanan ısınma sezonu ve yaz ortalamaları ince partiküllerde  $140.40 \text{ ng/m}^3$  ve  $54.77 \text{ ng/m}^3$ ; kaba partiküllerde  $580.66 \text{ ng/m}^3$  ve  $419.12 \text{ ng/m}^3$  'tür. Alüminyumun ince partiküllerdeki konsantrasyonu kışın (ısınma sezonu) yazıya göre % 156 artarken kaba partiküllerde bu oran % 38 'dir. Ancak ısınma sezonu olan nisan ayında diğer elementlerde de artışların meydana geldiği 17-Nisan ve 18-Nisan günleri göz önüne alınmadığında bu oran ince partiküllerde % 70, kaba partiküllerde % 19 'a düşmektedir.

Magnezyum, demir ve alüminyum elementlerinin yıllık genel artış ve azalışları paralellik göstermektedir. Bu durum tipik karasal elementler olan magnezyum, demir ve alüminyumun bölge için aynı kaynağa sahip olduklarını göstermektedir. Üç elementin mevsimlik değişimlerinin incelenmesinden elementlerin yaz mevsimlerinde tüm yıla göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Mg, Fe, Al elementleri için kış mevsiminde  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerin  $\text{PM}_{10}$  partiküllere katkısı sırasıyla % 60, % 85, ve % 80 'dir. Bu oranlar yaz mevsiminde ise sırasıyla % 50, % 83, ve % 50 'dir. Ayrıca tüm elementler içinde  $\text{PM}_{2.5}$  konsantrasyonlarının düşük olması söz konusu dönemlerdeki artışların endüstriyel bir faaliyetten kaynaklanmadığını göstermektedir. Bunun yanında Mg, Fe ve Al elementlerinin dünyaya Afrika ve Sahra çölleri üzerinden mineral tozlarla yüklü hava akımlarının yayıldığı bilinmektedir [206]. Bu hava akımları magnezyum, demir, alüminyum vs. türü elementleri taşıyabilmektedir.  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5-10}$  ve  $\text{PM}_{10}$  partiküllerde, magnezyum, demir ve alüminyum standart sapma değerleri sırasıyla; % 128, % 221, % 168; % 287, % 163, % 172; % 271, % 134, % 147 olarak hesaplanmıştır. Standart sapma değerlerinin ortalamaya oranlarının bu kadar yüksek olması ölçüm süresince konsantrasyonların çok fazla değişim gösterdiği anlamına gelmektedir. Ortalamadan sapma yüzdelerinin  $\text{PM}_{2.5}$  partiküllerde özellikle ilkbaharda daha yüksek olduğu görülmektedir. Artışların ilkbahar dönemine denk gelmesi yüksek konsantrasyonların bölgeye uzun mesafelerle taşınmış olma ihtimalini de ortaya çıkarmaktadır. Birçok elementte de bahar mevsimlerinde artan değerler gözlemlendiği daha önce belirlenmişti. Bu durum bu elementlerin dönemsel olarak bölgeye taşındığını göstermekle beraber pik konsantrasyonlar incelendiğinde tüm elementler için 17 Nisan tarihinde hem  $\text{PM}_{2.5}$  hem de  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerdeki konsantrasyonlarının arttığı bu tarihte demir ve alüminyumun  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerdeki

konsantrasyonunun  $5000 \text{ ng/m}^3$  'ü aştığı görülmüştür. 5 Temmuz tarihinde ise üç elementin de sadece  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerdeki konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Bu tarihte Fe elementinin  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerdeki konsantrasyonu  $3635.26 \text{ ng/m}^3$  iken Al elementinin  $4783.67 \text{ ng/m}^3$  e ulaşmıştır. 17 Nisan ve 5 Temmuz tarihleri haricinde Al hariç diğer elementlerde önemli artışlar gözlenmemiştir. Al elementinin  $\text{PM}_{2.5-10}$  partiküllerde konsantrasyonu ise 15 Şubat, 25 Şubat ve 11 Nisan tarihlerinde  $2000 \text{ ng/m}^3$  'lere kadar artmıştır. Bu tarihlere ait Afrika ve Sahra çöllerinden taşınma olasılığını belirlemek için NASA haritalarından yararlanılarak aerosol davranışları belirlenmeye çalışılmıştır. Earth Probe/ Total Ozone Mapping Spectrometer (EP TOMS) haritaları yüksek konsantrasyonların görüldüğü günlerin bir öncesi ve bir sonrası günleri için Şekil 5.35 ve 5.36 'da görüldüğü gibidir. Fotoğraflar incelendiğinde, epizot değerlerin görüldüğü günlerde Afrika üzerinden küresel aerosol yayılımının ülkemize ve Karadeniz bölgesine ulaştığı ve bu bölgelerdeki konsantrasyonları yükselttiği rahatlıkla görülmektedir.



Şekil 5.35 Epizot değerlerinin gözlendiği 16-17-18 Nisan 2005 tarihleri AI haritası

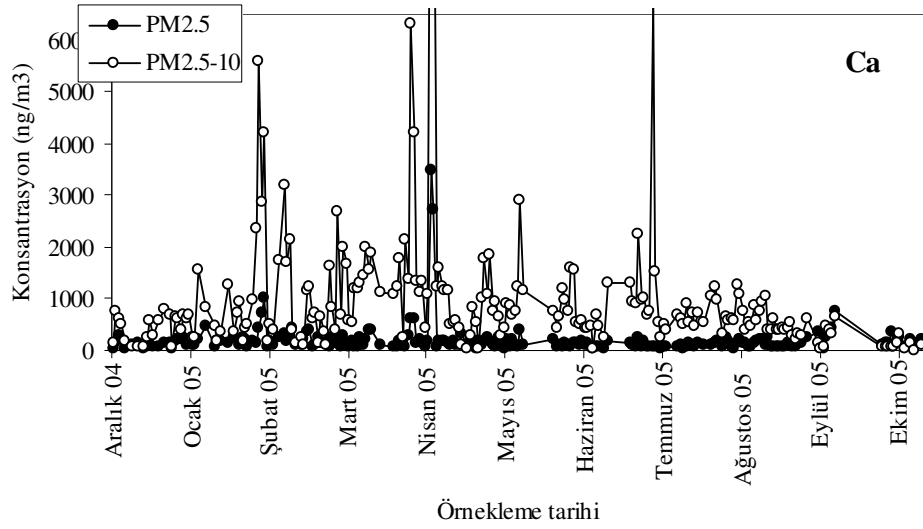


Şekil 5.36 Epizot değerlerinin gözlemlendiği 04-05-06 Temmuz 2005 AI haritası

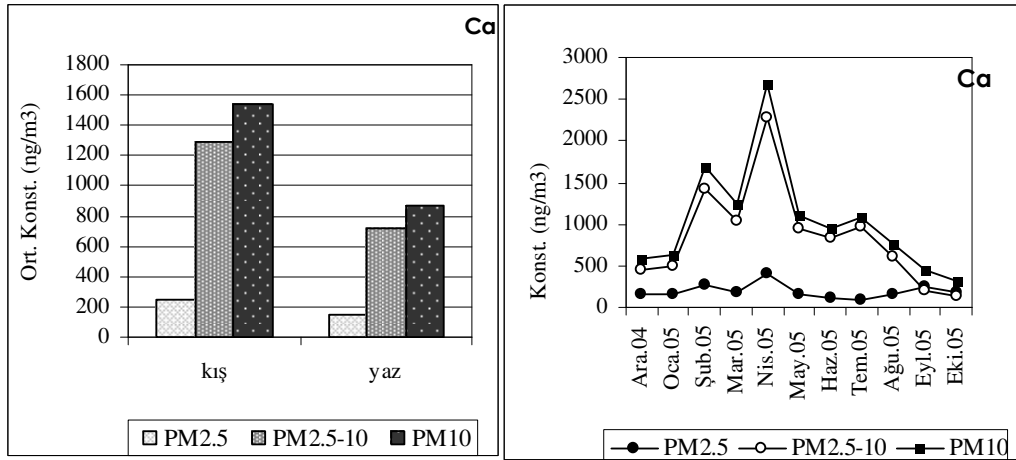
### 5.3.12 Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum yer kabuğu maddelerinin temel bileşenlerindedir [207,208] . Kalsiyum silikat tuzunda [209], ve deniz tuzunda [210] bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda Ca hem toprak elementi olarak tanımlanmış [211] hem de aynı zamanda taşıt emisyonlarıyla ilişkilendirilmiştir [85,81] . Trafik emisyonlarıyla ilgili yapılan çalışmalarda benzin-motor emisyonlarında ölçülen bileşenler arasında belirtilmektedir [106] . Benzinli taşıtlarda genelde Fe ile birlikte katalizör ekipmanından kaynaklanmaktadır [212] . Kalsiyum, çimento üretiminden, demir-çelik tesislerinden, evsel ve endüstriyel amaçlı kömür yakılmasından kaynaklanmakta [213], demir-çelik üretiminde elektrik ark fırını ve tasfiye işlemi esnasında cüruftan, sinter ve sıcak metal desülfürizasyon proseslerinden partiküler kalsiyum oksit olarak yayılmaktadır [130] .

Şekil 5.37 'de genel dağılımı görülen Ca elementinin çalışma periyodu boyunca bölgede yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları  $PM_{2.5}$  partiküllerde  $197.36 \pm 313.55 \text{ ng/m}^3$ ,  $PM_{2.5-10}$  partiküllerde  $990.44 \pm 1524.83 \text{ ng/m}^3$  ve  $PM_{10}$  partiküllerde  $1187.80 \pm 1795.81 \text{ ng/m}^3$  'tür. Kaba partiküllerde ince partiküllere göre daha zengin [63,176] bulunduğu bilinen kalsiyum elementinin bölgede ölçülen konsantrasyonlarının % 77 'si kaba partikül boyutundadır. Diğer toprak elementleri gibi yıl içinde iki partikül boyutunda da değişkenlikleri yüksektir. Standart sapma değerlerinin ortalamadan sapma yüzdeleri ince partiküllerde % 159, kaba partiküllerde % 154'tür.



Şekil 5.37 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama kalsiyum konsantrasyonları



Şekil 5.38 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama kalsiyum konsantrasyonları

Bölgede yıl boyunca ölçülen kalsiyum elementinin mevsimlik ortalamaları ince partiküllerde ilkbahar > sonbahar > kış > yaz; kaba partiküllerde ilkbahar > kış > yaz > sonbahar şeklindedir. Diğer toprak elementlerinde de olduğu gibi sadece sonbahar mevsiminde kalsiyumun ince partiküllerdeki konsantrasyonu kaba

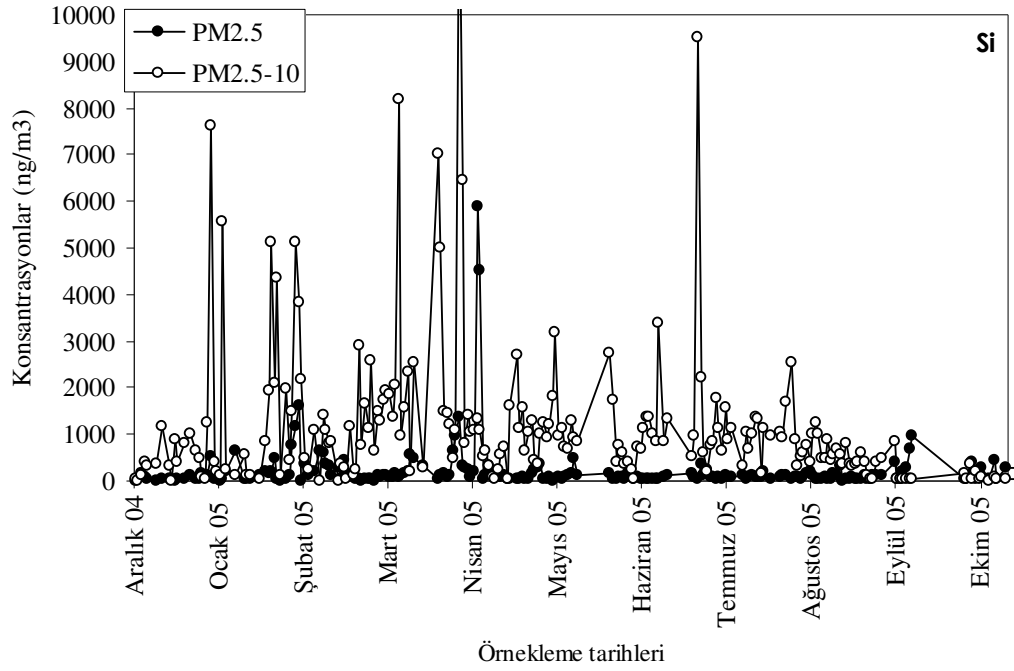
partiküllere göre daha yüksektir. Kalsiyum elementi doğal kaynaklı (kaba modda) olabildiği gibi çimento üretiminden, demir-çelik tesislerinden, evsel ve endüstriyel amaçlı kömür yakılmasından (genelde ince modda) kaynaklanabilmektedir [213] . Bölgenin taşkömürü üretiminin merkezi olması dolayısıyla evsel ısınmada ve endüstriyel amaçlı kömür yakımının yoğun olduğu bilinmektedir. Evsel ısınma aktivitelerinin partiküler kalsiyum oluşumunu ne derece etkilediğinin anlaşılabilmesi için ısınma sezonu (aralık-nisan) ve yaz sezonu (mayıs-ekim) ortalamaları hesaplanmıştır. Isınma sezonu ve yaz sezonu ortalamaları PM<sub>2.5</sub> partiküllerde 252.26 ng/m<sup>3</sup> ve 148.24 ng/m<sup>3</sup>; PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 1290.43 ng/m<sup>3</sup> ve 870.27 ng/m<sup>3</sup> 'tür. Kaba partiküllerde ısınma döneminde yaz dönemine göre % 48 'lik artış meydana gelirken ince partiküllerde % 70 'lik bir artış görülmektedir. Ancak ısınma döneminde şubat ve nisan aylarında meydana gelen ani artışların evsel ısınma kaynaklı olamayacağı göz önüne alındığında bu oranların daha küçük olacağı açıktır.

Yıl boyunca en yüksek aylık ortalama konsantrasyonlar ince partiküllerde nisan, şubat ve eylül aylarında, kaba partiküllerde nisan, şubat ve mart aylarındadır. Sadece Eylül ve ekim aylarında Ca elementinin konsantrasyonu kaba partiküllere göre daha yüksektir.

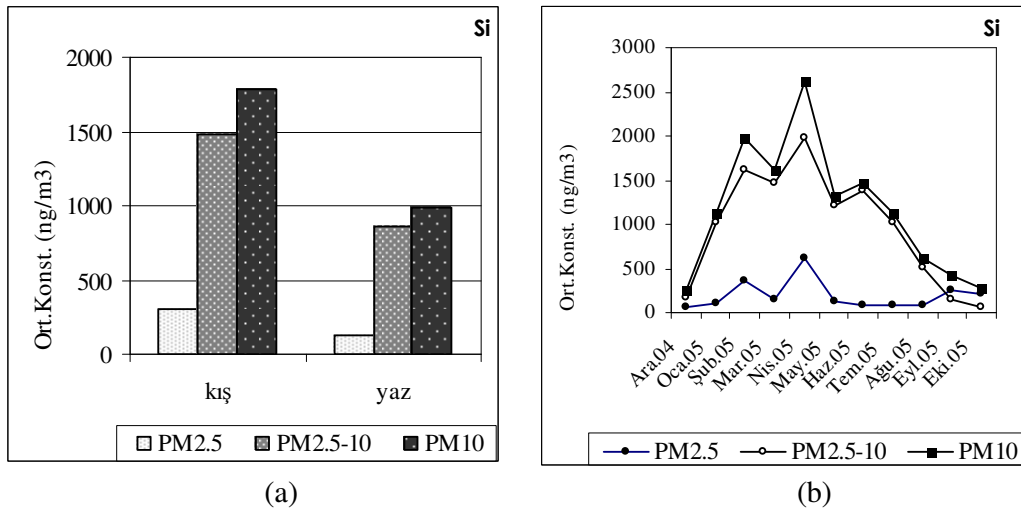
### 5.3.13 Silisyum (Si)

Silisyum toprak kaynaklı karakteristik elementlerdendir Mineral tozun hesaplanmasında, Al, Mg, K, Ca ve Fe ile birlikte değerlendirilen elementtir. Şekil 39 'de genel dağılımı görülen Si elementinin çalışma periyodu boyunca bölgede ölçülen yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları PM<sub>2.5</sub> partiküllerde 208.57 ± 533.65 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde 1149.65 ± 1628.16 ng/m<sup>3</sup> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde 1358.22 ± 1774.23 ng/m<sup>3</sup> 'dür. Kaba partiküllerdeki konsantrasyonunun daha yüksek olması toprak kaynaklı bir element olması nedeni ile beklenen bir durumdur. Kaba partiküllerin PM<sub>10</sub> 'a katkısı yıl boyunca % 77 'dir. Literatürde de kaba partiküllerde daha zengin olduğu belirtilmektedir [85,106] . Standart sapmaların ortalamadan sapma yüzdeleri PM<sub>2.5</sub> partiküller için % 256,

PM<sub>2.5-10</sub> partiküller için % 142 'dir. Bu durum yıl içinde ince partiküllerde değişkenliğin daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.39 PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>2.5</sub> örneklerinde ölçülen günlük ortalama silisyum konsantrasyonları



Şekil 5.40 (a) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama silisyum konsantrasyonları



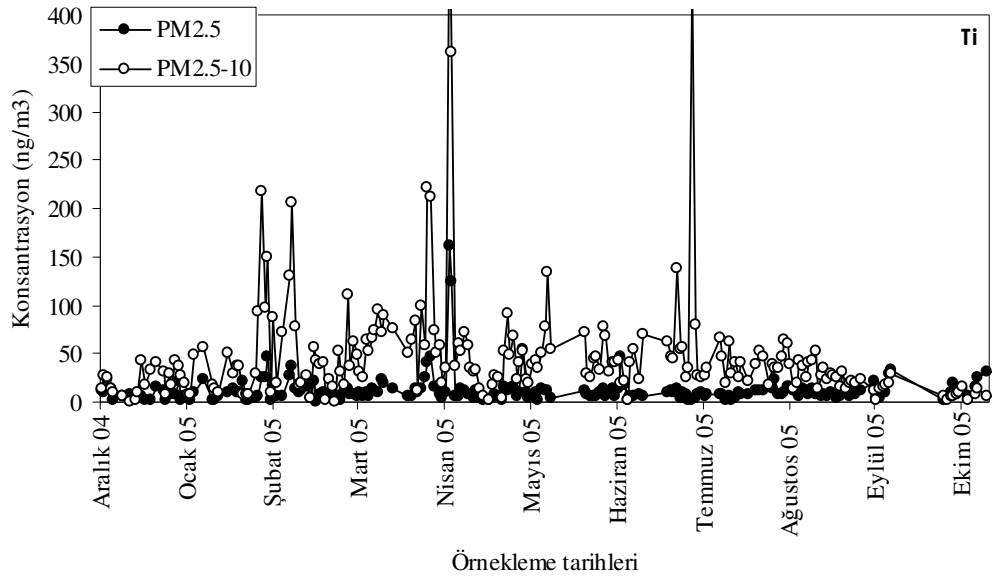
Bölgede yıl boyunca ölçülen silisyum elementinin mevsimlik ortalamaları ince partiküllerde ilkbahar > sonbahar > kış > yaz, kaba partiküllerde ilkbahar > kış > yaz > sonbahar şeklindedir. Diğer toprak elementlerinde olduğu gibi sadece sonbaharda silisyumun ince partiküllerdeki konsantrasyonu kaba partiküllere göre daha yüksektir. Silisyum aynı zamanda fosil yakıt yanmasından ve biyokütle yangınlarından kaynaklanan elementler arasında yer almaktadır [76,62]. Bu nedenle ısınma sezonunun bölgedeki silisyum elementi konsantrasyonunu ne derece etkilediğinin anlaşılabilmesi için hesaplanan ısınma sezonu ( aralık-nisan) ve yaz sezonu (mayıs-ekim) ortalamaları ince partiküllerde 303.95 ng/m<sup>3</sup> ve 123.24 ng/m<sup>3</sup>; kaba partiküllerde 1475.70 ng/m<sup>3</sup> ve 857.92 ng/m<sup>3</sup> 'tür. Yaz sezonuna göre ısınma döneminde meydana gelen artış ince partiküllerde yaklaşık % 147 iken kaba partiküllerde yaklaşık % 72 'dir. Ancak diğer toprak elementlerinde de olduğu gibi ısınma döneminde muhtemelen evsel ısınma kaynaklı olmayan ani günlük artışların bu oranları (özellikle kaba partiküllerde) yükselttiği görülmektedir.

Silisyum elementinin ince ve kaba partiküllerde en yüksek konsantrasyonları nisan ayında ölçülmüştür. Kaba partiküllerde şubat ve mart konsantrasyonları da nisan ayı ortalama konsantrasyonuna yakın değerlerdir. Eylül ve ekim ayı dışında silisyum elementinin kaba partiküllerdeki konsantrasyonu ince partiküllere göre daha yüksektir.

### 5.3.14 Titan (Ti)

Titan genellikle mineral tozlarla ilişkili elementlerdendir [197] . Yer kabuğunda bol miktarda bulunur. Temel kaynağı fosil yakıt yakılması ve titan içeren atıkların yakılmasıdır. Boyalarda (TiO<sub>2</sub>) pigment olarak ve metal alaşımlarda kullanılır [214] . Bazı çalışmalarda benzin-motor emisyonlarında bulunan elementlerden olduğu tespit edilmiştir [106] . Şekil 5.41 'de genel dağılımı görülen Ti elementinin çalışma periyodu boyunca bölgede ölçülen yıllık ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları PM<sub>2,5</sub> partiküllerde 11.73 ± 15.32 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>2,5-10</sub> partiküllerde 46.45 ± 59.62 ng/m<sup>3</sup> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde 58.18 ± 71.19 ng/m<sup>3</sup> 'tür. Genellikle kaba partikül fazında bulunduğu bilinen titanın [197] yıl

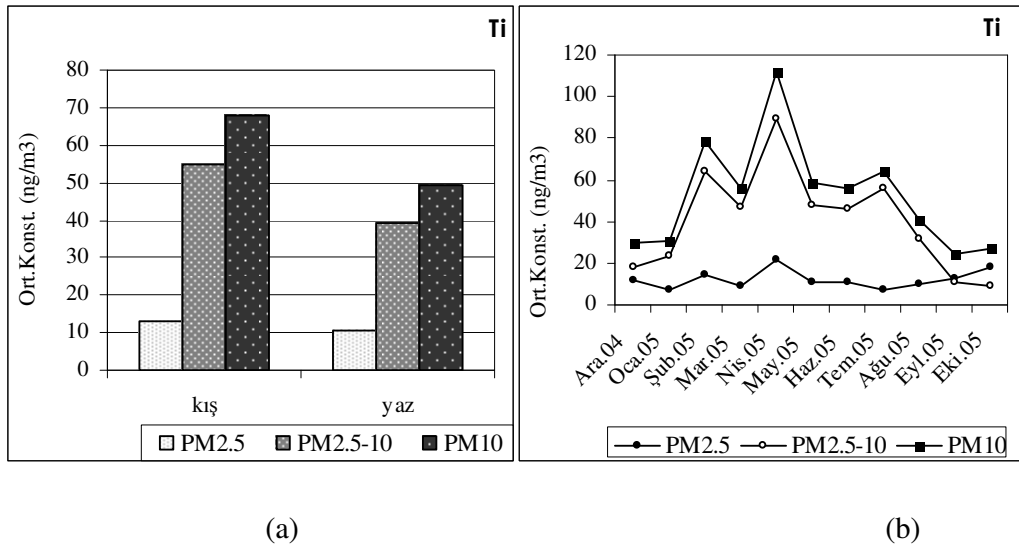
boyunca kaba partiküllerdeki konsantrasyonunun  $PM_{10}$  partikül boyutundaki konsantrasyonuna katkısı diğer toprak elementleri kadar yüksek değildir (% 58). Bölgedeki titan konsantrasyonunda; mineral tozların yanı sıra genelde ince partikül modunda oluşan antropojenik emisyonların (fosil yakıt yanması, boya ve metal alaşım sanayi, benzin-motor emisyonları gibi) etkisinin önemli derecede olduğu söylenebilir. Standart sapma değerlerinin ortalama konsantrasyona göre yüzdesi ince partiküllerde yaklaşık % 131, kaba partiküllerde % 128 'dir. İki partikül modunda da yıl içinde oldukça değişken olduğu görülmektedir.



Şekil 5.41  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{2.5}$  örneklerinde ölçülen günlük ortalama titan konsantrasyonları

Çalışma periyodu boyunca bölgede ölçülen titan elementinin mevsimlik ortalama konsantrasyonları ince partiküllerde sonbahar > ilkbahar > kış > yaz; kaba partiküllerde ilkbahar > yaz > kış > sonbahar şeklindedir. Sonbahar hariç her mevsim titan elementinin kaba partiküllerdeki konsantrasyonu ince partiküllerdeki konsantrasyonuna göre daha yüksektir. Temel kaynaklarından birinin fosil yakıt yanması olduğu bilinen [214] titan elementinin evsel ısınma döneminde ve yaz döneminde ortalama konsantrasyonları ince partiküllerde  $13.26 \text{ ng/m}^3$  ve  $10.37$

ng/m<sup>3</sup>; kaba partiküllerde 54.77 ng/m<sup>3</sup>, 38.99 ng/m<sup>3</sup> 'tür. İnce partiküllerde ısınma sezonunda yaz göre yaklaşık % 28 'lik, kaba partiküllerde % 40 'lık bir artış olmuştur. Kaba partiküllerdeki konsantrasyonunun artmasında tüm toprak elementlerinde ısınma dönemine rastlayan şubat, mart ve nisan ayında mineral toz kaynaklı olması muhtemel artışların etkisi vardır.



Şekil 5.42 (a) PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde mevsimlik ortalama ve (b) PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> aylık ortalama titan konsantrasyonları

İnce partiküllerde en yüksek aylık ortalamalar nisan, ekim ve şubat aylarında, kaba partiküllerde ise nisan, şubat ve temmuz aylarında ölçülmüştür. Eylül ve ekim ayları dışında tüm aylarda titan elementinin kaba partiküllerdeki konsantrasyonu ince partiküllere göre daha yüksektir.

Kalsiyum, silisyum ve titan elementlerinin genel değişiminin birbirleriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir. Standart sapma değerleri yüzdesel olarak Ca, Si ve Ti için sırasıyla; % 158, % 153, % 151; % 256, % 141, % 130 ve % 136, % 128, % 122 olarak hesaplanmıştır. Yüzde değerleri üç elementin de tüm partikül boyutları için çok fazla değiştiğini göstermektedir. Standart sapma değerlerinin çok yüksek

olmasının nedeni diğer elementlerde de olduğu gibi (Mn, Al, Fe ve Mg) ilkbahar ve yaz mevsiminin bazı günlerinde (17 Nisan, 5 Temmuz) pik değerler ölçülmüş olmasıdır. Mg, Fe ve Al elementleriyle benzer olarak bu elementlerin de 17 Nisan tarihinde hem PM<sub>2.5</sub> hem de PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerde konsantrasyonları artarken, 5 Temmuz tarihinde sadece PM<sub>2.5-10</sub> partiküllerdeki konsantrasyonları artmıştır. Altı element için de pik konsantrasyonların aynı günlerde ölçülmesi bu elementlerin uzun taşınım ile bölgeye ulaşmış olma ihtimallerini düşündürmektedir. Ölçülen Ca, Si, Ti elementleri konsantrasyonlarının başka çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 5.16 'da verilmiştir.

Çizelge 5.16 Çeşitli bölgelerde ölçülen S, Ti, Ca konsantrasyon değerleri

| BÖLGE                | S (ng/m <sup>3</sup> ) | Ti (ng/m <sup>3</sup> ) | Ca (ng/m <sup>3</sup> ) | Kaynak     |
|----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| Zonguldak            |                        |                         |                         | bu çalışma |
| PM <sub>2.5</sub>    | 921.42 ± 490.44        | 11.73 ± 15.32           | 197.36 ± 313.54         |            |
| PM <sub>2.5-10</sub> | 211.14 ± 142.21        | 46.44 ± 59.62           | 990.44 ± 1524.83        |            |
| PM <sub>10</sub>     | 1132.56 ± 563.05       | 57.18 ± 71.18           | 1187.80 ± 1795.80       |            |
| Beijing-Çin          |                        |                         |                         | [171]      |
| PM <sub>2.5</sub>    | 9440 ± 7550            | 80 ± 70                 | 2440 ± 1810             |            |
| PM <sub>10</sub>     | 14600 ± 12600          | 340 ± 180               | 13600 ± 9570            |            |
| Bern-Switzerland     |                        |                         |                         | [169]      |
| PM <sub>2.5</sub>    |                        |                         | 106                     |            |
| PM <sub>2.5-10</sub> |                        |                         | 1135                    |            |
| PM <sub>10</sub>     |                        |                         | 1199                    |            |

#### 5.4 PM Kaynak Belirleme Analizleri

Kent atmosferinde partikül madde için kaynak tespiti pek çok neden yüzünden karmaşıktır çünkü;

- Şehir atmosferinde çok fazla sayıda birincil ve ikincil PM oluşumuna neden olan emisyon kaynağı mevcuttur.

- PM emisyonlarının tümü tanımlanmaya elverişli olamayabilir.
- Bölgenin coğrafik özelliklerine göre partikül emisyonları; partikül boyutu, kirleticinin ömrü ve atmosferik kimyası değişebilir [215] .

Kaynak belirleme modellerinde belli bir bölgede PM 'nin temel kaynaklarının tespit edilebilmesi için bölgede oluşan partikül maddenin kimyasal bileşiminden yararlanır [216] . En çok kullanılan kaynak belirleme metodları :

- Kimyasal Kütle Değişimi Metodları (CMB)
- Çoklu Doğrusal Regresyon (MLR)
- Faktör Analizi (FA)
- Temel Bileşen Analizi (PCA)
- Target Transformasyon Faktör Analizi (TTFA)
- Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF)

Bu çalışmada aynı kaynaktan salınan kimyasal türlerin zamana bağlı değişimlerinin aynı olacağı esasına dayanan *Temel Bileşen Faktör Analizi* kullanılmıştır [217] . Ayrıca bölgedeki nicel metal kirliliğinin durumunu araştırmak, kirliliğin doğal kaynaklardan oluşup oluşmadığının test etmek için her bir elementin *Zenginleşme Faktörleri* hesaplanmıştır.

#### **5.4.1 Karasal Zenginleşme Faktörleri (EF)**

Partikül maddelerdeki iz elementlerin karasal tozlar, okyanuslar, volkanik aktiviteler gibi doğal, fosil yakıt yanması, madencilik vs antropojenik kaynakları bulunmaktadır. Partikül maddeler içinde zenginleşen veya tükenen iz elementlerin derecesinin kaynağa bağlı ön tahmini değerlendirilmesi zenginleşme faktörü (EF) ile yapılabilmektedir [218] .

Zenginleşme Faktörleri E<sub>Fc</sub> (karasal) ve E<sub>Fs</sub> (denizsel) olmak üzere iki şekilde hesaplanabilmektedir. Karasal zenginleşme faktörü (E<sub>Fc</sub>) hesabında referans element olarak Al (veya Fe), denizsel zenginleşme faktörü (E<sub>Fs</sub>) hesabında Na (karasal katkısı düzeltildikten sonra) elementi kullanılır [219]. Bu çalışmada bölgede çalışma periyodu boyunca ölçümü yapılan her bir elementin karasal zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır.

Bir element için karasal zenginleşme faktörü (E<sub>Fc</sub>) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$E_{Fc} = (X / Al)_{\text{örnek}} / (X / Al)_{\text{karasal}} \quad \dots\dots\dots(5.1)$$

Burada:

(X/Al)<sub>örnek</sub> : Ölçülen PM örneğindeki X elementi ve Al elementi konsantrasyonlarının oranı,

(X/Al)<sub>karasal</sub> : X elementi ve Al elementinin topraktaki konsantrasyonları oranını ifade eder [219].

Hesaplanan değerler şu şekilde yorumlanır:

- E<sub>Fc</sub> < 10 durumu partikül maddede ölçülen iz elementin karasal kaynaklı olduğunu belirtir ve bu element zenginleşmemiş element olarak-NEEs (non-enriched element) olarak ifade edilir.
- E<sub>Fc</sub> > 10 durumu partikül madde içeriğinde bulunan iz elementin önemli bir kısmının karasal kaynaklı olmadığını belirtir ve bu element aşırı zenginleşmiş element- AEEs (anomalously enriched element) olarak ifade edilir [218].

Partikül madde içeriğinde aşırı zenginleşmiş element (AEEs) 'in kaynaklarının önemli bir kısmı antropojenik iken bir kısmının da karasal kaynaklı olduğunu unutmamak gerekir. Herut et al,2001 zenginleşmiş elementin karasal ve antropojenik kaynaklı karışımını şu şekilde belirtmiştir (X = zenginleşmiş element olmak üzere).

$$\dots X_{\text{örnek}} = X_{\text{karasal}} + X_{\text{antropojenik}} \dots (5.2)$$

Atmosferdeki tüm Al elementinin kaynağının karasal olduğu varsayılarak;

$$Al_{\text{örnek}} = Al_{\text{karasal}} \quad (5.3)$$

$(Al/X)_{\text{örnek}} = (Al/X)_{\text{karasal}}$  'a dayanarak X elementinin topraktaki konsantrasyonu aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$X_{\text{karasal}} = Al_{\text{örnek}} \cdot (X/Al)_{\text{karasal}} \quad (5.4)$$

(5.3) ve (5.4) eşitlikleri (5.2) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$(X/Al)_{\text{örnek}} = (X/Al)_{\text{karasal}} + (X_{\text{antropojenik}}/Al_{\text{örnek}}) \quad (5.5)$$

(5.5) eşitliği (5.1) eşitliğinde yerine yazılırsa;

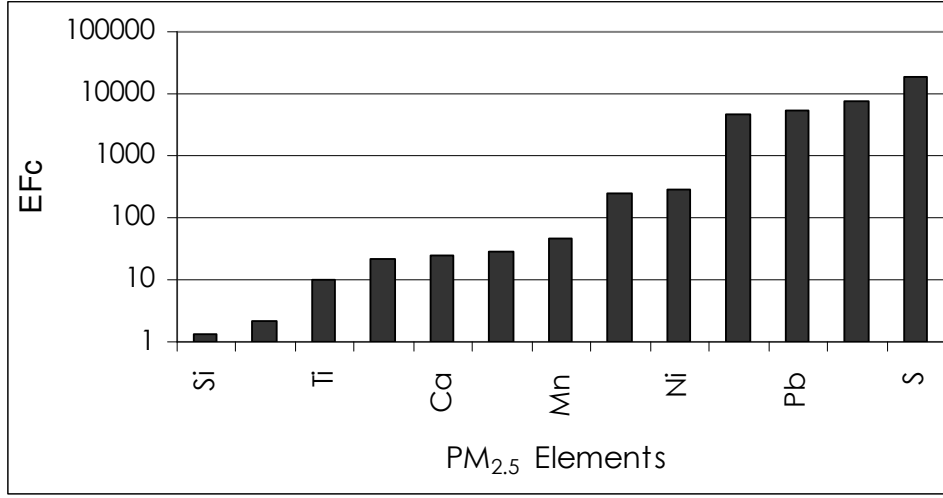
$$EFc = 1 + (X_{\text{antropojenik}}/Al_{\text{örnek}})/(Al/X)_{\text{karasal}} \quad (5.6)$$

Karasal zenginleşme faktörü hesabında (5.6) eşitliği iki muhtemel kaynak emisyonunun karşımını ifade eder.

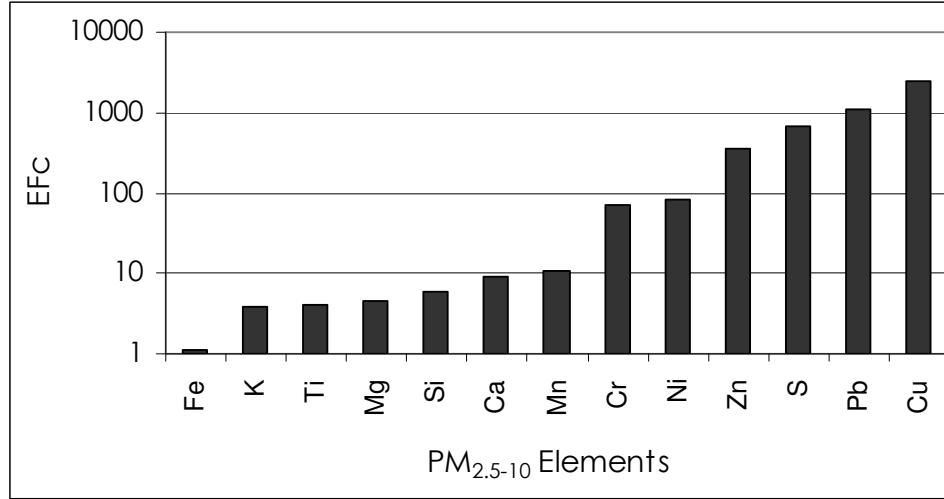
1- karasal kaynaklı element  $EFc = 1$  şeklinde ifade edilen.

2- antropojenik kaynaklı element  $EFc = (X_{\text{antropojenik}}/Al_{\text{örnek}})/(Al/X)_{\text{karasal}}$  şeklinde ifade edilen [219] .

Bu çalışmada normalizasyon elementi olarak alüminyum kullanılmıştır ve alüminyumun karasal konsantrasyon değeri Mason tarafından 1966 yılında oluşturulan Mason tablosundan alınmıştır. Yıllık ortalama değerlere göre ince ve kaba parçacıklar için ayrı ayrı zenginleşme değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.43 ve Şekil 5.44).



Şekil 5.43 PM<sub>2.5</sub> parçacıklarının karasal zenginleşme faktörleri



Şekil 5.44 PM<sub>2.5-10</sub> parçacıklarının karasal zenginleşme faktörleri

İnce partiküller için hesaplanan EFc değeri incelendiğinde Si, Fe ve Ti dışında ölçümü yapılan diğer tüm elementlerin (zenginleşme faktörlerinin 10 'dan büyük) zenginleşme gösterdikleri görülmektedir. İnce partiküllerde en çok zenginleşen elementler sırasıyla S, Cu, Pb, Zn, Ni ve Cr elementleridir. Bu elementlerin bölgede



ölçülen konsantrasyonlarının büyük bir kısmının antropojenik kaynaklardan salındığını göstermektedir.

Kaba partiküllerde daha düşük seviyede ve daha az sayıda iz elementte zenginleşme olduğu görülmektedir. Kaba partiküllerde zenginleşen bu elementler ise Cu, Pb, S, Zn, Ni ve Cr 'dur. Bu elementlerin ince partiküllerde de en çok zenginleşen elementler olduğu görülmektedir.

#### **5.4.2 Temel Bileşen Faktör Analizi (PCFA)**

Faktör analizi çoğu kez araştırmalarda kullanılan çok sayıdaki değişkenin aslında bir kaç temel değişkenle ifade edilebilip edilemeyeceğinin merak edildiği durumlarda kullanılmaktadır. PCA çevre bilimleri çalışmalarında en çok kullanılan çok değişkenli istatistiksel bir metoddur [220,221] . Pearson korelasyon katsayısı (r) iki nicel değişken arasındaki doğrusal ilişkinin gücünü belirtir.

Faktör analizi değişik örnekler üzerinde birçok değişkenin ölçülmüş değerlerine sahip büyük veri gruplarının analizinde kullanılmaktadırlar. PM çalışmalarında, değişkenler; ölçülen elementel konsantrasyonlar ve örnekler ise; saatlik veya günlük toplanan örneklemelerdir.

Bu teknik tüm veri grubundaki parametrelerin zaman içerisindeki değişimlerini, trendlerini ve varyantlarını inceleyerek gruplandırmakta ve etkili faktör miktarlarını belirlemektedir. Çalışma dönemi boyunca ince ve kaba partiküllerde Fe, Ca, Ti, Mg, Al, K, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, S ve Si elementlerinden oluşan toplam on dört iz element ölçülmüştür. Hem ince hem kaba partikül boyutunda, bu elementlerin hangilerinin ortak kaynaklara sahip olduğu ve bölgede partiküller iz element oluşumunda majör rol oynayan muhtemel kaynakların tespiti amacıyla faktör analizi yapılmıştır. Bu analiz işlemleri esnasında SPSS istatistik programı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.17 ve 5.18 'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.17 PM<sub>2,5</sub> parçacıkları için faktör analizi sonuçları

|                 | <b>Faktör 1</b>              | <b>Faktör 2</b> | <b>Faktör 3</b>               |
|-----------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Si              | <b>0.986</b>                 | 0.053           | 0.029                         |
| Al              | <b>0.984</b>                 | 0.066           | 0.016                         |
| Ca              | <b>0.968</b>                 | 0.029           | 0.076                         |
| Fe              | <b>0.952</b>                 | 0.127           | 0.037                         |
| Ti              | <b>0.935</b>                 | 0.103           | 0.058                         |
| Mg              | <b>0.904</b>                 | -0.051          | 0.100                         |
| Zn              | -0.021                       | <b>0.860</b>    | 0.007                         |
| Pb              | 0.006                        | <b>0.834</b>    | 0.049                         |
| S               | -0.067                       | <b>0.674</b>    | -0.080                        |
| K               | 0.370                        | <b>0.507</b>    | -0.119                        |
| Mn              | 0.337                        | <b>0.416</b>    | 0.148                         |
| Cu              | -0.011                       | -0.011          | <b>0.891</b>                  |
| Ni              | -0.048                       | -0.086          | <b>0.817</b>                  |
| Cr              | 0.451                        | 0.114           | <b>0.709</b>                  |
| Eigenvalues     | 6.127                        | 2.291           | 1.926                         |
| Değişim yüzdesi | 43.763                       | 16.362          | 13.757                        |
| Birikimli yüzde | 43.763                       | 60.125          | 73.882                        |
| Muhtemel kaynak | Yer kabuğu,<br>toprak, deniz | Trafik          | Kentsel ısınma<br>ve endüstri |

Çizelge 5.18 PM<sub>2,5-10</sub> parçacıkları için faktör analizi sonuçları

|                 | <b>Faktör 1</b>              | <b>Faktör 2</b>               | <b>Faktör 3</b> |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Fe              | <b>0.964</b>                 | 0.092                         | 0.200           |
| Ca              | <b>0.963</b>                 | 0.099                         | 0.078           |
| Ti              | <b>0.957</b>                 | 0.082                         | 0.244           |
| Mg              | <b>0.942</b>                 | 0.096                         | 0.030           |
| Al              | <b>0.938</b>                 | 0.045                         | 0.278           |
| K               | <b>0.937</b>                 | 0.045                         | 0.260           |
| Mn              | <b>0.836</b>                 | 0.278                         | 0.235           |
| Cu              | -0.009                       | <b>0.920</b>                  | 0.072           |
| Ni              | -0.028                       | <b>0.826</b>                  | 0.043           |
| Cr              | 0.427                        | <b>0.642</b>                  | 0.143           |
| Zn              | 0.231                        | <b>0.557</b>                  | 0.369           |
| Pb              | 0.101                        | 0.136                         | <b>0.757</b>    |
| S               | 0.427                        | -0.005                        | <b>0.724</b>    |
| Si              | 0.073                        | 0.102                         | <b>0.433</b>    |
| Eigenvalues     | 7.441                        | 2.190                         | 1.069           |
| Değişim yüzdesi | 53.152                       | 15.642                        | 7.634           |
| Birikimli yüzde | 53.152                       | 68.794                        | 76.428          |
| Muhtemel Kaynak | Yer kabuğu,<br>toprak, deniz | Kentsel ısınma ve<br>endüstri | Trafik          |

PM<sub>2,5</sub> partiküller için yapılan faktör analizi sonuçları; çalışma dönemi boyunca ölçülen on dört elementin toplam 3 faktörden kaynaklandığını göstermektedir;

1. Bu faktörlerden en baskın olanı değişimin % 43,76 sını açıklayan ve Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mg element grubundan oluşan faktördür. Al, Ca, Fe, Mg, Si, Ti elementleri (çalışmada ölçümü yapılmamış ama muhtemelen baskın olduğu düşünülen Cl ve Na elementleri de dahil olmak üzere) elementlerinin deniz tuzu ve yer kabuğu kaynaklıdır [209] . PM<sub>2,5</sub> için en etkili temel ortak kaynağı yer kabuğu, toprak kökenli tozlar ve deniz spreyleri oluşturmaktadır.
2. Diğer faktör değişimin % 16,36 'sını açıklamaktadır ve Zn, Pb, S, K ve Mn element grubundan oluşmaktadır. Bu elementlerden Zn ve Pb taşıt emisyonlarında sıklıkla bulunan elementlerdendir [82,85-88] . Dizel ve benzin egzoz emisyonlarının yüksek S ve BC elementleriyle karakterize edildiği [76,79,80], yapılan çeşitli çalışmalarda Mn ve benzin-motor emisyonlarında bulunan elementlerden olduğu [106] ve yol tozlarında bulunabildiği belirtilmektedir [90]. Bölgede ince partikül boyutunda oluşan metaller için ikinci önemli kaynağın trafik emisyonları olduğu görülmektedir.
3. Değişimin % 13,75 'ini açıklayan üçüncü faktörde ise Cu, Cr ve Ni elementleri bulunmaktadır. Metalurjik proseslerin büyük oranlarda Cu, Ni, ve Zn emisyonları oluşturabilmektedir [84] . Aynı zamanda bu metaller çoğunlukla kömür, fuel-oil ve odun gibi yakıtların yanması sonucunda atmosfere atılmaktadır [222]. Üçüncü faktörü bölgenin başlıca sanayi kolu olan kentin güney-batısında bulunan demir-çelik endüstrisi ve doğusunda bulunan kömür yakıt kullanan termik santral ve evsel ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı oluşturmaktadır. Bu üç faktör iz elementlerin ince partiküllerdeki değişiminin toplam olarak % 73,88 'ini açıklamaktadır.

PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>2,5-10</sub> emisyonlarının farklı kaynaklardan etkileniyor olması ihtimali olduğundan benzer analiz PM<sub>2,5-10</sub> için de yapılmıştır. Kaba partikül kütlelerinde bulunan elementler için de toplam üç faktör tespit edilmiştir.

1. Bu faktörlerden baskın olanı Fe, Ca, Ti, Mg, Al, K ve Mn gibi yerkabuğu tozlarını temsil eden elementlerden oluşmakta ve değişimin % 53,15 'ini açıklamaktadır. Bu faktör içerisinde ince partiküllerde de olduğu gibi Ca ve Mg zenginleşmesinin kaynağı olan deniz sprelerinin katkısı da bulunmaktadır.
2. Değişimin % 15,64 'ünü açıklayan ikinci faktör Cu, Cr, Zn ve Ni elementlerinden oluşmaktadır. Cu, Zn ve Ni elementinin fuel-oil yanması kaynaklı elementler arasındadır [43] . Cr kömür yakımı kaynaklı elementlerdendir, bakır aynı zamanda kömür yakılmasıyla da oluşabilmektedir [137] . Bu nedenle ikinci faktör ısınma kaynaklı etkiyi temsil etmektedir.
3. Pb, S ve Si elementlerinden oluşan üçüncü faktör değişimin % 7,63 'ünü açıklamaktadır. Kükürt ve kurşun trafik emisyonlarından kaynaklanmaktadır. Trafik emisyonları bu elementler çöken yol tozlarının tekrar asılı hale gelmesi nedeniyle Mg, Al, Si, P ve Fe gibi yerkabuğu elementleriyel karışabilmektedir [76,79,80] . Bu durumda üçüncü faktör trafik emisyonlarını temsil etmektedir.

Atmosferik partikül maddelerin kimyasal içerikleri, bizzat atmosferin dinamik bir yapıya sahip olması nedeniyle ve partikül maddelerin peç çok değişik kaynaktan yayınlanmaları nedeniyle bölgeden bölgeye ve zaman içerisinde değişiklik göstermektedir. Her bir PM kaynağı kendine özgü PM partikül boyut dağılımına, element ve organik bileşik profiline ve oranlarına sahip olmalarına rağmen; pek çok durumda bir kaynakla ilişkili tek bir element veya bileşikten ziyade element profilinden bahsetmek daha doğrudur. İz elementler genellikle değişik kaynaklardan ortak olarak yayınlanabilmektedir. Bu yüzden atmosferik metal konsantrasyonları hayli değişkenlik gösterebilmektedir. Bir bölgeye ait elementel konsantrasyonların kaynak belirleme çalışmaları bu yönüyle karmaşık bir yapıya sahiptir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Batı Karadeniz bölgesinde yer alan, değişik endüstriyel faaliyetin yapıldığı ve özellikle pek çok kömür madeni işletmelerine sahip Zonguldak kent merkezinde Aralık 2004-Ekim 2005 tarihleri arasında gerçekleştirilen bu çalışma ile, kentin kütleli ve elementel partikül madde karakterizasyonu ve muhtemel kaynakları incelenmiştir.

Çalışma periyodunda örneklenen 24 saatlik  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  ve  $PM_{10}$  kütle konsantrasyonları ortalamaları sırasıyla  $29.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $23.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $53.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak bulunmuştur. Sonuçlarda ince partiküllerin bölgedeki  $PM_{10}$  konsantrasyonuna katkısının daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 5.3). Konsantrasyonların pek çok Avrupa kentinden, AB ve EPA sınır değerlerinden yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. Bölgede ince partiküllerin baskın olması evsel, endüstriyel, tarımsal, egzoz gibi her türlü yanma kaynağının işareti olabilirken, kaba partiküllerin baskın olması cadde ve toprak tozu, inşaat tozu, polenler vs biyolojik maddeler gibi kaynaklarının işareti olabilmektedir. Bu nedenle bölgedeki partikül kirliliğinin olası kaynağının anlaşılabilmesi amacıyla ince partiküllerin  $PM_{10}$  partiküllerde ilişkisi regresyon analiziyle incelenmiştir. Kübik modelde  $PM_{2.5}$  ile  $PM_{10}$  arasında  $R^2 = 0.76$  mertebesinde bir ilişkinin var olduğu bulunmuştur. Sonuçlar bölgede örnekleme süresi boyunca gözlenen ince partiküller ve  $PM_{10}$  arasında kuvvetli bir ilişki olduğu göstermiştir.

Bölgede evsel ısınma aktivitelerinin partikül madde kütlesini ne derece etkilediğinin anlaşılabilmesi için ısınma sezonu olan aralık-nisan ve yaz sezonu (mayıs-ekim) ortalamaları hesaplanmıştır. Buna göre  $PM_{2.5}$  partiküllerin kış ve yaz sezonluk ortalamaları sırasıyla  $34.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $25.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{10}$  partiküllerin kış ve yaz sezonu ortalamaları ise  $63.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $41.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$  tür. Her iki partikül grubunda da ısınma mevsiminde yazaya göre daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Bu durum kentsel ısınmanın  $PM$  konsantrasyonlarına katkıda bulunduğunu açıkça göstermektedir.

Günlük pik konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde uzun taşınım ihtimalinin araştırılabilmesi amacıyla Web üzerinden kullanılabilen Hysplit model kullanılarak eski yürümleri belirlenmiştir. Çalışmasının bulguları, episod değerlerinin gözlemlendiği günlerde bölgeye Akdeniz, Avrupa ve Afrika üzerinden hava hareketleri olduğunu bölgeye alçak ve yüksek basınç etkisiyle atmosferik taşınımın olduğunu göstermiştir.(Şekil 5.7-5.12, Şekil 5.35,5.36).

Partikül maddenin kimyasal bileşimi özellikle iz element içeriği kaynak tespiti çalışmalarında önem taşıdığı için; çalışma periyodu boyunca örneklenen PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> ve PM<sub>10</sub> partiküllerde Alüminyum (Al), Kalsiyum (Ca), Krom (Cr), Bakır (Cu), Demir (Fe), Potasyum (K), Manganez (Mn), Nikel (Ni), Kurşun (Pb), Kükürt (S), Silisyum (Si), Titan (Ti), Çinko (Zn), Magnezyum (Mg) elementleri analiz edilmiştir. Sonuçlar bölgede antropojenik kaynakların varlığını göstermiştir. Elementel analizlere ilişkin ortalamalar, standart sapmalar, yüzdeler Çizelge 5.6 'da verilmiştir.

Her bir elementin bölgedeki yıllık, mevsimlik, aylık ve günlük dağılımları, literatürde geçen emisyon kaynakları, sınır değerleri, sağlık etkileri göz önüne alınarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Buna göre; yıllık ortalamalara göre kurşunun % 60 'ının , çinkonun % 68 'inin ince modda yoğunlaştığı ilkbahar ve yaz mevsimlerinde konsantrasyonlarının arttığı gözlenmiştir. % 80 'inin ince modda yoğunlaştığı görülen kükürt elementinde her mevsim yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Kaynaklarının daha çok antropojenik olduğu bilinen nikel, krom ve bakır elementlerinin ince partiküllerde daha zengin olması beklenirken iki partikül farksiyonunda da yakın konsantrasyonlarda dağıldığı yıl içinde konsantrasyonunun çok değişken olmadığı tespit edilmiştir.

Toprak kaynaklı elementlerden olan potasyumun kaba modda yoğun olması beklenirken ince ve kaba partikül fazında yakın konsantrasyonlarda yoğunlaştığı, ince partiküllerde yıl içinde çok değişken olmamasına rağmen kaba partiküllerde epizot değerlerin görüldüğü günlerde artışlar olduğu görülmüştür. Manganezin sonbahar dışında her mevsim kaba partiküllerde daha zengin olduğu, kaba partiküllerde yazın artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Kaba partiküllerde daha

yoğun bulunan magnezyumun iki partikül fraksiyonunda da yıl içinde epizot değerlerin gözleendiği günlerde artışlar gözlenmiştir. Demirin % 81 'inin kaba partikül fraksiyonunda bulunduğu, ince partiküllerde ısınma mevsiminde, kaba partiküllerde ise epizot değerlerin gözleendiği ilkbahar ve yaz dönemlerinde artışlar gözlenmiştir. Diğer toprak kaynaklı elementler gibi kaba partiküllerde zenginleşen alüminyumun her iki fraksiyonda da yıl içinde değişkenliği özellikle epizot değerlerin gözleendiği günlerde fazla olduğu tespit edilmiştir. Yıllık genel davranışları paralellik gösteren magnezyum, demir ve alüminyum elementlerinin söz konusu epizot değerlerinin ölçüldüğü günlerde ülkemize ve Karadenize Bölgesi'ne Afrika üzerinden küresel aerosol yayılımının ulaştığı tespit edilmiştir. Kalsiyum, silisyum ve titan elementlerinin yıl içindeki genel değişimlerinin birbirleriyle paralellik gösterdiği, iki partikül fraksiyonunda da yıl içindeki değişkenliklerinin yüksek olduğu epizot değerlerin gözleendiği günlerde konsantrasyonlarında artış olduğu tespit edilmiştir.

Partikül maddeler içinde zenginleşen veya tükenen iz elementlerin derecesinin kaynağa bağlı ön tahmininin değerlendirilmesi için zenginleşme faktörü (EF) hesaplanmıştır. İnce partiküller için hesaplanan EF<sub>c</sub> değeri incelendiğinde Si, Fe ve Ti dışında ölçümü yapılan diğer tüm elementlerin (zenginleşme faktörlerinin 10 'dan büyük) zenginleşme gösterdikleri görülmüştür, karasal zenginleşme faktörleri PM<sub>2.5</sub> boyutu partiküllerde metal içeriklerinin daha çok insan kaynaklı aktivitelerden etkilendiğini ortaya koymuştur. Özellikle S, Cu, Pb ve Zn elementleri konsantrasyonları yüksek seviyelere ulaşmıştır. Benzer durum, PM<sub>2.5</sub> kadar zenginleşme göstermemekle beraber, PM<sub>2.5-10</sub> boyutunda da gözlenmiştir (Şekil 5.43, 5.44). Elementlerin zenginleşme faktörleri analizleri tüm partikül boyutunda doğal kaynakların dışında başka kaynakların varlığını işaret etmektedir.

Çalışma dönemi boyunca ince ve kaba partiküllerde Fe, Ca, Ti, Mg, Al, K, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, S ve Si elementlerinden oluşan toplam on dört iz elementin hem ince hem kaba partikül boyutundaki konsantrasyonlarının hangilerinin ortak kaynaklara sahip olduğu ve bölgede partiküler iz element oluşumunda majör rol oynayan muhtemel kaynakların tespiti amacıyla faktör analizi yapılmıştır. Buna göre PM<sub>2.5</sub> partikülleri için farklı element gruplarından oluşan üç temel kirletici kaynak

belirginleşmiş ve bu faktörler  $PM_{2.5}$  elementel konsantrasyon değişlerini % 73.88 mertebesinde açıklamıştır. Bu faktörlerin ilki ağırlıklı olarak yer kabuğu, toprak ve deniz gibi doğal kaynakları işaret etmektedir. Ancak zenginleşme faktörleri elementlere ilişkin ilave kaynakların varlığını göstermiştir. Kent merkezi ve yakın çevresinde bulunan kömür ocakları, bunların işletilmesi, ve taşınması sırasında oluşan PM 'ler bu ilave konsantrasyon kaynaklarını açıklamaktadır. İkinci ağırlıklı kaynak trafik emisyonlarının katkısını ifade etmektedir. Kentsel ısınma ve endüstride elementel konsantrasyonlara katkıda bulunmuştur.  $PM_{2.5-10}$  boyutu partiküller için faktör analizi benzer sonuçları ortaya koyarak elementel değişimin % 76.42 'sini açıklamıştır. Bu çaptaki PM 'lerde yer kabuğu emisyonları ağırlıklı olarak bulunmakla beraber, ısınma ve trafik diğer önemli element kaynağını oluşturmaktadır. Elementel analizler kentlere özgü tipik yer kabuğu tozları, trafik, ısınma kaynaklı ve endüstri kaynaklı konsantrasyonları belirgin şekilde ortaya koymuştur (Çizelge 5.17, 5.18).

Bu aşama sonuçlarına göre; kentte çeşitli planlama çalışmalarını kapsayan kirlilik önleme ve azaltım stratejilerinin üretilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Bu önlemler ana hatlarıyla şöyle sıralanabilir:

1. Önemli notasal ve bölgesel kaynakların (demir-çelik fabrikaları, termik santrali, kağıt fabrikası, TTK işletmeleri) denetimleri sürekli ve sıkça yapılmalıdır. Gerekliyse artım sistemlerinin verimliliklerinin artırılması sağlanmalıdır veya az kirlilik üreten teknolojilerin kullanılmasına yönlendirilmelidir.
2. Kent merkezi ve yakın çevresindeki mevcut kömür ocakları, işletme ve zenginleştirme üniteleri başka bir bölgeye taşınmalıdır. Özellikle kent merkezi içerisinden geçen zenginleştirme ünitesi ve kömürlerin limana taşınma güzergahı değiştirilmelidir. Bu ünitelerdeki açık işletim şartları iyileştirilmeli ve toz emisyonları kontrol altına alınmalıdır.
3. Kentte özellikle kışın etkisini çok daha fazla hissettiren hava kirliliğinin temel kaynaklarından biri, ısınma amaçlı yakıt kullanımı olduğundan, yakıtın kalitesinin artırılması, denetimlerin sürekli ve ciddi bir şekilde yapılması gerekmektedir. Ancak nihai çözüm doğal gaza geçiş olmalıdır ve bununla ilgili altyapı çalışmaları başlatılmalıdır.



4. Kentte düzenli olarak hava kirliliği ölçümleri yapılmalı ve sonuçlar ilan edilmelidir. Günlük hava kirliliği raporları şeklinde kirlilik haritaları duyurulmalı ve ayrıca çocuklar ve astım hastaları için risk seviyelerinde kirliliğin olduğu zamanlarda uyarılar yapılmalıdır.
5. Toplu taşıma araçları ve özel otomobiller önemli bir kirlilik kaynağı olduğundan, bu konuda; halkın toplu taşımaya özendirilmesi, trafik akış güzergahlarının yeniden gözden geçirilmesi, güvenli bisiklet ve yürüme yollarının yapılmasını içeren düzenlemeler yapılmalıdır.

## 7. KAYNAKÇA

- [1] Dingenen, R.V., Raes, F., Putaud, J.P., Baltensperger, U., "European aerosol Phenomenology-1: Physical Characteristics of particulate matter in kerbside, urban, rural and background sites in Europe", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **2561**.
- [2] Brunekreef B., Holgate ST., "Air pollution and health", *The Lancet*, 360, 9341, (2002) **1233**.
- [3] US EPA,2003. Air Quality criteria Document for Particulate Matter (Fourth external Review Draft). Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency Office of research and Development, National Center for Environmental Assessment  
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/partmatt.cfm?ActType=default>
- [4] WHO, Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. World Health Organization, Bonn,(2004), p.98
- [5] Christoph H., Robert G., Urs B., Martin G., Christion M., Heinz V., "Chemical Characterisation of PM<sub>2,5</sub> and Coarsa Particles at Urban, Near-city and Rural Switzerland", *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **637**.
- [6] Singer A., "Illite in aridic soils, desert dusts and desert loess. Sedimentary", *Geology*, 59, (1988) **251**.
- [7] Gomes, L., Gillete, D.A., "A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in central Asia with soil-derived dust from other regions", *Atmospheric Environment* 27, (1998) **2539**.
- [8] Rost, K.T., "Late Holocene Losses deposits and dust accumulation in the alpine meadow belt of the Wutai Shan", *Quaternary International* 76/77 , (2001) **85**.
- [9] Heslop, D., Shaw, J., Bloemendal, J., Chen, F., Wang, J., Parker, E., "Sub-millennial scale variations in east asian monsoon systems recorded by dust deposits from the North-western Chinese Loess Plateau", *Physics and chemistry of the earth* , 24, (2001) **785**.
- [10] Zhang, X.Y., Arimoto, R., An, Z.S., "Glacial and interglacial patterns for asian dust transport. Asian dust linked to global change", *Quaternary science Review*, 18, (1999) **811**.
- [11] Zhang, X.Y., Lus, H.Y., Arimoto, R., Gong, S.L., "Atmospheric dust loadings and their relationship to rapid oscillations of Asian winter monsoon climate: two 250-kyr loess records", *Earth and planetary science Letters*, 202, (2002), **637**.

- [12] Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.L., "Accretion of asian dust to Hawaiian soils: isotopic, elemental and mineral mass balance", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, (2001) **1971**.
- [13] Braaten, D.A., Cahil, T.A., "Size and composition of asian dust transported to Havai", *Atmospheric Environment*, 20, (1986) **1105**.
- [14] Husar, R.B., Tratt, D.M., Schichtel, B.A., Falke, S.R., Li, F., Jaffe, D., Gasso, S, Gill, T., Laulainen, N.S., Lu, F., Reheis, M.C., Chun, Y., Westphal, D., Holben, B.N., Guymard, C., Mckendry, I., Kuring, N., Feldman, G.C., McClain, C, Frauin, R.J., Merrill, J., Dubois, D., Vignola, F., Murayama, T., Nickovic, S., Wilson, W.E., Sassen, K., Sugimoto, N., Malm, W.C., "Asian dust events of april 1998", *Journal of Geological Research*, 106, (2001) **18137**.
- [15] Pettke, T., Halliday, A.N., Hall, C.M., Rea, D.K., "Dust production and deposition in Asia and the North Pasific Ocean over the past 12 Myr", *Earth and Planetary science Letter*, 178, (2001) **397**.
- [16] Uno, I., Amano, H., Emori, S., Kinoshita, S., Matsui, I., Sugimoto, N., "Trans-pacific yellow sand transport observed in april 1988", *Journal of Geophysical Research*, 106, (2001) **18331**.
- [17] Lin, T.S., "Long-range transport of yellow sand to Taiwan spring 2000: observed evidence and simulation", *Atmospheric environment*, 35, (2001) **5873**.
- [18] Jaffe, D., Mckendry, I., Anderson, T., Price, H., "Six 'new' episodes of trans-pacific taransport of air pollutants", *Atmospheric Environment*, 37, (2003) **391**.
- [19] Takayama, Y., Takashima, T., "Aerosol optical thickness yellow sand over the yellow sea derived from NOAA satellite data", *Atmospheric Environment*, 20, (1986) **631**.
- [20] Kim, K.W., Y.J., Oh, S.J., "Visibility impairment during yellow sand periods in the urban atmosphere of Kwangju, Korea", *Atmospheric Environment*, 35, (2002) **5157**.
- [21] Müezzinoğlu, A., Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları, Dokuz Eylül Yayınları, İzmir, (2005).
- [22] Ambient Particulate Matter Characterization Guidelines, Canadian Chemical Producers' Association, April, (2001).
- [23] Seinfeld, J. H. and Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc, Canada, (1998).

- [24] Grosjean, D., and S.K. Friedlander, "Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere" *J. Air Pollut. Assoc.*, 25, (1975) **1038**.
- [25] Bates, D.V., Fish, B.R., Hatch, T.F., Mercer, T.T., Morrow, P.E., "Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract", *Health Physics*, 12, (1966) **173**.
- [26] Pope, C.A., Schwartz, J., Ransom, M.R., "Daily mortality and PM10 pollution in Utah valley", *Archives of Environmental Health*, 47, (1992) **211**.
- [27] Dockery, D.W., Schwartz, J., Spengler, J.D., "Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols", *Environmental Research*, 59, (1992) **362**.
- [28] Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X.P., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., "An association between air-pollution and mortality in six United States cities", *New England Journal of Medicine*, 329, (1993) **1753**.
- [29] Balashazy, I., Hofmann, W., Heistracher, T., "Local particle deposition pattern may play a key role in the development of lung cancer", *Journal of Applied physiology*, 94, (2003) **1719**.
- [30] Chang, L.-S., Park, S.-U., "Direct radiative forcing due to anthropogenic aerosols in East Asia during April 2001", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **4467**.
- [31] Park, S.-U., Chang, L.-S., Lee, E.H., "Direct radiative forcing due to aerosols in East Asia during a Hwangsa (Asian dust) event observed on 19–23 March 2002 in Korea", *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **2593**.
- [32] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [33] Jacobson, M.Z., "Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmosphere aerosols", *Nature*, 409, (2001) **695**.
- [34] Kanfman, Y.J., Tanre, D., Boucher, O., "A satellite view of aerosols in the climate system", *Nature*, 419, (2002) **215**.
- [35] Penner, J.E.P., Dong, X., Chen, Y., "Observational evidence in radiative forcing due to the indirect aerosol effect", *Nature*, 427, (2004) **231**.
- [36] Crutzen, P., "New directions: the growing urban heat and pollution 'island' effect—impact on chemistry and climate", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **3539**.

- [37] Álvarez, F.F., Rodríguez, M.T., Espinosa, A.J.,F. ve Dabán, A.G., “Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles”, *Analytica Chimica Acta*, 524, (2004) **33**.
- [38] Wark, K.; Warner, C.; Air pollution it’s origin and control; Harper and Row Publisher; New York, (1976).
- [39] Hien, P.D., Bac, V.T., Tham, H.C., Nhan, D.D., Vinh, L.D., “ Influence of meteorological conditions on PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> concentrations during the monsoon season in Hanoi, Vietnam”, *Atmospheric Environment*, 36, (2002) **3473**.
- [40] Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C., ”Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece”, *Atmospheric Environment*, 36, (2002) **949**.
- [41] Wilson, W.E., Suh, H.H., ”Fine particles and coarsa particles, concentration relationships relevant to epidemilogic studies”, *Journal of the Air and Waste Management assodiation*, 47, (2002) **1238**.
- [42] Whitby, K.T., R.B. Husat and B.Y.H. Liu, “The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog in Aerosols and Atmospheric Chemistry”, G.M. Hidy, Ed., Academic Press, New York,(1972).
- [43] Chow, J.C., “Critical Review: Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Qulaity Standards for Suspended Particles”, *J. Air and Waste Mgmt. Assoc.*, 45, (1995) **320**.
- [44] John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, “Modes in the Size Distributions of Atmospheric Inorganic Aerosol”, *Atmospheric Environment*, 24A, (1990) **2349**.
- [45] Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, J.A., Hanse, J.E., Hofmann, D.J., “Climate forcing by anthropogenic aerosols”, *Sciences*, 255, (1992) **423**.
- [46] Buzorius, G., Ha” meri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., “Spatial variation of aerosol number concentration in Helsinki city”, *Atmospheric Environment*, 33, (1999) **553**.
- [47] Hussein, T., Hameri, K., Kulmala, M., ”Long-term indoor-outdoor aerosol measurement in Helsinki, Finland Boreal”, *Environment Research*, 7, (2002) **141**.
- [48] Hussein, T., Puustinen, A., Aalto, P.P., Makela” , J.M., Hameri, K., Kulmala, M., “Urban aerosol number size distributions”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, (2004b) **391**.

- [49] Satsangi, G.S., Lakhani, A., Khare, P., Singh, S.P., Kumari, K.M, Srivastava S.S., “Measurements of major ion concentration in settled coarse particles and aerosols at a semiarid rural site in India”, *Environment International*, 28, (2002) **1**.
- [50] Mukesh S., Shaily M., “ Assessment of ambient air PM10 and PM2,5 and characterization of PM10 in city of Kanpur”, *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **6015**.
- [51] Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M., “Is daily mortality associated specifically with fine particles?”, *Journal of Air Waste Management Association*, 46, (1996) **927**.
- [52] Borja-Aburto, V.H., Castillejos, M., Gold, D.R., Bierzwinski, S., Loomis, D., “Mortality and ambient fine particles in southwest Mexico city 1993-1995”, *Environmental Health Perspective*, 106, 12, (1998) **849**.
- [53] Lippmann M., The 1997 US EPA standards for particulate matter and ozone, In issues in Environmental Science and Technology, ed. Hester RE, Harrison R.M., Royal Society of Chemistry, US, (1998).
- [54] Tecer, H.L., Atmosfer Fotokimyası Ozon ve diğer Fotooksidantlar, *ders notları*, (2006).
- [55] Müezzinoğlu, A., İzmir ve çevresinde havanın tozluluğu, tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, (1979).
- [56] Seinfeld, J.H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John-Willey and sons., Canada, (1986), p.738
- [57] Calvert, J.G., and W.R. Stockwell, “Acid generation in the troposphere by gasphase chemistry”, *Environmental Science and Technology*, 17, (1983) **428**.
- [58] Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines (WGAQOG) (1998), National Ambient Air Quality Objectives for Particulate Matter: Science Assessment Document, Canadian Environmental Protection Act (CEPA)/Federal-Provincial Advisory Committee (FPAC) Working Group on Air Quality Objectives and Guidance, (1999).
- [59] Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl, and J.A. Rau, “Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles”, *Environmental Science and Technology*, 20, (1986) **580**.
- [60] Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass and B.R.T. Simoneit, “Quantification of urban organic aerosols at a molecular

level: Identification, abundance and seasonal variation”, *Atmospheric Environment*, 27, (1993) **309**, 1330.

- [61] U.S. EPA, “Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air”, EPA/600/4-89/017, U.S. Environmental Protection Agency, (1988).
- [62] Watson, J.G., Chow, J.C., “Source characterization of major emission source in the Imperial and Mexicali valleys along the US/Mexico boarder”, *Science of the Total Environment*, 276, (2001b) **33**.
- [63] Singh, M., Jaques, P.A., Sioutas, C., “Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin”, *Atmospheric Environment*, 36, (2002) **1675**.
- [64] Spall, B.C., Inorganic chemical industries, Industrial air pollution handbook, ed. A. Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p. 658.
- [65] Harrison RM, Deacon AR, Jones MR, Appleby RS., “Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham”, *Atmospheric Environment*, 31, (1997) **4103**.
- [66] Harrison RM, Yin JX., “Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?”, *Science Total Environment*, 249, (2000) **85**.
- [67] Kamens, R., Jang, M., Chien, C.J., Leach, K., “Aerosol formation from the reaction of pinene and ozone using a gas-phase kinetics- aerosol partitioning model”, *Environment Science Technology*, 33, (1999) **1430**.
- [68] Weschler, C.J., Shields, H.C., “Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles”, *Atmosphere Environment*, 33, (1999) **2301**.
- [69] Juvanovic, S., Carrot, F., Deschamps, N., Vukotic, P., “A study of the air pollution in the surroundings of an aluminum smelter using Epiphytic and Lithophytic Lichens”, *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 13, (1995) **463**.
- [70] Lapitajs, G., Greg, U., Dunemann, L., Begerow, J., Moens, L., Verrept, P., “ICP-MS in the determination of trace and ultra trace elements in the human body”, *International Laboratory*, 5, (1995) **21**.
- [71] Mokhtar, M.B., Awaludin, A.B., Fong, C.W., Woojdy, M., “Lead in blood and air pollution near an operational and a proposed area for copper mining Malaysia”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, (1991) **149**.

- [72] Gao, N., Hopke, P.K., Reid, N.W., “Possible sources for some trace elements found in airborne particles and precipitation in Dorset, Ontario” *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46, (1996) **1035**.
- [73] Lee, Y.C., Hills, P.R., “Cool season pollution episodes in Hong Kong, 1996–2002”, *Atmospheric Environment*, 37, (2003) **2927**.
- [74] Fan, X., Okada, K., Niimura, N., Kai, K., Arao, K., Shi, G., Qin, Y., Mitsuta, Y., “Mineral particles collected in China and Japan during the same dust-storm event”, *Atmospheric Environment*, 30, 2, (1996) **347**.
- [75] Schroeder, W.H., Dohson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D., “Toxic trace elements associated with air borne particulate matter: a review”, *Journal of Air Pollution Control Association*, 33, (1987) **1267**.
- [76] Watson, J.G., Chow, J.C., “PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicular exhaust, vegetation burning, geological materials and coal burning Northwestern Colorado during 1995”, *Chemosphere*, 43, (2001a) **1141**.
- [77] Azad, A.K., Kitada, T., “Characteristics of the air pollution in the city of Dhaka, Bangladesh in winter”, *Atmospheric Environment*, 32, (1998) **1991**.
- [78] Biswas, S.K., Tarafdar, S.A., Islam, A., Khaliqzaman, M., “Investigation of sources of atmospheric particulate matter (APM) at an urban area in Bangladesh”, AECD/CH/ 55. Bangladesh Atomic Energy Commission, Dhaka, Bangladesh, (2001).
- [79] Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E., “Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization”, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, (2002a) **731**.
- [80] Maricq, M.M., Chase, R.E., Xu, N., Laing, P.M., “The effects of the catalytic converter and fuel sulfur level on motor vehicle particulate matter emissions: light duty diesel vehicles”, *Environmental Science and Technology*, 36, (2002) **283**.
- [81] 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”, *Environmental Science and Technology*, 33, (1999) **3516**.
- [82] Huang X, Olmez I, Aras NK, Gordon GE., “Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile”, *Atmosphere Environment*, 28, (1994) **1385**.
- [83] Lee, D.S., Garland, A., Fox, A.A., “Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom”, *Atmospheric Environment*, 28, (1994) **2691**.



- [84] Pacyna, J.M., Source inventories for atmospheric trace metals, ed. Harrison, R.M., van Grieken, R.E., Atmospheric Particles IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol. 5. Wiley, Chichester, UK, (1998), p. 385.
- [85] Cadle SH, Mulawa PA, Ball J, Donase C, Weibel A, Sagebiel JC, Knapp KT, Snow R., "Particulate emission rates from in use high emitting vehicles recruited in Orange County, California", *Environ Sci. Technol.*, 31, (1997) **3405**.
- [86] Kemp K., "Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. Nuclear Instruments and Methods in Physics", *Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189, (2001) **227**.
- [87] Morawska L, (Jim) Zhang J., "Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures", *Chemosphere*, 49, (2002) **1045**.
- [88] Sternbeck J, Sjödin A, Andreasson K., "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies", *Atmosphere Environment*, 36, (2002) **4735**.
- [89] Al-Khashman, O.A., "Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan.", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **6803**.
- [90] Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., "Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an Central China", *The Science of the Total Environment*, 355, (2006) **176**.
- [91] Kartal, S-., Elc- i, L., Dog˘ an, M., "Investigation of lead, nickel, cadmium and zinc pollution of traffic in Kayseri." *Fresenius Environmental Bulletin*, 1, (1992) **28**.
- [92] Lidia M., Junfeng J.Z. , "Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures", *Chemosphere*, 49,(2002) **1045**.
- [93] Querol, X., et al., "Seasonal Evaluation of Suspended Particles around Large Coal – Fired Power Station: Particulate Levels and Sources", *Atmospheric Environment*, 32, 11, 1963.
- [94] Morawska, L., et al., "Comprehensive Characterization of Aerosols in a Subtropical Urban Atmosphere: Particulate Size Distribution and Correlation with Gaseous Pollutants", *Atmospheric Environment*, 32, 14/15, (1998) **2467**.
- [95] Watson JG, Chow JC., "Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current", *Knowledge and Needed Research*, 6110,4F, (2000).

- [96] Whitby, K., "The physical characteristics of sulphur aerosols", *Atmospheric Environment*, 12, (1978) **135**.
- [97] Wolf, M.E., Hidy, G.M., "Aerosols and climate: anthropogenic emissions and trends for 50 years", *Journal of Geophysical Research*, 102, D10, (1997) **11113**.
- [98] Kuhlbusch, T.A.J., et al., "Sources, Determination, Monitoring, and Transport of Carbonaceous Aerosols in Mainz, Germany" *Atmospheric Environment*, 32, 6, (1998) **1097**.
- [99] Rogge, W. F. et al., "Source of Fine Organic Aerosol. 7. Hot Asphalt Roofing Tar Pot Fumes", *Environmental Science and Technology*, 31, 10, (1997) **2726**.
- [100] Cyrys, J., Heinrich, J., Hoek, G., Meliefste, K., Lewne, M., Gehring, U., Bellander, T., Fischer, P., Van Vliet, P., Brauer, M., Wichmann, H.E., Brunekreef, B., "Comparison between different traffic-related particle indicators, elemental carbon (EC), PM<sub>2.5</sub> mass, and absorbance", *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13, (2003) **134**.
- [101] Brauer, M., Hoek, G., van Vliet, P., Meliefste, K., Fischer, P., Gehring, U., Heinrich, J., Cyrys, J., Bellander, T., Lewne, M., Brunekreef, B., "Estimating long-term average particulate air pollution concentrations: application of traffic indicators and geographic information systems", *Epidemiology*, 14, (2003) **228**.
- [102] Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., van den Brandt, P.A., "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study", *Lancet*, 360, (2002) **1203**.
- [103] Silva, P. J. and Prather, K.A., "On – Line Characterization of Individual Particles from Automobile Emissions", *Environmental Science and Technology*, 31, 11, (1997) **3074**.
- [104] NATO, Air pollution, control techniques for particulate air pollutants, Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), 13, NATO 1110, Brussels, (1973), p. 200.
- [105] Concawe Report 98/51, A Study of the Number, Size and Mass of Exhaust Particles Emitted from European Diesel and Gasoline Vehicles Under Steady-State and European Driving Cycle Conditions, Brussels, (1998).
- [106] Ristovski, Z., Agranovskim, V., Bostrom, T., Thomas, S., Hitchins, J., Morawska, L., "Elemental composition of combustion emissions from spark ignition vehicles", *European Aerosol Conference*, Prague, (1999).

- [107] Zinbo, M., Korniski, T.J., Weir, J.E., “Relationship between the composition of engine particulate emissions and emission control system performance”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 34, (1995) **619**.
- [108] Fraser, M.P., Yue, Z.W., Buzcu, B., “Source apportionment of fine particulate matter in Houston, TX, using organic molecular markers”, *Atmospheric Environment*, 37, (2003) **2117**.
- [109] Kerminen VM, Mäkelä TE, Ojanen CH, Hillamo RE, Vilhunen JK, Rantanen L, Havers N, VonBohlen A, Klockow D., “Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car”, *Environment Science Technology*, 31, (1997) **1883**.
- [110] Lipkea, W.H., Johnson, J.H., Vuk, C.T., “The Physical and Chemical Character of Diesel Particulate Emissions— Measurement Techniques and Fundamental Considerations”, *Society of Automotive Engineers*, 791702, (1979).
- [111] Vardoulakis S, Fisher BEA, Pericleous K, Gonzalez-Flesca N., “Modelling air quality in street canyons: a review”, *Atmosphere Environment*, 37, (2003) **155**.
- [112] Cheng, L., Sandhu, H.S., Angle, R.P., Myrick, R.H., “Characteristics of inhalable particulate matter in Alberta cities”, *Atmospheric Environment*, 32, (1998) **3835**.
- [113] Kleeman, M.J., Cass, G.R., “Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution”, *Atmospheric Environment* 32, (1998) **2803**.
- [114] Pun, B.K., Seigneur, C., “Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emission in the California San Joaquin Valley”, *Environmental Science and Technology*, 35, (2001) **2979**.
- [115] Hare, C.T., Springer, K.J., Bradow, R.L., “Fuel and Additive Effects on Diesel Particulate Development and Demonstration of Methodology”, *Society of Automotive Engineers*, 760130, (1976).
- [116] Ohlström MO, Lehtinen KEJ, Moisio M, Jokiniemi JK., “Fine-particle emissions of energy production in Finland”, *Atmosphere Environment*, 34, (2000) **3701**.
- [117] Colville RN, Hutchinson EJ, Mindell JS, Warren RF., “The transport sector as a source of air pollution”, *Atmosphere Environment*, 35, (2001) **1537**.
- [118] Isakson J, Persson TA, Lindgren ES., “Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Goteborg, Sweden”, *Atmosphere Environment*, 35, (2001) **3659**.

- [119] Saksena, S., Prasad, R., Pal, R.C., Joshi, V., "Patterns of daily exposure to TSP and CO in the Garhwal Himalaya", *Atmospheric Environment*, 26A, (1992) **2125**.
- [120] Smith, K.R., "Fuel combustion, air pollution exposure, and health: the situation in developing countries", *Annual Review of Energy and the Environment*, 18, (1993) **529**.
- [121] Zhang, J., Smith, K.R., Uma, R., Ma, Y., Kishore, V.V.N., Lata, K., Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., Thorneloe, S.T., "Carbon monoxide from cookstoves in developing countries: 2. Potential chronic exposures", *Chemosphere: Global Change Science* 1, (1999) **367**.
- [122] Raiyani, C.V., Shah, S.H., Desai, N.M., Kenkaiah, K., Patel, J.S., Parikh, D.J., Kashyap, S.K., "Characterization and problems of indoor pollution due to cooking stove smoke", *Atmospheric Environment*, 27A, (1993) **1643**.
- [123] Li, W., Hopke, P.K., "Initial size distribution and hygroscopicity of indoor combustion aerosol particles", *Aerosol Science and Technology*, 19, (1993) **305**.
- [124] Hueglin, C.H., Gaegauf, C.H., Kunzel, S., Burtscher, H., "Characterization of wood combustion particles: morphology, mobility, and photoelectric activity", *Environmental Science and Technology*, 31, (1997) **3439**.
- [125] Burnet, P.G., Edmisten, N.G., Tiegs, P.E., Houck, J.E., Yoder, R.A., "Particulate, carbon monoxide, and acid emission factors for residential wood burning stoves", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 36, (1986) **1012**.
- [126] Mumford, J.L., Harris, D.B., Williams, K., Chuang, J.C., Cooke, M., "Indoor air sampling and mutagenicity studies of emissions from unvented coal combustion", *Environmental Science and Technology*, 21, (1987) **308**.
- [127] Li, C.K., Kamens, R.M., "The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling", *Atmospheric Environment*, 27A, (1993) **523**.
- [128] Rando, R.J., Menon, P.K., Poovey, H.G., Lehrer, S.B., "Assessment of multiple markers of environmental tobacco smoke in controlled, steady-state atmospheres in a dynamic test chamber" *American Industrial Hygiene Association Journal*, 53, (1992) **699**.
- [129] Ward, D.E., Hardy, C., "Organic and elemental profiles for smoke from prescribed fires", ed. Watson, J.G., *Receptor Models in Air Resources Management: Transactions of an International Specialty Conference of the Air and Waste Management Association*; San Francisco, CA; Pittsburgh, PA, (1989), p. 299.

- [130] [www.epa.gov/ttn/chief/ap42](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42)
- [131] Speight, G.E., Inorganic chemical industries, Industrial air pollution handbook, ed. A.Parker, Mc Graw-Hill Book Company, London, (1978), p. 658.
- [132] Westaway, M.T. and Brockis, G.J., Petroleum refineries, Industrial air pollution handbook, ed. A.Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p. 658.
- [133] Gates, R.J., Manufacture of portland cement, Industrial air pollution handbook, ed. A. Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p.658.
- [134] Hall, G.E., Coke ovens Industrial air pollution handbook, ed. A. Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p. 658.
- [135] Parker, A., Coal carbonization for production of solid smokeless fuel, gas and by products, Air pollution and plants and farm animals, Industrial air pollution handbook, ed. A. Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p. 658.
- [136] Barbour, A.K.; Castle, J.F. and Woods, S.E., Production of non-ferrous metals, Industrial air pollution handbook, ed. A. Parker, Mc Graw-Hill Book company, London, (1978), p. 658.
- [137] Karpuzcu, M., Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (1996).
- [138] Shendriker, A.D., Steinmetz, W.K., “Integrating nephelometer measurements for air-borne fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) mass concentration”, *Atmospheric Environment*, 37, (2003) **1383**.
- [139] Noll, K.E., Mueller, P.K., Imada, M., “Visibility and aerosol concentration in urban air”, *Atmospheric Environment*, 2, (1968) **465**.
- [140] Charlson, R.J., “Atmospheric visibility related to aerosol mass concentration”, *Environmental Science and Technology*, 3, (1969) **913**.
- [141] Horvath, H., “Atmospheric light absorption—a review”, *Atmospheric Environment*, 27A, 3, (1993) **293**.
- [142] Frankenberger, E., Über die Normsicht bei Quickborn/ Holstein und den Austausch von Trüben dem Aerosol. Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach, Germany, (1967).

- [143] Kasten, F., “Der Einfluss der aerosol-Großenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite” *Contributions to Atmospheric Physics*, 41, (1968) **33**.
- [144] Twomey, S., “Pollution and the planetary albedo”, *Atmospheric Environment*, 8, (1974) **1251**.
- [145] Charlson, R.J., Heintzenberg, J., *Aerosol Forcing of Climate*, Wiley, New York, (1995), p.416..
- [146] Ogren, J.A., Charlson, R.J., “Implications for models and measurements of chemical inhomogeneities among cloud droplets”, *Tellus*, 44B, (1992) **489**.
- [147] Swietlicki, E., Zhou, J., Berg, O.H., Martinsson, B.G., Frank, G., Cederfelt, S.I., Dusek, U., Berner, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Yuskiewicz, B., Bower, K.N., “A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behavior”, *Atmospheric Research*, 50, (1999) **205**.
- [148] Hava Kirliliğine Genel Bakış-Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü
- [149] A. Massling, M. Stock, A. Wiedensohler. “Diurnal, Weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles”, *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **3911**.
- [150] Goldwater, L.J., Clarkson, T.W., Chapter 2: Mercury., *Metallic contaminants and human health*, Academic Press, N. York, (1972).
- [151] Wilson, R., Spengler, J.D., 1996. *Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects*. Harvard University Press, Cambridge, (1996).
- [152] Wyzga, E.R., Air pollution and health; are particulates the answer? Proceedings of the NETL Conference “PM2.5 and Electric Power Generation: Recent Findings and Implications,” Pittsburgh, PA, April 9–10.(2002) <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/PM25/>.
- [153] Ferron, G.A., Karg, E., Peter, J.E., “Estimation of deposition of polydisperse hygroscopic aerosols in the human respiratory tract”, *Journal of Aerosol Science*, 24, (1998) **655**.
- [154] Öztürk. M., Partikül Madde Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi, [www.cevreorman.gov.tr](http://www.cevreorman.gov.tr)
- [155] Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği,1986
- [156] Zhang J.J., Morawska L., “Combustion sources of particles: 2. Emission factors and measurement methods, *Chemosphere*, 49, (2002) **1059**.
- [157] Zonguldak İl Çevre Durum Raporu

- [158] EPA, Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>” Office of Research and Development, Washington, DC, (1997).
- [159] Acurex Corporation, Inhalable Particulate Source Category Report for External Combustion Sources. EPA Contract no. 68-02-3156. Acurex Corporation, Mountain View, CA, (1985).
- [160] Compilation of Air Pollution Emission Factors Volume I: Stationary Point and Area Sources”, 4th ed., AP-42, U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, 1985, with updates through September, (1991).
- [161] US Environmental Protection Agency (US EPA), Emission Factor Documentation for AP-42. Technical Support Division, Office of Air Quality Planning and Standards, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, (1993).
- [162] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü Enerji Tasarrufu Koordinasyon Kurulu ve Ulusal Enerji Tasarrufu Merkezi, 22. Enerji Tasarrufu Haftası Etkinlikleri, 23 - 24 Ocak 2003, Erdal KİMSESİZ, Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. 67330 Kdz. Ereğli, [ekimsesiz@erdemir.com.tr](mailto:ekimsesiz@erdemir.com.tr)
- [163] EPA, (2005), “AP 42”, Fifth Edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>
- [164] <http://www.hbefa.net/Tools/EN/MainSite.asp>
- [165] Çolob, T.F. and Brownstone, D., The impact of residential density on vehicle and energy consumption <http://repositories.cdlib.org/ucei/policy/EPE-011-2007>
- [166] Karaca F., Büyükçekmece Bölgesine Taşınan Aeosollerdeki Metal Konsantrasyonlarının İncelenmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2005).
- [167] Bilkis A. Begum, Eugene Kim, Swapan K. Biswas, Philip K. Hopke, “Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh”, *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **3025**.
- [168] H. Puxbaum, B. Gomiscek, M. Kalina, H. Bauer, A. Salam, S. Stopper, O. Preining, H. Hauck, “A dual site study of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria”, *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **3949**.
- [169] Huegline C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., Vonmont H., “Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban,

- near-city and rural sites in Switzerland”, *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **637**.
- [170] Bendix J., “A fog climatology of Germany and the Alpine region based on AVHRR data. EUMETSAT Met. Sat. Users”, Conference, Antalya, Turkey, 1–5 October, (2001) 414.
- [171] Sun Y., Zhuang G., Wang Y., Han L., Guo J., Dan M., Zhang W., Wang Z., Hao Z., “The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources”, *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **5991**.
- [172] Olmez I, Sheffield AE, Gordon GE, Houck JE, Pritchett LC, Cooper JA, Dzubay TG, Bennett RL., “Compositions of Particles from Selected Sources in Philadelphia for Receptor Modeling Applications” *JAPCA*, 38, (1988) **1392**.
- [173] Sweet CW, Vermette SJ, Landsberger S., “Sources of Toxic Trace-Elements in Urban Air in Illinois”, *Environment Science Technology*, 27, (1993) **2502**.
- [174] Ramadan Z, Song XH, Hopke PK., “Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization”, *Air Waste Manage Assoc*, 50, (2000) **1308**.
- [175] Chow JC, Watson JG, Kuhns H, Etyemezian V, Lowenthal DH, Crow D, Kohl SD, Engelbrecht JP, Green MC., “Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study”, *Chemosphere*, 54, (2000) **185**.
- [176] Chao, C.Y., Wong, K.K., “Residential indoor PM10 and PM2.5 in Hong Kong and the elemental composition”, *Atmospheric Environment*, 36, (2002) **265**.
- [177] WHO; “Air Quality Guidelines for Europe”, Regional Office for Europe, *WHO Regional publications European series*, 23, (1987).
- [178] <http://www.who.int/en/>
- [179] Samura, A., Alagha, O., Tuncel, S.G., “Study of trace and heavy metals in rural and urban aerosols of Uludağ and Bursa (Turkey)”, *Air and Soil Pollution*, 3, (2003) **87**.
- [180] Götschi T., Arx MEH., Heinrich J., Bono R., Burney P., Forsberg B., Jarvis D., Maldonado J., Norback D., Stern WB., Sunyer J., Toren K., Verlato G., Villani S., Künzli N., “Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations”, *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **5947**.



- [181] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile information sheet, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>, 2003.
- [182] Suttan, M.A., “Introduction Atmospheric Ammonia: Emission, Deposition and Environmental Impacts”, *Atmospheric Environment*, 32, 3, (1998) **269**.
- [183] Gatari, M.J., Boman, J., Maina, D.M., “Inorganic element concentrations in near surface aerosols sampled on the northwest slope of Mount Kenya”, *Atmospheric Environment*, 35, (2001), **6015**.
- [184] Gotschi T., Marianne E., Arx H., Heinrich J., Bono R., Burney P., Forsberg B., Jarvis D., Maldonado J., Norback D., Stern W. B., Sunyer J., Toren K., Verlato G., Villani S., Kunzli N., “Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations”, *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **5947**.
- [185] Pacyna, J.M., Nriagu, J.O., Davidson, C.I., Toxic Metals in the Atmosphere, Wiley, New York, (1986) .
- [186] Lee, E., Chan, C.K., Paatero, P., “Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong”, *Atmospheric Environment*, 33, (1999) **3201**.
- [187] Lyyräinen J, Jokiniemi J, Kauppinen EI, Joutsensaari J., “Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy fuel oils”, *J Aerosol Sci.*, 30, **771**.
- [188] Erkan, C.; “İş Sağlığı ve Meslek Hastalıkları”; Ankara Ün. Tıp Fak. Yayınları; Sayı: 441; Ankara, (1984).
- [189] Baykut, F., Aydın A., Baykut S., “Çevre sorunları ve Korunma”; İstanbul Üniversitesi yayınları; İstanbul, (1987).
- [190] [www.cevrehkim.org.tr](http://www.cevrehkim.org.tr),
- [191] Belozerova, E., “Methodical Aspects of Potential Health Risk Assessment Related to Accumulated Waste”, International Symposium on Children’s Health and Environment, İstanbul, (2002).
- [192] Luft; Luftreinhalteplan Untermain; Marz, (1988).
- [193] Jiries,A., “Chemical composition of dew in Amman,Jordan”, *Atmospheric Research*, 57, (2001) **261**.
- [194] Swietlicki E, Puri S, Hansson H, Edner H., “Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques”, *Atmospheric Environment*, 30, (1996) **2795**.

- [195] Laschober C, Limbeck A, Rendl J, Puxbaum H, "Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen-tunnel Vienna, Austria", *Atmos Environment*, 38, (2004) **2187**.
- [196] <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/>
- [197] Grahama B., Falkovich A.H., Rudich Y., Maenhaut W., Guyon P., Andreae M.O., "Local and regional contributions to the atmospheric aerosol over Tel Aviv, Israel: a case study using elemental, ionic and organic tracers", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **1593**.
- [198] Artaxo, P., Rabello, M.L.C., Maenhaut, W., Grieken, R.V., "Trace metals and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic Peninsula", *Tellus*, 44B, (1992) **318**.
- [199] Thomson, N.R., Bean M., E.A., Snodgra S.W., Monstre I.B., "Highway storm water runoff quality, Development of surrogate parameter relationships" *Water, Air and Soil Pollution*, 94, (1997) **307**.
- [200] Hildemann L.M., Markowski G.R., Cass G.R., "Chemical-Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol", *Environ Science Technology*, 25, **744**.
- [201] Gao, Y., Anderson, J.R., "Characterization of Chinese aerosols determined by individual-particle analysis", *Journal of Geophysical Research*, 106, D16, (2001) **18037**.
- [202] Godoy, M.L., Godoy, J.M., Artaxo, P., "Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina- Brazil", *Atmospheric Environment*, 39, (2005) **5307**
- [203] Mori, I., Nishikawa, M., Quan, H., Morita, M., "Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin", *Atmospheric Environment*, 36, 29, (2002) **4569**.
- [204] Leea, B.K., Jun, N.Y., Lee, H.K., "Comparison of particulate matter characteristics before, during, and after Asian dust events in Incheon and Ulsan, Korea", *Atmospheric Environment*, 38, (2004) **1535**.
- [205] BUWAL, Vom Menschen verursachte Luftschadstoff- Emissionen in der Schweiz von 1900 bis 2010. Schriftenreihe Umwelt Nr.256, Bern, Switzerland.
- [206] Hess GD and Draxler RR., "ETEX simulations using HYSPLIT\_4, In Appendix B of the ATMES II Evaluation of long-range dispersion models using 1 st ETEX release data, Vol. II., models description", Mosca, Bianconi, Bellosio, Graziani and Klug. EUR 17756 EN, *Office of Official Publications of the European Communities*, (1998).

- [207] Andrews, J.E., Brimblecombe, P., Jickells, T.D., Liss, P.S., An introduction to environmental chemistry, Blackwell Science, Oxford, (1996).
- [208] Press, F., Siever, R., Understanding Earth. W.H. Freeman, New York, (1997).
- [209] Mason, B., Moore, C.B., Principles of Geochemistry, 4th Edition. Wiley, New York, (1982).
- [210] Riley, J.P., Chester, R., Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, London, New York, (1971).
- [211] Cyrus J, Stölzel M, Heinrich J, Kreyling WG, Menzel N, Wittmaack K, Tuch T, Wichmann HE, “Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany”, *Sciencei Total Enviroment.*, (2003b) **143**.
- [212] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., “Measurement of emissions from air pollution sources 5. C1-C32 organic compounds from gasoline- powered motor vehicles”, *Environmental Science and Technology*, 36, **1169**.
- [213] Lee DS, Pacyna JM., “An industrial emissions inventory of calcium for Europe”, *Atmospheric Environment*, 33, (1999) **1687**.
- [214] WHO, Environmental Health Criteria 24: Titanium. United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc24.htm> Sub-Section Number:1.1.2, (1984).
- [215] APEG Airborne Particles Expert Group, Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom, (1999).
- [216] Kao AS, Friedlander SK., “Frequency-Distributions of PM10 Chemical-Components and their Sources”, *Environment Science Technology*, 29, (1999) **19**.
- [217] Chueinta W, Hopke PK, Paatero P., “Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization”, *Atmospheri. Environment*, 34, (2000) **3319**.
- [218] Chester, R., Nimmo, M. & Preston, M.R., The Trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: A costal site in the Western mediterranean. *Marine Chemistry*, 68, (1999), p. 15.
- [219] Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. & Krom, M.D., “Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes”, *Atmospheric Environment*, 35, (2001) **803**.

- [220] Tokaloğlu, S., Kartal, S., Elc- İ, E., “Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after four-stage sequential extraction procedure *Analytica Chimica Acta*, 413, (2000) **33**.
- [221] Mendiguchia, C., Moreno, C., Galindo, R.M.D., Garcia-Vargas, M., “Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water, A case study, Guadalquivir River (Spain)”, *Analytica Chimica Acta*, 515, (2004) **143**.
- [222] Morawska L., Zhang JJ., Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, (2002) **1045**.