T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTALYA ORTAM HAVASINDAKİ PM2,5 VE PM10'A BAĞLI METAL KONSANTRASYONLARININ VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Ahmet Mustafa TEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2016

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTALYA ORTAM HAVASINDAKİ PM2,5 VE PM10'A BAĞLI METAL KONSANTRASYONLARININ VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Ahmet Mustafa TEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(Bu tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2014-194 nolu proje ile desteklenmiştir.)

2016

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTALYA ORTAM HAVASINDAKİ PM2,5 VE PM10'A BAĞLI METAL KONSANTRASYONLARININ VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Ahmet Mustafa TEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 18/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Güray DOĞAN .....
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA .....
Prof. Dr. Gürdal TUNCEL .....

ÖZET

ANTALYA ORTAM HAVASINDAKİ PM2,5 VE PM10'A BAĞLI METAL KONSANTRASYONLARININ VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

AHMET MUSTAFA TEPE

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç Dr. Güray DOĞAN
Temmuz 2016, 127 sayfa

Bu çalışmada, Antalya'da Temmuz 2014 - Temmuz 2015 tarihleri arasında çapı 2,5 μm'den küçük ($PM_{2,5}$) ve çapı 2,5-10 μm arası partikül maddeler ($PM_{2,5-10}$) iki günde bir kez 24 saat boyunca Antalya'da bulunan Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çatısına yerleştirilen örnekleyici ile toplanmıştır. Toplanan örnekler enerji ayırımlı X-ray floresan (EDXRF) yöntemiyle analiz edilmiş ve Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb olmak üzere toplamda 15 elemente bakılmıştır.

İnce ($PM_{2,5}$) ve kaba ($PM_{2,5-10}$) fraksiyonlardaki bütün elementler için istatistiksel parametreler hesaplanmıştır. Ti, Ca, Al ve Na gibi toprak kaynaklı elementler çoğunlukla kaba fraksiyonda görülmüştür. Diğer taraftan S, As, Zn, Pb gibi antropojenik elementlerin konsantrasyonları ince fraksiyonda daha yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen element konsantrasyonları dünyanın çeşitli yerlerinde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Neredeyse tüm elementlerin konsantrasyonları literatürdeki değerler ile karşılaştırılabilir bulunmuştur.

Kirlilik kaynaklarının belirlenmesi amacıyla kaba ve ince partikül boyutu için Pozitif Matris Faktorizasyonu modeli (PMF) ayrı ayrı uygulanmıştır. Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PKKF) ve Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) analizleri kullanılarak kaynak bölgeler tespit edilmiş, bölgesel ve uzun mesafeli taşınımlar ile gelen kirleticiler birbirinden ayrılmıştır. PMF analizi sonucunda hem ince hem de kaba partikül boyutu için beşer faktör belirlenmiştir. İnce partikül boyutu için belirlenen faktörler Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak emisyonları; kaba partikül boyutu kaynaklar ise toprak emisyonları, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz tuzu, Mn maden emisyonları ve yol tozu olarak adlandırılmıştır. İnce partikül boyutunda yanma, kaba partikül boyutunda ise yol tozu en önemli faktörler olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Antalya, $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$, kaynak belirleme, PMF

JÜRİ: Yrd. Doç Dr. Güray DOĞAN (Danışman)
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Prof. Dr. Gürdal TUNCEL

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CONCENTRATIONS AND SOURCE APPORTIONMENT OF METALS ATTACHED TO PM2.5 AND PM10 IN ANTALYA AMBIENT AIR

AHMET MUSTAFA TEPE

MSc Thesis in Environmental Engineering
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Güray DOĞAN
July 2016, 127 pages

In this study, particulate matter with diameters less than 2.5 µm (PM2.5) and with diameters between 2.5 and 10 µm (PM2.5-10) were collected once in a two day period for 24 hours between July 2014 and July 2015 in Antalya with air sampler which is placed on the flat roof of Faculty of Engineering building in the Akdeniz University. Samples were analyzed using an energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for a total of 15 elements which are Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb.

Statistical parameters were calculated for all measured elements in fine ($PM_{2.5}$) and coarse ($PM_{2.5-10}$) fraction. Crustal elements, such as Ti, Ca, Al and Na were abundant in the course fraction. On the other hand, anthropogenic elements, such as S, As, Zn, Pb found in higher concentrations in the fine fraction.

Element concentrations which are obtained in this study were compared with other studies at various sites around the world. Concentrations of most of the elements were found comparable with the values in the literature.

Positive Matrix Factorization (PMF) was applied to coarse and fine particle fractions to determine sources separately. Source locations were determined using Potential Source Contribution Function (PSCF) and Conditional Probability Function analysis and pollutants arriving with local and long range transportation were separated from each other. Five factors were determined for both fine and coarse particle fractions. Fine particle fraction factors were identified as Mn mining emissions, secondary sulfate, combustion emissions, sea emissions and dust emissions; while coarse fraction factors were named as crustal dust, combustion emissions, sea salt, Mn mining emissions and road dust. Major sources in fine and coarse particulate fractions were identified as combustion and road dust factors, respectively.

KEYWORDS: Antalya, $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, source appointment, PMF

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Güray DOĞAN (Supervisor)
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Prof. Dr. Gürdal TUNCEL

ÖNSÖZ

Bu tezin şekillenmesinde ve tamamlanmasında her türlü teorik desteği ve laboratuvarda bütün imkanları sağlayan, çalışmanın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmaktan gurur duyduğum danışmanım Yrd. Doç. Dr. Güray DOĞAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Değerlendirme ve tavsiyeleri ile tezimin tamamlanmasını sağlayan tez jürimde bulunan Prof. Dr. Bülent TOPKAYA'ya teşekkür ederim.

Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yaptığım laboratuvar çalışmalarım sırasında laboratuvarların sorunsuzca kullanımı için her türlü imkanı ve izni sağlayan ve tez jürimde bulunan Prof. Dr. Gürdal TUNCEL ve laboratuvar çalışmaları süresince yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. İlker BALCILAR'a teşekkür ederim.

Örneklerin analizi konusundaki yardımlarından dolayı Dr. Abdullah ZARARSIZ'a şükranlarımı sunarım.

Tecrübesiyle bana yol gösteren ve tezimin tamamlanmasında yardımcı olan Dr. İ. Ethem KARADİREK, Dr. Murat VAROL ve Yrd. Doç. Dr. Çiğdem Moral'a teşekkür ederim.

Tüm kararlarımda beni destekleyen ve bugüne ulaşmamı sağlayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, FYL-2014-194 numaralı yüksek lisans projesi ve 2014.01.0102.002 numaralı BAP araştırma projeleri ile destek veren Akdeniz Üniversitesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI 3
2.1. Atmosfer Yapısı 3
2.1.1. Atmosferin katmanları 3
2.2. Partikül Madde 5
2.2.1. Partikül madde kaynakları 6
2.2.2. Partikül madde boyutları 6
2.2.3. Partikül maddenin taşınımı ve atmosferden ayrışma yöntemleri 8
2.2.4. Sağlık üzerine etkileri 10
2.2.5. İklim ve Çevre üzerine etkileri 12
2.3. Eser Elementler ve Önemi 14
2.4. Geri Hava Yörüngesi Analizi 16
2.5. Rüzgar Gülü, Kirlilik Gülü ve Koşullu Olasılık Fonksiyonu 17
2.6. Kaynak Belirleme Analizi 20
2.7. Türkiye'de Gerçekleştirilen Bazı PM Odaklı Çalışmalar 22
2.8. Antalya'da Gerçekleştirilen Önceki Çalışmalar 26
2.9. Dünya'da Son On Yılda Gerçekleştirilen Çalışmalardan Bazı Örnekler 29
2.10. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri 32
3. MATERYAL VE METOT 33
3.1. Çalışma Alanı 33
3.2. Örnekleme 35
3.2.1. Örnekleme ekipmanı ve süresi 35
3.2.2. Gravimetrik analiz 35
3.3. Elementel Analiz 36
3.3.1. XRF ile ilgili genel bilgiler 36
3.3.1.1. EDXRF Analizi genel çalışma prensibi 36
3.3.1.2. Kalibrasyon ve belirleme sınırları 37
3.3.1.3. Kalite kontrolü 37
3.4. Geri Hava Yörüngesi Modeli 39
3.4.1. Kümeleme analizi 39
3.4.2. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu 40
3.5. Meteorolojik Veriler 42
3.6. Zenginleştirme Faktörü 44
3.7. Koşullu Olasılık Fonksiyonu 45
3.8. Pozitif Matris Faktörizasyonu ile Kaynak Belirleme 45

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
4.1. Verilerin Genel Karakteristiği 49
4.2. Verilerin Dağılımı 51
4.3. Korelasyon Grafikleri 54
4.4. Literatürle Karşılaştırma 57
4.5. Zenginleştirme Faktörü 61
4.6. Elementlerin Konsantrasyonlarının Zaman İçerisindeki Değişimi 63
4.6.1. Mevsimsel değişimler 64
4.6.2. Aylık değişimler 66
4.6.3. Hafta içi-hafta sonu değişimleri 68
4.7. Uzun Mesafeli Taşınım Modellemesi 72
4.7.1. Geri hava yörüngeleri ve Kümeleme Analizi 72
4.7.2. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu 76
4.8. Alıcı Ortam Modellemesi 78
4.8.1. İnce partikül boyutu kaynakları 78
4.8.1.1. Mn madeni emisyonları faktörü 81
4.8.1.2. İkincil kükürt faktörü 83
4.8.1.3. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü 87
4.8.1.4. Deniz emisyonları faktörü 90
4.8.1.5. Toprak emisyonları faktörü 92
4.8.2. Kaba partikül boyutu kaynakları 95
4.8.2.1. Toprak emisyonları faktörü 98
4.8.2.2. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü 100
4.8.2.3. Deniz emisyonları faktörü 102
4.8.2.4. Mn madeni emisyonları faktörü 104
4.8.2.5. Yol tozu faktörü 107
5. SONUÇLAR 110
6. KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
˚C	Derece santigrat
Ca	Kalsiyum
Cu	Bakır
Fe	Demir
K	Potasyum
Kg	Kilogram
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Na	Sodyum
Pb	Kurşun
S	Kükürt
Zn	Çinko
Al	Alüminyum
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
As	Arsenik
NOx	Azot Oksit Bileşikleri
ng/m^3	Nanogram/metreküp
$\mu g/m^3$	Mikrogram/metreküp
W/m^2	Watt/metrekare
eV	Elektronvolt
keV	Kiloelektronvolt
µA	Mikroamper

Kısaltmalar

PM	Partikül Madde
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EPA	Çevre Koruma Ajansı
PMF	Pozitif Matris Faktorizasyon Modeli
KOF	Koşullu Olasılık Fonksiyonu
ED-XRF	Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi
PCA	Temel Bileşenler Analizi
EEA	Avrupa Çevre Ajansı
PKKF	Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu
OK	Organik Karbon
EK	Elementel Karbon
KKD	Kimyasal Kütle Dengesi
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometrisi
PIXE	Proton ile Uyarılmış X-Işını Emisyonu
INAA	Enstrümantal Nötron Aktivasyon Analizi
NIST	Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
MBL	Metot Belirleme Limiti
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
TSV	Toplam Mekansal Varyans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dünya atmosferindeki oksijen konsantrasyonunun zaman içindeki değişimi ..3

Şekil 2.2. Atmosferin katmanları ..4

Şekil 2.3. Partikül boyut dağılımının partikül oluşumu ve ayrışması mekanizmalarıyla açıklanması ..7

Şekil 2.4. Hava kirletici kaynaktan alıcı ortama hava kirleticilerinin bir duman bulutu ile yayılımı ve taşınımı ..9

Şekil 2.5. Rüzgar gülü grafikleri ..18

Şekil 2.6. Antalya'nın 2008-2014 yılları arası yaz mevsimi KOF grafiği örneği ..19

Şekil 3.1. İstasyonun bulunduğu kampüs çevresinin görüntüsü ..34

Şekil 3.2. Antalya ili Temmuz 2014 – Temmuz 2015 arası sezonluk rüzgar gülleri ..42

Şekil 3.3. Antalya ili Temmuz 2014 - Temmuz 2015 arası bir yıllık rüzgar gülü ..43

Şekil 3.4. Rüzgar hızı sıklık dağılımı ..43

Şekil 4.1. Elementlerin kaba filtredeki konsantrasyonunun ince filtredeki konsantrasyonuna oranının aritmetik ortalaması ..51

Şekil 4.2. $PM_{2,5}$ fraksiyonu için (a) S, (b) Na, (c) K ve (d) Si elementlerinin sıklık histogramları ..52

Şekil 4.3. $PM_{2,5-10}$ fraksiyonu için (a) Fe, (b) Mn, (c) Pb ve (d) Ca elementlerinin sıklık histogramları ..53

Şekil 4.4. Denizli/Tavas manganez yatağı uydu ve yer görüntüleri ..55

Şekil 4.5. Türkiye'deki manganez yataklarının dağılımı ..55

Şekil 4.6. PM10 konsantrasyonlarının tüm yıl, yaz ve kış sezonu gün içi dağılımları ..60

Şekil 4.7. SO_2 konsantrasyonlarının tüm yıl, yaz ve kış sezonu gün içi dağılımları ..61

Şekil 4.8. Antalya ili yaz ve kış sezonu saat 18:00 ile 21:00 arası saatlik rüzgar gülleri ..61

Şekil 4.9. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin EF_C değerleri ..62

Şekil 4.10. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin EF_M değerleri ..63

Şekil 4.11. Bazı elementlerin aylık ortalama EF_C değerleri 63

Şekil 4.12. Elementlerin kaba filtredeki ortanca yaz konsantrasyonunun ortanca kış konsantrasyonuna oranı 66

Şekil 4.13. Elementlerin ince filtredeki ortanca yaz konsantrasyonunun ortanca kış konsantrasyonuna oranını 66

Şekil 4.14. Kaba ve ince partikül fraksiyonunda (a) PM'nin, (b) Al'un, (c) Na'un ve (d) Ca'un, (e) S'ün, (f) K'un, (g) Pb'un ve (h) As'in konsantrasyonlarının aylık ortanca değerleri 68

Şekil 4.15. Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki hafta içi–hafta sonu konsantrasyon değişimleri 70

Şekil 4.16. Kaba ve ince partikül fraksiyonunda ölçülen elementlerin günlük ortanca konsantrasyon değerleri: (a) Na, (b) Al, (c) Ti ve (d) Cu 70

Şekil 4.17. Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki Pazartesi-Cumartesi (6 Gün) ortanca konsantrasyonlarının Pazar günü ortanca konsantrasyonlarına oranı 71

Şekil 4.18. Örnekleme sırasında Akdeniz Üniversitesi Kampüsü'nde inşası devam eden yapılar ve bu yapıların örnekleme noktasına olan mesafeleri 71

Şekil 4.19. İnce fraksiyondaki kükürt'ün en yüksek %40'lık kısmını gösteren geri hava yörüngeleri 72

Şekil 4.20. Kaba fraksiyondaki kükürt'ün en yüksek %40'lık kısmını gösteren geri hava yörüngeleri 73

Şekil 4.21. Azalan küme sayıları ile birlikte TVS'deki yüzde değişimi 74

Şekil 4.22. Örnekleme alanına ulaşan geri hava kütlelerinin yörüngelerine uygulanan kümeleme çalışması sonuçları 74

Şekil 4.23. Her bir kümede kaba ve ince partikül fraksiyonunda (a) Na, (b) Al, (c) S ve (d) PM'in günlük ortanca konsantrasyon değerleri 75

Şekil 4.24. Her bir kümeden gelen hava kütlesi sayısı ve oranı ve her bir kümenin içindeki geri hava yörüngeleri 76

Şekil 4.25. İnce filtre için en yüksek %20 kükürt konsantrasyonunun potansiyel katı kaynak faktörü 77

Şekil 4.26. İnce filtre için en yüksek %40 kükürt konsantrasyonu için potansiyel katı kaynak faktörü 78

Şekil 4.27. İnce partikül boyutunda ölçülen toplam elementel konsantrasyonun modellenen toplam elementel konsantrasyon ile karşılaştırması 79

Şekil 4.28. Ölçülen $PM_{2,5}$ konsantrasyonun modellenen $PM_{2,5}$ konsantrasyon ile karşılaştırması 79

Şekil 4.29. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar 80

Şekil 4.30. Faktörlerin modellenen $PM_{2,5}$ kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar 80

Şekil 4.31. Mn madeni emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 81

Şekil 4.32. Mn madeni emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 81

Şekil 4.33. Mn madeni emisyonları faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları (mavi nokta Mn sahasını göstermektedir) 82

Şekil 4.34. Mn madeni emisyonları faktörünün G-skorlarının günlük değişimi 83

Şekil 4.35. İkincil kükürt faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 83

Şekil 4.36. İkincil kükürt faktörünün G-skor değerlerinin aylık değişimi 84

Şekil 4.37. İkincil kükürt faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 84

Şekil 4.38. İkincil kükürt faktörünün KOF grafiği 85

Şekil 4.39. İkincil kükürt faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları 86

Şekil 4.40. Türkiye ve Bulgaristan'da yer alan kömür ile çalışan termik santrallerin yerleri 86

Şekil 4.41. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 88

Şekil 4.42. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün G-skorlarının aylık değişimi 88

Şekil 4.43. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün KOF grafiği 89

Şekil 4.44. Sadece Temmuz ve Ağustos verileri kullanılarak Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü için hazırlanan KOF grafiği 89

Şekil 4.45. Deniz emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 90

Şekil 4.46. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 91

Şekil 4.47. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_M değerleri 91

Şekil 4.48. Deniz emisyonları faktörünün G-skorlarının zamansal değişimi 91

Şekil 4.49. Deniz emisyonları faktörünün G-skorlarının aylık değişimi 92

Şekil 4.50. Deniz emisyonları faktörünün KOF grafiği 92

Şekil 4.51. Toprak emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 93

Şekil 4.52. Toprak emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 94

Şekil 4.53. Toprak emisyonları faktörünün G-skorların aylık değişimi 94

Şekil 4.54. Toprak emisyonları faktörünün KOF grafiği 95

Şekil 4.55. Kaba partikül boyutunda ölçülen toplam elementel konsantrasyonun modellenen toplam elementel konsantrasyon ile karşılaştırması 96

Şekil 4.56. Ölçülen $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonun modellenen $PM_{2,5-10}$ konsantrasyon ile karşılaştırması 96

Şekil 4.57. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar 97

Şekil 4.58. Faktörlerin modellenen $PM_{2,5-10}$ kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar 97

Şekil 4.59. Toprak emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 98

Şekil 4.60. Toprak emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 99

Şekil 4.61. Toprak emisyonları faktörünün KOF grafiği 99

Şekil 4.62. Toprak emisyonları faktörünün G-skorlarının haftanın günlerine göre medyan değerlerinin değişimi 99

Şekil 4.63. Toprak emisyonları faktörünün aylık G-skor değişimleri, ...100

Şekil 4.64. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 101

Şekil 4.65. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün aylık G-skor değişimleri.....101

Şekil 4.66. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün KOF grafiği 101

Şekil 4.67. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü için sadece Temmuz ve Ağustos aylarının G-skorları kullanılarak hazırlan KOF grafiği 102

Şekil 4.68. Deniz tuzu faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 103

Şekil 4.69. Deniz tuzu faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 103

Şekil 4.70. Deniz tuzu faktörünün profili ile hazırlanan EF_M değerleri 103

Şekil 4.71. Deniz tuzu faktörünün aylık G-skor değişimleri 104

Şekil 4.72. Deniz tuzu faktörünün KOF grafiği 104

Şekil 4.73. Mn maden emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 105

Şekil 4.74. Mn maden emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 106

Şekil 4.75. Mn maden emisyonları faktörünün günlük G-skor değişimi 106

Şekil 4.76. Mn maden emisyonları faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları 107

Şekil 4.77. Yol tozu faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri 108

Şekil 4.78. Yol tozu faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri 108

Şekil 4.79. Yol tozu faktörünün aylık G-skor değişimleri 108

Şekil 4.80. Yol tozu faktörünün G-skorlarının haftanın günlerine göre medyan değerlerinin değişimi 109

Şekil 4.81. Yol tozu faktörünün G-skorları kullanılarak hazırlan KOF grafiği 109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Partikül madde maruziyetine bağlı risk hesaplaması 12

Çizelge 2.2. Başlıca kaynak türleri için belirleyici elementler 15

Çizelge 3.1. EDXRF analizi sırasında geçerli olan uyarma koşulları 37

Çizelge 3.2. Metot Belirleme Limitleri, Şahit Konsantrasyonları ve Örnekteki Kütlenin Şahit Numuneye Oranı 38

Çizelge 3.3. Rüzgar yönlerine göre rüzgar hızı yüzdeleri 44

Çizelge 4.1. Kaba partikül boyutundaki elementlere ve $PM_{2,5-10}$'a ait istatistiksel değerler (Element konsantrasyonları ng/m^3, $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonu µg/m^3) 49

Çizelge 4.2. İnce partikül boyutundaki elementlere ve PM2,5'a ait istatistiksel değerler (Element konsantrasyonları ng/m^3, $PM_{2,5}$ konsantrasyonu µg/m^3) 50

Çizelge 4.3. İnce filtredeki çarpıklık, K-S DN ve Chi-square sonuçları 52

Çizelge 4.4. Kaba filtredeki çarpıklık, K-S DN ve Chi-square sonuçları 53

Çizelge 4.5. İnce fraksiyonda bulunan elementlerin korelasyon matrisleri (R) 56

Çizelge 4.6. Kaba fraksiyonda bulunan elementlerin korelasyon matrisleri (R) 57

Çizelge 4.7. Bu çalışmada elde edilen PM2,5 elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması 58

Çizelge 4.8. Bu çalışmada elde edilen PM2,5-10 arası elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması 59

Çizelge 4.9. Yaz ve kış sezonu ortalama kütle (µg/m^3) ve elementel (ng/m^3) konsantrasyonlar 65

1. GİRİŞ

Partikül madde (PM) pek çok zararlı sağlık sonucu doğuran, çevresel zararı olan ve iklim değişikliği konusunda önemli rol oynayan hava kalitesi parametrelerinden biridir. Partikül maddenin içeriğindeki hangi bileşenin böyle zararları olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Ancak, partiküllerin kaynakları, partiküllerin özelliklerini ve bileşimini etkileyen bir faktör olarak partiküllerin etkilerini anlamada önemli rol oynamaktadır.

Partiküllerin boyutu partiküllerin taşınımı ve etkileri konusunda önemli bir değişken olmaktadır. Genel olarak partiküller aerodinamik çapı 10 µm'den küçük partiküller (PM_{10}) ve aerodinamik çapı 2,5 µm'den küçük partiküller ($PM_{2,5}$) olarak iki grupta örneklenir. Bunun en önemli sebepleri PM_{10}'dan büyük partiküllerin solunum sistemine girmemesinin yanı sıra yer çekiminin etkisiyle hızlıca atmosferden ayrışmalarıdır. PM_{10}'dan küçük partiküller solunum sisteminin üst tarafında tutulurken, $PM_{2,5}$ ise solunum sisteminin iç kısımlarına kadar girebilmektedir.

$PM_{2,5}$ boyutundaki PM'ler genel olarak antropojenik aktivitelerden kaynaklı olmakla birlikte atmosferde kalış süreleri uzundur. Atmosferde kalış süresinin uzaması partiküllerin uzun mesafeli taşınımlarla kaynak bölgeden kilometrelerce uzağa taşınmasına ve üretildiği yerden farklı yerlerde etki göstermesine sebep olabilmektedir.

Partikül maddelerin hangi ekosistemleri nasıl etkileyeceğini belirleyebilmek için içeriğindeki kimyasal kompozisyonu bilmek gerekmektedir. PM'in içerisindeki kimyasal kompozisyonu belirlemek onların kaynakları hakkında bilgi verdiği için ayrıca önemlidir.

Akdeniz bölgesi PM açısından farklı kaynakların ortasında yer almaktadır. Özellikle Orta ve Güney Avrupa ülkelerinden, Balkan Ülkelerinden, Ukrayna, Rusya, İsrail ve Türkiye'den salınan antropojenik emisyonları, Kuzey Afrika'daki Sahra Çölü'nden taşınan çöl tozu ve Akdeniz'in deniz tuzu emisyonları bölgeyi hem PM boyutu hem de PM çeşitliliği açısından eşsiz kılmaktadır.

Bu kaynakların ortasında, ülkemizin Akdeniz kıyısında yer alan Antalya ise, tüm bu kaynakların yanı sıra tarımsal ve evsel ısınmadan kaynaklı emisyonların etkisi altında kalmaktadır. Son yıllarda artan dış göç ile birlikte, bir tarım ve turizm şehri olan Antalya'da özellikle kış aylarında hava kalitesinde düşme gözlenmektedir.

Antalya'yı etkisi altına alan kaynakların belirlenebilmesi amacıyla, $PM_{2,5}$ ile $PM_{2,5-10}$ arası PM ve bunlara bağlı elementlerin konsantrasyonları her iki günde bir kez 24 saatlik kesintisiz olmak üzere bir yıl boyunca polikarbonat filtrelere toplanan örneklerle belirlenmiştir. Ölçülen konsantrasyonlar, hem Türkiye'nin hem de diğer ülkelerdeki farklı bölgelerde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen konsantrasyon değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen konsantrasyonlara bölgenin akış klimatolojisinin etkisini belirleyebilmek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde yer seviyesinde elde edilen rüzgar hızı ve yönü verileri kullanılarak rüzgar hızındaki ve yönündeki

mevsimsel ve saatlik değişimler hesaplanmıştır. Diğer yöntemde ise üst atmosfer hava akış klimatolojisinin etkisini belirlemek için geri hava yörüngeleri hesaplanmış ve bunlara kümeleme analizi yapılmış olup hava kütlelerinin farklı mevsimlerdeki hareketleri incelenmiştir.

Rüzgar yönü ve geri yörünge verileri daha sonra elementlerin konsantrasyon verileri ile birlikte kullanılarak kaynak noktaları Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) ve Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PKKF) kullanılarak belirlenmiştir.

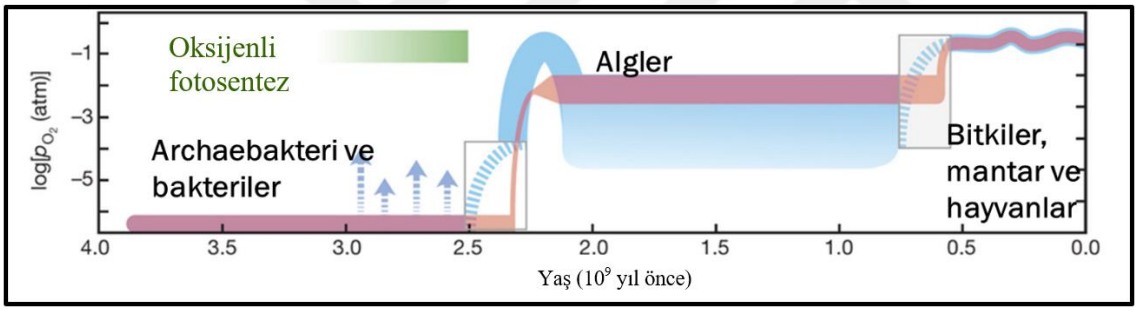
Elementlerin konsantrasyonlarındaki zamansal değişimler hem uzun dönem hem de kısa dönemde incelenmiştir. Kısa dönem değişimleri episodik değişimleri göstermesi açısından önemli olmakta iken, uzun dönem değişimleri mevsimsel olarak incelenmiş ve sebepleri tartışılmıştır.

Son olarak, bir alıcı ortam kaynak modellemesi olan Pozitif Matris Faktörizasyonu modeli kullanılarak Antalya ortam havasını etkisi altına alan kaynaklar belirlenmiştir. Bunların kaynak bölgeleri rüzgar yönü ve geri yörünge verileri kullanılarak hazırlanan KOF ve PKKF analizleri ile belirlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Atmosfer Yapısı

Dünya'nın yaklaşık 4.6 milyar yıl önce "primordiyal" (güneş bulutsusu) olarak adlandırılan yıldızlar arası gaz ve toz bulutunun bir araya gelmesi ile oluştuğu varsayılmaktadır. Dünya'yı çevreleyen ilk atmosferin ise volkanik gaz çıkışı ile oluştuğu düşünülmektedir. İlk atmosferin içeriğinin karbondioksit (CO_2), azot (N_2), su buharı (H_2O) ve eser miktarda hidrojenin (H_2) karışımından oluştuğuna inanılmaktadır. Bu karışım volkanlardan çıkan emisyonların içerikleriyle benzerlik göstermektedir. Günümüz atmosferinin içeriği ilk atmosferin içeriğini andırmaktadır. Ancak çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik olaylar sebebiyle farklılaşma gözlenmiştir. Su buharının çoğu yoğunlaşarak atmosferden ayrılıp okyanusları oluşturmuştur. CO_2'nin büyük çoğunluğu çökelerek kireç taşı olarak ve sonra okyanuslarda çözülerek tutulmuştur. CO_2 tutan Archaebakteri ve bakteriler, algler ve bitkiler de zaman boyunca atmosferde O_2 içeriklerini değiştirirken aynı zamanda CO_2'nin atmosferden uzaklaşmasına katkı sağlamışlardır. Atmosfere salınan oksijenin atmosferdeki konsantrasyonunun zaman içerisindeki değişimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. N_2 kimyasal olarak inert bir gaz olup, suda çözünemeyen ve yoğunlaşmayan özelliklere sahip olduğu için günümüze kadar atmosferde kalmıştır (Seinfeld ve Pandis 2006).

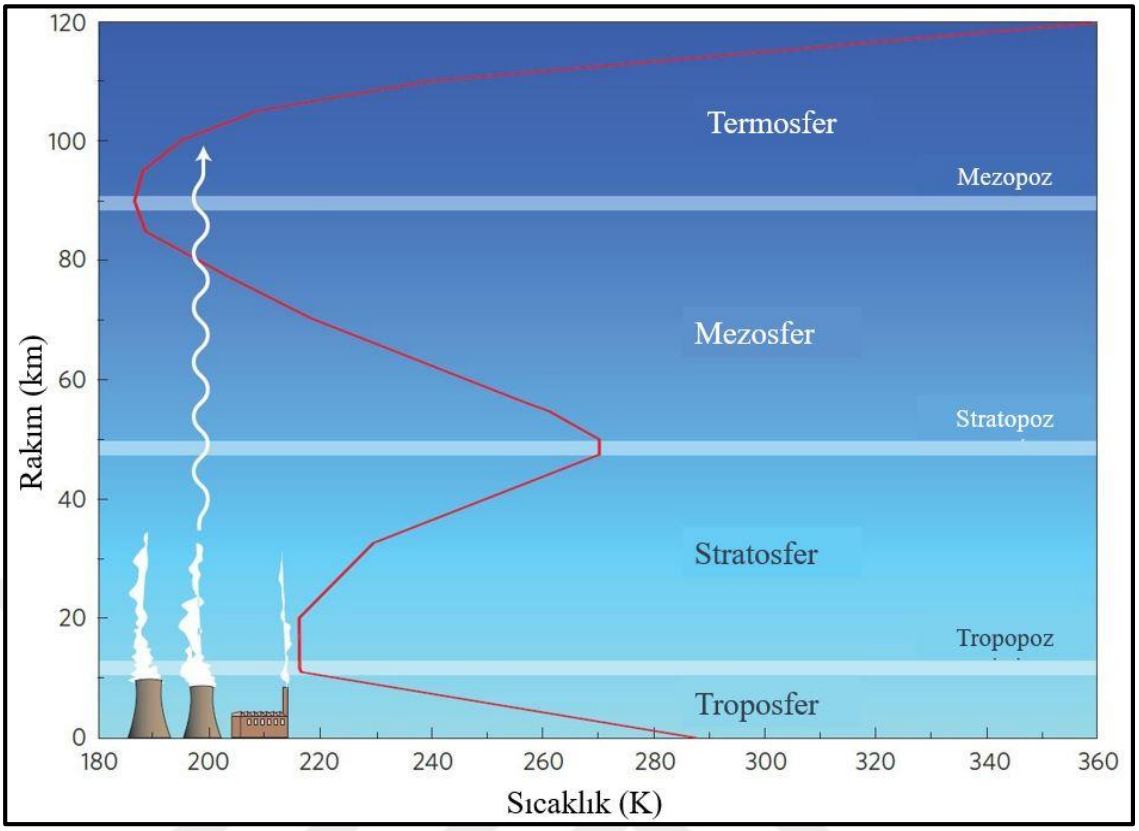


Şekil 2.1. Dünya atmosferindeki oksijen konsantrasyonunun zaman içindeki değişimi (Lyons vd 2014)

Atmosferin kalınlığı, yer kürenin çapı (yaklaşık 6400 km) ile kıyaslandığında çok sığ kalmaktadır. Atmosferin nerede bittiği tanımlanamamaktadır ancak atmosferin %99'u yeryüzünün ilk 30 kilometrelik kısmında bulunmaktadır. Bu havanın ince örtüsü yine de gezegenin vazgeçilmez bir parçası olmaktadır. Atmosfer sadece soluduğumuz havayı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda güneşten gelen tehlikeli radyasyonlara karşı bizi korur ve Dünya'yı canlılar için yaşanabilir bir sıcaklıkta tutar (Lutgens vd 2012).

2.1.1. Atmosferin katmanları

Atmosfer, dikey olarak sıcaklık değişimleri dikkate alındığı zaman 4 tabakadan oluşmaktadır. Bunlar troposfer, stratosfer, mezosfer ve termosferdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Atmosferin katmanları (Noel 2012)

Atmosferin en alt tabakası troposferdir. Atmosferin kütlesinin %75'i bu katmandadır ve neredeyse atmosferdeki bütün suyla ilgili (buhar, bulut ve yağış) olaylar bu katmanda gerçekleşir. Hava kütleleri, cepheler ve fırtınaların bulunduğu troposfer tabakası en değişken tabakadır ve Dünya'nın hava durumunu belirler. Derinliği enlem ve yılın değişik dönemlerine bağlı olarak değişmekle birlikte troposferin en üst noktası olan Tropopoz Ekvator'da yaklaşık 16,5 km iken kutuplar üzerinde 8,5 km'dir. Sezonluk değişimler de troposferin kalınlığını etkilemektedir. Troposfer yaz aylarında kış aylarına göre daha incedir. Canlılar bu katmanda yaşadıkları için genelde bu katmana emisyon yaparlar. Havaya salınan emisyonların hemen hemen hepsi troposfer tabakasının içine yayılır (Bullard ve Peterson 2005). Atmosferin ikinci tabakası stratosferdir. Yaklaşık olarak 40 km'lik bir alanı kaplar. Stratosferde rakım arttıkça sıcaklık da artar, bu yapısından dolayı stratosferde dikey karışım yavaştır (Seinfeld ve Pandis 2006). Stratosferde meydana gelen fotokimyasal reaksiyonlardan dolayı stratosferde yüksek konsantrasyonlarda ozon mevcuttur, bu yüzden stratosfer "ozon tabakası" diye de ifade edilmektedir (Finlayson-Pitts ve Pitts 1999). Aynı zamanda dikey termal yapısından dolayı güneşten gelen ultraviyole radyasyon stratosferde ozon (O_3) tarafından tutulmaktadır. Atmosferin en önemli iki tabakası troposfer ve stratosferdir, bu katmanlar direkt olarak canlı hayatını etkiler ve kirlilik ile kirliliğin getirdiği sonuçlardan ciddi ölçüde etkilenirler (Spellman 2008). Mezosfer atmosferin üçüncü tabakası olup yeryüzünden yaklaşık 80 km yüksektedir. Atmosferin en soğuk tabakası mezosfer olup

atmosferik basınç bu katmanda deniz yüzeyine göre milyonda bir oranına kadar düşmektedir. Mezosfer konumundan dolayı atmosferin en az keşfedilmiş katmanıdır, uçaklar ve araştırma balonlarının ulaşamayacağı kadar yüksekte ve düşük yer yörüngeli uyduların ulaşamayacağı kadar alçaktadır. Atmosferin son katmanı olan termosfer yaklaşık olarak yeryüzünden 90 km yüksekten başlar fakat tam olarak tanımlanabilmiş bir üst limiti bulunmamaktadır. Atmosfer kütlesinin çok küçük bir kısmını içerir. Atmosferin bu en dış katmanında çok kısa dalgalar ile yüksek enerjili güneş radyasyonunun oksijen ve nitrojen atomları tarafından tutulmasından dolayı sıcaklık artarak 1000^{o}C'nin üstüne kadar çıkmaktadır (Lutgens vd 2012).

2.2. Partikül Madde

Partikül Madde (PM) büyük ölçüde, katı ve sıvı fazlar ile etkileşime giren sayısız atmosferik gaz içerisine dağılmış katı partiküllerin ve sıvı damlacıkların oluşturduğu kompleks karışım olarak tanımlanmaktadır (EPA 2012).

Atmosferik bileşenler arasında partikül madde karmaşıklığı ile ön plana çıkmaktadır. Partiküller birçok farklı boyut, şekil ve yüzlerce farklı kimyasaldan oluşabilmektedirler. PM'ler atmosferde oluşma mekanizmaları bakımından iki grupta incelenmektedirler. Kaynağından doğrudan atmosfere salınan PM'lere "birincil partikül madde" denilmektedir. Havalanmış yerel toprak, deniz suyundan püsküren tuz kristalleri, çöllerden taşınmış toz, volkanik patlamalar ile salınan partiküller, bitki polenleri, fosil yakıtı ve odun yanması sonucu salınan partiküller, evsel ısınma, trafik aktiviteleri ve endüstriyel işlemler sonucu salınan partiküller birincil partiküllere örnektirler (Griffin 2006, Seinfeld ve Pandis 2006).

Atmosfere salınan gazlar kimyasal dönüşüme uğrayarak partikül haline gelebilmektedir. Bu tür partiküller "ikincil partikül maddeler" olarak adlandırılmaktadır. Sülfat, nitrat, amonyum ve organik karbon başlıca ikincil partikül maddelerdir (EPA 2012).

Partikül maddeyi tam olarak tanımlamak için sadece PM'lerin konsantrasyonlarını değil aynı zamanda boyutları, yapısındaki kimyasal element ve bileşikleri ve morfolojisini de tanımlamak gerekmektedir. (Seinfeld ve Pandis 2006).

Partikül maddenin boyutu partikülün kaynağının belirlenmesini sağlamasının yanı sıra insan sağlığı, iklim, görüş uzaklığı üzerindeki etkilerinden dolayı partikül maddeyi tanımlayabilmek için kullanılabilecek en önemli özelliktir. (Finlayson-Pitts ve Pitts 1999). Kaynağına göre kimyasal içeriği çok çeşitlilik gösterebilmektedir. Bu yüzden kimyasal yapısına bağlı olarak birçok farklı sağlık sorununa (Muezzinoglu 2000) yol açabileceği gibi bölgesel veya küresel iklim üzerinde soğutucu ya da tam tersi ısıtıcı bir etki yaratabilmektedir (EEA 2013). Partikül maddelerin morfolojik yapısı, onların atmosferde taşınımı, atmosferden uzaklaştırılma yöntemleri ve solunum yollarına etkisi gibi konuların belirlenmesine yardımcı olmaktadır (WHO 2006). Partikül maddeyi tanımlamamıza yardımcı olan bu özellikler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.1. Partikül madde kaynakları

Partikül maddeler çok çeşitli doğal ve antropojenik kaynaklardan salınmaktadır (Poschl 2005). Havalanmış yerel toprak, deniz suyundan püsküren tuz kristalleri, çöllerden taşınmış toz, volkanik patlamalar ile salınan partiküller ve orman yangınları sonucu oluşan partiküller doğal partiküllerdir. Volkanlardan salınan en önemli partiküller kükürt dioksit gazı olarak salınan ve daha sonra atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar sonucu sülfat partikülleri haline gelen parçacıklardır (Seinfeld ve Pandis 2006). Havalanmış toprak ve çöllerden taşınan tozlarda Fe, Ca, Si, Al ve Ti gibi minerallerin bağlı bulunduğu partiküller bulunmaktadır. Deniz suyundan püsküren tuz kristalleri ise Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-} ve K^+ bakımından zengin olmaktadır (Keene vd 1986, Song ve Carmichael 1999).

Endüstriyel prosesler, endüstriyel olmayan kaçak kaynaklar (asfaltlı ve asfaltsız yollardan kaynaklı yol tozları, tarlaların rüzgar erozyonları, inşaat vb.), yakıt yakma ve ulaşım kaynakları (otomobiller vs.) sonucu atmosfere salınan partiküller ise antropojenik PM kaynaklarıdır (Seinfeld ve Pandis 2006).

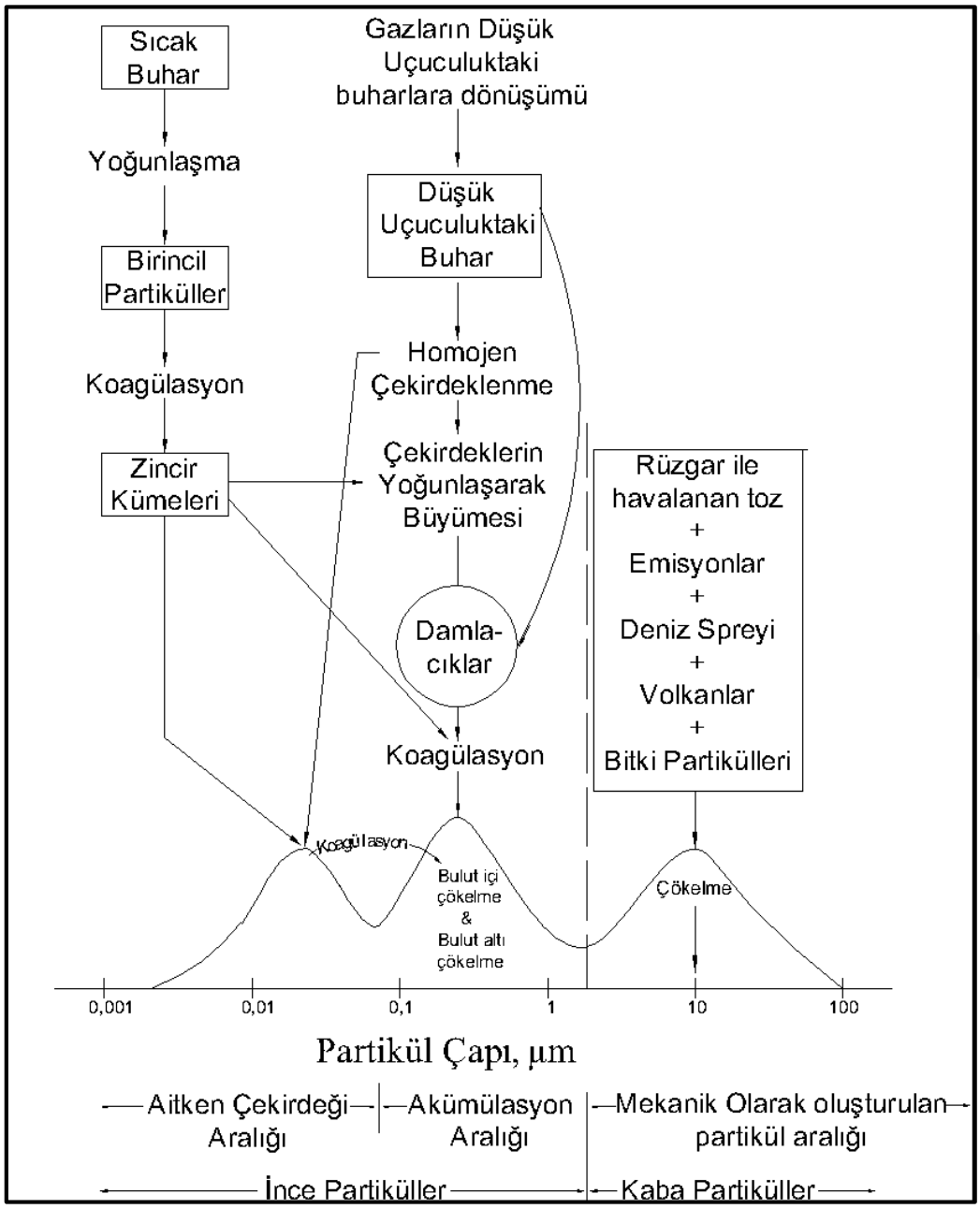
2.2.2. Partikül madde boyutları

Atmosferik partiküllerin belirli bir şekli yoktur ve öz kütleleri bilinememektedir. Atmosferik partiküllerin boyutlarını ölçmek için kullanılan teknikler onların uç hızlarını (terminal velocity) ya da elektriksel değişkenliklerini (electrical mobility) ölçmektedir. Bu nedenle küresel olmayan partiküller veya küresel olmasına rağmen özkütlesi bilinmeyen partiküller için eşdeğer çaplar tanımlanmıştır (Seinfeld ve Pandis 2006). En yaygın olarak kullanılan eşdeğer çap, aerodinamik çap olmaktadır. Aerodinamik çap, bir partikülün geometrik boyutu, şekli ve gerçek özkütlesinden bağımsız olarak, özkütlesi $1 g/cm^3$ olan bir kürenin durgun bir ortamdaki çökelme hızına karşılık gelen çap olarak tanımlanmaktadır (WHO 1999).

Partikül maddeler atmosfere çok çeşitli kaynaklardan salındıkları için çok farklı boyutlarda olabilmektedirler. Aerodinamik çapı 40 µm'den daha iri partiküller yerçekimiyle atmosferden hızla çökelebildikleri için bu partiküllere atmosferde pek rastlanılmamaktadır. PM'lerin alt sınırı ise aerodinamik çapı 0,001 µm civarındaki partiküller olmaktadır. Bundan daha küçük boyuta sahip parçacıklar ise molekül boyutunda olup gazlar gibi hareket ettikleri için dikkate alınmamaktadır. İnsan sağlığı açısından aerodinamik çapı 10 µm'den küçük partikül maddeler (PM10) daha önemli olmaktadır. Çünkü PM10, burundan solunum yoluna girebilmektedirler. Aerodinamik çapı 5 µm'den iri olanlar üst solunum yollarında tutulurken, 3 µm'den ince olanlar solunum yollarından geçerek akciğerlere kadar girmekte ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Vallero 2014).

Atmosferdeki partikül boyutunun kütle dağılımı Şekil 2.3'de verilmiştir. Şekildeki en küçük çap boyutu "çekirdeklenme aralığı" ya da "Aitken çekirdeği aralığı" olarak adlandırılmaktadır. Bu aralıktaki partiküllerin çapı 0,08 µm'den küçüktür. Aitken çekirdeği aralığı partiküllerinin en önemli kaynağı yanma kaynakları ve öncül gaz

bileşikleriyle oluşan ikincil partiküllerdir. Bu partiküllerin atmosferdeki yaşam süreleri kirli atmosferlerde bir saat kadar kısa olmaktadır. Çünkü bu partiküller hızlıca büyük partiküllerle veya birbirleriyle topaklaşmaktadırlar. Aitken çekirdeği aralığı partikülleri bulut ve sis damlacığı oluşturmada çekirdek görevi gördükleri için atmosferik işlemlerde çok önemlidir (Watson ve Chow 1994).



Şekil 2.3. Partikül boyut dağılımının partikül oluşumu ve ayrışması mekanizmalarıyla açıklanması (Finlayson-Pitts ve Pitts 1999)

Partikül çapı 0,08 µm ile 2,5 µm arasında olan partiküller "akümülasyon aralığı" partikülleri olarak adlandırılmaktadır. Bu partiküller yanma sonucu salınan daha küçük partiküllerin topaklaşmasıyla, uçucu gazların yoğunlaşmasıyla ve büyük toprak partiküllerinin aşınmasıyla oluşmaktadırlar. Partikül çapı 2,5 µm'den daha düşük partiküller "ince partiküller" olarak adlandırılmaktadır.

Partikül çapı 2,5 µm'den büyük partiküller "kaba partiküller" olarak adlandırılmaktadır. kaba partiküller doğal kaynaklardan salınmaktadırlar. Havalanan toprak, polenler, deniz tuzu ve biyolojik emisyonlar atmosferdeki kaba partiküllerin en önemli kaynaklarıdır. Bunlar arasında içeriğinde metal oksitler, kalsiyum karbonat ve silikat (Jacob 2000) bulunan havalanan toprak, özellikle kuru ve yarı kuru iklimlerin yaşandığı bölgelerde önemli bir doğal kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır.

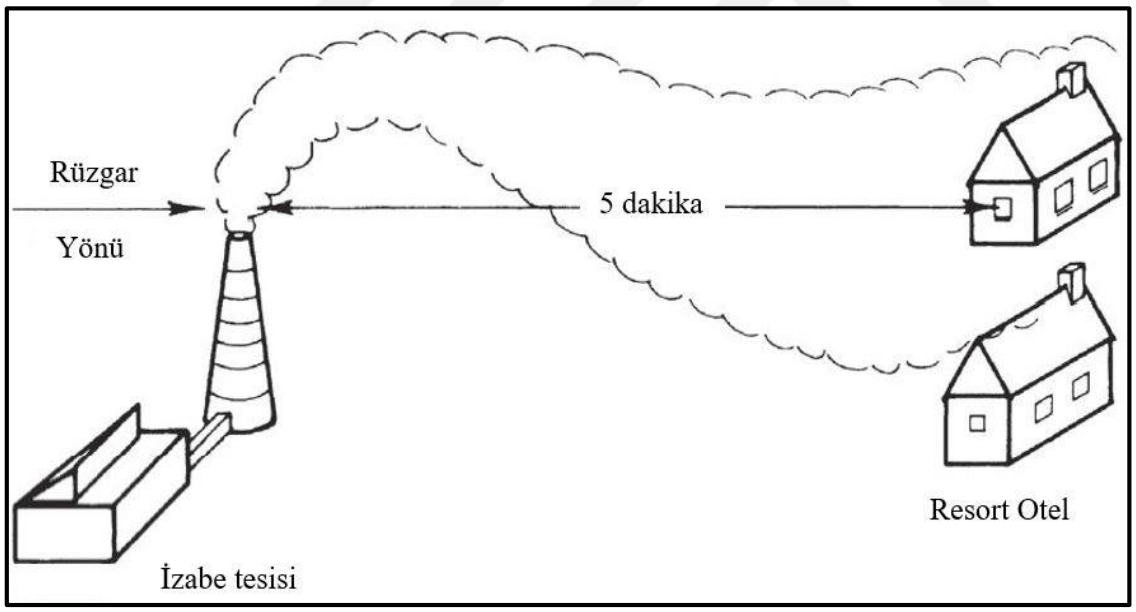
Partiküllerin atmosferdeki yaşam süreleri partiküllerin boyutları ile doğrudan ilişkilidir. Yerçekimi etkisiyle kaba partiküller atmosferden birkaç saat içerisinde ayrışmaktadırlar. Aitken çekirdeği aralığındaki partiküller ise atmosferde hızlıca topaklaşarak akümülasyon aralığı partikülü oluşturmaktadırlar. Ancak, akümülasyon aralığındaki partiküllerin atmosferde kalış süreleri uzundur. Bunun en önemli sebebi, partikül boyutu küçüldükçe, partikülün üzerindeki yerçekiminin etkisinin sürtünme ve sürüklenme (drag) kuvveti ile azalmasıdır. Bu kuvvetlerin yerine partiküller, gazlarda da olduğu gibi, rasgele hareket etme eğiliminde olmaktadırlar. Bu harekete "Brown hareketi" denilmektedir. Dolayısıyla, akümülasyon aralığındaki partiküller atmosferde uzun süre kalabilmektedirler. Genel olarak akümülasyon aralığındaki partiküller suda çözünen ya da suyu seven yapıda oldukları için yağışlarla atmosferden ayrışmaktadırlar. Bu sebepten dolayı suyun atmosferde kalış süresi olan 10 gün, akümülasyon aralığındaki partiküllerin de atmosferdeki kalış süreleri olmaktadır. Ancak, bu aralıktaki bazı partiküllerin içerisindeki karbonlu yapılar, partikülleri hidrofobik kılmaktadır. Bu durumdaki partiküllerin atmosferden ayrışması için önce yüzeylerinin oksidasyonu gerekmektedir. Yüzey oksidasyonundan sonra partiküller hidroskopik olmakta ve böylece atmosferden ayrışabilmektedir. Böyle yüksek karbon ve organik madde içeren partiküllerin atmosferde kalış süreleri 46 güne kadar uzayabilmektedir (Gaffney vd 2002).

2.2.3. Partikül maddenin taşınımı ve atmosferden ayrışma yöntemleri

Kirleticinin oluştuğu yer kaynak olarak adlandırılmaktadır. Kirleticilerin atmosferden ayrışarak depolandıkları yere ise yutak denilmektedir. Toprak, bitki örtüsü ve okyanuslar en önemli yutak alanları oluşturmaktadır. Taşınım ise kirliliğin kaynaktan yutağa taşınma mekanizmasıdır. Taşınım sırasında kirleticilerin atmosferden tamamen yok olmasını sağlayan mekanizmalar ayrıştırıcı mekanizmalardır. Kirleticilerin atmosferdeki yaşlanmaları yarı ömür ve atmosferik yaşam süreleri ile tanımlanmaktadır. Yarı ömür kirleticinin kaynaktan çıktıktan sonra yarı konsantrasyonunun atmosferde başka bir kimyasala dönüşme ve atmosferden yutaklara ayrışma süresidir. Atmosferik yaşam süresi ise kirleticinin kaynaktan atıldıktan sonra yutakta tutulmasına veya atmosferde farklı bir kimyasala dönüşmesine kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Vallero 2014). Atmosferik yaşam süresi partikülün atmosferden uzaklaşmadan önce ne

kadar süre atmosferde kalacağı bilgisini vermektedir. Atmosferik yaşam süresi kısa olan partiküller atmosferde fazla taşınamadan atmosferden uzaklaşırken uzun atmosferik yaşam süresine sahip partiküller çok uzun mesafeler boyunca atmosferde taşınabilmektedirler (Seinfeld ve Pandis 2006).

Kirlilik kaynaktan salındıktan hemen sonra hava akımının hızı ile birlikte hareket edememektedir. Çünkü salınan kirlilik ile hava akımının hızları farklı olmaktadır. Bu hız farkları kaynaktan çıkan kirliliğin etrafında ince bir tabaka oluşturmaktadır. Bu küçük girdap hareketleri hız gradyanları tarafından azaltılmaktadır. Bunun sonucu olarak kirliliğin etrafında oluşan ince tabaka kalınlaşıp deforme olmakta ve böylece kirlilik hava akımı yönünde hareket etmeye başlamaktadır. Sonunda karışım sağlanmakta ve en küçük parçacıklar bile hava akımı yönünde hareket etmeye başlamaktadırlar (Hewitt ve Jackson 2003). Kirletici yığını seyahat ederken, türbülans, havada ve kirletici yığınında anaforlar oluşturur ve gaz yığınının kenarlarından kirletici sütununu çevreleyen havaya ve kendisini çevreleyen havadan kirletici yığını içerisine kütle taşınımı gerçekleşir. Türbülans ve uzatma prosesleri ve bir üçüncüsü olan dolanma (meandering) (kirletici yığını rüzgar yönünün iki nokta arasında değişiklik göstermesine bağlı olarak düz bir çizgi izleyerek yol almayabilir) kirletici yığınının konsantrasyonunun alıcı noktasına ulaştığında kaynak çıkışındaki konsantrasyonundan daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Tüm bu proseslerin toplamı difüzyon olarak adlandırılmaktadır (Vallero 2014). Hava kirleticilerin kaynaktan alıcı ortama yayılımı ve taşınımı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Hava kirletici kaynaktan alıcı ortama hava kirleticilerinin bir duman bulutu ile yayılımı ve taşınımı (Vallero 2014)

Partikül maddeler kuru çökelme ve yaş çökelme olmak üzere iki farklı mekanizma ile atmosferden ayrışmaktadırlar (Seinfeld ve Pandis 2006). Kuru çökelme partiküllerin

yerçekiminin etkisiyle veya Brownian hareketleriyle yüzeylere yapışması veya çarpması ile atmosferden ayrışmasıdır. Genellikle 10 μm'den büyük partiküller yerçekiminin etkisiyle çökelerek atmosferden ayrışmaktadır. Küçük partiküller topaklaşarak büyüyüp yerçekiminin etkisiyle atmosferden ayrışırlar. Topaklaşmayan partiküller ise brownian hareketleri ile taşınırken hava akımlarını takip edemez ve bazı yüzeylere yapışarak ya da çarparak yutaklarda tutulurlar.

Yaş çökelme iki şekilde meydana gelmektedir. İlkinde, partiküller yoğunlaşma çekirdekçikleri işlevini görerek bulut oluşumunu sağlarlar ve böylece partiküller bulutun içerisine girerler. Bu bulutların yağış bırakmasıyla partiküller de atmosferden ayrışırlar. Bu prosese bulut içi çökelmesi (rain out) denilmektedir. İkincisinde ise havada asılı duran partiküller yağmur damlaları tarafından tutularak yere indirilmektedir. Bu şekilde atmosferden ayrışma ise bulut altı çökelme (wash out) olarak tanımlanmaktadır. (Vallero 2014).

Yaş ve kuru çökelme troposferde nispeten kısa kalma sürelerine sebep oldukları için ve partikül kaynakların coğrafi dağılımları çok düzensiz olduğundan troposferik partiküller dünya üzerinde çok geniş konsantrasyon ve kompozisyonlarda bulunur. Atmosferik iz gazların atmosferde kalma süreleri bir saniyeden yüzyıllara kadar değişkenlik gösterirken troposferdeki partiküllerin kalma süreleri bir kaç gün ile bir kaç hafta arasında değişmektedir (Seinfeld ve Pandis 2006).

2.2.4. Sağlık üzerine etkileri

Günümüzde yapılan çalışmalar PM'lerin gelişmiş veya gelişmekte olan ülkelerin kentsel nüfusları üzerinde sağlık açısından olumsuz etkilere sebep olduğunu göstermektedir. PM'lerin sağlık etkileri çok çeşitli olabilmektir. Çoğunlukla solunum ve kardiyovasküler sistem üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Partikül maddelerin olumsuz etkilerine bütün nüfus maruz kalıyor olsa da kirliliğe hassasiyet yaş ve kişinin sağlık geçmişi gibi kriterlere göre değişiklik göstermektedir (WHO 2006).

PM_{10} ve $PM_{2,5}$ solunabilir ve solunum sistemine nüfuz edebilecek küçüklükte partiküllerdir. Bu partiküller akciğer sisteminin içine nüfuz edebilmektedirler. $PM_{2,5}$ boyutundaki partiküller alveollerin gaz değişim yüzeylerine kadar ulaşabilmektedir (Vincent 2007). Partiküllerin solunum sistemi üzerindeki hareketleri partikülün boyutu kadar hidroskopik/hidrofobik karakteristiğiyle ve reaktivitesiyle de ilgili olmaktadır. Hidroskopik partiküller, zaten nemli olan solunum yolundan geçerken solunum yolu etrafında tutulurken, hidrofobik partiküller bu bölgelerde durdurulamamakta ve bu partiküller akciğerin derinliklerine kadar ulaşabilmektedir. Benzer şekilde reaktif özelliğe sahip partiküller üst solunum yollarında kolaylıkla tutulmaktadır (Vallero 2014).

Partikül madde maruziyetinden kaynaklanan olumsuz sağlık etkileri toksikolojik ve epidemiyolojik olmak üzere iki ayrı alanda incelenmektedir. Toksikoloji, risklerin ve sebep olan mekanizmaların tanımlanması üzerine yoğunlaşırken; epidemiyolojik çalışmalar nüfus ve alt nüfus ölçeğinde maruziyet - tepki katsayılarının belirlenmesi için yapılmaktadır (Heal vd 2012).

Epidemiyolojik çalışmalar iki şekilde ele alınmaktadır: (1) kısa dönem PM maruziyeti (bir günlük veya birkaç günlük ortalama) ve (2) belli bir bölgede yaşayan insanların farklı PM konsantrasyonlarına uzun dönem maruziyeti (Heal vd 2012).

Brook vd (2010) derledikleri çalışmada kısa dönem maruziyet çalışmalarında 24 saatlik ortalama $PM_{2,5}$ konsantrasyonlarında meydana gelen her 10 µg/m^3 artışın günlük kardiyovasküler ölüm oranlarında %0,4 ile %1,0'lik bir bağıl risk (RR) artışına sebep olduğu belirtilmektedir. Tüm bireyler için teorik olarak atfedilen risk değerlerine rağmen, maruziyete bağlı bu yüksek risk oranları popülasyon içerinde eşit bir şekilde dağılmamaktadır. Günümüzde, $PM_{2,5}$ görünüşte sağlıklı gibi görünen yaşlı ve hatta koroner arter veya yapısal kalp hastalığı mevcut hassas insanlara önemli akut tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle bağıl risk yerine tanımlanabilecek olan mutlak risk popülasyon için daha somut sağlık yükünü taşıyabilmektedir. Önceki güne göre $PM_{2,5}$ konsantrasyonundaki 10 µg/m^3 artış 5 milyon insanın yaşadığı bir bölgede erken ölüm oranlarını yaklaşık olarak günlük bir hassas kişi arttırmaktadır (2005 Amerika yıllık ölüm oranlarına göre). Herhangi bir kişiye yönelik belirli bir zamandaki tehlikeler küçük görülmesine rağmen, her yerde olabilecek bu riskin halk sağlığı yükü çok büyük olmaktadır. Sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) $PM_{2,5}$ seviyelerindeki kısa süreli artışlar her yıl on binlerce insanın erken ölümüne yol açmaktadır (Brook vd 2010).

Uzun dönem maruziyete bağlı ölüm oranlarının tahmininde kullanılan kohort çalışmaları (topluluk çalışmaları) kısa dönem maruziyet ile kıyaslandığında ölüm oranları çok daha yüksek çıkmaktadır. Uzun dönem $PM_{2.5}$ konsantrasyonlarındaki 10 µg/m^3'lük artış %1,06 ile %1,76'lık bir göreceli risk artışına sebep olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) her yıl yaklaşık 800.000 insanın $PM_{2.5}$ konsantrasyonlarına bağlı olarak erken öldüğünü tahmin etmektedir. Sonuç olarak PM hava kirliliği küresel seviyelerde insan sağlığını etkileyen önemli ve engellenebilir bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır (Brook vd 2010).

Bunlarla birlikte pek çok çalışma, ince partiküllerin kaba partiküllere göre daha fazla sağlık sorunlarına sebebiyet verdiğini göstermiştir. Toksik etkiye sahip partiküllerde Pb, Cd, V, Fe, Zn, Cr, Ni, Mn ve Cu elementlerinin konsantrasyonlarının yüksek olduğu tespit edilmiştir (Natusch vd 1974, Hlavay vd 1992, Ghio 1999)

PM konsantrasyonları ile çeşitli olumsuz sağlık etkilerinin ortaya çıkması arasındaki nicel ilişkilerin bazıları Çizelge 2.1'de verilmiştir. PM_{10}'un atmosferde her 10 µg/m^3'lık artışı günlük ölüm oranını %0,2 ile 1,3 arasında arttırırken, $PM_{2,5}$'un atmosfer her 10 µg/m^3'lük artışının uzun dönem maruziyete bağlı olarak ölüm oranını %4 ile %6 arasında arttırdığı tespit edilmiştir (WHO 2006).

Çizelge 2.1. Partikül madde maruziyetine bağlı risk hesaplaması (WHO 2006)

PM Boyutu	Sonuç	Veri Kaynağı	Hesaplama (%95 Güven Aralığında)
PM_{10}	Günlük ölüm oranı (Tüm nedenlere bağlı)	WHO Toplu Analiz	Her 10 µg/m^3 artışta %0,6 (%0,4-%0,8)
PM_{10}	Günlük ölüm oranı (Solunuma bağlı)	WHO Toplu Analiz	Her 10 µg/m^3 artışta %1,3 (%0,5-%2,09)
PM_{10}	Günlük ölüm oranı (Kardiyovasküler)	WHO Toplu Analiz	Her 10 µg/m^3 artışta %0,9 (%0,5-%1,3)
PM_{10}	Günlük ölüm oranı (Tüm nedenlere bağlı)	NMMAPS* tekrar analiz edilmiş	Her 10 µg/m^3 artışta %0,21 (%0,09-%0,33)
PM_{10}	Günlük ölüm oranı (Kardiyovasküler)	NMMAPS* tekrar analiz edilmiş	Her 10 µg/m^3 artışta %0,31 (%0,13-%0,49)
$PM_{2.5}$	Uzun dönem maruziyete bağlı ölüm oranı (Tüm nedenlere bağlı)	ACS CPS II** 1979 - 1983	Her 10 µg/m^3 artışta %4 (%1-%8)
$PM_{2.5}$	Uzun dönem maruziyete bağlı ölüm oranı (Kardiyopulmoner)	ACS CPS II** 1979 - 1983	Her 10 µg/m^3 artışta %6 (%2-%10)

* NMMAPS: National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study
** ACS CPS II: American Cance Society Cancer Prevention Study II

2.2.5. İklim ve Çevre üzerine etkileri

İklim değişikliğine sebep olan gazların birçoğu aynı zamanda canlı sağlığını ve çevreyi etkileyen yaygın hava kirleticiler olmaktadır. Karbondioksit iklim değişikliği ve küresel ısınmanın en büyük sebebi olarak görülmesine rağmen tek değildir. "İklim zorlayıcılar" olarak adlandırılan bir çok başka gaz ve partikül birleşikler yeryüzüne gelen ışınları alıkoyup, yeryüzünden yansıma miktarlarını değiştirerek güneş enerji miktarlarını etkiler. Bu iklim zorlayıcılar ozon, metan, partikül madde ve nitröz oksit gibi ana hava kirleticilerden oluşmaktadır (EEA 2013). Partikül maddeler iklim üzerinde birkaç farklı mekanizma ile etkili olmaktadır (Prather vd 2008):

- Güneş radyasyonunun dağılması ve emilmesi
- Yersel radyasyonun dağılması, emilmesi ve yayılması
- Bulut yoğunlaşma çekirdekçiği olması

Güneş ve yerel radyasyonun dağılması ve emilmesi partikül maddelerin optik özellikleri ile ilgili olup temel olarak boyutları, şekilleri ve kimyasal içeriklerine bağlı

olarak değişiklik göstermektedir. Bu mekanizmalara "doğrudan iklim etkisi" denilmektedir. (Prather vd 2008). Güneş tarafından yayılan ve atmosfere ulaşan radyasyona güneş radyasyonu denir. Dünya'nın ikliminin belirlenmesi büyük ölçüde atmosfere giren bu güneş radyasyonu akısının miktarına (W/m^2) ve spektral dağılımına bağlıdır. Güneşten gelen bu radyasyonun elektromanyetik spektrumu %5 ultraviyole, %55 görünür ve %40 kızıl ötesi ışınlardan oluşmaktadır (Vardavas vd 2011). Güneşten gelen radyasyon çoğunlukla Dünya yüzeyinde olmak üzere Dünya tarafından absorbe edilir. Absorbe edilen bu enerji atmosferik ve okyanussal döngüler ile daha uzun dalga boylarında tekrar salınır. Dünya'dan yansıyan bu radyasyona yerel radyasyon denir (Houghton vd 1996). Dünya'ya gelen solar radyasyon çoğunlukla ultraviyole ve görünebilir dalga boylarında iken, yerel radyasyon kızılötesi dalga boyunda bulunur. Bu nedenle solar radyasyon kısa dalga (SW) radyasyon, yerel radyasyon ise uzun dalga (LW) radyasyon olarak adlandırılır (Hewitt ve Jackson 2003). Atmosferde bulunan su molekülleri bir araya gelip bulut damlacıklarını oluşturmak için çok küçüktürler. Bu nedenle çapı bir μm'den büyük tutunabilecekleri bir yüzeye ihtiyaç duyarlar. Bu sayede bir araya gelerek bir bağ oluşturabilirler. Çekirdekler bolca bulunan küçük, katı ve sıvı parçacıklardır. Bu çekirdekler nemçeker özelliğe sahip olup su moleküllerini tutarlar. Kendisinden yüz kat küçük su moleküllerini tutup bir araya getirerek bulut oluşumunu sağlayan bu parçacıklara bulut yoğunlaşma çekirdekçiği denir (NOAA 2016). Diğer bir değişle bulut damlacıklarının oluşumu için yoğunlaşan sudan ve atmosfer koşulları altında büyüyen yağış damlacıklarından daha uygun fiziksel ve kimyasal yapısı olan partiküllere bulut yoğunlaşma çekirdekçiği denir (Rissman vd 2007). Partiküllerin bulut yoğunlaşma çekirdeği olarak davranması ise "dolaylı iklim etkisi" olarak tanımlanmaktadır. Partiküller bulut oluşumu ve özelliklerini etkileyerek iklim üzerinde dolaylı bir etki oluşturmaktadırlar (Prather vd 2008). Partiküllerdeki artış damlacık sayı konsantrasyonunun da artmasına sebep olur. Damlacık sayısındaki bu artış güneş radyasyonunun bulutlardan uzaya yansımasını arttırarak iklimin soğumasına sebep olur (Ramanathan vd 2001).

İklim değişikliği yerel veya bölgesel hava kalitesini, kimyasal reaksiyon hızlarındaki değişiklikleri, kirleticilerin düşey karışımına etkiyen sınır tabaka yükseklikleri (ör; günlük sıcaklıktan etkilenen yeryüzüne yakın hava tabakası, nem ve yüzeye veya yüzeyden momentum transferi) ve kirletici taşınımını kontrol eden sinoptik hava akımı modellerindeki değişiklikleri doğrudan etkileyebilmektedirler. Sinoptik ölçek orta enlemdeki yüksek ve alçak basınç sistemlerinin (yaklaşık yatay uzaklık 1000 km) tipik boyutuna karşılık gelmektedir (Ebi ve McGregor 2008).

İklim değişikliğinin yanında partikül maddelerin bitkilerin büyümesini etkileyen sıcaklık, solar radyasyon, su ve besinler gibi etkenlerin tamamı üzerinde de dolaylı veya doğrudan olumsuz etkileri olmaktadır (Schwartz 1996). Bu olumsuz etkiler özellikle tarım alanında problemlere yol açmaktadır. Milyarlarca insanın yaşadığı ve giderek popülasyonun arttığı günümüzde tarımın önemi göz ardı edilemeyecek kadar büyük olmaktadır (Greenwald vd 2006). Partikül maddelerin olumsuz etkileri yapılan çalışmalar ile kanıtlanmaktadır.

Chameides vd (1999) yaptıkları çalışmada antropojenik partiküllerin Çin'de pirinç ve buğday üretimini %5 - %30 aralığında azalttığını belirtmişlerdir.

Xu vd (2003) yaptıkları çalışmada Çin'in önemli tarım alanlarından olan Yangtze deltasının bulunduğu bölgede yeryüzüne ulaşan fotosentetik olarak aktif radyasyonlarda önceki yıllara göre %16'lık bir düşüş olduğunu bildirmektedirler. Bu da bölgede atmosferik radyasyon dengesinde hava kaynaklı partiküllerin etkisi ile büyük değişiklikler oluştuğunu göstermektedir. Bu değişiklikler iklim ve tarımsal aktiviteler ile ilgili olumsuzluklara sebep olmaktadır.

Greenwald vd (2006) Amerika, Tayland ve Hindistan'da toplamda 5 farklı noktada yaptıkları çalışmada, su ve besin sıkıntısı olmayan mısır, pirinç ve buğday bitkilerinin büyümesine hava kaynaklı partiküllerin etkisini incelemişlerdir. Farklı bölgelerde farklı sonuçlar elde edilmiştir ancak çalışmanın sonunda hava kaynaklı partiküllerin tarım ürünleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu ve verimi düşürdüğü açıkça belirtilmektedir.

Partiküllerin ışığı absorplaması ve saçması görüş mesafesinde düşmeye sebep olmaktadır. 0,4 ile 0,7 µm çapındaki partiküller, Güneş'ten gelen ışınlarla aynı dalga boyuna sahip oldukları için ışığı daha etkin saçabilmektedirler. İçerisinde "black karbon" bulunan partiküller ise ışığı absorpladıkları için görüş mesafesinde düşmeye sebep olmaktadırlar (Japar vd 1986).

Partikül maddenin sebebiyet verdiği bir diğer çevresel zarar ise yapılara, toprağa ve sulak alanlara olmaktadır. Sülfat ve nitrat bakımından zengin partikül maddeler bu tür yutak alanlarda asidifikasyona sebep olmaktadır. Bu durum özellikle buralarda yaşayan canlıların yaşamlarını olumsuz yönde etkilemekte ve hastalıklara karşı hassas hale getirmektedir. Yapılarda meydana gelen korozyon ise partiküllerin bir başka önemli etkisi olmaktadır (Likens vd 1996).

2.3. Eser Elementler ve Önemi

Kaynakların kendilerine özgün emisyonları olmaktadır. Bu emisyonlarda bulunan kimyasal bileşikler ve elementler o kaynağı tanımlamakta kullanılmaktadır. Mesela Duce vd (1975) PM'de antropojenik kaynaklı V'un V-porfirin kompleksi içeren ağır yakıttan kaynaklandığını göstermiştir. Bazı çalışmalarda ise K'un biyokütle yakma aktiviteleri sonucu atmosfere salındığı tespit edilmiştir. Değişik kaynakların belirlenmesinde kullanılan eser elementler Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Başlıca kaynak türleri için belirleyici elementler (Gone vd 2000)

KAYNAK	ELEMENTLER
Toprak Kaynaklı Materyaller	Al, Sc, Mn, Fe, NTE*, Th, U
Deniz Elementleri	Na, Cl
Kömür Yakımı	As, Se, Hg, Be, Co, Mo, Sb
Yağ Yakımı	V, La, La/Sm
Rafineriler	NTE
Motorlu Taşıtlar	Br, Zn, Sb
Odun Yakımı	K
Yakma Fırınları	Na, K, Cl, In, Hg
Klor-Alkali Tesisleri	Cl, Hg
Değerli ve Normal Metal İmalathaneleri	Co, Zn, Au
Alüminyum Tesisleri	Al, Mg
Endüstriyel Kentsel Alanlar	V, Zn, As, Se, Br, Sb
Demir/Çelik İmalathaneleri	Fe, Zn, Se, Mo, Sb
Bölgesel Taşınım	İnce kütle, As, Se, Hg
Zn, Cd, Pb İzabe Tesisleri	In, Zn, Cd, Pb, Sb
Ni, Cu İzabe Tesisleri	Ni, Cu, Hg, As, As/Se

*NTE: Nadir Toprak Elementleri, La, Ce, Sm vb

Doğal kaynaklar ile ilgili hesaplamalar belirsiz olmak ile birlikte küresel ölçekte, havalanan yüzey tozları atmosferdeki eser elementlerin toplam doğal kaynaklarının büyük bir oranını kapsamaktadır. Yüzey tozları Cr, Mn ve V elementlerinin %50'den fazlasını, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb ve Zn elementlerinin %20'den fazlasını açıklamaktadır. Bununla beraber volkanik aktiviteler Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Sb elementlerinin %20'sini oluşturmaktadır. Deniz serpintisi ve dalga hareketleri ile oluşan Deniz tuzu aerosolleri ise toplam eser element emisyonlarının %10'unu meydana getirmektedir (Allen vd 2001).

Eser elementlerin boyut dağılımlarının belirlenmesi, insan sağlığına etkileri (solunabilirlik), hangi elementlerin atmosferik taşınım ile dağılacağı ve elementlerin dünya yüzeyine birikim oranlarının belirlenmesi konularında önem arz etmektedir (Allen vd 2001). Genellikle ince partikül boyutunda bulunan eser elementler, Pb, Zn, Cd, As, Sb, Ag, In, La, Mo, I ve Sm olmaktadır. Çoğunlukla kaba partikül boyutunda bulunan

eser elementler ise Ca, Al, Ti, Mg, Sc, La, Lu, Hf, ve Th olarak gözlenmektedir (EMEP 1999).

2.4. Geri Hava Yörüngesi Analizi

Atmosfere bir noktadan salınan kirleticiler, atmosfer aracılığıyla taşınarak bölgedeki farklı noktaları etkisi altında bırakabilmektedir. Kirleticilerin başka bölgeleri etkileyebilmesi, yukarıda da tartışıldığı gibi partikül boyutuna, partikülün taşınımına ve partikülün yapısındaki hidrofobikliğe/hidroskopikliğe bağlı olmaktadır. Bazı partiküller atmosfere salındıktan sonra salınma yüksekliğine bağlı olarak bölgesel ve küresel rüzgar sirkülasyon yollarına ve partikül özelliklerine göre atmosferde birkaç gün ile birkaç hafta taşınabilmektedir. Bu tür kirletici taşınımları Uzun Mesafeli Taşınım (UMT) olarak adlandırılmaktadır.

Uzun Mesafeli Taşınımın ülkeler arasında gerçekleşmesine "sınır ötesi hava kirliliği" taşınımı denilmektedir. Özellikle Avrupa'da 1960'larda sucul ortamların asidifikasyonu ile ortaya çıkan bir problem olan sınır ötesi hava kirliliği taşınımı 1979 yılında Cenevre'de Uzun Mesafeli Sınır Ötesi Hava Kirliliği Konferansı'nın imzalanmasıyla çözümlenilmeye çalışılmıştır. Günümüzde Türkiye dahil 34 ülke bu konferansın sonuç bildirgesini imzalamıştır. Bu konferansa atıf yapılarak sekiz kirleticinin emisyonlarının azaltılması için protokoller hazırlanmıştır. Bu kirleticiler kükürt dioksit, azot oksitler, amonyum, uçucu organik bileşikler, ozon, kalıcı organik kirleticiler ve ağır metallerdir. Bu protokollerde kirleticiler için emisyon azaltım hedefleri konmuştur.

Uzun mesafeli taşınımın belirlenebilmesi amacıyla hava kütlelerinin geri yörüngeleri çeşitli modeller kullanılarak hesaplanabilmektedir. Geri yörüngeler farklı yükseklikteki hava kütleleri için ayrı ayrı belirlenebilmektedir. Farklı yükseklikteki hava kütlelerinin uzun süreli geri yörünge analizlerini takip ederek belirgin bir kirletici kaynağı çalışması gerçekleştirmek mümkün olamamaktadır. Geri yörüngeleri çeşitli istatistiksel yöntemler ile gruplandırmak, kaynak bölgelerin tanımlanmasında kolaylık sağlamaktadır. Bu çalışmalardan ilki kümeleme analizidir. Kümeleme analizi, geri yörüngelerin yükseklikleri ve rotalarını dikkate alarak onları gruplandırarak, gruplandırılan geri yörüngeleri ortalama bir geri yörünge ile özetlemek olarak tanımlanmaktadır. Kümeleme analizinde, her gruba dahil olan günlere ait kirletici konsantrasyonlarının ortalamaları alınarak kirleticilerin kaynaklarıyla ilişki kurulmaktadır (Dorling vd 1992, Eneroth vd 2003, Jorba vd 2004, Borge vd 2007, Markou ve Kassomenos 2010).

İkinci geri yörünge analizi ise kirleticilerin yoğun olarak ölçüldüğü günlere ait geri yörüngelerin çoğunlukla nerelerden geçerek alıcı noktaya ulaştığının belirlendiği Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PKKF) çalışması olmaktadır. PKKF hesaplanırken, önce çalışma alanı belirli alt alanlara (segmentlere) bölünmekte ve tüm geri yörüngelerin hangi alt alanda ne kadar zaman geçirdiği belirlenmektedir. Daha sonra kirli olarak adlandırılan ve daha önceden belirlenen eşik değerin üzerindeki konsantrasyonlara sahip günlere ait geri yörüngelerin aynı alt alanlarda ne kadar zaman

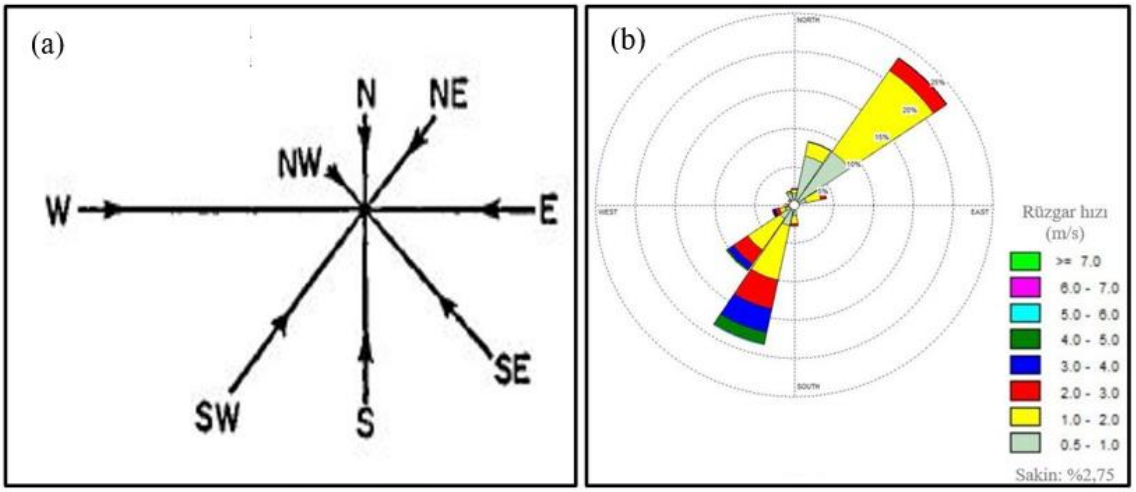
geçirdiği belirlenmektedir. Her bir alt alana ait PKKF değeri kirli günlere ait değerlerin tüm günlere ait değerlere bölünmesiyle bulunmaktadır. Bu değerin bire yakın olduğu durumlarda bölge potansiyel kirlilik kaynağı olarak görülmekte, sıfıra yakın olan yerlerin ise kirletici emisyonları bakımından önemsiz olduğu düşünülmektedir. Bu tür çalışmalarda çeşitli varsayımlar bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisinde, geri hava yörüngesinin geçtiği bölgedeki yükseklikten bağımsız olarak kirleticiyi kaynağından aldığı varsayılmaktadır. Diğer varsayımlar ise kaynağından salındıktan sonra kirleticinin herhangi bir kimyasal değişime uğramadığı ve kirleticinin taşındığı hava kütlesi içerisine veya hava kütlesi dışından taşınan hava kütlesine herhangi bir difüzyonun olmadığıdır (Cheng vd 1993, Lupu ve Maenhaut 2002). Ashbaugh vd (1985) tarafından ilk olarak sunulan bu metot ilerleyen yıllarda dünyanın çeşitli yerlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda da kullanılmıştır (Gao vd 1993, Liu vd 2003, Kulshrestha vd 2009, Begum vd 2010, Wang vd 2012).

2.5. Rüzgar Gülü, Kirlilik Gülü ve Koşullu Olasılık Fonksiyonu

Kirliliğin yerel kaynaklardan salındığı durumlarda ise yerel meteorolojik veriler önemli olmaktadır. Bu gibi durumlarda ise yerel meteoroloji istasyonundan alınan veriler önem kazanmaktadır. Yerel meteorolojik verilerin en önemlileri rüzgar yönü ve rüzgar hızı olmaktadır. Bu veriler ile çeşitli çalışmalar yapılarak kirletici kaynaklarına ilişkin yorumlar yapılmaktadır.

Rüzgar gülü en temel tanımıyla belirlenen rüzgar sektörü sayısına bağlı olarak ölçüm noktasına gelen rüzgarların ana rotalarını göstermek için hazırlanmaktadır. Her bir rotanın uzunluğu rüzgarın o yönden ne kadar süre estiğine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin bir gün için 0,25 cm'lik bir skala kullanılırsa kuzey yönünden çizilen 3 cm'lik bir çizgi kuzeyden gelen rüzgarların ölçüm noktasına 1 ay içinde 12 gün geldiğini göstermektedir. Şekil 2.5 (a)'da Glasgov için çizilmiş bir rüzgar gülü gösterilmiştir (Smith 1966). Günümüzde WindRose Pro ve WRPLOT gibi farklı yazılımlar ile rüzgar gülleri rüzgar hızları ile birlikte çizilebilmektedir. WRPLOT ile Hatay ilimiz için hazırlanan rüzgar gülü örneği Şekil 2.5 (b)'de verilmiştir.

Kirlilik gülleri, rüzgar yönüne göre hava kirliliği konsantrasyonlarını analiz ederek kirliliğin geldiği yönü belirlemekte kullanılmaktadırlar. Ölçümlerdeki belirsizlikten dolayı belirli bir rüzgar hızının üzerindeki bütün rüzgarlar değerlendirmeye alınır ve belirlenen rüzgar sektörü sayısına göre sektörlere denk gelen kirlilik konsantrasyonlarının aritmetik ortalamaları alınarak kirlilik gülleri belirlenir. Kirlilik gülleri verinin zamansal çözünürlüğüne ve rüzgarlardaki mevsimsel değişikliklere göre saatlik, günlük veya dönemlik olarak hazırlanabilmektedir (Marsh ve Foster 1967).



Şekil 2.5. Rüzgar gülü grafikleri (a) Glasgov'da 1959 yılı Ekim ve Kasım ayları günlük rüzgar verileri ile hazırlanan rüzgar gülü (Smith 1966). (b) WRPLOT ile Hatay'ın 2014 yılı kış mevsiminde saat 9:00'a ait saatlik rüzgar gülü.

Kirlilik gülleri genel olarak bir yaklaşım sergilediği için sıradışı konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde yanıltıcı sonuçlar doğurabilmektedir. Bu olumsuzluğu giderebilmek için belirli bir eşik değerin üzerindeki konsantrasyonlara ait günlerdeki rüzgar hareketlerinin tüm günlere ait değerler ile karşılaştırılmasına olanak sağlayan Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) geliştirilmiştir. KOF çalışmalarında, aynen PKKF analizlerinde olduğu gibi belirli bir eşik değerin üzerindeki rüzgar yönleri kirli rüzgarlar olarak tanımlanmaktadır. O günlere ait rüzgar verileri kullanılarak her rotadan ne kadar rüzgar estiği belirlenmektedir. Daha sonra ölçüm yapılan tüm günlere ait rüzgar verisi kullanılarak yine her rotadan ne kadar rüzgar estiği hesaplanmaktadır. Kirlilik gülü ise her rotadaki kirli rüzgar sayısının tüm rüzgar sayısına oranlanmasıyla elde edilmektedir. Yine PKKF'de de olduğu gibi oranın bire yakın ya da bir olması o rotaların kaynak bölgeler olduğu, sıfıra yakın olması da o rotadan kirletici taşınmadığı anlamına gelmektedir. Bu tür çalışmalarda rüzgar hızı önemli olmaktadır. Rüzgar hızının çok düşük olduğu durumlardaki rüzgarların belirsizliği yüksek olacağından dolayı değerlendirmeye alınmamaktadır. Antalya'da yer alan Antalya Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü tarafından işletilen hava kalitesi izleme istasyonu verileri kullanılarak hazırlanan KOF grafiği örneği Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Antalya'nın 2008-2014 yılları arası yaz mevsimi KOF grafiği örneği

Rastgele seçilip belirli bir alanda gözlemlenen hava kütlesinin alıcı noktaya yüksek kirletici konsantrasyonları getirme olasılığına KOF denir. Yüksek koşullu olasılığa sahip bölgelerin alıcı ortamın hava kirliliği konsantrasyonlarını arttırma potansiyelleri oldukça yüksektir. Bölgedeki yüksek koşullu olasılığa bağlı kirletici konsantrasyonları hava kütlesinin o bölge üzerindeki kalma süresine de doğrudan bağlıdır. (Ashbaugh vd 1985).

KOF, Pozitif Matris Faktorizasyon (PMF) modelinden çıkan kaynak katkı tahminleri ile aynı tarihlerde örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar yönü değerleri birleştirilerek, çeşitli rüzgar yönlerinden gelen noktasal kaynak etkilerinin analiz edilmesi için de hesaplanır (Kim vd 2003). KOF alıcı ortama gelen kaynakların etkilerini belirlemek için literatürde sıkça kullanılan bir yöntemdir;

Grivas vd (2012) yaptıkları çalışmada Atina şehir merkezinde trafik yoğunluğunun yüksek olduğu bir noktada Ocak – Ağustos 2003 tarihleri arasında günlük olarak Elementel karbon (EK) ve Organik karbon (OK) örnekleri toplamışlardır. KOF grafiklerini çizerek kirlilik kaynaklarının yönünü belirlemişlerdir. KOF grafikleri hazırlanırken en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip %25'lik veri kullanılmış ve rüzgar yönleri 16 sektöre bölünmüştür. Kış ve yaz sezonu diye iki grupta inceleme yapılmış ve kış sezonunda güneyden gelen yüksek EK ve OK konsantrasyonunun liman ve endüstriyel tesislerin bulunduğu bölgeden geldiği tespit edilmiştir. Tam tersi olarak kuzeyden gelen sinoptik ve sert rüzgarların atmosferik temizlenmeye yardım ettiği belirlenmiştir. Yaz aylarında denizden esen rüzgarlar kirlilik konsantrasyonlarını belirlemektedir. Saron körfezinden düşük hızlarda esen deniz rüzgarları birincil ve yaşlanmış ikincil aerosollerin kaynağı olarak belirlenmiştir. Tersine kuzeyden esen bölgesel sert rüzgarlar yaz sezonunda daha düşük OK ve EK konsantrasyonları sağlamaktadır.

Bae vd (2011) New York'ta kırsal bir bölgede Aralık 2005 – Ocak 2008 tarihleri arasında yaptıkları çalışmada $PM_{2,5}$, organik karbon (OK), optik elementel karbon (optik

EK), SO_2, CO, NO, O_3 örnekleri toplamışlardır. KOF grafikleri hazırlanırken en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip %30'luk veri kullanılmıştır. Rüzgar yönleri 24 sektöre bölünmüş ve rüzgar hızı 1 m/s'den küçük olan değerler çıkartılmıştır. Analizler sonucunda SO_2 değerlerinin kış aylarında yüksek olup yerel kaynaklardan geldiği gözlenmiştir. Bununlar birlikte $PM_{2,5}$ değerlerinin ise yaz aylarında daha yüksek olduğu ve bölgesel kaynaklardan geldiği görülmüştür.

Squizzato ve Masiol (2015) yaptıkları çalışmada İtalya'nın Venedik şehrinde 3 farklı noktada (kentsel, yarı kentsel ve endüstriyel) Şubat 2009 – Ocak 2010 tarihleri arasında $PM_{2,5}$ örnekleri toplamışlardır. KOF grafikleri hazırlanırken kirletici konsantrasyonu en yüksek olan %25'lik veri kullanılmıştır. Rüzgar yönleri 32 sektöre bölünmüş ve rüzgar hızı 1 m/s'den küçük olan değerler çıkartılmıştır.

Sofowote vd (2014) Toronto, Kanada'da kentsel-endüstriyel bir noktada Aralık 2010 – Kasım 2011 tarihleri arasında yaptıkları çalışmada saatlik $PM_{2,5}$ örnekleri toplamışlardır. KOF analizleri için rüzgar yönleri 36 sektöre bölünmüştür. Bu çalışmada kriter olarak en yüksek konsantrasyona sahip verilerin %10'u alınmıştır. KOF analizleri sonucunda demir ve kurşunun batı ve güneybatı yönünden büyük ihtimalle bir lokal kaynaktan geldiği görülmüştür.

2.6. Kaynak Belirleme Analizi

Hava kalitesi ve kirliliğini iyileştirmek için hava kalitesinin bozulmasına ve kirlenmesine sebep olan etmenlerin bilinmesi gerekmektedir. Bunu belirleyebilmek için ölçümlerle elde edilen verilere kaynak belirleme analizi yapılması gerekmektedir. Kaynak belirleme analizi, kirlilik kaynakları ve kirlilik seviyelerinin çevreye katkı miktarı hakkında bilgi türetmek için kullanılan bir uygulamadır. Kaynak belirleme çalışmalarında üç türlü yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar emisyon envanterleri, kaynak temelli modeller ve alıcı ortam temelli modellerdir. Emisyon envanterleri yolu ile yapılan çalışmalarda öncelikle kaynaktan çıkan kimyasalların ne olduğu belirlenir veya önceki çalışmalara bakılarak tahmin edilir. Daha sonra bunların rüzgar ve diğer meteorolojik parametreler ile dağılımı hesaplanarak alıcı ortamlara etkisi hesaplanır. Kaynak temelli modellerde (Kimyasal Kütle Dengesi- KKD) ise yine kaynaktan çıkan kimyasalların neler olduğu belirlenir. Daha sonra ise alıcı ortamda ölçülen kimyasal değerler ile formülize edilerek alıcı ortamdaki kaynakların katkısı belirlenir. Emisyon envanteri ve kaynak temelli modeller ile bir çalışma yapmak için güvenilir bir kaynak verisine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak her ne kadar yerel kaynakların profilleri hesaplanabilse de uzun mesafeli taşınımlar ile alıcı ortama taşınan kirleticilerin profillerini belirleyebilmek mümkün olamamaktadır. Ayrıca kaynaktan çıktıktan sonra kimyasal olarak bozulan veya atmosferden bir şekilde ayrışan gazlar ve partiküllerin alıcı ortama ulaşamaması modelleme sonuçlarını olumsuz yönde etkilemektedir.

Alıcı ortam temelli modellemelerde ise alıcı ortam havasındaki kimyasal seviyesinin ölçülmesi yeterli olmaktadır. Daha sonra çeşitli yaklaşımlar ile kimyasal kompozisyon bileşenlerine ayrıştırılarak kaynak profilleri elde edilmektedir. Ancak alıcı ortam temelli modellemelerde de dikkat edilmesi gereken hususlar bulunmaktadır.

Bunlardan ilki hem örnek sayısının hem de örneklerin analiz edildiği kimyasal sayısının çok sayıda olmasıdır. Örnek sayısının ve örneklerin analiz edildiği kimyasal sayısının az olması kaynakların anlamlı bir şekilde ayrışmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamamaktadır. İkinci olarak, alıcı ortam modellemelerinde kaynakların tanımlanması sübjektif olmaktadır. Kaynakların tanımlanmasında, doğrulanmasında ve kaynak bölgelerin tanımlanmasında objektif olabilmek için ileri analiz yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu analiz yöntemleri, zenginleştirme faktörü hesabı, KOF ve PKKF gibi bazı yöntemlerin yanı sıra kaynaklardan çıktığı daha önceden bilinen eser kimyasallar ile bu kimyasalların birbirlerine karşı oranlarıdır.

Bu çalışmada reseptör modellerden alıcı temelli yaklaşımların içinde yer alan Pozitif Matris Faktorizasyon (PMF) modeli kullanılmıştır. PMF modeli doksanlı yıllarda geliştirilmiş olan ve daha sonraki yıllarda geliştirilen bir modeldir (Paatero ve Tapper 1994, Paatero 1997). PMF modelinde her bir veri noktası için ölçüm hatası tanımlanmaktadır. Buna ek olarak negatif kaynak katkısı veren sonuçları sayısal prosesler ile entegre edip kısıtlayarak negatifliği ortadan kaldırmaktadır. Yapısı dolayısıyla da PMF belirleme limitlerinin altında kalan veya eksik olan değerlerin çeşitli değişikler ile modellemeye alınmasını sağlamaktadır. PMF'in bu yapıları çevresel verilere alıcı ortam modeli uygulanmasını kolaylaştıran kullanışlı özellikler olmaktadır (Xie vd 1998). PMF özellikle PM uygulamalarında literatürde sıkça kullanılan bir model olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürden bazı örnek çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Song vd (2001) yaptıkları çalışmada kuzeydoğu Amerika'da belirlenen üç farklı noktada (Washington, DC, Brigantine, NJ, Underhill, VT) yaklaşık 10 yıllık bir periyot içinde toplanan $PM_{2.5}$ verilerini incelemişlerdir. 24 saatlik örnekler çarşamba ve cumartesi günleri olmak üzere haftada iki kere toplanmıştır. Ölçülebilen verilerde konsantrasyonlar direkt olarak kullanılmış ve hata tahminleri, analitik belirsizliğin üç katının belirleme sınırının karesi ile toplanmasıyla elde edilen sonucun karekökü olarak hesaplanmıştır. Belirleme sınırının altında kalan veriler için konsantrasyon değeri olarak belirleme sınırının yarısı alınmış ve hata tahmini olarak belirleme sınırı kullanılmıştır. Eksik veriler yerine ise her bir kimyasal tür için ölçülmüş konsantrasyonların geometrik ortalaması kullanılıp hata tahmini olarak o kimyasalın geometrik ortalamasının dört katı alınmıştır. Her bir nokta için sırasıyla 8, 9 ve 11 kaynak faktörü belirlenmiştir. Çalışma alanlarında sonucu elde edilen kaynaklardan altısının aynı olduğu belirlenmiştir. Bu kaynaklar ikincil sülfat, kömür yakımı, yağ yakımı, toprak, külleştirme ve deniz tuzudur. Çalışma sonucunda PMF'in ortam konsantrasyon verileri dışında emisyon kaynaklarını tahmin etmekte kullanılan güçlü ve kullanışlı bir model olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Chueinta vd (2000) Bangkok şehrinde birisi kentsel yerleşim yeri (Haziran 1995 – Mayıs 1996) ve diğeri banliyö (Eylül 1993 – Ağustos 1994) olmak üzere iki noktada kaba ve ince PM örnekleri toplamışlardır. Eksik veriler yerine elementlerin aritmetik ortalamaları alınmış ve belirleme sınırının altında kalan veriler için ise belirleme sınırının yarısı kullanılmıştır. Her iki örnekleme noktası için de ortak 6 tane kaynak belirlenmiştir (toprak, araç, odun kömürü/odun yakımı, külleştirme, deniz tuzu ve çimento).

Pokorna vd (2013) yaptıkları çalışmada PM_{1-10} boyutlarında Çek Cumhuriyetinde (Brezno) endüstriyel bir bölgede bulunan köyü etkileyen yerel kaynakları tespit etmek amacıyla PMF ile birlikte KOF kullanmışlardır. KOF grafikleri hazırlanırken en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip %25'lik veri kullanılmıştır. Rüzgar yönleri 12 sektöre bölünmüştür. PMF sonuçları ile KOF grafiklerinin sonuçları birleştirildiğinde genel olarak örnekleme alanının etrafında bulunan endüstriyel tesislerden gelen emisyonlar KOF ve PMF verilerinde paralellik göstermiştir. Kış aylarında bu endüstrilere ek olarak örnekleme alanının yakınında bulunan yerleşim yerlerinden gelen evsel ısınma kaynaklı emisyonlar tespit edilmiştir. Deniz kaynaklı aeresollerin yönü bölgenin karakteristiği yüzünden KOF grafikleri ile tam olarak belirlenememiştir.

Sofowote vd (2015) Kanada'nın Ontario eyaletinde bulunan kırsal ve kentsel nüfusu 10 bin ile 2,6 milyon arasında değişen beş noktada gerçekleştirdikleri 2005 – 2010 yılları arasındaki ölçümlerde elde ettikleri $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerin analiz sonuçlarını PMF modeli ve yerel kaynaklar için KOF grafikleri ile incelemişlerdir. KOF grafikleri hazırlanırken en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip %10'luk veri kullanılmıştır. Rüzgar yönleri 24 sektöre bölünmüştür. Çalışmanın sonunda PMF ile belirlenen sekiz faktörden ikisi olan demir dışı metal dökümü (As-Pb) ve çelik yapımı (Fe–Mn-Zn) faktörlerinin kaynakları KOF grafikleri ile belirlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nin orta batı eyaletleri, doğu sahilleri ve Kanada'nın batısının bu faktörlere en büyük katkıyı yaptıkları tespit edilmiştir.

Gildemeister vd (2007) Amerika'nın Michigan eyaletinde iki noktada (Allen park ve Dearborn) yaptıkları çalışmada Allen park için 2000-2005 yılları arası 3 günde bir, Dearborn için 2002-2005 yılları arası 6 günde bir 24 saatlik $PM_{2.5}$ örnekleri toplamışlardır. Örnekler PMF modeli ve KOF grafikleri ile incelenmiştir. KOF grafikleri hazırlanırken en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip %25'lik veri kullanılmıştır. Rüzgar yönleri 24 sektöre bölünmüştür. İki örnekleme noktası da endüstriyel bölgelerin yakınlarında yer almaktadır. Allen park örnekleme noktası için PMF ile 8 faktör belirlenmiş bu faktörlerden ikisinin (dizel faktörü ve demir-çelik faktörü) bölgesel kaynaklardan geldiği KOF grafikleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca PMF modeli ile belirlenmemiş olmasına rağmen görülen yüksek Klor (Cl) konsantrasyonlarının kaynağının yoğun trafiğin bulunduğu bölgeler olduğu KOF grafikleri ile belirlenmiştir. Dearborn örnekleme alanı için de 8 PMF faktörü belirlenmiş ve KOF grafikleri çizilmiştir. Fakat yüksek kirletici konsantrasyonlar yoğun olarak örnekleme alanına yakın olan ağır endüstriyel bölgeden gelmektedir. Bölgeye yakın noktalardan gelen çok çeşitli kirletici konsantrasyonları yüzünden bunu belirli bir kaynağa ya da tesise bağlamak mümkün olmamıştır.

2.7. Türkiye'de Gerçekleştirilen Bazı PM Odaklı Çalışmalar

Ülkemizin farklı noktalarındaki değişik özelliklerdeki yerlerinde son 20 yılda çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle son 10 yılda önemli ölçüde çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yatkin ve Bayram (2008) İzmir'de bir tanesi yarı kentsel diğeri kentsel olmak üzere 2 noktada $PM_{2,5}$ ve PM_{10} örnekleri toplamışlardır. Örneklemeler Haziran 2004 ve Mayıs 2005 tarihleri arasında 24 saatlik ve 6 günde 1 örnek alınarak yapılmıştır. Filtreler ICP-OES ile 16 element için analiz edilmiştir. Sonuçlara PMF ve KKD modelleri uygulanmıştır.

Tecer vd (2012) Zonguldak şehir merkezinde 25 Aralık 2004 ve 9 Ekim 2005 tarihleri arasında $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri toplamışlardır. Örnekler 37 mm çaplı (2 µm) teflon filtreler ile toplanmıştır. Toplanan 216 örnek EDXRF ile analiz edilmiş ve 12 tane elemente bakılmıştır. Analiz sonuçları PMF modeli ile incelenmiş ve 6 adet faktör bulunmuştur. Bu faktörler; enerji santrali, demir-çelik fabrikası, motorlu araçlar, ikincil sülfat, toprak ve ortam ısıtmasıdır.

Onat vd (2012) yaptıkları çalışmada İstanbul ilinde iki kentsel noktada örnekleme yapmışlardır. Bahçelievler'de bulunan istasyonda Şubat - Ağustos 2007 tarihleri arasında, Göztepe istasyonunda ise Haziran - Temmuz 2006 tarihleri arasında örnekleme yapılmıştır. Örnekleme için 8 kademeli kaskat impaktörler kullanılmış ve örnekleme süresi 15±5 gün olarak belirlenmiştir. Örnekler kaba (>9 ve 3,3 µm), orta (3,3-1,1 µm) ve ince (1,1-0,4 µm) olacak şekilde 3 şekilde gruplandırılarak asit çürütme işlemi yapılmıştır. Toplam 8 elemente bakılmış (Co, Cd, Sn, Cu, Ni, Cr, Pb, V) ve sonuçlara PCA uygulanmıştır. Analiz sonucunda trafik, yol tozu, endüstriyel, kömür ve akaryakıt yakımı olmak üzere 5 faktör bulunmuştur.

Kendall vd (2011) Bursa ilinin Nilüfer bölgesinde bulunan kentsel geri plan istasyonunda 24 saatlik $PM_{2,5}$ ve PM_{10} örnekleri toplamışlardır. Örnekler Mayıs 2007 – Nisan 2008 tarihleri arasında günlük olarak toplanmıştır. Örnekleme için 47 mm (2µm) teflon filtreler kullanılmıştır. Filtreler ICP-MS ile analiz edilerek toplam 17 elemente bakılmıştır.

Şamlioğlu (2007) yüksek lisans çalışması kapsamında Hatay ilinin şehir merkezinde bulunan Mustafa Kemal Üniversitesi kampüsünde Ocak 2006 – Temmuz 2007 tarihleri arasında selülozik filtreler ve yüksek hacimli örnekleyici ile PM_{10} örneklemesi yapmıştır. Toplanan 260 örnek ICP-AES ile analiz edilmiştir. Toplam 15 elemente bakılmış bunlardan 12 tanesi tespit edilebilmiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyona sahip elementler Ca, K, Na, Mg, Al ve Fe olmuştur. En düşük konsantrasyona sahip elementler ise Ba ve Mn olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü hesaplanmış ve Ba, K, Fe, Na, Ca, Mn ve Pb elementleri yer kabuğu ve deniz kökenli, Cu, Pb, Zn ve Cr elementleri ise antropojenik kökenli olarak bulunmuştur.

Yatkin (2006) doktora çalışması kapsamında Haziran 2004 ve Mayıs 2005 tarihleri arasında İzmir'de birisi yarı kırsal diğeri kentsel olmak üzere iki istasyonda $PM_{2,5}$ ve PM_{10} örnekleri toplamıştır. Toplanan elementler ICP-OES ile analiz edilmiş ve 16 elemente bakılmıştır. Element içeriği büyük oranda Ca, Al, Fe ve K gibi toprak elementlerinden ve Na'dan oluşmuştur. PM konsantrasyonlarının kaynak katkıları ve kaynaklarının belirlenmesi amacı ile faktör analizi, PMF ve KKD modelleri kullanılmıştır. Her iki örnekleme alanında da sonuçlar PM konsantrasyonlarına en önemli

katkıları trafik, toprak, mineral endüstrisi ve fosil yakıt yakılmasının yaptığını göstermiştir. Eser elementlere en büyük katkıları ise endüstri, fosil yakıt yakılması ve mineral endüstrisi yapmıştır.

Özlü (2014) doktora çalışması kapsamında Bolu'nun yüksek rakımlı yarı kırsal bir bölgesinde Mart 2009'dan Mart 2010'a kadar bir yıl boyunca günlük olarak $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri toplamıştır. Buna ek olarak Mart 2009 – Mart 2013 tarihleri arasında da O_3 ve meteoroloji parametreleri izlenmiştir. $PM_{2,5}$ örnekleri teflon, $PM_{2,5-10}$ örnekleri ise mikro cam fiber filtreler üzerine toplanmıştır. İyonlar İyon Kromatografi, elementel konsantrasyonlar ise alevli atomik absorpsiyon ve emisyon teknikleri ile tayin edilmiştir. Ayrıca EK ve OK içerikleri de karbon analizörü ile bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek konsantrasyona sahip elementler hem ince fraksiyonda hem de kaba fraksiyonda Na ve Ca olarak bulunmuştur. Elde edilen verilere zenginleştirme faktörü, faktör analizi, geri hava yörüngeleri ve PMF modelleri uygulanmıştır. $PM_{2,5}$ için kirlilik kaynakları bölgesel arkaplan, trafik, toprak, ikincil bileşikler/yanma, metal işleri/deniz tuzu ve endüstriyel salınım olarak bulunmuştur. Kirlilik kaynakları olarak $PM_{2,5-10}$ için ise uzun mesafeli taşınım, yol tozu, kömür yanması, metal işleri, toprak ve yüzey toprağı tanımlanmıştır.

Süren (2007) yüksek lisans çalışması kapsamında Zonguldak ilinin şehir merkezinde bulunan Zonguldak Karaelmas Üniversitesi kampüs alanına yerden 4 metre yüksekte olacak şekilde yerleştirilmiş bir adet Dichotomous cihazı ile Aralık 2004 – Ekim 2005 tarihleri arasında $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri toplamıştır. Toplanan örnekler XRF cihazı ile analiz edilmiş ve toplamda 14 elemente bakılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Pb, Zn ve S elementlerinin ince partiküllerde; Mg, Fe, Al, Ca, Ti, Si elementlerin kaba partiküllerde daha yüksek konsantrasyonlarda bulundukları tespit edilmiştir. Ni, Cr, Cu, K ve Mn elementlerinin ise her iki fraksiyonda da yakın konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilere karasal zenginleştirme ve faktör analizi modelleri uygulanmıştır. Karasal zenginleştirme sonuçlarına göre en çok zenginleşen elementlerin her iki fraksiyon için de S, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr'un olduğu tespit edilmiştir. Modellemeler ile belirlenen kaynak katkı faktörlerinin ince fraksiyon için yerkabuğu, toprak, deniz, trafik, kentsel ısınma ve endüstri olduğu tespit edilmiştir. Kaba fraksiyon için ise yer kabuğu, toprak, deniz, kentsel ısınma, endüstri ve trafik olduğu belirlenmiştir.

Ulutaş (2010) yüksek lisans çalışması kapsamında Gebze'de bir tanesi Gebze Belediye binasında diğeri ise Beylikbağı Mahalle Parkında olmak üzere iki noktada Mart 2009 – Haziran 2009 tarihleri arasında Andersen Instrument, Inc marka Model GPS-1 PUF aktif numune toplama cihazı ile toplam partikül madde içeriğine bakmıştır. Her iki noktada da 24 saatlik örnekler toplanmış fakat Mayıs ve Haziran aylarında gece gündüz farkını değerlendirebilmek amacıyla 12 saatlik numuneler toplanmıştır. Toplanan örneklerin Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) analizi ile Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Pb gibi ağır metal içeriklerine bakılmıştır. Sonuçlara ana bileşenler analizi yapılarak kirlilik kaynakları belirlenmiştir. Bu analiz sonucunda her iki nokta içinde kirlilik kaynakları endüstriyel, trafik, ve yerden kalkan tozlar olarak sınıflandırılmıştır.

Hanedar (2009) doktora çalışması kapsamında İstanbul'da ikisi kentsel, bir tanesi kırsal olmak üzere üç noktada Eylül 2006 – Aralık 2007 tarihleri arasında 16 tür Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) ve toplam katı madde (TKM) analizleri yapmıştır. En yüksek konsantrasyonlar kış aylarında ve kentsel bölgelerde, en düşük konsantrasyonlar ise yaz aylarında ve kırsal bölgelerde görülmüştür. Sonuçlar meteorolojik veriler ile karşılaştırılmış ve karışma yüksekliği, solar radyasyon şiddeti, rüzgar hızı ve yönü parametrelerinin minimum ve maksimum değerlerin görüldüğü günlerde önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte kaynak belirlemeye yönelik ilk olarak kaynak tanımlama katsayıları yöntemi uygulanmış ve kentsel istasyonlar için dizel trafik emisyonlarının baskın olduğu, kırsal istasyon için ise düşük trafik emisyonu görülmüştür. Daha sonra sonuçlara PMF ve KKD modelleri uygulanmış ve kaynak katkıları belirlenmeye çalışılmıştır. PMF modeli sonuçlarına göre en yüksek katkı trafik emisyonlarının, ikinci olarak ise doğalgaz bulunmuştur. Kırsal istasyon için ise en önemli kaynak katkısı kömür-odun, ikinci olarak ise doğalgaz tespit edilmiştir.

Tecer vd (2013) Balıkesir kent merkezi ve kırsal kesiminde yer alan İkizcetepeler Baraj bölgesinde 2009 – 2010 yılları arasında dichotomous örnekleyici ile $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örneklemesi yapmışlardır. Toplanan örnekler ICP-MS cihazı ile analiz edilmiş ve her iki istasyonda da 45 adet element tespit edilmiştir. Kentsel alanda toplanan örneklerde $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$, PM_{10} konsantrasyonları sırası ile 31,07, 15,52 ve 46,53 $\mu g/m^3$ olarak elde edilmiştir. Elden edilen sonuçlara kaynak faktörlerinin belirlenmesi için PMF modeli uygulanmış ve her iki istasyon için de sonuçlar birbirine benzer çıkmıştır. Her iki istasyonda da ortak olan kaynaklar toprak, trafik ve uzak mesafe taşınım olarak belirlenirken, çimento ve agrega sektörü, deniz tuzu ve yol tozlarının katkısı sadece kentsel istasyonda görülmüştür.

Ari vd (2015) Eskişehir Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsünde 2014 yılında yaptıkları çalışmada $PM_{2,5}$ örnekleri toplamışlardır. Toplanan örneklerin organik ve inorganik kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Kaynak belirleme için PMF modeli uygulanmış ve her bir kaynağın kaynak katkıları hesaplanmıştır. Bulunan 4 kaynak faktörü sırasıyla evsel ısınma, endüstri faktörü, trafik emisyonları ve yer tozu olarak sıralanmıştır.

Bozkurt vd (2015) 28 Ocak – 25 Mart 2015 tarihleri arasında kent merkezinde bulunan Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulunda ve yarı kırsal Düzce Üniversitesi Konuralp Yerleşkesinde PM_{10} örneklemeleri yapmışlardır. ICP-MS ile 20 adet elementin analizi yapılmış ve evsel ısınma ve trafik kaynaklarına daha yakın olan kent merkezindeki istasyonun metal konsantrasyonlarının yarı kırsal istasyona göre genellikle yüksek olduğu belirlenmiştir. Elementlerin zenginleştirme faktörleri hesaplanmış ve Pb, Sn, As, Zn, Sb, Mo elementlerinin zenginleştirme faktörleri yüksek bulunmuştur. Bu elementlerin kaynağı olarak ısınma amaçlı yakıt kullanımı ve trafik belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü düşük bulunan elementlerin ise en önemli kaynağının yer kabuğu olduğu söylenebilir.

Ertürk vd (2015) yaptıkları çalışmada Kütahya ilinde biri kentsel diğeri kırsal olmak üzere iki noktada 2015 yılı Ağustos ayı içinde 10'ar gün boyunca günlük örnekler

toplamışlardır. Örneklemeler kaskat impaktör ile yapılmış ve 6 farklı partikül boyutunda örnekleme yapılmıştır. Kırsal istasyon termik santrallerin etkilerinin görülebilmesi için Tavşanlı ilçesine kurulmuştur. Metal Analizleri ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Elementel içerik analizleri yapılmış ve toprak kaynaklı elementler daha büyük partikül boyutlarında görülürken, antropojenik elementler daha küçük partikül boyutlarında bulunmuştur.

2.8. Antalya'da Gerçekleştirilen Önceki Çalışmalar

Antalya diğer şehirlerimizin aksine araştırmacıların son 20 yıldır dikkatini çeken bir lokasyon olmaktadır. Bunun en önemli sebebi, bir Akdeniz şehri olması dolayısıyla bölgede, özellikle Afrika'nın kuzeyinden çöl tozlarının ve Avrupa'nın çeşitli bölgelerinden ise endüstriyel emisyonların gözlenebilmesidir.

Antalya şehir merkezinde hava kalitesini izlemek amacıyla Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na bağlı olarak Antalya Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü'nce işletilen bir, Antalya Büyükşehir Belediyesi'nce işletilen üç olmak üzere toplam dört noktada sabit PM_{10} ve kükürt dioksit ölçümleri yapılmaktadır. Ayrıca Antalya Büyükşehir Belediyesi bünyesinde bir adet kükürt dioksit, azot oksitler, ozon ve PM_{10} ölçümü yapan mobil araç bulunmaktadır.

Bu izleme çalışmalarından başka bölgede Antalya - Kemer yolu üzerinde 1993 - 2001 yılları arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nce yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak örnekleme yapılmıştır. Örnekler 48 element, 4 iyon ve siyah karbon için analiz edilmiş olup, söz konusu dönemde elde edilen veriler ile 1 yüksek lisans, 2 doktora çalışması tamamlanmıştır (Güllü 1996, Doğan 2005, Öztürk 2009). Bu çalışmalarda asıl amaç, kentsel hava kirliliğine sebep olan metalleri ölçmekten ziyade, uzun mesafeli taşınım ile ülkemize ulaşan kirlilikleri ve kaynaklarını tespit etmeye yöneliktir. Öztürk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bölgeyi etkileyen kaynakların toprak, deniz taşımacılığından kaynaklı yakıt yanması, kömür yanması, trafik emisyonları ve deniz tuzu olduğu sonucuna varılmıştır (Ozturk vd 2012). Daha önce Gullu vd (2005) tarafından yapılan çalışmada bölgeyi etkileyen antropojenik kaynakların Türkiye'nin batısı, Ukrayna, Yunanistan, Romanya, Fransa ve İspanya'nın kıyı kesimleri ile Rusya'nın Karadeniz'e kıyısı olan kesimleri olduğu belirlenmiştir. Doğan vd (2008)'de yaptıkları kaynak belirleme çalışmasında, bölgeyi etkileyen iki ayrı toprak kökenli kaynak bulmuşlardır. Bu kaynaklardan birisinin bölgedeki yerel toprağı temsil ettiği ve diğer toprak kaynağının ise Sahra'dan taşınan çöl tozu olduğu belirtilmiştir. Bu üç çalışmada da denizden kaynaklı deniz tuzu faktörü doğal bir kaynak olarak belirlenmiştir. Ayrıca, antropojenik kaynaklı olarak bilinen sülfat ve nitrat iyonlarının potansiyel kaynak bölgelerini belirlemeye yönelik yapılan çalışmada, Türkiye'nin batı kıyılarının, Yunanistan'ın, Rusya'nın ve Ukrayna'nın Karadeniz kıyılarının önemli kaynak bölgeler olduğu belirlenmiştir (Doğan vd 2010).

Bu çalışmalar serisinden başka, aynı örnekleme noktasında 1993-1994 yılları arasında, eser elementlerin ve iyonların parçacık boyut dağılımları incelenmiştir (Kuloglu ve Tuncel 2005). Deniz kaynaklı elementlerin kütle orta çapı 4,6 - 5,3 µm arasındayken, toprak kaynaklı elementlerin kütle orta çapı 3,0-3,5 µm olarak belirlenmiştir. Sahra

tozundan etkilenen örneklerdeki toprak kökenli elementlerin kütle orta çapının %30 daha düşük olduğu belirlenmiştir. Antropojenik kaynaklı elementlerden As, Cd, Mo, Pb, Se, ve Zn'nin kütle orta çapları 1,01-1,25 µm arasında değişiklik göstermiştir. Bu elementlerin %10 - 30'u arasındaki kütlelerin partiküler çaplarının 2,1 µm'den büyük olduğuna değinilmiş ve bunun en önemli sebebi olarak bu elementlerin topraktan da kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Br, Cr, Ni ve V'un bi-modal (çift tepeli) partiküler kütle dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin ince kısmının antropojenik faaliyetlerden kaynaklandığı, Br'un kaba kısmının denizden, Cr, Ni ve V'un kaba kısımlarının ise topraktan kaynaklandığı belirtilmiştir (Kuloglu ve Tuncel 2005).

1992 - 1994 yılları arasında aynı bölgede yağmur suyu örnekleri toplanmış ve yağmurun elementel ve iyon kompozisyonu belirlenmiştir. Doğu Akdeniz bölgesinin en önemli karakteristiğinin, topraktan atmosfere salınan $CaCO_3$ partiküllerinin yağmur suyundaki asitliği nötralize etmesi olduğu vurgulanmıştır. Toprak kökenli elementler haricindeki metallerin konsantrasyonlarının kış aylarında istatistiksel olarak daha yüksek olduğu, toprak kökenli elementlerin konsantrasyonlarının ise yaz aylarında daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Al-Momani vd 1998).

Antalya bölgesinde 2005 yılında tamamlanan ve ortam havasındaki ozon kirliliğinin ağaçlar üzerine olan etkisini inceleyen bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, Mayıs 2003 - Ekim 2004 tarihleri arasında Akdeniz bölgesi ormanlık alanında pasif örnekleme tekniği ile yer seviyesi ozon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bölgedeki ozon konsantrasyonlarının 13 - 410 µg/m^3 arasında olduğu ölçülmüştür. Genel olarak en yüksek ozon konsantrasyonları ilkbahar ve yaz aylarında yüksek rakımlı bölgelerde tespit edilmiştir. Örnekleme bölgelerinden toplanan doğal bitki türlerinin yapraklarında gözle yapılan incelemelerle, stoma yoğunluğunun ve fotosentetik pigment kayıplarının incelenmesi sonucunda, bölge genelinde incelenen 41 farklı doğal tür arasında 11 türün ozon biyoindikatörü olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir (Gullu vd 2005).

Guvenç vd (2003) yaptıkları çalışmada Antalya'da toprak örnekleri toplamışlar ve elementel içeriklerini incelemişlerdir. Örnekleme alanı bütün yerleşim yerleri ve endüstriyel alanları içine alacak şekilde seçilmiştir. Buna ek olarak şehrin etrafındaki kırsal kesimler de örneklemeye dahil edilmiştir. Seçilen örnekleme alanı 2,5 x 2,5 km'lik gridlere bölünmüş ve örnekler her bir gridin köşelerinden toplanmıştır. Her bir gridden bir tanesi köşe noktasından ve diğerleri ondan yüzer metre uzakta olacak şekilde beş örnek toplanmıştır. Analizlerde bu beş örnek karıştırılıp homojenize edilerek kullanılmıştır. Beklenmedik sonuçların çıktığı numunelerde, örnekler tekrardan bu sefer karıştırılmadan tek tek analiz edilmiş ve farklılığın bölgenin özelliğinden mi yoksa farklı bir kaynaktan mı meydana geldiği anlaşılmaya çalışılmıştır. Toplanan örnekler atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile analiz edilmiş ve 13 elemente bakılmıştır. Toplanan 73 örnekten 10 tanesi ise buna ek olarak INAA ile analiz edilmiş ve 40 elemente bakılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Antalya toprağının atmosferik partiküllerden ayrılıp çökelen zehirli metaller içeren kirlilikten etkilendiği görülmüştür. Uzun yıllar boyunca kirleticilerin birikmesi ile meydana gelen toprak kirliliği endüstriyel atıkların bilerek veya

yanlışlıkla saçılması ile oluşan kirlilik kadar şiddetli değildir. Buna rağmen atmosferik çökelme oldukça büyük alanları etkileyebilir.

Antropojenik kaynaklardan meydana gelen yüksek elementel konsantrasyonların bir örnekleme alanından diğerine çok farklılık göstermesi beklenir. Çünkü konsantrasyon değerleri örnekleme alanı ile kaynak noktası arasındaki mesafeye bağlıdır. Konsantrasyonlarındaki bu güçlü değişikliklerden dolayı bu elementlerin konsantrasyonlarının görece yüksek standart sapmalarının, çarpık sıklık dağılımlarının ve yüksek aritmetik ortalama/ortanca oranlarının olması beklenir. Toprak kaynaklı elementlerin ise normal dağılıma ve benzer aritmetik ortalama ve ortanca değerlerine sahip olmaları beklenir. Bu bilgilere göre yapılan incelemelerde Antalya'da Cu, Cr, Ni, Zn ve Pb elementlerinin toprak konsantrasyonlarının antropojenik aktiviteler sonucu arttığı sonucuna varılmıştır (Guvenç vd 2003).

Guvenç vd (2003) yaptıkları çalışmanın devamında Na ve Mg elementlerinin konsantrasyonlarının çok kendilerine özgü olduğunu ve sahil kesiminde yüksek konsantrasyonlarda bulunurken çalışma alanının kuzeyine gidildikçe konsantrasyonlarının düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara bakılarak Na ve Mg elementlerinin kaynağının deniz tuzunun çökelmesi olduğu tespit edilmiştir.

Pb, Zn, Cu ve Cd gibi antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarının çalışma alanının kuzeyinde organize sanayi ve kireç fabrikasının bulunduğu noktalarda yüksek olduğu saptanmıştır. Bu bölgedeki toprak kirliliğinin sebebi olarak kireç fabrikasından çok organize sanayi düşünülmektedir. Bununla birlikte Cu, Pb, Cd ve daha düşük seviyelerde olsa da Zn elementleri konsantrasyonlarının aynı zamanda yerleşim alanlarının olduğu bölgelerde de yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun kaynağı olarak motorlu taşıtlar ve bacalardan çıkan insan kaynaklı emisyonlar belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda Cu ve Zn ferrokrom tesisinin etrafında tespit edilmiştir. Ferrokrom tesisi bulunduğu bölgedeki Cu, Cd ve Zn'nun kaynağı olarak belirlenmiştir. Aynı bölgede görülen yüksek Pb konsantrasyonlarının kaynağı olarak ise o bölgedeki yüksek trafik aktiviteleri gösterilebilir. Enerji santrali küçük bir kaynak olmasına rağmen tesis bölgesinde oldukça yüksek Cu, Cd ve Zn konsantrasyonları gözlenmiştir (Guvenç vd 2003).

Cr ve Ni konsantrasyonları benzer dağılımlar göstermektedir. Ayrıca Cr ve Ni hem antropojenik hem de toprak kaynaklı elementlerdir. Endüstriyel bölgeler ve yerleşim alanlarında yüksek Ni konsantrasyonlarının kaynakları yüksek ihtimalle antropojeniktir. Beklenildiği gibi Cr konsantrasyonları ferrokrom tesisi çevresinde yüksektir. Çalışma alanının en batı kısmında oldukça geniş bir alanda Ni ve Cr konsantrasyonları yüksek çıkmıştır. Yaklaşık 10 km genişliğindeki bu alanda herhangi bir antropojenik kaynak bulunmamaktadır. Örnekleme alanının bu bölgesinde Ni ve Cr açısından oldukça zengin ofiolitik kayalar bulunmaktadır (Guvenç vd 2003).

Toprak zenginleştirme faktörleri hesaplanmış ve Cu, Cr, Mg, Zn, Cd, Fe ve Pb elementleri kent toprağında yüksek bulunmuştur. Bu elementlerden Fe hariç diğer hepsi antropojenik kaynaklı elementlerdir. Son olarak sonuçlara faktör analizi uygulanmış ve

kirlenmemiş toprak, kirlenmiş toprak ve deniz tuzu ve motorlu araçların emisyonlarının çökelmesinden etkilenmiş toprak olmak üzere 3 faktör bulunmuştur (Guvenç vd 2003).

Önceki çalışmalardan da görüleceği üzere daha önce Antalya şehir merkezinde PM_{10} karakterizasyonu ve kaynaklarına ilişkin herhangi bir çalışma yapılmadığından bu çalışmanın yapılmasına gerek duyulmuştur.

2.9. Dünya'da Son On Yılda Gerçekleştirilen Çalışmalardan Bazı Örnekler

Mazzei vd (2008) yaptıkları çalışmada kuzeybatı İtalya'da yer alan sahil kenti Genoa'da 4 farklı kentsel alanda PM_{10}, $PM_{2,5}$ ve PM_1 örneklerini 2 μm gözenek büyüklüğünde 47 milimetre çapında filtreler ile toplamışlardır. Örneklemeler Mayıs 2002 – Temmuz 2005 yılları arasında 3 yıl yapılmıştır. Toplanan örneklerin elementel bileşimi Enerji Dağılımlı X-lşınları Floresans Spektrometresi (EDXRF) ile analiz edilmiş ve 26 elemente bakılmıştır. Kaynak belirlemesi için Pozitif matris faktorizasyon (PMF) modeli kullanılmış ve 4 örnekleme alanı içinde ortak 4 faktör bulunmuştur. Bunlar: Toprak (Al ve Si), Deniz (Na, Cl ve Br), Trafik (Cu, Zn ve Pb) ve ağır petrol yakımı(V, Ni ve ikincil S) olarak sıralanabilir. Örnekleme alanlarından bir tanesinin Maden eritme ocağı (Fe ve Mn) ile Zn-Pb olmak üzere iki ek faktöre sahip olduğu belirlenmiştir.

Arruti vd (2011) yılında yaptıkları çalışmada İspanya'nın Cantabria bölgesinde üçü kentsel ve bir tanesi kırsal alan olmak üzere 4 noktada PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örnekleri toplamışlardır. $PM_{2,5}$ örnekleri sadece bir kentsel alanda yüksek hacimli örnekleyici (30 m^3/s, 24 saat örnekleme süresi, haftada 3 örnek ve 150 mm çapında cam elyaf filtre) ile toplanmış. Diğer örnekleme alanlarında ise düşük hacimli (2,3 m^3/s, 48 saat örnekleme süresi, haftada 2 örnek ve 47 mm çapında kuvars lifi filtre) örnekleyiciler kullanılmıştır. Örneklemeler 2008-2009 yılları arasında 2 yıl süre ile yapılmıştır. Yüksek hacimli örnekleyicilerin kullanıldığı alanda tam bir PM konsantrasyonu elde edebilmek adına Eylül 2009 – Ekim 2009 ayları arasında kuvars lifi filtreler kullanılmıştır. 150 mm çapındaki cam elyaf filtreler 3 parçaya bölünüp elementel içerik belirlemek için İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile, suda çözünebilen iyonlar için iyon kromatografi (IC) cihazı ile analiz edilmiştir. Toplam karbon için de Termal analiz yapılmıştır. Kaynak belirleme için Temel bileşenler analizi (PCA) ve PMF modeli kullanılmıştır. PM_{10} boyutunda 3 faktör (trafik, endüstriyel kaynaklar ve kentsel geri plan kaynakları) ve $PM_{2,5}$ boyutunda da yine 3 faktör (trafik, endüstriyel kaynaklar ve yakma prosesleri) belirlenmiştir.

Cuccia vd (2013) İtalya'nın Genoa (Corso Firenze) şehrinde yaptıkları çalışmada PM_{10} ve $PM_{2.5}$ örneklerini iki ayrı örnekleyici ile Mayıs 2009 – Mayıs 2010 yılları arasında tek noktada (kentsel geri plan) toplamışlardır. Her iki örnekleyicide de 2 μm gözenek boyutuna sahip 47 mm teflon (polytetrafluoroethylene (PTFE)) filtreler kullanılmıştır. Nisan - Mayıs 2010 tarihleri arasında 2 örnekleyici de $PM_{2.5}$ örneklemesi için kullanılmış ve teflon membran filtre ile birlikte kuvars lifi filtreler kullanılmıştır. PM_{10} örnekleri için üçüncü bir örnekleyici kullanılmıştır. Teflon filtrede tutulan PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örnekleri ED-XRF ile analiz edilmiştir. Kuvars lifi ile toplanan örnekler önce

elementel karbon ve organik karbon için termal optik geçirgenlik tekniği ile analiz edilmiş kalan filtreler ise IC ile analiz edilmiştir. PM_{10} örnekleri IC ile analiz edilmiştir. Kaynak belirleme için Nisan - Mayıs 2010 tarihleri arasındaki örnekler kullanılmış ve çıkan sonuçlara PMF modeli uygulanmıştır. PM_{10} boyutunda 7 faktör (toprak, deniz tuzu, trafik, petrol yakımı, ikincil sülfat, ikincil nitrat ve $NaNO_3$) ve $PM_{2.5}$ boyutunda 6 faktör (toprak, deniz tuzu, trafik, petrol yakımı, ikincil sülfat, ikincil nitrat) belirlenmiştir.

Theodosi vd (2011) yaptıkları çalışmada iki tanesi Eylül 2005 – Ağustos 2006 tarihleri arasında Atina'da (kentsel ve banliyö) ve bir tanesi de Temmuz 2004 – Temmuz 2006 tarihleri arasında Girit'te (bölgesel geri plan) olmak üzere 3 farklı noktada örnekleme yapmışlardır. Örneklemeler 3 günde 1 yapılmış ve $PM_{2,5}$, PM_{10} ve PM_1 boyutlarında toplanan örnekler IC ve ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Rodriguez vd (2002) İspanya'da Ebro vadisi (kırsal) ve L'Hospitalet (kentsel) olmak üzere 2 noktada PM_{10} örnekleri toplamışlardır. Kırsal alanda örnekler Mart 1999 – Temmuz 2000 tarihleri arasında, kentsel alanda ise örnekler Haziran 1999 – Haziran 2000 tarihleri arasında toplanmıştır. Örnekler haftada 2 kere 24 saatlik olarak yüksek hacimli (30 m^3/s) örnekleyiciler ile 15 cm çapında kuvars lifi filtreler üzerinde toplanmışlardır. Elementel içeriğin belirlenmesi için (ICP-AES) kullanılmıştır. Ayrıca iyonların konsantrasyonları çeşitli yollar ile belirlenmiştir. Kırsal alan için 4 faktör (toprak elementleri, deniz aerosolleri, NO_3^- ve deniz tuzu olmayan-SO_4^{2-}) belirlenmiştir. Kentsel alan için de yine 4 faktör belirlenmiştir (mineral toz, deniz aerosolleri, NO_3^- ve deniz tuzu olmayan-SO_4^{2-}).

Santacatalina vd (2010) Güneydoğu İspanya'da yaptıkları çalışmada 2 tane kentsel endüstriyel (PM_{10}, $PM_{2,5}$), bir tane kentsel geri plan (PM_{10}, $PM_{2.5}$) ve bir tane de banliyö endüstriyel (PM_{10}) olmak üzere 4 noktada örnekleme yapmışlardır. 24 saatlik örnekler yüksek hacimli (30 m^3/s) örnekleyiciler ile toplanmıştır. Örneklemeler 3 yıl yapılmış ve her ay 1 hafta $PM_{2,5}$, 3 hafta PM_{10} örnekleri toplanmıştır. Örnek toplamak için kullanılan 15 cm çapındaki kuvars mikro fiber filtreler örnekler toplandıktan sonra 3 parçaya bölünüp bir parçası ICP-MS ve ICP-AES ile analiz edilmiştir. Diğer parçalar ise IC ve toplam karbon için LECO analizör ile analiz edilmiştir. Kentsel endüstriyel bölgelerin sonuçlarının kaynak belirlemesi için PMF modeli yapılmıştır ve 7 tane faktör belirlenmiştir (mineral, trafik, ikincil sülfat, petrol koku, deniz spreyi, endüstriyel, ikincil nitrat).

Seneviratne vd (2011) Sri lanka'nın başkenti Colombo'nun şehir merkezi ve kuzeydoğu kısmında iki noktada yaptıkları çalışmada 2000-2008 yılları arası toplamda 500 adet PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örneği toplamışlardır. Örnekler sadece hafta içi toplanmıştır. 24 saatlik örnekleme yapılmış olup $PM_{2,5}$ örnekleri 0,4 μm gözenek boyutuna sahip nuclepore filtreler ile PM_{10} örnekleri ise 8 μm gözenek boyutuna sahip nuclepore filtreler ile toplanmıştır. Sadece $PM_{2.5}$ örneklerinin ED-XRF ile elementel içeriği (18 element) belirlenmiştir. Her iki nokta için de kaynak belirleme amacıyla PMF modeli uygulanmış ve şehir merkezinde toplam 4 faktör (motorlu araçlar, yol tozu, biyokütle yakımı ve deniz tuzu) ve diğer noktada da 4 faktör (Motorlu araçlar, yol tozu, biyokütle ve deniz tuzu) belirlenmiştir.

Begum vd (2004) yaptıkları çalışmada Bangladeş'te bir tanesi kentsel (Ağustos 2001 – Mayıs 2002) diğeri yarı meskun (Haziran 2001 – Haziran 2002) olan iki noktada PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örnekleri toplamışlardır. $PM_{2,5}$ örnekleri 0,4 μm gözenek boyutuna sahip nuclepore filtreler ile PM_{10} örnekleri ise 8 μm gözenek boyutuna sahip nuclepore filtreler ile toplanmıştır. Elementel içeriğin belirlenmesi için Proton ile uyarılmış X ışını emisyonu (PIXE) analizi yapılmıştır ve toplamda 18 elemente bakılmıştır. Kaynak belirme için PMF modeli ve KOF uygulanmıştır. Kentsel örnekleme alanında hem PM_{10} hem de $PM_{2,5}$ boyutları için beşer tane faktör bulunmuştur. PM_{10} için, motorlu araçlar, toprak kaynaklı tozlar, biyokütle yakımı, yol tozu ve deniz tuzu ve $PM_{2,5}$ için, motorlu araçlar, toprak kaynaklı tozlar, yapı, yol tozları, deniz tuzu olarak belirlenmiştir. Yarı meskun örnekleme alanı için ise PM_{10} boyutlarında 6 faktör (toprak, yol tozu, deniz tuzu, metal eritme, motorlu araçlar ve iki zamanlı motorlar (Zn, BC, Fe)) ve $PM_{2,5}$ boyutlarında 7 faktör (biyokütle yakımı, toprak, yol tozu, deniz tuzu, metal eritme, motorlu araçlar ve iki zamanlı motorlar (Zn, BC, Fe)) bulunmuştur.

Achilleos vd (2016) Kıbrıs'ta 4 ana şehirde (Limassol, Nicosia, Larnaca, Paphos) kentsel noktalarda Ocak 2012 – Ocak 2013 tarihleri arasında yaptıkları çalışmada $PM_{2,5}$ ve PM_{10} örneklemesi yapmışlardır. Örneklemeler Limassol'da 3 günde 1 diğer noktalarda 6 günde 1 yapılmıştır. 37 mm filtreler kullanılmış ve her noktada aynı anda 4 örnekleyici çalıştırılmıştır. Teflon filtrelerde toplanan PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örnekleri kütle, siyah karbon ve eser elementlerin tayini için kullanılmıştır. Önceden fırınlanmış kuvars lifi filtreler $PM_{2.5}$ örneklerinin elementel karbon (EK) ve organik karbon (OK) içeriklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Sodyum karbonat kaplı cam elyaf filtreler ise $PM_{2,5}$ partikül boyutunda nitrat ve sülfat tayini için kullanılmıştır. Eser elementlerin tayini XRF ile yapılmıştır. EK/OK belirlenmesi için TOT, anyonlar için IC ve siyah karbon için Duman lekesi reflektometresi kullanılmıştır. Kaynak belirlenmesi için PMF modeli kullanılmış ve $PM_{2,5}$ için 7 faktör (bölgesel sülfür, araç emisyonları, biyokütle yakımı, tekrar havalanmış toprak, petrol yakımı, yol tozları ve deniz tuzu) ve PM_{10} için ise 3 faktör (yol tozları, mineral tozlar ve deniz tuzu) belirlenmiştir.

Masiol vd (2014) yaptıkları çalışmada İtalya'nın Venedik şehrinde 3 farklı örnekleme alanında (kentsel geri alan, yarı kırsal sahil ve endüstriyel) Şubat 2009 – Şubat 2010 tarihleri arasında her noktada 2 tane düşük hacimli örnekleyici olacak şekilde $PM_{2.5}$ örnekleri toplamışlardır. Örnekleyicilerin bir tanesinde 47 mm kuvars lifi filtreler diğerinde ise cam elyaf filtreler kullanılmıştır. Kuvars lifi filtreler ile toplanan örnekler IC, ICP-MS ve ICP-OES (filtreler ikiye bölünerek) için kullanılmıştır ve 18 elemente ve 9 iyona bakılmıştır. Cam elyaf filtreler ise Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAHs) belirlenmesi için Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GS-MS) ile analiz edilmiştir. Kaynak belirlenmesi için PMF modeli uygulanmış ve 6 tane faktör bulunmuştur (amonyum sülfat, amonyum nitrat, fosil yakıtlar, trafik, endüstriyel, cam yapımı).

2.10. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Antalya farklı gelir gruplarına ev sahipliği yapmaktadır. Bu durum özellikle son yıllarda artan göç ile birlikte şehirdeki hava kalitesine olumsuz bir yük getirmektedir. Hava kalitesindeki düşüş kent yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bilhassa kış aylarında akşam saatlerinde inversiyon ile birlikte yüksek fosil yakıtı kullanımı şehirdeki görüş seviyesini düşürmekte ve halkta şikayetlerin oluşmasına sebep olmaktadır. İl genelinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından bir, Antalya Büyükşehir Belediyesi tarafından üç noktada saatlik 10 mikrometreden küçük partikül madde örneklemeleri yapılmaktadır. Ancak bu partikül maddelerin kompozisyonları belirlenemediği için sağlıklı bir kaynak belirleme çalışması sürdürülememektedir. Kaynaklar net olarak belirlendiği takdirde bunlara karşı önlem alınmasına yönelik olarak çalışmalar daha etkili olacaktır.

Bu tez kapsamında yapılan literatür taraması ile Dünya ve Türkiye genelinde ortam havalarındaki partikül madde konsantrasyonlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar irdelenmiştir. Türkiye'nin farklı bölgelerinde yapılan bir çok çalışma ile ortam havalarındaki partikül madde konsantrasyonları ve kaynakları belirlenmiştir (Yatkin 2006, Şamlioğlu 2007, Süren 2007, Munzur 2008, Ulutaş 2010, Sağırlı 2013, Özlü 2014).

Bu çalışmanın özgünlüğü Antalya şehir merkezi için ilk defa ortam havasında partikül madde konsantrasyonlarının ve kaynaklarının belirlenmesidir. Bu çalışma ile Antalya atmosferini etkisi altına alan kaynaklar ve bunların elementel kompozisyonları belirlenmiştir. Kurulan istasyondan elde edilen örnekler EDXRF cihazı ile analiz edilmiş ve içerisindeki metal kompoziyonu belirlenmiştir. Daha sonra uygulanan ve bir kaynak belirleme modeli olan Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) modeli yardımıyla, kirliliğe yol açan kaynaklar ve kaynakların katkı oranları belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışma Alanı

Antalya, tarih, tarım, turizm ve ticaretin iç içe bulunduğu bir şehirdir. Akdeniz Bölgesinin batı kesiminde yer alan Antalya'da Toros Sıradağları ilin kara sınırlarını meydana getirmektedir. İlin güneyinde Akdeniz, doğusunda Mersin, Karaman ve Konya, kuzeyinde Isparta ve Burdur, batısında ise Muğla illeri ile çevrelenmektedir. Antalya ilinin toplam yüzölçümü 20 791 km^2'dir. Batıdaki Teke yöresinde geniş platolar ve havzalar yer alır. Antalya ili iklimi genel olarak Akdeniz iklimine girmektedir. Yazları sıcak ve kurak, kışları ılık ve yağışlıdır. Daha iç kesimlerde ise Soğuk Yarı - Kara İklim tipi görülmektedir. Kıyıdan 500 - 600 m yüksekliğe kadar olan yerlerde aşırı yaz kuraklığına uyan, kışın da yeşil kalan makiler egemendir. Özellikle Batı Toroslarda saf sedir ormanları vardır. 2 000 m'nin üstünde iğne yapraklı ağaçlar daha seyrek ve bodurdur. Teke yaylasındaki yüksek ovalarda meşe ormanlarının tahribi sonucu oluşmuş step bitkileri yetişir (Türkiye İstatistik Kurumu 2014)

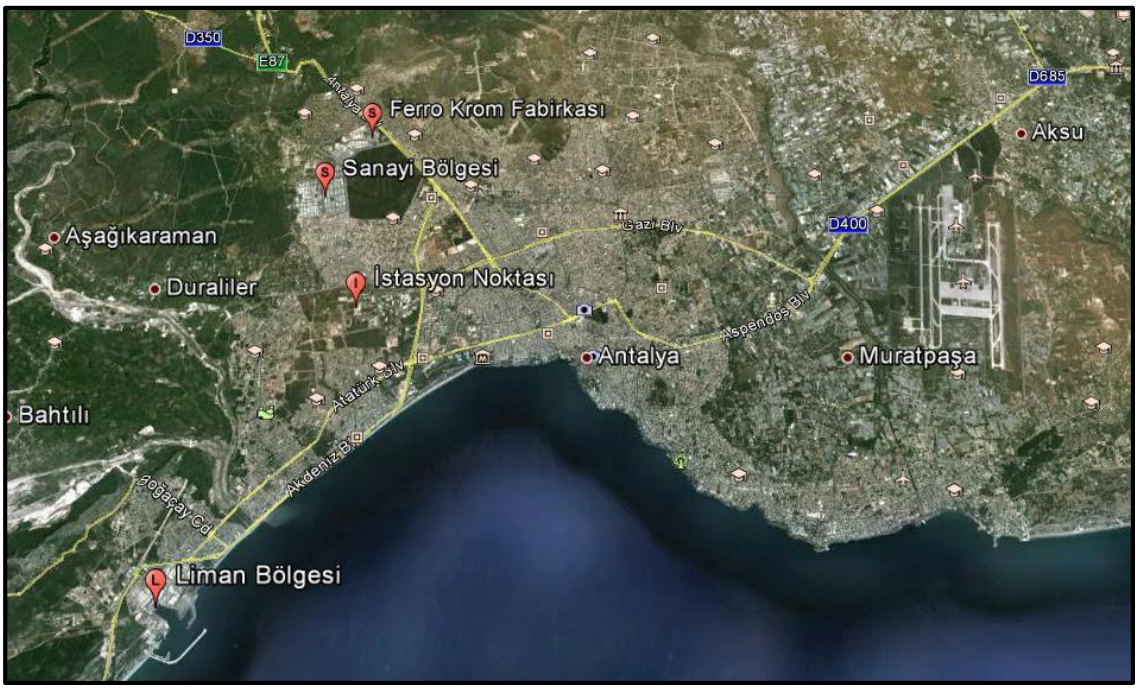
Antalya, Türkiye'de tarihsel geçmiş yönünden en zengin illerimizden biridir. İl merkezinin kuzeybatısında ile 20 km mesafede bulunan Karain Mağarası'nda yapılan kazılarda M.Ö 220 bin yılından bugüne kadar kesintisiz bir uygarlığın varlığı ortaya çıkarılmıştır (Türkiye İstatistik Kurumu 2011). Antalya'nın 2013 yılı sonu itibarıyla nüfusu 2 158 000'dir. Antalya son yıllardaki nüfus artış hızı ile dikkat çekmektedir. Son beş yıllık dönemde yıllık ortalama %2,98'lik nüfus artışı ile nüfusu en çok artan iller sıralamasında İstanbul ve Ankara'nın ardından 3. şehir olmuştur (Türkiye İstatistik Kurumu 2014). Ayrıca, nüfus artışına paralel olarak, şehirdeki motorlu kara taşıtı yıllık artış hızı %5,4 olmuş ve ülkemizdeki araç sayısındaki yıllık artış hızı olan %5,3 değerinin üzerinde olmuştur.

Antalya ilinde tarım çok önemli bir gelir kaynağı olup 2012 yılı itibariyle toplam yüzölçümünün yaklaşık %17,7'sinde tarımsal faaliyet gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar söz konusu alanın Türkiye'deki toplam tarımsal alan içerisindeki oranı %1,55 seviyesinde olsa da, tarımsal faaliyetlerin ülkemiz toplam üretim değerine oranı %8,39'dur. Bu veriler incelendiğinde, Antalya'da birim alanda sürdürülen tarımsal faaliyetin Türkiye geneline göre 5,4 kat daha değerli olduğu sonucu çıkmaktadır. Tarımsal faaliyetlerin ekonomik olarak değerli olmasındaki en önemli parametre, Türkiye'deki toplam örtü altı sebze ve meyve üretiminin yaklaşık %50'sinin Antalya'da gerçekleşmesidir. Ülkemizde üretilen tahıl ve diğer bitkisel ürünlerin, sebzelerin ve meyvelerin, sırasıyla %0,99'u, %14,4'ü ve %6,67'si Antalya'da üretilmektedir.

Antalya, sağlamış olduğu kültür, deniz, spor, sağlık, kış, golf, kongre, yayla, doğa, mağara, kamp ve karavan, av ve inanç turizmleri alanlarında ülkemizin en önde gelen cazibe merkezidir (T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı 2014). 2013 yılında ülkemizi ziyaret eden 34 910 098 yabancı turistin yaklaşık %32'si (11 120 730 kişi) Antalya'dan yurda giriş yapmıştır. Bu oranla Antalya, Türkiye'nin en çok ziyaret edilen şehri olmuştur (T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı 2014). Devlet Hava Meydanları (2014) verilerine göre, Antalya Havalimanı'nı kullanan yolcu sayısı 2007 yılında 17 710 385 iken, bu sayı 2013

yılında 27 003 712 olmuştur. Diğer bir deyiş ile son altı yılda uçak ile seyahat eden yolcu sayısının yıllık ortalama artış hızı yaklaşık %7'dir.

Bu çalışmada, örnekleme Akdeniz Üniversitesi Kampüsü'nde bulunan üç katlı Mühendislik Fakültesi binasının çatısında yapılmıştır (36,88ºK, 30,63ºD). İstasyonun yeri ve etrafındaki yerleşim yerleri hakkındaki bilgiler Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Örnekleme istasyonu, yerden 15 m yukarıda bulunmaktadır. Deniz seviyesinden yüksekliği 30 m ve denizden uzaklığı 2,5 km'dir. İstasyonun yakınında herhangi bir noktasal ya da alansal önemli antropojenik kaynak yer almamaktadır.



Şekil 3.1. İstasyonun bulunduğu kampüs çevresinin görüntüsü

Üniversite yerleşkesinin kuzeyinde ve güneyinde Antalya'yı doğu - batı doğrultusunda, doğusunda şehri kuzey - güney doğrultusunda bağlayan ana yollar bulunmaktadır. Özellikle kampüsün kuzeybatısında bulunan kavşak ile kampüsün doğusunda ve güneyinde bulunan yollar gün boyu yoğun trafiğin gözlendiği bölgeler olarak dikkat çekmektedir. Kentin büyük çoğunluğu kampüsün doğusunda yer almaktadır.

İstasyonun kuzey batısında tek katlı evlerden oluşan Avni Tolunay Mahallesi yer almaktadır. Burada seraların yanı sıra küçük ölçekli sanayi de bulunmaktadır. İstasyonun kuzeyinde daha düzenli yerleşimin yer aldığı Gülveren, Kültür ve Yeşilyurt Mahalleleri yer almaktadır. Burada sadece 4 - 5 katlı evler bulunmakta, sanayi bu kısımda yer almamaktadır. Bu mahallelerin kuzeyinde kentin sanayi bölgesi olan Akdeniz Sanayi Sitesi yer almaktadır. Akdeniz Sanayi Sitesi'nde demir doğramadan oto tamirine, pimapenden yemek imalatına kadar 36 farklı sektörde faaliyet gösteren 2200'ün üzerinde

farklı işyeri bulunmaktadır (Akdeniz Sanayi Sitesi, 2011). Akdeniz Sanayi Sitesi'nin örneklemenin yapılacağı yere olan uzaklığı yaklaşık olarak 2.5 km'dir. Sanayi bölgesinin arkasında, istasyonun 4.2 km kuzeyinde Aksu Madencilik-Sarp İnşaat grubuna bağlı olarak çalışan Eti Elektrometalurji A.Ş. Ferrokrom Fabrikası yer almaktadır. Bu fabrikada, yıllık 12 000 ton düşük karbonlu ferrokrom üretimi, 8 000 ton silikoferrokrom, 10 000 ton yüksek karbonlu ferrokrom, 18 500 ton karpit ve 12 000 ton soderberg elektrot pastası üretimi yapılmaktadır (Eti Elektrometalurji A.Ş. 2014).

İstasyonun doğusunda kentin yeni yerleşim yerlerinden biri olan Uncalı Mahallesi ve güneyinde Altınkum ve Pınarbaşı Mahalleleri yer almaktadır. Özellikle güney kesimde turizm faaliyetleri yoğundur. Ayrıca, istasyonun 7,5 km güney batısında Antalya Ticari Limanı yer almaktadır. Bu limanın kullanım amacı Antalya ve civarındaki illerden üretilen çimento, cüruf alüminyum, mermer ve krom gibi maddelerin ihracıdır. Antalya Ticari Liman'ında konteyner, kuru yük dökme ve genel yük gemilerini barındırabilecek 10 iskele bulunmaktadır. 2011 yılı itibariyle, limanın kuru yük ve genel yük elleçleme kapasitesi yıllık 5 milyon ton ve konteyner elleçleme kapasitesi ise yıllık 500,000 TEU'dur (Global Liman İşletmeleri 2014) Limanı kullanarak yapılan yüklemelerde tırlar kullanılmaktadır. Bu tırlar Üniversite'nin güneyini ve doğusundaki yolları kullanarak limana yük götürmekte ya da limandan yük getirmektedir.

3.2. Örnekleme

3.2.1. Örnekleme ekipmanı ve süresi

Bu çalışmada örnekleme "GENT" Stacked Filter Unit (SFU) marka sıralı filtreler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda PM_{10}'dan büyük partiküllerin filtre sistemine girmesini engellemek amacıyla bir ön-impaktör yer almaktadır. Hava ön-impaktörden geçtikten sonra sıralı iki filtre sistemine girmektedir. Önce, aerodinamik çapı 10 µm ile 2,5 µm arasındaki partiküller 47 mm çapında, 8 µm gözenekli polikarbonat nüklepore filtre ile tutulmakta, sonra, aerodinamik çapı 2,5 µm'den daha küçükler 47 mm çapında, 0,4 µm gözenekli polikarbonat nüklepore filtrede tutulmaktadır.

Çalışmada da vakum pompası dakikada yaklaşık 16.7 litre hava çekecek şekilde ayarlanmıştır. Bu akış hızı PM_{10}'dan büyük partiküllerin ön-impaktörde tutularak sisteme girmesini önlemektedir.

Örnekleme 23 Temmuz 2014 ve 23 Temmuz 2015 tarihleri arasında her iki günde bir kesintisiz 24 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Her örneklemede $PM_{2.5}$ (ince) ve $PM_{2,5-10}$ (kaba) ayrı ayrı toplanmıştır. Örnekleme süresi boyunca toplam 169 örnek çifti toplanmıştır.

3.2.2. Gravimetrik analiz

Örneklemeden önce, filtreler sabit nem (%25-%35) ve sıcaklıktaki (25˚C) temiz odada 24 saat kapakları açık petri kaplarında tutulup daha sonra mikro terazide iyon üfleyici eşliğinde tartılmışlardır. Tartımdan sonra filtreler, plastik petri kaplarına

yerleştirilip hava ile temas etmeyecek şekilde parafilm sarılarak paketlenmiştir. Bu işlem için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yer alan Temiz Oda kullanılmıştır. Örnekleme gerçekleştirildikten sonra, yine Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yer alan Temiz Oda'da örnekler ilk seferle tamamen aynı koşullarda 24 saat tutulmuş ve sonra mikro terazide iyon üfleyici eşliğinde tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk tartım ile son tartım arasındaki fark filtreden geçen toplam hacme bölünerek $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ boyutlarındaki PM konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.3. Elementel Analiz

Örnekler tartım işleminden sonra Ankara Sarayköy'de bulunan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'nde Enerji Ayırımlı X-ışını Flüoresans (EDXRF) analizine tabii tutulmuş ve içeriğindeki 15 metal (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Cu, As) belirlenmiştir (Bandhu vd 2000, Marcazzan vd 2004). EDXRF ile ilgili bilgiler ve çalışma prensibi aşağıda açıklanmıştır.

3.3.1. XRF ile ilgili genel bilgiler

Günümüzde birçok farklı elementel analiz metodu kullanılmaktadır. XRF diğer analitik metotlar (ICP-MS (indüktif olarak eşleşmiş plazma emisyon spektrometrisi), PIXE (proton ile uyarılmış X-ışını emisyonu), INAA(enstrümantal nötron aktivasyon analizi) vb.) ile kıyaslandığında fitre üzerinde günlük toplanan çoklu element analizlerinde kolay ve ucuz bir yöntem olarak görülmektedir. Bu sebeple geniş alanlarda ve geniş zaman aralıklarında çalışmaya elverişli olmaktadır (Marcazzan vd 2004). Ayrıca XRF tahrip edici olmayan bir metot olup kısa ve uzun dönem örnekleme çalışmalarında doğruluğu yüksek, hassas ve yüksek analitik belirliliğe sahip elementel konsantrasyon verileri elde edilmesini sağlamaktadır (Bandhu vd 2000).

Kullanılan polikarbonat nüklepore filtreler en az kontaminasyona sahip ve diğer filtrelere göre daha düşük geri plan radyasyonuna sebep olmaktadır (Oblad vd 1982). Literatürde yer alan farklı bölgelerde yapılmış bir çok çalışmada toplanan partikül madde örneklerinin karakterizasyonu için EDXRF metodu kullanılmıştır (Bandhu vd 2000, Molnar vd 2002, Hoornaert vd 2004, Marcazzan vd 2004).

3.3.1.1. EDXRF Analizi genel çalışma prensibi

Partikül madde örneklerinin analizinde ED-2000 Oxford XRF spektrometresi kullanılmıştır. Spektrometrede 170 eV ayırma gücüne sahip (5.9 keV için) Si(Li) katı faz dedektörü ve örnek tepsisi bulunmaktadır. Örnekler maksimum akımı 1000 μA ve maksimum akımı 50 kV olan X-ışınları tüpünün gümüş anodundan elde edilen radyasyonla bombardıman edilmektedir.

Örneklerin analizi element gruplarının hassasiyetini optimize etmek için beş farklı koşulda yapılmıştır. Analiz sırasında geçerli olan uyarılma koşulları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir. Analizlerin yapıldığı beş farklı koşul; Çok hafif elementler (Mg, Al, Si, S),

çelikler (Ti, Cr), katılar (K, Ca), orta hafif elementler (Fe, Ni, Mn) ve ağır elementler (Zn, Pb) olarak sıralanmaktadır.

Çizelge 3.1. EDXRF analizi sırasında geçerli olan uyarma koşulları

	Koşul-1 Çok-Hafif Elementler	**Koşul-2 Katilar**	**Koşul-3 Çelik**	**Koşul-4 Orta-Hafif Elementler**	**Koşul-5 Ağır Elementler**
Tüp Akımı (µa)	1000	800	900	127	213
Zaman (S)	200	100	100	100	100
Elementler	Mg, Al, Si, S	K, Ca	Ti, Cr	Mn, Fe, Ni, Cu	Zn, Pb, As

3.3.1.2. Kalibrasyon ve belirleme sınırları

EDXRF'in kalibrasyonu için Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsünün (NIST) SRM 2783 kodlu $PM_{2.5}$ partikül boyutuna indirgenmiş içeriği bilinen bir hava partikül numunesi standart referans maddesi olarak kullanılmıştır.

%99 güven aralığında analitin belirlenebileceği minimum konsantrasyon veya ağırlık değeri metot belirleme limiti olarak tanımlanmaktadır. Belirleme limitinin bulunması için literatürde birçok farklı metot bulunmaktadır (Bennet vd 2005, Gatari vd 2005, Louie vd 2005). Bu çalışmada belirleme limiti her bir element için kör örneklerin tekrar tekrar analiz edilmesi ile hesaplanmış ve her element için kör filtrenin 10 tekrar olacak şekilde analize tabi tutulması ile elde edilen standart sapmanın 3 katı konsantrasyon değeri olarak kullanılmıştır (López vd 2005). Her bir element için hesaplanan metot belirleme limitleri ile ince ve kaba filtredeki ortalama konsantrasyon değerlerinin MBL değerlerine bölünmesiyle elde edilen veriler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. İnce filtrede ölçülen Al, Si, Ti, V, Fe, Cu, As ve Pb ile kaba filtrede ölçülen As ve Pb'nin MBL değerleri ile örneklerdeki konsantrasyon değerleri birbirlerine yakındır. Hem ince hem de kaba fraksiyondaki bu elementlerin konsantrasyonlarının değerlendirilmesi gerçekleştirilirken özel itina gösterilmesi gerekmektedir.

3.3.1.3. Kalite kontrolü

Kalite kontrolünde, kaba ve ince filtrelerde meydana gelen kontaminasyon seviyelerini belirlemek için arazi ve laboratuvar şahitleri kullanıldı. Arazi şahitleri sisteme diğer örnekler gibi yerleştirilip beş dakika boyunca içinden hava geçirilmiştir. Daha sonra SFU'dan sökülen filtre diğer örnekler ile aynı şekilde analiz edilmiştir. Böylelikle taşınım veya örnekleme sisteminde oluşan kontaminasyonlar arazi şahitleri ile belirlenmiştir. Laboratuvar şahitleri de filtre değişiminin yapıldığı noktalarda meydana gelen kontaminasyonların belirlenmesi için kullanıldılar. Toplamda 8 laboratuvar şahidi ve 4 arazi şahidi EDXRF metodu ile analiz edildi ve her bir element için ortalama konsantrasyonlar ölçüm değerlerinin doğrulanması için kullanıldı. Elementlerin şahit numunelerindeki ortalama konsantrasyonları ile elementlerin örneklerdeki ortalama

konsantrasyonlarının şahit numunelerdeki konsantrasyonlarına oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Örnek konsantrasyonunun şahit konsantrasyonuna yakın olduğu V, Mn, Zn ve Pb'un değerlendirmelerini yaparken dikkatli olma gerekliliği bulunmaktadır. Çünkü bu elementlerde ölçülen konsantrasyonlar filtrelerin yapısından kaynaklı olabilmektedir.

Çizelge 3.2. Metot Belirleme Limitleri, Şahit Konsantrasyonları ve Örnekteki Kütlenin Şahit Numuneye Oranı

	MBL*	**İnce Filtre/MBL**	**Kaba Filtre/MBL**	**Şahit İnce**	**Örnek İnce/Şahit İnce**	**Şahit Kaba**	**Örnek Kaba/Şahit Kaba**
	ng/m^3	**ng/ng**	**ng/ng**	**ng**	**ng/ng**	**ng**	**ng/ng**
Na	6.97	11.78	44.68	0		14	302.80
Mg	10.96	8.46	20.24	13	95.75	17	185.25
Al	70.65	1.13	3.85	0		0	
Si	147.76	1.69	5.16	0		0	
S	5.74	164.94	62.04	0		0	
K	34.13	3.27	4.74	5	288.26	17	128.62
Ca	78.56	4.38	26.45	40	118.39	30	959.43
Ti	7.48	0.83	5.50	0		0	
V	0.87	1.58	2.25	12	1.53	11	2.57
Mn	3.63	2.12	3.24	46	2.29	105	1.55
Fe	79.87	0.15	2.93	0		0	
Cu	4.36	0.94	1.28	0		6	13.57
Zn	9.44	2.02	1.97	35	7.58	183	1.40
As	0.51	0.47	0.51	0		0	
Pb	6.03	1.56	1.60	32	4.06	34	3.87

*MBL: Metot Belirleme Limiti, 24 saatte ortalama örneklenen hacim 24 m^3 olarak alınmıştır.

Örneklerdeki elementel konsantrasyonlar ölçülen kütle değerinden ortalama şahit numunelerindeki kütle değeri çıkartıldıktan sonra örnekleme hacmine bölünerek hesaplanmıştır. Eğer bu değer sıfırdan küçük çıkarsa değerlendirmeye dahil edilmemiştir. Ancak PMF çalışması için hazırlanan veri setlerinde, önce örnekte ölçülen konsantrasyonun MBL'inin üstünde olup olmadığı kontrol edilmiş, eğer örnekte ölçülen konsantrasyon MBL'in üzerinde ise örnekte ölçülen konsantrasyondan şahit konsantrasyon kütle değeri çıkartılıp örnekleme hacmine bölünmüş ve böylece filtredeki element konsantrasyonu tespit edilmiştir. MBL'nin altındaki değerlere uygulanan prosedür "3.6 Pozitif Matris Faktörizasyonu ile Kaynak Belirleme" kısmında aktarılmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi EDXRF metodu filtreler üzerinde tahribat yaratmadığı için aynı filtreler tekrar tekrar okutulabilmektedir. Anlamsız şekilde değerlerin yüksek çıktığı ya da yanlış ID numarası ile ilişkilendirilen filtreler ortaya çıkan belirsizliğin giderilmesi için tekrar analiz edildi ve değerler doğrulanmıştır.

3.4. Geri Hava Yörüngesi Modeli

Uzun mesafe taşınımlar ile ilgili bilgileri öğrenmek ve efektif kontrol stratejileri geliştirmek bir bölgedeki hava kirliliğini anlamak için önemli olmaktadır. Reseptör modeller alıcı ortama gelen kirliliğin kaynağını doğrudan belirlemektense kaynağın doğasını tanımlayarak kirliliğe olan katkısını bulunmasına olanak sağlamaktadır. Elimizde nereden salındığı belli olmayan bir kirletici konsantrasyonu varsa hava yörüngeleri kirleticinin kaynağının büyük ihtimalle bulunduğu bölge ile ilgili coğrafi bir bilgi vermektedir.

Hava yörüngeleri sıcaklık ve basınç farklılıkları ile birlikte bir hava kütlesi boyunca zaman ile bütünleşik olarak hareket etmektedirler. Geri hava yörüngeleri ise zamanda geriye doğru giderek hava kütlesinin belirli bir zamanda hangi yükseklikte hangi lokasyonda olduğuna dair bilgi vermektedir (Munzur 2008).

Geri hava yörüngelerinin hesaplanması için bu çalışmada Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi (NOAA) tarafından geliştirilen HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) kullanılmıştır (Draxler ve Hess 1998). Model hesaplama metodu Lagrangian yaklaşımı, trajektöryler veya hava parselleri başlangıç noktalarından hareket ederken adveksiyon ve difüzyon hesaplamalarında hareketli referans çerçevesi kullanımı, ve Euler metodolojisini, kirleticinin hava konsantrasyonunu hesaplayabilmek için sabit üç boyutlu gridi sınır olarak kullanımı, birleştirmektedir (NOAA 2016) . HYSPLIT ile geri yörünge hesabı internet üzerinden günlük olarak yapılabileceği gibi bazı programlar yardımıyla da kolayca haftalık veya aylık gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada Wang vd (2009) tarafından geliştirilen TrajStat isimli Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) tabanlı yeni yazılımı ile geri hava yörüngeleri hesaplanmıştır. TrajStat aynı zamanda geri hava yörüngelerine çeşitli istatistiksel analiz metotlarının uygulanmasına (kümeleme analizi, potansiyel kaynak katkı fonksiyonu) ve haritalandırma için belirli CBS fonksiyonlarının kullanılmasına olanak sağlamıştır. Geri hava yörüngelerini hesaplayabilmek için meteoroloji verisine ihtiyaç duyulmaktadır. HYSPLIT bünyesinde çok çeşitli meteorolojik yaklaşım yer almaktadır. Kullanım kolaylığı açısından kümeleme analizi için Global Reanalysis meteoroloji verisi, PKKF analizi için hassas olan GDAS 0.5 Degree meteoroloji verisi kullanılmıştır. Ayrıca, geri hava yörüngeleri ile atmosferin dikey yapısını daha iyi açıklamak için 100 m, 500 m, 1500 m olmak üzere üç farklı rakım için ayrı ayrı TrajStat programı yardımı ile çizilmiştir. Alıcı ortama gelen kirleticilerin en iyi şekilde tespit edilebilmesi ve belirsizliklerin önlenebilmesi için kümeleme analizi için beş günlük, PKKF analizleri için üç günlük geri hava yörüngeleri çizilmiştir.

3.4.1. Kümeleme analizi

Kümeleme analizi yapılırken kümenin içindeki hava yörüngeleri boyunca her bir uç nokta (endpoint) mekânsal varyans (spatial variance) (SV) ile hesaplanmaktadır.

$$SV_{i,j} = \sum_{k} (P_{j,k} - M_{i,k})^2 \tag{3.1}$$

Yukarıdaki toplam, hava yörüngeleri boyunca bulunan uç nokta (endpoint) sayılarını göstermektedir. P ve M ise sırasıyla tekil hava yörüngelerinin ve onun küme ortalama hava yörüngesinin (cluster mean trajectory) pozisyon vektörleridir. Kümenin mekânsal varyansı (cluster spatial variance) (CSV) ise bir küme içerisindeki bütün hava yörüngelerinin mekânsal varyanslarının toplamıdır (SV):

$$CSV_i = \sum_j SV_{i,j} \tag{3.2}$$

Toplam mekânsal varyans (TSV) ise bütün kümelerin CSV'lerinin toplamıdır:

$$TSV = \sum_i CSV_{j,k} \tag{3.3}$$

Kümeleme işlemi her bir hava yörüngesine bir küme atanması ile başlamaktadır. Yani başlangıçta "i" tane küme ve her bir kümede j=1 hava yörüngesi bulunmaktadır. Her iterasyonda iki küme birleştirilmekte ve küme sayısı azaltılmaktadır. İkinci iterasyondan sonra bir tanesi 2 hava yörüngesi diğerleri 1 hava yörüngesi içeren i-1 tane küme oluşmaktadır. Bu işlem 1 tane küme kalana kadar tekrar edilmektedir.

Her iterasyonda, her bir küme birleşme kombinasyonu (cluster merge combination) için TSV değeri hesaplanmaktadır. Birinci kümedeki hava yörüngeleri, ikinci kümedekilere, üçüncü kümedekilere vs. eklenmektedir. Bu işlem bütün küme kombinasyonları için TSV değerleri hesaplanarak devam etmektedir. Bunun sonucunda da her iterasyon için $(i^2-i)/2$ tane hesap yapılmaktadır. En küçük TSV değerine sahip kombinasyon bulunduktan sonra bir sonraki iterasyona geçilmekte ve bu işleme bir küme kalana kadar devam edilmektedir.

Başlangıçta TSV değeri büyük bir artış göstermemektedir. Ancak belirli bir eklemeden sonra TSV değerinde önemli (kritik) bir artış gözlenmektedir. Bu noktada bağımsız kümeler birbiriyle birleşmeye başlamaktadır. İdeal küme sayısı kritik yükselişten önce tekrar yükselmenin olduğu noktadan hemen önceki küme sayılarından seçilmektedir (NOAA 2016).

3.4.2. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu

Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PKKF) analizi hava yörüngeleri ile çevrili bölgenin ixj alt alanlarına bölünmesi ile başlamakta ve daha sonra hava yörüngeleri saatlik segmentlere (uç nokta) ayrılarak koordinatlarına göre alt alanlardan bir tanesine atanmaktadır. N çalışma süresi içerisindeki toplam segment sayısını gösterirken, n_{ij} (tüm) değeri ise alt alanların içine düşen segment sayısını göstermektedir. Böylece segmentlerin kümülatif olasılığı, $P[A_{ij}]$, aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \tag{3.4}$$

n_{ij}'lerin arasından, seçilen parametre için ölçülen kirletici konsantrasyonlarında belirlenen kirlilik kriterini aşan kısım, m_{ij} (kirli) olarak adlandırılmaktadır. Alıcı ortama gelen yüksek konsantrasyonlar ile bağlantılı bu alt alanın (ixj) olasılığı B_{ij} aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \tag{3.5}$$

Seçilen parametre için ij alt alanının PKKF değeri ise aşağıdaki gibi belirlenmektedir:

$$PKKF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \tag{3.6}$$

PKKF değeri potansiyel kaynak bölgelerinin coğrafik dağılımını gösteren koşullu olasılık olarak tanımlanmaktadır. Yüksek PKKF değerine sahip alt alanlar kirleticilerin geldiği potansiyel kaynak noktaları göstermektedir.

PKKF modelinde bazı belirsizlikler bulunmaktadır. Eğer n_{ij} segment sayısı küçük ise o alt alanlar için hazırlanan PKKF sadece bir ya da iki hava yörüngesini baz almakta ve bu bir ya da iki hava yörüngesi kirlenmiş olursa hesaplanan PKKF değeri çok yüksek olmaktadır. Bu yüksek değerler belirsizlik yaratmaktadır. Böyle bir durum o alt alanlar ile kaplı bölgenin potansiyel kaynak bölgesi olduğunu net bir şekilde göstermemektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için kullanılan iki farklı yaklaşım bulunmaktadır.

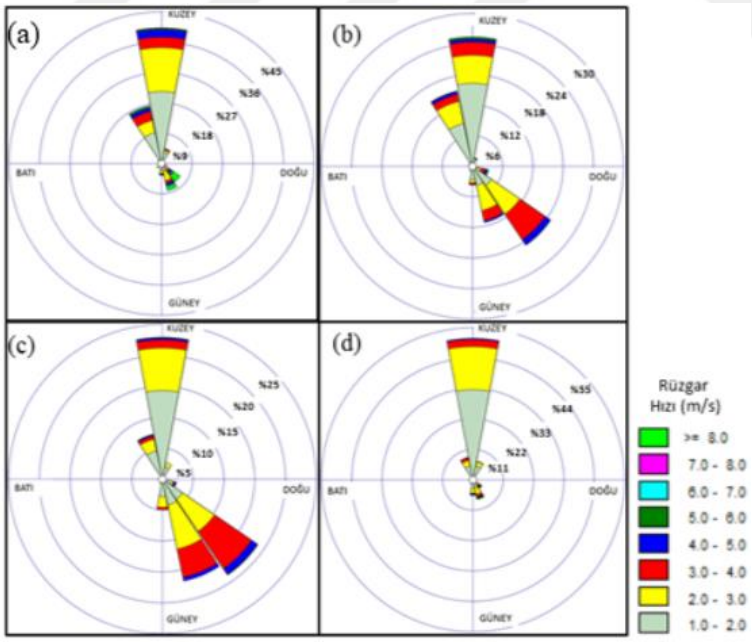
Bunlardan bir tanesi içerdiği segment sayısına bağlı ağırlıklandırılmış PKKF değeri hesaplaması metodudur (Plaisance vd 1997, Polissar vd 1999). Diğeri ise çalışma alanındaki her bir PKKF değerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığının test edildiği parametrik olmayan bootstrap tekniğidir (Hopke vd 1995, Lupu ve Maenhaut 2002). Bu çalışmada ağırlıklandırılmış PKKF metodu kullanılmıştır. Ağırlıklandırılmış PKKF metodunda amaç küçük sayıdaki n_{ij} değerlerinin etkisini azaltmak için rastgele seçilmiş bir ağırlıklama fonksiyonunu, $W(n_{ij})$, ile bu alt alanlardaki belirsizliği azaltmaktır. Bunun için tanımlanan ağırlıklama fonksiyonunu, $W(n_{ij})$, her ij için hesaplanan PKKF değeri ile çarpılmaktadır. Ağırlıklama fonksiyonu aşağıda gösterilen denklem ile hesaplanmaktadır (Zhao ve Hopke 2006):

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 0{,}15 & n_{ij} \leq {}^{n_{avg}}/_{2} \\ 0{,}5 & {}^{n_{avg}}/_{2} < n_{ij} \leq n_{avg} \\ 0{,}75 & n_{avg} < n_{ij} \leq 2 \times n_{avg} \\ 1 & n_{ij} > 2x n_{avg} \end{cases} \tag{3.7}$$

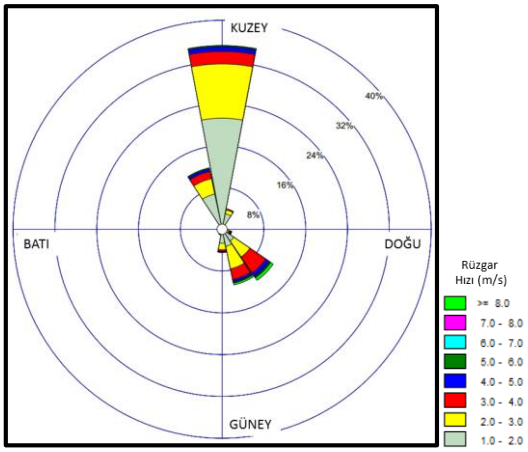
Denklemdeki n_{avg} her bir alt alandaki saatlik segmentlerin ortalama değerlerini göstermektedir.

3.5. Meteorolojik Veriler

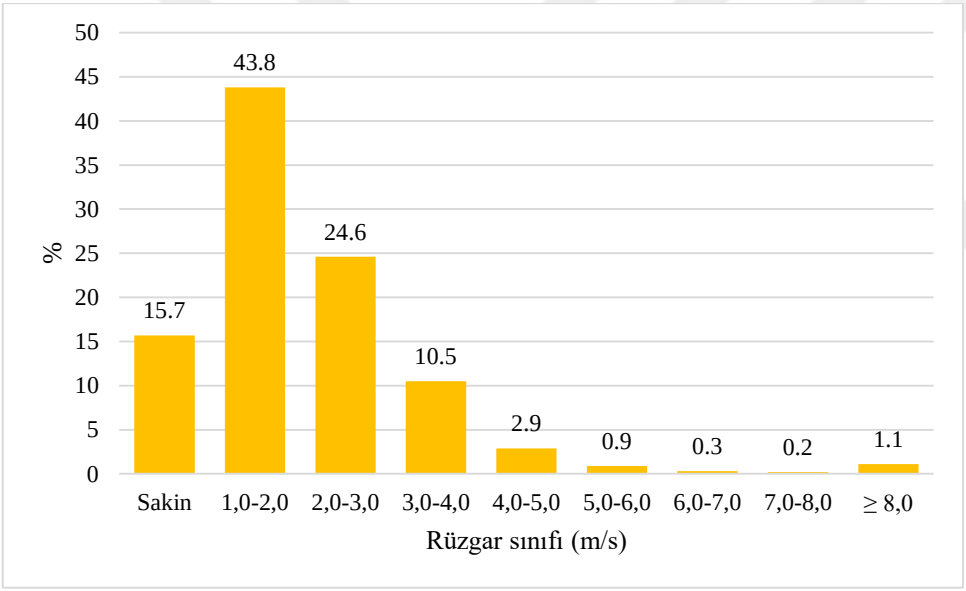
Bu çalışma kapsamında örneklemelerin yapıldığı dönemlere ait rüzgâr hızı ve yönü verileri Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden alınan rüzgar yönü verisi ile PM değerleri birlikte kullanılarak PM'ye etki eden kaynak bölgeler Koşullu Olasılık Fonksiyonu (KOF) ile tespit edilmiştir. Ayrıca PMF modellemesi sonrası elde edilen G-skorlar (örneklerdeki kaynak katkıları) kullanılarak yine KOF çalışması ile olası kaynak bölgelerin tespiti yapılmıştır. Örnekleme dönemine ait rüzgar yönü ve hızı verileri ile çizilmiş sezonluk ve yıllık rüzgar gülleri Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Özellikle kış ve sonbahar dönemlerinde kuzeyli rüzgarların egemen olduğu bölgede yazın ve ilkbahar dönemlerinde güneydoğu yönünden esen rüzgar ön plana çıkmaktadır. Rüzgar yönü yıllık olarak değerlendirildiğinde ise kuzeyden esen rüzgarın çok etkili olduğu görülmektedir. Örnekleme dönemi boyunca örnekleme noktasına gelen rüzgarın hız dağılımları Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bölgedeki rüzgar hızının zamanın yaklaşık %60'ında 2 m/s'nin altında olduğu görülmüştür. Bu rüzgar hızı düşük olarak değerlendirilebilir. Bu durumun en önemli sebebinin Antalya'da bulunan istasyonun etrafında rüzgarı kesebilecek ölçüde çok katlı yerleşimin artması ve istasyonun etrafındaki ağaçların büyümesi olarak görülmektedir. Bununla birlikte rüzgar yönüne göre rüzgar hızı değişimleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Her ne kadar kuzeyden esen rüzgar fazlaymış gibi görünse de kuzeyden esen rüzgar hızı genelde düşük hızlarda (1-2 m/s) kalmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi bu durumun istasyonun etrafındaki yapılaşma sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Güneyli rüzgarların ise ağırlıklı olarak 2-4 m/s aralığında estiği belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Antalya ili Temmuz 2014 – Temmuz 2015 arası sezonluk rüzgar gülleri. (a) kış, (b) ilkbahar, (c) yaz, (d) sonbahar



Şekil 3.3. Antalya ili Temmuz 2014 - Temmuz 2015 arası bir yıllık rüzgar gülü



Şekil 3.4. Rüzgar hızı sıklık dağılımı

Çizelge 3.3. Rüzgar yönlerine göre rüzgar hızı yüzdeleri

Rüzgar Hızı* Rüzgar Yönü	1,0 - 2,0	2,0 - 3,0	3,0 - 4,0	4,0 - 5,0	5,0 - 6,0	6,0 - 7,0	7,0 - 8,0	>= 8,0
K	21.21	10.36	2.40	0.84	0.23	0.03	0.03	--
KKB	3.04	0.77	0.18	0.03	--	--	--	--
KB	0.15	--	0.03	--	--	--	--	--
BKB	0.03	--	--	--	--	--	--	--
B	0.18	0.05	--	0.03	--	--	--	--
BGB	0.97	0.33	0.26	0.18	0.08	--	0.03	0.08
GB	2.71	3.73	3.68	0.74	0.18	0.13	0.08	0.59
GGB	3.34	4.39	2.09	0.41	0.13	0.13	0.03	0.36
G	2.68	1.25	0.26	0.15	0.03	0.03	0.03	0.05
GGD	1.02	0.08	0.03	0.03	--	--	--	--
GD	0.59	0.28	0.03	0.03	--	0.03	--	--
DGD	0.41	0.10	0.05	--	0.03	--	--	--
D	0.13	--	--	--	--	--	--	--
DKD	0.08	0.03	--	--	--	--	--	--
KD	0.41	0.23	0.10	--	0.05	--	--	--
KKD	6.87	3.01	1.40	0.48	0.23	--	--	--

*Rüzgar hızları m/s cinsindendir.

3.6. Zenginleştirme Faktörü

Zenginleşme Faktörü (EF) ölçülen elementlerin doğal (toprak veya deniz) ya da antropojenik kaynaklı olup olmadığını göstermesi için kullanılan temel bir yöntemdir. EF hem toprak kökenli elementler için hem de deniz kaynaklı elementler için ayrı ayrı hesaplanmaktadır. Bir elementlin toprak (EF_C) ya da deniz (EF_M) kökenli zenginleştirme faktörü şu formül ile hesaplanabilir:

$$EF_{C/M} = \frac{\left(\frac{C_s}{C_{ref}}\right)_{örnek}}{\left(\frac{C_s}{C_{ref}}\right)_{toprak/deniz}} \quad (3.8)$$

Bu denklemde (C_s/C_{ref})örnek oranı örnekteki S elementinin konsantrasyonunun seçilen bir referans elemente oranını göstermektedir. (C_s/C_{ref})toprak/deniz oranı ise aynı S elementinin konsantrasyonunun toprak veya denizdeki referans element konsantrasyonuna olan oranı göstermektedir. Elementlerin doğal kaynakları olması durumunda EF_C veya EF_M değerlerinin 1,0 olması beklenir. Ancak her yerde aynı toprak veya deniz kompozisyonu olamayacağı için EF_C ve EF_M değerleri 0,1 ile 10 arasında kalan elementlerin doğal kaynaklardan geldiği sonucuna varılmaktadır. Eğer oranlar

10'dan büyük ise toprak veya denizden başka bir kaynağın etkili parametre olduğu sonucuna varılmaktadır (Tecer vd 2012).

Bu çalışmada ince ve kaba partikül filtrelerinde toplanan örneklerdeki elementler için ayrı ayrı EF_C ve EF_M değerleri hesaplanmıştır. Toprak kökenli referans element Al, deniz kökenli referans element ise Na olarak alınmıştır. Referans toprak kompozisyonu olarak Mason (1966) ve referans deniz kompozisyonu olarak (Goldberg 1963) tarafından verilen değerler alınmıştır.

Rutin EF_C ve EF_M analizlerine ek olarak PMF çalışması sonucu elde edilen faktör profillerinin toprak veya deniz kökenli olup olmadığının belirlenmesi veya diğer elementlerin toprak veya deniz kökenli faktörlerde ne kadar zenginleştiğinin belirlenmesi amacıyla da EF_C ve EF_M analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.7. Koşullu Olasılık Fonksiyonu

Koşullu olasılık fonksiyonu örnekleme noktasına varan bir hava kütlesinin yüksek miktarda kirletici konsantrasyonuna sahip olabilirliğini hesaplamaktadır (Ashbaugh vd 1985, Kim vd 2003).

$$CPF_{\Delta Q} = m_{\Delta Q}/n_{\Delta Q} \quad (3.9)$$

Burada ΔQ, her bir rüzgar sektörünü, $n_{\Delta Q}$, rüzgar sektörü Δθ'den esen tüm saatlik rüzgar sayısını ve $m_{\Delta Q}$, ise belirlenen eşik konsantrasyonu geçerek rüzgar sektörü Δθ'den esen saatlik rüzgar sayısını temsil etmektedir (Kim vd 2003). Rüzgâr sektörü açısı, veri sayısı ve veri çözünürlüğü ile orantılı olarak bu çalışma için 22,5 derece seçildi. Eşik değer olarak en yüksek %20'lik konsantrasyona sahip saatlik verilere karşılık gelen rüzgar yönleri kullanılarak her sektör için KOF hesaplaması yapıldı.

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

3.8. Pozitif Matris Faktörizasyonu ile Kaynak Belirleme

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara katkısı bulunan kaynakları ve bu kaynakların katkılarını belirleyebilmek amacıyla alıcı ortam kaynak modellerinden biri olan Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) modeli kullanılmıştır. PMF modeli son yıllarda literatürde sıklıkla kullanılan çok değişkenli alıcı ortam modellemelerinden en önemlisidir (Paatero ve Tapper 1994, Lee vd 1999, Chueinta vd 2000, Polissar vd 2001, Kim vd 2003, Jaeckels vd 2007, Sahu vd 2011, Seneviratne vd 2011). PMF temel olarak Denklem 3.10'da gösterilen faktör analizi probleminin çözümüne dayanmaktadır:

$$X = \mathrm{GF} + \mathrm{E} \quad (3.10)$$

Denklemde X veri matrisini, F kaynakların ortalama profillerini, G kaynakların katkılarını, E ise modellenemeyen kısmı ifade etmektedir. Faktör analizi modellerinin

amacı G ve F değerlerini tahmin etmektir. Denklemi her bir veri noktası için yazacak olursak:

$$x_{ij} = \sum_{n=1}^{N} g_{in} f_{nj} + e_{ij} \quad (3.11)$$

Burada x_{ij}, i örneğinde ölçülen j parametresini, g_{in}, n kaynağının i örneğine katkısını, f_{nj}, j parametresinin n kaynağına katkısını ve e_{ij} ise x_{ij}'in modellenemeyen kısmını göstermektedir.

Pozitif Matris Faktörizasyonu modelinde temel amaç küçük kareler yöntemiyle modellenemeyen kısmın her bir veri noktası için tanımlanan belirsizliğe oranını düşük tutmaktır. Bu işlemi, bir hedef fonksiyonuyla şöyle tanımlayabiliriz:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} (e_{ij}/s_{ij})^2 \quad (3.12)$$

Deklemlerde s_{ij}, i örneğinde ölçülen j parametresinin belirsizliğini göstermektedir. İdeal bir modelleme sonucunda hedef fonksiyon Q'nun sıfır olması beklenmektedir. Ancak özellikle hava kalitesi örneklemelerinde çevresel geri plan gürültüsünün yüksek olmasından dolayı Q değeri (uyum derecesi) yüksek olabilmektedir. Bu çalışmada Amerikan Ulusal Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından geliştirilen EPA PMF5.0 modeli kullanılmıştır. Bu modelde birbirinden farklı anlamlara gelen Q değerleri kullanıcıya bildirilmektedir. Bunlardan birincisi Q(true) değeridir. Q(true) değeri tüm veri noktaları kullanılarak hesaplanan uyum derecesi değeridir. İkinci olarak rapor edilen Q değeri ise Q(robust)'dır. Q(robust) hesaplanırken e_{ij}/s_{ij} oranı -4'den küçük ve +4'ün üzerinde kalanlar hesaplamaya dahil edilmeden hesaplanan uyum derecesini göstermektedir. Başarılı bir çalışmada Q(true) ve Q(robust) değerlerinin birbirine yakın olması diğer bir deyişle tüm veri noktaları için hesaplanan e_{ij}/s_{ij} oranının -4 ile +4 arasında olması beklenmektedir. EPA PMF 5.0 programında, modellenemeyen veya ortalama ölçüm sonucunun belirsizliğe oranının (Signal to Noise ratio) düşük olduğu kimyasallar ile parçaları da modelleme çalışmasının içerisinde olan ve bir bütünü temsil eden parametreler (PM_{10} veya Toplam Uçucu Organik Bileşik konsantrasyonu gibi) "zayıf" olarak tanımlanarak, model içerisinde hesaplanan belirsizlikleri üç ile çarpılıp modele dâhil edilmektedir. Ancak bu parametre ve kimyasallar yine de modellenemez ise modelden çıkartılmaktadır. Modele dâhil edilip de zayıf olarak tanımlanmayan kimyasallar kullanılarak teorik Q değeri Denklem 3.13'deki gibi hesaplanmaktadır:

$$Q_{(teorik)} = K - (i + j)x(N) \quad (3.13)$$

Bu eşitlikte K, zayıf olmayan ancak modellemede kullanılan veri noktası sayısını (örnek sayısı x kimyasal sayısı), N ise faktör sayısını, i modelde kullanılan örnek sayısını, j ise modeldeki kimyasal sayısını göstermektedir. Teorik olarak hesaplanan Q değerinin ise Q(true) değerine yakın olması beklenmektedir.

EPA PMF5.0 Modelinde her bir kimyasalın ne ölçüde verimli bir şekilde modellenip modellenemediğini göstermesi açısından her kimyasal için ve her bir veri günü/noktası için de yukarıda anlatıldığı üzere Q/Q(teorik) değeri hesaplanmaktadır. Bu hesaplama sonucunun da en fazla 2 olması beklenmektedir.

Her ne kadar Q değerleri önemli bir parametre olsa da Q değerini düşürmek için belirsizlikler yükseltilmektedir. Ancak bu durumda Q değeri bir model performans parametre olarak kullanılamamaktadır.

Modelin performansını belirleyebilmek için aşağıda anlatılan döngüden optimum şekilde çıkmak gerekmektedir. EPA PMF5.0 modelin en az üç en fazla ise modellemeye çalıştığınız kimyasal sayısı kadar kaynak için çalıştırılmaktadır. Doğru kaynak sayısına ulaşmak için öncelikle hedef ortaya konmalı daha sonrasında ise amaca uygunluğu sağlayıcı makaleler okunup hedefe uygun örnekleme ve analiz metodu oluşturulmalıdır. Hava kalitesi çalışmalarındaki amaçlar genellikle ortam havasına etki eden kaynakların belirlenmesi olduğundan, ortamdaki potansiyel kirletici kaynaklarının tanımlanması ve bu kaynakların birbirlerine göre ayırt edici özellikleri tanımlanmalıdır. Bu özellikler çeşitli kimyasalların bir kaynaktan daha çok salınması şeklinde de olabileceği gibi kaynaktan salınan kimyasalların hafta içi ya da hafta sonu daha çok salınması şeklinde de olabilmektedir. Mesela hafta içi faaliyet gösteren endüstriyel bir işletmenin emisyonlarının hafta içi daha fazla olması beklenmektedir. Kış aylarında kömür kullanımı yüksek olan bir yerleşim yerinde kömür kaynaklı emisyonların yükselmesi beklenmektedir. Bu tarz farklılıkların belirlenmesi ve bu farklılıkları tanımlayabilecek usule uygun şekilde örnek toplanması farklı kaynakların ayırt edilmesine olanak sağlayacaktır. Yapılan örnekleme sonuçlarının bazı analizlere tabii tutulması kaynakları hakkında da bilgi sağlayacağı için önemli olmaktadır. Aylık konsantrasyon analizi, hafta içi - hafta sonu konsantrasyon değişimi, episodik değişimler gibi zamansal değişiklikler kaynaklar hakkında bilgi verebilmektedir. Benzer şekilde EF, KOF veya PKKF analizleri de kaynaklar ve kaynak bölgeler hakkında bilgi vermektedir.

EPA PMF5.0 modelinde en uygun sonucu belirleyebilmek için öncelikle model sonucu her bir kimyasal için elde edilen e_{ij}/s_{ij} oranlarının dağılımları ±3 aralığında normal dağılım göstermelidir. Bu dağılımı sağlıklı göstermeyen veri noktaları ya modellemeden çıkartılmalı ya da kaynak sayısı arttırılmalıdır. Diğer bir model performans parametresi ise her bir kimyasal için ölçülen konsantrasyonun modellenen konsantrasyona göre dağılım grafiğidir. Bu grafikte noktaların 1:1 çizgisi etrafında dağılması beklenmektedir. Elbette ölçülemeyen veya belirleme sınırı altında kalan değerlerin dağılımları bu grafikte farklılıklar gösterecektir. Üçüncü model performans parametresi ölçülen ve modellenen konsantrasyonların zaman serisi analizleridir. Bu analiz belirli dönemlerdeki model performansının belirlenebilmesi adına önemli olmaktadır. Performansı düşük görülen kimyasalların o günlere ait verileri modellemeden çıkartılmalı ya da kimyasal modelden çıkartılmalıdır. Bu aşamaya kadar başarılı bir şekilde gelindiyse, her bir kimyasal ve veri günü için Q/Q(teorik) değerleri incelenmelidir. Eğer bir sorun yok ise her bir kaynağın profilleri (F-loading) ve günlük katkılarını (G-Skor) içeren grafikler incelenerek kaynaklar tanımlanmalıdır. Kaynaklar tanımlanırken kaynak profillerindeki kimyasal konsantrasyonlar ile günlük katkıları incelenmelidir. Yüksek kaynak katkısı yapan günler

kullanılarak KOF ve/veya PKKF analizleri gerçekleştirilmeli ve kaynak bölgeler tanımlanmalıdır. Kaynaklar toprak veya deniz kökenli ise kaynak profilleri kullanılarak EF_C veya EF_M değerleri hesaplanmalıdır. Kaynaklar doğru tanımlanamıyorsa kaynak sayısı arttırılmalıdır. Ancak kaynak sayısı arttırılırken bir kaynağın ikiye bölünmesi önlenmelidir. Bunun için faktörlerin G-skorları arasındaki korelasyon incelenmelidir. Kaynaklar arasında korelasyonun gözlenmemesi gerekmektedir. Beklenenin aksine bazı kaynaklar arasında korelasyon gözlenmektedir. Böyle durumların net bir şekilde irdelenmesi gerekmektedir. Mesela kış aylarında evsel ısınma amaçlı odun ve kömür yakılması sıklıkla gözlenen iki farklı kaynaktır. Bu kaynakların bölgesel emisyon farklılıklarından dolayı iki farklı kaynak olarak belirlenebilmektedir. Ancak her iki emisyonda kış aylarında yoğun şekilde gözlenebileceğinden dolayı bu iki faktör arasında korelasyon görülmesi olasıdır. Böyle bir durum olmamasına rağmen kaynakların katkıları arasında korelasyon görüldüğü takdirde F-Peak rotasyonu uygulanarak kaynaklar arasındaki korelasyon kısmen giderilmektedir. Benzer şekilde F-Peak rotasyonu kaynak profilleri arasındaki korelasyonu gidermek için de kullanılmaktadır.

Kaynaklar ve kaynak katkıları açıklanabilir ise ve bu katkılar KOF, PKKF veya $EF_{C/M}$ gibi doğrulayıcı parametreler ile doğrulanabilirse kaynak belirleme tamamlanmıştır demektir. Eğer kaynaklar ile doğrulayıcı parametreler arasında bir ilişki yok ise kaynak belirleme çalışmalarına uygun olmayan veri noktaları veya kimyasallar çıkartılarak baştan başlanılması gerekmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Verilerin Genel Karakteristiği

Bu çalışma kapsamında 23 Temmuz 2014 ile 31 Temmuz 2015 tarihleri arasındaki toplam 169 güne ait örneklerden EDXRF cihazı ile elde edilen 15 elementin sonuçları değerlendirilmiştir. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin ve her boyuttaki PM konsantrasyonlarının ayrı ayrı sunulduğu sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Her iki fraksiyonda da Ca, Si ve S en çok ölçülen elementler olmuştur. En az ölçülenler ise Cu, V ve As olarak belirlenmiştir. Ölçülen elementlerin konsantrasyonları kaba fraksiyonda As için 0,4 ng/m^3 ve Ca için 2175,2 ng/m^3 değerleri arasında bulunmuştur. İnce fraksiyonda ise konsantrasyon aralığı As için 0,4 ng/m^3 ve S için 998,9 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Diğer elementler ile kıyaslandığı zaman kaba fraksiyonda Ca ve ince fraksiyonda S elementlerinin 2,5 - 3 kat daha yüksek konsantrasyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Kaba partikül boyutundaki elementlere ve $PM_{2,5-10}$'a ait istatistiksel değerler (Element konsantrasyonları ng/m^3, $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonu µg/m^3)

Elementler	Örnek Sayısı	Aritmetik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
Na	169	326 ± 286	235	5,3	1630
Mg	169	233 ± 152	205	14,1	1020
Al	169	286 ± 288	209	11,0	2220
Si	169	803 ± 739	644	21,1	5420
S	164	387 ± 314	313	6,1	1790
K	169	170 ± 141	134	7,5	937
Ca	169	2180 ± 1270	1890	183	7160
Ti	168	43 ± 42	33,2	0,2	245
V	164	2,1 ± 1,2	1,9	0,1	6,4
Mn	161	13 ± 10	10	0,08	51
Fe	151	295 ± 281	228	1,3	1910
Cu	144	6,4 ± 4,9	5,5	0,1	28
Zn	168	17 ± 17	12	1,6	95
As	129	0,4 ± 0,5	0,2	0,01	3,2
Pb	159	11 ± 11	7,5	0,4	75
$PM_{2,5-10}$	166	21 ± 13	17,4	0,4	80

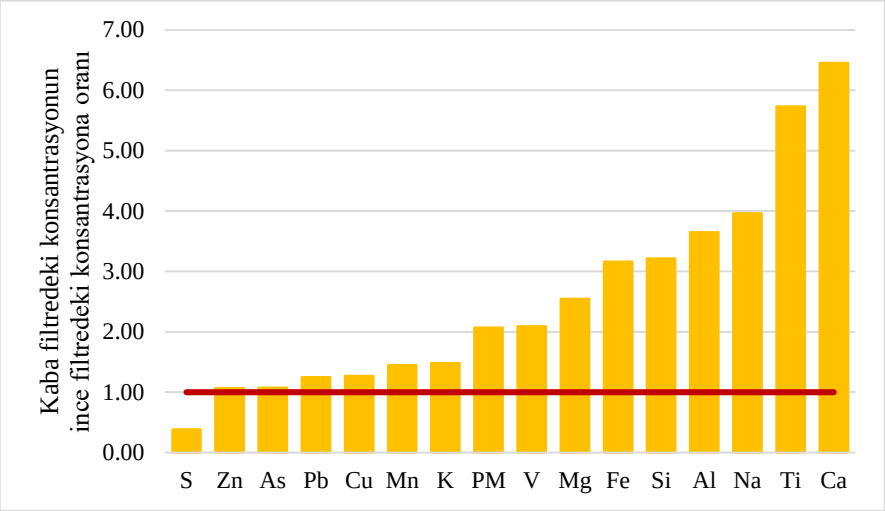
Bu çalışma sonucu elde edilen PM konsantrasyonları AB 2008/50/EK direktifinde PM_{10} ve $PM_{2,5}$ için belirlenen yıllık ortalama limit değerleri olan 40 µg/m^3 ve 25 µg/m^3'den düşüktür. Aynı direktifte PM_{10} için belirtilen kısa vadeli sınır değer olan 50 µg/m^3, PM_{10} hesabı yapılabilen 166 günün 20'sinde aşılmıştır. AB 2008/50/EK

direktifinde bu sınır değerin bir takvim yılı içerisinde en fazla 35 kez aşılabileceği belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. İnce partikül boyutundaki elementlere ve PM2,5'a ait istatistiksel değerler (Element konsantrasyonları ng/m^3, $PM_{2,5}$ konsantrasyonu µg/m^3)

Elementler	Örnek Sayısı	Aritmetik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
Na	169	82 ± 78	62	2,3	557
Mg	169	91 ± 97	62	1,9	597
Al	169	78 ± 110	45	4,3	1060
Si	169	250 ± 298	156	8,9	2200
S	169	999 ± 809	793	46	4990
K	169	114 ± 72	93	8,4	378
Ca	169	337 ± 215	271	39	1060
Ti	143	7,6 ± 8,9	5,2	0,1	67
V	114	1 ± 0,9	0,8	0,01	3,7
Mn	105	9 ± 8	5,4	0,05	27
Fe	93	93 ± 75	77	3,3	458
Cu	140	5,6 ± 5,4	5,1	0,1	55
Zn	166	18 ± 24	9,5	0,1	145
As	129	0,4 ± 0,4	0,3	0,01	2
Pb	150	8,6 ± 8,5	6,2	0,1	47
$PM_{2,5}$	168	10 ± 5,4	8,6	0,7	37

Bütün elementlerin ayrı ayrı her bir örnekleme günü için hesaplanan kaba filtredeki ağırlığının ince filtredeki ağırlığına oranı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Genel olarak kaba partikül boyutundaki elementel kompozisyon daha yüksek görülmüştür. Ca, Ti, Al, Si, Fe, Mg elementlerinin konsantrasyonları çoğunlukla kaba fraksiyonda yüksek bulunmuştur. Bunun temel sebebi ise bu elementlerin toprak kökenli olması ve toprak kökenli elementlerin ise genelde kaba fraksiyonda yoğun olarak bulunmasıdır (Gone vd 2000, Koçak vd 2007). Sadece S ince fraksiyonda yüksek tespit edilmiştir. Kükürt genel olarak yanma kaynaklı prosesler sonucu atmosfere salınmakta ve ince partikül boyutunda zenginleşmektedir. Zn, As, Pb, Cu, Mn, K ve V için ise oran yaklaşık 1 - 2 civarında olarak belirlenmiştir. Bu elementlerin hem doğal hem de antropojenik kaynakları bulunmaktadır (Gordon 1988). Dolayısıyla bu elementler hem ince hem de kaba fraksiyonda gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Elementlerin kaba filtredeki konsantrasyonunun ince filtredeki konsantrasyonuna oranının aritmetik ortalaması

4.2. Verilerin Dağılımı

Ölçülen elementlerin dağılım karakteristiklerinin belirlenmesi için çarpıklık değerleri hesaplanmış, Kolmogorov-Smirnov (K-S DN) ve ki-kare uyum iyiliği testleri uygulanmış ve p değerleri bulunmuştur. Bu istatistiksel parametrelerin bulunması için STATGRAPHICS Centurion XVI yazılımı kullanılmıştır. Ölçülen elementler için hesaplanan bu parametreler Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

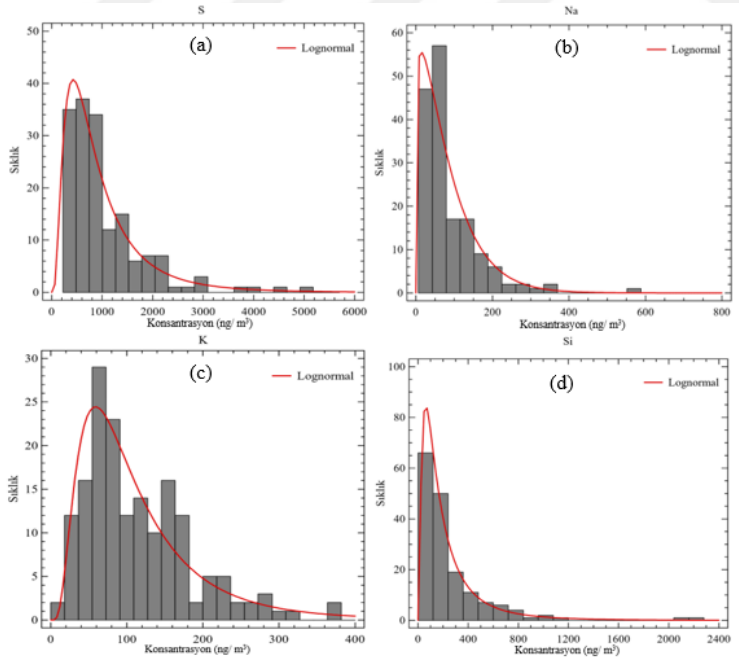
Çarpıklık, dağılım eğrisinin aritmetik ortalamanın etrafından ne kadar çok saptığını göstermektedir. Çarpıklık pozitif ve negatif çarpıklık olarak ikiye ayrılmaktadır. Pozitif çarpıklıkta dağılım eğrisi sağa doğru genişlemekte iken, negatif çarpıklıkta sola doğru genişlemektedir (Von Mises 1964). Ölçülen elementlerin çarpıklık değerleri incelendiğinde bütün sonuçların pozitif olduğu görülmektedir. Bu da bütün elementlerin pozitif çarpıklığa sahip olduğunu, yani dağılım eğrisinin sağa doğru genişlediğini göstermektedir. Pozitif çarpıklığın olduğu verilerde aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve ortanca değerlerinden daha büyük olmaktadır. Bu sonuçlar aynı zamanda verilerin hiçbirisinin normal dağılıma sahip olmadığını göstermektedir.

K-S DN testi verilerin log-normal dağılıma olan uyum iyiliklerinin tespit edilmesi için uygulanır. K-S DN testi verilerin kümülatif dağılımları ve varsayılan (log-normal) dağılımın kümülatif dağılım fonksiyonu arasındaki maksimum mesafeyi hesaplar ve iki kümülatif dağılım fonksiyonu arasındaki uyumluluğu log-normal dağılım durumu için test eder (Öztürk 2009). Test için %95 güven aralığı seçilmiş ve p değeri 0,05'den büyük olan bütün değerlerin log-normal dağılıma sahip olduğu varsayılmıştır. K-S DN testi uygulandığı zaman ince fraksiyon için V ve Cu, kaba fraksiyon için ise Na, Mg, S, Fe ve Cu'ın p değerleri 0,05'den küçüktür ve log-normal dağılım göstermezler. Bu elementlere K-S DN testi tekrar uygulandığı zaman dağılım şekillerinin %95 güven aralığında en iyi weibull dağılımına uyduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. İnce filtredeki çarpıklık, K-S DN ve Chi-square sonuçları

Element	Çarpıklık	P-Değeri	Dağılım Tipi
Na	2.40	0.07	Lognormal
Mg	2.75	0.81	Lognormal
Al	5.13	0.56	Lognormal
Si	3.71	0.97	Lognormal
S	2.08	0.98	Lognormal
K	1.15	0.79	Lognormal
Ca	1.28	0.99	Lognormal
Ti	3.32	0.10	Lognormal
V	1.16	0.73	Weibull
Mn	0.62	0.06	Lognormal
Fe	1.82	0.27	Lognormal
Cu	5.46	0.47	Weibull
Zn	2.77	0.10	Lognormal
As	2.30	0.18	Lognormal
Pb	2.17	0.18	Lognormal
PM2.5	1.31	0.38	Lognormal

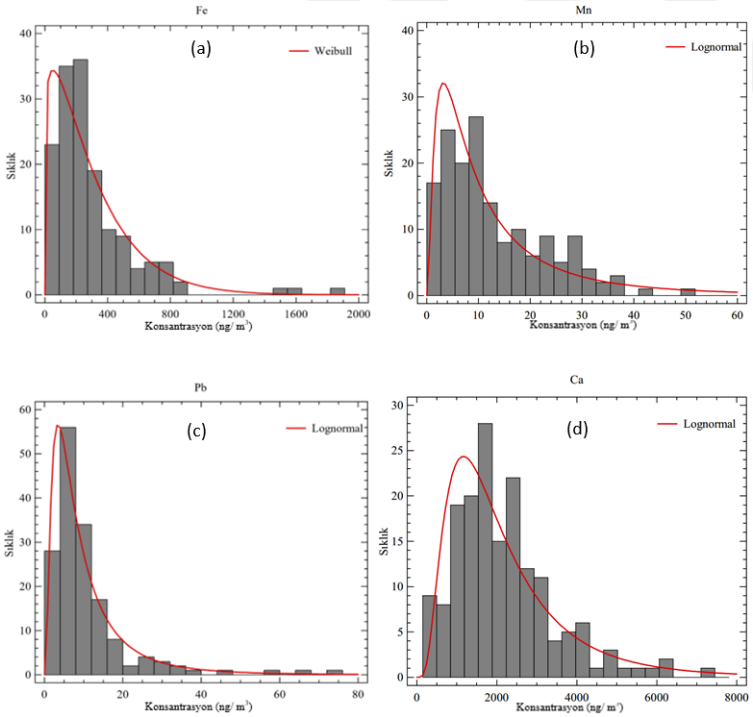
İnce fraksiyon için S, Na, K, Si elementlerinin, kaba fraksiyon için ise Fe, Mn, Pb, Ca elementlerinin sıklık histogramları ve dağılım eğrileri sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $PM_{2,5}$ fraksiyonu için (a) S, (b) Na, (c) K ve (d) Si elementlerinin sıklık histogramları

Çizelge 4.4. Kaba filtredeki çarpıklık, K-S DN ve Chi-square sonuçları

Element	Çarpıklık	P-Değeri	Dağılım Tipi
Na	1.29	0.11	Weibull
Mg	1.64	0.40	Weibull
Al	3.64	0.10	Lognormal
Si	3.09	0.05	Lognormal
S	1.71	0.41	Weibull
K	2.65	0.06	Lognormal
Ca	1.19	0.13	Lognormal
Ti	2.51	0.31	Lognormal
V	0.90	0.44	Lognormal
Mn	1.04	0.16	Lognormal
Fe	2.72	0.52	Weibull
Cu	7.91	0.28	Weibull
Zn	7.52	0.08	Lognormal
As	3.31	0.69	Lognormal
Pb	3.23	0.31	Lognormal
PM2.5-10	1.62	0.22	Lognormal



Şekil 4.3. $PM_{2,5\text{-}10}$ fraksiyonu için (a) Fe, (b) Mn, (c) Pb ve (d) Ca elementlerinin sıklık histogramları

4.3. Korelasyon Grafikleri

Elementler arası ikili korelasyonların hesaplanması kaynak belirlemenin ilk aşamasıdır. Elementler arasındaki korelasyon, onların aynı kaynaktan salındığını veya örnekleme alanına benzer taşınım yollarını izleyerek geldiklerini göstermektedir. (Öztürk 2009).

İkili korelasyonlar STATGRAPHICS Centurion XVII yazılımı ile hesaplanmış ve sonuçlar ince ve kaba fraksiyon için sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Çizelgelerde istatistiksel olarak %95 güvenilirlik seviyesinde anlamlı korelasyon değerleri (R) gösterilmiştir.

Genel olarak kaba fraksiyondaki korelasyon değerlerinin ince fraksiyona göre daha yüksek görüldüğü gözlenmiştir. Bu da kaba fraksiyondaki elementlerin daha benzer kaynaklardan geldiği izlenimini doğurmuştur.

İnce fraksiyonda alüminyumun Si ve Ti ile yüksek korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir. Alüminyumun en önemli kaynağı topraktır. Bu da Si ve Ti elementlerinin ince fraksiyondaki kütlelerinin benzer olarak topraktan geldiğini göstermektedir. K, Ca, V, Fe ile alüminyum arasındaki orta dereceli korelasyon, bu elementlerin kütlelerinin bir kısmının yine topraktan geldiğini göstermektedir.

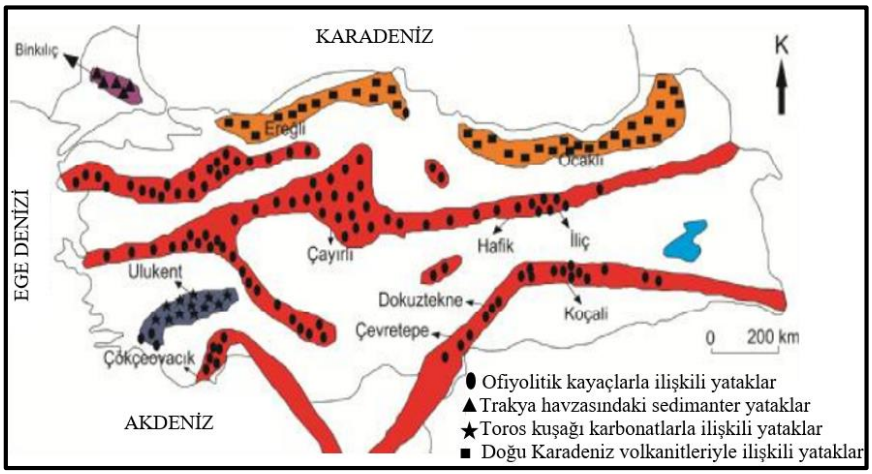
İnce fraksiyonda yanma ürünü olarak atmosfere salınan kükürt sadece Na ve V ile orta dereceli korelasyon göstermiştir. Vanadyum da kükürt gibi yanma ürünü olarak salınmaktadır. Ancak Na'un en önemli kaynakları toprak ve deniz tuzudur. Lokasyon itibariyle deniz tuzu önemli bir kaynak olarak göze çarpmaktadır. Bu sonuç ölçülen kükürdün bir kısmının yanmadan dolayı değil de deniz tuzu ile birlikte atmosfere salındığını göstermektedir. Goldberg (1963)'in deniz referansı kullanılarak örnekleme döneminde elde edilen kükürt konsantrasyonları kaba ve ince fraksiyonlar için ayrı ayrı deniz tuzundan gelen kükürt (SSS) ve deniz tuzundan gelmeyen kükürt (NSS) olmak üzere iki parçaya ayrılmıştır. Yapılan işlemlerin sonucundan kaba fraksiyon için ortalama SSS 27,78 ng/m^3 ve NSS ise 347,83 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır. Aynı işlemler ince fraksiyon için yapıldığı zaman ise SSS ortalama 6,84 ng/m^3 ve NSS ortalama 965,82 ng/m^3 olarak bulunmuştur.

İnce fraksiyonda göze çarpan önemli bir durum ise manganezin hiçbir element ile korelasyon göstermemesidir. Bu durum manganezi özel kılmaktadır. Manganez genel olarak toprak kökenli elementler ile korelasyon göstermektedir, ancak burada manganezin başka bir kaynağı olduğu aşikardır. Manganezin diğer olası kaynağı ise maden üretimidir. Türkiye'de manganez üretimi Şekil 4.4'de gösterilen Denizli Tavas Ulukent'te bulunan sahadan yapılmaktadır. Yıllık üretim miktarı yaklaşık 20 000 ton olan madendeki toplam rezerv 4 milyon tondur (DPT 2001). Ancak Şekil 4.5'de gösterildiği üzere, ülkemizde üretim yapılmasa da özellikle Antalya çevresinde çok sayıda maden yatağı yer almaktadır. Yüzeyde yer alan bu maden yataklarından Mn çıkartılırken dinamit ile patlatma yapılmaktadır. Bu da konsantrasyonların çok değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır.

Hem ince hem de kaba fraksiyonda Pb ve As elementleri yüksek korelasyon göstermişlerdir. Bu elementler ile K ince fraksiyonda orta derece korelasyon göstermişlerdir. As genelde kömür yanması ürünü olarak atmosfere salınmaktadır. Potasyum ise odun yanması ürünüdür. Dolayısıyla bu elementlerin kışın yanma kaynaklı emisyonlardan geldiği düşünülmektedir. Bu elementlerin kömür yanması sonucu atmosfere salınan S ile korelasyon göstermesi de beklenmektedir. Ancak S ile istatistiksel olarak anlamlı bir korelasyon göstermedikleri belirlenmiştir. Kaba fraksiyonda ise S ile As'niğin orta dereceli korelasyon göstermesi dikkat çekmektedir. Bu korelasyon kömürün ince fraksiyondan ziyade kaba fraksiyonda gözlenmiş olabileceği izlenimini doğurmaktadır. Ancak bu durum tezin ilerleyen bölümlerinde ayrıca incelenecektir.



Şekil 4.4. Denizli/Tavas manganez yatağı uydu ve yer görüntüleri



Şekil 4.5. Türkiye'deki manganez yataklarının dağılımı(Öztürk 1993, Bahçeli 2011)

Kaba fraksiyonda Al, Si, K, Fe, Ti, Ca, Mg, V, K elementleri arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir. Bu elementlerin önemli bir kısmı toprak kaynaklı elementler olup örnekleme alanına yerel veya uzun mesafeli taşınım ile gelen toprak kökenli emisyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kükürt bu elementler ile orta dereceli korelasyon göstermektedir. Dolayısıyla kaba fraksiyondaki kükürtün önemli bir kısmının topraktan geldiği düşünülmektedir.

Kaba fraksiyonda Na ve Mg'un görece olarak yüksek korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Na ve Mg arasındaki bu korelasyon Na'un yanı sıra Mg elementinin de deniz emisyonlarından kaynaklı olabileceğini düşündürmektedir. Beklenenin aksine kükürt sodyum ile ince fraksiyona göre kaba fraksiyonda daha düşük korelasyon göstermiştir.

Kükürt, K, Ca, Ti ve V, arsenik ve kurşun ile orta dereceli korelasyon göstermiştir. S, K ve V arsenik ve kurşun gibi yanma kaynaklı olabilmektedirler. Ancak Ca ve Ti ile olan korelasyon ilginçtir. Benzer korelasyon K, Ca ve Ti arasında ince fraksiyonda da gözlenmiştir.

İnce fraksiyonun aksine Mn kaba fraksiyonda toprak kökenli elementler ile orta dereceli korelasyon göstermiştir.

Çizelge 4.5. İnce fraksiyonda bulunan elementlerin korelasyon matrisleri (R)

Pearson Çarpım Moment Korelasyonu

-1,0 1,0

	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
Na		0,29	0,39	0,40	0,53	0,30	X	0,23	0,51	X	0,28	X	X	X	X
Mg	0,29		0,39	0,64	X	0,47	0,53	0,32	0,21	X	X	X	0,26	0,27	0,26
Al	0,39	0,39		0,81	0,22	0,50	0,51	0,83	0,41	X	0,50	X	0,16	X	X
Si	0,40	0,64	0,81		0,31	0,49	0,48	0,67	0,47	X	0,37	X	0,22	0,19	0,24
S	0,53	X	0,22	0,31		0,25	X	X	0,42	X	0,26	X	X	X	X
K	0,30	0,47	0,50	0,49	0,25		0,65	0,63	0,23	X	0,47	X	0,36	0,51	0,55
Ca	*X	0,53	0,51	0,48	X	0,65		0,64	X	X	0,34	X	0,26	0,26	0,24
Ti	0,23	0,32	0,83	0,67	X	0,63	0,64		0,29	X	0,51	0,31	0,33	0,28	0,34
V	0,51	0,21	0,41	0,47	0,42	0,23	X	0,29		X	0,46	X	X	X	X
Mn	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Fe	0,28	X	0,50	0,37	0,26	0,47	0,34	0,51	0,46	X		X	0,39	X	X
Cu	X	X	X	X	X	X	X	0,31	X	X	X		0,17	X	X
Zn	X	0,26	0,16	0,22	X	0,36	0,26	0,33	X	X	0,39	0,17		0,25	0,25
As	X	0,27	X	0,19	X	0,51	0,26	0,28	X	X	X	X	0,25		0,94
Pb	X	0,26	X	0,24	X	0,55	0,24	0,34	X	X	X	X	0,25	0,94	

*X=%95 güven aralığında anlamlı değil

Çizelge 4.6. Kaba fraksiyonda bulunan elementlerin korelasyon matrisleri (R)

Pearson Çarpım Moment Korelasyonu

-1,0 1,0

	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
Na		0,55	0,41	0,43	0,36	0,37	0,17	X	0,17	0,20	0,31	X	X	X	X
Mg	0,55		0,77	0,81	0,76	0,80	0,77	0,65	0,56	0,41	0,76	0,38	0,27	0,30	0,29
Al	0,41	0,77		0,98	0,58	0,87	0,67	0,71	0,58	0,43	0,91	0,25	X	X	0,17
Si	0,43	0,81	0,98		0,64	0,89	0,71	0,71	0,62	0,44	0,92	0,28	0,18	0,20	0,21
S	0,36	0,76	0,58	0,64		0,77	0,75	0,64	0,61	0,39	0,68	0,42	0,34	0,47	0,46
K	0,37	0,80	0,87	0,89	0,77		0,83	0,80	0,67	0,48	0,89	0,39	0,28	0,42	0,41
Ca	0,17	0,77	0,67	0,71	0,75	0,83		0,81	0,64	0,41	0,74	0,45	0,41	0,56	0,55
Ti	*X	0,65	0,71	0,71	0,64	0,80	0,81		0,70	0,39	0,76	0,43	0,35	0,57	0,56
V	0,17	0,56	0,58	0,62	0,61	0,67	0,64	0,70		X	0,65	0,28	0,27	0,44	0,44
Mn	0,20	0,41	0,43	0,44	0,39	0,48	0,41	0,39	X		0,44	X	X	X	0,18
Fe	0,31	0,76	0,91	0,92	0,68	0,89	0,74	0,76	0,65	0,44		0,31	0,23	0,24	0,24
Cu	X	0,38	0,25	0,28	0,42	0,39	0,45	0,43	0,28	X	0,31		0,35	0,43	0,40
Zn	X	0,27	X	0,18	0,34	0,28	0,41	0,35	0,27	X	0,23	0,35		0,35	0,29
As	X	0,30	X	0,20	0,47	0,42	0,56	0,57	0,44	X	0,24	0,43	0,35		0,95
Pb	X	0,29	0,17	0,21	0,46	0,41	0,55	0,56	0,44	0,18	0,24	0,40	0,29	0,95	

*X=%95 güven aralığında anlamlı değil

4.4. Literatürle Karşılaştırma

Bu çalışma ile elde edilen ince ve kaba fraksiyondaki elementlerin konsantrasyonları ile Türkiye ve Dünya'nın çeşitli bölgelerinde gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. İnce ve kaba fraksiyon konsantrasyonları sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Hem ince hem de kaba fraksiyondaki değerlerin literatürdeki değerler ile benzediği ya da daha düşük olduğu belirlenmiştir. Denize yakın olan bölgelerde Na'un temel kaynağı deniz tuzu olmakta iken denizden uzak bölgelerde toprağa bağlı Na olmaktadır. Na'un, Antalya'da ağırlıklı olarak denizden kaynaklı olması beklenmektedir. Denize yakın bir noktadan örnekleme yapıldığı için Na konsantrasyonlarının da diğer bölgelere göre yüksek olması beklenmekteydi. Ancak hem ince hem de kaba fraksiyonda Na konsantrasyon değerlerinin beklenenden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun temel sebebi olarak rüzgarın bölgede sürekli yön değiştirmesi düşünülmektedir. Gün içinde denizden karaya doğru rüzgar eserken, gün batımından sonra ise karadan denize doğru rüzgar esmektedir. Dolayısıyla Na konsantrasyonu beklenenden düşük ölçülmüştür.

Toprak kökenli elementlerden Al ve Si diğer bölgelerdeki ölçümlere göre nispeten düşük olarak belirlenmiştir. Bunun temel sebebinin Antalya ve çevresindeki makiler ve çeşitli ağaçlardan oluşan ormanlık alanlardan dolayı yerden havalanan toz miktarının düşük olması düşünülmektedir. Ancak yine ağırlıklı olarak topraktan kaynaklı Ca, kaba fraksiyonda İslamabad'dan sonra ikinci en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Bunun sebebinin ise bölgedeki kalkerli yapıdan ve Antalya ve çevresindeki çok sayıda mermer ocağından salınan emisyonlardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Bu çalışmada elde edilen PM2,5 elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması (ng/m^3, * µg/m^3)

	Bu Çalışma	Zonguldak, Türkiye[a]	Çandarlı, İzmir, Türkiye[b]	Bolu, Türkiye[c]	Zürih, İsviçre[d]	Dakka, Bangladeş[e]	Birmingham, İngiltere[f]	İslamabad, Pakistan[g]	Bangkok, Tayland[h]	Pathumthani, Tayland[h]
Na	82,2			217		91,9	348	107,9	213	202
Mg	91,1	66	33	73		314			81,2	72
Al	78,1	94	76	1342		386		344,7	131	123
Si	250	200	152		54,6	587		738,7	351	345
S	999		365,7		864,8	1225	1460	393,8	1546	1390
K	114	208	83	184	333,1	551	127	235,9	396	396
Ca	337	197	85	756	30,3	116	40	454,2	159	112
Ti	7,56	12	5,1	11	1,8	14,1	4,7	17,4	11,6	9,63
V	1			1			4,95	1,52	3,11	2,11
Mn	8,99	8	5,7	4	1,6	5,12	9,9	6,33	7,96	7,16
Fe	93,2	130	73	199	121,3	114	114	200,5	141	104
Cu	5,6	61		6	8,8	1,67	30,2	2,34	7,09	4,88
Zn	17,6	58	126	27	5,7	16,7	297	118,5	61,9	52,2
As	0,37			1			4,2	2,42	4,33	3,35
Pb	8,59	11,9	0,39	12	3,6	14,7	73,9	13,5	29,3	30,1
PM2,5*	10		16,2	17,782		22,46		15,1		

[a]Tecer vd (2012); [b]Munzur (2008); [c]Sağırlı (2013); [d]Richard vd (2011); [e]Begum vd (2004); [f]Harrison vd (1997); [g]Waheed vd (2012); [h]Wimolwattanapun vd (2011)

Çizelge 4.8. Bu çalışmada elde edilen PM2,5-10 arası elementel konsantrasyonun literatürdeki diğer şehirler ile karşılaştırılması (ng/m^3, * µg/m^3)

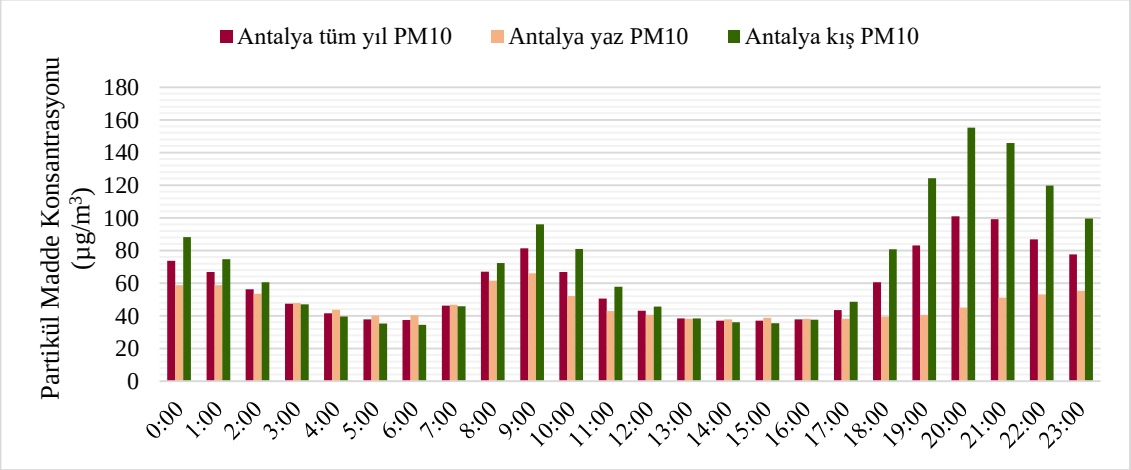
	Bu Çalışma	**Zonguldak, Türkiye[a]**	**Çandarlı, İzmir, Türkiye[b]**	**Bolu, Türkiye[c]**	**Zürih, İsviçre[d]**	**Dakka, Bangladeş[e]**	**Birmingham, İngiltere[f]**	**İslamabad, Pakistan[g]**	**Bangkok, Tayland[h]**	**Pathumthani, Tayland[h]**
Na	326			310		330	698	202,5	634	431
Mg	233	76	61,9	128		812			246	183
Al	286	495	189	1393	64,2	2072		1300,5	682	561
Si	803	1140	436		145,2	4552		2989,7	2052	1609
S	387		61,7		363,8	813	440	383,8	946	453
K	170	199	77	135	245,4	882	71,5	518,8	518	320
Ca	2180	990	411	1494	104,8	1332	168	2508,3	1573	993
Ti	43,4	46	15	22	4	142	11,9	76,5	51,3	37,9
V	2,09			1			2,4	3,27	3,46	1,97
Mn	13,1	12	8,09	5	3,5	28,7	6,4	19,3	18,5	11,3
Fe	295	352	185	237	237,7	1119	187	849,8	629	393
Cu	6,44	60		5	16,9	2,58	8,5	5,7	10,8	5,53
Zn	17	26	124	28	5,9	27,4	55,6	148,5	90,4	45,8
As	0,4			1			1,45	2,3	1,95	1
Pb	10,7	7,3	0,48	11		16,2	17,1	14,7	43,8	25,6
PM2,5-10*	20,8		29,8	15,5		41,13		37,3		

[a]Tecer vd (2012); [b]Munzur (2008); [c]Sağırlı (2013); [d]Richard vd (2011); [e]Begum vd (2004); [f]Harrison vd (1997); [g]Waheed vd (2012);

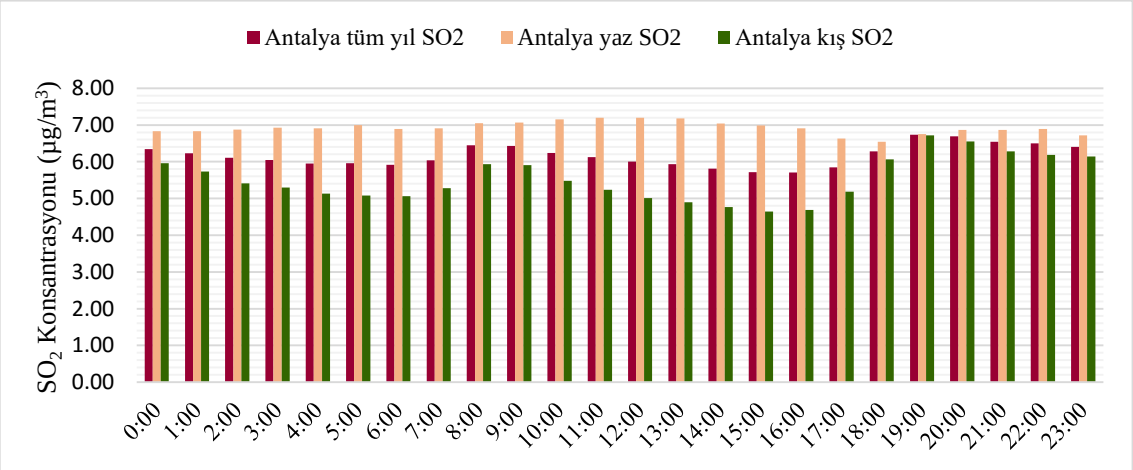
[h]Wimolwattanapun vd (2011)

Ağırlıklı kömür yakılması ve dizel araç yakıtlarından salınan kükürde ilişkin literatürde rapor edilen değerlerin ince ve kaba partikül boyutu için sırasıyla 365,7 ile 1546 ng/m^3 ve 61,7 ile 946 ng/m^3 arasında olduğu görülmüştür. Antalya'da ölçülen kükürt konsantrasyonu ise ince ve kaba partikül boyutu için sırasıyla 999 ng/m^3 ve 387 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de Antalya'da yer alan Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü'nün hava kalitesi izleme istasyonu verileri kullanılarak hazırlanan saatlik PM_{10} ve SO_2 konsantrasyon verileri sırasıyla sunulmuştur (Dogan ve Tepe 2015, ÇŞB 2016). Antalya'da kış aylarında başta seralar olmak üzere kömür kullanımı bulunmaktadır. Antalya'da ısınma amaçlı yakıt kullanımı genellikle akşam saatlerinde başlamakta ve gece saatlerine kadar sürmektedir. Ancak evsel ısınmanın etkin bir kaynak olarak bölgede gözlenebilmesi için gece saatlerinde de hem PM_{10} hem de SO_2 konsantrasyonlarının yüksek seyretmesi beklenmektedir. Antalya'da ise saat 20:00'den itibaren PM_{10} konsantrasyonlarında düşüş gözlenmektedir. Dolayısıyla Antalya'da PM_{10}'un akşam saatlerindeki artışının genellikle araç emisyonlarından kaynaklı olarak PM_{10} konsantrasyonlarında yarattığı artış olduğu düşünülmektedir. Bu dönemde inversiyonun etkisiyle araç kaynaklı emisyonlar atmosferde birikmekte ve yüksek konsantrasyonlara sebep olmaktadır. Akşamın ilerleyen saatlerinde ise rüzgârın tekrardan kararlı şekilde karadan denize doğru esmesiyle (Şekil 4.8) inversiyonun etkisi kırılmakta ve emisyonlar şehrin üzerinden uzaklaşmaktadır (Tepe ve Dogan 2015).

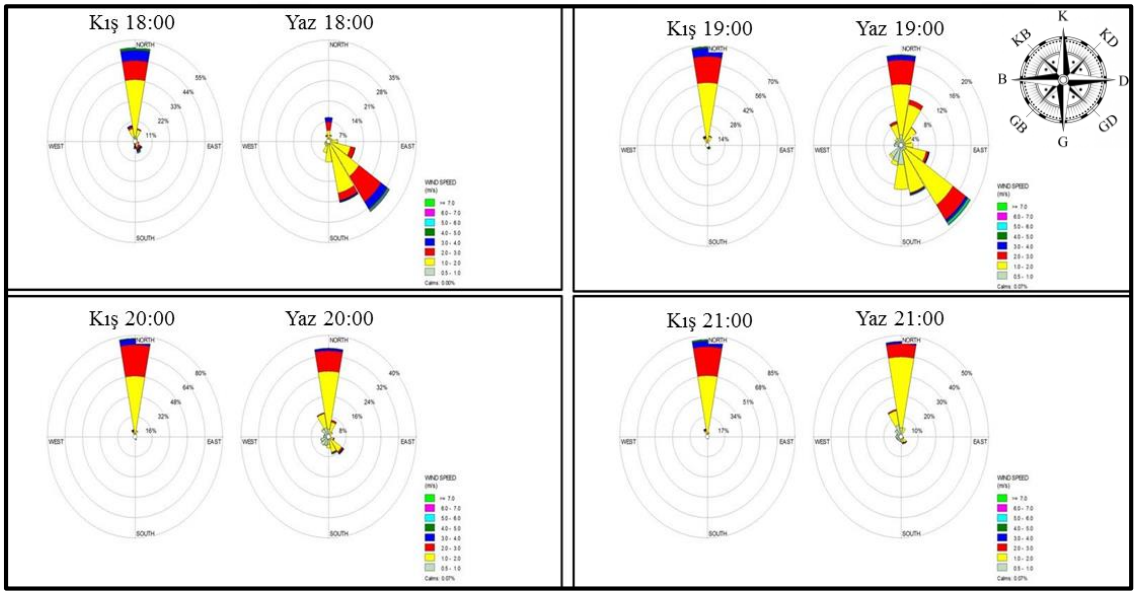
Genel olarak değerlendirildiğinde, $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5\text{-}10}$ konsantrasyonları da diğer bölgelere göre düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. PM10 konsantrasyonlarının tüm yıl, yaz ve kış sezonu gün içi dağılımları



Şekil 4.7. SO_2 konsantrasyonlarının tüm yıl, yaz ve kış sezonu gün içi dağılımları



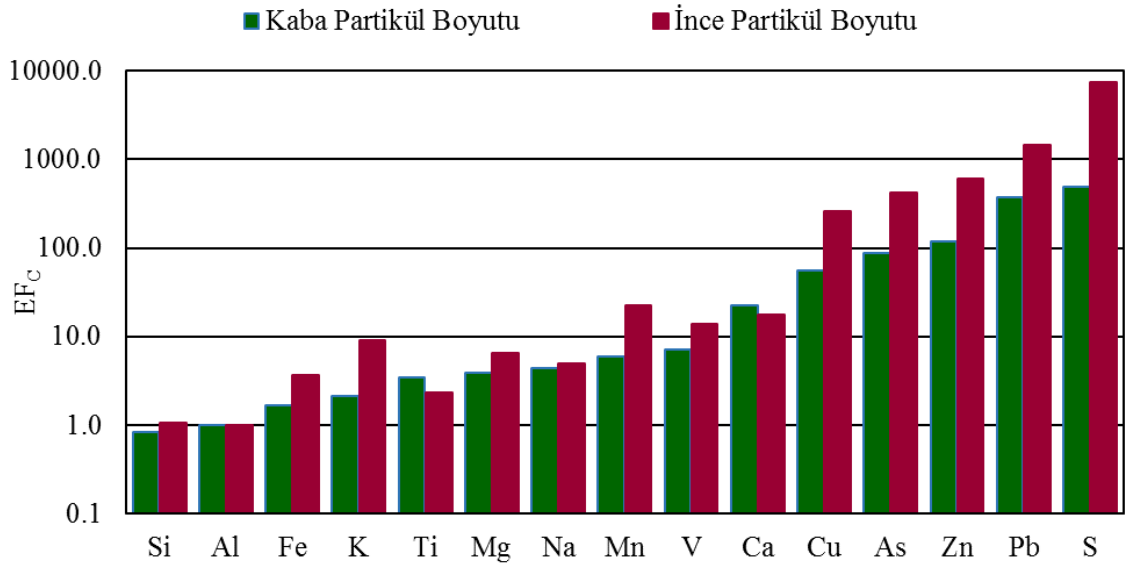
Şekil 4.8. Antalya ili yaz ve kış sezonu saat 18:00 ile 21:00 arası saatlik rüzgar gülleri

4.5. Zenginleştirme Faktörü

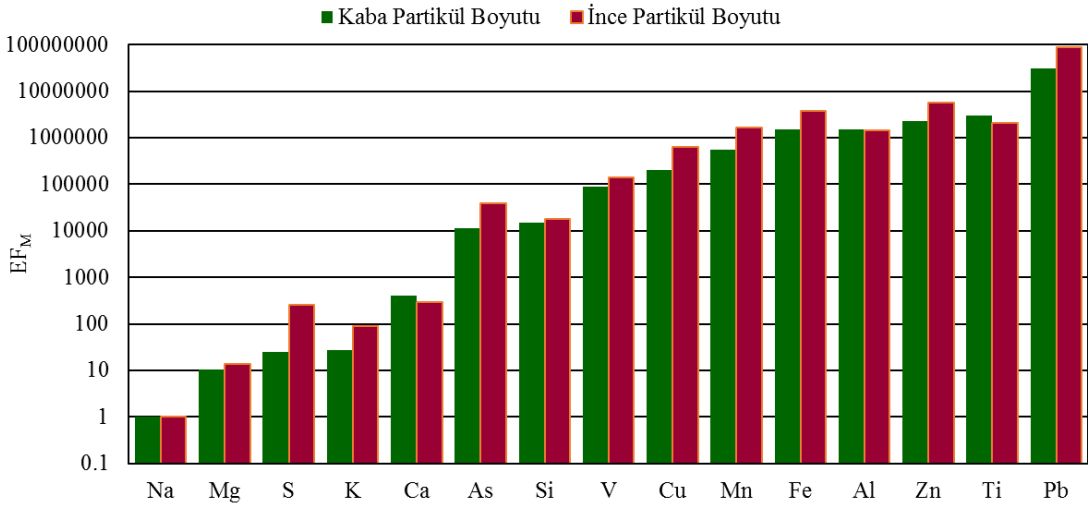
Zenginleşme Faktörü (EF) ölçülen elementlerin denizden veya topraktan kaynaklı olup olmadığını göstermesi için kullanılan temel bir yöntemdir. Eğer element her iki kaynaktan da değil ise elementin asıl kaynağının antropojenik kaynaklar olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırasıyla toprak (EF_C) ve deniz (EF_M) zenginleştirme faktörü sonuçları gösterilmiştir. Her iki partikül boyutunda Si, Al, Fe, Na, Mg, K ve Ti elementlerinin ve sadece kaba partikül boyutunda Mn ve V elementlerinin EF_C değerlerinin 10'dan küçük olduğu belirlenmiştir.

Deniz kaynaklı zenginleştirme faktörü (EF_M) sonuçları incelendiğinde ise 10'dan küçük zenginleşme faktörüne sahip element gözlenmemiştir. Bu durum deniz kaynaklı emisyonların bölgedeki elementel konsantrasyonlarda çok önemli bir rolünün olmadığını göstermektedir.

Kış aylarında bölgede yağışlı iklim hakim olduğundan toprak genel olarak ıslanmakta ve yerden toprağın havalanması pek mümkün olmamaktadır. Dolayısıyla toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarının yaz aylarında yükselmesi beklenmektedir. Ancak EF_C değerleri hesaplanırken Al konsantrasyonu baz alınarak normalizasyon yapıldığı için önemli bir değişim beklenmemektedir. Elementlerin mevsimsel kaynaklarının belirlenmesi için bazı elementlerin EF_C değerleri aylık olarak hesaplanmış ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Potasyumun EF_C değerleri 1 - 10 arasında iken aylık olarak hesaplanan EF_C değerleri özellikle ince partikül boyutunda Kasım-Mart ayları arasında topraktan başka bir kaynağın K konsantrasyonlarında etkili olduğu belirlenmiştir. Bu dönemde bölgede ısınma ihtiyacından dolayı çeşitli maddelerin yakıldığı ve bundan dolayı potasyumun EF_C değerlerinin yüksek görüldüğü düşünülmektedir. Benzer şekilde As için hesaplanan aylık EF_C değerleri incelendiğinde kış aylarında yükselen ve yaz aylarında düşen bir dağılım göze çarpmaktadır. Ancak potasyumun aksine EF_C değerleri 10'un altına düşmemektedir. Bu da As için hem yaz hem de kış dönemlerinde toprak harici kaynakların bölgede etkin olduğunu göstermektedir. Silisyum için aylık olarak hesaplanan EF_C değerleri incelendiğinde kaba partikül boyutundaki değerlerin yaklaşık olarak 0,8 olduğu gözlenmiştir. Ancak ince partikül boyutundaki EF_C değerlerinin 0,7 ile 1,4 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu durum ince partikül boyutunda Antalya'ya gelen toprağın farklı bölgelerden taşındığını göstermesi açısından önemli olarak gözükmektedir. Antropojenik kaynaklı S için hesaplanan aylık EF_C değerlerinin herhangi bir mevsimsel trend izlememekte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin EF_C değerleri



Şekil 4.10. Kaba ve ince partikül boyutundaki elementlerin EF_M değerleri



Şekil 4.11. Bazı elementlerin aylık ortalama EF_C değerleri: (a) K, (b) As, (c) Si, (d) S

4.6. Elementlerin Konsantrasyonlarının Zaman İçerisindeki Değişimi

Elementlerin konsantrasyonlarının zaman içerisindeki değişimleri onların kaynakları ve etkilendiği parametreler hakkında bilgi vermektedir. Kısa süreli değişimler elementlerin konsantrasyonlarının yerel etkilerden nasıl etkilendiğini görmek için, hafta içi-hafta sonu konsantrasyon değişimleri hafta içi veya hafta sonu faaliyet gösteren kaynakların etkisini görmek için ve elementlerin konsantrasyonlarının aylık değişimleri

ise mevsimsel olarak azalan veya artan kaynakların etkisini görmek için kullanılabilmektedir.

4.6.1. Mevsimsel değişimler

Elementlerin konsantrasyonlarının mevsimsel olarak incelenmesi için veri seti ikiye bölünmüştür. Genel olarak yağışın yoğun olarak görüldüğü ve sıcaklıkların düşük olmasından dolayı ısınma kaynaklı emisyonların hakim olduğu Kasım-Mart dönemi kış dönemi olarak, Nisan-Ekim dönemi ise yağışın az olduğu ve sıcaklığın yüksek olmasından dolayı yaz dönemi olarak alınmıştır. Yaz ve kış mevsimlerinin ortalama ve ortanca değerleri Çizelge 4.9'de gösterilmiştir. Ayrıca kış ve yaz mevsimlerine göre kıyaslamayı daha rahat gerçekleştirebilmek için hem kaba hem de ince fraksiyondaki elementlerin mevsimsel oranları hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekillerde elementlerin yaz ortanca konsantrasyonunun kış ortanca konsantrasyonuna oranı gösterilmiştir. Bu oranın 1'in altında olması bu elementlerin kış aylarında daha yüksek konsantrasyona sahip olduğunu, 1'in üstünde olması ise yaz aylarında daha yüksek konsantrasyona sahip olduğunu göstermektedir.

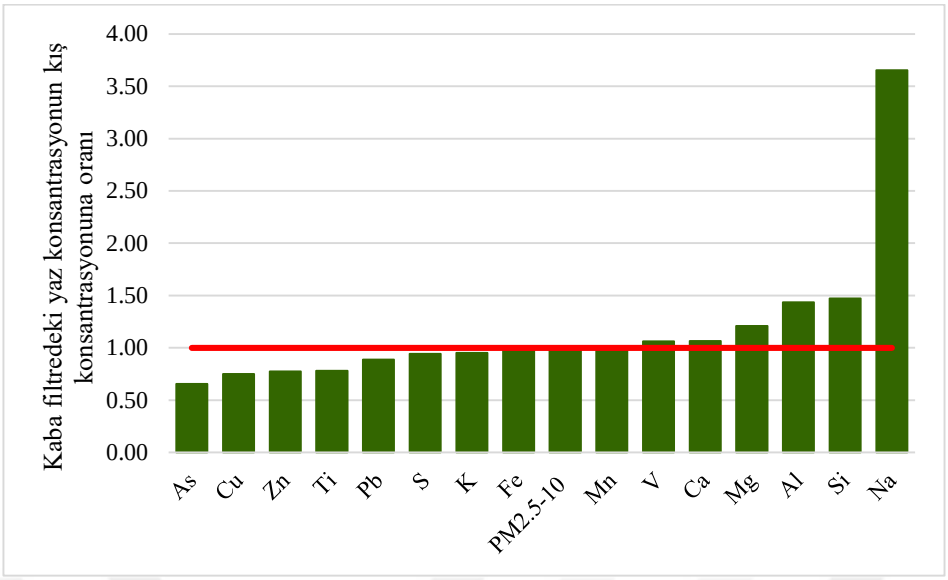
Kaba fraksiyon için As, Cu, Zn, Pb ve Ti elementlerinin kış aylarında daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu, Al, Si ve Na elementlerinin ise yaz aylarında daha yüksek konsantrasyonlara sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.12). As ve Pb kışın ısınma kaynaklı emisyonlardan dolayı yüksek olarak ölçülmüştür. Cu, Zn ve Ti'de benzer şekilde ısınma kaynaklı emisyonlardan dolayı kış aylarında daha yüksek ölçülmüş olabileceği gibi diğer lokal emisyonlardan dolayı da bu elementlerin emisyonlarında yükselme görülmüş olabilir. Bu fraksiyonda Al ve Si elementlerinin toprak kökenli olmasından dolayı ve yaz aylarında toprağın kuru olmasından dolayı toprağın havaya karışması daha kolay gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yaz aylarında toprak kökenli elementlerin konsantrasyonları yükselmektedir. Sodyum elementinin konsantrasyonunun ise yaz aylarında yükselmesinin en önemli sebebinin ise yazın denizden esen rüzgarın daha yoğun olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.2.c). Her ne kadar EF_M hesaplamalarında deniz kaynaklı emisyonların genel olarak elementler için önemli olmadığını vurgulamış olsak da Na konsantrasyonunun yaz aylarında yükselmesi Na'un önemli bir kaynağının denizden geldiği izlenimi doğurmaktadır.

İnce fraksiyon için As, Pb, K, Zn, Ca, Ti, Cu elementlerinin ve $PM_{2,5}$ kütlesinin konsantrasyonlarının kış aylarında, Al, Si, Na, V ve S elementlerinin konsantrasyonlarının ise yaz aylarında yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.13). Aynen kaba fraksiyonda olduğu gibi As, Pb, Cu, Zn ve Ti'un ısınma kaynaklı emisyonlardan dolayı yüksek olduğu düşünülmektedir. Kaba fraksiyondan farklı olarak potasyum ve kalsiyum kış aylarında yüksek görülmüştür. Potasyumun ince fraksiyonda yüksek görülmesi odun gibi biyokütlelerin kış aylarında ısınma amaçlı yakılmasından dolayı olmaktadır. Kalsiyumun kış aylarında ince fraksiyonda yüksek çıkması beklenen bir durum değildir. Ancak hem yaz hem de kış aylarında bölgede faaliyet gösteren çok sayıda mermer ocağı ve örnekleme istasyonunun kuzey doğusunda bir adet çimento fabrikası bulunmaktadır. Kış aylarındaki yüksek Ca konsantrasyonunun bu kaynakların etkisinde olduğu düşünülmektedir. Çünkü yaz ve kış aynı miktarda emisyonlar gerçekleşse bile

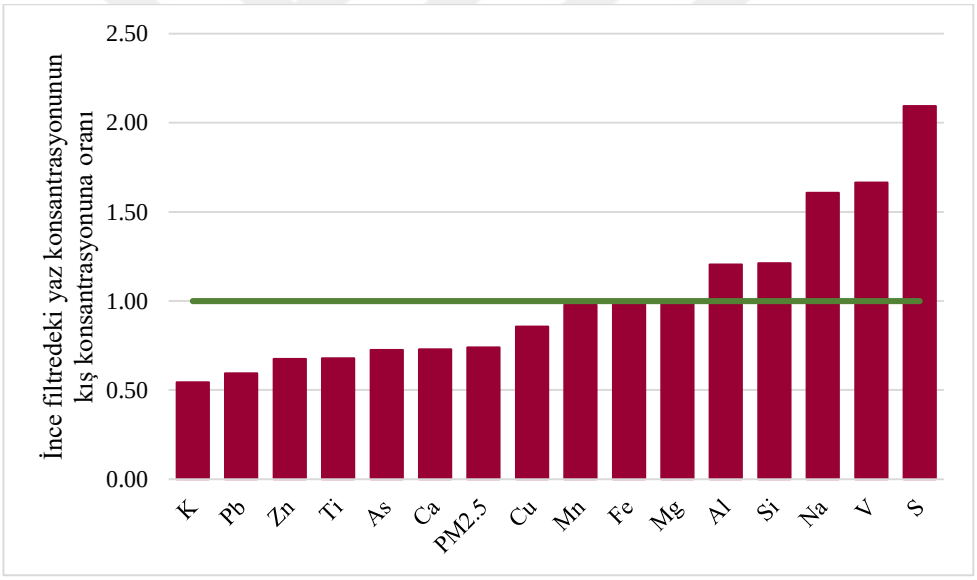
özellikle kış aylarında düşen karışım yüksekliği sebebiyle emisyonlar daha düşük bir hacimde atmosfere karışacağından dolayı daha yüksek konsantrasyon görülmektedir. $PM_{2,5}$ konsantrasyonun kışın daha yüksek görülmesi hem kışın artan ısınma kaynaklı emisyonlardan hem de kış aylarında düşen karışım yüksekliği sebebiyle beklenen bir durum olmaktadır. Yaz aylarında kaba fraksiyonda olduğu gibi Al, Si ve Na yine yüksek görülmüştür. Benzer şekilde Al ve Si'un toprak emisyonlarının yazın yükselmesinden, Na'un ise yaz aylarında denizden esen rüzgarın daha fazla olmasından dolayı yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu düşünülmektedir. V ve S'ün ise ince fraksiyonda yaz aylarında yüksek görülmesi şehir merkezlerinde beklenen bir durum olmamaktadır. V ve S kömür yanması ürünü olarak dikkat çekmektedir. Bu iki elementin yazın yüksek ölçülmesi kirleticilerin bölgeye uzun mesafeli taşınım ile taşındığı izlenimi doğurmaktadır.

Çizelge 4.9. Yaz ve kış sezonu ortalama kütle ($\mu g/m^3$) ve elementel (ng/m^3) konsantrasyonlar

	İnce fraksiyon				**Kaba fraksiyon**			
	Yaz		**Kış**		**Yaz**		**Kış**	
	Ortalama	**Ortanca**	**Ortalama**	**Ortanca**	**Ortalama**	**Ortanca**	**Ortalama**	**Ortanca**
PM	9.06	7.90	10.94	10.68	20.75	17.43	20.92	17.52
Na	99.97	77.55	65.04	48.24	421.64	451.80	233.26	123.69
Mg	80.91	61.78	101.02	61.73	245.04	227.36	220.61	188.16
Al	86.25	50.52	70.31	41.91	338.58	259.19	234.48	180.71
Si	285.03	168.93	215.36	139.45	978.79	736.48	633.82	500.70
S	1385.80	1137.56	625.55	543.19	373.73	300.22	399.84	318.20
K	89.94	73.75	137.82	135.77	175.14	132.26	164.50	138.79
Ca	286.81	250.30	385.01	343.20	2117.06	1983.43	2231.22	1862.07
Ti	6.44	3.85	8.52	5.68	37.15	29.63	49.32	37.90
V	1.22	0.96	0.75	0.58	2.05	1.96	2.13	1.85
Mn	9.35	5.29	8.74	5.41	13.57	10.11	12.54	9.95
Fe	86.92	75.88	97.47	77.35	321.07	227.20	267.60	231.50
Cu	5.64	4.52	5.56	5.27	5.59	5.08	8.57	6.76
Zn	14.58	7.44	20.59	11.03	16.88	10.49	20.76	13.55
As	0.26	0.20	0.44	0.28	0.28	0.18	0.50	0.28
Pb	6.35	4.63	10.66	7.81	8.73	7.04	12.62	7.93



Şekil 4.12. Elementlerin kaba filtredeki ortanca yaz konsantrasyonunun ortanca kış konsantrasyonuna oranı



Şekil 4.13. Elementlerin ince filtredeki ortanca yaz konsantrasyonunun ortanca kış konsantrasyonuna oranını

4.6.2. Aylık değişimler

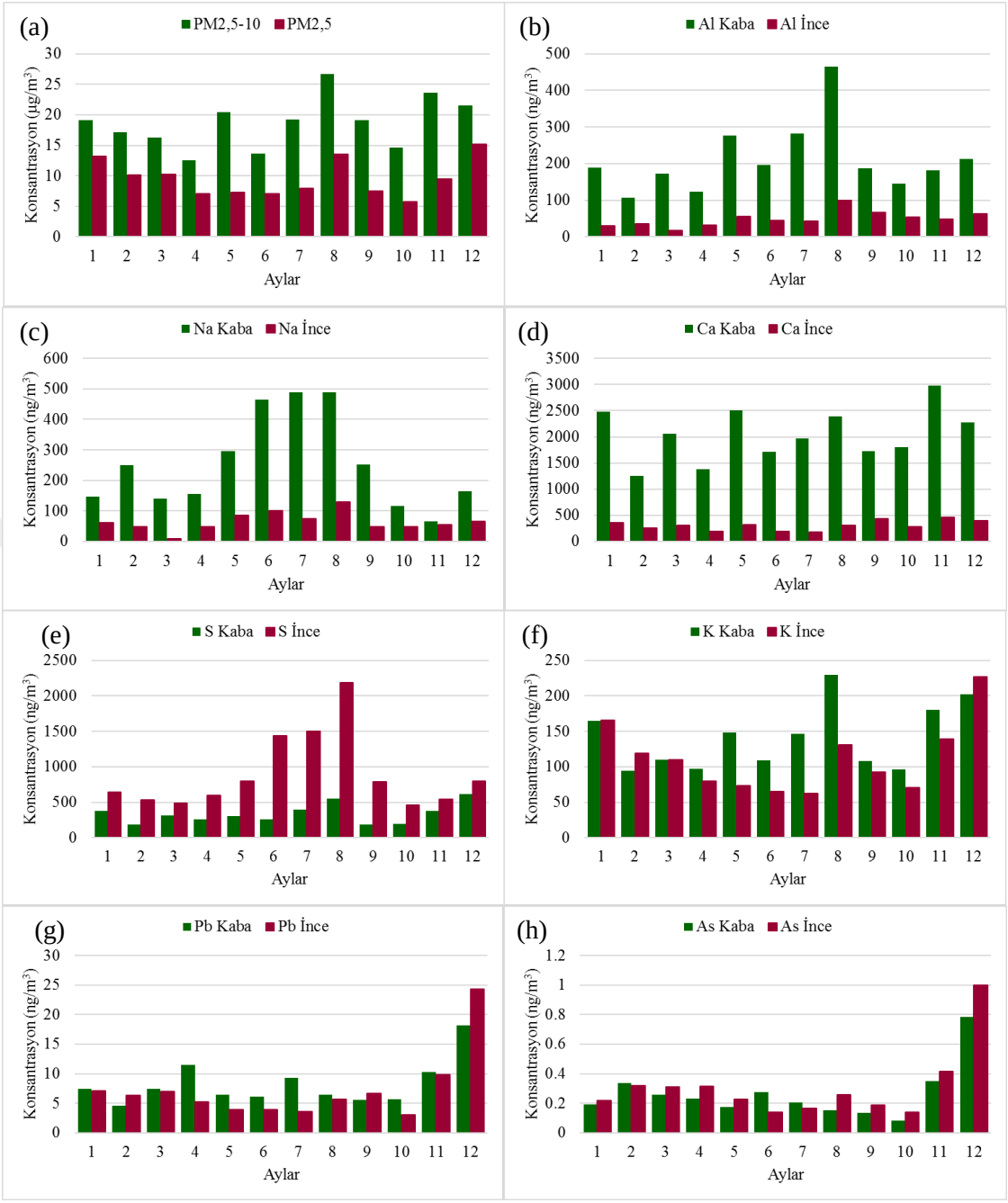
Aylık değişimler aylık olarak meteorolojideki ve kaynaklardaki değişimi göstermesi açısından önemli bilgiler vermektedir. Şekil 4.14'de seçili bazı elementlerin ve PM konsantrasyonlarının aylık ortanca değişimleri verilmiştir. Yaz aylarında kaba fraksiyondaki partikül madde konsantrasyonlarındaki değişim ile yine kaba fraksiyondaki Al konsantrasyonlarındaki değişimin benzerlik taşıması yaz aylarında bölgedeki $PM_{2,5-}$

$_{10}$'un önemli bir kısmının toprak kökenli olduğu izlenimi doğurmaktadır. Kaba fraksiyondaki partikül maddenin kış aylarında da yükselmesinin iki sebebi olabileceği düşünülmektedir: (1) karışım yüksekliğinin düşmesi sebebiyle yerel kaynakların etkisinin daha yüksek görülmesi ve/veya (2) ısınma kaynaklı emisyonların kışın kaba fraksiyonda da etkin olması. Bu durumun asıl kaynağını belirlemek için kaynak belirleme çalışması gerçekleştirilmiş olup tezin ilerleyen bölümlerinde sonuçlar tartışılmıştır. $PM_{2,5}$ fraksiyonundaki partiküller kışın ve yazın iki tepeli dağılım göstermiştir. Kış aylarında ısınmadan kaynaklı emisyonların $PM_{2,5}$ boyutundaki partikül emisyonunu arttırması beklenmektedir. Yaz aylarında ise bölgeye uzun mesafeli taşınım ile başka bölgelerden salınan emisyonların etkisi gözlenmektedir. Bunun en büyük indikatörü kükürt konsantrasyonunun yaz aylarında yükselmesi olarak görülmektedir. Kükürt atmosfere kaynaklarından kükürt dioksit gazı olarak salınmakta ve daha sonra atmosferde sülfat partikülüne dönüşmektedir. Yaz aylarında özellikle ince fraksiyondaki kükürdün konsantrasyonundaki artış ölçülen kükürdün önemli bir kısmının uzun mesafeli taşınım ile bölgeye ulaştığını göstermektedir. Kış aylarında da hem $PM_{2,5}$ hem de kükürt konsantrasyonlarında artış görülmektedir. $PM_{2,5}$ konsantrasyonundaki artış yine ısınma amaçlı emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Ancak kükürt konsantrasyonundaki artış sınırlı olarak kalmaktadır.

Sodyumun kaba fraksiyonda özellikle yaz aylarındaki artışı yazın denizden esen rüzgarların belirgin bir şekilde artmasından dolayı beklenen bir durum olarak gözükmektedir. Kalsiyumun hem kaba hem de ince fraksiyon konsantrasyonlarındaki aylık değişimler Ca'un Al ile birebir aynı kaynaklardan salınmadığı izlenimi vermektedir. Daha önceden de tartışıldığı gibi Ca Antalya'da mermer ocakları ve çimento fabrikasından da salınabilmektedir. Ayrıca örnekleme bölgesinin çok yakınında yer alan ferrokrom fabrikası üretim sürecinde de Ca emisyonları gözlenmesi beklenmektedir. Çünkü ferrokrom fabrikasının hammaddesi olan madenler civar ilçelerden çıkartılmakta ve bölgedeki maden yatakları da Ca açısından zengin mineraller içermektedir. Dolayısıyla civar madenlerden getirilen cevherin zenginleştirilmesi sırasında Ca emisyonları gözlenmektedir.

Potasyumun yaz aylarındaki konsantrasyon değişimi Al'a benzemektedir. Bu durum K'un yaz aylarında toprak kökenli olabileceğini göstermektedir. Ancak kış aylarında her iki partikül fraksiyonunda da yüksek konsantrasyon ölçülmesi K'un ısınma amaçlı yanma emisyonlarından kaynaklandığını göstermektedir.

Arsenik ve kurşun konsantrasyonları birbirine benzer şekilde her iki partikül fraksiyonunda da sadece kış aylarında yükselmektedir. Bu durum arsenik ve kurşunun en önemli kaynağının ısınma kaynaklı emisyonlar olduğu izlenimini oluşturmaktadır.



Şekil 4.14. Kaba ve ince partikül fraksiyonunda (a) PM'nin, (b) Al'un, (c) Na'un ve (d) Ca'un, (e) S'ün, (f) K'un, (g) Pb'un ve (h) As'in konsantrasyonlarının aylık ortanca değerleri

4.6.3. Hafta içi-hafta sonu değişimleri

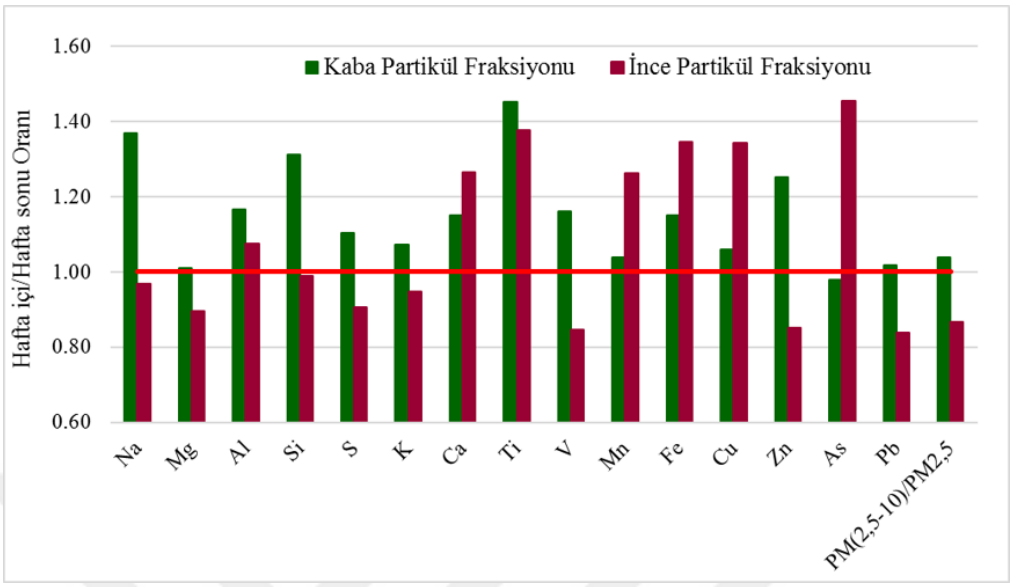
Kirleticilerin genel olarak hafta içindeki aktivitelerin mi yoksa şehri tüm zamanlarda etkileyen bir kaynağın mı etkisi altında olup olmadığını anlamak için hafta

içi - hafta sonu değişimi incelemek faydalı olmaktadır. Genellikle trafik kaynaklı emisyonlar gibi hafta içi yüksek emisyona sahip kaynaklardan salınan kirleticilerin hafta içi hafta sonuna göre daha yüksek konsantrasyona sahip olmaları beklenmektedir. Literatürde hafta içi günleri Pazartesi'den Cuma'ya kadar olan günler olarak alınmaktadır. Bu doğrultuda elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki hafta içi-hafta sonu konsantrasyon değişimleri Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Her ne kadar Antalya'da da hafta sonları bazı aktivitelerde düşüş olsa da Cumartesi ve Pazar günleri arasında da bazı elementlerin konsantrasyonlarında belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Bu farklılıkları gözlemleyebilmek için elementlerin haftanın tüm günlerine ait ortanca konsantrasyonları hesaplanmış ve bazıları Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Tüm kaba partikül fraksiyonundaki elementlerin günlük ortanca konsantrasyonlarında Pazar günlerinde Cumartesiye göre önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir. Na, Ti, Cu, Pb, Ca, Mg ve V'un Cumartesi günü ortanca konsantrasyonunun Pazar günü ortanca konsantrasyonuna oranları sırasıyla 3,7, 2,3, 2,0, 1,8, 1,7, 1,6 ve 1,6 olarak hesaplanmıştır. İnce fraksiyonda ise Cu, As, Pb ve Fe Cumartesi günleri yüksek konsantrasyona sahip iken, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V ve Mn Pazar günleri daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla Antalya'da Cumartesi ile Pazar günleri aktiviteleri arasında önemli farklılıklar gözlenmektedir. Genel olarak ise Cumartesi günü konsantrasyonlarının hafta içi konsantrasyonlara daha yakın olduğu belirlenmiştir. Bu sebep ile Pazartesi - Cumartesi arası hafta içi olarak düşünülerek yeni bir hafta içi konsantrasyonunun Pazar günü konsantrasyonuna oranı grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere Pazartesi - Cumartesi periyodunda tüm kaba fraksiyondaki elementlerin konsantrasyonları daha yüksektir. Bu durumun en önemli sebebinin örnekleme sırasında Akdeniz Üniversitesi kampüsündeki ve örnekleme alanı yakınındaki inşaat faaliyetlerinin olduğunu düşünmekteyiz. Örnekleme süresince yapımı süren binaların konumları ve örnekleme istasyonuna mesafeleri Şekil 4.18'de sunulmuştur. Akdeniz Üniversitesi Kampüsü'nde örnekleme sırasında yakın çevrede pek çok yapının inşası devam etmekteydi. Bu durum özellikle inşaat sırasında kullanılan kum çakıl gibi kaynaklardan salınan emisyonların inşaat sürecinde artması anlamına gelmektedir. Bununla birlikte kentte faaliyet gösteren ve potansiyel olarak emisyonlarının örnekleme bölgesinde görülmesi olası olan ferrokrom fabrikası ve çimento fabrikalarının emisyonları da kaba fraksiyondaki elementlerin konsantrasyonlarının hafta içi yükselmesine sebep olabilecek yapıdadır.

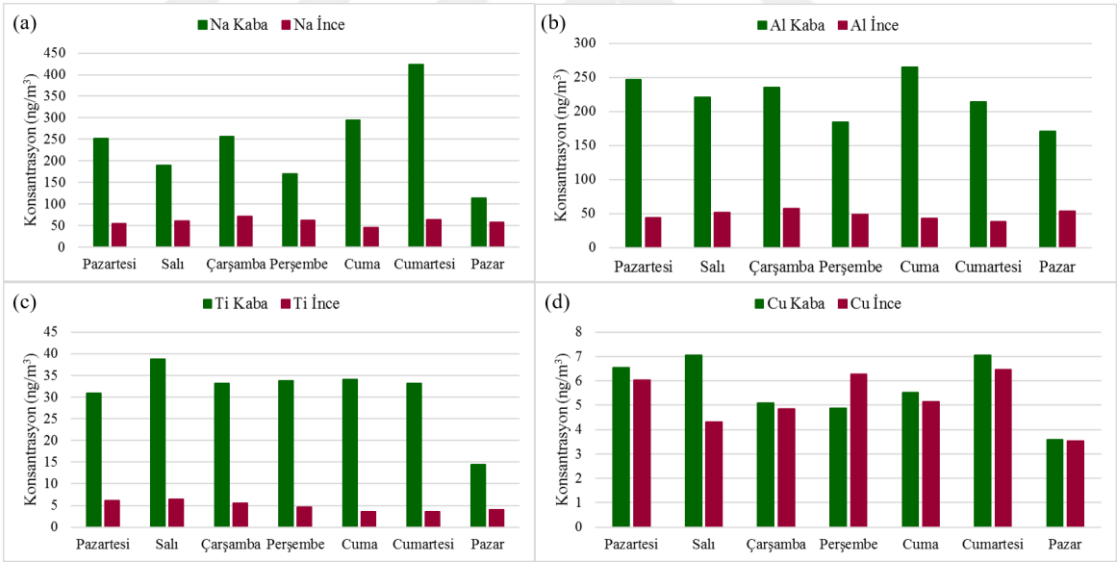
İnce partikül fraksiyonunda Mg, Al, Si, K, V ve $PM_{2,5}$'un Pazar günleri daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu, Ti, Fe, Cu ve As'in ise hafta içi daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. İnsanlar Pazar günleri daha fazla evde vakit geçirdikleri için ısınma kaynaklı emisyonların hafta sonları daha fazla olması beklenmektedir. Dolayısıyla bu durum K, V ve $PM_{2,5}$ konsantrasyonlarının hafta sonu daha fazla olmasını anlaşılabilir kılmaktadır. Ancak Mg, Al ve Si gibi genellikle toprak kökenli elementlerin hafta sonu yüksek konsantrasyona sahip olmaları beklenen bir durum değildir. Sebebi anlaşılamamıştır.

Şehirde faaliyet gösteren ferrokrom fabrikası açık tip elektrikli ark fırını kullanmaktadır. Ferrokrom fabrikasının buradaki faaliyetlerinden dolayı çeşitli

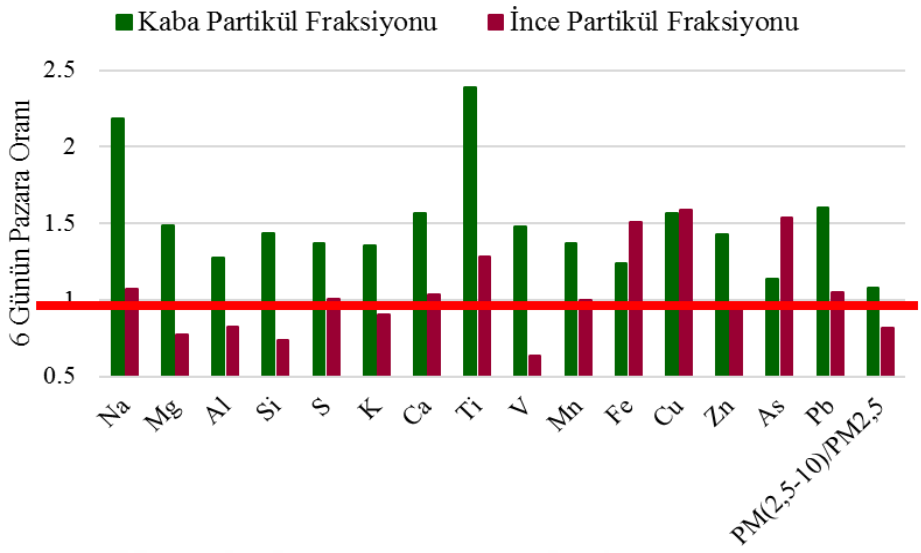
elementlerin zenginleşmesi söz konusu olabilmektedir. Ti, Fe, Cu ve As'in bunlar arasından olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.15. Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki hafta içi–hafta sonu konsantrasyon değişimleri



Şekil 4.16. Kaba ve ince partikül fraksiyonunda ölçülen elementlerin günlük ortanca konsantrasyon değerleri: (a) Na, (b) Al, (c) Ti ve (d) Cu



Şekil 4.17. Elementlerin kaba ve ince partikül boyutundaki Pazartesi-Cumartesi (6 Gün) ortanca konsantrasyonlarının Pazar günü ortanca konsantrasyonlarına oranı



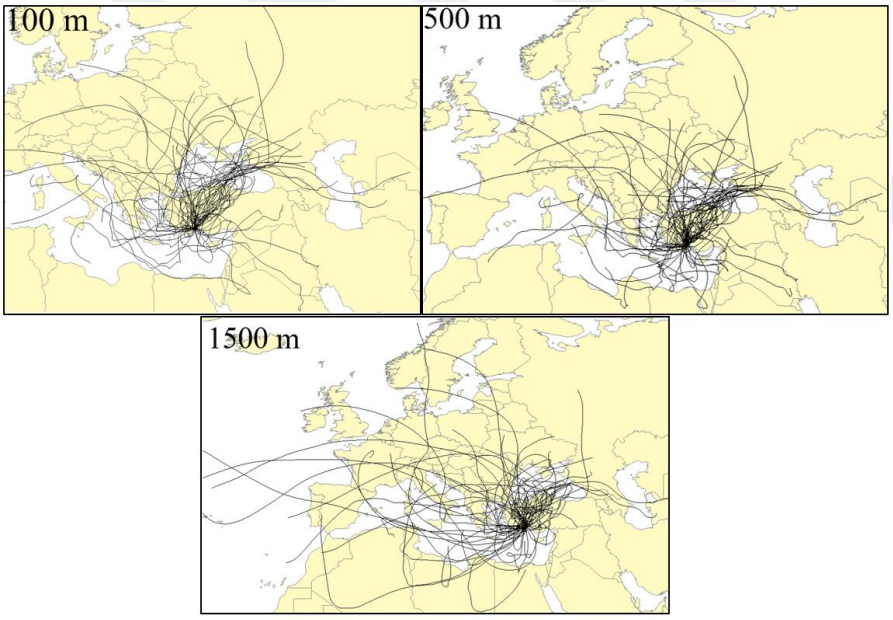
Şekil 4.18. Örnekleme sırasında Akdeniz Üniversitesi Kampüsü'nde inşası devam eden yapılar ve bu yapıların örnekleme noktasına olan mesafeleri

4.7. Uzun Mesafeli Taşınım Modellemesi

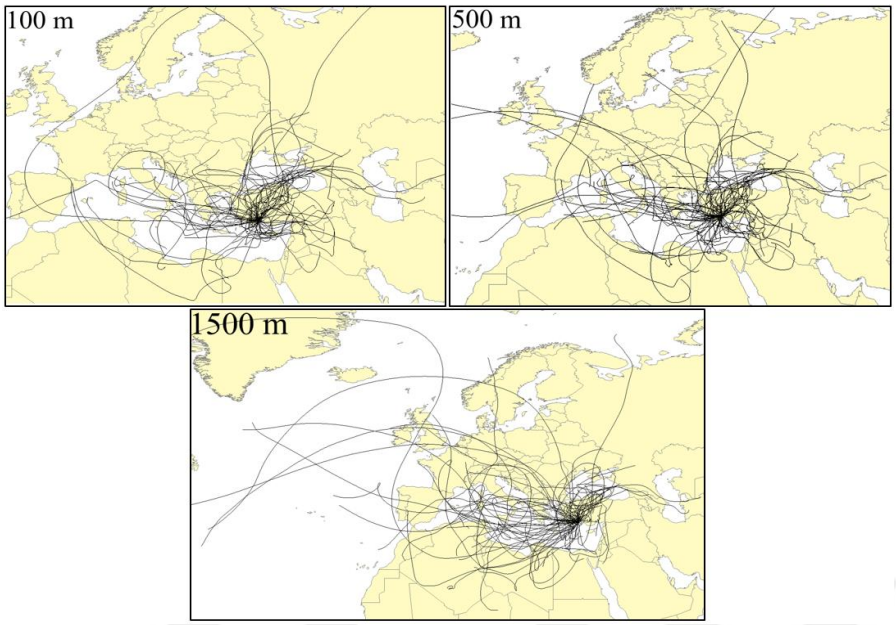
4.7.1. Geri hava yörüngeleri ve Kümeleme Analizi

Bu çalışmada, her örnekleme gününe ait bir tane olmak üzere hava kütlelerinin geri yörüngeleri HYSPLİT modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Hava kütlelerinin deniz seviyesinden 100 m, 500 m ve 1500 m yükseklikte biten 120 saatlik geri yörüngeleri hesaplanmıştır. Yaz ve kış sezonları olarak iki gruba ayrılan geri yörüngelerin mevsimsel farklılıkları incelenmiştir. Geri yörüngelerin $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ kirliliğine olan etkisini incelenmek için TrajStat programı kullanılarak geri yörüngeler kümelenmiştir. Daha sonra her bir kümeye ait olan günlerin ortanca $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ değerleri hesaplanmış ve diğer kümelerin ortanca $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ değerleri ile karşılaştırılmıştır.

İnce ve kaba fraksiyondaki S'ün konsantrasyon değeri en yüksek olan %40'lık kısmını çeşitli yükseklik seviyelerinde gösteren geri hava yörüngeleri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ince fraksiyonda S elementinin yüksek konsantrasyonlarının büyük çoğunluğu batı ve kuzey yönlerinden gelmektedir. Kaba fraksiyonda ise yüksek konsantrasyonlar güney yönü hariç diğer bütün rüzgar sektörlerinden gelmektedir.



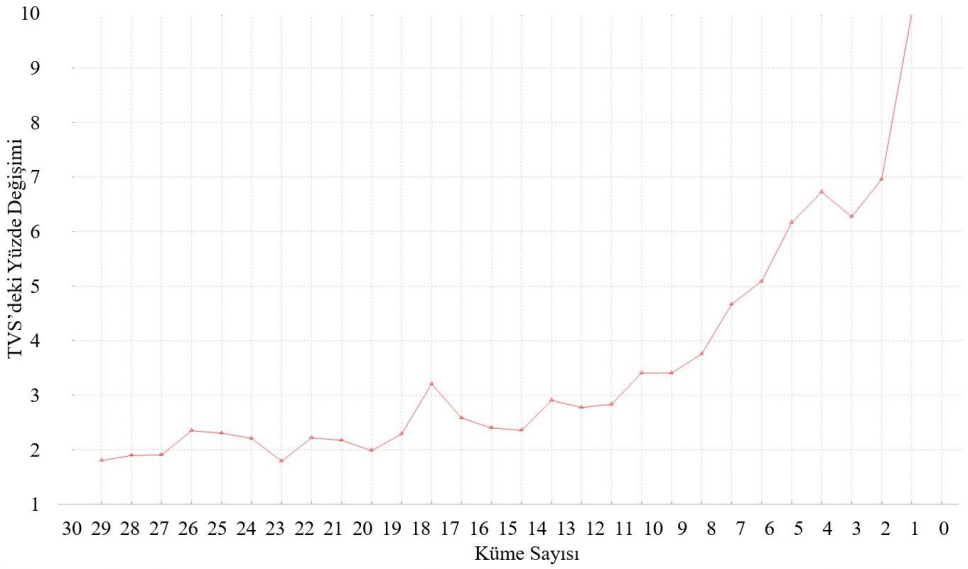
Şekil 4.19. İnce fraksiyondaki kükürt'ün en yüksek %40'lık kısmını gösteren geri hava yörüngeleri



Şekil 4.20. Kaba fraksiyondaki kükürt'ün en yüksek %40'lık kısmını gösteren geri hava yörüngeleri

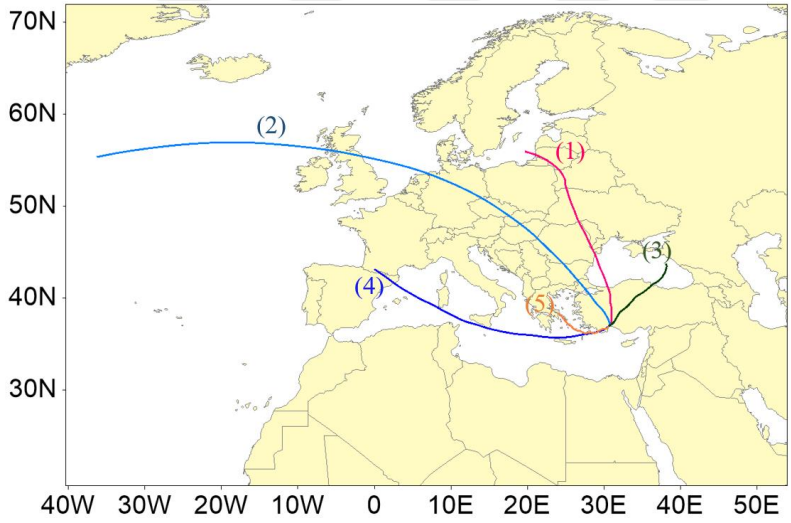
Kümeleme analizi yapılırken analiz sonuçlarının istatistiksel olarak daha anlamlı bir şekilde kümeleri belirlemek için sadece örnekleme dönemine ait geri hava yörüngelerini kullanmak yerine 2011 - 2015 yılları arasındaki 5 yıllık geri hava yörüngeleri kullanılmıştır. Kümeler 5 yıllık geri hava yörüngeleri ile çizildikten sonra örnekleme dönemine ait veri setinin hangi kümenin içinde hangi konsantrasyonla yer aldığı incelenip kıyaslama yapılmıştır.

Kümeleme analizi 100 m, 500 m ve 1500 m olmak üzere üç farklı yükseklik için yaz dönemi, kış dönemi ve tüm yıl olmak üzere ayrı ayrı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar örnekleme dönemine ait veri seti ile kıyaslandıktan sonra, örnekleme dönemini en iyi yansıtan sonucun 500 m'de tüm yıl için yapılmış kümeleme analizi olduğu belirlenmiştir. Küme sayıları belirlenirken MeteoInfo 1.3.3 programı ile Şekil 4.21'de gösterilen TVS'deki yüzde değişim grafikleri çizilmiş ve grafikte yaşanan kritik düşüş noktasından sonraki ilk nokta ideal küme sayısı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.21. Azalan küme sayıları ile birlikte TVS'deki yüzde değişimi

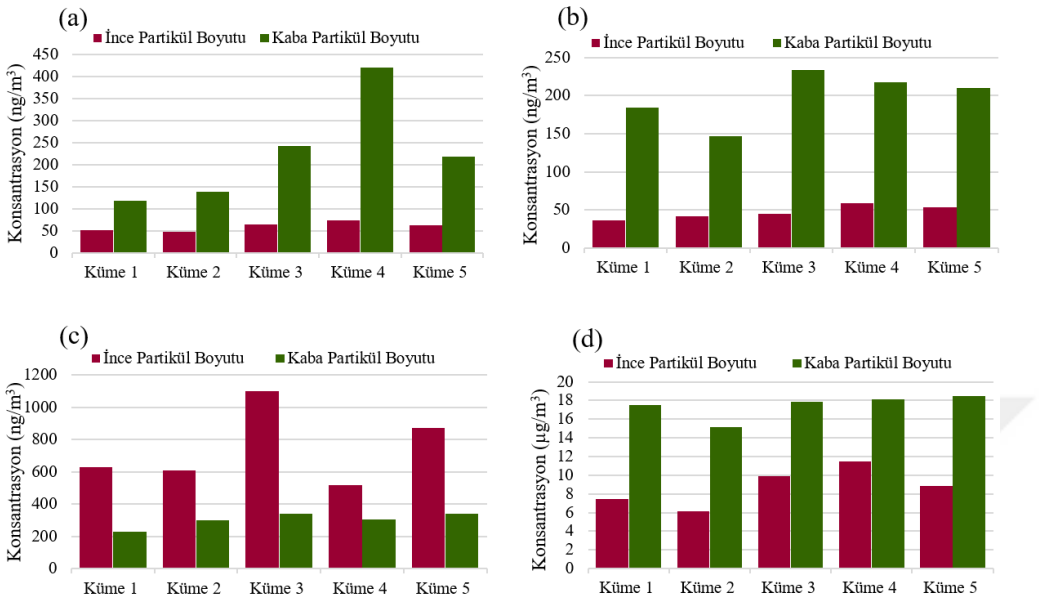
Kümeleme çalışması sonuçları Şekil 4.22'de sunulmuştur. Toplam 5 farklı küme belirlenmiştir. Bunlar (1) Kuzey Avrupa kümesi, (2) Orta Avrupa kümesi, (3) Anadolu ve Orta Doğu kümesi, (4) Akdeniz ve Kuzey Afrika kümesi, (5) Ege ve Doğu Akdeniz kümesidir.



Şekil 4.22. Örnekleme alanına ulaşan geri hava kütlelerinin yörüngelerine uygulanan kümeleme çalışması sonuçları

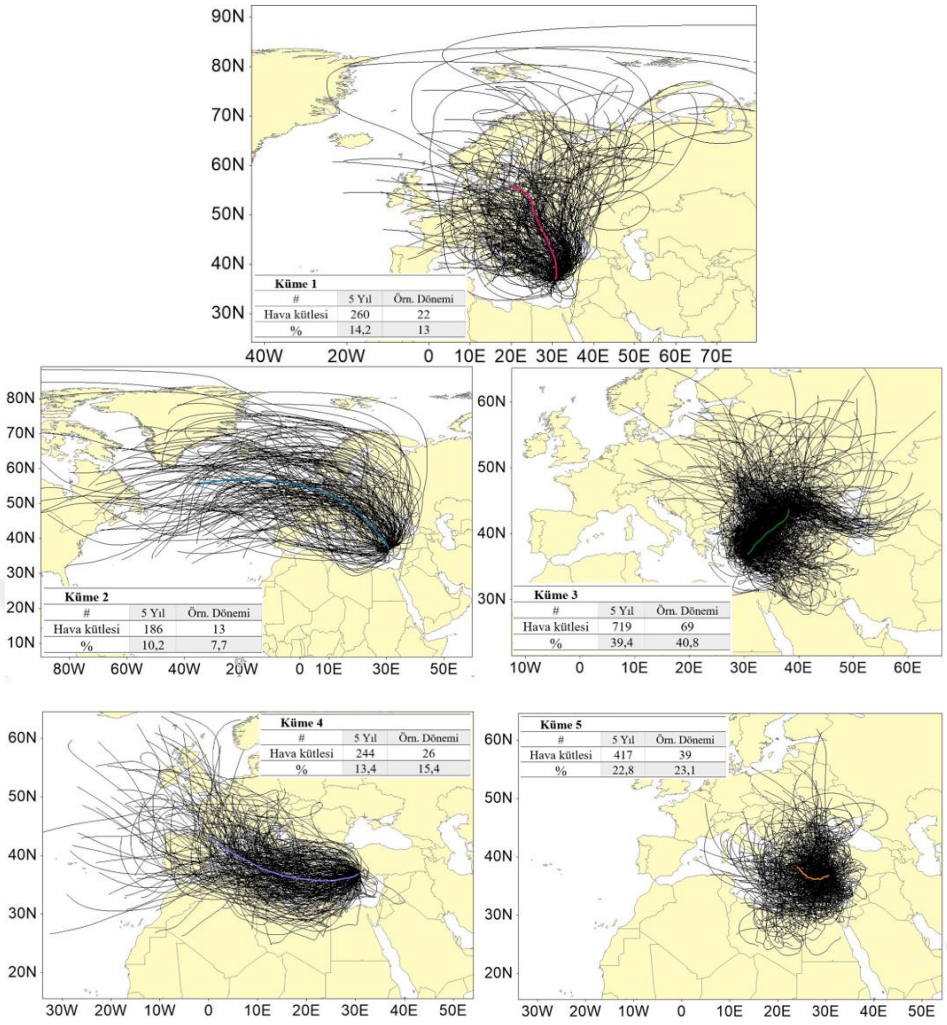
Bütün elementlerin her bir küme içindeki konsantrasyonlarının ortanca değerleri ince ve kaba fraksiyonlar için hesaplanmış ve seçilen elementlerin her bir küme içindeki konsantrasyonlarının ortanca değerleri Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Ana kaynağının deniz tuzu olduğu düşünülen Na elementinin konsantrasyonları beklendiği gibi (4) numaralı Akdeniz ve Kuzey Afrika kümesinde diğer kümelere göre yüksek çıkmıştır. $PM_{2,5\text{-}10}$

konsantrasyonlarının bütün kümelerde hemen hemen eşit olduğu görülmüştür. Kaba fraksiyondaki partiküllerin atmosferde kalma sürelerinin kısa olmasından dolayı uzun mesafe taşınımlar ile gelmeleri beklenmemektedir. Bu durum $PM_{2,5-10}$ konsantrasyon değerlerinin kümelere göre farklılık göstermemesini açıklamaktadır.



Şekil 4.23. Her bir kümede kaba ve ince partikül fraksiyonunda (a) Na, (b) Al, (c) S ve (d) PM'in günlük ortanca konsantrasyon değerleri

Yapılan kümeleme çalışması kapsamında belirlenen 5 kümenin her birinin geri hava yörüngeleri ayrı ayrı çizilmiş ve böylece hem kümelerin geldiği bölgeler daha iyi anlaşılmış hem de her bir kümenin geri hava yörüngelerinin sayıları ve toplam geri hava yörüngesi sayısına oranları belirlenmiştir. Çıkan sonuçlar Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ve 5 yıllık geri hava yörüngelerinin kümelere göre oranları ile örnekleme dönemindeki geri hava yörüngelerinin kümelere göre oranları kıyaslandığı zaman değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu sayede 5 yıllık veriler ile yapılan kümeleme analizinin örnekleme dönemini iyi bir şekilde temsil ettiği söylenebilmektedir. Kümeler tek tek incelendiği zaman (3) numaralı Anadolu ve Orta Doğu kümesinin geri hava yörüngelerinin neredeyse yarısını içinde bulundurduğu görülmüştür. (2) numaralı Orta Avrupa kümesi ise %10,2'lik oranı ile en az geri hava yörüngesine sahip küme olarak belirlenmiştir.



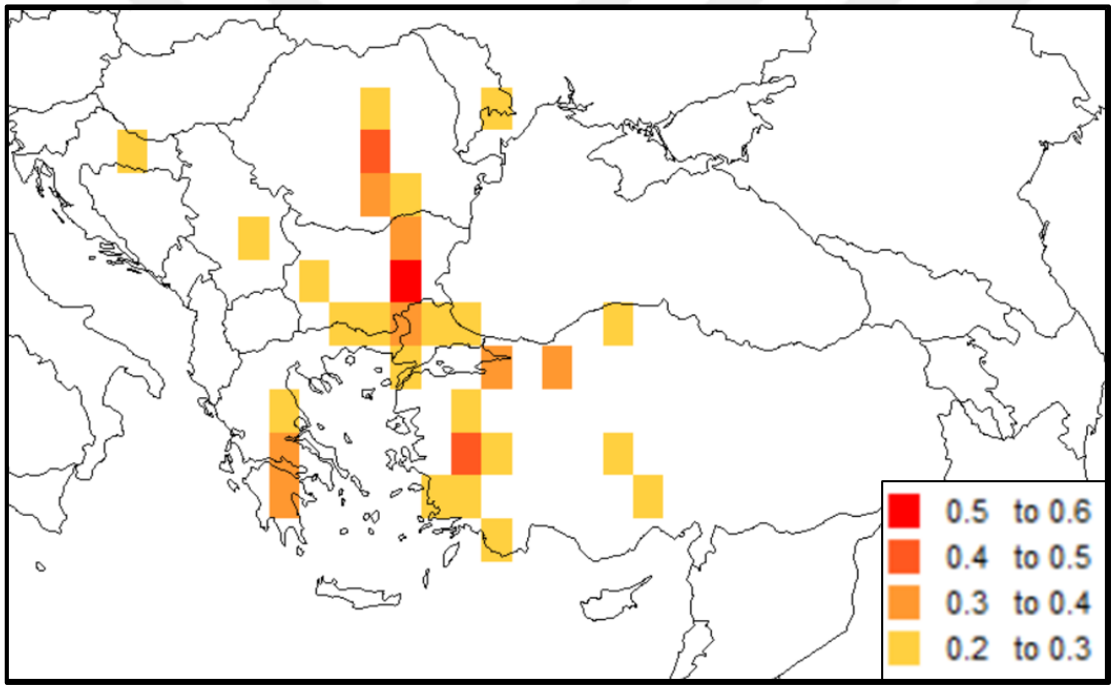
Şekil 4.24. Her bir kümeden gelen hava kütlesi sayısı ve oranı ve her bir kümenin içindeki geri hava yörüngeleri

4.7.2. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu

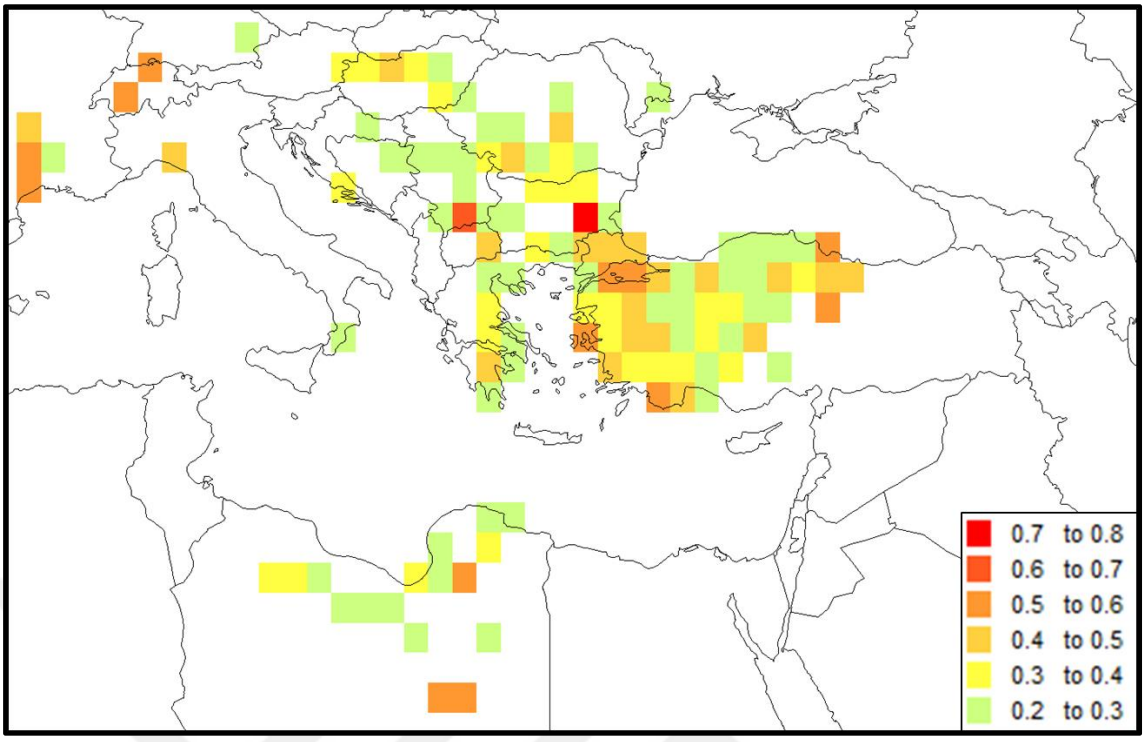
Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PKKF) belirli bir lokasyona gelen kirleticilerin etkilendikleri kirletici bölgeleri belirleyerek o kirleticilerin potansiyel kaynaklarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Zeng ve Hopke 1994, Sunder Raman ve Hopke 2007).

Bu çalışmada, çalışma alanı olarak 20° batı boylamı, 60° doğu boylamı ve 20° ve 80° kuzey enlemi alınmıştır. Çalışma alanı 1° x 1°'lik gridlere bölünmüştür. PKKF analizi uzun mesafeli taşınan kirleticilerin belirlenmesi için kullanıldığı için ve S elementinin özellikle yaz aylarında de uzun mesafeli taşınımlar ile gelmesi beklendiğinden, S elementi için uygulanmıştır. Kış aylarında uzun mesafeli S taşınımı beklenmediği ve yerel kaynakların daha yüksek emisyonları olduğu beklendiği için çalışmada Mart - Ekim ayları arasında kalan sekiz aya ait veriler kullanılmıştır. PKKF haritaları hazırlanırken S

elementinin en yüksek konsantrasyonlara sahip %20'lik ve %40'lık verileri kullanılmıştır. İnce fraksiyon için hazırlanan en yüksek %20 ve %40'lık konsantrasyonlara sahip günlerin kirli olarak alındığı PKKF grafikleri sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de gösterilmiştir. En yüksek %20'lik konsantrasyonlara sahip günler ile hazırlanan PKKF haritasında Romanya, Bulgaristan, Trakya, Yunanistan'ın Ege Denizi kıyıları, Kocaeli, Bursa, Kütahya ve Muğla'nın önemli kaynak bölgeler olduğu görülmüştür. Ancak en yüksek %20'lik konsantrasyonlara sahip günler ile hazırlanan PKKF haritası segment sayısındaki azlıktan dolayı yeterli bilgi sağlayamamaktadır. Dolayısıyla en yüksek %40'lik konsantrasyonlara sahip günler ile hazırlanan PKKF haritasında ise bir önceki haritaya ek olarak Türkiye'nin Ege Denizi sahil şeridi ile İstanbul ve çevresi, İç Anadolu'nun batısı, Sivas ve Samsun civarının önemli bölgeler olduğu belirlenmiştir. Samsun ve civarında herhangi bir önemli kaynak belirlenmemiştir Ancak diğer bölgelerde genellikle kömür ile çalışan termik santraller (Bulgaristan, Romanya, Çanakkale, Bursa, Kütahya, Muğla, Sivas ve Konya) ile ağır sanayinin bulunduğu önemli sanayi bölgeleri (İstanbul, Kocaeli ve İzmir) bulunmaktadır.



Şekil 4.25. İnce filtre için en yüksek %20 kükürt konsantrasyonunun potansiyel katı kaynak faktörü



Şekil 4.26. İnce filtre için en yüksek %40 kükürt konsantrasyonu için potansiyel katı kaynak faktörü

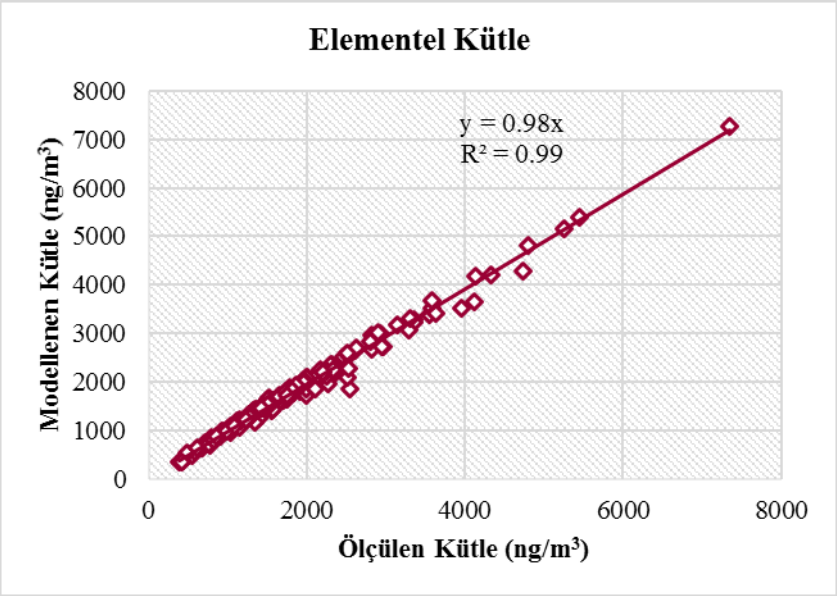
4.8. Alıcı Ortam Modellemesi

Bu çalışmada ortama salınan elementlerin ve PM'in kaynaklarını belirleyebilmek için alıcı ortam modellemelerinden Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) modeli kullanılmıştır. Genel olarak kaynakları ve oluşumları birbirlerinden farklı oldukları için ince ve kaba partikül boyutları için ayrı ayrı model çalışması gerçekleştirilmiştir. Model sonuçları değerlendirilirken faktör profilleri, G-skor dağılımları, EF_C, EF_M, KOF ve PKKF hesaplamaları değerlendirilmiş olup sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

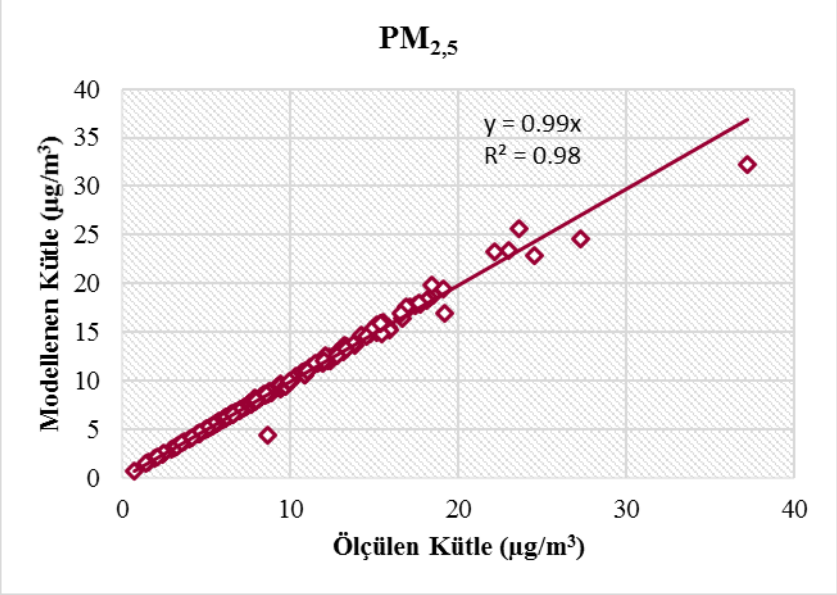
4.8.1. İnce partikül boyutu kaynakları

İnce partikül boyutundaki kaynakları belirleyebilmek için 4 - 8 faktör arasında model çalıştırılmıştır. Modellemede kullanılacak elementlerin ve $PM_{2,5}$ kütlesinin Q/Q_{exp} değerleri ile modellemede kullanılan örneklerin Q/Q_{exp} değerleri incelenmiştir. Q/Q_{exp} değeri yüksek, e_{ij}/s_{ij} oranları dağınıklık sergileyen ve modellenen kütle ile örneklenen kütleleri arasında farklılıklar olan demir, bakır, çinko, arsenik ve kurşun modelleme çalışmasından çıkartılmıştır. Ayrıca, yine Q/Q_{exp} değeri incelendiğinde model performansını olumsuz yönde etkilediği belirlenen yedi gün (24/09/2014, 30/10/2014, 05/11/2014, 05/12/2014, 09/12/2014, 26/01/2015 ve 28/04/2015) modelden çıkartılmıştır. Beş faktör çözümünün en optimum sonucu verdiği belirlenmiştir. 5 faktör için modellenen elementel kütlenin ölçülen elementel kütleye karşılık gelen grafiği ile modellenen $PM_{2,5}$ kütlesinin ölçülen $PM_{2,5}$ kütlesine karşılık gelen grafiği sırasıyla Şekil

4.27'de ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Elementel kütlenin %98'i, $PM_{2,5}$ kütlesinin %99'u, beş faktör ile açıklanmıştır.



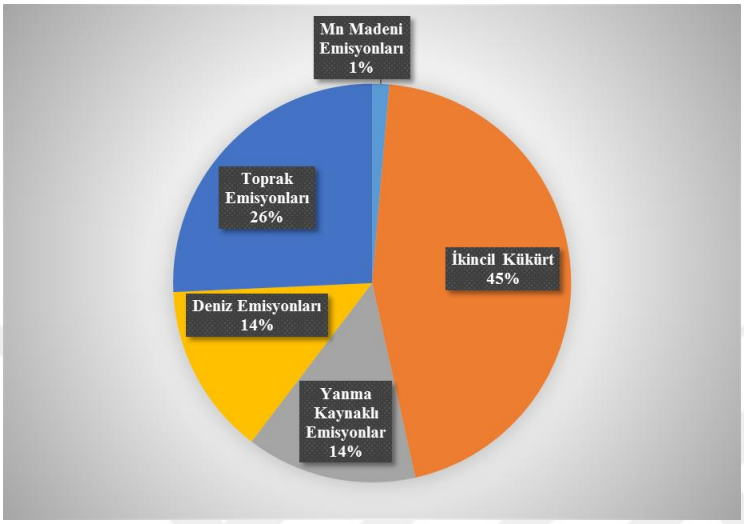
Şekil 4.27. İnce partikül boyutunda ölçülen toplam elementel konsantrasyonun modellenen toplam elementel konsantrasyon ile karşılaştırması



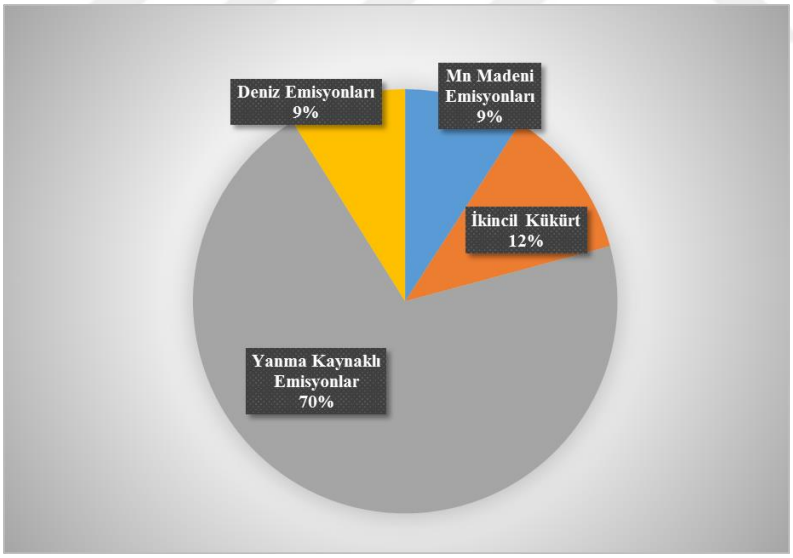
Şekil 4.28. Ölçülen $PM_{2,5}$ konsantrasyonun modellenen $PM_{2,5}$ konsantrasyon ile karşılaştırması

Faktörler Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak kaynaklı emisyonları olarak adlandırılmışlardır. Faktörlerin

$PM_{2,5}$ kütle konsantrasyonuna ve modellenen toplam elementel konsantrasyonuna yaptıkları katkılar sırasıyla Şekil 4.29'da ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Faktörler ve faktörlerin elementel ve $PM_{2,5}$ kütlesine yaptıkları katkılar detaylı olarak aşağıda açıklanmıştır. Tespit edilen kaynakların hafta içi ve hafta sonu kaynak katkıları (G-skor) değişimleri incelenmiş fakat hiçbir faktörde istatistiksel olarak anlamlı farklılık gözlenmemiştir.



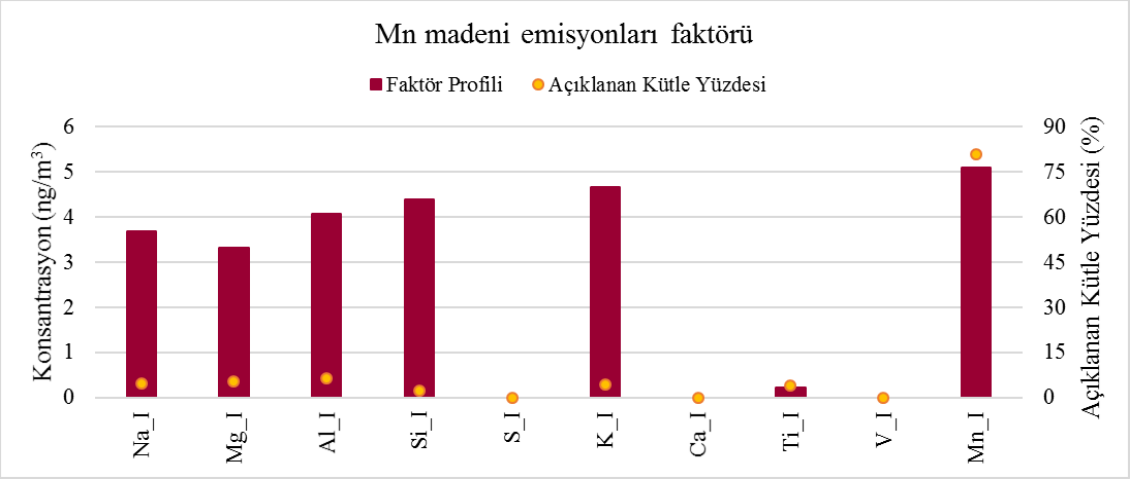
Şekil 4.29. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar



Şekil 4.30. Faktörlerin modellenen $PM_{2,5}$ kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar

4.8.1.1. Mn madeni emisyonları faktörü

İnce partikül boyutundaki elementler ile $PM_{2,5}$'e uygulanan PMF çalışması sonucu elde edilen birinci kaynağa ait faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri Şekil 4.31'de sunulmuştur. Bu faktörde Mn'ın kütlesinin yaklaşık %80'i açıklanmıştır. Faktörde ayrıca toprak kökenli elementlerinde düşük miktarda katkılarının olduğu belirlenmiştir. Faktör profili temel alınarak hazırlanan toprak zenginleştirme faktörü Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Genel olarak toprak kökenli elementlerin zenginleşmesi 0,1 ile 10 arasında iken Mn faktörde yüksek oranda zenginleşmiştir. Bu faktörü dolayısıyla Mn içeriği yüksek bir kaynağa doğru yönlendirmektedir.



Şekil 4.31. Mn madeni emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



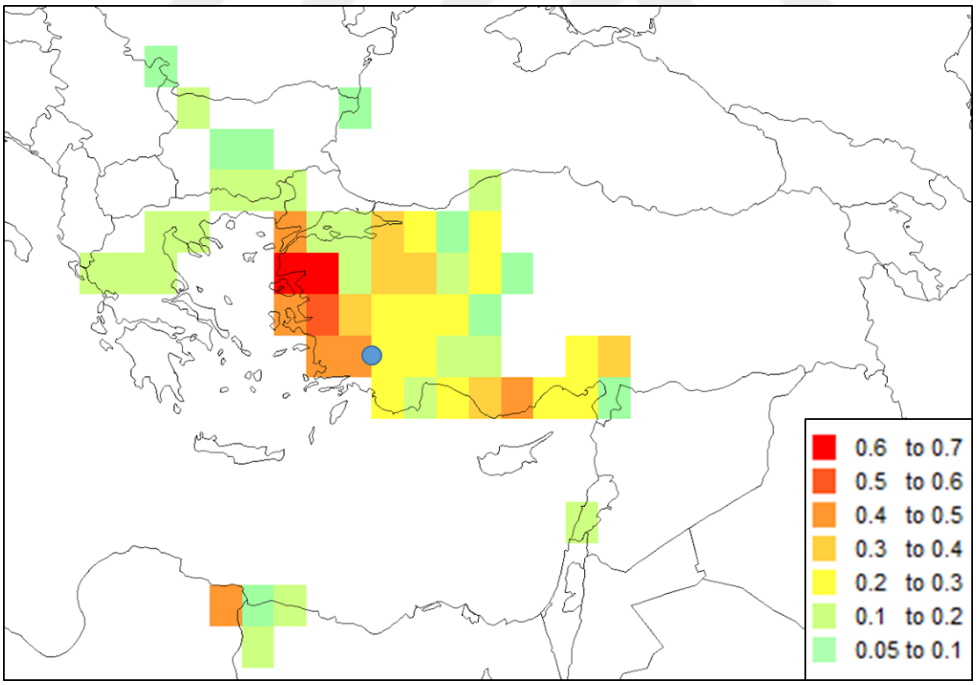
Şekil 4.32. Mn madeni emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri

Atmosfere Mn çeşitli yollardan salınmaktadır. Mn'ın en önemli kaynağı topraktır. Ancak bu faktörde toprağa olması gereken Mn'dan çok daha fazla zenginleştiği

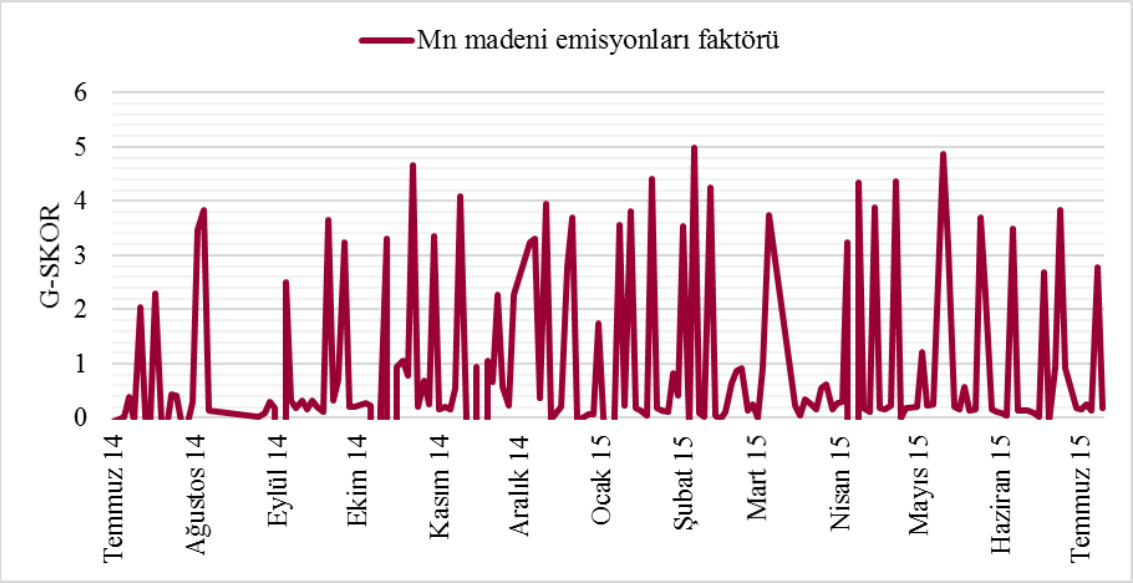
belirlenmiştir. Toprağın yanı sıra dökümhaneler, demir- veya siliko-manganez endüstrilerinin bulunduğu yerlerde yüksek konsantrasyonlarda Mn ölçülmüştür (WHO 2000). Ancak söz konusu kaynaklardan Antalya ve yakın çevresinde bulunmamaktadır. Bu kaynaklardan başka Mn maden sahaları da Mn kaynağı olabilmektedir. Açık olarak işletilen bu maden sahalarında Mn çıkartılışı sırasında dinamit kullanılmaktadır (Çetin 2013). Antalya'ya yaklaşık olarak 160 km mesafede Denizli'ye bağlı Tavas Ulukent'te yer alan ülkemizdeki en önemli Mn maden sahası yer almaktadır.

Kaynak bölgesinin tam olarak belirlenebilmesi için Mn'ın G-skor değerleri kullanılarak PKKF hesaplaması gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Bu faktöre etki eden kaynak bölgeler Ege bölgesi, Güney Marmara bölgesi, İç Anadolu bölgesinin batısı ile Akdeniz kıyı şeridi olarak gözükmektedir. Mn maden sahası olan bölgedeki PKKF değerleri 0,4-0,5 aralığında olduğu görülmüştür.

Faktör 1'e günlük katkıları gösteren G-skor değerleri Şekil 4.34'de sunulmuştur. G-skor değerlerindeki değişimler kaynak hakkında bilgi vermektedir. Bu faktöre ait G-skorlar incelendiğinde G-skor değerlerinin ani iniş çıkışları olduğu belirlenmiştir. Söz konusu iniş ve çıkışlar faktörün sürekli varlığını işaret etmenin yanı sıra patlatmanın olduğu günlerde yüksek Mn katkısının bölgede görüldüğünü işaret etmektedir. Dolayısıyla bu faktör Mn madeni emisyonları sebebiyle oluşmuş olduğu düşünülmektedir. Mn madeni emisyonları faktörü elementlerin kütlesinin %1'ini (25 ng/m^3), $PM_{2,5}$ kütlesinin %9'unu (0,9 µg/m^3) açıklamıştır.



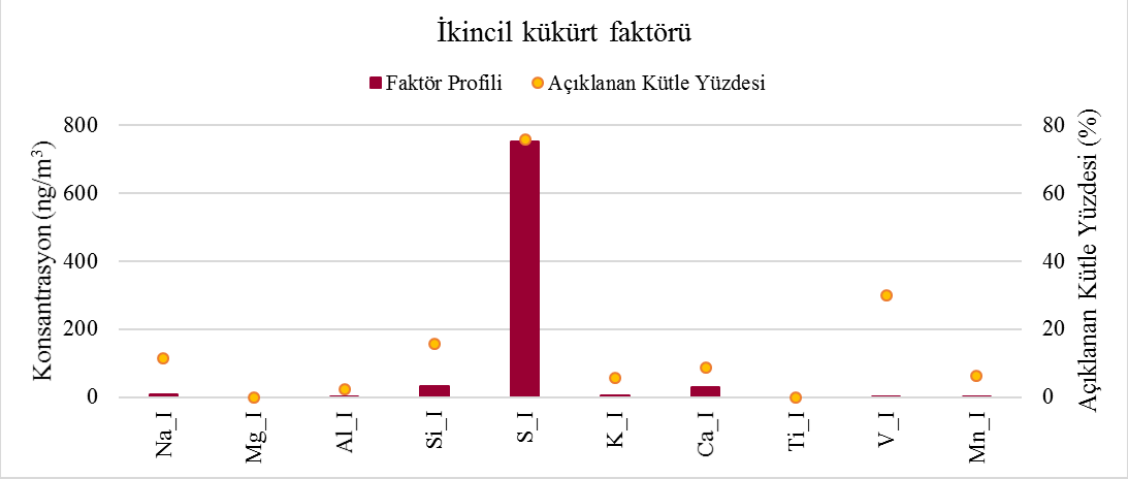
Şekil 4.33. Mn madeni emisyonları faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları (mavi nokta Mn sahasını göstermektedir)



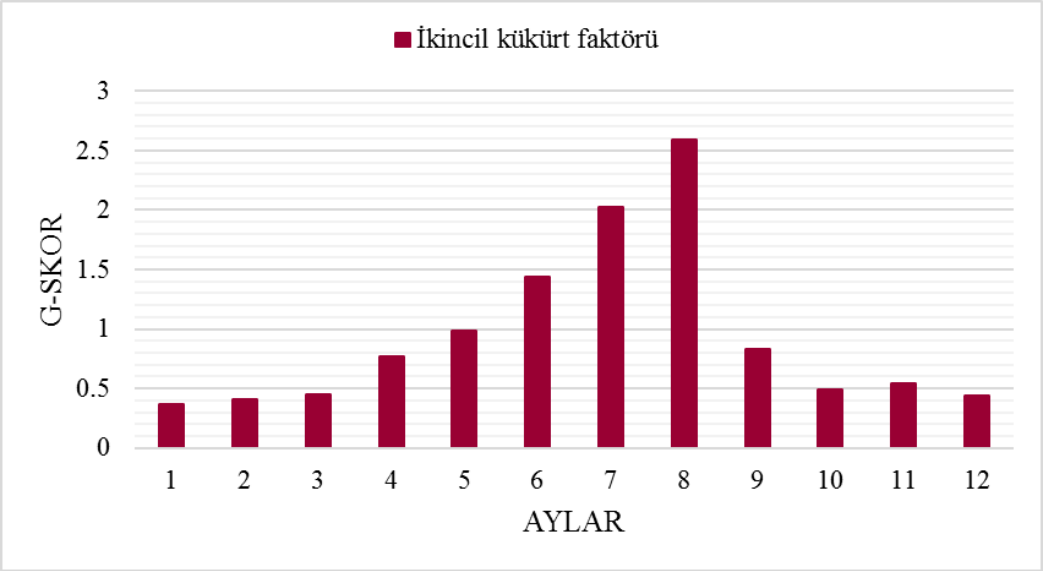
Şekil 4.34. Mn madeni emisyonları faktörünün G-skorlarının günlük değişimi

4.8.1.2. İkincil kükürt faktörü

İkinci faktöre ait faktör profili ve faktörde açıklanan elementel kütlelerin yüzdeleri Şekil 4.35'de sunulmuştur. Faktörde ince fraksiyondaki kükürdün kütlesinin yaklaşık %75'i ve vanadyumun %30'u açıklanmıştır. Sodyum, Si, K, Ca ve Mn'ın kütlelerinin az bir kısmı yine bu faktörde açıklanmıştır. Faktörün G-skorlarının aylık değişimleri Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Özellikle yaz aylarında artan bir katkı görülmektedir. Bu tarz bir kaynak katkısı uzun mesafeli kirletici taşınımını işaret etmektedir. Ancak şehir merkezlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda böyle bir kaynak katkısı beklenmemektedir. Dolayısıyla kapsamlı bir inceleme gerekliliği duyulmuştur.

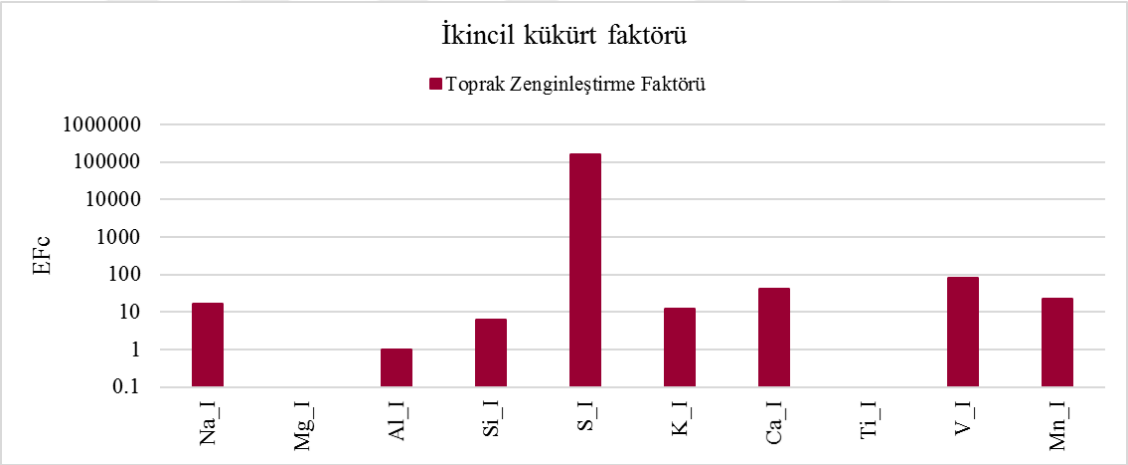


Şekil 4.35. İkincil kükürt faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.36. İkincil kükürt faktörünün G-skor değerlerinin aylık değişimi

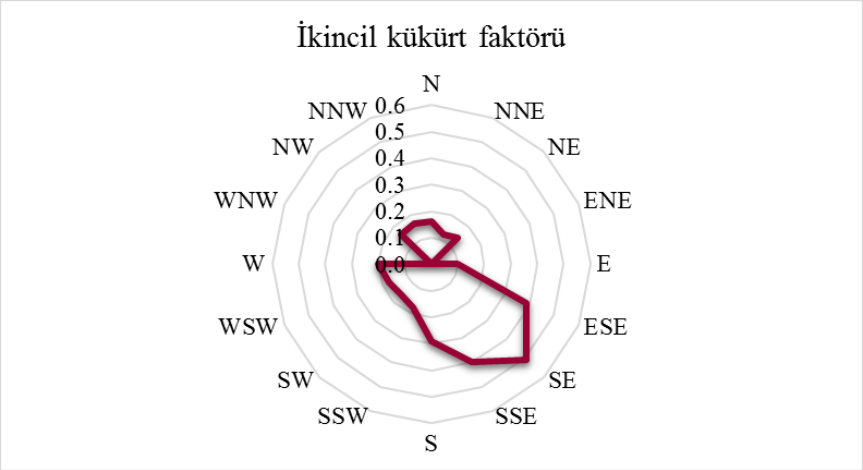
Bu faktördeki faktör profili kullanılarak hazırlanan EF_C grafiği Şekil 4.37'de verilmiştir. Faktörde kükürdün yüksek oranda zenginleştiği görülmüştür. Na, K, Ca, V ve Mn'ın ise topraktaki konsantrasyonlarına göre bir miktar daha zengin olduğu belirlenmiştir. Sodyumun faktörde yüksek olması yaz aylarında denizden esen rüzgarların etkisiyle olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.37. İkincil kükürt faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri

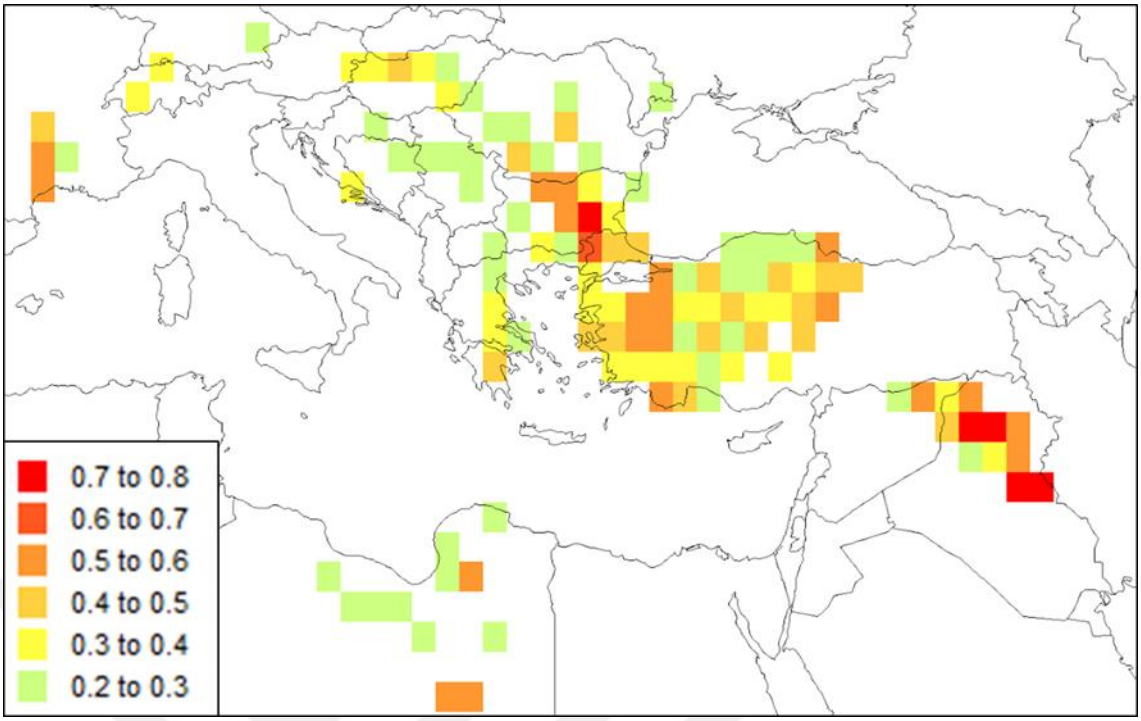
Bu faktöre etki eden lokal kaynak bölgeleri belirleyebilmek için KOF grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Özellikle rüzgârın güneybatıdan estiği zamanlarda faktöre yapılan katkının arttığı belirlenmiştir. Ancak örnekleme istasyonunun güneybatısında yazın daha etkili olan yerel bir kaynak bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu faktörün atmosfere başka bir bölgede kükürt dioksit olarak salınan ve atmosferde sülfata dönen kükürtten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yaz aylarında kaynak katkılarının

yüksek olması ise kükürt dioksitten sülfata dönüşme işlemleri sırasında sıcaklığın önemli bir parametre olmasından ve yaz aylarında uzun mesafeli taşınımın yağışların az oluşundan ötürü daha kolay olmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.

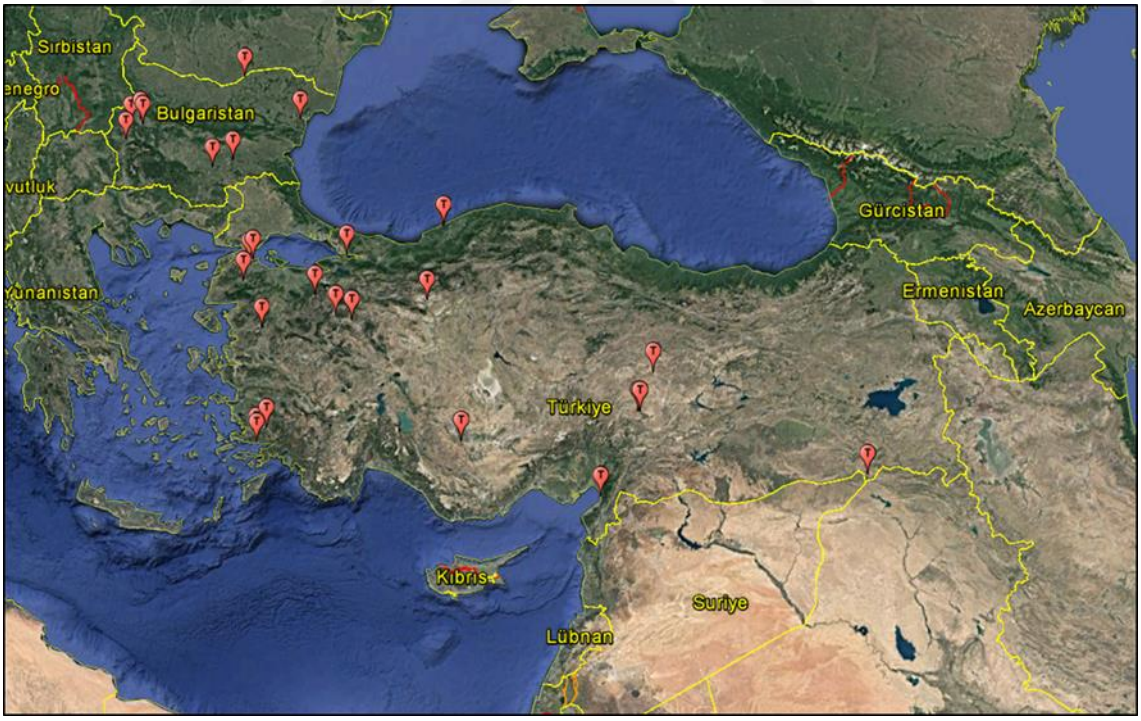


Şekil 4.38. İkincil kükürt faktörünün KOF grafiği

Faktöre yüksek oranda katkı sağlayan günlere ait geri yörüngeler kullanılarak hazırlanan PKKF sonuçları Şekil 4.39'da gösterilmiştir. PKKF değerlerinin Bulgaristan, Orta ve Kuzey Irak, Trakya, Ege Bölgesinde yüksek olduğu belirlenmiştir. Bulgaristan ve Türkiye'de bulunan ve kömür ile elektrik üreten termik santraller Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Irak'ta bulunan ve ham petrol kullanarak üretim yapan bazı termik santraller de tespit edilmiştir. Fakat bunların çalışıp çalışmadığına yönelik herhangi bir kayıt bulunamadığı için onlar gösterilmemiştir.



Şekil 4.39. İkincil kükürt faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları



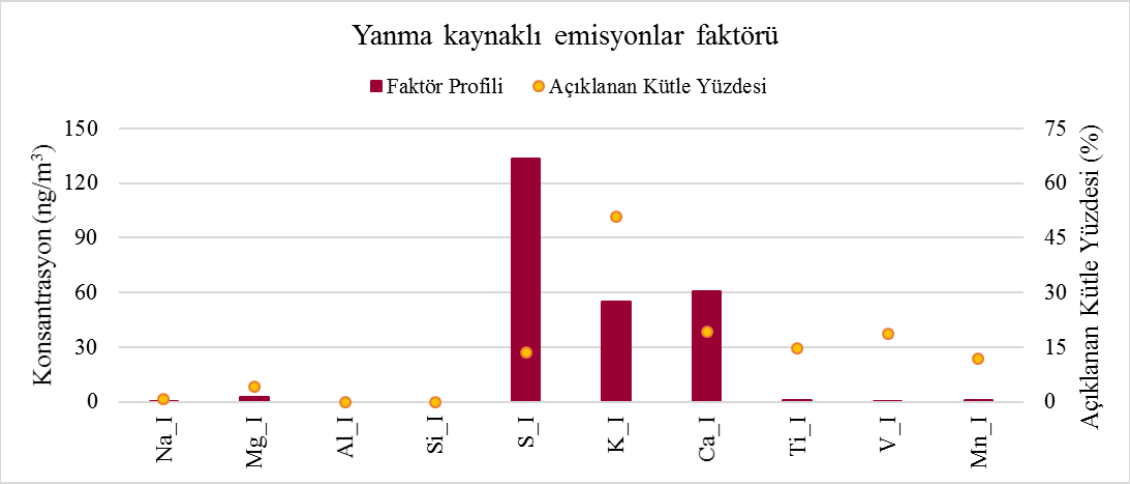
Şekil 4.40. Türkiye ve Bulgaristan'da yer alan kömür ile çalışan termik santrallerin yerleri

Termik santrallerin yerleri ile PKKF sonuçlarının yüksek çıktığı yerler karşılaştırılınca çoğunlukla bir uyum olduğu görülmektedir. Kömür ile çalışan termik santrallerin bu faktörde etkin kaynak bölgeler olduğu düşünülmektedir. Ancak termik santrallerin yanı sıra, petrol rafinerileri, çimento fabrikaları ve metal işleme tesisleri de kükürt emisyonu gerçekleştirmektedir (NCTCOG 2014). Dolayısıyla İzmir-Aliağa'da bulunan rafineri ve demir çelik endüstrilerinden kaynaklı emisyonların da bu faktörde etkili olduğu görülmüştür. Bu faktör modellenen elementel kütlenin ve $PM_{2,5}$ kütlesinin sırasıyla %45'ini (830 ng/m^3) ve %12'sini (1,16 µg/m^3) açıklamaktadır.

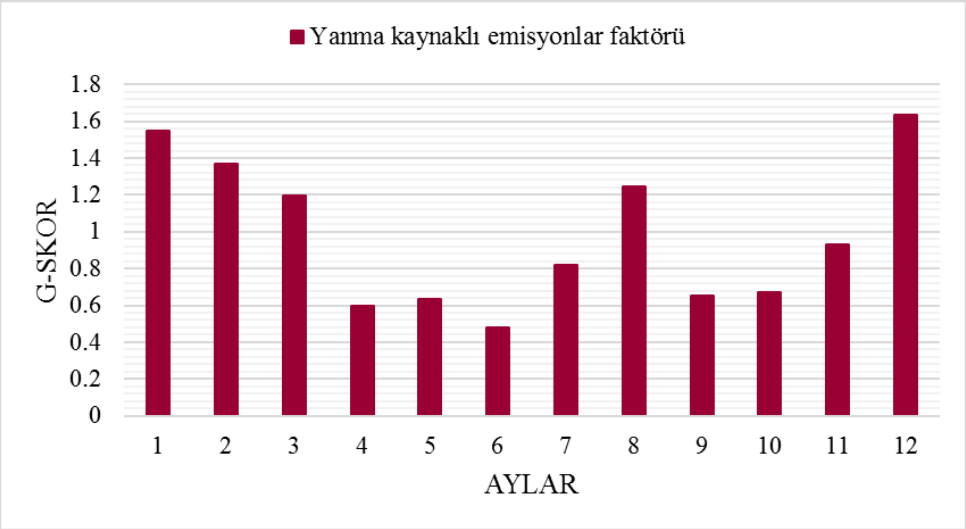
4.8.1.3. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü

Üçüncü faktöre ait faktör profili ve elementlerin açıklanan yüzde kütleleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Faktör profilinde K, S ve Ca elementlerinin konsantrasyon değerlerinin yüksek olduğu, Ti, V ve Mn elementlerinin ise konsantrasyonlarının yaklaşık %15'inin bu faktörde açıklandığı görülmüştür. Kentsel bölgelerde K odun yanması emisyonları sonucu, S ile kömür yanması ve dizel araç emisyonları sonucu atmosfere salınmaktadır. V ise kömür, yağ ve petrol ürünlerinin yanması ile atmosfere salınabilmektedir. Bu faktörde $PM_{2,5}$ kütlesinin %70'i açıklanmıştır. Faktörün G-skorlarının aylık olarak incelendiği grafik Şekil 4.42'de sunulmuştur. Aylık G-skorların ortalama değerlerinin çift tepeli bir eğilim izlediği belirlenmiştir. Özellikle kış aylarında yükselen bir katkının, Temmuz ve Ağustos aylarında da yükseldiği görülmüştür. Faktörün içerisindeki yanma kaynaklı elementlerden ve $PM_{2,5}$ kütlesinin büyük çoğunluğunun bu faktörde bulunmasından dolayı bu faktörün yanma kaynaklı emisyonlardan salınan partiküllerin sebep olduğu düşünülmektedir. Özellikle kış aylarında gözlenen yüksek katkı oranları evsel ısınmanın faktör üzerinde etkin olduğunu göstermektedir. Ancak yaz aylarındaki yüksek G-skorları tam olarak anlayabilmek için G-skorlar kullanılarak KOF grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.43'de sunulmuştur. Faktöre katkı yapan kaynak bölgelerin istasyonun kuzey kuzey doğusunda yer alan yerleşim ve sanayi tesislerinin yer aldığı bölge ile güney güney batıda bulunan liman bölgesinden geldiği belirlenmiştir. Liman bölgesinde yer alan gemilerin kullandığı fuel oil gibi yakıtlardan da vanadyum ve kükürt emisyonları beklenmektedir. Ancak faktörün G-skorlarında gözlenen yaz aylarındaki yüksek katkının tam olarak nereden geldiğini belirleyebilmek için sadece Temmuz ve Ağustos aylarına ait veriler kullanılarak KOF grafiği tekrar hazırlanmış ve Şekil 4.44'de sunulmuştur Özellikle yaz aylarındaki yüksek katkının ağırlıklı olarak liman bölgesindeki emisyonlardan geldiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu faktör sadece evsel ısınma kaynaklı emisyonlardan değil de aynı zaman da limandan kaynaklı emisyonlardan etkilendiği belirlenmiştir.

Bu faktörde modellenen elementel kütlenin %13,9'unu (250 ng/m^3) ve $PM_{2,5}$ kütlesinin %70'ini (7 µg/m^3) açıklanmıştır. $PM_{2,5}$ kütlesinin en önemli kaynağı bu kaynak olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.41. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.42. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün G-skorlarının aylık değişimi



Şekil 4.43. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün KOF grafiği



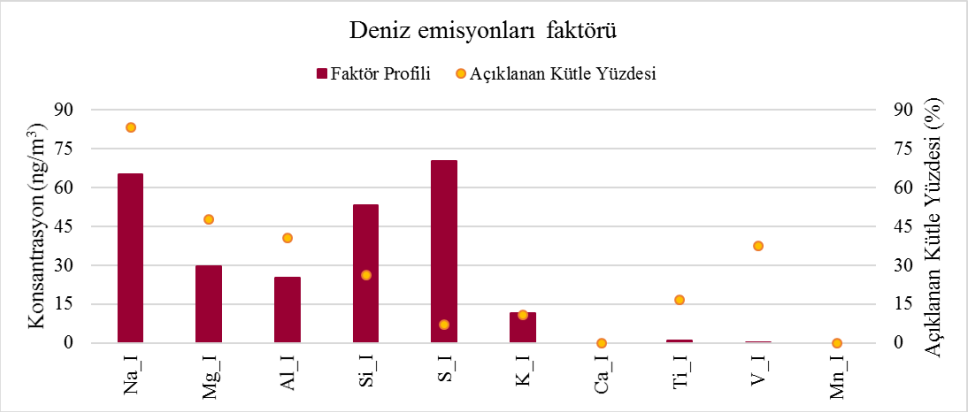
Şekil 4.44. Sadece Temmuz ve Ağustos verileri kullanılarak Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü için hazırlanan KOF grafiği

4.8.1.4. Deniz emisyonları faktörü

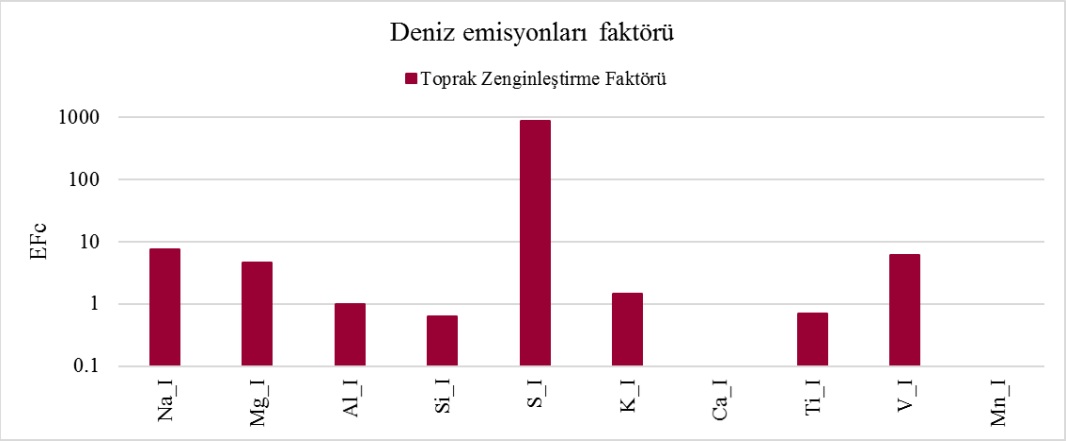
İnce fraksiyondaki dördüncü faktöre ait faktör profili ve elementlerin açıklanan yüzde kütleleri Şekil 4.45'de gösterilmiştir. Bu faktörde sodyumun kütlesinin %80'i, Al, Mg, Si ve V'un ise kütlelerinin yaklaşık %30-45'i açıklanmıştır. Faktörde az miktarda kükürdün ve potasyumun katkıları görülmüştür. Sodyum, Mg ve S ile birlikte deniz kaynaklı emisyonlarda sıklıkla görülen üçüncü elementtir. Ancak bu faktörde diğer bölgelerden farklı olarak toprak kökenli elementler olan Al ve Si ile antropojenik kökenli vanadyum da görülmüştür. Bu faktördeki farklı kaynakların etkisini anlayabilmek için EF_C ve EF_M grafikleri hazırlanmış ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de sunulmuştur. Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde faktörde sadece deniz emisyonlarının olmadığı bunun yanı sıra toprak kaynağının da faktörde önemli bir rolü olduğu görülmüştür. Ancak her iki zenginleştirme faktörü hesabında da kükürdün 10'un üzerinde zenginleştiği belirlenmiştir. Ancak bu zenginleşmenin referans element olarak alınan Al ve Na'un temelde kaba partikül boyutunda olması gerektiği için olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak bu faktör hem deniz hem de toprak kökenli elementleri içermekte ve bu iki kaynaktan oluşmaktadır. Ancak bir sonraki faktörle karışmaması için deniz faktörü olarak adlandırılmıştır.

Faktörün G-skorlarının günlük ve aylık ortalama dağılımları sırasıyla Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da gösterilmiştir. G-skorların günlük değişimi incelendiğinde kış aylarında epizotların faktöre önemli katkı yapığını ancak faktöre katkının yaz aylarında daha süreklilik arz ettiği belirlenmiştir. Aylık ortalama değerler incelendiğinde ise hem kış hem de yaz aylarında kaynağa olan katkıların yükseldiği belirlenmiştir. Yaz aylarında denizden esen rüzgarların fazla olması ve kış aylarındaki episodik olayların yaşanması aylık katkılarda çift tepeli dağılıma sebep olmuştur.

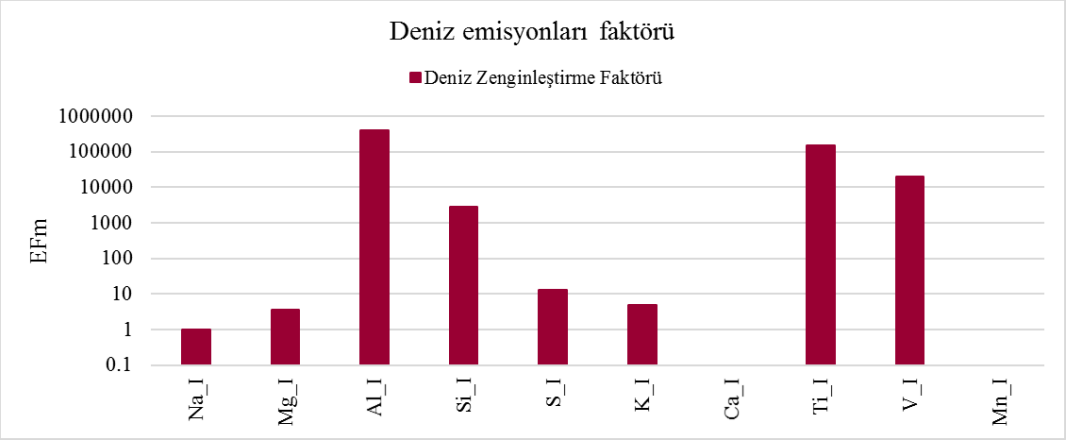
Kaynak bölgenin belirlenebilmesi için G-skorlar kullanılarak hazırlanan KOF grafiği Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Rüzgarın güney doğudan estiği zamanlarda faktörün katkısının yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu faktör elementel konsantrasyonun %14'ünü (260 ng/m^3) ve $PM_{2,5}$ konsantrasyonunun %9'unu (0,88 µg/m^3) açıklamıştır.



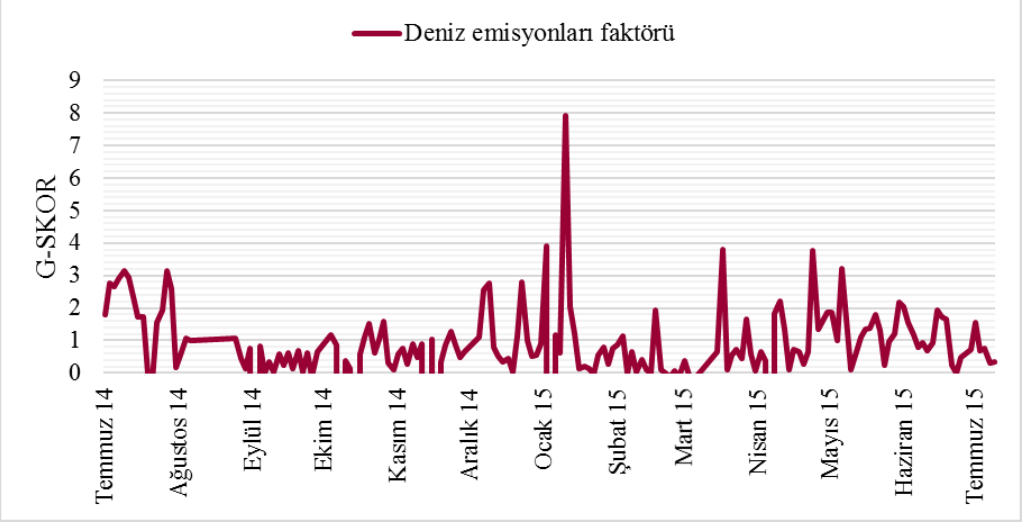
Şekil 4.45. Deniz emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



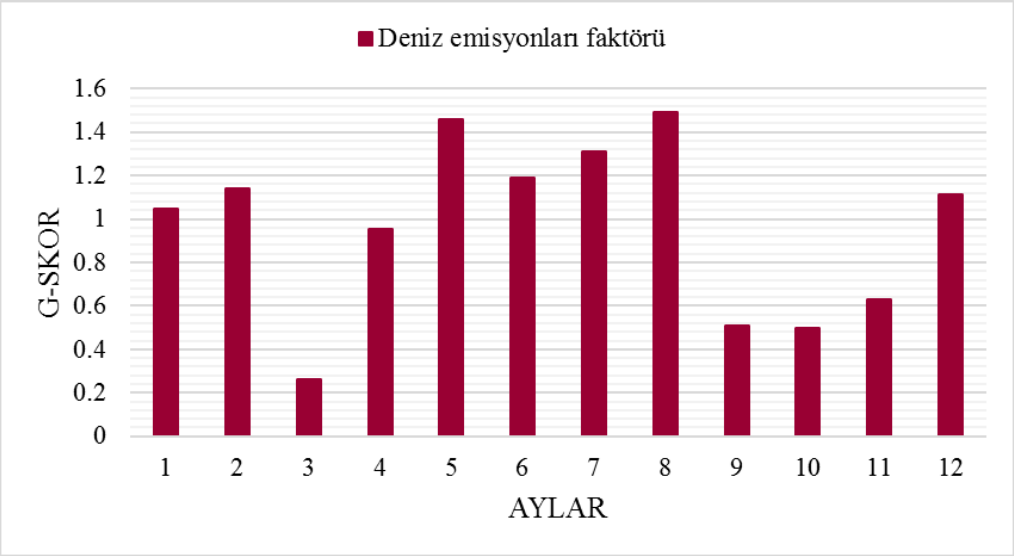
Şekil 4.46. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



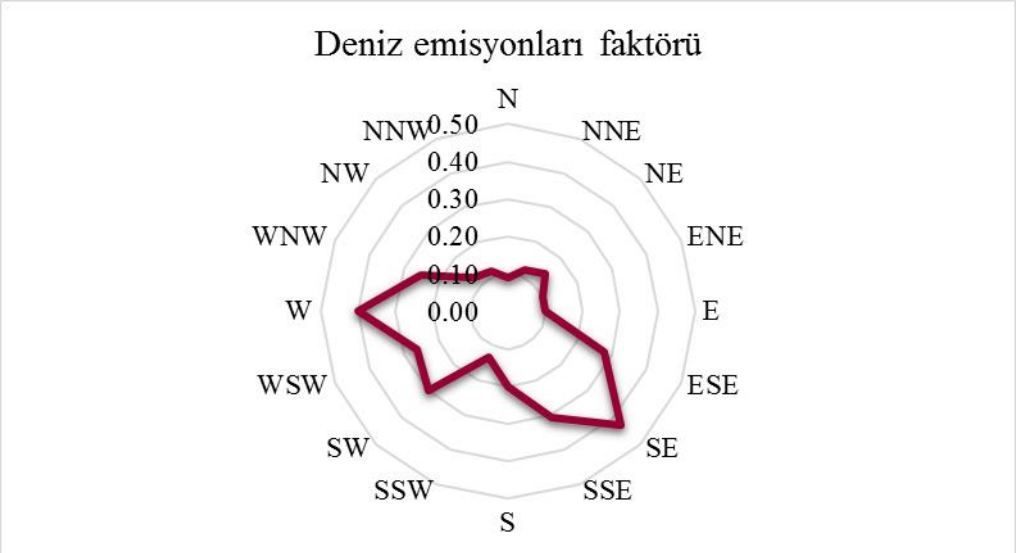
Şekil 4.47. Deniz emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_M değerleri



Şekil 4.48. Deniz emisyonları faktörünün G-skorlarının zamansal değişimi



Şekil 4.49. Deniz emisyonları faktörünün G-skorlarının aylık değişimi

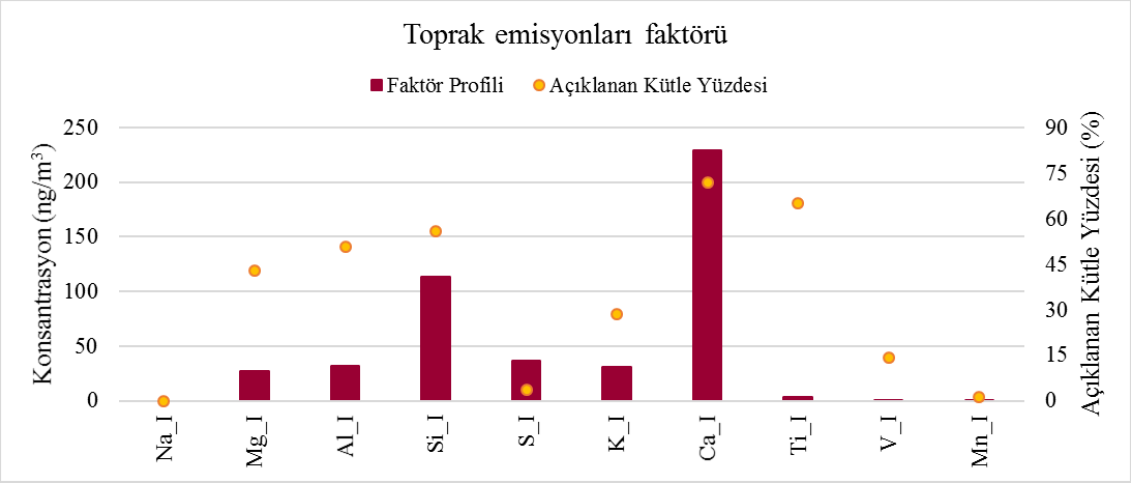


Şekil 4.50. Deniz emisyonları faktörünün KOF grafiği

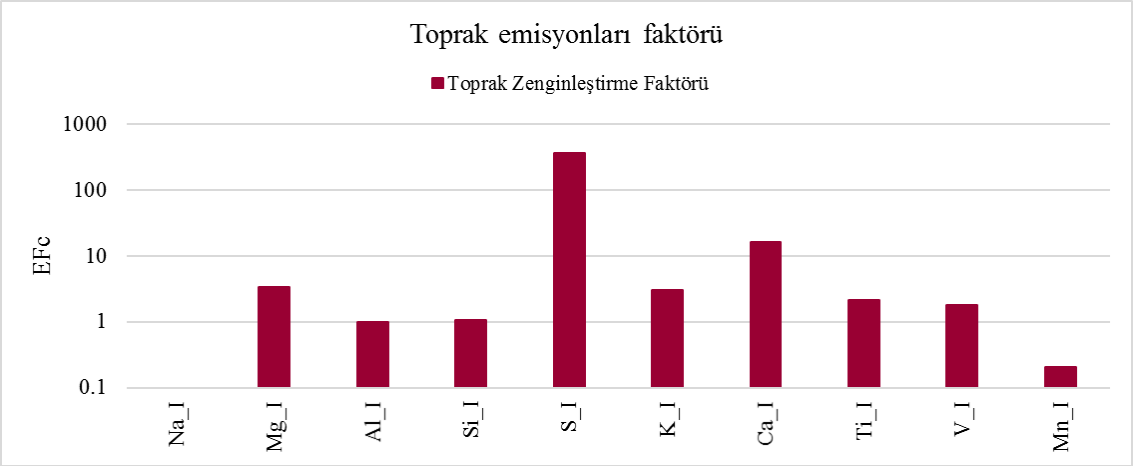
4.8.1.5. Toprak emisyonları faktörü

İnce partikül boyutundaki beşinci faktöre ait faktör profilleri ve elementlerin faktörde açıklanan kütle yüzdeleri Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Faktör 5'te Mg, Al, Si, Ca ve Ti kütlelerinin %45 ile %75'i açıklanmıştır. Faktörde ayrıca K'un, V'un ve kükürdün kütlelerinin sırasıyla %30'unun, %15'inin ve %5'inin olduğu gözlenmiştir. Faktör profilleri kullanılarak hazırlanan EF_C değerleri Şekil 4.52'de sunulmuştur. Elementlerin genel olarak toprakta gözlenen konsantrasyonlarda olduğu, sadece kükürdün yüksek oranda, kalsiyumun ise düşük oranda zenginleştiği belirlenmiştir. Antalya'da toprağın kalkerli oluşundan dolayı Ca'un daha zengin olması normal karşılanmıştır. Ancak

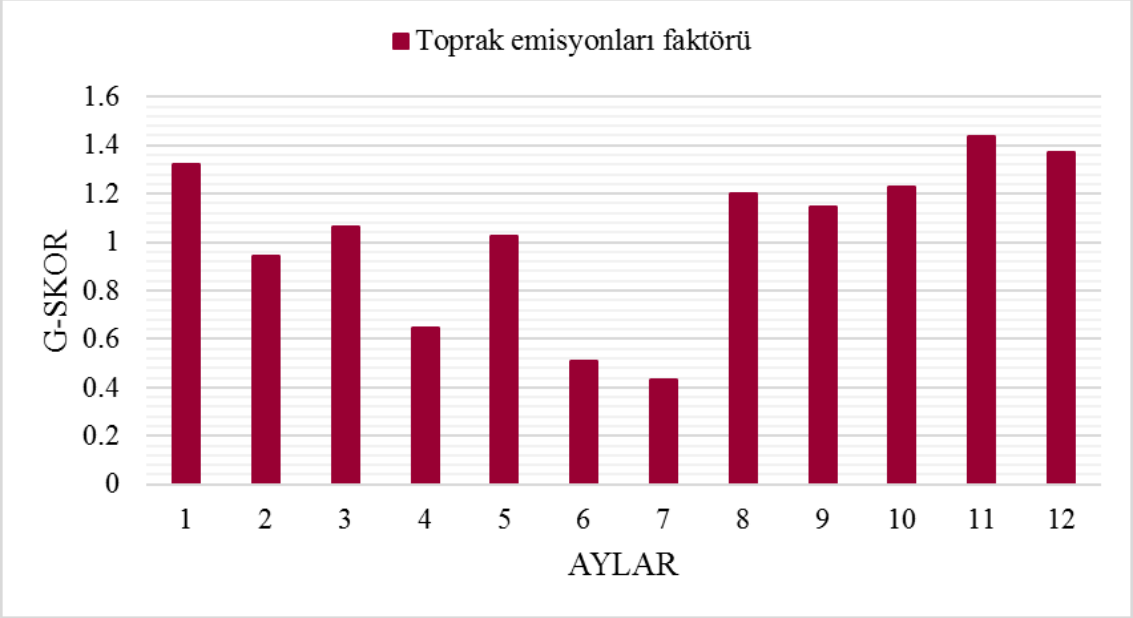
kükürdün yüksek oranda zenginleşmesi beklenen bir durum olarak gözlenmemiştir. Civardaki yerleşimin olmadığı bölgelerin önemli bir kısmı tarla olarak kullanılmaktadır. Kükürdün toprağın verimi açısından önemli bir parametre olmasından dolayı, toprağa uygulandığı belirlenmiştir. Özellikle domates üreticiliğinde hektar başına 10 kg kadar uygulanması önerilmektedir (Kelley ve Boyhan 2014). Dolayısıyla faktörde zenginleşen kükürdün tarlalarda verim arttırmak için kullanılan kükürtten kaynaklandığı olabileceği düşünülmektedir. Faktör 5'in kaynak katkılarının aylık değişimleri Şekil 4.53'de gösterilmiştir. G-skorların sadece haziran ve temmuz aylarında düşül gösterdiği ancak diğer aylarda belirgin bir mevsimsel değişim göstermediği belirlenmiştir. Bu salt toprak faktörü için beklenen bir durum değildir. Çünkü toprağın kuru olduğu yaz aylarında toprağın en ufak bir rüzgar ile atmosfere karışıp taşınması beklenmektedir. Dolayısıyla bu faktörün tipik bir toprak faktörü olmadığı değerlendirilmektedir. Faktöre etki eden kaynak bölgeleri belirlemek amacıyla KOF grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.54'de sunulmuştur. İstasyonun güney batısında kalan bölge ile kuzey doğusunda yer alan bölgelerin bu faktörün kaynak bölgeleri olduğu belirlenmiştir. İstasyonun ne güney batısında ne de kuzey doğusunda tarımsal faaliyet gösteren önemli bir kaynak bölge bulunmamaktadır. Kaynak bölge olarak KOF grafiğinden çıkan sonuç faktörün kesin kaynağına veya faktöre kaynak olabilecek bir aktiviteye işaret etmemektedir. Faktörde kesin olan konu faktörün topraktan gelen bir kaynağının oluşudur. Bu faktörün bir benzeri kaba partikül boyutu için uygulanan PMF çalışmasında da görülmüştür. Daha detaylı tartışma ilgili kısımda yapılmıştır. Bu faktör modellenen elementel konsantrasyonun %26'sını (474 ng/m^3) açıklamıştır. Ancak faktörde $PM_{2,5}$ gözlenmemiştir.



Şekil 4.51. Toprak emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.52. Toprak emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



Şekil 4.53. Toprak emisyonları faktörünün G-skorların aylık değişimi

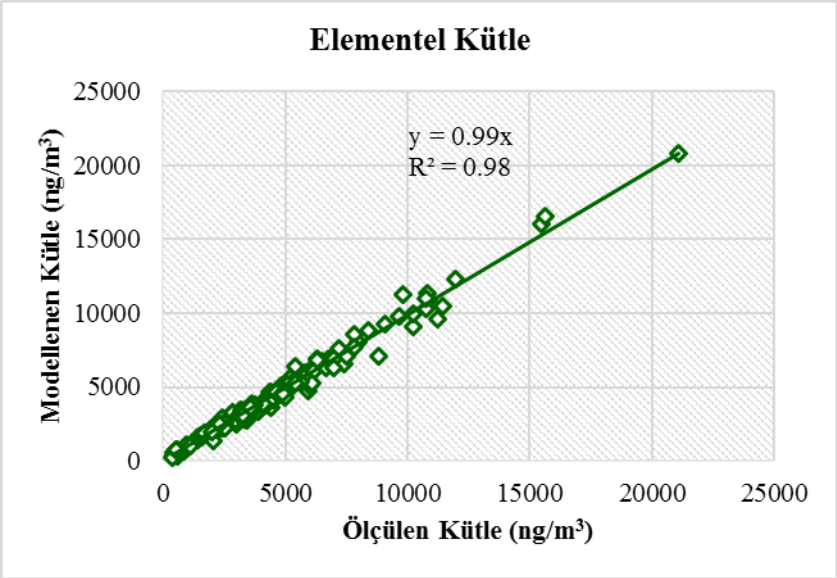


Şekil 4.54. Toprak emisyonları faktörünün KOF grafiği

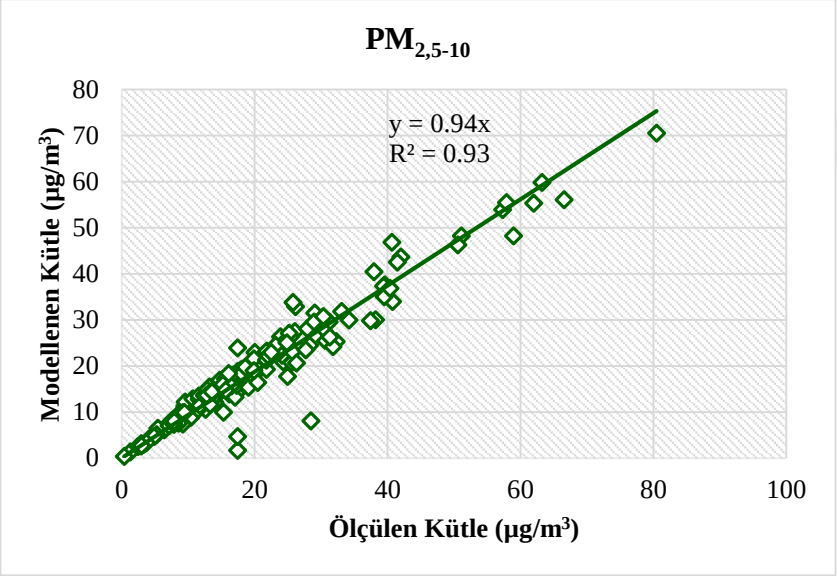
4.8.2. Kaba partikül boyutu kaynakları

Kaba partikül boyutu kaynakları belirlenirken ince partikül boyutundakine benzer yaklaşım sergilenmiştir. Sadece çinko verileri modellenemediği için model çalışmasından çıkartılmıştır.

Beş faktör çözümünün en optimum sonucu verdiği belirlenmiştir. Beş faktör için modellenen elementel kütlenin ölçülen elementel kütleye karşılık gelen grafiği ile modellenen $PM_{2,5\text{-}10}$ kütlesinin ölçülen $PM_{2,5\text{-}10}$ kütlesine karşılık gelen grafiği sırasıyla Şekil 4.55'de ve Şekil 4.56'da gösterilmiştir. Elementel kütlenin %99'u, $PM_{2,5\text{-}10}$ kütlesinin %94'ü, beş faktör ile açıklanmıştır.



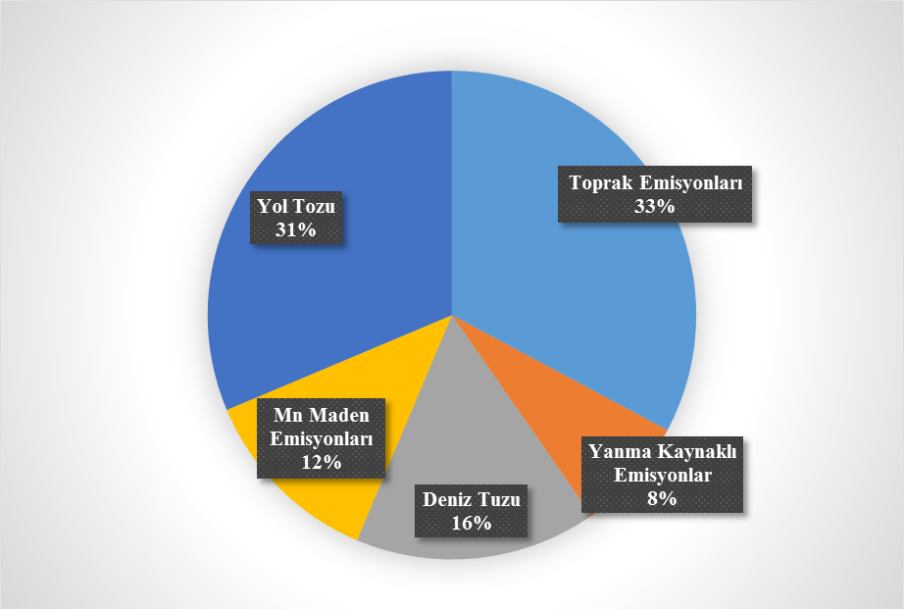
Şekil 4.55. Kaba partikül boyutunda ölçülen toplam elementel konsantrasyonun modellenen toplam elementel konsantrasyon ile karşılaştırması



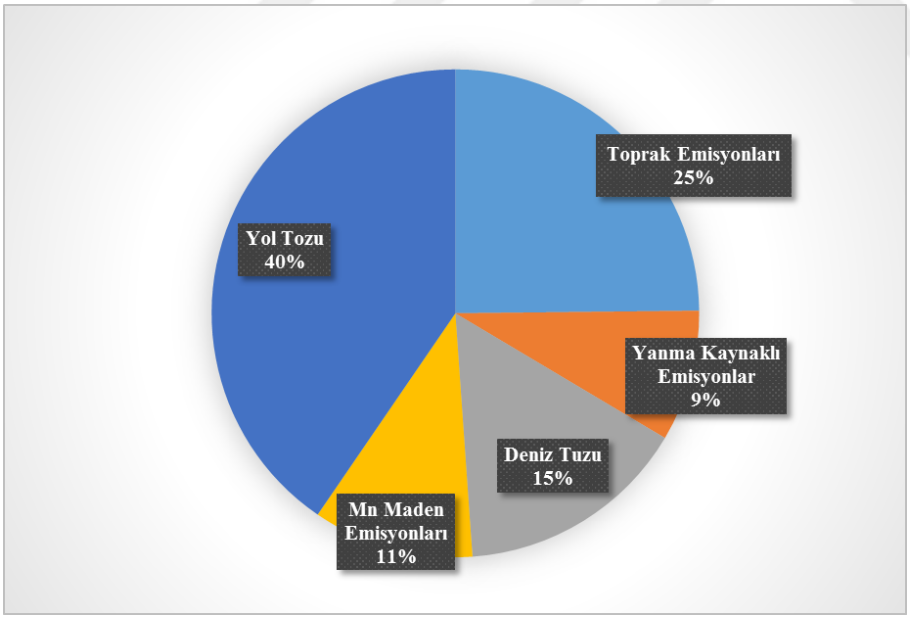
Şekil 4.56. Ölçülen $PM_{2,5-10}$ konsantrasyonun modellenen $PM_{2,5-10}$ konsantrasyon ile karşılaştırması

Faktörler toprak kaynaklı emisyonlar, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları, Mn madeni emisyonları ve yol tozu olarak adlandırılmışlardır. Faktörlerin $PM_{2,5-10}$ kütle konsantrasyonuna ve modellenen toplam elementel konsantrasyonuna yaptıkları katkılar sırasıyla Şekil 4.57'de ve Şekil 4.58'de gösterilmiştir. Faktörler ve faktörlerin elementel ve $PM_{2,5-10}$ kütlesine yaptıkları katkılar detaylı olarak aşağıda açıklanmıştır. Tespit edilen kaynakların hafta içi ve hafta sonu kaynak katkıları (G-skor)

değişimleri incelenmiş ve sadece toprak emisyonları ile yol tozu faktörlerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık gözlenmiştir. Diğer kaynaklarda böyle bir farklılığa rastlanmamıştır.



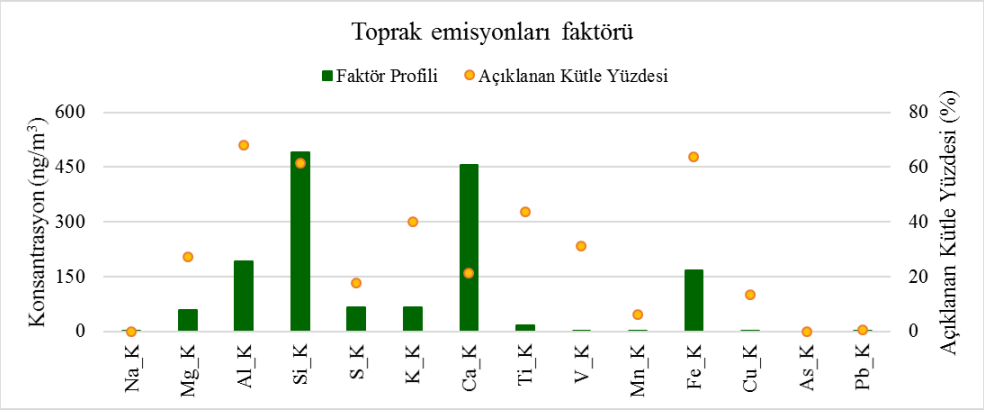
Şekil 4.57. Faktörlerin modellenen elementel kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar



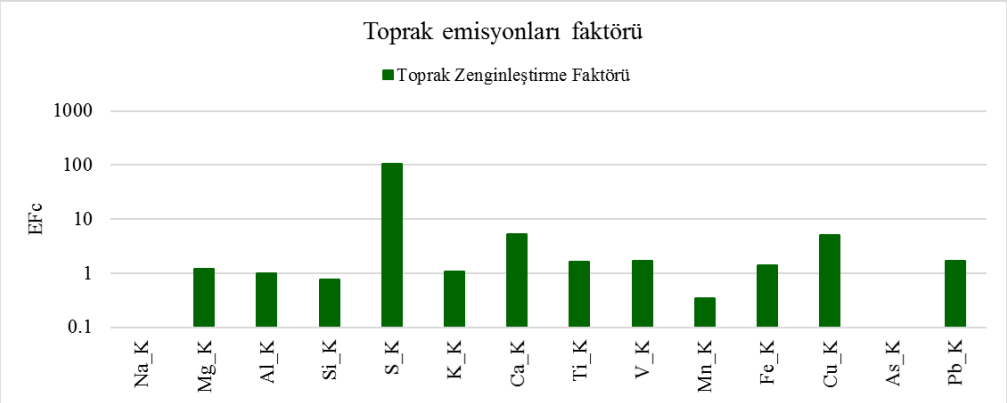
Şekil 4.58. Faktörlerin modellenen $PM_{2,5-10}$ kütle konsantrasyonuna yaptıkları yüzde katkılar

4.8.2.1. Toprak emisyonları faktörü

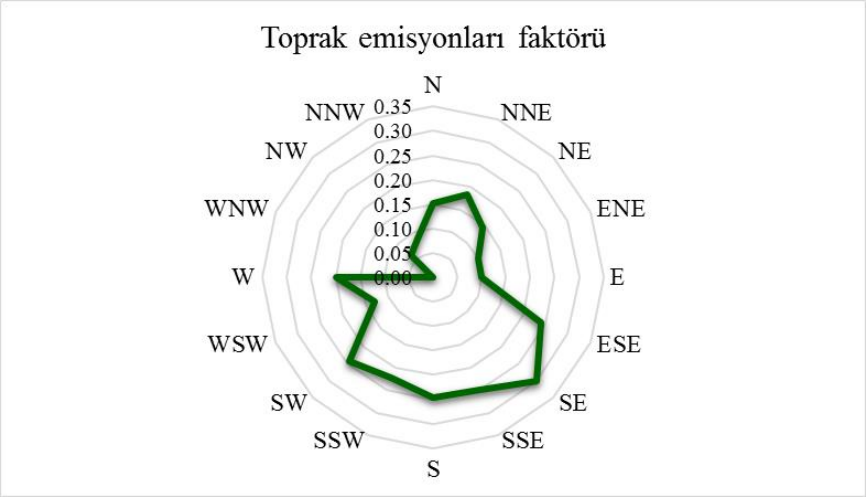
Kaba partikül boyutundaki ilk kaynağa ait faktör profili ile elementlerin açıklanan kütle yüzdeleri Şekil 4.59'da gösterilmiştir. Faktörde Al, Si ve Fe'in kütlelerinin %60'ından fazlası, K, Ti ve V'un %30'dan fazlası, Mg ve Ca'un yaklaşık %20'si açıklanmıştır. Faktörde düşük miktarlarda da olsa S, Mn ve Cu'da bulunmuştur. Faktörde kütlelerinin yüksek oranda açıklanan elementler genelde toprak kökenli elementler olarak görülmektedir. Faktör profili kullanılarak hesaplanan EF_C değerleri Şekil 4.60'da verilmiştir. Faktörde elementlerin genel olarak toprakta olması gerektiği kadar zenginleştiği gözlenmiştir. İnce faktörde yer alan toprak faktörü gibi sadece kükürdün beklenenin üzerinde zenginleştiği belirlenmiştir. Daha önceden de belirtildiği gibi, kükürt toprağın verimini arttırmak için tarımsal bölgelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Dolayısıyla faktörde yüksek oranda zenginleşen kükürdün tarımsal bölgelerden örnekleme istasyonuna ulaştığı düşünülmekteydi. Fakat Şekil 4.61'de gösterilen faktörün KOF grafiği incelendiğinde genelde güneyli rüzgarların etkili olduğu zamanlarda kaynaklara katkının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak istasyonun güneyinde herhangi bir önemli tarımsal alan bulunmamaktadır. Faktörün G-skorlarının hafta içi (Pazartesi'den Cumartesi'ye)-hafta sonu farklılığı incelenmiş ve Şekil 4.62'de sunulmuştur. Ayrıca hafta içi G-skorlarının medyanın hafta sonu G-skorlarının medyan değerinden farklı olup olmadığı Mann-Whitney W-test ile test edilmiş ve hafta içi G-skorlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu testin sonucu, bu faktöre etki eden kaynakların hafta içi daha aktif olduklarını göstermiştir. KOF grafikleri tekrar incelendiğinde Şekil 4.18'de gösterildiği üzere, faktörün Akdeniz Üniversitesi yerleşkesinde yer alan inşaat çalışmalarının bir sonucu olduğu kanaati oluşmuştur. Kaynakta yer alan kükürdün ise inşaat çalışmaları sırasında kullanılan ve dizel yakıt kullanan ağır vasıta araçlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Faktörün aylık G-skor değişimi Şekil 4.63'de gösterilmiştir. Haziran ayı haricinde yaz aylarında G-skorların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum ince boyut PMF sonucunda yer alan toprak faktöründen farklı olarak göze çarpmaktadır. Partikül boyutunun bu tür farklılaşmada önemli olduğu düşünülmektedir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %33'ünü (1500 ng/m^3) ve $PM_{2,5\text{-}10}$ kütlesinin %25'ini (4,9 µg/m^3) açıklamıştır.



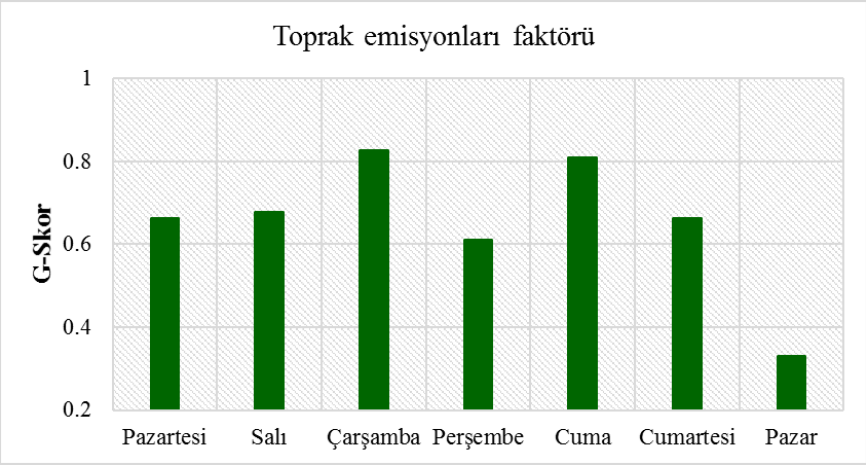
Şekil 4.59. Toprak emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



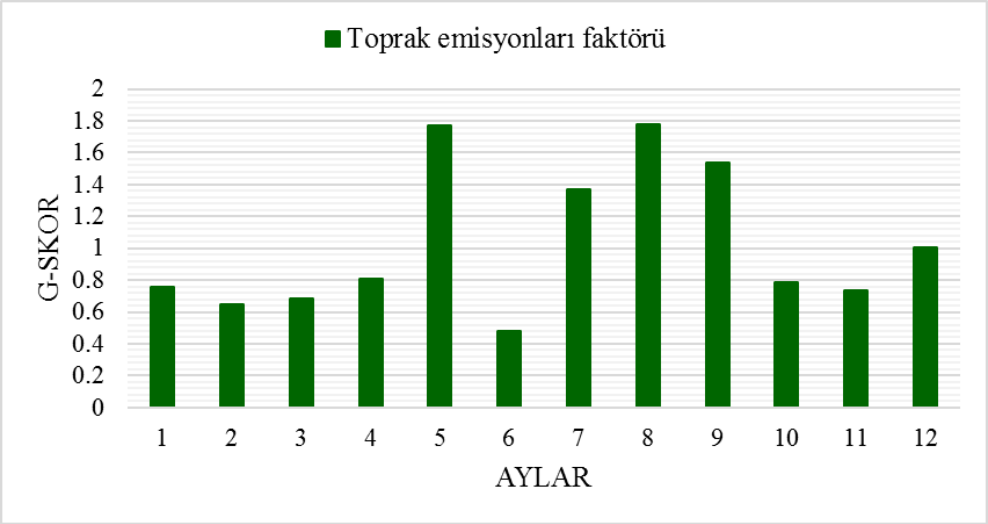
Şekil 4.60. Toprak emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



Şekil 4.61. Toprak emisyonları faktörünün KOF grafiği



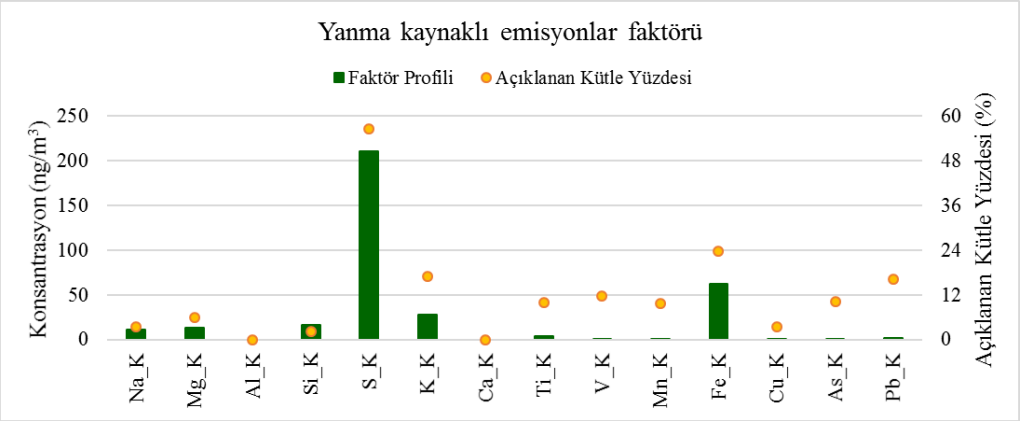
Şekil 4.62. Toprak emisyonları faktörünün G-skorlarının haftanın günlerine göre medyan değerlerinin değişimi



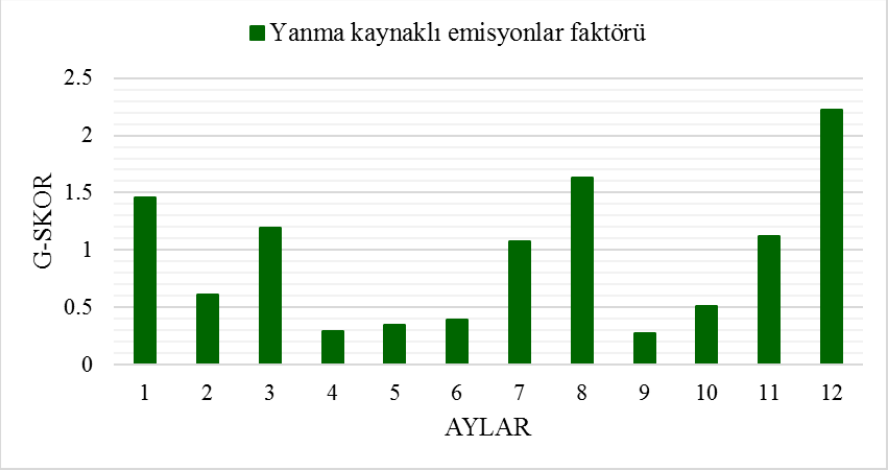
Şekil 4.63. Toprak emisyonları faktörünün aylık G-skor değişimleri,

4.8.2.2. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü

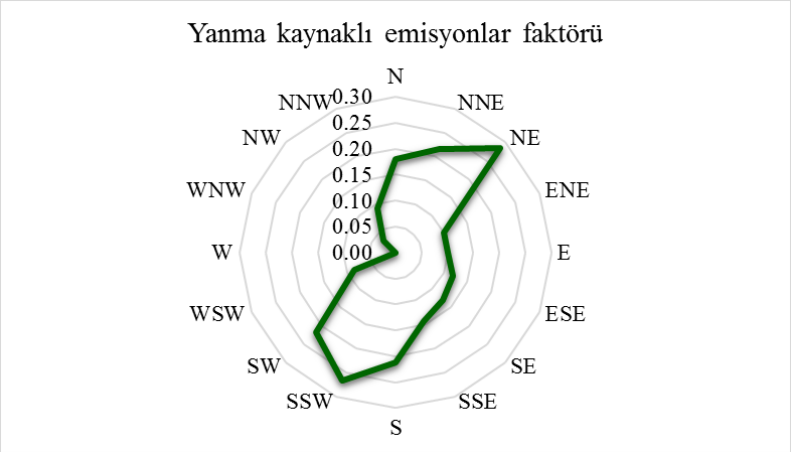
Kaba partikül boyutunda belirlenen ikinci faktöre ait faktör profili ve faktörde elementlerin açıklanan yüzde kütlesi Şekil 4.64'de gösterilmiştir. Faktörde kükürdün kütlesinin yaklaşık %50'si ile K, Fe, Ti, V, Mn, As ve Pb'nin kütlesinin %10'u ile %25'i arası açıklanmıştır. Faktörde Al ve Ca gibi toprak kökenli elementler hiç bulunmamakta olduğu, Si konsantrasyonu ise çok düşük oranda olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu faktörde toprak katkısı bulunmadığı görülmüştür. Faktörün G-skorlarının aylık ortalama değişimi Şekil 4.65'de gösterilmiştir. G-skorların aylık ortalama değişimleri incelendiğinde temmuz ve ağustos ayları ile kış döneminde faktöre yapılan katkıların yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer kükürt ve potasyum ağırlıklı kaynak ince partikül boyutunda da gözlenmiştir (4.8.1.3. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü). Ancak bu faktörde farklı olarak demirin de katkısı belirlenmiştir. İnce boyuttaki PMF çalışmasında Fe iyi modellenemediği için modelleme çalışmasından çıkartılmıştı. Faktörün kaynağını belirlemek için KOF grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.66'da verilmiştir. İnce boyuttaki yanma kaynaklı emisyonlar faktörü gibi kuzey doğu ve güney batı yönlerinde yer alan bölgelerden gelen emisyonların önemli rol oynadığı bir faktör olarak dikkat çekmiştir. İnce partikül boyutu yanma faktöründe olduğu gibi bu faktörde de yaz aylarında etkin olan kaynak bölgeleri belirleyebilmek için haziran ve ağustos ayları verisini kullanarak KOF grafiği çizilmiş ve Şekil 4.67'de gösterilmiştir. Güney batıda kalan liman bölgesinin önemli bir kaynak bölge olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu faktöründe kış aylarında ısınma emisyonlarından, yaz aylarında ise liman bölgesindeki gemilerin emisyonlarından kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %8'ini (350 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %9'unu (1,7 µg/m^3) açıklamıştır.



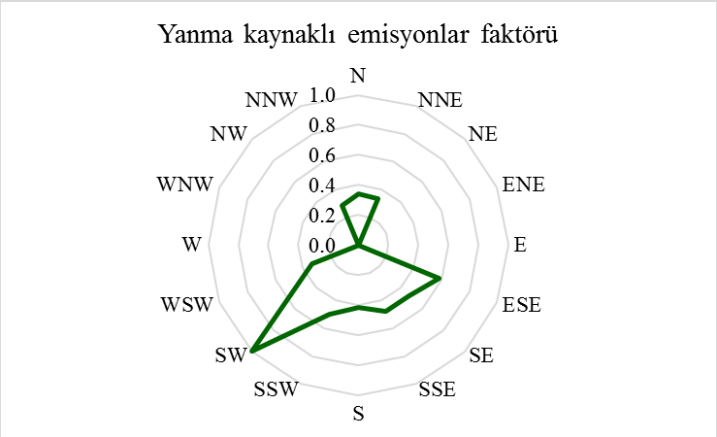
Şekil 4.64. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.65. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün aylık G-skor değişimleri



Şekil 4.66. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörünün KOF grafiği

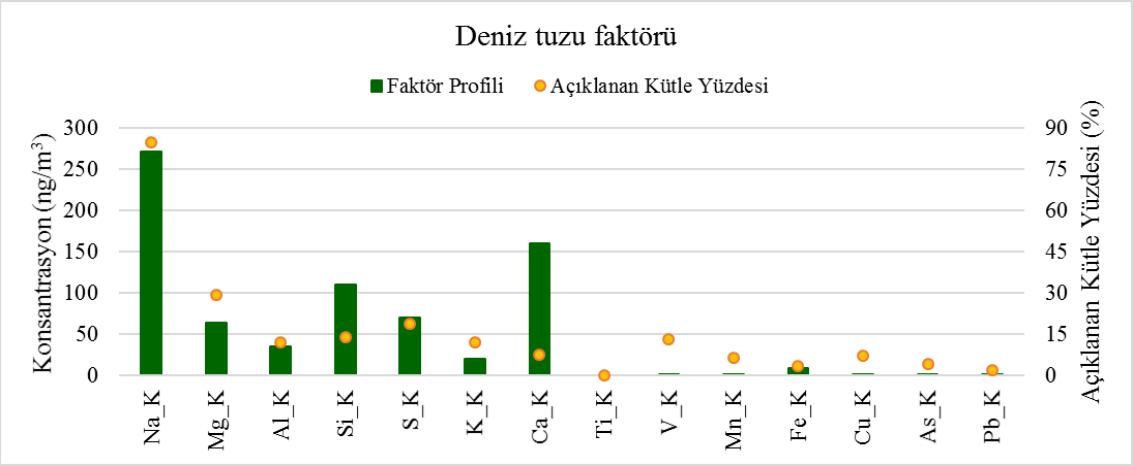


Şekil 4.67. Yanma kaynaklı emisyonlar faktörü için sadece Temmuz ve Ağustos aylarının G-skorları kullanılarak hazırlan KOF grafiği

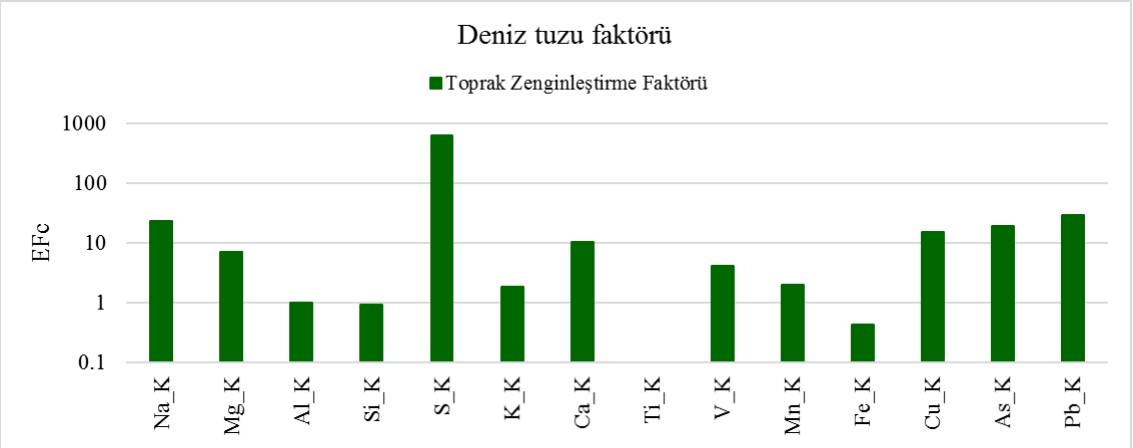
4.8.2.3. Deniz emisyonları faktörü

Üçüncü faktöre ait faktör profili ve faktörde açıklanan yüzde kütleler Şekil 4.68'de sunulmuştur. Faktörde Na'un kütlesinin yaklaşık %80'i ile düşük oranlarda (%10-30) toprak kökenli elementlerin olduğu görülmüştür. Sodyumun yüksek konsantrasyonlarda olması bu faktörün deniz emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak içerisindeki Al, Si ve Ca gibi elementler sebebiyle içerisinde toprağında önemli bir parametre olduğu izlenimi doğmuştur. Dolayısıyla faktörün içerisinde sadece deniz kaynaklı emisyonların yanı sıra toprak kökenli emisyonlarında olup olmadığını belirlemek için hem EF_C hem de EF_M grafikleri hazırlanmış ve sırasıyla Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'de gösterilmiştir. Zenginleşme faktörleri birlikte değerlendirildiğinde faktörde Cu, As ve Pb'nin konsantrasyonlarının bir miktar daha zengin olduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin yol tozundan kaynaklı emisyonlar sebebiyle zenginleştiği düşünülmektedir. Ancak diğer elementlerin hem denizden hem de topraktan kaynaklı emisyonların etkisiyle atmosfere salındığı görülmüştür.

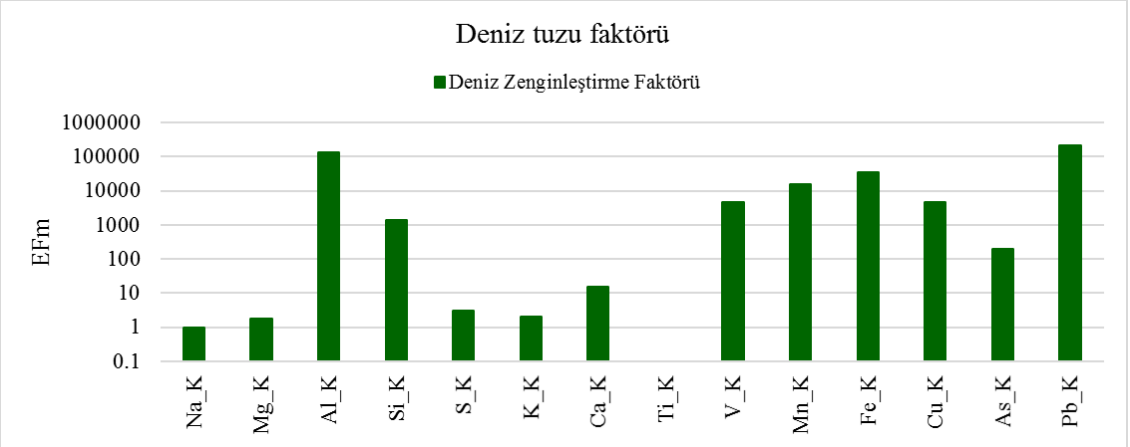
Şekil 4.71'te G-skorların aylık katkıları verilmiştir. Özellikle yaz aylarında kaynak katkılarında artış gözlenmiştir. Yaz aylarında denizden rüzgarın daha fazla esmesiyle deniz kaynaklı emisyonların daha fazla bölgede görünmesi beklenen bir durumdur. Ayrıca faktörde yer alan toprak kaynaklı emisyonlarında yazın toprağın kuru olması sebebiyle en hafif bir rüzgarda bile daha kolay atmosfere karışmasından dolayı yazın toprak kaynaklarının katkısı daha fazla görülebilmektedir. Kaynak bölgeleri belirleyebilmek amacıyla KOF grafiği hazırlanmış ve Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Özellikle istasyonun güneydoğusunda yer alan Akdeniz'den deniz emisyonlarının ve batısında yer alan toprak alanlardan atmosfere salınan toprak emisyonlarının faktörde etkili lokasyonlar olduğu belirlenmiştir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %16'sını (740 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %15'ini (3,0 µg/m^3) açıklamıştır.



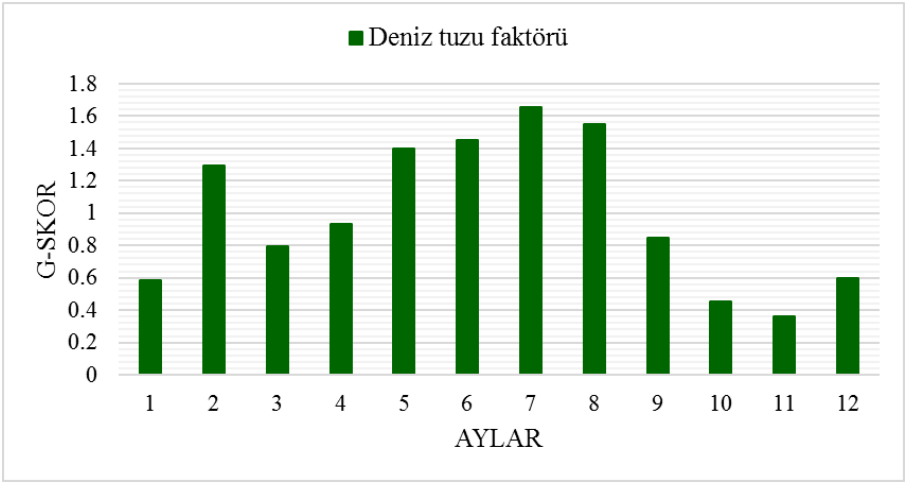
Şekil 4.68. Deniz tuzu faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.69. Deniz tuzu faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



Şekil 4.70. Deniz tuzu faktörünün profili ile hazırlanan EF_M değerleri



Şekil 4.71. Deniz tuzu faktörünün aylık G-skor değişimleri



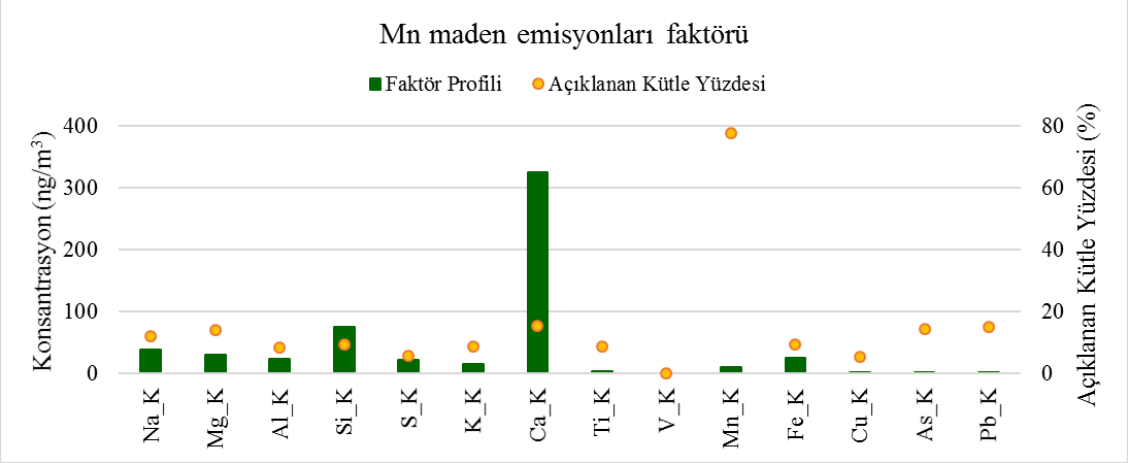
Şekil 4.72. Deniz tuzu faktörünün KOF grafiği

4.8.2.4. Mn madeni emisyonları faktörü

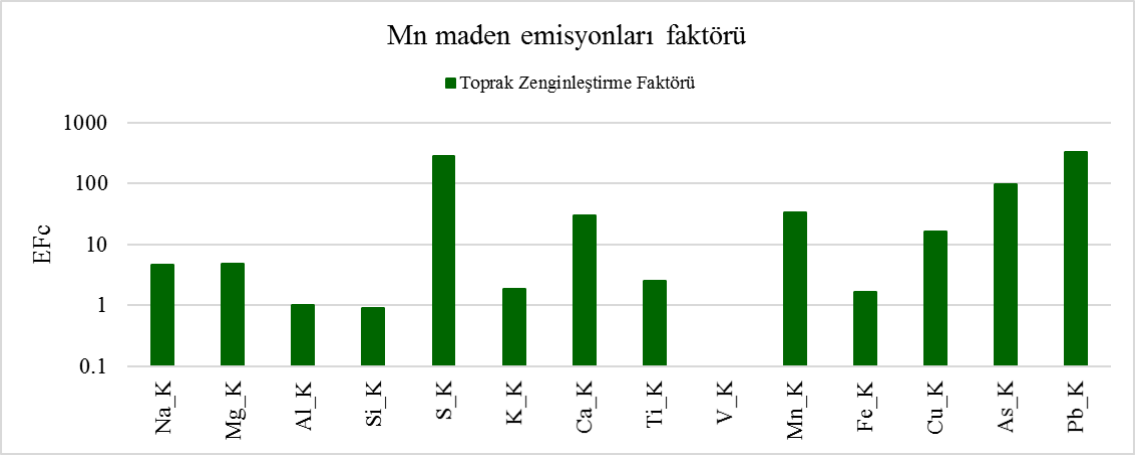
Dördüncü faktörde kaba fraksiyondaki Mn'ın varyansının %80'i açıklanmıştır. Diğer elementlerin kütlelerinin yaklaşık %10 ile %20'si bu faktörde tanımlanmıştır (Şekil 4.73). İnce partikül boyutunda gerçekleştirilen PMF çalışmasında olduğu gibi bu faktöründe Mn madeni emisyonlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ancak

içeriğinin ince partikül boyutundaki Mn madeni emisyonları faktöre göre daha farklı olduğu görülmüştür. Örneğin ince partikül boyutunda yer alan faktörde Ca hiç yokken bu faktörde gözlenmiştir. Toprak kökenli Al ve Si bu faktörde Mn'a göre daha yüksek konsantrasyona sahiptirler. Elementlerin referans toprağa göre ne kadar zenginleştiğini görebilmek için faktör profili kullanılarak EFC değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.74'de gösterilmiştir. Na, Mg, Si, K, Ti ve Fe'nin EFC değerlerinin 1 ile 10 arasında olduğu görülmüştür. Ca, Mn, Cu, As, Pb ve S'ün ise referans topraktan 10 kattan daha fazla zenginleştiği görülmüştür. Faktörün G-skorlarının günlük değişimi incelendiğinde ani iniş ve kalkışlar gözlenmektedir (Şekil 4.75). Bu durumun Mn'ın çıkarılışı sırasında kullanılan dinamitten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Dinamit kullanılan günlerde Mn'ın atmosferdeki konsantrasyonu hızla artmakta ancak diğer günler düşük kalmaktadır. Dinamitte bulunan kükürdün patlatma anında atmosfere toprak ile salınması sonucu kükürdün faktörde zenginleştiği düşünülmektedir. Ancak As, Pb ve Cu'ın faktörde zenginleşmesi beklenen bir durum değildir.

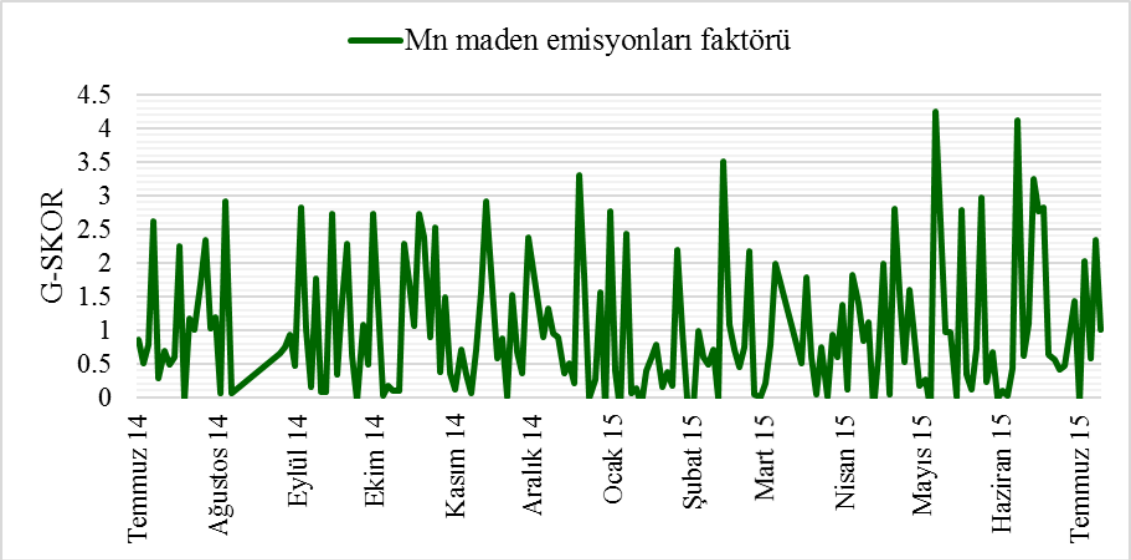
Kaynak bölgeleri belirleyebilmek amacıyla G-skorlar kullanılarak PKKF değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.76'da gösterilmiştir. Her ne kadar Mn madeni sahasının olduğu bölgedeki PKKF değerleri düşük olsa da bu faktör Mn madeni emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %12'sini (570 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %11'ini (2,1 µg/m^3) açıklamıştır.



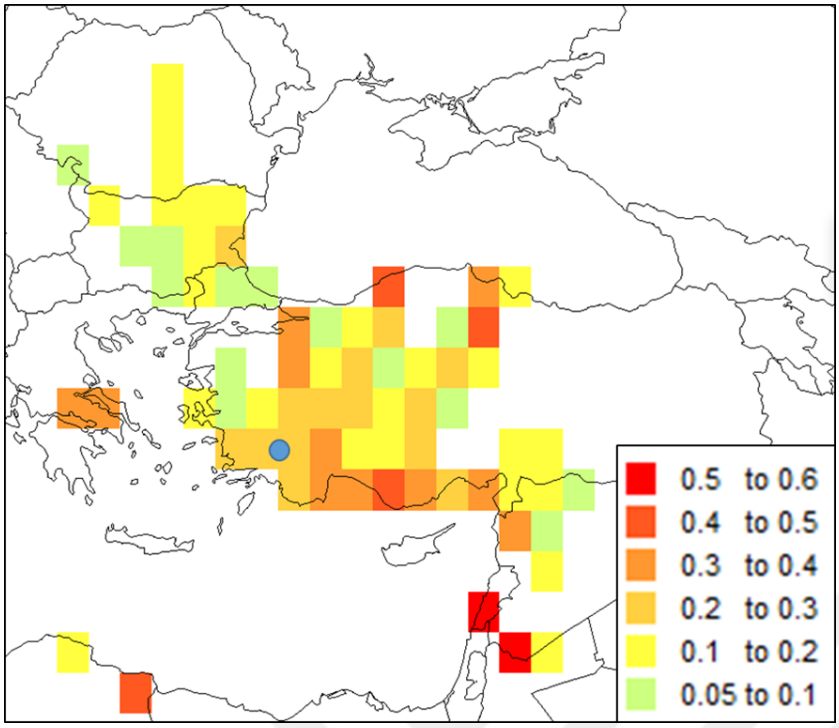
Şekil 4.73. Mn maden emisyonları faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



Şekil 4.74. Mn maden emisyonları faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



Şekil 4.75. Mn maden emisyonları faktörünün günlük G-skor değişimi

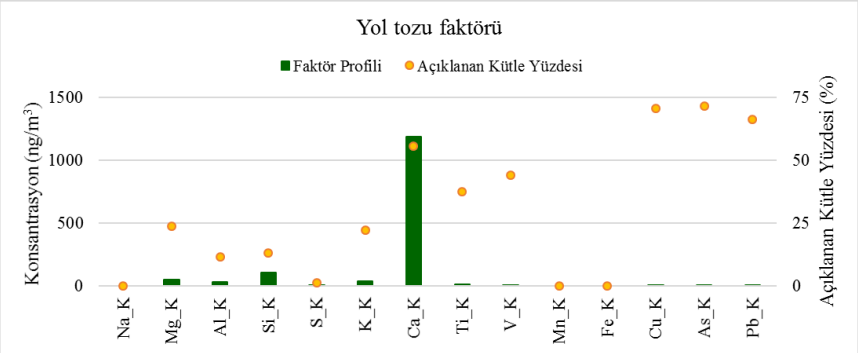


Şekil 4.76. Mn maden emisyonları faktörünün G-skorları ile hazırlanan PKKF sonuçları

4.8.2.5. Yol tozu faktörü

Beşinci faktöre ait faktör profili ve faktörde açıklanan yüzde kütleler Şekil 4.77'de sunulmuştur. Faktörde Ca, Cu, As ve Pb'nin varyanslarının %50'si ile %75'i açıklanmıştır. Ayrıca Ti ve V'un kütlelerinin yaklaşık %40'ı bu faktörde yer almıştır. Faktörde düşük konsantrasyonlarda da olsa toprak kökenli elementler bulunmaktadır. Faktörün EF_C değerleri Şekil 4.78'de gösterilmiştir. Faktörde ısınma kaynaklı yanma elementlerden K ve S'ün çok zenginleşmediği belirlenmiştir. Cu, As ve Pb ise referans toprağa göre 100 ile 1000 kat arasında faktörde daha fazla oranda görülmüştür. Kalsiyumun ise bölgedeki toprak yapısından dolayı faktörde zengin olduğu düşünülmüştür. Literatürde eser elementlerden Pb, Cu, V'un yol tozunda zenginleştiği (Banerjee vd 2015) kükürdün ise asfaltlanmış yollarda ikincil aerosollerin toprak kökenli elementlerle bağlanması sonucu yüksek oranda görüldüğü rapor edilmiştir (Kumar vd 2001). Bu faktörde zenginleşen elementler değerlendirildiğinde bu faktöründe yol tozu kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Faktör beşin G-skorlarının aylık değişimleri Şekil 4.79'de gösterilmiştir. Akdeniz ikliminin gözlendiği literatürdeki diğer çalışmalarda (Bozlaker vd 2008, Manousakas vd 2015) yaz aylarında daha yüksek G-skorlar gözlenmesine rağmen bu çalışmada kış aylarındaki G-skorların daha yüksek olduğu görülmüştür. Yazın toprağın daha kolay havalanmasına benzer bir durum yol tozu için de geçerli olmaktadır. Dolayısıyla yaz aylarında daha fazla katkı beklenmektedir. Ancak literatürdeki çalışmaların gerçekleştirildiği yerler ya kırsal ya da nüfusu az (10000 civarında) olan yerlerdir. Antalya'da gözlenen yüksek katkının sebebi kışın yanma sonucu oluşan emisyonların yola çökmesi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir.

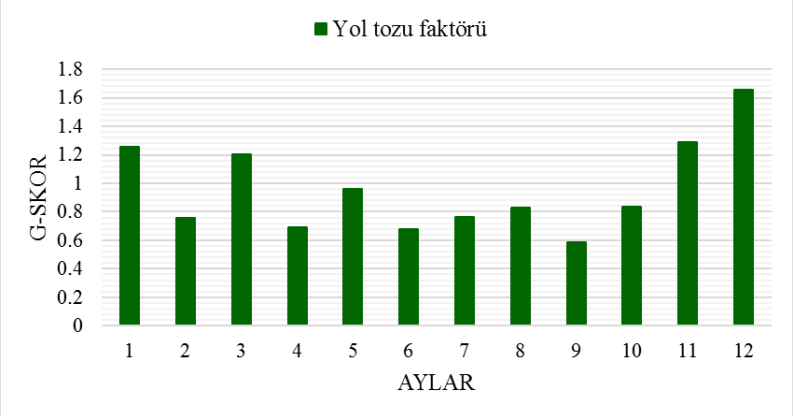
Faktörün G-skorlarındaki günlük değişimler incelenmiş ve Şekil 4.80'de gösterilmiştir. Medyan değerlerin hafta içi daha yüksek olduğu gerçekleştirilen Mann-Whitney W-test ile belirlenmiştir. Kaynak bölgeleri tespit edebilmek için hazırlanan KOF grafiği Şekil 4.81'de sunulmuştur. İstasyonun kuzey ve kuzey doğusundaki yollar ile güney batısında yer alan yolların ana kaynak bölgeler olduğu belirlenmiştir. Bu kaynak, elementlerin kütlesinin %31'ini (1450 ng/m^3) ve $PM_{2,5-10}$ kütlesinin %41'ini (8,0 µg/m^3) açıklamıştır.



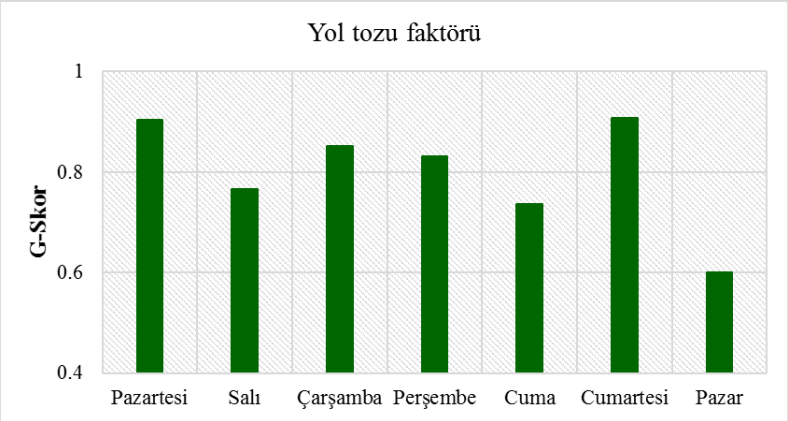
Şekil 4.77. Yol tozu faktörünün faktör profili ile elementlerin açıklanan yüzde kütleleri



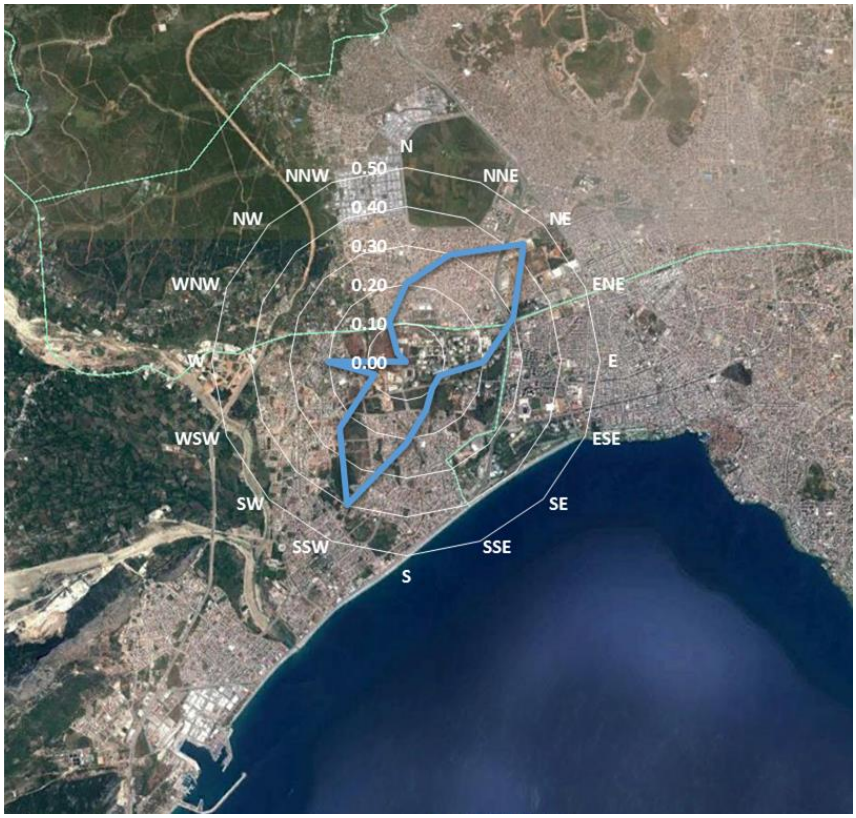
Şekil 4.78. Yol tozu faktörünün profili ile hazırlanan EF_C değerleri



Şekil 4.79. Yol tozu faktörünün aylık G-skor değişimleri



Şekil 4.80. Yol tozu faktörünün G-skorlarının haftanın günlerine göre medyan değerlerinin değişimi



Şekil 4.81. Yol tozu faktörünün G-skorları kullanılarak hazırlan KOF grafiği

5. SONUÇLAR

Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çatısında kurulan istasyonda Temmuz 2014 – Temmuz 2015 tarihleri arası günlük $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örnekleri toplanmıştır. Örnekleme istasyonu kentsel bir istasyon olup Türkiye'nin güney sahili olan Antalya ilinde bulunmaktadır. Toplanan örnekler EDXRF yöntemi ile analiz edilmiş ve toplamda 15 elementin konsantrasyonları belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre kaba partikül boyutunda en yüksek konsantrasyona sahip element Ca olurken, ince fraksiyonda en yüksek konsantrasyona sahip element S olmuştur. Bu iki elementin konsantrasyonlarının diğer elementler ile kıyaslandığı zaman diğerlerinden 2-3 kat fazla olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonlara sahip elementler ise hem ince hem de kaba partikül boyutu için V ve As olarak tespit edilmiştir. Ti, Al, Si, Fe, Mg gibi elementlerin kaba filtredeki ağırlığın ince filtredeki ağırlığına oranı incelendiği zaman bu elementlerin genel olarak kaba partikül boyutunda görüldüğü belirlenmiştir. Bu elementlerin toprak kökenli elementler olması ve toprak kökenli elementlerin çoğunlukla kaba partikül boyutunda görülmesi bunun en temel sebebidir. Genel olarak uzun mesafe taşınımdan ve yanma proseslerinden kaynaklanan S genellikle ince partikül boyutunda gözlenmiştir. Hem doğal hem de antropojenik kaynakları olduğu bilinen Zn, As, Pb, Cu, Mn, K, V gibi elementler is her iki fraksiyonda da hemen hemen eşit şekilde görülmüştür.

Antalya'da ölçülen kirlilik seviyelerinin diğer bölgeler ile kıyaslanabilmesi için, ölçülen konsantrasyonlar dünyanın çeşitli yerlerinde daha önce yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Denize yakın bir noktadan örnekleme yapıldığı için genel olarak yüksek olması beklenen deniz tuzundan kaynaklı Na konsantrasyonları diğer bölgeler ile kıyaslandığında beklenenden düşük çıkmıştır. Bunun en temel sebebi olarak bölgede rüzgar yönünün sürekli olarak değişmesi düşünülmüştür. Al ve Si gibi elementlerin konsantrasyonları yine nispeten diğer bölgelerden düşük çıkmıştır. Toprak kökenli bu elementlerin konsantrasyonlarının düşük çıkmasının sebebi olarak Antalya çevresinde fazlaca bulunan ormanlık alanlar sebebiyle yerden havalanan toz miktarının düşük olması bir etken olarak görülmüştür. Bununla birlikte yine toprak kökenli olan Ca elementinin diğer çalışmalarla kıyaslandığında ikinci en yüksek konsantrasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Buna sebep olarak da bölgenin kalkerli yapısı ve şehrin çevresinde çok sayıda bulunan mermer ocakları gösterilebilir. Ağırlıklı olarak kömür ve dizel araç yakıtlarından kaynaklandığı düşünülen S konsantrasyonları diğer bölgeler ile kıyaslandığı zaman hemen hemen benzer sonuçlar görülmüştür. Sonuç olarak ince ve kaba fraksiyondaki elementlerin konsantrasyonları literatürdeki diğer çalışmaların değerleri ile karşılaştırıldığı zaman Antalya'da bulunan sonuçların diğer çalışmaların sonuçlarına benzediği ya da daha düşük olduğu görülmüştür.

Korelasyon grafikleri incelendiğinde kaba fraksiyondaki korelasyon değerlerinin ince fraksiyondaki korelasyon değerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu kaba fraksiyondaki elementlerin daha benzer kaynaklardan geldiği izlenimi yaratmaktadır. Kaba fraksiyondaki elementlerin yüksek korelasyonlara sahip olanları incelendiğinde elementlerin önemli bir kısmının yerel taşınım ile gelen toprak kökenli

emisyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. İnce fraksiyonda ise en önemli nokta genel olarak toprak kökenli elementler ile korelasyon göstermesi beklenen manganezin hiçbir element ile korelasyon göstermemesidir. Bu durum bölgede Mn'in başka bir kaynağı olduğunu açıkça göstermektedir. Mn'in olası kaynağının ise Türkiye'nin en büyük maden rezervine sahip olan Denizli Tavas Ulukent'te yapılan maden üretimi olduğu düşünülmüştür.

Zenginleştirme faktörleri incelendiği zaman EF_M değeri 10'dan küçük olan herhangi bir element belirlenememiştir. Bunun sonucu olarak deniz kaynaklı emisyonların bölgenin elementel konsantrasyonu üzerinde çok büyük bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Elementlerin mevsimsel kaynaklarının belirlenmesi için EF_C değerleri aylık olarak hesaplandığında K elementinin Kasım ve Mart aylarında özellikle ince partikül boyutunda toprak kaynağının yanında ısınma amaçlı yakılan maddelerden gelen bir kaynağa sahip olduğu düşünülmektedir. K'a benzer şekilde As elementi de EF_C değerleri incelendiğinde kış aylarında artan ve yaz aylarında düşen bir grafik sergilemektedir. Fakat EF_C değerlerinin hiç 10'un altına düşmemesi As için hem yaz hem de kış dönemlerinde toprak harici kaynakların etkili olduğunu göstermektedir. Antropojenik kaynaklı S elementi için aylık EF_C değerleri hesaplandığı zaman herhangi bir mevsimsel trende sahip olmadığı görülmüştür.

Elementlerin mevsimsel konsantrasyonları incelendiği zaman As, Cu Zn, Pb ve Ti elementlerinin kış sezonunda, Al Si ve Na gibi elementlerin ise yaz sezonunda daha yüksek konsantrasyonlara sahip oldukları belirlenmiştir. Isınma kaynaklı elementlerin kışın daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte kış sezonunda yağışlı iklimin etkisi ile toprağın ıslanmasından dolayı toprağın havalanma oranı azalmaktadır. Bundan dolayı yaz sezonunda toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Zenginleştirme faktörü hesaplamaları yapılırken deniz kaynaklı emisyonların bölgede etkili olmadığı söylenmiş olmasına rağmen Na elementinin yaz aylarında rüzgarın yoğun olarak denizden estiği dönemde yüksek konsantrasyonlara sahip olması bu elementin önemli bir kaynağının denizden geldiğini düşündürtmektedir. İnce fraksiyonda kış sezonunda yüksek çıkan Ca konsantrasyonları normal şartlarda beklenen bir sonuç değildir. Bununla birlikte bölgenin çevresinde bulunan mermer fabrikalarının ve örnekleme noktasının kuzey doğusunda yer alan çimento fabrikasının Ca konsantrasyonunu etkilediği düşünülmektedir. Yaz ve kış sezonunda aynı miktarda emisyonlar gerçekleşse bile kış sezonunda düşen karışım yüksekliğinden dolayı emisyonlar daha düşük bir hacimde atmosfere karışırlar ve daha yüksek konsantrasyon değerleri görülür. Karışım yüksekliğinin azalması Ca konsantrasyonlarının kış sezonunda yüksek çıkmasının sebebi olarak gösterilebilir.

Örneklemenin gerçekleştirildiği tarihlerde örneklemenin yapıldığı binanın çatısında muhtelif kaynak işleri gerçekleştirilmiş ve bunun yanında binanın çevresine kilit taş kullanılarak yeni otopark alanı yapılmıştır. Elementlerin aylık konsantrasyonları incelendiği zaman Aralık ayında Al konsantrasyonunda görülen artışın bu aktivitelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elementlerin hafta içi – hafta sonu değişimleri incelendiği zaman elementlerin cumartesi günü konsantrasyonları ile Pazar günü konsantrasyonları arasında büyük farklılıklar görülmüştür. Bununla birlikte Cumartesi günü ölçülen konsantrasyonların hafta içi ölçülen konsantrasyonlara yakın olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple yapılan çalışmada Pazartesi – Cumartesi hafta içi, Pazar günü ise hafta sonu olarak değerlendirilip hesaplamalar ona göre tekrar yapılmıştır. Kaba fraksiyondaki bütün elementlerin günlük ortanca konsantrasyonlarında Pazar günlerinde Cumartesi günlerine göre önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir. Kaba fraksiyondaki bütün elementleri konsantrasyonlarının hafta içi daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun en önemli sebebi olarak Örnekleme alanının yakınındaki inşaat faaliyetleri düşünülmektedir. İnce fraksiyonda ısınma kaynaklı elementlerin hafta sonu daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu görülmüştür. İnsanların Pazar günleri evde daha fazla vakit geçirmelerinden dolayı ısınma kaynaklı emisyonların hafta sonları daha yüksek görülmesi beklenen bir durumdur.

Kirlilik kaynaklarının belirlenmesi amacıyla PMF uygulanmış, kaynaklar kaba ve ince partikül boyutundaki elementeler için ayrı ayrı belirlenmiştir. PMF analizi sonucunda ince fraksiyon için Mn madeni emisyonları, ikincil kükürt, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz emisyonları ve toprak emisyonları olmak üzere 5 faktör bulunmuştur. Kaba partikül boyutu kaynakları ise toprak emisyonları, yanma kaynaklı emisyonlar, deniz tuzu, Mn maden emisyonları ve yol tozu olarak adlandırılmıştır. İnce partikül boyutunda yanma, kaba partikül boyutunda ise yol tozu en önemli faktörler olarak belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

ACHILLEOS, S. et al. 2016. Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in cyprus. *Atmospheric Research*, 169: 255-270.

AL-MOMANI, I.F., AYGUN, S. and TUNCEL, G. 1998. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103 (D7): 8287-8299.

ALLEN, A.G., NEMITZ, E., SHI, J.P., HARRISON, R.M. and GREENWOOD, J.C. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. *Atmospheric Environment*, 35 (27): 4581-4591.

ARI, A., ERTÜRK, P. and GAGA, O.E. 2015. Yarı-kentsel bir bölgede toplanan pm2,5 örneklerinin kimyasal bileşiminin belirlenmesi. 6. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, İzmir.

ARRUTI, A., FERNÁNDEZ-OLMO, I. and IRABIEN, A. 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an atlantic coastal area (cantabria region, northern spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research*, 101 (1-2): 280-293.

ASHBAUGH, L.L., MALM, W.C. and SADEH, W.Z. 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand canyon national park. *Atmospheric Environment (1967)*, 19 (8): 1263-1270.

BAE, M.S., SCHWAB, J.J., CHEN, W.N., LIN, C.Y., RATTIGAN, O.V. and DEMERJIAN, K.L. 2011. Identifying pollutant source directions using multiple analysis methods at a rural location in new york. *Atmospheric Environment*, 45 (15): 2531-2540.

BAHÇELİ, A. 2011. İspendere (malatya) bölgesi manganez cevherleşmelerinin jeolojik ve madencilik açısından İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 99 s.

BANDHU, H.K., PURI, S., GARG, M.L., SINGH, B., SHAHI, J.S., MEHTA, D., SWIETLICKI, E., DHAWAN, D.K., MANGAL, P.C. and SINGH, N. 2000. Elemental composition and sources of air pollution in the city of chandigarh, india, using edxrf and pixe techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 160 (1): 126-138.

BANERJEE, T., MURARI, V., KUMAR, M. and RAJU, M.P. 2015. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research*, 164: 167-187.

BEGUM, B.A., KIM, E., BISWAS, S.K. and HOPKE, P.K. 2004. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in bangladesh. *Atmospheric Environment*, 38 (19): 3025-3038.

BEGUM, B.A., BISWAS, S.K., MARKWITZ, A. and HOPKE, P.K. 2010. Identification of sources of fine and coarse particulate matter in dhaka, bangladesh. *Aerosol and Air Quality Research*, 10 (4): 345-U1514.

BENNET, C., JONSSON, P. and SELIN LINDGREN, E. 2005. Concentrations and sources of trace elements in particulate air pollution, dar es salaam, tanzania, studied by edxrf. *X-Ray Spectrometry*, 34 (1): 1-6.

BORGE, R., LUMBRERAS, J., VARDOULAKIS, S., KASSOMENOS, P. and RODRIGUEZ, E. 2007. Analysis of long-range transport influences on urban pm10 using two-stage atmospheric trajectory clusters. *Atmospheric Environment*, 41 (21): 4434-4450.

BOZKURT, Z., TAŞPINAR, F., GAGA, E.O., DÖĞEROĞLU, T., ÖZDEN ÜZMEZ, Ö., PEKEY, B. and PEKEY, H. 2015. Düzce İlinde partikül madde (pm10) konsantrasyonlarının ve element İçeriklerinin belirlenmesi 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu İzmir.

BOZLAKER, A., MUEZZİNOĞLU, A. and ODABAŞI, M. 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in an industrial region in turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3): 1093-1102.

BROOK, R.D. et al. 2010. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease an update to the scientific statement from the american heart association. *Circulation*, 121 (21): 2331-2378.

BULLARD, D. and PETERSON, M. 2005. Basic air pollution meteorology. U. E. P. Agency, North Carolina.

ÇETİN, R. Maden ocağına patlatma tepkisi. 2013. http://www.dha.com.tr/maden-ocagina-patlatma-tepkisi_453686.html. [Son erişim tarihi: 15/07/2016]

CHAMEIDES, W.L. et al. 1999. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in china through emission controls? *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96 (24): 13626-13633.

CHENG, M.-D., HOPKE, P.K. and ZENG, Y. 1993. A receptor-oriented methodology for determining source regions of particulate sulfate observed at dorset, ontario. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98 (D9): 16839-16849.

CHUEINTA, W., HOPKE, P.K. and PAATERO, P. 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34 (20): 3319-3329.

ÇŞB. İstasyon raporu. 2016. http://www.havaizleme.gov.tr/Default.ltr.aspx. [Son erişim tarihi: 07/07/2016]

CUCCIA, E., MASSABO, D., ARIOLA, V., BOVE, M.C., FERMO, P., PIAZZALUNGA, A. and PRATI, P. 2013. Size-resolved comprehensive characterization of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 67: 14-26.

DEVLET HAVA MEYDANLARI. İstatistikler. 2014. http://www.dhmi.gov.tr/istatistik.aspx. [Son erişim tarihi: 25.06.2016]

DOGAN, G. and TEPE, A.M. 2015. Türkiye'nin akdeniz sahilinde yer alan şehirlerindeki pm10 ve so2 konsantrasyonlarının İncelenmesi. 6. Hava Kirliliği ve Kontroli Sempozyumu, İzmir.

DOĞAN, G. 2005. Comparison of the rural atmosphere aerosol compositions at different parts of turkey. MSc Thesis, Middle East Technical University, 195 p.

DOĞAN, G., GÜLLÜ, G. and TUNCEL, G. 2008. Sources and source regions effecting the aerosol composition of the eastern mediterranean. *Microchemical Journal*, 88 (2): 142-149.

DOĞAN, G., GÜLLÜ, G., KARAKAS, D. and TUNCEL, G. 2010. Comparison of source regions affecting so42- and no3- concentrations at the eastern mediterranean and black sea atmospheres. *Current Analytical Chemistry*, 12 (6): 66-71.

DORLING, S.R., DAVIES, T.D. and PIERCE, C.E. 1992. Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry—method and applications. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26 (14): 2575-2581.

DPT. 2001. Metal madenler alt komisyonu diğer metal madenler çalışma grubu raporu. D. P. Teşkilatı, DPT:2629-ÖİK:640, Ankara.

DRAXLER, R.R. and HESS, G.D. 1998. An overview of the hysplit_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, (47): 295-308.

DUCE, R.A., HOFFMAN, G.L. and ZOLLER, W.H. 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: Pollution or natural? *Science*, 187 (4171): 59-61.

EBI, K.L. and MCGREGOR, G. 2008. Climate change, tropospheric ozone and particulate matter, and health impacts. *Environmental Health Perspectives*, 116 (11): 1449-1455.

EEA. 2013. Air pollution fact sheet. E. E. Agency, EU-27, Denmark.

EEA. 2013. Air quality in europe. E. E. Agency, 9/2013, Denmark.

EMEP. 1999. Atmospheric emission inventory guidebook. E. E. Agency, Technical report No: 30, Denmark.

ENEROTH, K., KJELLSTRÖM, E. and HOLMÉN, K. 2003. A trajectory climatology for svalbard; investigating how atmospheric flow patterns influence observed tracer concentrations. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28 (28–32): 1191-1203.

EPA. 2012. Regulatory impact analysis for the final revisions to the national ambient air quality standards for particulate matter. U. S. E. P. Agency, EPA-452/R-12-005, North Carolina.

ERTÜRK, P., ARI, A. and GAGA, E.O. 2015. Kırsal ve kentsel İstasyonlarda toplanan partikül maddenin boyut dağılımı ve kimyasal kompozisyon 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu İzmir.

ETİ ELEKTROMETALURJİ A.Ş. Hakkımızda. 2014. http://www.etimet.com/default.asp?islem=sayfa&id=6&lang=TR. [Son erişim tarihi: 06/02/2014]

FINLAYSON-PITTS, B.J. and PITTS, J.N. 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications. Academic Press, 969, San Diego.

GAFFNEY, J.S., MARLEY, N.A., CUNNINGHAM, M.M., MARTELLO, D.V. and ANDERSON, N.J. 2002. Using natural pb and its daughters (210bi and 210po) to estimate aerosol residence times. 16th Annual Conference on Fossil Energy Materials, Pittsburgh.

GAO, N., CHENG, M.-D. and HOPKE, P.K. 1993. Potential source contribution function analysis and source apportionment of sulfur species measured at rubidoux, ca during the southern california air quality study, 1987. *Analytica Chimica Acta*, 277 (2): 369-380.

GATARI, M., WAGNER, A. and BOMAN, J. 2005. Elemental composition of tropospheric aerosols in hanoi, vietnam and nairobi, kenya. *Science of The Total Environment*, 341 (1–3): 241-249.

GHIO, A.J. 1999. Metals associated with both the water-soluble and insoluble fractions of an ambient air pollution particle catalyze an oxidative stress. *Inhalation Toxicology*, 11 (1): 37-49.

GILDEMEISTER, A.E., HOPKE, P.K. and KIM, E. 2007. Sources of fine urban particulate matter in detroit, mi. *Chemosphere*, 69 (7): 1064-1074.

GLOBAL LİMAN İŞLETMELERİ. Port akdeniz hakkında. 2014. http://www.globalports.com.tr/tr/liman-operasyonlari/ticari-liman-operasyonlari/port-akdeniz/port-akdeniz-hakkinda/Default.aspx. [Son erişim tarihi: 06/02/2014]

GOLDBERG, E.D. 1963. The composition of sea-water: Comparative and descriptive oceanography. The oceans as a chemical system, in the sea. Interscience, 2, New York.

GONE, J.K., ÖLMEZ, I. and AMES, M.R. 2000. Size distribution and probable sources of trace elements in submicron atmospheric particulate material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244 (1): 133-139.

GORDON, G.E. 1988. Receptor models. *Environmental Science & Technology*, 22 (10): 1132-1142.

GREENWALD, R., BERGIN, M.H., XU, J., COHAN, D., HOOGENBOOM, G. and CHAMEIDES, W.L. 2006. The influence of aerosols on crop production: A study using the ceres crop model. *Agricultural Systems*, 89 (2-3): 390-413.

GRIFFIN, R.D. 2006. Principles of air quality management, second edition. CRC Press, 329, USA.

GRIVAS, G., CHERISTANIDIS, S. and CHALOULAKOU, A. 2012. Elemental and organic carbon in the urban environment of athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Science of the Total Environment*, 414: 535-545.

GULLU, G., DOGAN, G. and TUNCEL, G. 2005. Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern mediterranean sea: Identification of anthropogenic source regions. *Atmospheric Environment*, 39 (34): 6376-6387.

GÜLLÜ, G. 1996. Long range transport of pollutants. PhD Thesis, Middle East Technical University.

GUVENÇ, N., ALAGHA, O. and TUNCEL, G. 2003. Investigation of soil multi-element composition in antalya, turkey. *Environment International*, 29 (5): 631-640.

HANEDAR, A. 2009. İstanbul'da polisiklik aromatik hidrokarbonların atmosferik birikiminin ve konsantrasyon dağılımının belirlenmesi ve değerlendirilmesi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 264 s.

HARRISON, R.M., SMITH, D.J.T., PIOU, C.A. and CASTRO, L.M. 1997. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in birmingham (united kingdom), coimbra (portugal) and lahore (pakistan). *Atmospheric Environment*, 31 (20): 3309-3321.

HEAL, M.R., KUMAR, P. and HARRISON, R.M. 2012. Particles, air quality, policy and health. *Chemical Society Reviews*, 41 (19): 6606-6630.

HEWITT, C.N. and JACKSON, A.V. 2003. Handbook of atmospheric science: Principles and applications. Wiley-Blackwell, 648, United Kingdom.

HLAVAY, J., POLYÁK, K. and WESEMANN, G. 1992. Particle size distribution of mineral phases and metals in dusts collected at different workplaces. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 344 (7): 319-321.

HOORNAERT, S., GODOI, R.H.M. and VAN GRIEKEN, R. 2004. Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in kazakhstan. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 48 (3): 301-315.

HOPKE, P.K., LI, C.L., CISZEK, W. and LANDSBERGER, S. 1995. The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30 (1): 69-79.

HOUGHTON, J.T., MEIRA FILHO, L.G., CALLANDER, B.A., HARRIS, N., KATTENBERG, A. and MASKELL, K. 1996. Climate change 1995, the science of climate change. I. P. o. C. Change, IPCC SAR WG1 1996, Cambridge.

JACOB, D.J. 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34 (12–14): 2131-2159.

JAECKELS, J.M., BAE, M.-S. and SCHAUER, J.J. 2007. Positive matrix factorization (pmf) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols. *Environmental Science & Technology*, 41 (16): 5763-5769.

JAPAR, S.M., BRACHACZEK, W.W., GORSE, R.A., NORBECK, J.M. and PIERSON, W.R. 1986. The contribution of elemental carbon to the optical properties of rural atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment (1967)*, 20 (6): 1281-1289.

JORBA, O., PÉREZ, C., ROCADENBOSCH, F. and BALDASANO, J. 2004. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the barcelona area, spain, from 1997 to 2002. *Journal of Applied Meteorology*, 43 (6): 887-901.

KEENE, W.C., PSZENNY, A.A.P., GALLOWAY, J.N. and HAWLEY, M.E. 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91 (D6): 6647-6658.

KELLEY, W.T. and BOYHAN, G. 2014. Commercial tomato production handbook. U. o. G. Extension, B1312, Athens.

KENDALL, M., PALA, K., UCAKLI, S. and GUCER, S. 2011. Airborne particulate matter (pm2.5 and pm10) and associated metals in urban turkey. *Air Quality Atmosphere and Health*, 4 (3-4): 235-242.

KIM, E., HOPKE, P.K. and EDGERTON, E.S. 2003. Source identification of atlanta aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53 (6): 731-739.

KIM, E., LARSON, T.V., HOPKE, P.K., SLAUGHTER, C., SHEPPARD, L.E. and CLAIBORN, C. 2003. Source identification of pm2.5 in an arid northwest u.S. City by positive matrix factorization. *Atmospheric Research*, 66 (4): 291-305.

KOÇAK, M., MIHALOPOULOS, N. and KUBİLAY, N. 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41 (34): 7351-7368.

KULOĞLU, E. and TUNCEL, G. 2005. Size distribution of trace elements and major ions in the eastern mediterranean atmosphere. *Water Air and Soil Pollution*, 167 (1-4): 221-241.

KULSHRESTHA, U.C., RAMAN, R.S., KULSHRESTHA, M.J., RAO, T.N. and HAZARIKA, P.J. 2009. Secondary aerosol formation and identification of regional source locations by pscf analysis in the indo-gangetic region of india. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 63 (1): 33-47.

KUMAR, A.V., PATIL, R.S. and NAMBI, K.S.V. 2001. Source apportionment of suspended particulate matter at two traffic junctions in mumbai, india. *Atmospheric Environment*, 35 (25): 4245-4251.

LEE, E., CHAN, C.K. and PAATERO, P. 1999. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in hong kong. *Atmospheric Environment*, 33 (19): 3201-3212.

LIKENS, G.E., DRISCOLL, C.T. and BUSO, D.C. 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science*, 272 (5259): 244-246.

LIU, W., HOPKE, P.K., HAN, Y.-j., YI, S.-M., HOLSEN, T.M., CYBART, S., KOZLOWSKI, K. and MILLIGAN, M. 2003. Application of receptor modeling to atmospheric constituents at potsdam and stockton, ny. *Atmospheric Environment*, 37 (36): 4997-5007.

LÓPEZ, J.M., CALLÉN, M.S., MURILLO, R., GARCÍA, T., NAVARRO, M.V., DE LA CRUZ, M.T. and MASTRAL, A.M. 2005. Levels of selected metals in ambient air pm10 in an urban site of zaragoza (spain). *Environmental Research*, 99 (1): 58-67.

LOUIE, P.K.K., CHOW, J.C., CHEN, L.W.A., WATSON, J.G., LEUNG, G. and SIN, D.W.M. 2005. Pm2.5 chemical composition in hong kong: Urban and regional variations. *Science of The Total Environment*, 338 (3): 267-281.

LUPU, A. and MAENHAUT, W. 2002. Application and comparison of two statistical trajectory techniques for identification of source regions of atmospheric aerosol species. *Atmospheric Environment*, 36 (36–37): 5607-5618.

LUTGENS, F.K., TARBUCK, E.J. and TASA, D.G. 2012. The atmosphere: An introduction to meteorology. Pearson Education, 528, USA.

LYONS, T.W., REINHARD, C.T. and PLANAVSKY, N.J. 2014. The rise of oxygen in earth/'s early ocean and atmosphere. *Nature*, 506 (7488): 307-315.

MANOUSAKAS, M. et al. 2015. Source apportionment by pmf on elemental concentrations obtained by pixe analysis of pm10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in megalopolis, greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349: 114-124.

MARCAZZAN, G.M., CERIANI, M., VALLI, G. and VECCHI, R. 2004. Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental edxrf analysis. *X-Ray Spectrometry*, 33 (4): 267-272.

MARKOU, M.T. and KASSOMENOS, P. 2010. Cluster analysis of five years of back trajectories arriving in athens, greece. *Atmospheric Research*, 98 (2-4): 438-457.

MARSH, K.J. and FOSTER, M.D. 1967. An experimental study of the dispersion of the emissions from chimneys in reading—i: The study of long-term average concentrations of sulphur dioxide. *Atmospheric Environment (1967)*, 1 (5): 527-550.

MASIOL, M., SQUIZZATO, S., RAMPAZZO, G. and PAVONI, B. 2014. Source apportionment of pm2.5 at multiple sites in venice (italy): Spatial variability and the role of weather. *Atmospheric Environment*, 98: 78-88.

MASON, B.H. 1966. Principles of geochemistry. Wiley.

MAZZEI, F., D'ALESSANDRO, A., LUCARELLI, F., NAVA, S., PRATI, P., VALLI, G. and VECCHI, R. 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of the Total Environment*, 401 (1-3): 81-89.

MOLNAR, P., JANHALL, S. and HALLQUIST, M. 2002. Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of gothenburg. *Atmospheric Environment*, 36 (25): 4115-4123.

MUEZZİNOĞLU, A. 2000. Hava kirliliğinin ve kontrolünün esasları. Dokuz Eylül Yayınları, 327, İzmir.

MUNZUR, B. 2008. Chemical composition of atmospheric particles in the aegean region. MSc Thesis, Middle East Technical University, 107 p.

NATUSCH, D.F.S., WALLACE, J.R. and EVANS, C.A. 1974. Toxic trace elements: Preferential concentration in respirable particles. *Science*, 183 (4121): 202-204.

NCTCOG. Sulfur dioxide. 2014. http://www.nctcog.org/trans/air/conformity/pol/sulfdiox.asp. [Son erişim tarihi: 15/07/2016]

NOAA. How clouds form. 2016. http://www.srh.noaa.gov/srh/jetstream/clouds/cloudwise/learn.html. [Son erişim tarihi: 13/06/2016]

NOAA. Hysplit basic tutorial contents. 2016. https://ready.arl.noaa.gov/documents/Tutorial/html/index.html. [Son erişim tarihi: 24/06/2016]

NOEL, S. 2012. Atmospheric science: Rise in upper-atmospheric carbon. *Nature Geosci*, 5 (12): 848-849.

OBLAD, M., STANDZENIEKS, P., SELIN, E. and DUBOIS, J. 1982. Application of an energy dispersive-x-ray fluorescence spectrometer to air-pollution studies. *Physica Scripta*, 26 (4): 257-261.

ONAT, B., ŞAHİN, U.A. and BAYAT, C. 2012. Assessment of particulate matter in the urban atmosphere: Size distribution, metal composition and source characterization using principal component analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (5): 1400-1409.

ÖZLÜ, E. 2014. Source apportionment of pm2,5, pm2,5-10 and ozone in bolu atmosphere in relation to meteorological variables. PhD Thesis, Abant Izzet Baysal University 385 p.

ÖZTÜRK, F., ZARARSIZ, A., DUTKIEWICZ, V.A., HUSAIN, L., HOPKE, P.K. and TUNCEL, G. 2012. Temporal variations and sources of eastern mediterranean aerosols based on a 9-year observation. *Atmospheric Environment*, 61: 463-475.

ÖZTÜRK, F. 2009. Investigation of short and long term trends in the eastern mediterranean aerosol composition. PhD Thesis, Middle East Technical University, 451 p.

ÖZTÜRK, H. 1993. Türkiye manganez yatakları: Oluşum ve tipleri. *Jeoloji Mühendisliği*, (43): 24-33.

PAATERO, P. and TAPPER, U. 1994. Positive matrix factorization - a nonnegative factor model with optimal utilization of error-estimates of data values. *Environmetrics*, 5 (2): 111-126.

PAATERO, P. 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37 (1): 23-35.

PLAISANCE, H., GALLOO, J.C. and GUILLERMO, R. 1997. Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in france. *Science of The Total Environment*, 206 (1): 79-93.

POKORNA, P., HOVORKA, J., KROUZEK, J. and HOPKE, P.K. 2013. Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of central europe. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63 (12): 1412-1421.

POLISSAR, A.V., HOPKE, P.K., PAATERO, P., KAUFMANN, Y.J., HALL, D.K., BODHAINE, B.A., DUTTON, E.G. and HARRIS, J.M. 1999. The aerosol at barrow, alaska: Long-term trends and source locations. *Atmospheric Environment*, 33 (16): 2441-2458.

POLISSAR, A.V., HOPKE, P.K. and POIROT, R.L. 2001. Atmospheric aerosol over vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology*, 35 (23): 4604-4621.

POSCHL, U. 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (46): 7520-7540.

PRATHER, K.A., HATCH, C.D. and GRASSIAN, V.H. 2008. Analysis of atmospheric aerosols. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1 (1): 485-514.

RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P.J., KIEHL, J.T. and ROSENFELD, D. 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294 (5549): 2119-24.

RICHARD, A. et al. 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (17): 8945-8963.

RISSMAN, T.A., VARUTBANGKUL, V., SURRATT, J.D., TOPPING, D.O., MCFIGGANS, G., FLAGAN, R.C. and SEINFELD, J.H. 2007. Cloud condensation nucleus (ccn) behavior of organic aerosol particles generated by atomization of water and methanol solutions. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (11): 2949-2971.

RODRIGUEZ, S., QUEROL, X., ALASTUEY, A. and PLANA, F. 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western mediterranean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107 (D24): 14.

SAĞIRLI, E. 2013. Chemical composition of particles at a rural site at northwestern turkey: Gateway to the central anatolian plateau. MSc Thesis, Abant Izzet Baysal University, 125 p.

SAHU, M., HU, S., RYAN, P.H., LE MASTERS, G., GRINSHPUN, S.A., CHOW, J.C. and BISWAS, P. 2011. Chemical compositions and source identification of pm2.5 aerosols for estimation of a diesel source surrogate. *Science of The Total Environment*, 409 (13): 2642-2651.

ŞAMLIOĞLU, M. 2007. Antakya şehir atmosferindeki partiküllerin metal İçeriğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, 90 s.

SANTACATALINA, M. et al. 2010. Impact of fugitive emissions in ambient pm levels and composition a case study in southeast spain. *Science of the Total Environment*, 408 (21): 4999-5009.

SCHWARTZ, S.E. 1996. The whitehouse effect—shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *Journal of Aerosol Science*, 27 (3): 359-382.

SEINFELD, J.H. and PANDIS, S.N. 2006. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. Wiley, 1225, New Jersey.

SENEVIRATNE, M.C.S., WADUGE, V.A., HADAGIRIPATHIRA, L., SANJEEWANI, S., ATTANAYAKE, T., JAYARATNE, N. and HOPKE, P.K. 2011. Characterization and source apportionment of particulate pollution in colombo, sri lanka. *Atmospheric Pollution Research*, 2 (2): 207-212.

SMITH, L.P. 1966. Weather studies. Pergamon, 131, London.

SOFOWOTE, U.M., RASTOGI, A.K., DEBOSZ, J. and HOPKE, P.K. 2014. Advanced receptor modeling of near-real-time, ambient pm2.5 and its associated components collected at an urban-industrial site in toronto, ontario. *Atmospheric Pollution Research*, 5 (1): 13-23.

SOFOWOTE, U.M., SU, Y., DABEK-ZLOTORZYNSKA, E., RASTOGI, A.K., BROOK, J. and HOPKE, P.K. 2015. Sources and temporal variations of constrained pmf factors obtained from multiple-year receptor modeling of ambient pm2.5 data from five speciation sites in ontario, canada. *Atmospheric Environment*, 108 (0): 140-150.

SONG, C.H. and CARMICHAEL, G.R. 1999. The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport. *Atmospheric Environment*, 33 (14): 2203-2218.

SONG, X.H., POLISSAR, A.V. and HOPKE, P.K. 2001. Sources of fine particle composition in the northeastern us. *Atmospheric Environment*, 35 (31): 5277-5286.

SPELLMAN, F.R. 2008. The science of air: Concepts and applications, second edition. CRC Press, 291, New York.

SQUIZZATO, S. and MASIOL, M. 2015. Application of meteorology-based methods to determine local and external contributions to particulate matter pollution: A case study in venice (italy). *Atmospheric Environment*, 119: 69-81.

SUNDER RAMAN, R. and HOPKE, P.K. 2007. Source apportionment of fine particles utilizing partially speciated carbonaceous aerosol data at two rural locations in new york state. *Atmospheric Environment*, 41 (36): 7923-7939.

SÜREN, P. 2007. Zonguldak kent merkezi atmosferik partikül madde kirliliğinin; pm2,5 ve pm10 boyut dağılımı, kaynak ve metalik kompozisyon temelinde İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi, 168 s.

T.C. KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI, A.İ.K.v.T.M. Turizm aktiviteleri. 2014. http://www.antalyakulturturizm.gov.tr/?_Dil=1. [Son erişim tarihi: 25.06.2016]

T.C. KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI, Y.v.İ.G.M. Sınır giriş-çıkış İstatistikleri. 2014. http://www.ktbyatirimisletmeler.gov.tr/TR,9854/sinir-giris-cikisistatistikleri.html [Son erişim tarihi: 25.06.2016]

TECER, L.H., TUNCEL, G., KARACA, F., ALAGHA, O., SÜREN, P., ZARARSIZ, A. and KIRMAZ, R. 2012. Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern black sea atmosphere. *Atmospheric Research*, 118 (0): 153-169.

TECER, L.H., TUNCEL, G. and DOĞAN, G. 2013. Balıkesir kent ve kırsal atmosferinde İnce ve kaba partikül maddelerin metalik kompozisyonunun ve pmf yöntemiyle kaynak katkılarının belirlenmesi. V. Hava Kirliliği ve Kontroli Sempozyumu, Eskişehir.

TEPE, A.M. and DOĞAN, G. 2015. Antalya'daki pm10 kirliliğinin değerlendirilmesi. 6. Hava Kirliliği ve Kontroli Sempozyumu, İzmir.

THEODOSI, C., GRIVAS, G., ZARMPAS, P., CHALOULAKOU, A. and MIHALOPOULOS, N. 2011. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (pm1, pm2.5, pm10) over athens, greece: Local versus regional sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (22): 11895-11911.

TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU. 2011. Tüik bölgesel göstergeler 2010, tr61 antalya, ısparta, burdur. Türkiye İstatistik Kurumu, 111, Ankara.

TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU. Hava kalitesi İstatistikleri. 2014. http://www.tuik.gov.tr/VeriTabanlari.do?ust_id=103&vt_id=5. [Son erişim tarihi: 25.06.2016]

ULUTAŞ, K. 2010. Gebze ortam havasındaki partikül maddenin ağır metal İçeriğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 98 s.

VALLERO, D. 2014. Fundamentals of air pollution. Academic Press, 996, San Diego.

VARDAVAS, I.M., VARDAVAS, I. and TAYLOR, F. 2011. Radiation and climate: Atmospheric energy budget from satellite remote sensing. OUP Oxford, England.

VINCENT, J.H. 2007. Aerosol sampling: Science, standards, instrumentation and applications. John Wiley & Sons, Ltd, 616, Chichester.

VON MISES, R. 1964. Mathematical theory of probability and statistics Chapter ix - analysis of statistical data. Published, Academic Press.

WAHEED, S., JAAFAR, M.Z., SIDDIQUE, N., MARKWITZ, A. and BRERETON, R.G. 2012. Pixe analysis of pm2.5 and pm2.5-10 for air quality assessment of islamabad, pakistan: Application of chemometrics for source identification. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 47 (13): 2016-2027.

WANG, Y.Q., ZHANG, X.Y. and DRAXLER, R.R. 2009. Trajstat: Gis-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environmental Modelling & amp; Software*, (24): 938-939.

WANG, Z.S., WU, T., SHI, G.L., FU, X., TIAN, Y.Z., FENG, Y.C., WU, X.F., WU, G., BAI, Z.P. and ZHANG, W.J. 2012. Potential source analysis for pm10 and pm2.5 in autumn in a northern city in china. *Aerosol and Air Quality Research*, 12 (1): 39-48.

WATSON, J.G. and CHOW, J.C. 1994. Clear-sky visibility as a challenge for society. *Annual Review of Energy and the Environment*, 19: 241-266.

WHO. 1999. Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust. W. H. Organization, WHO/SDE/OEH/99.14, Geneva.

WHO. 2000. Air quality guidelines for europe. W. R. O. f. Europe, WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Copenhagen.

WHO. 2006. Who air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. W. H. Organization, WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, Switzerland.

WIMOLWATTANAPUN, W., HOPKE, P.K. and PONGKIATKUL, P. 2011. Source apportionment and potential source locations of pm2.5 and pm2.5–10 at residential sites in metropolitan bangkok. *Atmospheric Pollution Research*, 2 (2): 172-181.

XIE, Y.-L., HOPKE, P.K., PAATERO, P., BARRIE, L.A. and LI, S.-M. 1998. Identification of source nature and seasonal variations of arctic aerosol bypositive matrix factorization. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56 (2): 249-260.

XU, J., BERGIN, M.H., GREENWALD, R. and RUSSELL, P.B. 2003. Direct aerosol radiative forcing in the yangtze delta region of china: Observation and model estimation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108 (D2): 12.

YATKIN, S. 2006. Elemental concentrations in izmir atmosphere and their source apportionment. PhD Thesis, Dokuz Eylül University, 131 p.

YATKIN, S. and BAYRAM, A. 2008. Source apportionment of pm10 and pm2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in izmir, turkey. *Science of the Total Environment*, 390 (1): 109-123.

ZENG, Y. and HOPKE, P.K. 1994. Comparison of the source locations and seasonal patterns for acidic species in precipitation and ambient particles in southern ontario, canada. *Science of The Total Environment*, 143 (2): 245-260.

ZHAO, W. and HOPKE, P.K. 2006. Source investigation for ambient pm 2.5 in indianapolis, in. *Aerosol Science and Technology*, 40 (10): 898-909.

ÖZGEÇMİŞ



Ahmet Mustafa TEPE, 1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Hatay'da tamamladı. 2007 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve yükseköğrenimine başladı.