

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZONGULDAK BÖLGESİNDE ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE BOYUT**  
**DAĞILIMI VE AĞIR METAL BİLEŞENLERİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eren KARAKAVUZ**

**KASIM 2016**

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZONGULDAK BÖLGESİNDE ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDE BOYUT  
DAĞILIMI VE AĞIR METAL BİLEŞENLERİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eren KARAKAVUZ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM**

**ZONGULDAK  
Kasım 2016**

**KABUL:**

Eren KARAKAVUZ tarafından hazırlanan “Zonguldak Bölgesinde Atmosferik Partikül Madde Boyut Dağılımı ve Ağır Metal Bileşenleri” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 25/11/2016

**Danışman :** Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR


Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Fatih TAŞPINAR

Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ..../..../2016

  
Prof. Dr. Baki HAZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

  
Eren KARAKAVUZ

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ZONGULDAK KENTSEL ATMOSFERİNDE PARTİKÜL MADDE BOYUT DAĞILIMI VE AĞIR METAL BİLEŞENLERİ**

**Eren KARAKAVUZ**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM**

**Kasım 2016, 111 sayfa**

Bu tez çalışmasında, basamaklı ayrıştırıcı (cascade impactor) ile örnekleme yapılarak Zonguldak ilinde atmosferik partikül maddelerin (PM) boyutlarına göre konsantrasyonlarının hesaplandı, partikül madde ağır metal ve iyon içeriklerinin belirlendi.

Tez çalışmasında Ocak 2015-Ocak 2016 tarihleri arasındaki dönemde basamaklı ayrıştırıcı ile örnekleme yapılmış ve gravimetrik analizler sonucunda; Örnekleme Noktası 1 (evsel kaynaklı kirlilik noktası) için; PM<sub>10</sub> konsantrasyonu 142,98 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonu 89,07 µg/m<sup>3</sup> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyonu 58,60 µg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Örnekleme Noktası 2 (trafik kaynaklı kirlilik noktası) için; PM<sub>10</sub> konsantrasyonu 105,47 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonu 79,69 µg/m<sup>3</sup> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyonu 49,22 µg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Örnekleme Noktası 3 (endüstri kaynaklı kirlilik noktası için) ise; PM<sub>10</sub> konsantrasyonu 93,88 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonu 69,02 µg/m<sup>3</sup> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyonu 52,46 µg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Evsel kaynaklı kirlilik noktası için; kütleli olarak kaba partikül yüzdesi 37,7 iken ince partikül yüzdesi 62,3 olarak hesaplanmıştır. Trafik kaynaklı kirlilik noktası için;

## ÖZET (devam ediyor)

kütlesel olarak kaba partikül yüzdesi 24,55 iken ince partikül yüzdesi 75,45 olarak hesaplanmıştır. Endüstri kaynaklı kirlilik noktası için ise kütlesel olarak kaba partikül yüzdesi 26,47 iken ince partikül yüzdesi 73,53 olarak hesaplanmıştır.

Toplanan örneklerle ICP-MS ile Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe ve Ni elementleri için analiz yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda evsel kirlilik kaynağında ağır metallerin kütlesel olarak kaba modda %76,38, ince modda ise %23,62 oranında olduğu hesaplanmıştır. Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ağır metallerin kütlesel olarak kaba modda %54,77, ince modda ise %45,23 oranında olduğu hesaplanmıştır. Endüstri kaynaklı kirlilik noktasında ise ağır metallerin kütlesel olarak kaba mod oranı %48,73, ince mod oranı ise %51,27 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca IC yardımıyla analizi yapılan örneklemelerde; nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları için konsantrasyon değerleri ve kütlesel olarak kaba ve ince fraksiyon değerleri bulunmuştur. Evsel kirlilik kaynağında kütlesel olarak ince modda %65, kaba modda %35 oranında iyon dağılımı gözlemlenmiştir. Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ise ince modda %60, kaba modda ise %40 oranında iyonların dağıldıkları gözlemlenmiştir.

Genel anlamda her üç bölgede yapılan örnekleme ve analiz sonuçları incelendiğinde ince modda bulunan partikül yüzdesi kaba moddan daha fazladır. Pearson korelasyon testi ile ağır metal ve iyonlar arasında ilişkilendirme yapılmıştır. Fe hariç tüm elementler ve iyonlar arasında pozitif bir ilişki tespit edilmiştir. Bu ilişki, Cu, Mo, Ag, Cd, Pb ve Ni elementleri için pozitif ve yüksek derecede ( $\approx 0,850$ ) güçlü bir ilişki olurken Hg, Cr ve Fe elementleri için pozitif ve orta derecede ( $\approx 0,650$ ) güçlü bir ilişki olarak tespit edilmiştir. Durum iyonlar açısından değerlendirildiğinde ise nitrat iyonu Zn hariç ( $-0,774$ ) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve orta derecenin üzerinde güçlü ( $\approx 0,700$ ) bir ilişki ortaya koymuştur. Sülfat, Zn hariç ( $-0,100$ ) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü ( $\approx 0,800$ ) bir ilişki ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Partikül madde, basamaklı ayrıştırıcı, Zonguldak

**Bilim Kodu:** 615.02.02

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **PARTICLE MATTER SIZE DISTRIBUTION IN ZONGULDAK URBAN ATMOSPHERE AND HEAVY METAL COMPONENTS**

**Eren KARAKAVUZ**

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

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM  
November 2016, 111 pages**

In this thesis, concentrations of atmospheric particulate matter in Zonguldak province were calculated by cascade impactor sampling and heavy metal and ion content of particulate matters were determined.

In thesis study, samples were collected by 8 stage non-viable cascade impactor between January 2015-January 2016 and as a result of gravimetric analysis; for Sampling Point 1 (domestic pollution)  $PM_{10}$  concentration was  $142,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  concentration was  $89,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $PM_1$  concentration was  $58,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Concentrations at Sampling Point 2 (traffic pollution) were;  $PM_{10}$  concentration  $105,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  concentration  $79,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $PM_1$  concentration  $49,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Concentrations at Sampling Point 3 (industrial pollution) were;  $PM_{10}$  concentration  $93,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  concentration  $69,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $PM_1$  concentration  $52,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectively. While coarse particule mass fraction for domestic pollution was %37,7, fine particule mass fraction was

## ABSTRACT (continued)

%62,3. For traffic pollution, coarse particule mass fraction was %24,55 and fine particule mass fraction was %75,45. Coarse particule mass fraction at industrial pollution sampling point was %26,47 and fine particule mass fraction was %73,53.

After gravimetric analysis, Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe and Ni were analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As a result of analysis; heavy metal mass fraction for domestic pollution in coarse mode was %76,38 and heavy metal mass fraction in fine mode was %23,62. For traffic pollution, coarse mode mass fraction was %54,77 and fine mode mass fraction was %45,23. Coarse mode mass fraction at industrial pollution sampling point was %48,73 and fine mode mass fraction was %51,27.

Furthermore, in samples analyzed by ion chromatography (IC), concentrations and coarse-fine mode mass fractions were calculated for nitrate, sulfate, sodium, potassium, magnesium and calcium ions. Coarse mode mass fraction for domestic pollution was %65 and fine mode was %35. Coarse mode mass fraction for traffic pollution was %40 and fine mode was %60.

In general, when the sampling and analysis results in all three regions were examined, the percentage of particles in fine mode ( $\approx 60\%$ ) is higher than in coarse mode ( $\approx 40\%$ ). Correlation between heavy metals and ions were investigated using Pearson Correlation Test. Positive correlation were found between heavy metals and ions except Fe. While this correlation was positive and high ( $\approx 0,850$ ) for Cu, Mo, Ag, Cd, Pb and Ni elements, correlation was positive and medium ( $\approx 0,650$ ) for Hg, Cr and Fe elements. For ions, nitrate was correlated positive and above medium ( $\approx -0,774$ ) with all ions except Zn. Sulphate was correlated positive and high ( $\approx -0,100$ ) with all ions except Zn.

**Keywords:** Particulate matter, cascade impactor, Zonguldak

**Science Code:** 615.02.02



## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca bana yol gösteren, destek ve yardımıyla hep yanımda olan danışman hocam Sn. Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel alıőmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen BEÜ evre Mühendisliği Bölümü alıőma arkadaşlarıma, 2014-770-47330-05 no'lu "Zonguldak Kentsel Atmosferinde Partikül Madde Boyut Dağılımı ve Ağır Metal Bileşenleri" adlı proje ile tez çalıőmamı destekleyen BEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüđüne teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalıőmalarım boyunca bana inanan ve beni destekleyen aileme çok teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL: .....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDELER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5	
2.1 PARTİKÜL MADDELERİN KAYNAKLARI .....	7
2.1.1 Rüzgar Erozyonu.....	8
2.1.2 Deniz Tuzu .....	8
2.1.3 Diğer Doğal Kaynaklar .....	9
2.1.4 Antropojenik Kaynaklar .....	9
2.2 PARTİKÜL MADDELERİN OLUŞUMU .....	9
2.3 PARTİKÜLLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....	12
2.3.1 Partikül Boyutu .....	12
2.3.2 Partikül Hareketi Ve Çökelme .....	15
2.3.3 Partikül Boyut Dağılımı .....	16
2.4 PARTİKÜLLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ .....	19
2.5 PARTİKÜL MADDELERİN BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİ .....	20
2.6 PARTİKÜLLERİN ETKİLERİ .....	21
2.6.1 Işık Saçılımı.....	21
2.6.2 Görüş Azalması .....	22

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.6.3 İklimsel Etkisi .....	22
2.6.4 Sağlık Üzerine Etkileri .....	22
2.7 PARTİKÜL MADDE OLARAK HAVA KALİTESİ STANDARTLARI.....	25
2.7.1 Diğer Ülkelerde Partikül Madde Standartları.....	25
2.7.2 Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Partikül Madde Sınır Değerleri.....	26
2.7.3 Türkiye’de Partikül Madde Sınır Değerleri .....	27
2.8 LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	28
2.8.1 Zonguldak İli İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	28
2.8.2 Türkiye ve Diğer Ülkeler İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	30
<b>BÖLÜM 3 MATERYAL METOD .....</b>	<b>37</b>
3.1 ÇALIŞMA ALANI .....	37
3.2 ÖRNEKLEME NOKTALARININ SEÇİMİ .....	38
3.3 PARTİKÜL ÖRNEKLEMESİ.....	40
3.3.1 Partikül Örneklem Metodolojileri .....	40
3.3.2 Basamaklı Ayırıştırıcı İle Partikül Maddelerin Toplanması .....	41
3.3.3 Gravimetrik Analiz.....	45
3.4 AĞIR METAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZLERİ .....	47
3.4.1 Ağır Metal Özellikleri .....	47
3.4.2 Ağır Metal Analizleri .....	52
3.5 İYON ÖZELLİKLERİ VE ANALİZLERİ .....	54
3.5.1 İyon Özellikleri .....	54
3.5.2 İyon Analizleri.....	55
<b>BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>57</b>
4.1 KÜTLESEL KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI.....	57
4.2 PARTİKÜL MADDE ORTALAMA ÇAPLARININ BELİRLENMESİ.....	64
4.3 AĞIR METAL VE İYON ANALİZLERİ .....	70
4.3.1 Partikül Madde Ağır Metal Analizleri .....	71
4.3.2 Partikül Madde İyon Analizleri.....	82

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.4 PEARSON KORELASYONU İLE AĞIR METAL VE İYON İÇERİKLERİNİN İLİŞKİLENDİRİLMESİ .....	85
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
5.1 SONUÇLAR .....	89
5.2 ÖNERİLER .....	93
KAYNAKLAR.....	95
EK AÇIKLAMALAR A XRF SONUÇ TABLOSU .....	103
ÖZGEÇMİŞ .....	111



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Partikül madde boyutunun saç ve kum ile karşılaştırılması .....	7
Şekil 2.2 Atmosferde aerosollerin oluşum, dönüşüm ve giderim mekanizmaları.....	11
Şekil 2.3 PM <sub>10</sub> örnekleri taramalı elektron mikroskobu görüntüleri .....	13
Şekil 2.4 PM <sub>2.5</sub> örnekleri taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	14
Şekil 2.5 Partikül boyut dağılım histogramı.....	17
Şekil 2.6 Log-Normal partikül boyut dağılımının histogram gösterimi.....	17
Şekil 2.7 Atmosferde partikül boyutunun olası kütleli dağılımı .....	19
Şekil 3.1 Çalışma Alanı Genel Görünüm ve Örnekleme Noktaları, Zonguldak.....	38
Şekil 3.2 Çalışmada kullanılan basamaklı ayırıştırıcı sistemi genel görünüşü.....	42
Şekil 3.3 Partiküllerin basamaklı ayırıştırıcıda her bir basamaktan geçiş sırasında izledikleri yol .....	43
Şekil 3.4 Çalışmada kullanılan sistem ve her bir basamakta tutulan partiküler madde boyutu-Şematik gösterim.....	44
Şekil 3.5 İnsanın solunum sistemine karşılık gelen basamaklı ayırıştırıcı kademeleri boyut aralıkları (µm).....	45
Şekil 3.6 Toplanan örneklerin tartımı ve kimyasal analizler için filtrelerin kesilmesi işlemi .....	47
Şekil 3.7 Kullanılan mikrodalga kapları ve kimyasal ilavesiyle gerçekleşen reaksiyon.....	53
Şekil 3.8 Ağır metal analizlerinin yapıldığı ICP-MS cihazı ve otomatik örnekleyici.....	54
Şekil 4.1 Çalışmada örnekleme yapıldığı Ocak-Şubat-Mart 2016 döneminde Hava Kalitesi İzleme İstasyonu Zonguldak ili PM <sub>10</sub> verileri (µg/m <sup>3</sup> ) (url-6) .....	63
Şekil 4.2 Örnekleme noktası 1'e ait Log-Normal dağılım grafiği.....	66
Şekil 4.3 Örnekleme noktası 2'ye ait Log-Normal dağılım grafiği.....	67
Şekil 4.4 Örnekleme noktası 3'e ait Log-Normal dağılım grafiği.....	68
Şekil 4.5 Örnekleme Noktası 1, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m <sup>3</sup> ).....	76
Şekil 4.6 Örnekleme Noktası 1, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m <sup>3</sup> ).....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.7 Örnekleme Noktası 2, Herbir Boyut Aralığında ( $\mu\text{m}$ ) Ağır Metal İçerikleri ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	77
Şekil 4.8 Örnekleme Noktası 2, Herbir Boyut Aralığında ( $\mu\text{m}$ ) Ağır Metal İçerikleri ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	77
Şekil 4.9 Örnekleme Noktası 3, Herbir Boyut Aralığında ( $\mu\text{m}$ ) Ağır Metal İçerikleri ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	78
Şekil 4.10 Örnekleme Noktası 3, Herbir Boyut Aralığında ( $\mu\text{m}$ ) Ağır Metal İçerikleri ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	78
Şekil 4.11 Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki analiz edilen tüm ağır metallerin konsantrasyonları ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	79
Şekil 4.12 Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki analiz edilen ağır metallerin konsantrasyonları (Zn, Cr ve Fe hariç) ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).....	80
Şekil 4.13 Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki ağır metallerin konsantrasyonları (Zn, Cr ve Fe) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	81
Şekil 4.14 Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik Noktası) için İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları ( $\text{mg}/\text{l}$ ).....	84
Şekil 4.15 Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik Noktası) için İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları ( $\text{mg}/\text{l}$ ).....	84



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Bazı partiküler maddelerin büyüklük örnekleri.....	15
Çizelge 2.2 Partikül boyutu ve solunum sistemi arasındaki ilişkiler (EPA) .....	24
Çizelge 2.3 Dünyanın çeşitli ülkelerinde kullanılan PM <sub>10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> sınır değerleri ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	26
Çizelge 2.4 WHO tarafından belirtilen PM <sub>10</sub> ve PM <sub>2,5</sub> sınır değerleri ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	26
Çizelge 2.1 Partikül madde için 'Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'' (HKDY) standartları .....	28
Çizelge 2.6 TTK Taşkömürlerinin Ürün Standartları.....	29
Çizelge 3.1 Örnekleme Noktaları Adları ve Koordinatları.....	37
Çizelge 3.2 Andersen Instrument Inc. basamaklı ayırıştırıcı için her bir basamağa karşılık gelen partikül boyutları, orifis çapları ve orifis adetleri .....	42
Çizelge 3.3 Basamaklı ayırıştırıcı kademeleri ve her bir boyutta tutulan PM boyutları( $\mu\text{m}$ ).....	44
Çizelge 3.4 Mikrodalga sistemi çalışma şartları.....	52
Çizelge 4.1 Çalışmada 3 farklı kirlilik kaynağından elde edilen verilere göre PM konsantrasyonları, kaba ve ince partikül yüzde dağılımları .....	58
Çizelge 4.2 Ulusal Hava Kalitesi İndeksi Kesme Noktaları.....	59
Çizelge 4.3 Örnekleme Noktası 1 (Evsel Isınma Kaynaklı Kirlilik).....	60
Çizelge 4.4 Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik).....	61
Çizelge 4.5 Örnekleme Noktası 3 (Endüstri Kaynaklı Kirlilik) .....	62
Çizelge 4.6 Log-normal grafikleri için R <sup>2</sup> katsayıları .....	68
Çizelge 4.7 Örnekleme Noktası 1 için ICP-MS sonuçları (Evsel Kaynaklı Kirlilik).....	73
Çizelge 4.8 Örnekleme Noktası 2 için ICP-MS sonuçları (Trafik Kaynaklı Kirlilik).....	74
Çizelge 4.9 Örnekleme Noktası 3 için ICP-MS sonuçları (Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik) .....	75
Çizelge 4.10 Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik) IC sonuçları .....	83
Çizelge 4.11 Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik) IC sonuçları .....	83
Çizelge 4.12 Ölçüm değerleri arasında Pearson korelasyon matrisi sonuçları.....	87
Çizelge A.1 K-1-1 XRF Sonuç Tablosu.....	103

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge A.2 K-1-2 XRF Sonuç Tablosu.....	106
Çizelge A.3 K-1-4 XRF Sonuç Tablosu.....	107
Çizelge A.4 K-1-6 XRF Sonuç Tablosu.....	108
Çizelge A.5 K-1-8 XRF Sonuç Tablosu.....	109

## EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek Açıklamalar A XRF Sonuç Tablosu .....	103



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

cm	: Santimetre
L	: Litre
mg	: Miligram
m <sup>3</sup>	: Metreküp
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
W	: Watt
µm	: Mikrometre
Ω	: Ohm
°C	: Santigrat Derece

### KISALTMALAR

<b>BEÜ</b>	: Bülent Ecevit Üniversitesi
<b>D<sub>p</sub></b>	: Eşdeğer Çap
<b>D<sub>pa</sub></b>	: Aerodinamik Çap
<b>D<sub>ps</sub></b>	: Stokes Çapı
<b>D<sub>pp</sub></b>	: İzdüşüm Çapı
<b>EPA</b>	: Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
<b>FBE</b>	: Fen Bilimleri Enstitüsü
<b>GSD</b>	: Geometrik Standart Sapma
<b>IC</b>	: İyon Kromatografisi
<b>ICP-MS</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometresi
<b>HKKY</b>	: Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği
<b>KVS</b>	: Kısa Vadeli Sınır Değer
<b>LVS</b>	: Düşük Hacimli Hava Örnekleycisi (Low Volume Sampler)

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<b>PM</b>	: Partiküler Madde
<b>PM<sub>x</sub></b>	: X Çapından Küçük Partikül Madde
<b>PM<sub>0.1</sub></b>	: Aerodinamik çapı 0.1 µm'nin altında olan partikül maddeler
<b>PM<sub>1</sub></b>	: Aerodinamik çapı 1 µm'nin altında olan partikül maddeler
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	: Aerodinamik çapı 2,5 µm'nin altında olan partikül maddeler
<b>PM<sub>10</sub></b>	: Aerodinamik çapı 10 µm'nin altında olan partikül maddeler
<b>R<sup>2</sup></b>	: Belirlilik Katsayısı
<b>TSP</b>	: Toplam Askıda Madde (Total Suspended Solids)
<b>UVS</b>	: Uzun Vadeli Sınır Değer
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>XRF</b>	: X-Ray Floresans

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

İnsanoğlunun yaşam sürecinde ihtiyaçlarının artması ve bu ihtiyaçlara (elektrik, su, besin, barınma, ulaşım vb.) karşılık verilebilmesi için yapmış olduğu faaliyetler beraberinde kirliliği de getirmiştir. Bu kirlilik toprak, su ve hava döngüsüyle sürekli olarak çevre ve insan sağlığına etki etmektedir. Hiçbir enerji temiz değildir. Bu sebeple yapılan aktivitelerin sonuçlarının çevreye vermiş olduğu zararın sıfır kirlilik ya da minimum kirlilik boyutu olarak hedeflenmesi gerekmektedir.

Atmosferik kirlilik; yasal düzenlemelere ve bunlara bağlı izlemelere-denetlemelere rağmen insan sağlığına etki edecek kritik seviyelerde seyretmektedir. Endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma ve ulaşımdan kaynaklı kirleticiler göz önüne alındığında hava kirliliği önemli bir nokta olarak ön plana çıkmaktadır. Hava kirliliği geniş bir çalışma konusu olmakla beraber, çevreye ve insan sağlığına verdiği etkiler düşünüldüğünde hava kirleticileri arasında partiküler madde (PM) önemli bir yere sahiptir. Doğal ve antropojenik kaynaklı olabilen bu kirleticiler içerdikleri ağır metaller ve kanserojen kimyasallar nedeniyle detaylı olarak araştırılması gereken bir konudur.

Soluduğumuz hava doğrudan insan sağlığına etki eden en önemli faktördür. 24 saatlik süreçte yaklaşık olarak 20 m<sup>3</sup> hava soluyan bir insan için havanın içerisinde bulunan kirletici konsantrasyonları hayati önem taşımaktadır. Özellikle sanayi devriminden günümüze sürekli artan üretim miktarları salınan kirletici miktarlarını da arttırmakta ve bu sebeple de kirliliğe maruz kalan insan sayısı da artmaktadır. Kirliliğe maruz kalan insan sayısındaki artış hastalık oranlarını ve buna bağlı olarak da ölüm oranlarının yükselmesine sebep olmaktadır.

Partiküler madde; atmosferde veya bir gaz kütleğinde, molekülden büyük (>0.0002 µm) ve 500 µm'den küçük katı veya sıvı halde bulunan maddelerdir. Geniş boyut aralığında olan bu maddelerin farklı fraksiyonlarda insan sağlığına etkileri daha da artmaktadır. Partikül

çapı küçüldükçe alveollere kadar yerleşebilen bu maddelerin etkisi maksimum noktalara ulaşmaktadır. Kaynakları kentsel ve kırsal alanlarda farklılık göstermekle beraber özellikle nüfusun yoğun olduğu kentsel alanlarda ihtiyaçlar ve endüstriyel faaliyetlerden dolayı konsantrasyon seviyeleri artmaktadır.

Ülkemizin Kuzey-Batısında Karadenizin Batı bölgesinde yer alan Zonguldak taş kömürü yataklarına sahip tek ilimizdir. Taş kömürü madenciliği faaliyetlerinde arama, çıkarma, temizleme ve yakıt olarak kullanma esnaslarında çevresel etkiler oluşmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda kömür madenciliğinin yapıldığı Zonguldak ilinde hava kirliliği diğer illere nazaran yüksek seviyelerde oluşmaktadır. Özellikle insan sağlığı etkilenmekte olup hava kirliliğine maruziyetle beraber solunum yolu hastalıkları görülme oranları da yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Bölgenin endüstriyel faaliyetlerinden olan demir-çelik, kömüre dayalı termik santraller, trafik ve kömür işletmeciliği önemli birer hava kirletici kaynaklar olarak bölgenin kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Kentin şehirleşme düzeni ve topoğrafyası ise kirleticilerin dispersiyonuna elverişli olmadığından kentte solunum yolu rahatsızlıkları baş göstermektedir.

Dış hava ortamında solunulan havanın içerdiği partikül kaynaklarının yanısıra ebat ve kimyasal içerikleri de oldukça önem arz etmektedir. Partiküllerin ince ya da kaba boyutta olup olmamaları insan vücudu solunum sisteminde değişik bölgelerde birikmelerine neden olmaktadır. Boyut dağılımının ortaya koyulabilmesinde kullanılan en önemli cihazların başında basamaklı ayırıştırıcılar (cascade impactor) gelmektedir. Farklı boyut aralıklarında örnekleme yapılmasına imkan veren cihaz bir insan solunum sistemini taklit etmektedir.  $>10 \mu\text{m}$  ve  $<0.43 \mu\text{m}$  aralığında ağız ve burundan başlayarak alveollere kadar ulaşabilen partikül maddelerin vücutta birikimleri basamaklı ayırıştırıcı ile izlenebilmektedir.

Tez çalışması kapsamında Zonguldak ili merkezi ve yakın çevresindeki hava kirletici kaynakları göz önüne alınarak basamaklı ayırıştırıcı yardımı ile PM boyut analizi ( $>10 \mu\text{m}$  ile  $<0.4 \mu\text{m}$  aralığında) yapılmış ve ardından kimyasal analizler yardımı ile partiküler maddelerin içerdikleri ağır metal ve iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır. Çalışma için evsel ısınma, endüstriyel faaliyetler ve ulaşım kaynakları baz alınarak şehirde üç farklı örnekleme noktası belirlenmiştir. Elde edilen örnekler laboratuvar ortamında öncelikle kütleli olarak değerlendirilmiştir. Daha sonra ICP-MS (indüktif eşleşmiş plasma-kütle



spektrofotometresi) ve IC (iyon kromatografisi) yardımı ile ağır metal ve iyon içerikleri çıkarılarak 2015 Ocak-2016 Ocak periyodunda yapılan örnekleme ile ağır metal konsantrasyonları ve iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır. Çalışmada Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe ve Ni elementleri ve nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonlarının analizleri yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde atmosferik partiküler madde genel tanım ve özellikleri verilerek ardından literatürde yapılan çalışmalar özetlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın üçüncü bölümünde materyal ve metottan bahsedilerek çalışma alanı, kullanılacak örnekleme sistemi ve elde edilen örneklerin analizlerinde kullanılacak yöntemlerin neler olduğu açıklanmıştır. Dördüncü bölümde örnekleme sonucu elde edilen veriler bulgular ve tartışma kısmı olarak verilmiştir. Beşinci bölümde ise çalışmada elde edilen sonuçlar verilerek yorum yapılmış ve öneriler verilmiştir.



## BÖLÜM 2

### ATMOSFERİK PARTİKÜL MADDELER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çevre; içinde yaşadığımız mekân, soluduğumuz hava, içtiğimiz su, kısaca etrafımızdaki her şey olarak tanımlanabilir (Traversi 2011). İnsan, çevrenin bir parçası olduğu için çevreyi etkileyen ve bozan faktörler insanı da etkilemektedir. Çevre kirliliği; insanların her türlü faaliyetleri sonucu havada, suda ve toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlardır.

Sanayi devrimiyle beraber nüfus artışıdaki hız şehirlerde çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde hava kirliliği kaynakları farklılık göstermektedir. Endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğu, nüfus yoğunluğu ve motorlu araçlar şehirlerdeki en etkili hava kirliliği faktörleri olarak sıralanabilir.

Hava kirliliği temel olarak; volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal kaynaklardan ve antropojenik (insan aktivitelerine bağlı olarak oluşabilen) yapay kaynaklardan meydana gelmektedir. Hava kirleticilerin en önemli antropojenik kaynakları araçlardan kaynaklanan emisyonlar, endüstriyel faaliyetler, fosil yakıt yakılması olarak söylenebilir (Davis and Gay 1993). Ayrıca endüstrilerde birçok kimyasal maddenin üretimi, ayrışması, buharlaşması ve benzeri işlemler sonucunda oluşan insan sağlığını kötü yönde etkileyen emisyonlar atmosfere verilmektedir (Afroz et al. 2003).

Isınma kaynaklı hava kirliliği, ev ve işyerlerinde ısınmak amacıyla katı (kömür), sıvı (fuel oil) ve gaz (doğal gaz) gibi fosil yakıtların yakılması sonucu meydana gelmektedir. Bu yakıtların yanması sonucu kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>), karbon monoksit (CO) ve PM gibi hava kirleticileri atmosfere verilir. Isınma sistemlerinden kaynaklanan hava kirliliği yakıt özelliğine ve yakma sistemine bağlı olarak değişiklik gösterir. Ortaya çıkan bu kirleticiler, yerleşim alanlarında yaşanan hava kirliliğinin önemli bir bölümünden

sorumludur. Özellikle kış mevsiminde, ısınmaya duyulan ihtiyaçla birlikte kentlerin ve burada yaşayan insanların sağlığını tehdit etmektedir.

Ulaşım kaynaklı hava kirliliği, nüfus artışı ve gelir düzeyinin yükselmesiyle birlikte, motorlu taşıtların sayısının hızla artması nedeniyle şehirlerde en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Araçların egzozlarından çıkan hava kirleticiler; karbonmonoksit (CO), partikül madde (PM) (is, toz, tanecik vs.), azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve hidrokarbonlardır (HC).

Sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan hava kirliliği proses kaynaklı ve yakma kaynaklı olarak ikiye ayrılır. Endüstrilerde ısı veya su buharı üretmek amacıyla fosil yakıtların yakılması sonucu yanma gazları ve üretim aşamasında oluşan proses kaynaklı emisyonlar atmosfere verilmektedir (Tecer 2012).

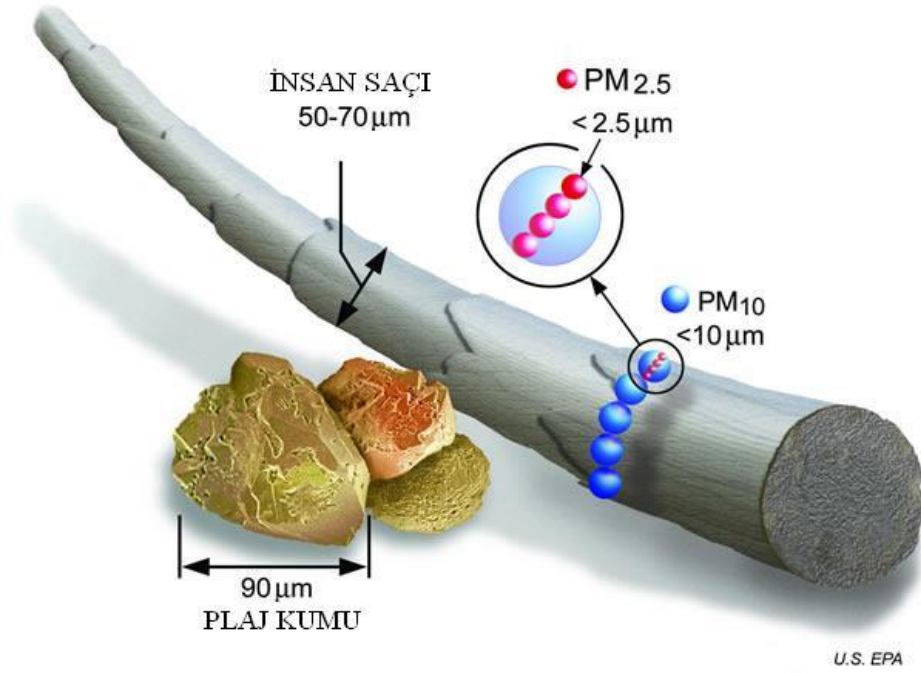
Havayı kirleten gazların yanında ikinci temel hava kirleticiler, askıdaki partikül maddelerdir (Müezzinoğlu 2003). Partikül madde, atmosferde veya bir gaz kütleğinde, molekülden büyük (>0,0002 µm) ve 500 µm'den küçük katı veya sıvı halde bulunan maddelerdir. Atmosferik PM, elementel ve organik karbon, amonyum, nitrat, sülfat, mineral toz, iz elementler ve suyun kompleks bir karışımıdır (Karaca 2008). Havada bulunan partiküller türleri ve özellikleri oluştukları kaynağa, oluşum şekline, boyutlarına, boyut dağılımlarına, biçimlerine, yoğunluklarına, içerdikleri özel bileşenlere ve buldukları ya da yayıldıkları ortama bağlı olarak değişmektedir (Wilson et al. 2002, Ertürk 2009).

Partiküler madde görüş mesafesini düşürmekle beraber, iklim üzerinde de direkt ve dolaylı etkilere neden olmaktadır. Nitrat içeren partiküler maddeler ıslak ve kuru çökelmeler sonucu ötrifikasyona neden olmaktadır. Ayrıca partiküler maddeler tarihi eserler ve sanat eserleri üzerinde tahrip edici etkilere neden olmaktadır (Tokgöz 2007).

Bu tür kirleticiler hava ile solunduğunda insan vücuduna girerek solunum sistemi hastalıklarına neden olmaktadır (Cincinelli et al. 2003). Fakat havada bulunan partikül maddelerin hepsi sağlık üzerine olumsuz etki yapmamaktadır. Bir maddenin zararlı olabilmesi için fiziksel ve biyolojik özellikleri olmalıdır. Bunların en önemlileri; partikülün

büyüklüğü ve şekli, partikülün su tutucu özelliği, elektriksel yükü, su ve lipide eriyebilirliği şeklinde sıralanabilir.

Partikül madde konsantrasyonu ile insan ölümlerinde bir artış olduğu bilinmektedir (WHO 2005). Atmosferdeki partikül konsantrasyonu metreküpde mikrogram ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) olarak verilir. Bulunulan bölgeye bağlı olarak PM konsantrasyon seviyesi değişkenlik gösterebilir. Örneğin, kırsal alanlarda küçük konsantrasyon değerleri ölçülürken, kentsel özellikle endüstriyel metropoliten alanlarda bu değerler yüksek seviyelere çıkabilmektedir (Yin et al. 2007, Tsai et al. 2008, Vijayanand et al. 2008).



Şekil 2.1 Partikül madde boyutunun saç ve kum ile karşılaştırılması (url-1)

## 2.1 PARTİKÜL MADDELERİN KAYNAKLARI

Partikül maddeler genel anlamda doğal ve doğal olmayan (antropojenik) yöntemle oluşabilmektedirler. Doğal kaynaklar insan yaşam alanlarından oldukça uzak bölgelerde meydana gelmekte olup periyodik olarak oluşmaktadırlar. Doğal olmayan partiküller ise insan faaliyetleri sonucu oluşmaktadırlar ve meydana gelişleri yaşam alanları ile iç içe bir

durumda bulunduğundan insan sağlığını ve refahını daha fazla etkilemektedirler. Partikül madde kaynakları aşağıda özet bir şekilde verilmeye çalışılmıştır.

### **2.1.1 Rüzgar Erozyonu**

Birincil doğal kaynaklardan gelen partiküllerin önemli bir kısmı toprağın rüzgâr ile aşınması sonucu oluşmaktadır. Kuzey yarımküredeki esas kaynaklar Arabistan Yarımadası, Güneybatı ABD, Gobi ve Sahra çölleridir. Buralardan yıllık yaklaşık olarak 1500 Mt partikül madde kaynaklanmaktadır. Bu yeryüzünde sürekli gerçekleşen bir işlemdir fakat özel bir hadise olmaması durumunda fark edilememektedir. Her yıl Sahra çölünden yaklaşık 100 Mt toz taşınmaktadır ve ulaştığı yerlerde yağış olması durumunda kıvılcık bir yağmur oluşmaktadır. Bu toz parçacıkları boyut bazında iki ana gruba ayrılmaktadırlar. Gri kısmı oluşturan kesim genel olarak quartz parçacıklarından oluşmaktadır. Bunların boyutları 10-200 µm arasındadır ve kaynağa yakın yerlerde çökelmektedirler. Kil parçacıkları ise <10 µm olup daha uzun mesafelere taşınabilmektedir. Sahra'dan kaynaklanan tozlar için yapılan bir çalışmada kaynağa yakın bir yerde aerosollerin kütleli medyan çapları 50 µm, 5000 km ileride ise 2-3 µm civarında belirlenmiştir. Bu partiküller genellikle demir oksitler, alüminyum oksitler, silisyum oksitler ve titanyum oksitlerden oluşmaktadırlar (Colls 2002).

### **2.1.2 Deniz Tuzu**

Doğal kaynaklar arasında diğer önemli olanı ise deniz suyundan kaynaklanan damlacıkların buharlaşmasıdır. Deniz ve okyanuslarda her bir dalga kırıldığı zaman veya baloncuk patladığı zaman havaya birçok damlacık karışmaktadır. Havada askıda kalabilenler bir süre sonra buharlaşmaktadırlar. Geriye ise tuz kristali kalmaktadır. Bu yolla her yıl yaklaşık 3 milyar ton partikül oluşmaktadır. Bu partiküllerin kütleli medyan çap değerleri deniz yüzeyine yakın yerlerde 8 µm olarak belirlenmiştir. Kimyasal bileşimi ise deniz suyundakine yakındır. % 55 Cl<sup>-</sup>, %31 Na<sup>+</sup>, %7,7 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, %3,7 Mg<sup>+2</sup>, %1,2 Ca<sup>+2</sup> ve %1,1 K<sup>+</sup> iyonlarından oluşmaktadır. Bunlar genellikle NaCl, KCl, CaSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzları şeklinde bulunmaktadır (Colls 2002).

### **2.1.3 Diğer Doğal Kaynaklar**

Bahsedilenlerin ötesinde volkan, orman yangını, spor ve polenler doğal kaynakları oluşturmaktadırlar. Gazlardan partikül oluşum mekanizması da doğal kaynaklar altında incelenebilir. Bu dönüşüm fiziksel (örn. ormansal alanda terpenlerin yoğunlaşması) ya da kimyasal (örn. kükürt dioksit, dimetilsülfit, hidrojen sülfürden sülfürik asit aerosolü oluşumu) olabilmektedir. Hatta stratosferde karboksi sülfitlerin (COS), CO ve S'e fotolitik olarak ayrışması ile sülfürik asit oluşumu da bu kategori altındadır.

### **2.1.4 Antropojenik Kaynaklar**

Yanma, eritme, parçalama, sprey ve arazi sürme işlemleri partiküllere sebep olmaktadır. Oluşan partiküllerden ufak çapta olanları havada askıda kalabilmektedir. İnsan biyokütle yakımı, toplam biyokütle yakımının %95'ini oluşturmaktadır. Bu esnada değişik oranlarda kurum, sülfat, nitrat ve hidrokarbonlar atmosfere salınmaktadır. Dizel motorlu küçük araçlar 1 lt mazot başına yaklaşık 5 gr partikül oluşturmaktadır. Bu değer büyük araçlar için litre başına 12 gr miktarına kadar çıkabilmektedir. Buna karşılık katalizörsüz benzinli araçlarda bu değer 1 lt için 0,5 gr kadardır. Emisyonların etkisi aynı zamanda boyut dağılımına da bağlıdır. İkincil antropojenik kaynaklar gaz emisyonlarından sülfat ve nitrat oluşumu ile VOC emisyonlarından organiklerin oluşumunu kapsamaktadır. Atmosfere salınan partiküllerin %90'ı doğal kaynaklıdır. Bununla birlikte hem şehirselleşen bölgelerde konsantre olmasından dolayı hem de atmosferde uzun kalma süresi içinde ikincil partikül oluşurması bakımından antropojenik kaynaklar da ayrı bir öneme sahiptir.

## **2.2 PARTİKÜL MADDELERİN OLUŞUMU**

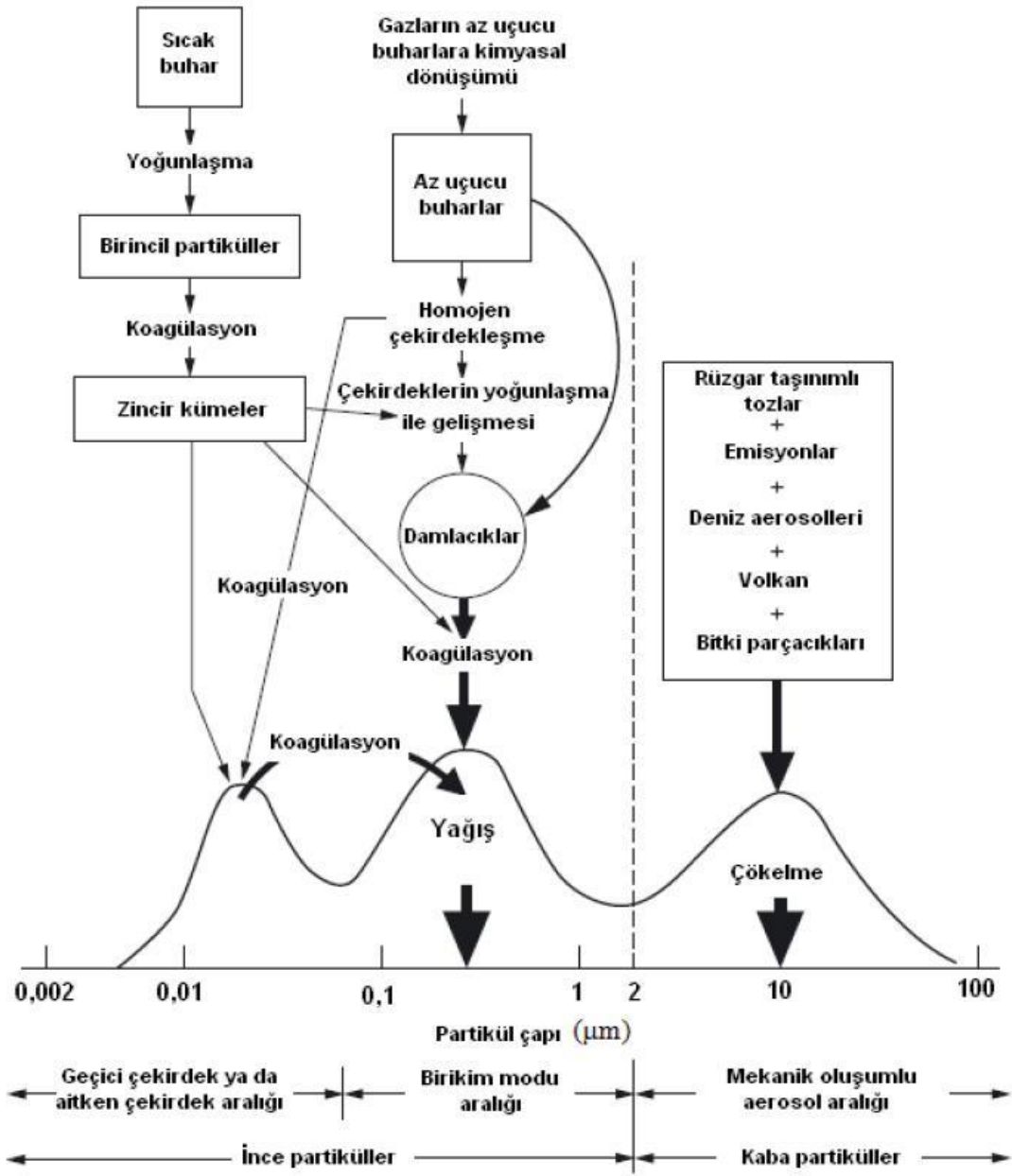
Partikül madde oluşum, dönüşüm ve giderim mekanizmaları çok karmaşık bir sistem olup Şekil 2.2 de ilgili mekanizmalar gösterilmektedir. Genel anlamda ince ve kaba partiküller oluşum mekanizmaları incelendiğinde ince partiküller gaz fazından çekirdek yapısına oradan da koagülasyonla birikim yapısına geçebilmektedirler. Gaz fazından çekirdek fazına geçiş hızlı olurken çekirdek yapısından birikim moduna geçiş daha yavaş olmaktadır. İnce fazda oluşan partiküller mekanik olarak oluşmazlar ve tamamen atmosferik dönüşüm reaksiyonları ile oluşmaktadırlar. Kaba yapıda (modda) olan

partiküller ise mekanik olarak oluşmaktadırlar. Rüzgâr taşınımlı tozlar, deniz aerosolleri, volkanik faaliyetler ve bitki parçaları bu yolla oluşan partiküllerdir.

Partiküller farklı yüzlerce kimyasaldan oluşabilirler ve atmosfere çok farklı boyutta yayılırlar. Oluşum mekanizmalarına göre partikül maddeleri iki şekilde sınıflandırabiliriz:

- Birincil (Primer) partiküller: Kirletici kaynaktan atmosfere doğrudan atılıp havada bulunurlar. Polenler, yaprak yüzeylerinden kopan partiküller parçalanma ürünleri, volkanik, deniz ve toprak tozu birincil partiküllerin doğal kaynaklarıdır. Isıtma işlemleri, buhar jeneratörleri, evsel ısınma işlemleri, trafik, tarım ve inşaat aktiviteleri antropojenik kaynaklardır. Genellikle yakma kaynaklarından çapı 1 µm'den küçük partiküller, doğal kaynaklar (toz) ise çapı 1 µm'den büyük partiküller oluşur (Müezzinoğlu 2003, Gündüz 1994).
- İkincil (Secunder) partiküller: Havaya karışan birincil partiküllerin havada mevcut diğer bazı türlerle atmosferde bir takım kimyasal reaksiyon, yoğunlaşma ve yüzeye adsorplanma sonucunda oluşan partiküllerdir. Partikül emisyonlarının atmosfere salınmasında etkili olan kaynaklar, örneğin, motorlu taşıtlar, evsel ısınma, yakma işlemleri gibi pek çok emisyon kaynağı gaz fazında da çeşitli organik ve inorganik bileşenler oluşturur (Müezzinoğlu 2003, Gündüz 1994).





Şekil 2.2 Atmosferde aerosollerin oluşum, dönüşüm ve giderim mekanizmaları (Hewitt 2009-Uyarlama)

## 2.3 PARTİKÜLLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

### 2.3.1 Partikül Boyutu

Partikül maddenin özellikleri içerisinde en önemlisi partikül boyutudur. Bunun nedeni sadece aerosol kaynağının belirlenmesini sağlaması değil aynı zamanda sağlık etkileri, estetik ve iklimik etkileridir. Partikül boyutu partikül maddelerin yer değiştirme işlemleri, atmosferde kalma süreleri, görüş mesafesine olan etkileri gibi fiziksel davranış özelliklerinin belirlenmesinde de en önemli parametredir.

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

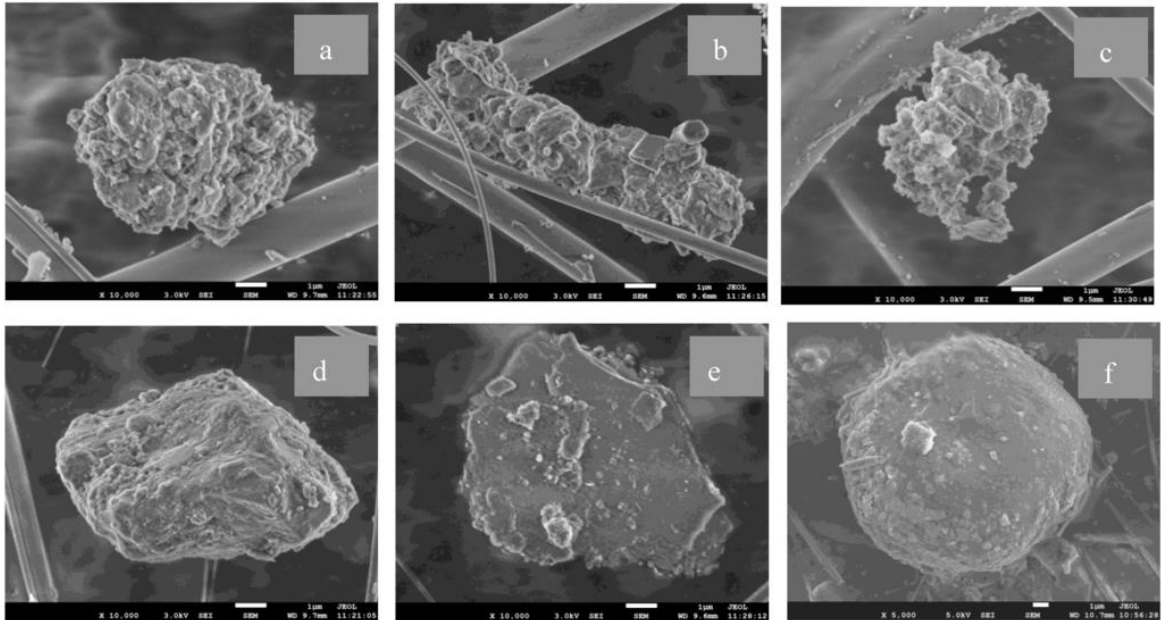
Partiküller düzensiz yapılarından dolayı çaplarından bahsedilirken aerodinamik çap teriminden bahsedilmektedir. 2014 yılında Çin'in dağlık bir bölgesinde 6 farklı örnekleme noktasında (a, b, c, d, e ve f noktaları) yapılan çalışma sonucu elde edilen  $\text{PM}_{10}$  ve  $\text{PM}_{2.5}$  örneklerinin elektron mikroskopuyla alınan görüntülerinde bu durum görülmektedir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) (Zhihui et al. 2015).

Sıvı veya katı halde bulunabilen atmosferik partikül maddelerin önemli bir özelliği onlarca mikrometreden nanometre boyutuna kadar değişebilen büyüklüğüdür (Hovard 1995). Bu özellik solunum sistemlerinden penetre olabilmelerinin yanında, partikül maddenin atmosferde kalış sürelerini ve çökme hızlarını da etkiler.

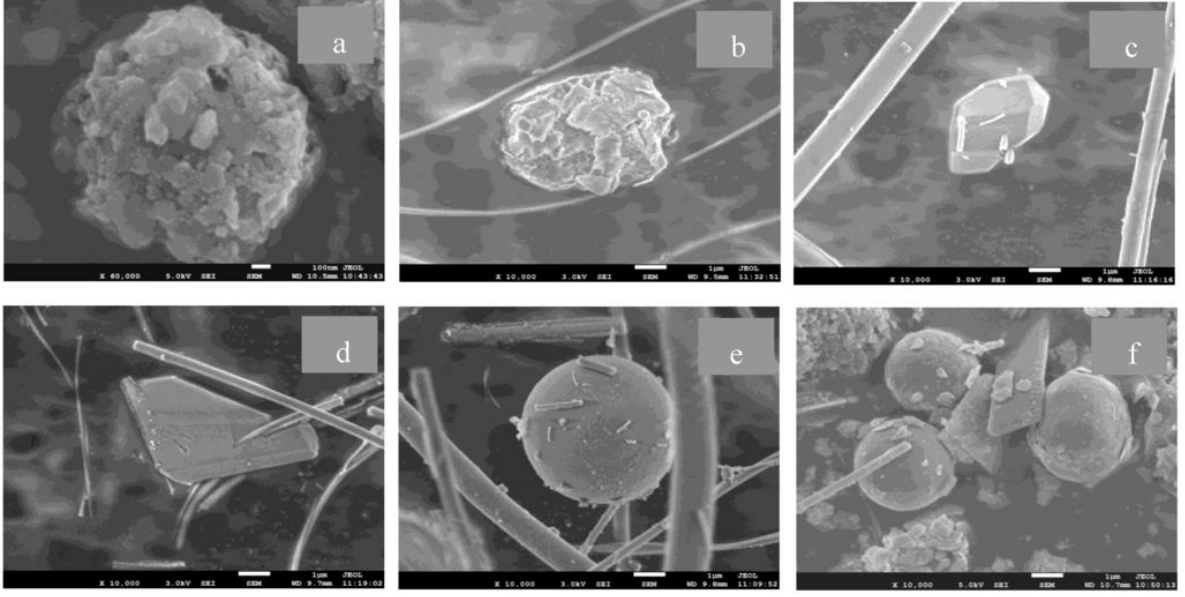
Partikül büyüklüğü için aşağıda görüldüğü gibi çeşitli yollarla tanımlar yapılabilir:

- Eşdeğer çap ( $D_p$ ): Küresel olmayan partiküller eşdeğer kürelerle tanımlanır ve bu eşdeğerlik eşit hacim, eşit kütle veya eşit çökme hızı cinsinden seçilebilir.
- Aerodinamik çap ( $D_{pa}$ ): Partikül çökme hızı ile aynı hıza haiz olan birim yoğunluktaki ( $1 \text{ gr/cm}^3$ ) bir kürenin çapıdır. Ancak aynı şekil ve fiziksel boyutuna sahip ama farklı yoğunluklardaki partiküllerin aerodinamik çapı da farklıdır.
- Stokes çapı ( $D_{ps}$ ): Partikül çökme hızı ile aynı hıza ve aynı yoğunluğa haiz olan bir kürenin çapıdır. Düz, küre şekline sahip olan PM'ler için Stokes çapı fiziksel ya da gerçek çapına eşittir.
- İzdüşüm çapı ( $D_{pp}$ ): Mikroskobik bakış düzlemine paralel olarak uzanan partikül izdüşümü (ön kesit alanı) ile aynı alana sahip olan bir dairenin çapıdır.

Aerodinamik çapı  $2,5 \mu\text{m}$ 'den daha küçük olan partiküller genel olarak "ince" (fine) partiküller olarak, çapı  $2,5 \mu\text{m}$ 'den daha büyük olanlar ise "kaba" (coarse) partiküller olarak adlandırılırlar. İnce ve kaba partiküller farklı mekanizmalarla hava ortamını terk eder ve farklı kimyasal kompozisyona sahiptirler (Seinfeld 1998).



Şekil 2.3 PM<sub>10</sub> örnekleri taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (Zhihui et al. 2015'den uyarlanmıştır)



**Şekil 2.4** PM<sub>2.5</sub> örnekleri taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (Zhihui et al. 2015'den uyarlanmıştır)

EPA tarafından partiküller aerodinamik çapındaki büyüklüğüne göre 5'e ayrılırlar:

- Toplam Askıda Katı Madde (Total Suspended Particles, TSP): Aerodinamik çapı 25 µm ile 45 µm arasında değişen partikül maddeler
- PM<sub>10</sub> (Kaba partiküller): Aerodinamik çapı 10 µm'nin altında olan partiküler maddeler
- PM<sub>2.5</sub>: Aerodinamik çapı 2,5 µm'nin altında olan partikül maddeler
- PM<sub>1</sub>: Aerodinamik çapı 1 µm'nin altında olan partikül maddeler
- PM<sub>0,1</sub> (Çok ince partiküller/ Ultra fine particles): Yaklaşık 0.1 µm çaplı ince partiküllerin oluşturduğu bir alt grup olup çekirdekleşme modu partiküllerini de içermektedir;
- Yoğunlaşma ile oluşan partiküller: Buharlardan oluşan partikül maddelerdir. Bunlar genellikle doğal olmayan olaylar sonucunda oluşurlar.

Partikül boyutunun; aerosol kaynağının belirlenmesinde etkilerinin olduğu bilinmektedir. Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi partikül maddelerin büyüklüğü kaynağına bağlı olarak değişim göstermektedir.

**Çizelge 2.1** Bazı partiküler maddelerin büyüklük örnekleri (Gündüz 1994)

Partikül Maddenin Türü	Büyüklüğü ( $\mu\text{m}$ )
Çinko tozları	3 – 100
Sigara dumanları	0,01 – 1
Kömür tozları	1 – 100
Baca tozları	1 – 120
Taşıt egzoz dumanları	0,03 – 1,5
Virüsler	0,01
Bakteriler	0,5 – 40
Deniz tuzu partikülleri	0,04 – 0,8
Polenler	10 – 100

### 2.3.2 Partikül Hareketi Ve Çökme

Partikül hareketinde hava ortamında askıda kalma veya çökme prosesleri önemlidir. Çökme işlemi için büyük boyutlu (kaba) partiküller için yer çekim kuvveti etkili olurken, küçük boyutlu (ince) partiküller için Brownian Hareketi ve difüzyon en fazla öneme sahiptir. 1  $\mu\text{m}$ 'den büyük partiküller için çökme işlemi difüzyona göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Küçük (ince) partiküller için ise difüzyon baskındır ve bu partiküller için en büyük hareketi oluşturmaktadır. İnce ebatlardaki ( $<1 \mu\text{m}$ ) aerosoller için Brownian Hareketi önemlidir ve ince partiküllerin bu hareketine hava moleküllerinin gelişi güzel bir şekilde hareketi ile oluşan çarpımlar sebep olmaktadır. Difüzyon, partiküllerin yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona Brownian Hareketleri sonucunda net taşınım miktarıdır.

Büyüklükleri 0,1  $\mu\text{m}$  bulunan partiküller molekül gibi davranırlar, devamlı ve gelişigüzel hareket halindedirler. Daha büyük partiküller tekrar yeryüzüne dönerler. Yeryüzüne dönmeleri çeşitli şekillerde olur. Yerçekimi dolayısıyla partiküllerin yeryüzüne dönmeye çökerek birikim (settling deposition) denir. Bazen partiküller havada çarpışarak birleşirler ve daha büyük partiküller meydana gelirler. Böyle küçük partiküllerden büyük partiküllerin meydana gelmesine aglomerasyon denir. Partikül büyüklüğü 10  $\mu\text{m}$ 'den küçük parçacıklar havada uzun süre kalabilirler. Aerodinamik çapı 10  $\mu\text{m}$ 'den büyük olan

partiküller havaya salındıktan sonra birkaç saat içinde yüzeye çökmektedir (Gündüz 1994, Müezzinoğlu 2003).

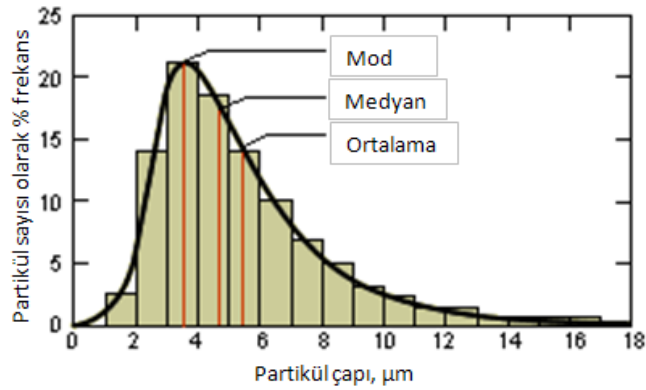
Partiküllerin yeryüzüne çökmesi iki şekilde olur:

- Kuru çökme: Partiküllerin yerçekimi etkisi altında yeryüzüne dönmeleridir. Bu olaya difüzyon ve çarpışma yardımcı olur. Çarpışma özellikle rüzgârla meydana gelen partiküllerin birbirine ve sert bir yüzeye çarpmaları sonucu gerçekleşir. Yapılan çalışmalar atmosferdeki partiküllerin ancak %20'sinin bu yolla yeryüzüne döndüğünü göstermektedir.
- Yaş çökme: Başlıca çekirdekleşme ve sürüklenme şeklinde olur. Çekirdekleşme sonucunda bulutlar arasında bulunan partiküller birer toplanma merkezi gibi davranırlar ve etraflarında su molekülleri veya mikro damlacıklar yoğunlaşır. Bu şekilde toplanma veya yoğunlaşma bir miktara gelince partikül etrafındaki suyla birlikte yeryüzüne düşer. Düşme esnasında yoluna rastlayan öteki partikülleri birlikte sürükler ve yeryüzüne indirir. Sürüklenme yoluyla çok küçük boyutlu partiküller (PM <1 µm) atmosferden de uzaklaşır (Grantz 2003).

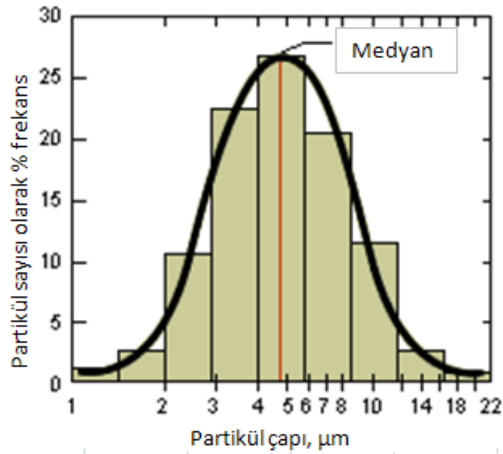
### 2.3.3 Partikül Boyut Dağılımı

Hem antropojenik hem de doğal kaynaklardan salınan partiküler maddeler tek bir boyuttan oluşmamaktadır. Boyut dağılımlarını belirleyebilmek amacıyla basamaklı ayırıştırıcılar kullanılmaktadırlar. Bu cihazın her basamağında elde edilen kütle miktarı gravimetrik olarak ölçülmektedirler. Genellikle geniş bir aralıktaki boyutu kapsamaktadırlar. Partikül boyut dağılımları genellikle ortalama partikül çapı ile karakterize edilmektedir. Ortalama, aritmetik, mod ve medyan olarak farklı matematiksel şekilde ifade edilebilmektedir. Medyan çap değeri partiküllerin %50'sinin kendisinden büyük olduğu, geriye kalanının ise kendisinden küçük kaldığı çapı ifade etmektedir. Partikül boyut dağılımında mod kavramı atmosferik aerosolün kütle dağılımının log normal fonksiyon ile ifade edildiğinde dağılımda gösterdiği pik noktası olarak ifade edilir. Diğer önemli bir karakteristiği ise merkezi eğilimidir. Bu ise genellikle standart sapma olarak ifade edilmektedir.

Histogram, partikül boyut dağılımını göstermenin en basit metotlarından biridir. Burada partiküllerin belirli aralıklarda dağılımı frekans olarak gösterilmektedir. Frekans ordinat eksenine sayısal adet, yüzey alanı veya kütle olarak farklı şekillerde yazılabilmektedir. Şekil 2.5'te hava kirliliğinde sıkça karşılaşılan eğri bir dağılım görülmektedir. Şekil 2.6'teki partikül çapları frekansa karşılık logaritmik eksene çizilirse çan eğrisi elde edilmiş olur. Logaritmik ekseninde çaplar gösterildiğinde, boyut kategorileri eş mesafede olmaktadır. Buna Log-Normal eğri denmektedir.



**Şekil 2.5** Partikül boyut dağılım histogramı



**Şekil 2.6** Log-Normal partikül boyut dağılımının histogram gösterimi

Partikül boyut dağılımının frekansı kütle olarak ifade edildiği durumlarda sıklıkla geometrik kütleli ortalama çap ifadesi kullanılmaktadır. Geometrik ortalama çap aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$\log d_g = \frac{d_{pa(1)} + d_{pa(2)} + d_{pa(3)} + \dots + d_{pa(n)}}{n} \quad (2.1)$$

$$d_g = \sqrt[n]{d_{pa(1)} \times d_{pa(2)} \times d_{pa(3)} \times \dots \times d_{pa(n)}} \quad (2.2)$$

n: dağılımdaki partikül sayısı

Log normal dağılımda, çan eğrisinden dolayı simetrik bir eğri oluşturduğundan, geometrik kütleli ortalama çap, kütleli medyan çap değerine eşittir.

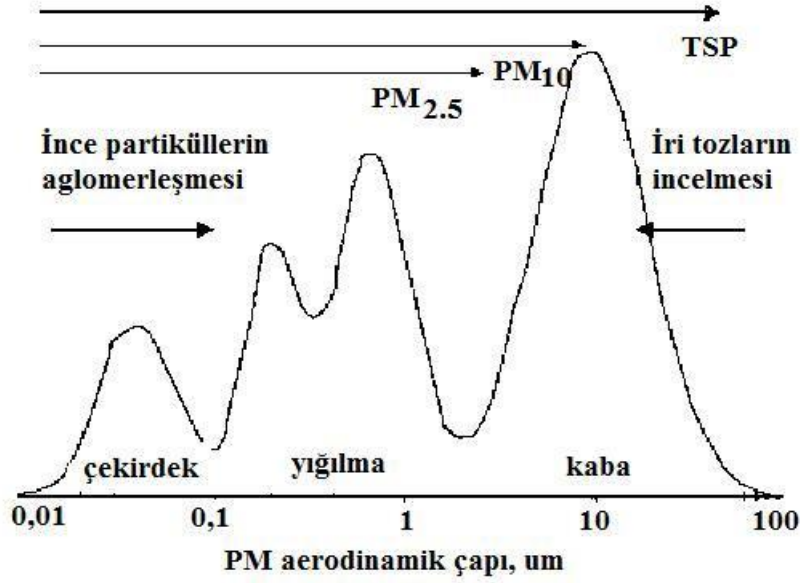
Log normal dağılımın geometrik standart sapması, kütleli meydan çapın %15,78'lik olasılığa karşılık gelen partikül çapına bölünmesi ile ya da %84,13'lük olasılığa karşılık gelen çapın kütleli medyan çapına bölünmesi ile bulunur.

$$\sigma_g = \frac{d_{50}}{d_{15,78}} \quad (2.3)$$

$$\sigma_g = \frac{d_{84,13}}{d_{50}} \quad (2.4)$$

Atmosferdeki partikül madde boyutunun olası kütleli dağılımı Şekil 2.7'de görülmektedir. İlk mod, çekirdek modudur. Bu partiküllerin boyutları 0,08 µm'den küçüktür. Yığılma ya da birikim modundaki partiküllerin çapları 0,08-2,0 µm arasında değişir ve koagülasyon etkisi ile meydana gelmektedir. Yığılma ya da birikim modunda diğerlerinden farklı olarak iki alt mod görülmektedir. Yaklaşık 0,2 µm'deki pik gaz-faz reaksiyon ürünlerini içeren yoğunlaşma modu, yaklaşık olarak 0,7 µm'deki pik ise küçük partiküllerin çekirdek modundan su damlacıklarına yapışarak büyümesi ile zerrecik modu (droplet) olarak tanımlanmaktadır. Kaba partikül modu parçalama aktivitelerinden oluşur ve ağırlıklı olarak mineral tozlarını temsil etmektedir. Ayrıca polenleri ve sporları içerebilir (Süren 2007).





**Şekil 2.7** Atmosferde partikül boyutunun olası kütleli dağılımı (Süren 2007)

Doğal kaynaklı partiküllerin boyut dağılımları genellikle tek modlu ve simetrik yani Gauss tipi bir dağılım olurlar. Aksine insan etkilerine açık, trafik yolları üzerinde, tozlu fabrikalara yakın yerlerde ise çok sayıda zirveye sahip (multimodal) toz irilik dağılımları görülmektedir (Müezzinoğlu 2003).

## 2.4 PARTİKÜLLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Atmosferdeki partikül maddelerin kimyasal yapı ve özellikleri oldukça farklıdır. Genel olarak partiküller, inorganik ve organik maddelerin kompleks karışımlarını temsil eder. Hava kirlenmesinde önem taşıyan organik bileşenler çeşitli fenoller, organik asitler, hidrokarbonlar ve alkollerdir. İnorganik kısmında ise nitrat, sülfat, kurşun, demir, mangan, vanadyum, kadmiyum, çinko ve arsenik gibi maddeler bulunabilirler (Hovard 1995).

Partiküllerin içerikleri boyutlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. İnce partiküller genelde Pb, Zn, Cd, As, Sb, Ag, In, La, Mo, I ve Sn gibi iz elementleri içermektedir. Ca, Al, Ti, Mg, Sc, La, Lu, Hf ve Th gibi elementlere ise kaba modda rastlanır. Ayrıca kaynağına ve oluşum mekanizmalarına bağlı olarak Na, K, Fe, V, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Se, Ba, Cl, Ga, Cs, W ve Au gibi metaller hem ince hem de kaba partiküllerde bulunur.

Farklı boyuttaki PM'lerde aynı metale rastlanırsa da bu metallerin kaynakları farklı olabilir. Örneğin, kaba partiküllerde potasyum, toprak kaynaklı kirlilik olduğunu işaret ederken, ince partiküllerdeki potasyumu ise biyokütle yanması sonucunda ortaya çıkan kirliliğin göstergesidir. Toprak kaynaklı partiküller potasyumun yanında kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum gibi metaller içerir. Yer kabuğu elementleri genellikle öncelikli olarak mekanik etkilerle kaba partikül boyutunda (PM<sub>2,5-10</sub>) daha sonra ince partikül boyutunda (PM<2,5 µm) oluşur.

Antropojenik kaynaklar göz önüne alındığında partiküller en çok yakma proseslerinden kaynaklanmaktadır. Kömür partiküllerinin içinde hem organik hem de inorganik maddeler (büyük bir kısmı alüminyum silikattır) olabilmektedir. K, Fe, Mn, Zn ile karışık yüksek Al, Mg, Si ve Ca elementleri metal eritme kaynağını karakterize edebilir. Motorlu taşıt kaynağı yüksek S ile karakterize edilir ve bu element çöken yol tozlarının tekrar asılı hale gelmesi nedeniyle Mg, Al, Si, P ve Fe gibi yerkabuğu elementleriyle karışabilir. Metalurjik prosesler büyük oranlarda Cu, Ni ve Zn emisyonları oluşturabilir. Yol tozlarında ise yapılan çeşitli çalışmalarda Fe, Ni, Cu, Cr, Ag, Mn, Pb, Cd ve Zn elementlerini bulunmuştur (Süren 2007).

## **2.5 PARTİKÜL MADDELERİN BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİ**

Atmosferdeki partikül maddeler içerisinde biyolojik partikül maddeler de oldukça fazladır. Polenler, sporlar, mantarlar, algler, böcek parçacıkları ve yumurtaları, bakteriler, virüsler, maytlar (mite) ve bazı bitkiler önde gelen aerobiolojik partikül maddelerdir (Kaplan vd. 2008).

Havada gerekli besinlerin eksikliği ve morötesi ışıklarının etkisi nedeni ile mikroorganizmalar genellikle atmosferde uzun süre yaşayamazlar. Fakat bazı bakteri ve mantarlar spor haline dönüşüp günlerce askıda kalabilirler. Hatta rüzgâr yoluyla uzun mesafelere taşınabilirler. Birçok spor ve polen hava dispersiyonuna adapte olup yaklaşık 300 metre yükseklikte bulunabilirler (Hovard 1995).

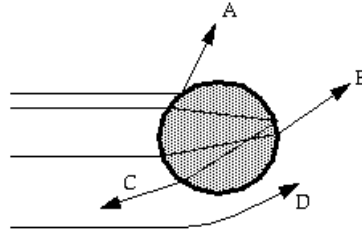
Havadaki biyopartiküller meteorolojik faktörlerinden çok etkilenir. Örneğin, polenlerin miktarı havaların ısınma ile özellikle bahar aylarında artış gösterir. Havaların soğumaya başladığı zaman polenlerin havadaki miktarı azalır (Özdoğan ve Kaplan 2008).

## 2.6 PARTİKÜLLERİN ETKİLERİ

Partiküller başta ışık saçılması olmak üzere görüş mesafesinde azalmalar ve iklim değişikliğinde rol oynarken sağlık üzerinde oluşturduğu ters etkiler ise göz önüne alınması gereken başlıca etkilerdir.

### 2.6.1 Işık Saçılması

Işık saçılımı ışığın yansınması, kırılması veya sapması şeklinde olabilmektedir. Partikülde bu mekanizmalar Şekil 2.8’da gösterilmiştir.



**Şekil 2.8** Işık demetinin saçılımı (A: yansınma, B: kırılma, C: kırılma ve yansınma, D: sapma) (Jacob 1999).

Gelen ışığın dalga boyu ile partikül çapı aynı mertebede olduğunda maksimum ışık saçılımı gerçekleşmektedir. Aynı zamanda kaba partiküller ışığı yüksek oranda saçarken, ince partiküllerin bu özellikleri azdır. Birikim modundaki (0,1–1  $\mu\text{m}$ ) aerosollerin atmosferde ışık saçma kapasiteleri solar radyasyon dalga boyuyla aynı boyutta olduklarından oldukça fazladır. Buna karşılık gazların boyutları çok ufak olduğundan ışık saçımını hususunda etkisizlerdir. Kurum gibi bazı aerosoller ise ışığı emmektedirler.

### **2.6.2 Görüş Azalması**

Görüş azalmasındaki esas faktör troposferde partiküllerin ışık saçılmasının gerçekleştirmesi sonucu görülebilen mesafenin azalmasıdır. Aerosol bulunmaması durumunda görüş mesafesi yaklaşık 300 km civarında olabilirdi. Daha yüksek mesafenin görülememesinin sebebi ise hava moleküllerinin yarattığı ışık saçılmasıdır. Antropojenik kaynaklar ile kirletilmiş bölgelerde görüş mesafesi kırsal bölgelere oranla tipik olarak on kat daha azdır. Görüş azalması yüksek bağıl nem olması durumunda aerosolün şişmesi ile beraber en fazla durumu almaktadır. Buna pus ismi verilmektedir (Süren 2007).

### **2.6.3 İklimsel Etkisi**

Yeryüzüne gelen solar radyasyonun bir kısmı aerosollere çarptığı zaman uzaya geri yansımaktadır. Bu ise bir miktar soğumaya sebep olmaktadır. Bu ise aynı zamanda sera gazlarının beklenen etkisinden neden daha az bir küresel ısınma olduğunu açıklamaktadır. Aerosollerin bu etkisini belirlemede güçlüklerden biri bu partiküllerin farklı yerlerde farklı miktarlarda bulunması ve havada kalma sürelerinin ise kısa olmasıdır (Öztürk 2008).

### **2.6.4 Sağlık Üzerine Etkileri**

Havadaki partikül maddeler insan sağlığını olumsuz etkileyen en önemli maddelerden biridir. Partiküller insan vücuduna solunum yoluyla girerler. Partiküllerin insan solunum sistemi içindeki hareketi ve oluşturduğu etkiler, partiküllerin şekli, büyüklüğü, yoğunluğu ve reaktifliği gibi özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. İnsan akciğerlerine ulaşabilen partiküller 10 µm'nin altındaki partiküllerdir (Cincinelli et al. 2003).

Kaba partiküller üst solunum sisteminde depolanırken ince ve ultra ince partiküller alveollere kadar ulaşabilirler. Partikül maddelerin akciğerlerden alveollere kadar taşınması nedeniyle bu kirleticilerin yaptığı olumsuz sağlık etkileri çok fazladır. Bu olumsuz etkiler sonucunda ortaya çıkan önemli rahatsızlıklar arasında kronik bronşit vakalarında artış, astım, solunum yolları epitel dokusunda kalınlaşma, gen mutasyonu ve kanserojen gibi

sağlık problemleri örnek olarak verilebilir (Demirci ve Çınar 2008, Oğuz vd. 2008, Gilli et al. 2007, Wichman 2007).

Bilindiği gibi insan solunum sistemi üst solunum sistemi (burun, boğaz, larink ve nefes borusu) ve alt solunum sistemi (akciğerler) olmak üzere ikiye ayrılır. Nefes borusu ikiye bölünmesiyle bronşlar oluşur. Bronşlar çok sayıda kapiler hava borucuklarına (bronşiol) ayrılır ve bunlar da en sonunda alveollere dönüşür. Hava ile solunan partiküller nemli ve sıcak akciğer alveollerinde kimyasal olarak çözülüp hidrolize olarak kana geçebilirler. Böylece dolaşım sistemine karışan çeşitli zehirli maddeler, hedef seçtikleri diğer organlara kadar ulaşırlar (Müezzinoğlu 2003).

Önce görüldüğü gibi sağlık etkileri açısından tozların tane irilik dağılımları çok önemlidir. 10  $\mu\text{m}$ 'den büyük olan partiküllerin çoğu ve 5–10  $\mu\text{m}$  arasında olan partiküllerin yaklaşık %60-80'i boğaz ve burun bölgesinde tutulur. Bu partiküller, üst solunum yollarında, çökme, atalet ve doğrudan çarpma (gravitational settling, inertial impactin, direct interception) mekanizmaları ile tutulup atılırlar. PM<sub>2,5-5</sub>'lerin bir kısmı akciğerlerin girişindeki silialar tarafından tutulurlar ve akciğerlerin derinliklerine inmeden üst solunum sistemine geri gönderilirler. Silialar küçük yelpaze şeklinde kıllardır. Devamlı dalgalanırlar ve dalgalanmaları partikülleri dışarı atacak şeklidir. Bu nedenle partiküllerin çok büyük bir kısmı boğaza kadar geri gönderilirler.

2,5  $\mu\text{m}$ 'den küçük partiküller ise solunarak ciğerlere gelir ve risk oluşturur (Çizelge 2.2). Bu fraksiyondaki solunan partiküller difüzyon (Brown hareketleri) mekanizmaları ile tutulurlar. Bu partiküller, solunum sisteminin savunma mekanizmasını bozar ve hücresel boyutta hasarlara neden olur. Büyüklüğü 0,5  $\mu\text{m}$ 'den küçük partiküller akciğerlerin en uç noktalarına kadar ulaşıp orada yerleşirler (bunlar toksik gazlardan daha tehlikelidirler). Özellikle 0,1–0,5 mikron boyut aralığındaki partiküller, akciğerlerin en uç noktaları olan ve kılcal damarlarla sarılı olup gaz transferinin meydana geldiği alveollere kadar solunum yolu ile ulaşabilirler.

**Çizelge 2.2** Partikül boyutu ve solunum sistemi arasındaki ilişkiler (EPA)

Partikül boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Solunum sistemindeki yeri
11 $\mu\text{m}$ ve yukarısı	Solunum sistemine giremez
7 – 11 $\mu\text{m}$	Burun içinde tutulur
4,7 – 7 $\mu\text{m}$	Boğazda (yutak) tutulur
3,3 – 4,7 $\mu\text{m}$	Nefes borusu ve ön broşlarda tutulur
2,1 – 3,3 $\mu\text{m}$	Orta kısımdaki bronşlarda tutulur
1,1 – 2,1 $\mu\text{m}$	En uç bronşta tutulur
0,65 – 1,1 $\mu\text{m}$	Solunum borusunda tutulur
0,43 – 0,65 $\mu\text{m}$	Akciğer alveollerinde tutulur

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporunda, endüstriyel gelişimin fazla olduğu Batı Avrupa ülkelerinde, çocuklarda astım hastalığının görülme sıklığının Doğu Avrupa ülkelerindeki çocuklarda görülme sıklığının on katı olduğunu belirtmiştir. Aynı raporda, yıllık ortalama  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{2,5}$  ve  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  konsantrasyonuna maruz kalma ile bronşit semptomlarının arttığı ve akciğerlerde fonksiyon bozukluğunun olduğu açıklanmıştır (WHO 2003).

Hava kirliliğinin insan sağlığına etkileri mide bulantısı, solunum yolları enfeksiyonları ve kanser vakaları gibi geniş bir aralıkta görülebilmektedir. Epidemolojik veriler kardiyovasküler sistemlerin ve organların fonksiyonlarını etkilediğini göstermiştir (Cohen et al. 2005, Huang and Ghio 2006).

Yapılan çalışmalar partikül maddelerin yüksek konsantrasyonlarda solunum yollarını etkilediğini açıkça göstermiştir. Düşük konsantrasyonlarda uzun süreli maruziyette aynı şekilde benzer etkiler göstermiştir. Ağır metallere maruz kalınması sonucu burun ve boğazda tahriş, hava yolları daralması, astım görülebilmektedir. Partikül maddeler alveollere kadar ulaşabilmektedir (Ghio and Huang 2004), akciğer iltihaplanmasını başlatabilir ve enfeksiyonlar artabilir (Kuo et al.2006).

Partikül maddeler kanda pıhtılaşmaya neden olarak damarları etkiler. Bu da kalp hastalıklarına ve mikrokardial bozukluklara sebep olabilmektedir (Vermylen et al. 2005).

Taşikardi, kansızlık ve kan basıncında düzensizlik ağır metal konsantrasyonlarının artışı ile görülebilmektedir.

Ağır metaller ayrıca sinir sistemlerini etkilemektedir. Arsenik, cıva ve kurşuna uzun süreli maruziyet bellek karışıklığı, öfke, uyku düzensizliği gibi birçok semptom görülmesine sebep olmuştur (Ewan and Pamphlett 1995). Ağır metaller böbreklerde kalıcı hasarlara neden olmaktadır. Düşük ağırlıklı proteinlerin vücuttan atılmasını artırır ve böbrek taşı oluşumu ile kanser riskini arttırmaktadır (Jarup 2003).

## **2.7 PARTİKÜL MADDE OLARAK HAVA KALİTESİ STANDARTLARI**

Hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini önlemek veya azaltmak için hava kalitesi hedeflerini tanımlamak ve oluşturmak, tanımlanmış metotları ve kriterleri esas alarak hava kalitesini değerlendirmek, hava kalitesinin iyi olduğu yerlerde mevcut durumu korumak ve diğer durumlarda iyileştirmek, hava kalitesi ile ilgili yeterli bilgi toplamak ve uyarı eşikleri aracılığı ile halkın bilgilendirilmesini sağlamaktır (Çevre ve Orman Bakanlığı 26898 sayılı Resmi Gazete 6 Haziran 2008).

### **2.7.1 Diğer Ülkelerde Partikül Madde Standartları**

Şehir veya kırsal bölge atmosferinden örneklenerek analizleri yapılan PM'ler; o ülkede geçerli olan ve uluslararası kabul edilen PM sınır değerleri ile kıyaslanarak değerlendirilmektedir. Son yıllarda ABD'nden başlayarak tüm dünyada 2,5 µm altındaki tozların azaltılması çalışmaları başlatılmıştır. Bu amaçla yeni limit değerler geliştirilmektedir. Çizelge 2.3'te dünyada kullanılan PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> için sınır değerleri gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 2.3'te 2016 yılı için Türkiye'de uygulanan limit değerlerde belirtilmiştir.

**Çizelge 2.3** Dünyanın çeşitli ülkelerinde kullanılan PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> sınır değerleri (µg/m<sup>3</sup>)

Ülke	Yıllık ortalaması (µg/m <sup>3</sup> )		Günlük ortalaması (µg/m <sup>3</sup> )	
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2,5</sub>
ABD	35	12	150	15
Kanada	70	28	50	10
EU 2016	30	20	50	40
İngiltere	40	25	50	-
Avustralya	50	25	-	8
İsveç	20	-	50	-
Hindistan	60	40	100	60
Çin	100	100	150	150
Türkiye (2016 yılı uygulanan)	52	-	80	-

### 2.7.2 Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Partikül Madde Sınır Değerleri

Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization- WHO), Birleşmiş Milletler'e bağlı olan ve toplum sağlığıyla ilgili uluslararası çalışmalar yapan teşkilattir. WHO, havadaki partikül maddelerin insan sağlığı ve çevreye verdiği zararı göz önüne alarak limit değerler belirtmiştir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenmiş olan partikül madde kirliliği için sınır değerleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

**Çizelge 2.4** WHO tarafından belirtilen PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> sınır değerleri (µg/m<sup>3</sup>) (WHO 2015)

PM Türü	Yıllık ortalaması (µg/m <sup>3</sup> )	Günlük ortalaması (µg/m <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	20	50
PM <sub>2,5</sub>	10	25



### 2.7.3 Türkiye’de Partikül Madde Sınır Değerleri

Türkiye’de ilk olarak 2872 sayılı, 9 Ağustos 1983 kabul tarihli Çevre Kanunu’na dayanılarak 02.11.1986 tarihinde Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği (HKKY) uygulamaya konmuştur. Ancak yönetmelik 2008 yılında revize edilerek ‘Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’ (HKDY) adı altında yeni yönetmelik oluşturularak güncel limit değerler ve ulaşılmaması hedeflenen tarihler belirlenmiştir.

Hava Kalitesi Sınır Değerleri: insan sağlığının korunması, çevrede, kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirleticilerin, bir arada bulduklarında, değişik en zararlı etkileri de göz önüne alınarak tespit edilmiş konsantrasyon birimleriyle ifade edilen seviyelerdir.

- Uzun Vadeli Sınır Değerleri (UVS): Aşılmaması gereken, bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir.
- Kısa Vadeli Sınır Değerleri (KVS): Maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının %95’ini aşmaması gereken değerlerdir.

Ülkemizde ilk olarak 1986 yılında Türkiye Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği Standartları yürürlüğe girmiştir (HKKY 1986-Kaldırıldı). Yönetmelik revize edilerek, 6 Haziran 2008’de yürürlüğe giren ve 26898 no.lu Resmi Gazetede yayınlanan ‘‘Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’’ (HKDY) oluşturulmuştur. Bu yeni yönetmelik PM<sub>10</sub> için yeni kriterler koymakta hedef olarak ise 2019 tarihini belirlemektedir (Çizelge 2.5). PM<sub>2,5</sub> hava kirleticisi için yönetmeliklerimizde henüz bir standart mevcut değildir. Türkiye için bu standardın oluşturulabilmesi için çok sayıda bilimsel çalışma ve veri toplanmasına ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 2.5** Partikül madde için 'Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'' (HKDY) standartları (Çevre ve Orman Bakanlığı 26898 sayılı Resmi Gazete 6 Haziran 2008).

Kirletici	Ortalama süre	Limit değer	Tolerans payı	Üst değerlendirme eşiği	Alt değerlendirme eşiği
PM <sub>10</sub> Limit değere ulaşılacak tarih 1 Ocak 2019	24 saatlik	50 µg/m <sup>3</sup> (bir yılda 35 defadan fazla aşılmaz)	1.1.2014 tarihinde 50 µg/m <sup>3</sup> (% 100) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	30 µg/m <sup>3</sup> (bir yılda 7 defadan fazla aşılmaz)	20 µg/m <sup>3</sup> (bir yılda 7 defadan fazla aşılmaz)
	Yıllık	40 µg/m <sup>3</sup>	1.1.2014 tarihinde 20 µg/m <sup>3</sup> (% 50) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	14 µg/m <sup>3</sup>	10 µg/m <sup>3</sup>

## 2.8 LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 2.8.1 Zonguldak İli İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Hava kirliliği açısından ele alındığında Zonguldak ili önemli bir yere sahip olmasına rağmen literatüre bakıldığında yapılan çalışma sayısının ve hava kirlilik verilerinin az olduğu göze çarpmaktadır. Ülkemizde özellikle partikül madde boyut analizi konusunda çalışma sayısı az olup PM<sub>10</sub> ve PM<sub>2,5</sub> üzerine daha çok veri bulunmaktadır. Zonguldak ili sahip olduğu kömür yatakları ve kömür işleme prosesleri ile beraber elektrik üretimi ve

demir-çelik endüstrisine dayalı ekonomisi nedeniyle kömür kullanımının yüksek miktarlarda olduğu bir ildir. İlimizde çıkarılan kömürün özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

**Çizelge 2.6** TTK Taşkömürlerinin Ürün Standartları (TTK, 2013)

Nitelikler		Armutçuk Lavuarı	Üzülmez-Kozlu Lavuarı	Çatalağzı Lavuarı	Amasra Lavuarı
Rutubet	ar %	2-14	2-14	2-14	3-14
Kül	ar %	9	11-13	12-13	14-15
Uçucu madde	ar %	29-34	25-27	25-27	32-35
Sabit karbon	ar %	47-54	52-57	51-56	41-47
Üst ısı değeri	ar Kcal/Kg	6250-7250	6250-7150	6400-7150	5650-6050
Alt ısı değeri	ar Kcal/Kg	6050-7050	6400-6950	6200-6950	5450-6050
Uçucu madde	daf %	38	32	32	43±2
Sabit karbon	daf %	61±1	60-67	67±1	56±2
Üst ısı değeri	daf Kcal/Kg	8150	8400	6200-6950	7600
Karbon	ad %	75±2	73-76	75±2	70±2
Hidrojen	ad %	4±1	4±1	4±1	4±1
Kükürt	ad % Max	0.9	0.8	0.8	1.5
Azot	ad %	1.1±0.3	1±0.2	1±0.2	1.2±0.4
Kül ergime noktası	Min C	1270	1350	1350	1270
İSO koklaşma değeri		orta-zayıf	orta-iyi	çok iyi	pek zayıf
ASTM rank grubu		hvAb	hvAb	hvAb	hvBb
ASTM Rank skalası		62-148	68-154	69-155	58-139
ASTM Rank sınıfı		II-Bitümlü	II-Bitümlü	II-Bitümlü	II-Bitümlü

\*ar: Orjinal numune

\*daf: Kuru külsüz

\*ad: Havada kurutulmuş

\*ASTM: Amerikan Standardı

\*ISO: Uluslararası Standartlar Organizasyonu

Aralık 2004-Ekim 2005 tarihleri arasında Zonguldak'ta yapılan çalışmada PM10 ortalama kütle konsantrasyonu 53,72 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. X-Ray Fluorescence (XRF) cihazı ile yapılan PM<sub>10</sub> analizinde iz elementler (Al, Si, Ca, Fe, Ti, Mg, Zn, Pb, S, K, Mn, Cu, Ni, Cr) için konsantrasyonlar sırası ile 590, 61, 1358, 22, 1187,80, 405,39, 58,18, 159,53, 84,63, 19,75, 1132,57, 408,69, 19,64, 120,70, 5,89, 7,47 ng/m<sup>3</sup> bulunmuştur (Süren 2007).

Bülent Ecevit Üniversitesi merkez yerleşkesinde yapılan bir çalışmada yüksek hacimli hava örnekleycisi ile PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>10</sub> miktarları ölçülmüştür. Kış döneminde PM<sub>2,5</sub> ve

PM10 konsantrasyonları sırasıyla 83,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve 116,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak ölçülürken, yaz döneminde PM2,5 ve PM10 konsantrasyonlarının sırasıyla 32,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve 66,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerlerine kadar düştüğü görülmüştür (Akyüz ve Çabuk 2008).

2007 yılında yapılan envanter çalışmasında Zonguldak ilindeki konutlardan kaynaklanan PM10 emisyonu 425,8 ton/yıl olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışmadaki veriler yardımı ile PM10 kirlilik yükü 26,8  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sn}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Zeydan 2008).

### **2.8.2 Türkiye ve Diğer Ülkeler İle İlgili Yapılan Çalışmalar**

Ürdün Amman'da yapılan çalışmada Ağustos 2004-Eylül 2004 arasında 6 farklı noktadan toplam 120 cadde tozu örneği toplanmış ve bunların metal içeriğini incelemiştir. Pb, Zn ve Fe yüksek konsantrasyonlarda bulunurken Cd oldukça düşük seviyelerde bulunmuştur. Pb, Zn ve Fe'nin yüksek konsantrasyonlarda bulunmasının sebebini hem antropojenik kaynaklara hem de doğal kaynaklara bağlamışlardır. Toz içinde bulunan metallerin ortalama konsantrasyonları sırasıyla Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cd şeklinde bulunmuştur (Al-Khashman 2007).

2007 yılında İngiltere'de trafiğe yakın bir nokta, yoğun yerleşim olan bölgedeki bir nokta ve kırsal bölgelerde 3 farklı boyut için (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>1</sub>) basamaklı ayrıştırıcı yardımıyla örnekleme yapılmıştır. Elde edilen veriler mikrodalga ekstraksiyonundan sonra ICP metoduna göre analiz edilmiştir. Veriler istatistiksel olarak incelendiğinde PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonlarının ince partiküllere (PM<sub>1</sub>) göre kırsal bölgede %20, yoğun yerleşim bölgesinde %18, yol kenarında ise %25 fazla olduğu görülmüştür (Yin et al. 2007).

Hindistan'ın Madurai kentinde yapılan çalışmada düşük hacimli hava örnekleyicisi (LVS) ile PM<sub>10</sub> konsantrasyonları ölçülmüştür. Gravimetrik yöntemle PM<sub>10</sub> konsantrasyonları dönemsel olarak hesaplanmış ve ölçüm döneminde konsantrasyonlarının 88,1 ile 226,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında olduğu ölçülmüştür (Bhaskar et al. 2008).

Tayvan'ın Taipei şehrinde yapılan bir çalışmada trafiğin yoğun olduğu yerlerde basamaklı ayrıştırıcı cihazı ile PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>1</sub> ölçümleri yapılmış ve örnekler ICP metodu

yardımıyla analiz edilmiştir. Elde edilen veriler trafikten uzak farklı bir bölgedeki PM konsantrasyonları ile karşılaştırılmıştır. Trafik etkili bölge ve trafikten uzak bölgeden alınan örneklerde PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonlarının PM<sub>1</sub>'e göre daha ilişkili olduğunu görülmüştür. Kütlesel olarak yapılan hesaplamalarda %53–60 oranında kaba fraksiyon (PM<sub>10</sub>) ve %39–43 oranında ince (PM<sub>2,5</sub>) ve çok ince (PM<sub>1</sub>) partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir (Tsai et al. 2008).

Yunanistan'ın Kavala şehrinde farklı 96 noktadan toz örneği toplanmıştır. Örneklemeler 11 farklı noktada gerçekleştirilmiştir. Her bir noktada 1 m<sup>2</sup>'lik bir alan süpürülmüş, elde edilen toz örnekleri AAS ile Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, As ve Hg konsantrasyonlarını incelemiştir. Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, As ve Hg konsantrasyonlarını sırasıyla 300,9, 123,9, 271,6, 57,5, 196,0, 0,2, 16,7 ve 0,1 µg/g olarak bulunmuştur (Christoforidis and Stamatis 2009).

Haziran 2010 ve Mayıs 2011 arasında Budapeşte ve İstanbul'da toplanan örneklerde PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonları incelenmiştir. Örnekleme yüksek hacimli hava örnekleyicisi ile gerçekleştirilmiş olup sonrasında ICP-MS yardımı ile örneklerin içeriklerine bakılmıştır. PM<sub>2,5</sub> için konsantrasyon değerleri sırası ile Budapeşte ve İstanbul için 23 ve 40 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Avrupa Birliği (AB) PM<sub>2,5</sub> için standart değeri 25 µg/m<sup>3</sup> olarak belirlemiştir. Budapeşte'de konsantrasyon değeri standartlara uymakta iken İstanbul için değer AB kriterlerinin yaklaşık 1,5-2 katı oranında fazlasıdır. PM<sub>2,5</sub> konsantrasyonları Kuzey Avrupa'da daha düşük değerlerde olmakla beraber özellikle Akdeniz havzasında yüksek değerlerde seyretmektedir (Szigeti et al. 2013).

2013 yılında Çin'de yapılan çalışmada 9 farklı fraksiyonda partikül madde örnekleme yapılarak ağır metal içerikleri ve sağlık üzerine etkileri araştırılmıştır. 8 katlı basamaklı ayrıştırıcı yardımı ile yapılan örneklemeler sonucunda elde edilen örnekler ICP-OES yardımı ile analiz edilmiştir. Partikül madde konsantrasyon değerleri 120,24 ve 271,15 µg/m<sup>3</sup> aralığında değişmektedir. Ağır metallerin analizlerinde konsantrasyon değerleri 38,08 ve 13955,14 ng/m<sup>3</sup> aralığındadır. İnsan sağlığına etkilerine bakıldığında Cd, Mn ve Pb'nin çocuklar ve yetişkinler için tehlikeli seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Cd, Ni ve Cr ise standartların altında değerlerde bulunmuştur (Liu et al. 2015).

Yüksek seviyede kirliliğin olduğu Hindistan'ın Kolkata bölgesinde 16 farklı noktada 2013-2014 yılları arasında iki katlı basamaklı ayırıştırıcı ile örneklemeler yapılmıştır. Mikrodalga ile yakma işleminden sonra ICP-MS cihazı ile yapılan analizlerde PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>10</sub> konsantrasyon değerleri sırası ile 83-783 µg/m<sup>3</sup> ve 167-928 µg/m<sup>3</sup> aralığında bulunmuştur. Her iki boyutta da Fe, Na, Al, K ve Ca yüksek konsantrasyonlarda (>1000 ng/m<sup>3</sup>), Mn, Zn ve Pb orta konsantrasyonlarda (>100 ng/m<sup>3</sup>) ve Sc, V, Co, Ni, Mo, Cd, Sn ve Sb ise düşük konsantrasyonlarda (<100 ng/m<sup>3</sup>) bulunmuştur (Das et al. 2015).

Kocaeli Gebze'de 2009 yılında yapılan bir çalışmada iki farklı noktada partikül madde toplanmış ve HPLC metodu ile analizleri yapılmıştır. Toplanan partikül örneklerinde toplam partikül madde (TPM) konsantrasyonları sırası ile 188,5 ile 188,8 µg/m<sup>3</sup> bulunmuştur. Ayrıca çalışmada ağır metal içerikleri incelenmiş ve iki farklı nokta için konsantrasyonlar Pb 0,19 µg/m<sup>3</sup> ve 0,16 µg/m<sup>3</sup>; Cd 0,033 µg/m<sup>3</sup> ve 0,037 µg/m<sup>3</sup>; Cu 0,14 µg/m<sup>3</sup> ve 1,13 µg/m<sup>3</sup>; Cr 0,084 µg/m<sup>3</sup> ve 0,083 µg/m<sup>3</sup>; Ni 0,066 µg/m<sup>3</sup> ve 0,055 µg/m<sup>3</sup>; Mn 0,277 µg/m<sup>3</sup> ve 0,282 µg/m<sup>3</sup>; Fe 2,33 µg/m<sup>3</sup> ve 2,21 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Ergenekon 2014).

2007-2009 yılları arasında Boğaziçi Üniversitesi kampüsünde yapılan PM<sub>10</sub> örneklemede iyon içerikleri, elementel ve organik karbon ile iz element analizleri IC yardımıyla yapılmıştır. Örneklerden elde edilen veriler 42 tanesi standart değerini (50 µg/m<sup>3</sup>) aşmıştır (Koçak vd. 2011).

2007 yılında İstanbul'da 2 farklı metro hattında basamaklı ayırıştırıcı yardımı ile örneklemeler yapılmış ve elde edilen numuneler atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Yapılan örneklemelerde PM<sub>10</sub> konsantrasyonlarında değişkenlikler olduğu ancak elde edilen değerlerin şehir merkezinde yapılan örneklemelerden elde edilen verilerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Örneklerde Fe içeriği İstanbul atmosferindeki Fe içeriğinin 3,5-8 kat fazlası oranında bulunmuştur (Şahin vd. 2012).

Mayıs 2011'de Kocaeli ilinde iç ortamda yapılan bir çalışmada basamaklı ayırıştırıcı sistem ile 5 farklı boyutta (PM>2,5 µm ve PM<0,25µm) partikül maddeler incelenmiş ve içerdikleri elementler ICP-MS yardımı ile istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. 24 farklı element için yapılan analizlerde Mn hariç ince partiküllerdeki konsantrasyon değerlerinin

kaba partiküllerden fazla olduğu belirlenmiştir. PM<sub>2,5</sub> örneklerinin hepsinde V, Se, Zn, Cr, As, Cu, Ni, ve Pb'ye rastlanmıştır (Taner vd. 2013).

2011-2013 yılları arasında Gümüşhane ilinde kaba ve ince partikül örnekleme yapılmış ve elde edilen XRF ile analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde SO<sub>4</sub>, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ba ve Pb elementlerine bakılmıştır. Konsantrasyonların en düşük As için 1 ng/m<sup>3</sup> ve en yüksek SO<sub>4</sub> için 1800 ng/m<sup>3</sup> aralığında değiştiği görülmüştür. Kaba partikül konsantrasyonları ile ince partikül konsantrasyonları karşılaştırıldığında konsantrasyonların kaba modda daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Balcılar vd. 2013).

İstanbul'da toplu taşıma ve oluşturduğu mikro çevre kaynaklı hava kirliliği araştırmasında basamaklı ayırıcı kullanılarak 6 farklı boyut aralığında (0,3µm>PM>10 µm) partikül maddeler toplanmıştır. Elde edilen örnekler AAS, ICP ve XRF cihazları ile analiz edilmiştir. Çalışma da en yüksek ortalama PM<sub>2,5</sub> değeri bir otobüs içerisinde 106 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Tek tek incelendiğinde ise en yüksek değer in yürüyüş esnasında maruz kalınan kirlilik kaynaklı olduğu ve değerin 316 µg/m<sup>3</sup> olduğu görülmüştür. Trafik kaynaklı kirlilik belirlemeye yönelik bir çalışma olması nedeniyle 0,5 µm'den küçük partiküllerin yoğun olduğu göze çarpmaktadır (Onat ve Stakeeva 2013).

Macaristan'da Veszprem şehrinde yapılan çalışmada yol kenarından alınan PM<sub>1-10</sub> örnekleri IC'de analiz edilmiştir. Konsantrasyon değerleri; sodyum (Na) için 0,05-0,23 µg/mg, potasyum (K) için 0,64-1,06 µg/mg, kalsiyum (Ca) için 11,9-18,1 µg/mg, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 0,06-0,32 µg/mg ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 3,13-30,7 µg/mg olarak bulunmuştur (Turozci et al. 2013).

Belçika'da Flanders şehrinde yapılmış bir çalışmada Eylül 2006 ve Eylül 2007 tarihleri arasında toplanan PM<sub>10</sub> örneklerinde elementel, organik karbon ve suda çözünür iyonların konsantrasyonları belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri; sodyum (Na) için 0,88 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 0,54 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 0,27 µg/m<sup>3</sup>, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 1,07 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 3,84 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Vercauteren et al. 2011).

Çin'in Xi şehrinde yapılan örnekleme sonuçlarında toplanan PM<sub>1</sub> örnekleri iyon analizine tabi tutulmuştur. Analizler sonucunda konsantrasyon değerleri sodyum (Na) için 6 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 1,8 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 5,2 µg/m<sup>3</sup>, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 12,7 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 27,2 µg/m<sup>3</sup>, olarak bulunmuştur (Shen et al. 2009).

Çin'de Şangay ve Beijing şehirlerinde 0.4 l/dk akış hızı ile haftalık olarak toplam PM<sub>2,5</sub> iyon konsantrasyonları belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri sodyum (Na) için 0,6-0,7 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 0,3-2,2 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 0,3-0,7 µg/m<sup>3</sup>, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 6,8-10,3 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 15,9-18,4 µg/m<sup>3</sup>, olarak bulunmuştur (Yao et al. 2002).

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi'nin kampüsünde yapılan çalışmada kış ve yaz dönemi PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>2,5-10</sub> örneklerinde metal, toplam karbon ve iyon konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla analiz yapılmıştır. Toplanmış PM<sub>2,5</sub> örneklerinin toplam suda çözünür iyonlarının konsantrasyonları yaz döneminde (Na) için 0,7 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 0,08 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 0,13 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 2,4 µg/m<sup>3</sup>, olarak bulunmuştur. Kış döneminde ise sodyum (Na) için 1,4 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 0,13 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 1,2 µg/m<sup>3</sup>, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 0,4 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 3,7 µg/m<sup>3</sup>, olarak bulunmuştur (Özlu vd. 2011).

Kırklareli'nde Bulgaristan sınırına yakın bölgede yapılan toplam partikül madde örnekleme sonuçlarında iyon derişimleri belirlenmiştir. İyon konsantrasyonları sodyum (Na) için 0,35 µg/m<sup>3</sup>, potasyum (K) için 0,16 µg/m<sup>3</sup>, kalsiyum (Ca) için 0,71 µg/m<sup>3</sup>, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) için 2,9 µg/m<sup>3</sup> ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) için 5,8 µg/m<sup>3</sup>, olarak bulunmuştur. TPM'nin %32'si iyonlar tarafından oluşturulmaktadır ve mevsimsel olarak sodyum ve nitratın kış aylarında yüksek olduğu sülfat için ise mevsimsel herhangi bir etki olmadığı gözlemlenmiştir (Tokgöz 2007).

Bursa Uludağ'da yapılan bir çalışmada PM<sub>10</sub> örneklerinin toplam suda çözünebilir iyonlarının konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar bölgedeki tüm kırsal alanlar için aynı konsantrasyon değerlerinde seyretmekte olup sadece kalsiyum



konsantrasyonu diğer kırsal alanlara göre yüksek bulunmuştur. Ayrıca kütle olarak anyonlar katyonlardan %30 daha düşük hesaplanmıştır (Karakaş ve Tuncel 1996).

Literatür araştırıldığında Zonguldak bölgesinde dış hava örneklemelemleri ve partikül madde konsantrasyonları ve içerikleri konusunda büyük bir boşluk bulunmaktadır. Çalışma ile bölgedeki hava kalitesi hakkında konsantrasyon, kimyasal bileşim ve partikül madde ebat dağılımları konusunda katkıda bulunmak amaçlanmıştır.



## BÖLÜM 3

### MATERYAL METOD

#### 3.1 ÇALIŞMA ALANI

Bu çalışma kapsamında trafik kaynaklı, endüstriyel kaynaklı ve ısınma kaynaklı partiküler maddelerin boyut dağılımının incelenmesi ve farklı boyutların kimyasal analize tabi tutularak ağır metal içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Örnekleme noktaları seçilirken bu hususlar göz önünde bulundurulmuştur.

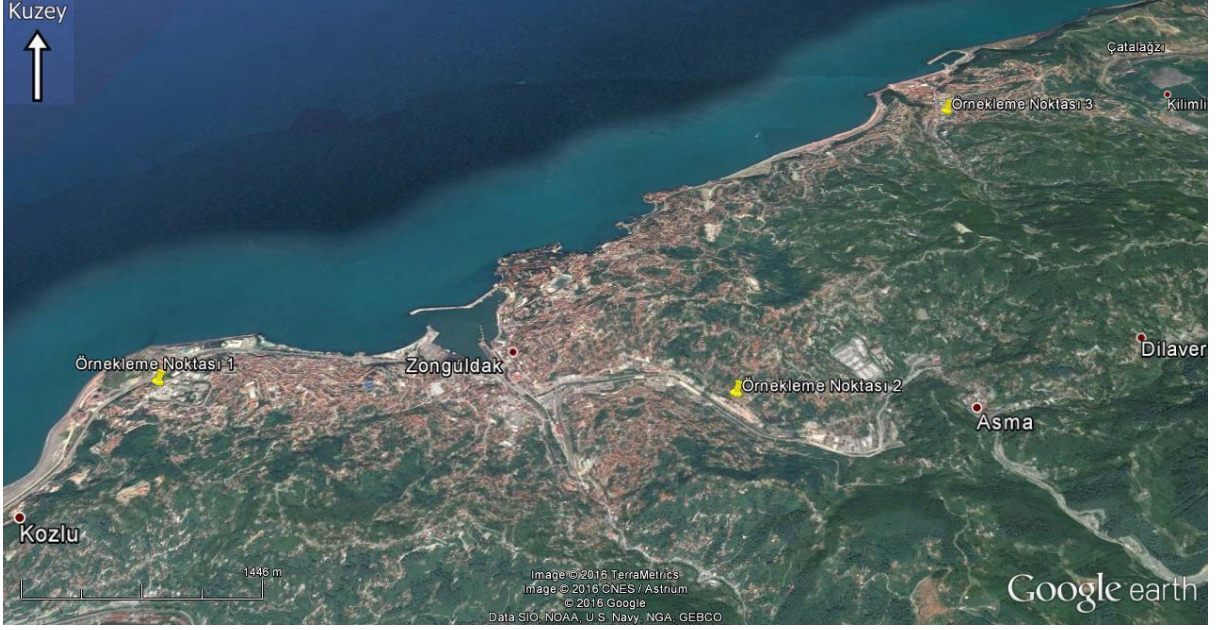
Çalışma alanı Zonguldak merkez ilçe, Kozlu ilçesi ve Kilimli ilçesini kapsamaktadır. Örnekleme noktaları özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Ayrıca çalışma alanına ait uydu görüntüsü ve işaretlenmiş noktalar Şekil 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Örnekleme Noktaları Adları ve Koordinatları

Örnekleme Noktası Adı	Örnekleme Noktası Özellikleri	Koordinatlar	Kirlilik Kaynağı
Örnekleme Noktası 1	BEÜ Farabi Kampüsü Çevre Mühendisliği - İnşaat Mühendisliği Laboratuvar Binası	41°26'59.49"K 31°45'32.80"D	Evsel Isınma
Örnekleme Noktası 2	Zonguldak-Ankara Karayolu 2.km Fabrika Binası Yanı	41°26'57.61"K 31°48'30.88"D	Trafik
Örnekleme Noktası 3	Zonguldak ili Kilimli İlçesi Belediye Binası Yanı	41°29'7.60"K 31°50'19.10"D	Endüstri

Örnekleme yapılırken mesafeye bağlı değişimlerin gözlemlenebilmesi ve hakim kaynağın diğer noktaları etkilemesinin önüne geçilmesi için noktalar arası mesafeye dikkat edilmiş olup bu mesafeler sırası ile;

- Örnekleme Noktası 1 - Örnekleme Noktası 2 arası mesafe: 4.2 km,
- Örnekleme Noktası 1 - Örnekleme Noktası 3 arası mesafe: 7.8 km,
- Örnekleme Noktası 2 - Örnekleme Noktası 3 arası mesafe: 4.7 km'dir.



**Şekil 3.1** Çalışma Alanı Genel Görünüm ve Örneklem Noktaları, Zonguldak, TÜRKİYE

### 3.2 ÖRNEKLEME NOKTALARININ SEÇİMİ

Çeşitli kirletici kaynaklardan atmosfere salınan partikül maddeler atmosferde türbülanslı rüzgar hareketleri ile birbirine karıştığından örneklenecek bölgelerin birbirinden tam olarak ayrılması mümkün değildir. Bu sebepten dolayı çalışma kapsamında örneklem noktaları daha çok örneklem yapılan bölgede hâkim olan kaynakların varlığına göre sınıflandırma yapılmıştır. Bu yöntem ile çalışma kapsamında 3 farklı nokta tanımlanmış olup bu noktalar sırası ile evsel ısınmadan kaynaklı hava kirliliğini, trafik kaynaklı hava kirliliğini ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan kirliliğini temsil eden bölgeler olarak sınıflandırılmıştır.

Örneklem noktaları bina, duvar gibi engellerden en az 2 m uzakta bulunmaktadır. Yağış düşme hattından 20 metreden fazla ve ağaçlar engel teşkil ediyorsa yağış düşme hattından 10 metre mesafede olmaktadır. Kısıntıya sebep olmayacak hava akışı sağlanmakta, örneklem istasyonlarına yakın olan baca veya yanma gazı boruları bulunmamaktadır. Örneklem yapılacak noktalar kaynak olarak değişkenlik gösterecek şekilde seçilmiştir. Meteorolojik parametreler zaman içinde değişim gösterdiğinden örneklem zaman aralığında bu değişimler devamlı takip edilmektedir.

US EPA (US Environmental Protection Agency)'nın örnekleme yapılırken dikkat edilmesi gereken belirtilen hususları göz önüne alınarak 3 farklı örnekleme noktası seçilmiştir. Örnekleme noktaları ile ilgili özellikler sırası ile aşağıda verilmiştir.

### **Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik)**

Çalışmada örnekleme noktalarından ilki Bülent Ecevit Üniversitesi Farabi Kampüsü Çevre Mühendisliği-İnşaat Mühendisliği Laboratuvar Binası olarak seçilmiştir. Zonguldak merkez ilçe ve Kozlu ilçesi sınırında olan bu bölge üniversitenin de bulunduğu bölge olup yerleşimin yoğun olduğu bir örnekleme noktasıdır. Bülent Ecevit Üniversitesi Kampüsü, devlet yurtları ve özel yurtlar, apartmanlar ve müstakil evlerin sayıca fazla olması örnekleme noktasında evsel ısınmadan kaynaklı kirlilik için gösterge olmuştur. Ayrıca örnekleme noktası kampüs sınırları içerisinde trafiğe biraz daha uzak bir nokta seçilerek trafik kaynaklı kirlilikten etkilenmemesi hedeflenmiştir.

### **Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik)**

Bu örnekleme noktası evsel ve endüstriyel kaynaklardan uzak daha çok karayolu trafiğinin hâkim olduğu ve gün boyunca sürekli araç geçişi olması nedeniyle trafik kaynaklı hava kirliliğinin olduğu bölge olarak sınıflandırılmıştır. Örnekleme cihazı Zonguldak-Ankara Karayolu 2.km'sinde bulunan özel bir firmaya ait fabrika alanı içerisinde kurularak partikül madde örnekleme gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktası Zonguldak-Ankara karayoluna (D750 karayolu) bitişik konumda bulunan aktif durumda olmayan bir fabrika alanında ve karayoluna 15 metre mesafede konumlandırılarak örnekleme yapılmıştır.

### **Örnekleme Noktası 3 (Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik)**

Endüstriyel kaynaklı kirliliği temsil eden bu nokta Zonguldak ili Kilimli ilçesi belediye binası yanı olup termik santral bölgesine yakınlığı sebebiyle elektrik üretim amaçlı termik santrallerden oluşan endüstriyel faaliyetlerin etkisini gösterdiği bir örnekleme noktasıdır. Örnekleme noktasına 5 km mesafede bulunan Çatalağzı beldesinde Çatalağzı Termik Santrali (ÇATES), Zonguldak Eren Enerji Termik Santrali 1 (ZETES-1), Zonguldak Eren Enerji Termik Santrali 2 (ZETES-2) ve Zonguldak Eren Enerji Termik Santrali 3

(ZETES-3) olmak üzere 4 adet ünite bulunmaktadır. Çatalağzı beldesinde Çatalağzı Termik Santralinin kurulu gücü 300 MW'dır. Sırası ile ZETES ünitelerinin (ZETES-1, ZETES-2, ZETES-3) kurulu güçleri; 160 MW, 1230 MW ve 600 MW'dır. Beldede toplam kurulu güç 2290 MW'dır. Yüksek üretim gücüne bağlı olarak santrallerde yüksek miktarlarda kömür kullanılmaktadır. Termik santral bölgesi olan bu örnekleme noktası şehirde endüstriden kaynaklı hava kirliliğini temsil etmektedir.

Örneklemelelerde yerel kaynaklardan doğrudan etkilenme işlemi en aza indirilecek şekilde aktif örnekleme yöntemlerinden biri olan basamaklı ayırıştırıcı yöntemi ile örneklemele gerçekleştirilmiştir.

### **3.3 PARTİKÜL ÖRNEKLEMESİ**

#### **3.3.1 Partikül Örnekleme Metodolojileri**

Hava kirliliği ve kalitesi çalışmasından örneklemele için farklı metodolojiler bulunmaktadır. Bunlar pasif örnekleme, aktif örnekleme, otomatik online analizörler ve uzaktan algılayıcılar ve biyoindikatörler olmak üzere 5 tipte incelenebilirler.

Pasif örnekleme metodolojisinde, çeşitli gazlar için kullanılan pasif örneklemeleci; gaz veya buhar halindeki kirletici numunelerini, atmosferde statik bir tabaka içinden difüzyon veya bir membran içinden permeasyon gibi fiziksel bir işlemle, atmosferden hız kontrollu olarak alabilen cihaz olarak tanımlanır. Ancak burada, havanın örneklemeleci içinden aktif bir hareketle geçmesi gerekmez. Modern pasif örnekleme yöntemleri; kurşun peroksit mumu yöntemi, Liesegang yöntemi veya Fukui yöntemi gibi difüzyon yolu olmaksızın doğrudan havaya maruz bırakılan absorblama yüzeylerini içeren daha önce kullanılan pasif örnekleme yöntemlerinden ayrılmalıdır. Bu ölçüm sonuçları, meteorolojik koşullara kuvvetle bağlıdır. Modern anlamda difüzyon tipi pasif örneklemeleci, Palmes ve Gunnison tarafından; permeasyon/difüzyon tipi örneklemeleci ise Reiszner ve West tarafından geliştirilmiştir.

Aktif örnekleme metodolojisinde, hava kalitesinin izlenmesi için kullanılan aktif örnekleme sistemlerinde; havanın fiziksel veya kimyasal toplama ortamına çekilebilmesi için elektrik enerjisine ihtiyaç duyulur. Toplama işlemi; absorpsiyon, adsorpsiyon, impaction (partikül

boyutuna göre seçimli toplama), filtrasyon, difüzyon, kimyasal reaksiyon veya bunların bir arada bulunması şeklinde olabilir. Kirletici parametrelerine yönelik konsantrasyonların belirlenebilmesi için, toplanan örnekler analiz edilir. Örneklenen hava hacmi değişebilir. Günlük veya saatlik ortalama konsantrasyonların belirlenebilmesi için yeterli hacmin bulunması gerekir.

Otomatik analizörler, örnekleyicilerin kullanım kolaylığı, düşük maliyeti gibi avantajları olmasına rağmen; saatler bazında veya daha kısa süreli ölçümler için otomatik cihazların kullanım zorunluluğu bulunmaktadır. Bu cihazlar, ölçülen gazın fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak sürekli tayinlerine olanak sağlarlar. Örneklenen hava, ya gazın optik özelliğine göre doğrudan reaksiyon hücresine girer ya da kimyasal ışımaya veya floresans ışığı üreterek kimyasal reaksiyon oluşur. Işık detektörü, ölçülecek kirleticinin konsantrasyonu ile orantılı olarak elektriksel bir sinyal oluşturur.

Otomatik analizörler, bir noktada sadece bir kirletici ölçümüne imkan tanırken uzaktan algılayıcılar belirli bir hat boyunca (normal olarak >100m) çok bileşenli ölçümlerin yapılmasına olanak sağlar. Mobil sistemler kullanılarak, alan içindeki 3-D (DIAL teknikleri ile) kirletici konsantrasyon haritaları oluşturulabilir.

Hava kalitesi de dahil olmak üzere çeşitli çevresel faktörleri belirlemek için, özellikle etkilerin araştırılmasında biyoindikatörlerin kullanılması gittikçe artan düzeyde ilgi alanına girmiş bulunmaktadır. "Biyozleme" terimi (genel olarak hava için uygulanır ve bitkileri kullanır) çok farklı düzeylerde farklı örneklem ve analiz yaklaşımlarını kapsar (Akcan ve Yeşilyurt 2001).

### **3.3.2 Basamaklı Ayırıştırıcı İle Partikül Maddelerin Toplanması**

Çalışmada aktif örnekleme metodolojisine göre partikül boyutuna göre seçimli toplama işlemi yapılmıştır. Belirlenen 3 farklı noktada örnekleme yapmak için Andersen Instruments Inc. Marka 8 kademeye sahip basamaklı ayırıştırıcı kullanılmıştır. 50×50×40 cm (L×W×H) boyutlarında koruma kutusu içine yerleştirilen basamaklı ayırıştırıcı ile beraber, sistemden hava geçişini sağlayan bir adet pompa ve birim zamanda ne kadar hava geçtiğini hesaplamak için bir adet gaz debi ölçer kutu içine yerleştirilmiştir. Yağmur ve

rüzgâr sebebiyle yerden kalkabilecek çökelmiş partiküllerin örneklemeyi etkilememesi için sistem yerden yaklaşık 1 metre yukarıda olacak şekilde bir stant üzerine konulmuştur.

Örnekleme sisteminin temel parçası Andersen Instruments Inc. Marka 20-800 model 8 kademedan oluşan basamaklı ayırıştırıcıdır (Şekil 3.2). 8 kademe sırası ile; Basamak 0, Basamak 1, Basamak 2, Basamak 3, Basamak 4, Basamak 5, Basamak 6, Basamak 7 ve Basamak F'dir. Her bir kademe farklı orifis çapına sahip olup bu sayede 10 µm partikül boyutundan 0.4 µm partikül çapına kadar örnekleme yapmaya olanak sağlamaktadır.



**Şekil 3.2** Çalışmada kullanılan basamaklı ayırıştırıcı sistemi genel görünüşü

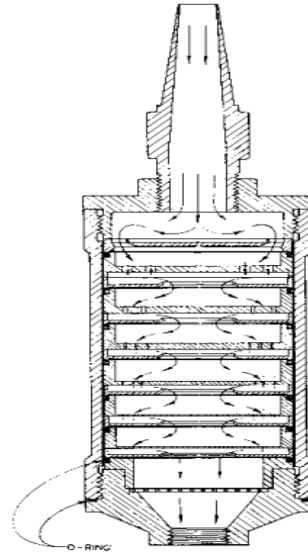
Her bir basamağa ait orifis çapı ve orifis adedi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Andersen Instrument Inc. basamaklı ayırıştırıcı için her bir basamağa karşılık gelen partikül boyutları, orifis çapları ve orifis adetleri

Basamak	Partikül Boyutu (µm)	Orifis Çapı (cm)	Orifis Adedi
0	9.0-10	0.2550	96
1	5.8-8.9	0.1887	96
2	4.7-5.7	0.0914	400
3	3.3-4.6	0.0711	400
4	2.1-3.2	0.0533	400
5	1.1-2.0	0.0343	400
6	0.7-1.0	0.0254	400
7	0.4-0.6	0.0254	201
F	<0.4	0.0279	Filtre Tutucu



Örnekleme için kullanılan sistemde hava, vakum pompası yardımı ile basamaklı ayırıştırıcıya girerek ilk olarak orifis ile karşılaşır. Orifislerin çapları ilk kademelerde büyüktür (0,2250 cm). İlerleyen her kademe için gittikçe daralan şekildedir. En son kademede orifis çapı 0,025 cm'ye kadar düşmektedir. Daralan orifis çapı yardımı ile her kademede hız artırılarak, orifislerin altında bulunan alüminyum plakaların üstündeki filtrelerde atalet yolu ile ayrılan partiküller tutulmaktadır. Ataleti en fazla olan büyük partiküller en üstten başlayarak, artan kademelerde azalan çaplara göre tutulmaktadır. Her bir plaka bir alttaki orifisin üzerinde yüksekte tutan üç adet eşit dağılmış noktanın üzerine oturmaktadır. Hava bu aradaki boşluktan geçerek bir alt kademeye erişmekte ve orada bulunan orifislerden geçerek hem istenilen hıza ulaşması hem de partiküllerin eşit dağılması sağlanmaktadır. En alt basamakta ise kalan partiküllerin geçen havadan ayrılması için toplama filtresi bulunmaktadır. Burada diğer kademelerde olduğu gibi çarpma yerine filtrasyon mekanizması uygulanmaktadır (Kuzu 2008). Partiküllerin basamaklı ayırıştırıcıya girdikten sonra izlemiş olduğu yol Şekil 3.3'de verilmiştir.



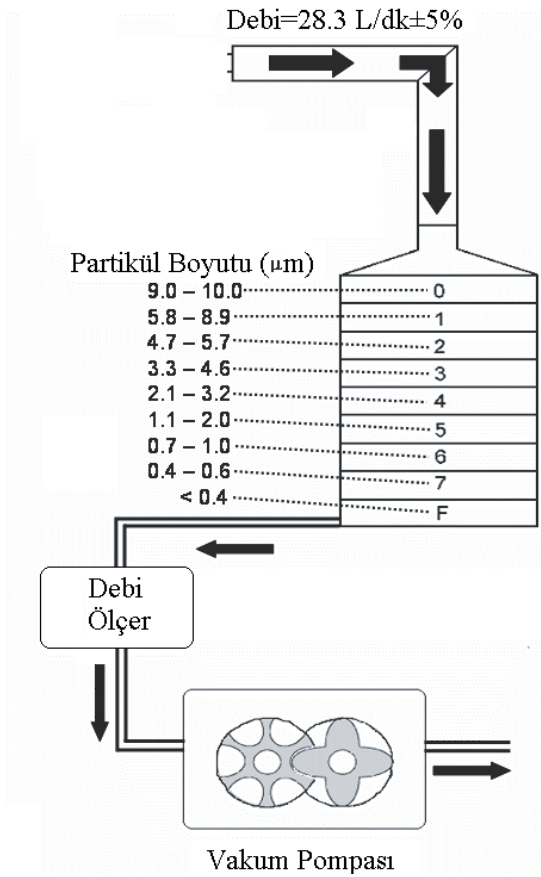
**Şekil 3.3** Partiküllerin basamaklı ayırıştırıcıda her bir basamaktan geçiş sırasında izledikleri yol (url-2).

Her bir basamakta tutulan partiküler madde boyutu Çizelge 3.3'de verilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan sistem şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Sistem; 8 kademeli basamaklı ayırıştırıcı, gaz debisi ölçer ve vakum pompası olmak üzere 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Sisteme sonradan eklenen gaz debi ölçer vakum pompasının tam verimle çalışıp çalışmadığını kontrol etmekle beraber örnekleme süresince sistemden geçen

havanın debisini hesaplamaktadır. Böylelikle partikül madde konsantrasyon hesaplaması yaparken oluşabilecek herhangi bir hatanın önüne geçilmesi hedeflenmiştir.

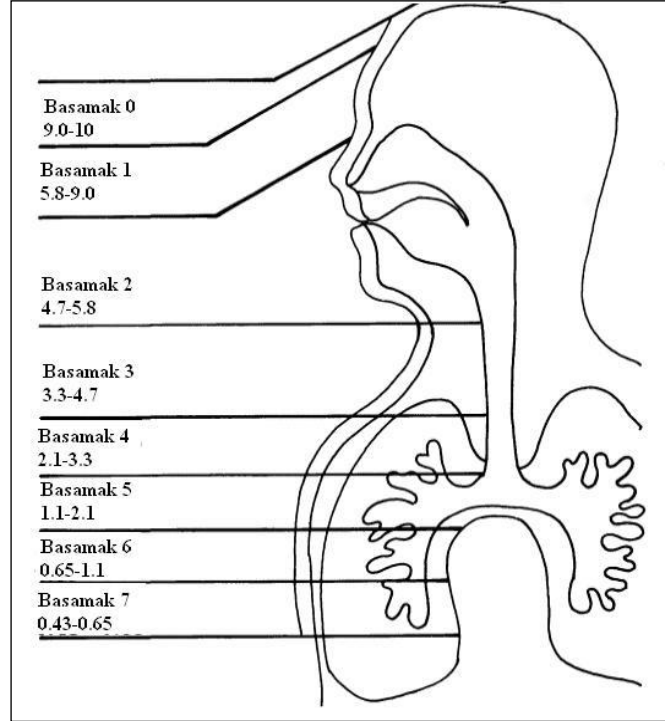
**Çizelge 3.3** Basamaklı ayırıştırıcı kademeleri ve her bir boyutta tutulan PM boyutları( $\mu\text{m}$ )

Basamaklı Ayırıştırıcı Kademeleri	Her bir kademede tutulan PM boyutları ( $\mu\text{m}$ )
Basamak 0	9.0-10.0
Basamak 1	5.8-8.9
Basamak 2	4.7-5.7
Basamak 3	3.3-4.6
Basamak 4	2.1-3.2
Basamak 5	1.1-2.0
Basamak 6	0.7-1.0
Basamak 7	0.4-0.6
Basamak F	<0.4



**Şekil 3.4** Çalışmada kullanılan sistem ve her bir basamakta tutulan partiküler madde boyutu-Şematik gösterim

Basamaklı ayrıştırıcı bir insanın solunum sistemini simule etmektedir. Burun ve ağızdan alınan nefesin alveollara kadar olan yolunda boyutlara göre partiküllerin ilerleyişini 8 kademe yardımıyla göstermektedir (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5** İnsanın solunum sistemine karşılık gelen basamaklı ayrıştırıcı kademeleri boyut aralıkları (µm) (Andersen non-viable cascade impactor manuel-Uyarlama)

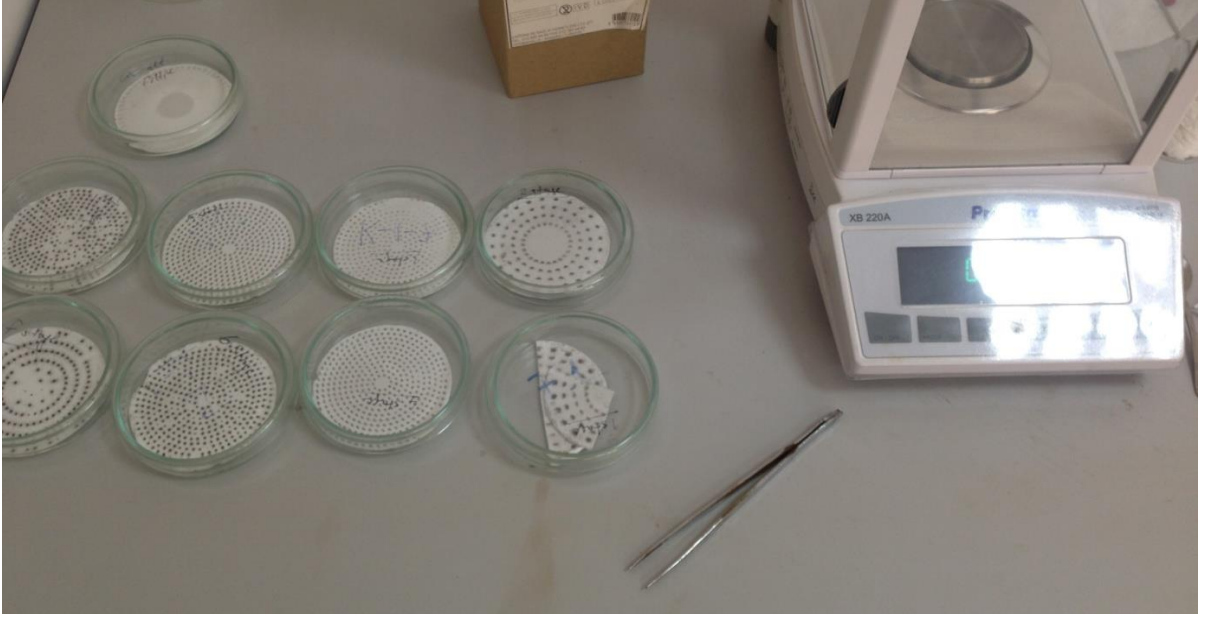
### 3.3.3 Gravimetrik Analiz

Örnekleme yapılırken basamaklı ayrıştırıcının her bir kademesine 8,2 cm çapa sahip Whatman marka 50mesh quartz filtreler yerleştirilmiştir. Literatüre bakıldığında basamaklı ayrıştırıcı ile çalışırken örnekleme süreleri değişiklik göstermektedir. Bunun sebebi hava kirliliğinin yoğunluğuna bağlı olarak filtrelerin tamamen partikül maddelerle dolması, orifislerin tıkanması ve vakum pompasının tam verimle çalışmaması olarak sıralanabilir.

Zonguldak bölgesi hava kirliliği açısından kritik seviyelerde kirletici konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle örnekleme süresi optimizasyonu yapılmış ve örnekleme periyodu 3 gün ( $\approx 72$  saat) olarak belirlenmiştir. Daha düşük süreli örnekleme yapıldığında kimyasal analizler için yeterli miktarda örnek toplanamamıştır. Uzun süreli örnekleme ise orifislerde tıkanmalar gözlemlenmiştir. Tıkanan orifisler basınçlı hava yardımıyla temizlenmiş ve örnekleme tekrardan başlanmıştır.

Çalışmada en önemli parametre toplanan numune miktarının doğruluğudur. Bu sebeple filtrelerin ön şartlandırılması ve örnekleme sonrası tartıma uygun hale getirilmesi işlemlerine dikkat edilmiştir. Filtreler ilk adım olarak 103 °C'ye önceden ısıtılmış etüv içinde 1 saat bekletilerek ortamdaki nemden almış olduğu nem bırakması sağlanmaktadır. Daha sonra bu filtreler petri kapları içinde %50±2 nemde, 20 °C'deki desikatörde 2 gün boyunca şartlandırma maksadıyla bekletilmektedir. Şartlanmış olan filtreler hassas terazi ile 48 saat sonunda tartılmakta ve örnekleme için uygun hale getirilmektedir. Örnekleme periyodu tamamlanmasının ardından basamaklı ayrıştırıcının içinden çıkarılan filtreler tekrar petri kaplarına konarak laboratuvara getirilmektedir. Alınan filtreler değişken nem ve sıcaklığa maruz kaldığından dolayı tekrar şartlandırmaya ihtiyaç duymaktadır. Bu sefer toplanan yoğunlaşabilir partikül maddeleri kaybetmemek amacıyla filtreler etüvde ön işlem yerine direkt olarak desikatöre alınmaktadır. Burada yine %50±2 nemde ve 20 °C'de 2 gün boyunca şartlandırılmaktadır. Daha sonra tekrar tartılarak her bir kademe için biriken partikül kütlesi belirlenmektedir.

Filtrelerin ilk tartım ağırlığı ile son tartım ağırlığı farkları alınarak toplanan partikül madde konsantrasyonları hesaplanmış ve filtreler daha sonra ağır metal analizleri için dondurucuda saklanmıştır. ICP-MS ve IC cihazları ile toplam 15 farklı element için analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler için her bir filtre 4 eşit parçaya bölünmüştür ve bu parçalardan bir tanesi ICP-MS analizinde, diğer bir parça IC analizinde kullanılmıştır. Son iki parça ise analizler sırasında oluşabilecek herhangi bir hata için tekrar deneyi yapmak amacıyla saklanmıştır (Şekil 3.6).



**Şekil 3.6** Toplanan örneklerin tartımı ve kimyasal analizler için filtrelerin kesilmesi işlemi

### **3.4 AĞIR METAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZLERİ**

#### **3.4.1 Ağır Metal Özellikleri**

Ağır metallerin kimyasal reaksiyonlardaki etkileri, fizyolojik ve taşınım sistemlerine etkileri, kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etkileri, alerjik olarak etkileri ve spesifik etkileri insan metabolizması üzerinde görülmektedir.

Ağır metaller doğal çevrimler haricinde insan faaliyetleri sonucunda atmosfere ve toprağa yayılmaya başlamışlardır. Endüstrileşme beraberinde ağır metal kirliliğini de getirmiş ve kirlilik değerleri önemli boyutlara ulaşmıştır. Her geçen gün insan etkisinden dolayı kirliliğin boyutları artmaktadır (Yavuz 2008).

Ağır metallerin çevrede birikmesine etki eden faktörler vardır. Bunlar bölgedeki yağış miktarı, hakim rüzgarların yönü ve hızları gibi iklimsel koşullar ile bölgenin bitki örtüsü ve rakımı olarak açıklanabilir. Atmosferde partiküllere bağlı olarak bulunabilen ağır metaller, partikülün büyüklük ve fiziksel duruma göre birikim yapmaktadırlar. Partikül büyüklüğü ağır metal toksisitesiyle doğrudan ilişkilidir. Endüstri tesislerinden kaynaklanan ağır metaller, bırakıldığı kaynağın etrafında baca yüksekliği ve hakim rüzgar yönüne göre

yayılmaktadırlar. Ayrıca yanma sırasında gaz fazına geçerek daha uzağa taşınabilirler. Çapı 10 µm'den büyük partiküller yer çekimine bağlı olarak çökme eğilimi göstermektedir ancak 0,1-10 µm aralığındaki partiküllerin çökme eğilimleri düşüktür. Bu sebeple atmosferde daha uzun süre askıda kalarak dağılırlar.

Literatür çalışması yapıldığında ağır metallerin birbirinden farklı proseslerden kaynaklanabildiği görülmüştür. Kaynak yaklaşımı yapıldığında spesifik olarak belirleyici kaynakların olduğu görülmüştür. Örneğin; As, Mn, V, sülfat ve amonyum fosil yakıt yanma prosesini temsil ederken, Al, Ca, Fe ve Mn konsantrasyonu artışı mineral toz ve yer kabuğu kaynağını işaret etmektedir (Lee and Hills 2003). Termik santrallerde proses kaynaklı uçucu küllerin kimyasal içeriklerinde Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, V, As, Ni, Cu, Cd ve Co olduğu görülmüştür. Doğrudan toprak kaynağını ifade eden elementler Al, Ca, Si, K, Ti ve Fe'dir (Watson and Chow 2001). Metal eritme tesislerinden kaynaklanan kirleticilere bakıldığında K, Fe, Mn, Zn, Mg, Si, Ca ve Al göze çarpmaktadır (Bilkis et al. 2004). Metalürjik proseslerden Cu, Ni ve Zn elementlerinin oluştuğu görülmüştür (Pacyna 1998). Cu, Zn, Br, Ca, Ba, Pb ve Fe taşıtlardan kaynaklı kirliliğin göstergeleri olabilir (Sternbeck 2001). Na, Ca ve Mg deniz tuzundan kaynaklanan kirlilik için kaynak yaklaşımına yol gösterebilmektedir (Canepari et al. 2009).

Kurşunun en yüksek yayılıma sahip olması, kadmiyumun toksikolojik olarak en büyük hasara yol açması ve kromun yaşamsal özellik göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik göstermesi incelemelerde göz önünde tutulması gereken hususlardır. Ayrıca kemik erimesi, saç ve deri üzerindeki etkileri açısından bakır, kanserojen, solunum ve alerjik etkileri yönünden nikel, solunum ve beyinde meydana getirdiği olumsuz etki yönünden mangan, vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek zehirlenmeye neden olan demir, üzerinde durulması gerek ağır metallere ön plana çıkanlarıdır (Kahvecioğlu vd. 2007).

Ayrıca çalışmada Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Manganez (Mn), Krom (Cr), Arsenik (As), Kobalt (Co), Cıva (Hg), Kadmiyum (Cd), Çinko (Zn), Bakır (Cu) ve Selenyum (Se) çalışılmıştır.

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Çevreyi kirleten en önemli kurşun kaynağı ise hava ile taşınan kurşundur. Bu hava kaynaklı metal partikülleri taşıtların egzoz gazlarından kaynaklanmaktadır. Atmosferdeki kurşunun %90'nının 1925'den bu yana kurşunlu benzinin kullanımı sonucu oluştuğu bilinmektedir (Çavuşoğlu vd. 2005).

Kurşun elementinin kullanıldığı alanlar; akü imali, kablo izolasyonu, madde ve diğer ürünler, mühimmat, alaşımlar, kimyasal maddeler ve pigmentler, radyasyon yalıtımları, benzin katkısı olarak sıralanabilir.

Demir, atom numarası 26 olan kimyasal element. Simgesi Fe'dir. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki katışkılarının kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir. Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılan ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Altı yaş ve daha küçük çocuklarda, yanlışlıkla aşırı dozda alınmış demir içeren ürünler ölüme neden olmaktadır. Buna rağmen ağız yolu ile alınan elementel demirin öldürücü dozu yaklaşık olarak vücut ağırlığının 200-250 mg/kg kadardır (Özkan 2009).

Nikel, atom numarası 28 olan ve simgesi Ni olan kimyasal bir elementtir. Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Kömürün yanması sonucunda meydana gelen nikel sülfat emisyonu, havadaki nikel sülfat emisyonunun %20-80'ini oluşturur. Avrupa'nın bazı kentlerinden uzak alanlarda 0-0,6 ng/m<sup>3</sup>, kent yakınında 9-50 ng/m<sup>3</sup> şehirlerde ise 60-300 ng/m<sup>3</sup> nikel konsantrasyonları tespit edilmiştir (Altundağ 2002).

Mangan çeliğin dayanımını geliştiren bir alaşım elementidir. Bu özelliği içinde bulunan karbon miktarına bağlıdır. Yüksek karbonlu çeliklerde manganın etkisi sertlik ve dayanımı artırmaktadır. Genellikle doğada demir elementi ve daha birçok elementle bağlı biçimde bulunmaktadır. Genellikle metal endüstrisinde alaşımlarda kullanılır özellikle paslanmaz çelik yapımında alaşımda gerekli bir hammaddedir (Dündar 2006).

Krom metalik bir elementtir ve erime noktasının 1857 °C olması nedeniyle, metallere sertlik sağlanması ve zırhlı araç yapımı için kullanılır. En önemli kullanım alanı Ni ile beraber paslanmaz çeliklerdedir. Oluşturduğu kromoksit tabakası çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplar ve kimyasal korozyona karşı dayanıklılık sağlar. Solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenmemiştir (Efeçinar 2009).

Arsenik, bileşiklerinde +5, +3 ve -3 değerlikleri alabilir. Çeşitli arsenik bileşiklerinin vücut dokuları ve fonksiyonları üzerindeki zararlı etkileridir. Arsenikli bileşikler, böcek ve tarım ilaçları, fare zehri, bazı kanser ilaçları, boya, duvar kağıdı, seramik gibi çeşitli ürünlerin imalatında kullanılır. Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve lazer üretimindedir. Madencilik, demir-dışı metallerin eritilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirletmesine sebep olmaktadır. Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0,02-4 ng/m<sup>3</sup> arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3-200 ng/m<sup>3</sup> arasındadır (Denizli 2008).

Kobalt elementi iki ya da fazla bileşenli toz metallerin yapılandırılmasında ve kesici takımlarda kullanılır. Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında %75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır (Kahvecioğlu 2004).

Cıva, hava, su ve toprakta birkaç şekilde bulunur. Bunlar, elementel cıva, inorganik ve organik cıva bileşikleri şeklindedir. Cıva, doğada mevcut olan bir elementtir. İnsanlar cıvayı; yiyeceklerden, çevresel ve endüstriyel ortamlarda ve amalgam bileşiklerinden alırlar. Bazı



mikroorganizmalar cıvayı daha zehirli bir hali olan metil cıvaya dönüştürür. Bu bileşik, çevrede en çok karşılaşılan organik cıva bileşiğidir ve besin zincirinde birikir (url-3).

Kadmiyum, simgesi “Cd” ve atom numarası 48 olan kimyasal elementtir. Kadmiyumun en önemli kullanılışı çelik kaplamacılığıdır. Çünkü çok kolay kaplanır ve oksidasyona dirençli, kararlı bir yüzey meydana getirir. Kaplama ya elektrolizle veya buhar kaplaması şeklinde yapılır.

Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir. Genelde yıllık ortalama miktar, kırsal alanlarda 1-5 ng/m<sup>3</sup>, kentsel alanlarda 5-15 ng/m<sup>3</sup>, endüstriyel alanlarda 15-50 ng/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Avrupa ülkelerinde yapılan ölçümlerde, dünyanın çeşitli ülkelerinde tespit edilen miktarlar; kırsal alanlarda 0,1-1 ng/m<sup>3</sup>, kentsel alanlarda 1-50 ng/m<sup>3</sup>, endüstriyel bölgelerde 1-100 ng/m<sup>3</sup> kadmiyum konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir (Akcan ve Yeşilyurt 2001).

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılğandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; 5 mg/m<sup>3</sup> ile 10 mg/m<sup>3</sup> ve çinko oksit dumanı için izin verilen değerler ise 5 mg/m<sup>3</sup> ile 10 mg/m<sup>3</sup> 'dür (Kahvecioğlu vd. 2004).

Bakır, sembolü "Cu" ve atom numarası 29 olan kimyasal elementtir. İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2–5 mg arasında bakır gerektirir. Taşıtların motor alaşımları içindeki bakır aşınma sırasında egzoz gazları ve diğer partiküller ile birlikte çevreye atılmaktadır. Ayrıca, bakırın toprakta bulunabilme sınırı 5-5,6 mg/kg civarındadır (Altundağ 2002).

Selenyum (simgesi Se), atom numarası 34, kütle numarası 78.96 olan, periyodik cetvelin 4. periyodunda 6a grubunda bulunan element. 6a'nın 3. elementidir. Vücudumuzun gerek duyduğu minerallerdendir. Deniz ürünleri, yumurta, karaciğerin yapısında bulunur. Uçak malzemesi, cam, plastik ve ilaç üretimi gibi pek çok alanda kullanılan selenyum, patlayıcı madde malzemesi olarak da kullanılmaktadır (url-4).

### 3.4.2 Ağır Metal Analizleri

Ağır metal analizleri için öncelikle toplanan örneklerin analize uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Analizler için örneklerin sıvı hale getirilmesi gerektiğinden, öncelikle mikrodalga yakma metodu ile örnekler sıvı ortama alınmıştır. Çalışmada kullanılan filtre kâğıtlarının analizlere olan etkisini görmek için yapılan her işlem şahit numune olarak bir adet filtreye de yapılmıştır. Şahit numune, örnekleme öncesinde şartlandırma aşamasından analizlerin son anına kadar aynı işlemlere tabii tutulmuş, sadece basamaklı ayrıştırıcı cihazı ile örnekleme yapılmayarak temiz bırakılmıştır. Cihaz okumalarından sonra elde edilen konsantrasyon değerleri, şahit numune konsantrasyon değerlerinden çıkarılarak ağır metal konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Basamaklı örnekleme cihazında toplanan her basamaktaki filtreler örnekleme sonrası 4 eşit parçaya bölünmüştür ve örnekleme filtresinden alınan bir parça ağır metal analizinde kullanılmıştır. ICP-MS cihazıyla gerçekleştirilecek analizler için filtreler öncelikle sıvı ortama geçirilmiştir. Bunun için filtre küçük parçalara bölünmüş mikrodalga kabına aktarılmıştır. Üzerine 5 ml HNO<sub>3</sub>, 3 ml HCl ve 1 ml HF eklenmiştir. Eklenen kimyasalların reaksiyona girmesi için 30 dk beklenmiştir (Şekil 3.7) Mikrodalga yakma metodu için Berghof marka Speedwave model mikrodalga sistemi kullanılmıştır. Mikrodalga sisteminde yakılan örnekler, oda sıcaklığına soğutulularak ICP-MS analizleri için hazır hale getirilmiştir. Mikrodalga sistemi için çalışma şartları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

**Çizelge 3.4** Mikrodalga sistemi çalışma şartları

Mikrodalga Sistemi Çalışma Şartları				
Sıcaklık (C°)	Basınç	Ramp	Zaman (dk)	Güç (W)
130	50	10	15	70
160	50	5	20	80
170	50	5	20	80
50	50	1	5	60
50	50	1	5	60



**Şekil 3.7** Kullanılan mikrodalga kapları ve kimyasal ilavesiyle gerçekleşen reaksiyon

Mikrodalgada parçalama işlemi bittikten sonra numuneler saf su ile seyreltilerek içerisinde kalabilecek herhangi bir katı parça olma ihtimaline karşı süzölmüştür. Daha sonra ICP-MS cihazına verilen numunelerde Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe, Ni, Na, Mg, K ve Ca elementleri için analiz yapılmıştır.

ICP'de plazma tekniği kullanılmaktadır. Plazmanın oluşturulduğu "torch" iç içe geçmiş üç kuartz kanaldan oluşmaktadır. Bu kanalların dış kısmındaki iki tanesinden argon gazı, içteki enjektör adı verilen küçük kısımdan ise argon gazı ile birlikte numune püskürtölmektedir. Argon gazı ile birlikte enjektörün uç kısmından püskürtölen numune, bu bölgenin kenarındaki metal bobine uygulanan radyo frekans sinyali ile indüklenerek plazma haline getirilir. Plazmanın orta kısmındaki sıcak bölgeden gelen emisyonlar analiz için kullanılmaktadır. Bu bölgede sıcaklık yaklaşık olarak 7000 °C-8000 °C seviyelerine kadar yükselmektedir.

Analiz için kullanılan ICP-MS cihazı Perkin Elmer Nexian 300D cihazıdır. Cihazın beraberinde CETAC marka ADX-500 model otomatik örnekleyici bulunmaktadır. (Şekil 3.8) Analiz sırasında ICP-MS çalışma koşulları ise; RF gücü 1000W, nebulizer gaz akış oranı 0.99 ml/dk, auxiliary gaz akış hızı 1,2 ml/dk, lens voltajı -9,75 V ve oksit oranı %0,021'dir.



**Şekil 3.8** Ağır metal analizlerinin yapıldığı ICP-MS cihazı ve otomatik örnekleme

Cihazın kalibrasyonunda Nexian Setup çözeltisi ve stok çözeltiler kullanılmıştır. Tüm çözeltiler Zeener Power I cihazından alınan 18,3 M $\Omega$ -cm özellikli ultra saf su ile hazırlanmıştır. Numune hazırlama aşamasında kullanılan HNO<sub>3</sub>, HCl ve HF ise suprapure saflığında (MERCK) kullanılmıştır. Analizlerde metal okumaları 5 noktalı kalibrasyon eğrileri çizdirilerek yapılmıştır.

### **3.5 İYON ÖZELLİKLERİ VE ANALİZLERİ**

#### **3.5.1 İyon Özellikleri**

Suda çözünebilir iyonlar atmosferik proseslerin oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Higroskopik özelliğinden dolayı atmosferdeki aerosollerin boyutunu ve kalış sürelerini değiştirebilir. Bu olay doğrudan ve dolaylı olarak partiküllerin ışınım gücünü ve bulut oluşum mekanizmasını etkileyebilir. Ayrıca partiküllerin iyonik kompozisyonu partiküllerin asiditesini etkileyerek sıvı fazda ve gaz- partikül faz arasındaki yarı uçucu bileşiklerin kimyasal reaksiyonlarında değişikliklere sebep olabilir (Salma et al. 2005).

Çalışmada iyon kromatografisi cihazı yardımı ile nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları analizleri yapılarak 3 farklı kirletici kaynağı için konsantrasyonlar belirlenmiştir.

Nitrat, azotlu bileşikler grubundan olan maddelerdendir. Nitrat, doğal olarak bitkilerde su ve toprakta sodyum nitrat, az miktarda da potasyum nitrat halinde bulunur. Nitrat, üç oksijen atomundan oluşan bir nitrik asit tuzu iyonudur. Moleküler ağırlığı 62 gr'dır (Canepari et al. 2009).

Sülfat, inorganik kimyada sülfürik asidin bir tuzudur. Sülfat iyonu, poliatomik bir anyondur. Ampirik formülü  $\text{SO}_4^{2-}$ 'dir ve moleküler ağırlığı 96,06'dır. Toprak kaynaklı kirlilik göstergesi olan sülfat partikül maddeleri oluşturan ikincil organikler olarak tanımlanabilir (Tsiouridou et al. 2003).

Magnezyum (Mg), gümüş beyazlığında bir metaldir ve genellikle alaşım maddesi olarak, yani başka metallerle karıştırılarak kullanılır. Kimyasal simgesi Mg, atom numarası 12; atom ağırlığı 24,312 g olan bu element en hafif metallerden biridir. Geniş bir kullanım alanı vardır. Eczacılık alanında önem taşıyan bileşikleri de vardır. İtici özellikteki bileşiklerin yapısına katılır. Döküm demir yapımında ve uranyum başta olmak üzere çeşitli metallerin tuzlarından saflaştırılması işleminde kullanılır (Canepari et al. 2009).

Kalsiyum, toprak alkalileri grubundan metalik bir elementtir. Metalik kalsiyum gümüş gibi parlaktır. Özgül ağırlığı  $1,55 \text{ g/cm}^3$ 'tür.  $851 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir.  $1439 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar. İnsan vücudunda makro yapıda bulunur (url-5).

### 3.5.2 İyon Analizleri

İyon kromatografisi (IC), iyon değiştirme reçineleri tarafından iyonları ayırma ve tayin etme esasına dayanmaktadır. Anyonları ayırmak için anyon değiştirme reçineleri, katyonları ayırmak için katyon değiştirme reçineleri kullanılır. Kati bir maddenin yapısında bulunan iyonların, bu kati maddenin temasta olduğu bir çözelti içindeki aynı cins yüklü olan başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirilmesi özelliğine dayanır. Kullanılan bu kati maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü maddelerdir.

Basamaklı örnekleme cihazında toplanan her basamaktaki filtreler örnekleme sonrası 4 eşit parçaya bölünmüştür ve örnekleme filtresinden alınan bir parça ağır metal analizinde kullanıldıktan sonra diğer bir parça ise IC analizlerinde kullanılmıştır.

Toplanan örneklerin sıvı ortama geçirilmesi için öncelikli olarak ultrasonik banyo yardımı ile ekstraksiyon yapılmış ve numuneler analize hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan filtre kâğıtlarının analizlere olan etkisini görmek için yapılan her işlem şahit numune olarak bir adet filtreye de yapılmıştır. Şahit numune, örnekleme öncesinde şartlandırma aşamasından analizlerin son anına kadar aynı işlemlere tabii tutulmuş, sadece basamaklı ayrıştırıcı cihazı ile örnekleme yapılmayarak temiz bırakılmıştır. Cihaz okumalarından sonra elde edilen konsantrasyon değerleri, şahit numune konsantrasyon değerlerinden çıkarılarak iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır.

IC analizleri için daha önceden kesilmiş olan  $\frac{1}{4}$  filtre kağıdı propan-2-ol (0.5 ml) ile ıslatılmış ve ultrasonik banyo yardımı ile 10 ml iyonize su ilave edilerek, su-çözünebilen aerosollerin ayrışması için 40 dk ekstrakte edilmiştir (Jennings ve diğ., 2006). Ekstraksiyon işleminden sonra örnekler Thermo Sientific Dionex ICS-1100 marka cihazda analiz edilmiştir. IC cihazında anyon analizi için AS4A-SC kolon ve sisteme eluent olarak kullanılan deionize su ile 0.1 M sodyum hidroksit çözeltisini taşıyan GP40 model pompa bulunmaktadır. Ayrıca katyon analizleri için sistemde CS12A analitik kolon ve eluent olarak da 30 mN sülfirik asit kullanılmaktadır. Kalibrasyon eğrisi için 0.01-10 ppm aralığında konsantrasyonları bilinen stok çözeltiler kullanılmış ve oluşturulan kalibrasyon eğrilerine göre örneklerin okumaları gerçekleştirilmiştir. IC yardımıyla yapılan örneklemelelerde; nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları için konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

## BÖLÜM 4

### BULGULAR VE TARTIŞMALAR

#### 4.1 KÜTLESEL KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI

Tez çalışmasında en önemli husus filtreler üzerine toplanan partiküler maddelerin gravimetrik analizlerinin doğru olarak yapılmasıdır. Bu sebeple örnekleme başlamadan önce yapılan ön şartlandırma ve örnekleme işleminden sonraki şartlandırma işlemine dikkat edilmiş ve her bir filtre kağıdının ilk tartımı ile son tartımı arasındaki ağırlık farkı ( $\mu\text{g}$ ), örnekleme süresince sistemden geçen toplam hava miktarına ( $\text{m}^3$  hava) bölünerek (formül 5) PM konsantrasyonları  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır.

$$PM \text{ konsantrasyonu } \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{filte kağıdı son tartım } (\mu\text{g}) - \text{filte kağıdı ilk tartım } (\mu\text{g})}{\text{örnekleme süresince vakumlanan hava } (\text{m}^3)} \quad (4.1)$$

3 farklı örnekleme noktasında ağır metal ve iyon içeriklerinin çıkarılmasından önce gravimetrik yöntemle partikül madde konsantrasyonları hesaplanmıştır. 0,43  $\mu\text{m}$  ve daha küçük partikül boyutundan, 9  $\mu\text{m}$  ve daha büyük partikül boyutlarına kadar örnekleme yapmaya imkan veren basamaklı ayrıştırıcı sisteminde  $\text{PM}_{10}$  hesaplamaları için <0.43, 0.43–0.65 ve 0.65–1.1  $\mu\text{m}$  aralığındaki partikül madde ağırlıkları kullanılmıştır.  $\text{PM}_{2.5}$  hesaplamaları için <0.43, 0.43–0.65, 0.65–1.1 ve 2.1–3.3  $\mu\text{m}$  aralığındaki partikül madde ağırlıkları ve  $\text{PM}_{10}$  hesaplamaları için basamaklı ayrıştırıcının 8 basamağı da kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen partikül madde konsantrasyon değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Örnekleme sonucu elde edilen numunelerin detaylı olarak yapılan PM konsantrasyon hesapları sırası ile Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. İlgili çizelgelerde her bir örnekleme noktasından elde edilen filtre kağıtlarının örnekleme öncesi ve sonrası

ağırlıkları ve sistemden vakumlanan hava miktarına bağlı olarak PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyon değerleri bulunmaktadır.

Örnekleme yapıldığı Ocak-Şubat-Mart 2016 döneminde Hava Kalitesi İzleme İstasyonu Zonguldak ili PM<sub>10</sub> verileri, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın ilgi web sitesinden alınmış ve sonuç-öneriler kısmında karşılaştırma amaçlı kullanılmıştır. (Şekil 4.1), (url-6).

Tez çalışması 2015-2016 güz döneminde başlamıştır. 3 farklı örnekleme noktası için örnekler alınarak kütleli veriler elde edilmiştir. Elde edilen veriler basamaklı ayrıştırıcı kademelerine göre PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ve PM<sub>1</sub> konsantrasyon değerleri olarak sınıflandırılmış ve partikül madde konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Çalışma sonucu evsel kaynaklı kirlilik noktası, trafik kaynaklı kirlilik noktası ve endüstri kaynaklı kirlilik noktası için PM<sub>10</sub> konsantrasyon değerleri sırasıyla 142,98 µg/m<sup>3</sup>, 105,47 µg/m<sup>3</sup> ve 98,88 µg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. PM<sub>2.5</sub> için konsantrasyon değerleri sırasıyla 89,07 µg/m<sup>3</sup>, 79,69 µg/m<sup>3</sup> ve 69,02 µg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Son olarak çalışmada PM<sub>1</sub> için konsantrasyon değerleri sırasıyla 58,60 µg/m<sup>3</sup>, 49,22 µg/m<sup>3</sup> ve 52,46 µg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.1** Çalışmada 3 farklı kirlilik kaynağından elde edilen verilere göre PM konsantrasyonları, kaba ve ince partikül yüzde dağılımları

Örnekleme Noktası	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	PM <sub>1</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Kaba Partikül (%)	İnce Partikül (%)
Evsel Kaynaklı Kirlilik	142,98	89,07	58,60	37,7	62,3
Trafik Kaynaklı Kirlilik	105,47	79,69	49,22	24,55	75,45
Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik	93,88	69,02	52,46	26,47	73,53

Konsantrasyon değerleri, Ulusal Hava Kalitesi İndeksi Kesme Noktalarına (Çizelge 4.2) göre incelendiğinde ayları PM<sub>10</sub> konsantrasyonları “Hassas” seviyede olup mart ayı PM<sub>10</sub> konsantrasyonunun “Orta” seviyede olduğu görülmüştür. Ocak ve şubat aylarının PM<sub>10</sub>



konsantrasyonun mart ayına göre yüksek olması mevsim etkisinde olup, il merkezinde kışın ısınma kaynaklı kömür kullanımının olmasıyla ilişkilendirilebilir. Mart ayı içerisinde de konsantrasyon değeri “Hassas” değerlere yakın olmakla beraber mevsim geçişiyle beraber ısınma ihtiyacının azalması ile sonraki aylarda konsantrasyon miktarında düşüş gözlemlenmesi beklenmektedir ancak şehirdeki trafik emisyonları, endüstri ve atmosferik etkilerle beraber konsantrasyon seviyelerinin “Orta” seviyede devam ettiği görülmüştür.

**Çizelge 4.2** Ulusal Hava Kalitesi İndeksi Kesme Noktaları

İndeks	HKİ	SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	CO [µg/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	PM10 [µg/m <sup>3</sup> ]
		1 Sa. Ort.	1 Sa. Ort.	8 Sa. Ort.	8 Sa. Ort.	24 Sa. Ort.
<b>İyi</b>	0 – 50	0-100	0-100	0-5500	0-120 <sup>L</sup>	0-50
<b>Orta</b>	51 – 100	101-250	101-200	5501-10000	121-160	51-100 <sup>L</sup>
<b>Hassas</b>	101 – 150	251-500 <sup>L</sup>	201-500	10001-16000 <sup>L</sup>	161-180 <sup>B</sup>	101-260 <sup>U</sup>
<b>Sağlıksız</b>	151 – 200	501-850 <sup>U</sup>	501-1000	16001-24000	181-240 <sup>U</sup>	261-400 <sup>U</sup>
<b>Kötü</b>	201 – 300	851-1100 <sup>U</sup>	1001-2000	24001-32000	241-700	401-520 <sup>U</sup>
<b>Tehlikeli</b>	301 – 500	>1101	>2001	>32001	>701	>521

L: Limit Değer, B: Bilgi Eşiği, U: Uyarı Eşiği

**Çizelge 4.3** Örnekleme Noktası 1 (Evsel Isınma Kaynaklı Kirlilik)

Örnekleme Noktası 1, 11 Ocak 2016								
Örnekleme Filtresi İlk Ölçüm, a (gr)	Örnekleme Filtresi Son Ölçüm, b (gr)	c= b-a (µg)	d <sub>p</sub> (µm)	Basamaklı Ayırıştırıcı Kademeleri	% Ağırlık	% Toplam		
Filtre 1	0,4699	Filtre 1	0,4714	1479,2205	>9.0	0	14,7541	14,7541
Filtre 2	0,4684	Filtre 2	0,4691	657,4313	5.8 – 9.0	1	6,5574	21,3115
Filtre 3	0,4701	Filtre 3	0,4707	657,4313	4.7 – 5.8	2	6,5574	27,8689
Filtre 4	0,4704	Filtre 4	0,4714	986,1470	3.3 – 4,7	3	9,8361	37,7049
Filtre 5	0,4725	Filtre 5	0,4730	493,0735	2.1 – 3.3	4	4,9180	42,6230
Filtre 6	0,4714	Filtre 6	0,4730	1643,5783	1.1 – 2.1	5	16,3934	59,0164
Filtre 7	0,4697	Filtre 7	0,4719	2136,6518	0.65 – 1.1	6	21,3115	80,3279
Filtre 8	0,4701	Filtre 8	0,4715	1479,2205	0.43 – 0.65	7	14,7541	95,0820
Filtre 9	0,4689	Filtre 9	0,4694	493,0735	<0.43	F	4,9180	100,0000
<b>PM<sub>10</sub> için;</b>			<b>PM<sub>2,5</sub> için;</b>			<b>PM<sub>1</sub> için;</b>		
Filtre üzerinde toplanan : 10025,8277 µg			Filtre üzerinde toplanan : 6245,5976 µg			Filtre üzerinde toplanan : 4108,9458 µg		
Hava Miktarı : 70,01 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 70,01 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 70,01 m <sup>3</sup>		
PM <sub>10</sub> Konsantrasyon : 142,9749 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>2,5</sub> Konsantrasyon : 89,0663 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>1</sub> Konsantrasyon : 58,5963 µg/m <sup>3</sup>		

\* a: Örnekleme Filtresi İlk Ölçüm, (gr)

\* b: Örnekleme Filtresi Son Ölçüm, (gr)

\* c: Örneklenen PM miktarı, (µg)

Kütleli olarak yapılan hesaplamalarda Örnekleme Noktası 1 için; ince ve ultra ince partiküller (<PM<sub>2,5</sub>) toplam partikül maddenin %62,3'üdür. Kaba partiküller ise %37,7 olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.4** Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik)

Örnekleme Noktası 2, 8 Şubat 2016										
Örnekleme Ölçüm, a (gr)	Filtresi	İlk	Örnekleme Ölçüm, b (gr)	Filtresi	Son	c= b-a (µg)	d <sub>p</sub> (µm)	Basamaklı Ayrıştırıcı Kademeleri	% Ağırlık	% Toplam
Filtre 1		0,4694	Filtre 1		0,4701	657,4313	>9.0	0	8,8889	8,8889
Filtre 2		0,4691	Filtre 2		0,4694	328,7157	5.8 – 9.0	1	4,4444	13,3333
Filtre 3		0,4707	Filtre 3		0,4712	493,0735	4.7 – 5.8	2	6,6667	20,0000
Filtre 4		0,4701	Filtre 4		0,4704	328,7157	3.3 – 4,7	3	4,4444	24,4444
Filtre 5		0,4720	Filtre 5		0,4730	986,1470	2.1 – 3.3	4	13,3333	37,7778
Filtre 6		0,4714	Filtre 6		0,4725	1150,5048	1.1 – 2.1	5	15,5556	53,3333
Filtre 7		0,4697	Filtre 7		0,4717	1972,2940	0.65 – 1.1	6	26,6667	80,0000
Filtre 8		0,4702	Filtre 8		0,4709	657,4313	0.43 – 0.65	7	8,8889	88,8889
Filtre 9		0,4691	Filtre 9		0,4699	821,7892	<0.43	F	11,1111	100,0000
<b>PM<sub>10</sub> için;</b>			<b>PM<sub>2,5</sub> için;</b>			<b>PM<sub>1</sub> için;</b>				
Filtre üzerinde toplanan : 7396,1024 µg			Filtre üzerinde toplanan : 5588,1662 µg			Filtre üzerinde toplanan : 3451,5144 µg				
Hava Miktarı : 69,96 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 69,96 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 69,96 m <sup>3</sup>				
PM <sub>10</sub> Konsantrasyon : 105,4733 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>2,5</sub> Konsantrasyon : 79,6909 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>1</sub> Konsantrasyon : 49,2209 µg/m <sup>3</sup>				

\* a: Örnekleme Filtresi İlk Ölçüm, (gr)

\* b: Örnekleme Filtresi Son Ölçüm, (gr)

\* c: Örneklenen PM miktarı, (µg)

Kütleli olarak yapılan hesaplamalarda Örnekleme Noktası 2 için; ince ve ultra ince partiküller (<PM<sub>2,5</sub>) toplam partikül maddenin %75,55'üdür. Kaba partiküller ise %24,55 olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.5** Örnekleme Noktası 3 (Endüstri Kaynaklı Kirlilik)

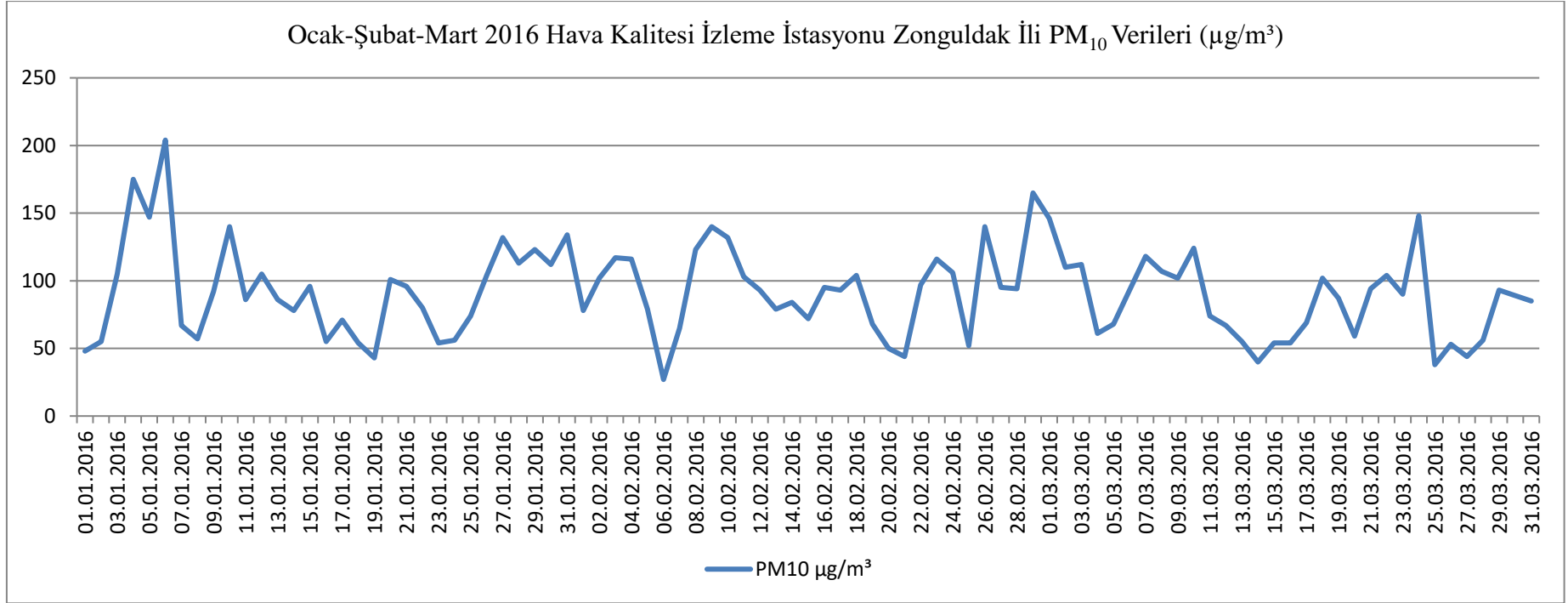
Örnekleme Noktası 3, 14 Mart 2016										
Örnekleme Ölçüm, a (gr)	Filtresi	İlk	Örnekleme Ölçüm, b (gr)	Filtresi	Son	c= b-a (µg)	d <sub>p</sub> (µm)	Basamaklı Ayırıştırıcı Kademeleri	% Ağırlık	% Toplam
Filtre 1	0,5549		Filtre 1	0,5557		774,4681	>9.0	0	11,7647	11,7647
Filtre 2	0,5530		Filtre 2	0,5534		387,2340	5.8 – 9.0	1	5,8824	17,6471
Filtre 3	0,5549		Filtre 3	0,5553		387,2340	4.7 – 5.8	2	5,8824	23,5294
Filtre 4	0,5547		Filtre 4	0,5549		193,6170	3.3 – 4,7	3	2,9412	26,4706
Filtre 5	0,5565		Filtre 5	0,5566		193,6170	2.1 – 3.3	4	2,9412	29,4118
Filtre 6	0,5565		Filtre 6	0,5574		968,0851	1.1 – 2.1	5	14,7059	44,1176
Filtre 7	0,5553		Filtre 7	0,5566		1355,3191	0.65 – 1.1	6	20,5882	64,7059
Filtre 8	0,5555		Filtre 8	0,5570		1548,9362	0.43 – 0.65	7	23,5294	88,2353
Filtre 9	0,5530		Filtre 9	0,5537		774,4681	<0.43	F	11,7647	100,0000
<b>PM<sub>10</sub> için;</b>			<b>PM<sub>2,5</sub> için;</b>			<b>PM<sub>1</sub> için;</b>				
Filtre üzerinde toplanan : 6582,9787 µg			Filtre üzerinde toplanan : 4840,4255 µg			Filtre üzerinde toplanan : 3678,7234 µg				
Hava Miktarı : 70,02 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 70,02 m <sup>3</sup>			Hava Miktarı : 70,02 m <sup>3</sup>				
PM <sub>10</sub> Konsantrasyon : 93,8776 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>2,5</sub> Konsantrasyon : 69,0276 µg/m <sup>3</sup>			PM <sub>1</sub> Konsantrasyon : 52,4610 µg/m <sup>3</sup>				

\* a: Örnekleme Filtresi İlk Ölçüm, (gr)

\* b: Örnekleme Filtresi Son Ölçüm, (gr)

\* c: Örneklenen PM miktarı, (µg)

Kütleli olarak yapılan hesaplamalarda Örnekleme Noktası 3 için; ince ve ultra ince partiküller (<PM<sub>2,5</sub>) toplam partikül maddenin %73,53'üdür. Kaba partiküller ise %26,47 olarak hesaplanmıştır.



\*Ocak-Şubat Mart 2016 dönemi minimum PM<sub>10</sub> değeri:27 µg/m<sup>3</sup>

\* Ocak-Şubat Mart 2016 dönemi maksimum PM<sub>10</sub> değeri:204 µg/m<sup>3</sup>

\* Ocak-Şubat Mart 2016 dönemi ortalama PM<sub>10</sub> değeri:91 µg/m<sup>3</sup>

**Şekil 4.1** Çalışmada örneklemlerin yapıldığı Ocak-Şubat-Mart 2016 döneminde Hava Kalitesi İzleme İstasyonu Zonguldak ili PM<sub>10</sub> verileri (µg/m<sup>3</sup>) (url-6)

## 4.2 PARTİKÜL MADDE ORTALAMA ÇAPLARININ BELİRLENMESİ

PM boyut dağılım analizi yapıldıktan sonra partiküllerin çaplarına göre dağılımları incelenmiştir. (Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) Geometrik Standart Sapma (Geometric Standard Deviation-GSD) parametleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama için 4.2 no'lu formül kullanılmıştır.

$$GSD (\sigma_g) = \frac{\%84,13d_p}{\%50d_p} = \frac{\%50d_p}{\%15,87d_p} \quad (4.2)$$

Örnekleme Noktası 1 (Evsel Isınma Kaynaklı Kirlilik) için;

$$GSD (\sigma_g) = \frac{\%84,13d_p}{\%50d_p} = \frac{4,2}{1,8} = 2,33 \quad GSD (\sigma_g) = \frac{\%50d_p}{\%15,87d_p} = \frac{1,8}{0,58} = 3,10$$

Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik) için;

$$GSD (\sigma_g) = \frac{\%84,13d_p}{\%50d_p} = \frac{4}{1,3} = 3,07 \quad GSD (\sigma_g) = \frac{\%50d_p}{\%15,87d_p} = \frac{1,3}{0,33} = 3,93$$

Örnekleme Noktası 3 (Endüstri Kaynaklı Kirlilik) için;

$$GSD (\sigma_g) = \frac{\%84,13d_p}{\%50d_p} = \frac{5,7}{2,8} = 2,03 \quad GSD (\sigma_g) = \frac{\%50d_p}{\%15,87d_p} = \frac{2,8}{0,25} = 11,2$$

Log-Normal grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre  $GSD (\sigma_g) = \frac{\%84,13d_p}{\%50d_p} \neq \frac{\%50d_p}{\%15,87d_p}$

olduğundan PM boyut dağılımı tek bir doğru ile ifade edilememektedir. Literatürle karşılaştırıldığında bu durumda boyut dağılımları bi-modal ya da tri-modal şeklinde birden çok doğru ile ifade edilmektedir (Wang 2006). Bu durumda standart değer in ifadesi için 4.3 no'lu formül kullanılmaktadır.

$$GDS (\sigma_g) = \sqrt{\frac{\%84,13d_p}{\%15,87d_p}} \quad (4.3)$$

4.3 no'lu formül yardımı ile yeniden hesaplanan GSD değerleri için hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

Örnekleme Noktası 1 (Evsel Isınma Kaynaklı Kirlilik) için;

$$GDS (\sigma_g) = \sqrt{\frac{\%84,13d_p}{\%15,87d_p}} = \sqrt{\frac{4,2}{0,58}} = 2,69$$

Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik) için;

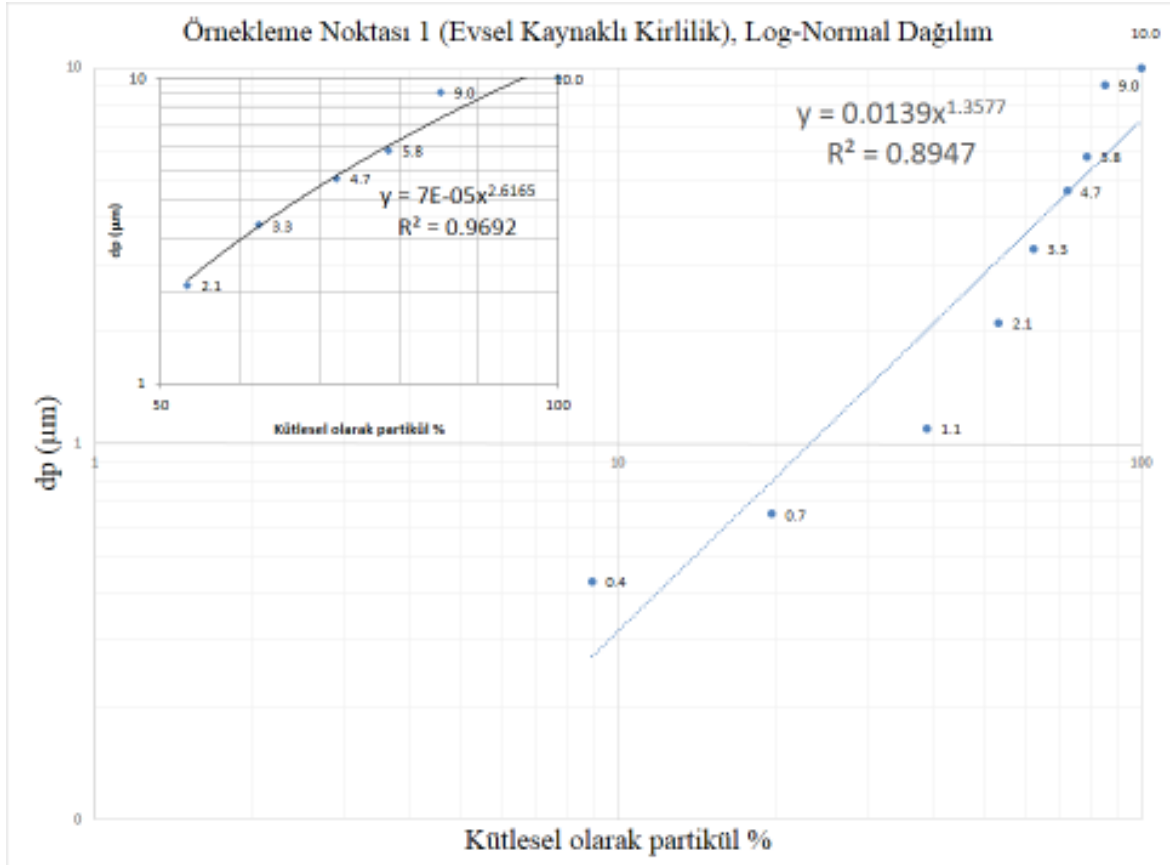
$$GDS (\sigma_g) = \sqrt{\frac{\%84,13d_p}{\%15,87d_p}} = \sqrt{\frac{4}{0,33}} = 3,48$$

Örnekleme Noktası 3 (Endüstri Kaynaklı Kirlilik) için;

$$GDS (\sigma_g) = \sqrt{\frac{\%84,13d_p}{\%15,87d_p}} = \sqrt{\frac{5,7}{0,25}} = 4,77$$

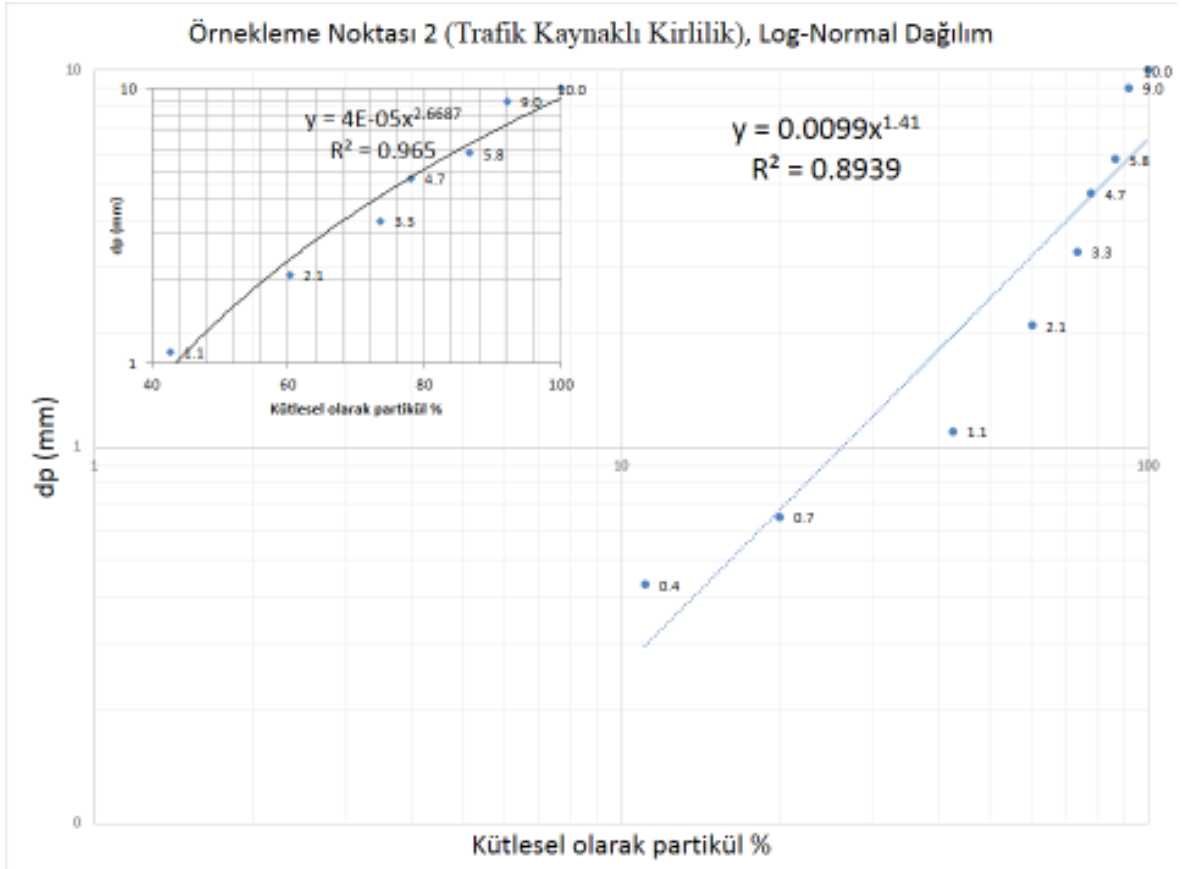
Yeniden hesaplanan GSD değerleri; Örnekleme Noktası 1 (Evsel Isınma Kaynaklı Kirlilik), Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik) ve Örnekleme Noktası 3 (Endüstri Kaynaklı Kirlilik) için sırası ile 2.69, 3.48 ve 4.77 bulunmuştur.

Elde edilen GSD sonuçları incelendiğinde <1 µm boyutundaki değerler dağılıma katılmadığında belirlilik katsayısı (R<sup>2</sup>) 1'e yaklaşmaktadır. Bu da <1 µm ve >1 µm olmak üzere iki farklı boyut aralığı olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.6 elde edilen belirlilik katsayıları verilmiştir.

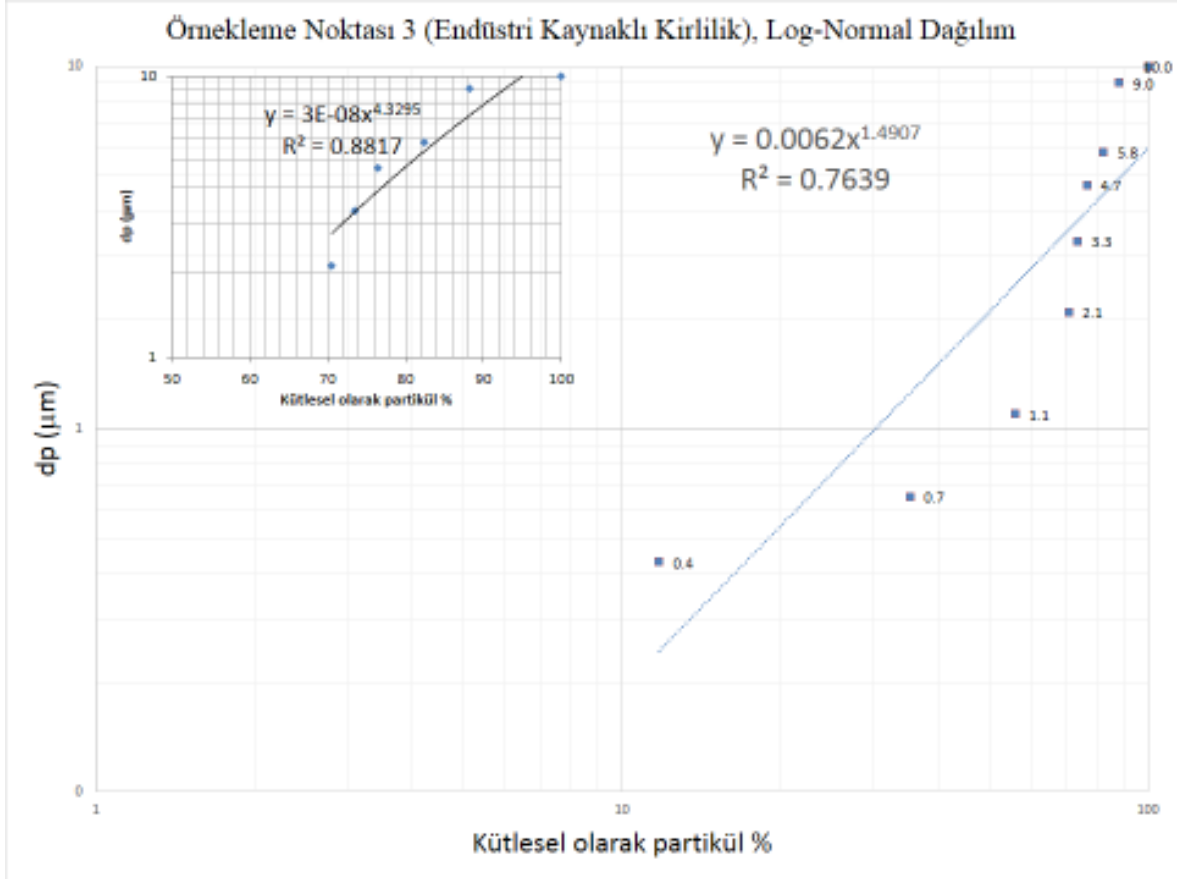


Şekil 4.2 Örnekleme noktası 1'e ait Log-Normal dağılım grafiği





Şekil 4.3 Örnekleme noktası 2'ye ait Log-Normal dağılım grafiği



Şekil 4.4 Örnekleme noktası 3'e ait Log-Normal dağılım grafiği

Çizelge 4.6 Log-normal grafikleri için  $R^2$  katsayıları

Örnekleme Noktası	Log-normal grafikleri için $R^2$ katsayıları (Tüm boyutlar için)	Log-normal grafikleri için $R^2$ katsayıları (<1 µm boyutundaki değerler dağılıma katılmadan)
Evsel Kaynaklı Kirlilik	0,89	0,97
Trafik Kaynaklı Kirlilik	0,89	0,97
Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik	0,76	0,88

Zonguldak ili özellikle kış aylarında yüksek kirlilik değerlerine ulaşmaktadır. Şehrin topoğrafik yapısı nedeniyle atmosfere salınan kirleticilerin disperse olamamaları ve şehir merkezi üzerinde yoğunlaşması konsantrasyon değerlerinin de yüksek çıkmasına sebep olmaktadır. Evsel ısınmadan kaynaklanan kirliliği temsil etmesi nedeniyle kampüs

bölgesinde yapılan analizlerde elde edilen  $142,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  değeri çalışmadaki en yüksek değerdir. Mevsimsel olarak PM değerlerinde azalma olmasına rağmen yılın büyük çoğunluğunda PM değerleri Ulusal Hava Kalitesi İndeksine göre “Orta” seviyelerde olmaktadır. Ancak özellikle aralık, ocak ve şubat aylarında bu değerler “Hassas” seviyelere çıkmaktadır.

Şubat ayı içerisinde trafik kaynaklı kirliliği temsil etmesi nedeniyle karayolu kenarında yapılan örneklemeelerde ise  $105,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  değeri elde edilmiştir. Bu değer de Ulusal Hava Kalitesi İndeksine göre “Hassas” seviyeyi temsil etmektedir.

Mart ayı içerisinde yapılan örnekleme ise  $98,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  değeri elde edilmiştir. Mart ayı içerisinde yapılan bu örnekleme termik santral bölgesine yakın Kilimli ilçesinde gerçekleştirilmiş olup bölgedeki endüstriyel faaliyetlerin hava kirliliğine olumsuz etkilerinin bir göstergesidir. Aynı dönemde Kampüs bölgesinde düşük hacimli hava örnekleycisi (Low Volume Sampler-LVS) ile yapılan analiz sonucu  $\text{PM}_{10}$  değeri  $89,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada elde edilen konsantrasyon değerleri ve partikül boyut analizi göz önüne alındığında en önemli kirlilik kaynağının ısınma kaynaklı kömür kullanılması olduğu görülmektedir. Log-Normal grafiklerinde elde edilen  $R^2$  değerleri 0.80 ile 0.90 arasında değişmekteyken özellikle 1 mm’den küçük partikül değerleri hesaba katılmadığında bu değerlerin 1’e yaklaştığı görülmüştür. Kalitesiz kömür kullanımı nedeniyle Zonguldak ili atmosferine salınan büyük çaplı partiküller olması Log-Normal grafiklerinde bu düzensizliği açıklamaktadır.

Zonguldak ilinde daha önce yapılan çalışmada  $\text{PM}_{2.5}$  ve  $\text{PM}_{10}$  konsantrasyonları kış döneminde sırasıyla  $83.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $116.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bulunmuştur. Yazın ise bu değerlerin 30-60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aralığında seyrettiği gözlemlenmiştir (Akyüz ve Çabuk 2009).

Tez çalışmasında kömür işletme sahaları ve termik santral bölgesine yakın olan noktada yapılan örneklemede bulunan  $\text{PM}_{10}$  değerinin ülkemizde ve başka ülkelerde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında kirlilik açısından önemli bir noktada olduğu gözlemlenmektedir. Zonguldak’ta  $93,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanan  $\text{PM}_{10}$  değeri

Hindistan'da 88-250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aralığında seyretmekte iken, Çin'de 120-270  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aralığında bulunmuştur. Yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında Zonguldak değerlerinin daha düşük olduğu ancak hassas seviyelerde seyrettiği gözlemlenmiştir.

Türkiye'nin farklı bölgelerinde kömür üretimi yapılan sahalarda 1994 ve 2005 yılları arasında yapılan araştırmalarda çalışanların doğrudan maruz kaldığı  $\text{PM}_{10}$  seviyeleri ölçülmüştür. PM konsantrasyonları 1300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ile 1800  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında değişmektedir (Önder ve Yiğit 2009). Kömür üretimi yapan ülkelere bakıldığında konsantrasyon değerleri farklılık göstermektedir. 2012 yılında Hindistan'da yapılan çalışmada kömür işletmesine yakın bir noktada yapılan ölçümlerde  $\text{PM}_{10}$  konsantrasyon değerleri 194  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak bulunmuştur (Dubey et al. 2012). Amerika'da kömür işletmeciliğinin yapıldığı Appalachia'da yapılan örneklemeler sonucunda  $\text{PM}_{10}$  konsantrasyonları 140-250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında değişen değerlerde ölçülmüştür (Viney et al. 2012). İngiltere'nin kuzeydoğu bölgesinde yapılan araştırmada ise kömür sahalarına yakın yerleşimin olduğu alanlarda  $\text{PM}_{10}$  konsantrasyonunun 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerinde olduğu görülmüştür (Mulloli et al. 2000).

Kaba ve ince modda partiküller olarak incelendiğinde; evsel kaynaklı kirlilik noktasında %37,7 kaba modda partikül madde bulunurken ince mod oranı %62,3'dür. Trafik kaynaklı kirlilik noktasında kaba moddaki partikül madde oranı %24,55 iken ince modda ise %75,55'dir. Endüstri kaynaklı kirlilik noktasında kaba mod oranı %26,47 iken ince mod oranı %73,53 olarak hesaplanmıştır. Kış döneminde yapılan örneklemeler özellikle ince moddaki partikül maddelerin yoğun olduğunu göstermiştir. Tayvan'da trafik ve yanma proseslerinden uzak kırsal kesimde yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde kaba modda partiküllerin %60 oranında ve ince modda partiküllerin %40 oranlarında seyrettiği gözlemlenmiştir. Bu durum çalışma alanı ile tam ters değerlerdir. Özellikle kış aylarında yanma kaynaklı kirliticiler ve trafiğin etkisi göz önünde alınarak bu durum açıklanabilir.

#### **4.3 AĞIR METAL VE İYON ANALİZLERİ**

Tez çalışmasının ilk aşamasında partikül madde içeriklerinin çıkarılması için Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Epsilon 5 marka XRF cihazı ile analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tez çalışmasının ilk verileri olup

ICP-MS analizleri için yol gösterici özellik taşımaktadır. XRF cihazı yardımıyla Na, Al, SiO<sub>2</sub>, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Rb, Sr, Zr, Pd, Ag ve Ba değerleri % ağırlık ve ppm ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) olarak bulunmuştur. Analiz sonuçları Ek Açıklamalar kısmında; Ek Çizelge 1, Ek Çizelge 2, Ek Çizelge 3, Ek Çizelge 4 ve Ek Çizelge 5’de tablo halinde verilmiştir. Basamaklı ayırıştırıcı ile yapılan örneklemelerden ICP-MS ile Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe, Ni ve IC yardımı ile nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları için analizler gerçekleştirilmiştir.

#### **4.3.1 Partikül Madde Ağır Metal Analizleri**

Gravimetrik yöntemle partikül madde konsantrasyonlarının hesaplanması ve boyut dağılım analizinin yapılmasından sonra ICP-MS cihazı ile ağır metal analizlerine geçilmiştir. ICP-MS cihazına verilen numunelerde Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe ve Ni elementleri için analiz yapılmıştır. Evsel, trafik ve endüstri kaynaklı kirlilik noktalarından alınan örneklerin analizleri sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’de tablo halinde verilmiştir.

Ayrıca elde edilen değerleri karşılaştırma amaçlı Şekil 4.5 ve Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ‘de ilgili grafikler verilmiştir. Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de ise tüm noktalar aynı grafiklerde yan yana konularak noktalar arası karşılaştırma yapılması amaçlanmıştır. Yüksek konsantrasyona sahip Cr, Fe ve Zn elementleri için ayrı, diğer elementler için ayrı grafikler yapılarak küçük konsantrasyonlarında gözükmesi sağlanmıştır.

Verilen tablo değerlerinde ICP-MS ile yapılan ağır metal analizleri incelendiğinde evsel kirlilik kaynağında ağır metallerin kaba modda %76,38, ince modda ise %23,62 oranında olduğu hesaplanmıştır. Nüfusun yoğun olduğu bu bölgede kirlilik özellikle kış aylarında yoğun bir tabaka halinde gözlemlenmektedir. Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ağır metallerin kaba modda %54,77, ince modda ise %45,23 oranında olduğu hesaplanmıştır. Endüstri kaynaklı kirlilik noktasında ise ağır metallerin kaba mod oranı %48,73, ince mod oranı ise %51,27 olarak hesaplanmıştır.

İncelenen bir literatür çalışmasında Fe, Zn ve Cr konsantrasyonları  $>1000\text{ng}/\text{m}^3$  üzerinde yüksek değerlerde bulunmuştur. Ni, Cu ve Pb değerleri orta konsantrasyonlarda ( $>100\text{ng}/\text{m}^3$ ) ve Mo, Ag, Cd ve Hg ise  $<100\text{ng}/\text{m}^3$  olarak düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. Elde edilen veriler benzer şekilde Hindistan'da kirliliğin yoğun olduğu bölgede yapılan çalışmayla karşılaştırıldığında uyum göstermektedir (Das et al. 2015). 2009 yılında Yunanistan'da yol kenarı tozları toplanarak yapılan analizlerde yüksek konsantrasyonlarda Pb'a rastlanmışken trafik kirliliğini yansıtan noktada yapılan ölçümde Zonguldak için bu değer  $18,36\text{ ng}/\text{m}^3$  (yaklaşık olarak 10 kat daha az) bulunmuştur (Christoforidis and Stamatis 2009). Zonguldak ili literatüründe Hg ile ilgili geçmişte herhangi bir veri bulunmamaktadır. Çalışmada evsel, trafik ve endüstri kaynaklı kirlilik noktalarında sırasıyla Hg konsantrasyonları  $2,42$ ,  $34,83$  ve  $2,99\text{ ng}/\text{m}^3$  olarak bulunmuştur. Değerler incelendiğinde trafik kaynaklı kirlilik noktasında büyük bir fark gözükmemektedir. Bu nokta küçük ve orta ölçekli sanayii alanına yakınlığından bu sapmanın kaynağı civardaki fabrikalardan herhangi biri ya da anlık maruziyet (termometre kırılması vs.) olabilir. Ancak her 3 noktada da Hg'ya rastlanması ve literatür eksikliği Zonguldak'ta Hg üzerine çalışma yapılması için yol göstermektedir.

**Çizelge 4.7** Örnekleme Noktası 1 için ICP-MS sonuçları (Evsel Kaynaklı Kirlilik)

ng/m <sup>3</sup>	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Filtre 9
	<0,43 µm	0,43-0,65 µm	0,65-1,1 µm	1,1-2,1 µm	2,1-3,3 µm	3,3-4,7 µm	4,7-5,8 µm	5.8-9.0 µm	>9 µm
Al	59517.790	82603.572	24826.704	35921.730	49588.622	62099.486	74394.210	51339.536	96866.766
Cu	14.573	20.156	69.120	76.694	29.807	30.262	24.694	16.531	27.660
Zn	9429.162	14307.080	10674.926	13987.932	11473.268	11281.915	4425.551	1527.798	2329.361
Mo	0.638	2.007	0.774	1.825	0.143	1.448	1.129	0.339	0.673
Ag	0.900	0.263	0.693	2.082	4.506	4.387	3.383	2.189	3.574
Cd	0.590	3.039	2.389	3.350	1.112	1.739	0.870	0.451	0.789
Hg	0.148	0.618	0.275	0.335	0.096	0.245	0.275	0.254	0.173
Pb	3.781	11.965	8.665	9.973	8.051	11.268	14.607	12.655	2.944
Cr	23.602	224.199	219.581	251.361	104.152	114.294	68.871	48.519	189.125
Fe	2430.451	5041.012	2027.194	2448.400	645.840	624.099	305.236	15.439	1654.951
Ni	4.261	2.021	8.333	3.465	2.506	6.463	0.471	0.645	1.839

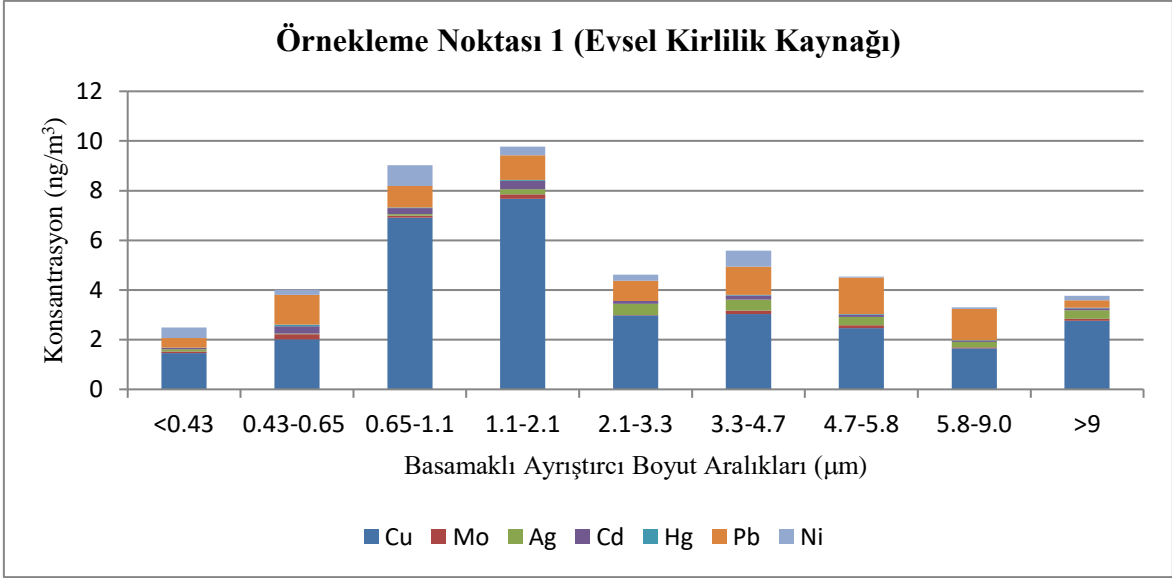
**Çizelge 4.8** Örnekleme Noktası 2 için ICP-MS sonuçları (Trafik Kaynaklı Kirlilik)

ng/m <sup>3</sup>	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Filtre 9
	<0,43 µm	0,43-0,65 µm	0,65-1,1 µm	1,1-2,1 µm	2,1-3,3 µm	3,3-4,7 µm	4,7-5,8 µm	5.8-9.0 µm	>9 µm
Al	11338.579	10370.676	8027.311	8282.154	11266.532	12470.044	8855.677	11798.677	10578.650
Cu	16.548	14.355	9.736	10.190	14.476	16.108	9.852	19.371	11.486
Zn	361.152	454.281	565.896	558.698	678.457	675.294	543.139	776.455	538.087
Mo	5.656	6.473	5.677	5.239	5.752	5.142	7.139	6.014	6.271
Ag	0.729	0.807	0.124	0.018	0.355	1.074	0.075	0.433	0.188
Cd	0.098	0.135	0.019	0.076	0.060	0.113	0.081	0.221	0.162
Hg	0.238	0.077	0.140	0.238	0.149	0.195	0.200	0.217	33.373
Pb	1.780	1.420	1.643	0.880	1.985	2.568	2.256	3.592	2.237
Cr	24.851	9.681	11.508	4.075	29.224	33.446	0.375	58.580	22.681
Fe	390.760	354.848	204.042	197.905	323.198	267.895	90.970	219.415	173.533
Ni	10.608	5.025	4.321	3.939	6.049	7.118	4.783	7.329	6.023

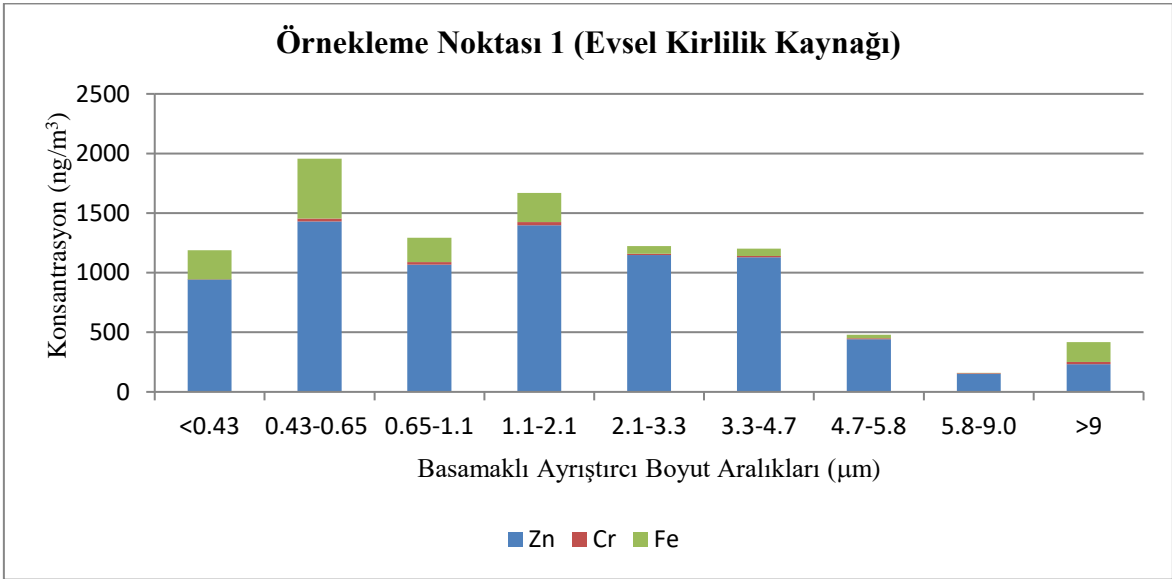


**Çizelge 4.9** Örnekleme Noktası 3 için ICP-MS sonuçları (Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik)

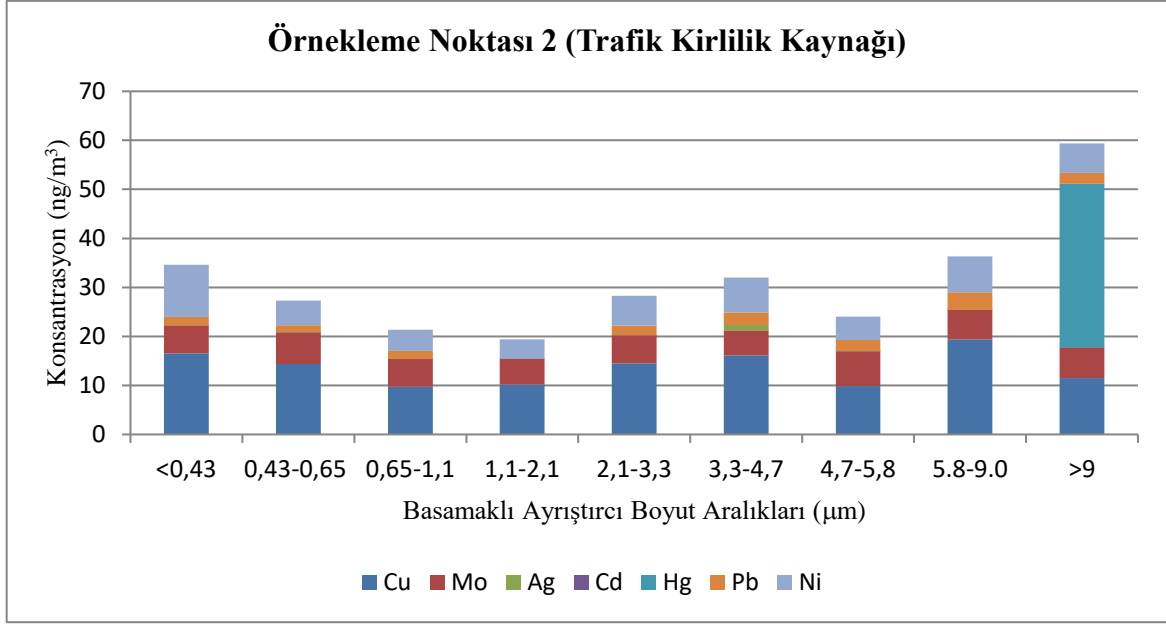
ng/m <sup>3</sup>	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Filtre 9
	<0,43 µm	0,43-0,65 µm	0,65-1,1 µm	1,1-2,1 µm	2,1-3,3 µm	3,3-4,7 µm	4,7-5,8 µm	5.8-9.0 µm	>9 µm
Al	14476.620	11557.920	12898.937	16080.964	22360.631	24838.494	22259.245	18837.229	18628.514
Cu	14.300	8.733	10.705	22.662	34.571	35.837	36.087	30.982	36.175
Zn	584.614	556.474	791.274	927.302	726.229	732.088	725.792	649.742	579.895
Mo	5.286	8.014	8.329	6.845	1.731	2.983	1.744	1.017	0.108
Ag	0.367	0.437	0.010	1.470	0.938	1.070	0.824	0.542	1.751
Cd	0.881	0.296	0.173	0.237	0.248	0.215	0.344	0.258	0.210
Hg	0.967	0.271	0.289	0.382	0.124	0.060	0.395	0.293	0.213
Pb	3.760	2.955	4.568	5.796	3.479	3.723	5.485	3.839	3.638
Cr	14.073	9.973	7.339	74.411	124.088	136.325	158.513	117.599	120.788
Fe	429.839	253.814	382.837	427.542	630.314	745.232	573.724	621.905	1041.983
Ni	10.269	6.840	7.548	12.946	13.756	15.968	19.867	16.311	36.320



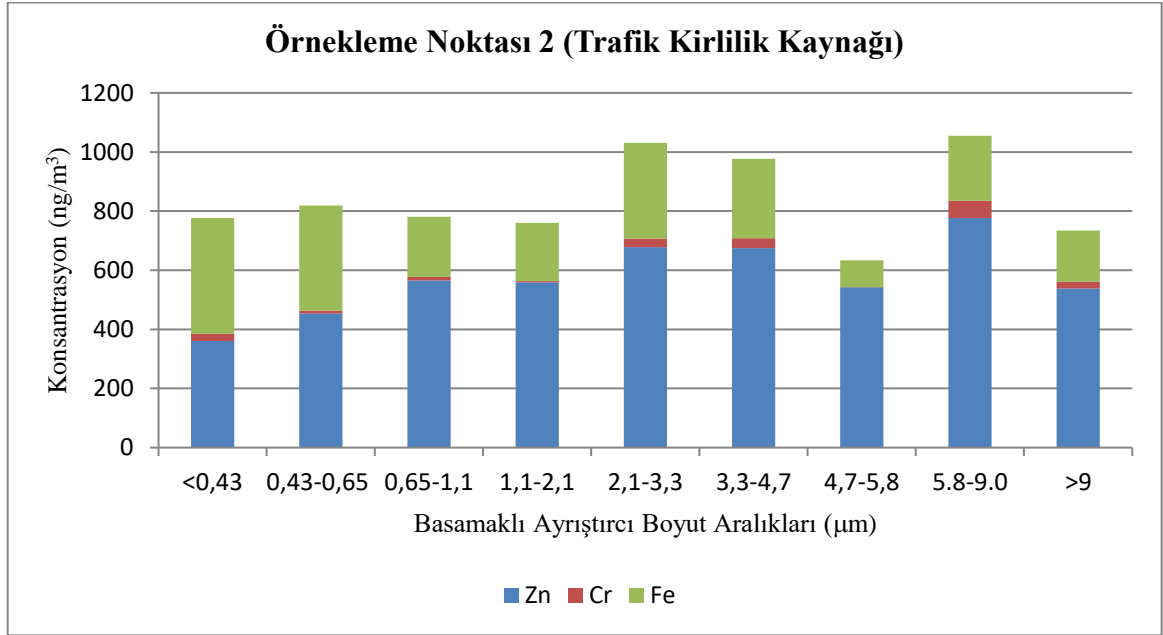
**Şekil 4.5** Örnekleme Noktası 1, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



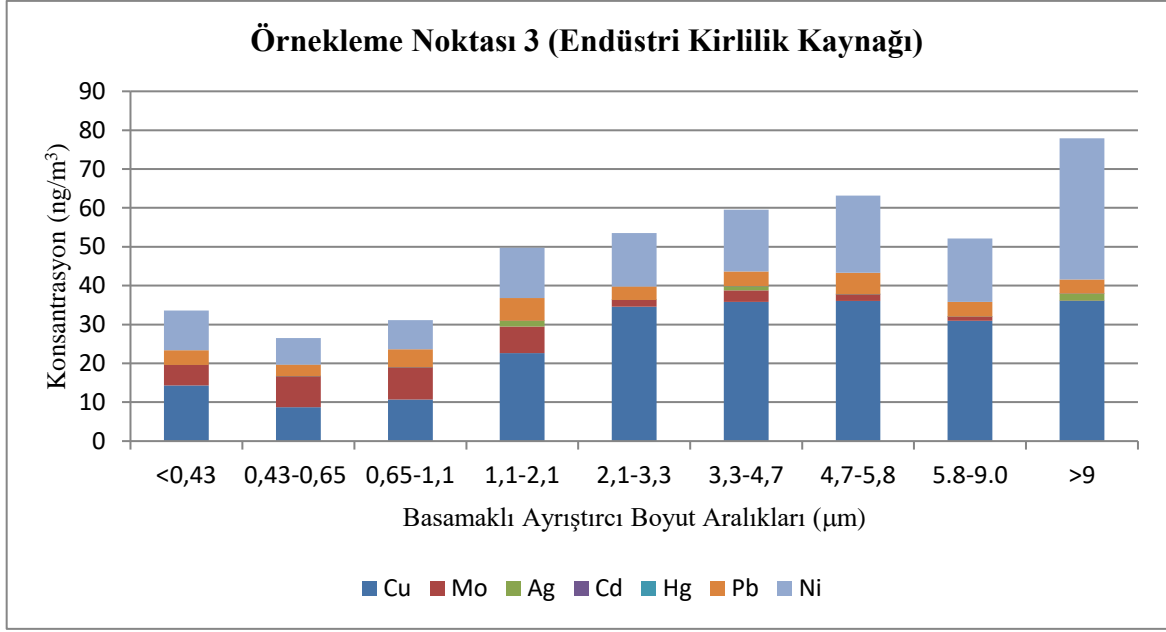
**Şekil 4.6** Örnekleme Noktası 1, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



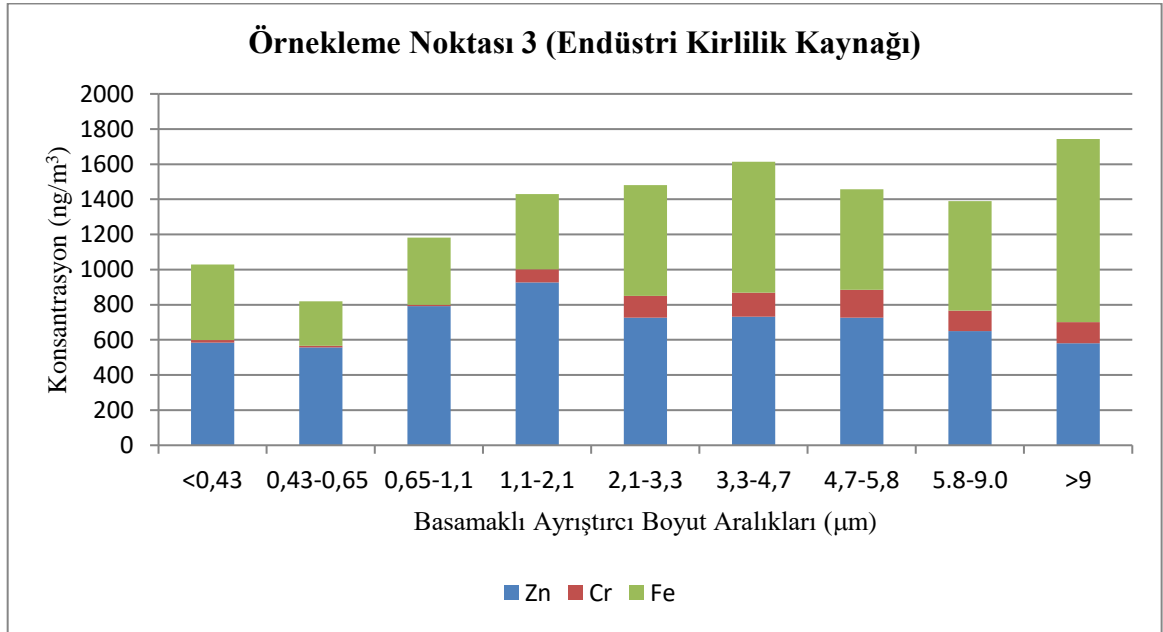
**Şekil 4.7** Örnekleme Noktası 2, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



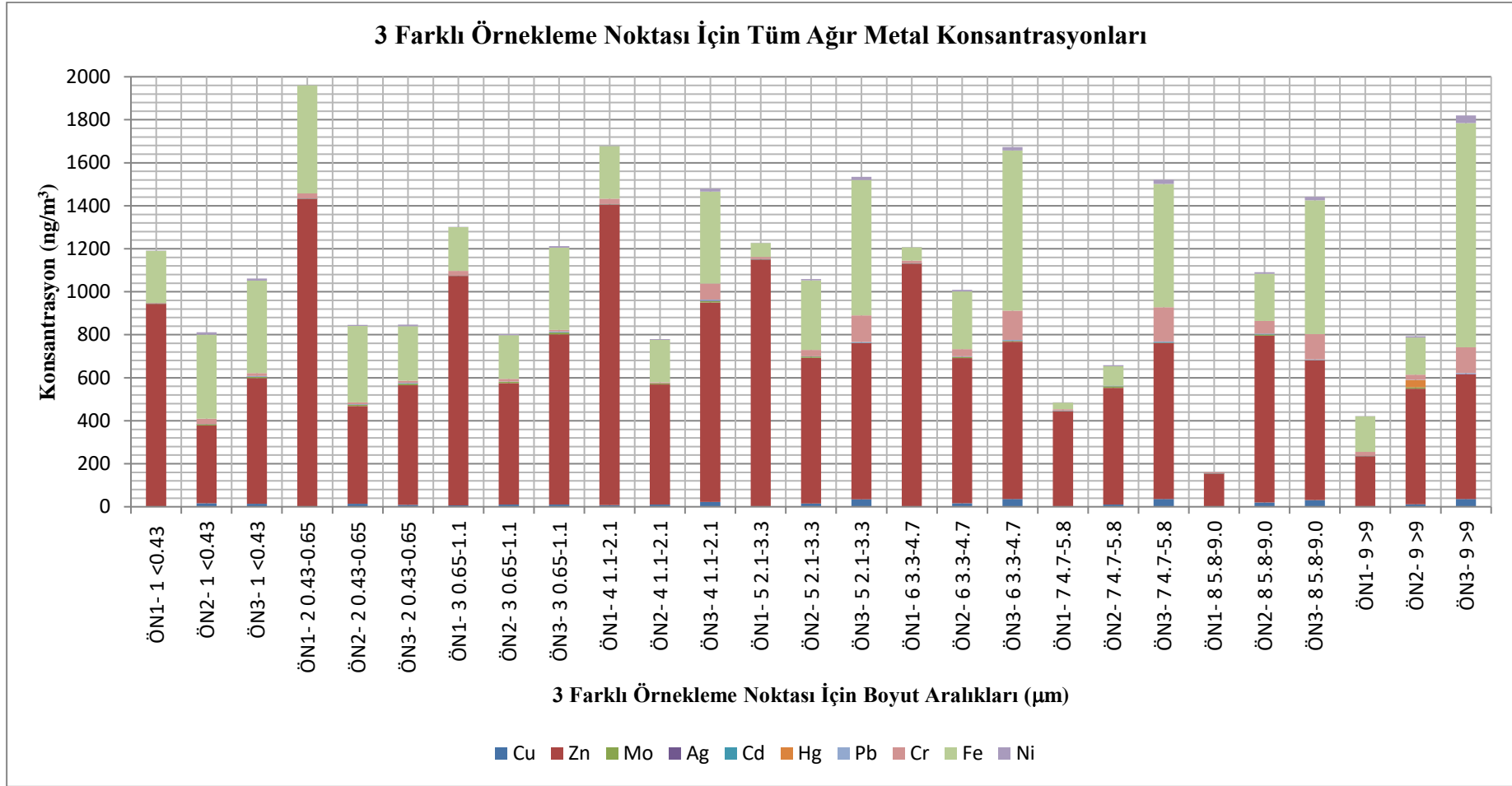
**Şekil 4.8** Örnekleme Noktası 2, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



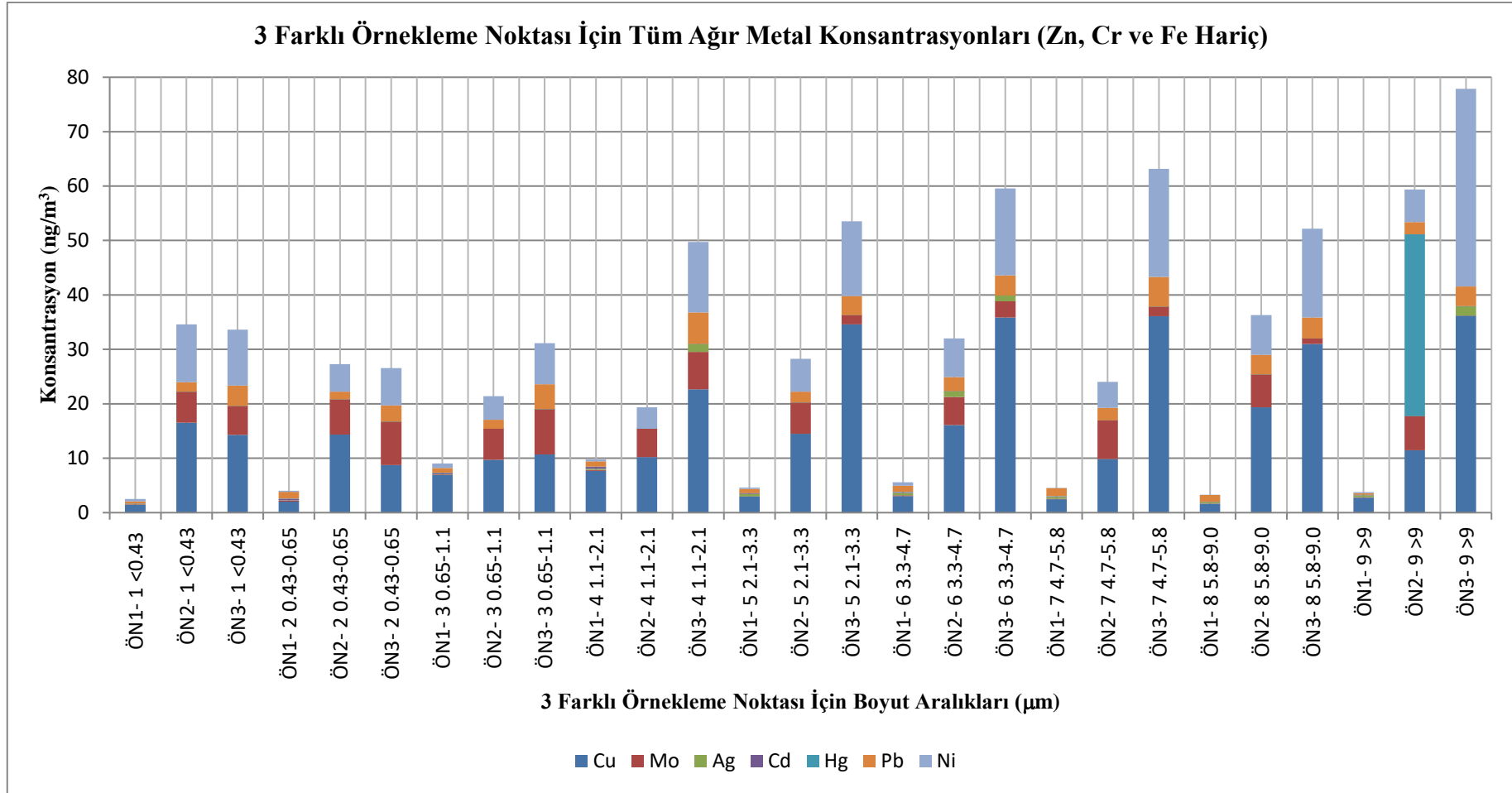
**Şekil 4.9** Örnekleme Noktası 3, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



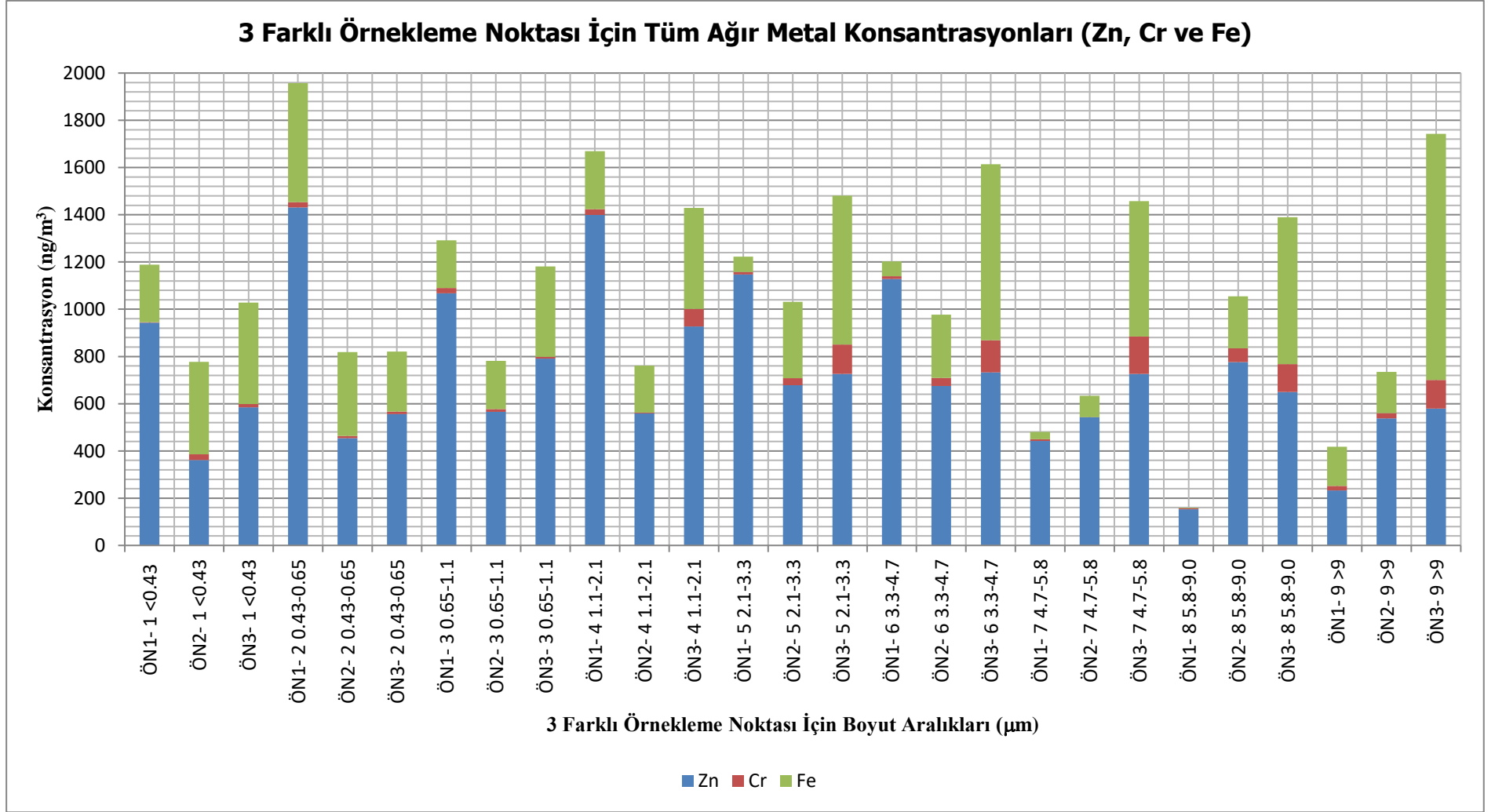
**Şekil 4.10** Örnekleme Noktası 3, Herbir Boyut Aralığında (µm) Ağır Metal İçerikleri (ng/m<sup>3</sup>)



**Şekil 4.11** Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki analiz edilen tüm ağır metallerin konsantrasyonları ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )



**Şekil 4.12** Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki analiz edilen ağır metallerin konsantrasyonları (Zn, Cr ve Fe hariç) (ng/m<sup>3</sup>)



**Şekil 4.13** Her üç örnekleme noktası için filtrelerdeki ağır metallerin konsantrasyonları (Zn, Cr ve Fe) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

### 4.3.2 Partikül Madde İyon Analizleri

ICP-MS analizleri gerçekleştirildikten sonra iyon kromatografi (IC) analizlerine geçilmiştir. IC yardımıyla analizi yapılan örneklemelerde; nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları için konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.10 ve 4.11’de tablo halinde verilmiştir. İyon analizleri tez çalışması kapsamında olmamakla beraber kaynak yaklaşımı yapabilmek ve ileride yapılacak çalışmalara ön veri olması amacıyla Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik) ve Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik)’den elde edilen numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnekleme Noktası 3’e ait iyon analiz sonuçları bu çalışmada bulunmamaktadır.

Analizler sonucu evsel kirlilik kaynağında kütleli olarak ince modda %65, kaba modda %35 oranında iyon dağılımı gözlemlenmiştir. Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ise ince modda %60, kaba modda ise %40 oranında iyonların dağıldıkları gözlemlenmiştir. Her iki örnekleme noktasında da sodyum (Na) iyonları, toplam iyonlarla oranlandığında evsel ve trafik kaynaklı kirlilik noktalarında sırasıyla %41,22 ve %34,58 oranında en yüksek iyon olmuştur. Kalsiyum (Ca) iyonları sırası ile %22,62 ve %33,93 oranında, sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) %29,1 ve %15,13 oranında sıralanmışlardır. Evsel kirlilik kaynağında yapılan analizlerde  $\text{NO}_3^-$  iyonları %3,96 oranında iken trafik kaynaklı kirlilik noktasında bu oran %10,84’e çıkmıştır. İyon derişimleri benzer bir bölge olan Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi kampüsünde 2011 yılında düşük hacimli hava örnekleycisi ile yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında Zonguldak ilindeki derişimlerin yaklaşık 1,5-2 kat daha yüksek olduğu görülmüştür (Özlü vd. 2011).

Analizler sonucu elde edilen veriler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de grafik olarak verilmiştir.

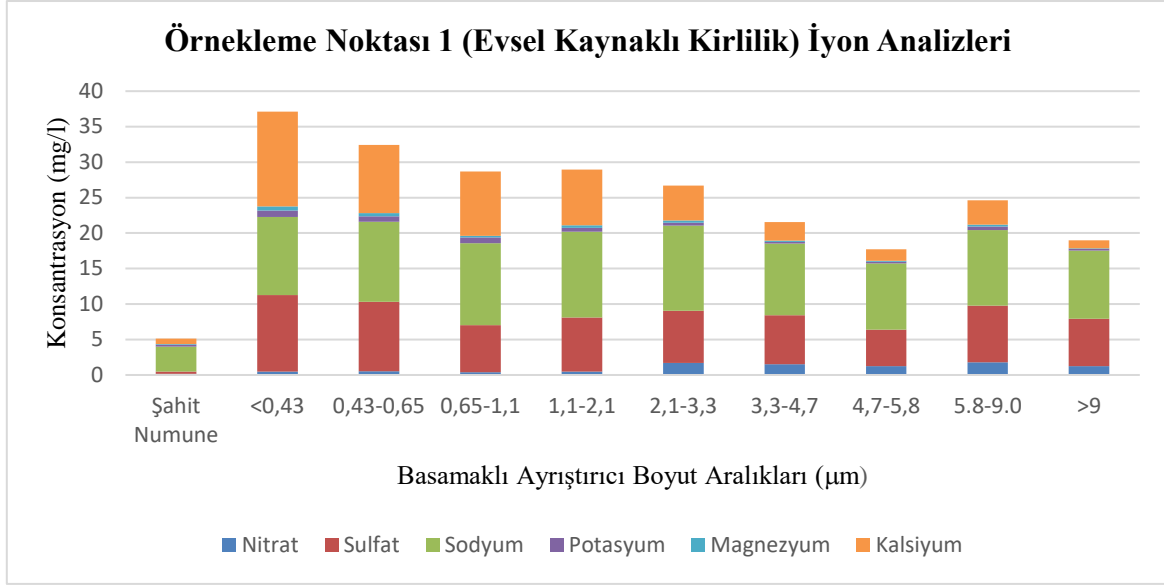


**Çizelge 4.10** Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik) IC sonuçları

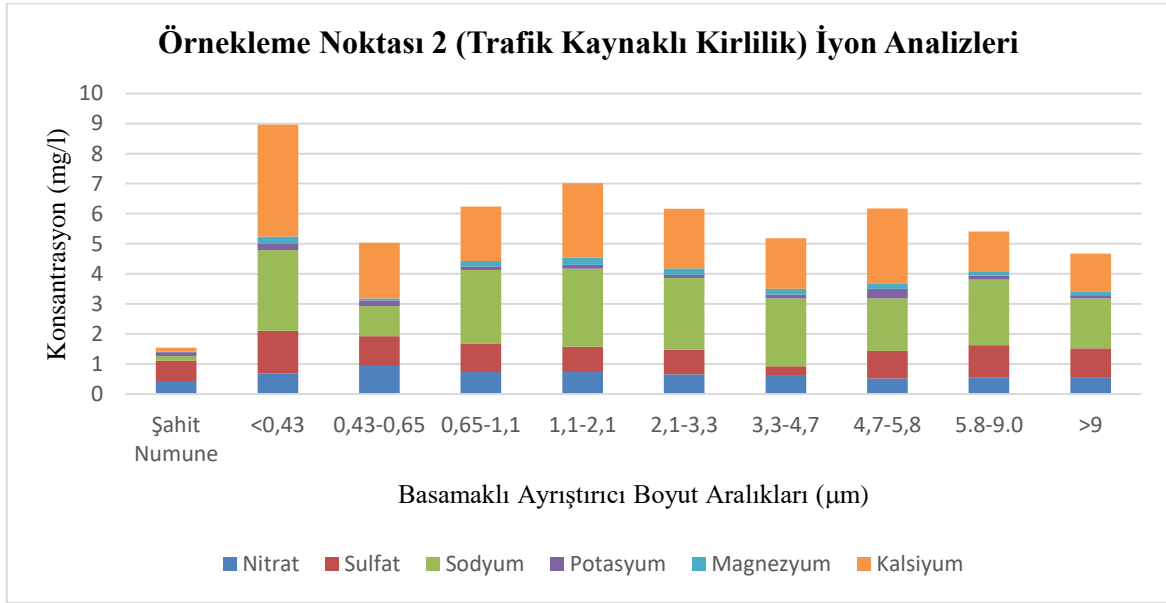
İyon (mg/L)	Şahit Filtre	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Filtre 9	Kaba Mod % Ağırlık	İnce Mod % Ağırlık	Toplam % Ağırlık
		<0,43 µm	0,43-0,65 µm	0,65-1,1 µm	1,1-2,1 µm	2,1-3,3 µm	3,3-4,7 µm	4,7-5,8 µm	5.8-9.0 µm	>9 µm			
Nitrat	0.1475	0.4898	0.5309	0.3905	0.4723	1.683	1.5061	1.2566	1.7776	1.2654	61.95	61.95	3.96
Sülfat	0.3517	10.7729	9.8036	6.6165	7.6476	7.3549	6.8994	5.1309	8.0066	6.6756	38.77	38.77	29.10
Sodyum	3.5	11.009	11.2504	11.5881	12.071	12.0032	10.1114	9.3425	10.6247	9.5987	40.65	40.65	41.22
Potasyum	0.2772	0.9187	0.7867	0.79548	0.5369	0.4263	0.21658	0.2399	0.5197	0.20398	25.41	25.41	1.96
Magnezyum	0.0781	0.5875	0.4355	0.2426	0.3863	0.3235	0.2022	0.1361	0.2689	0.0986	26.32	26.32	1.13
Kalsiyum	0.7949	13.347	9.6293	9.0308	7.8353	4.9226	2.6298	1.6313	3.4276	1.1152	16.43	16.43	22.62

**Çizelge 4.11** Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik) IC sonuçları

İyon (mg/L)	Şahit Filtre	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Filtre 9	Kaba Mod % Ağırlık	İnce Mod % Ağırlık	Toplam % Ağırlık
		<0,43 µm	0,43-0,65 µm	0,65-1,1 µm	1,1-2,1 µm	2,1-3,3 µm	3,3-4,7 µm	4,7-5,8 µm	5.8-9.0 µm	>9 µm			
Nitrat	0.436	0.684	0.933	0.7264	0.7301	0.6582	0.60325	0.5217	0.5569	0.5352	37.27	62.73	10.84
Sülfat	0.6795	1.4213	0.9922	0.9436	0.8439	0.8145	0.3167	0.9115	1.0711	0.9887	39.60	60.40	15.13
Sodyum	0.144	2.6803	1.0038	2.4607	2.5954	2.3887	2.2576	1.7496	2.1805	1.6586	41.35	58.65	34.58
Potasyum	0.1342	0.2026	0.1887	0.1206	0.1323	0.1125	0.1318	0.3165	0.1288	0.1036	47.36	52.64	2.62
Magnezyum	0.0199	0.2465	0.0673	0.1752	0.24	0.2117	0.1879	0.1785	0.149	0.133	40.80	59.20	2.90
Kalsiyum	0.1234	3.7338	1.8488	1.8148	2.4741	1.9786	1.6844	2.5005	1.3242	1.2564	36.34	63.66	33.93



**Şekil 4.14** Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik Noktası) için İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları (mg/l)



**Şekil 4.15** Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik Noktası) için İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları (mg/l)

#### 4.4 PEARSON KORELASYONU İLE AĞIR METAL VE İYON İÇERİKLERİNİN İLİŞKİLENDİRİLMESİ

Evsel, endüstriyel ve trafik kaynaklı noktalardan yapılan örnekleme ve bu örnekleme analizlerini istatistiksel olarak değerlendirebilmek amacıyla SPSS 15.0 for Windows yazılımı bir alt işlemi olan Pearson korelasyon testi kullanılmıştır. Yapılan ölçüm sayısı periyot ve sayı olarak az olduğundan test edilirken ince, kaba ve toplam fraksiyon birlikte ele alınmış ve değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Doğrusal ilişki veya Pearson korelasyonu kullanılan birçok istatistiksel değerlendirmelerin yanı sıra belirleyici parametreler arasındaki ilişkilerin nasıl değiştiği konusunda genel anlamda bilgi sahibi olunmasında sıkça kullanılan metotlardan bir tanesidir (Willmott 1982, Uyar vd. 2008, Yıldırım 2010).

Genel anlamda her üç bölgede yapılan örnekleme ve analiz sonuçları incelendiğinde ince modda bulunan partikül yüzdesi ( $\approx$ %60) kaba moddan ( $\approx$ %40) daha fazladır. Pearson korelasyon sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Tabloda tüm örnekleme her üç bölge (evsel, trafik ve endüstriyel) için toplu olarak değerlendirilmiş ve Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pd, Cr, Fe, Ni, Nitrat ve Sülfat değerleri arasındaki ilişki ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu ilişkiler element ve iyon bazında aşağıda tanımlanmıştır:

Bakır, Zn hariç (-0,219) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Bakır, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Ni (0,999) iyonlardan ise sülfat (0,919) ile göstermiştir.

Çinko, Fe hariç (0,151) tüm element ve iyonlar ile negatif ve genel anlamda zayıf bir ilişki ortaya koymuştur. Çinko, en güçlü negatif ilişkisini metallere Ag (-0,628) iyonlardan ise nitrat (-0,774) ile göstermiştir.

Molibden, Zn hariç (-0,138) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Molibden, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Cd (0,895) iyonlardan ise sülfat (0,905) ile göstermiştir.

Gümüş, Zn hariç (-0,628) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Gümüş, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Pb (0,921) iyonlardan ise nitrat (0,963) ile göstermiştir.

Kadmiyum, Zn hariç tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Kadmiyum, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Pb (0,907) iyonlardan ise sülfat (0,800) ile göstermiştir. İlave olarak kadmiyum, çinko ile çok zayıf (-0,058) bir ilişki oluşturmuştur.

Civa, Zn hariç (-0,171) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve fakat orta derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Kadmiyum, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Cd (0,834) iyonlardan ise sülfat (0,306) ile göstermiştir. İlave olarak civa, hem nitrat (0,274) hem de sülfat (0,306) zayıf bir ilişki oluşturmuştur.

Kurşun, Zn hariç (-0,424) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Kurşun, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Ag (0,921) iyonlardan ise nitrat (0,905) ile göstermiştir. Kurşun, hem nitrat (0,806) hem de sülfat (0,7236) oldukça güçlü bir ilişki oluşturmuştur.

Krom, Zn hariç (-0,277) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve orta derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Krom, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Cu (0,955) iyonlardan ise sülfat (0,793) ile göstermiştir.

Demir, tüm element ve iyonlar ile pozitif ve orta derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Krom, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Ni (0,760) iyonlardan ise sülfat (0,821) ile göstermiştir.

Nikel, Zn hariç (-0,218) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Nikel, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Cu (0,999) iyonlardan ise sülfat (0,925) ile göstermiştir.

Nitrat, Zn hariç (-0,774) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve orta derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Nitrat, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Ag (0,963) iyonlardan ise sülfat (0,693) ile göstermiştir. Nitrat, çinko ile negatif bir ilişki ortaya koyarken bu güçlü bir ilişki olarak (-0,774) yansımaktadır.

Sülfat, Zn hariç (-0,100) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü bir ilişki ortaya koymuştur. Sülfat, en güçlü pozitif ilişkisini metallere Ni (0,925) iyonlardan ise

nitrat (0,693) ile göstermiştir. Nitrat, çinko ile negatif bir ilişki ortaya koyarken bu oldukça zayıf bir ilişki olarak (-0,100) yansımaktadır.

**Çizelge 4.12 Ölçüm değerleri arasında Pearson korelasyon matrisi sonuçları**

		Cu	Zn	Mb	Ag	Cd	Hg	Pb	Cr	Fe	Ni	Nitrat	Sülfat
Cu	Pearson Correlation	1	-.219	,698*	,839**	,871**	,594	,875**	,955**	,753*	,999**	,712	,919**
	Sig. (2-tailed)		,572	,037	,005	,002	,092	,002	,000	,019	,000	,113	,010
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Zn	Pearson Correlation	-.219	1	-.138	-.628	-.058	-.171	-.424	-.277	,151	-.218	-.774	-.100
	Sig. (2-tailed)	,572		,723	,070	,882	,659	,255	,470	,698	,573	,071	,851
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Mb	Pearson Correlation	,698*	-.138	1	,683*	,895**	,683*	,848**	,537	,433	,663	,819*	,905*
	Sig. (2-tailed)	,037	,723		,043	,001	,043	,004	,136	,244	,052	,046	,013
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Ag	Pearson Correlation	,839**	-.628	,683*	1	,703*	,588	,921**	,801**	,350	,832**	,963**	,693
	Sig. (2-tailed)	,005	,070	,043		,034	,118	,000	,010	,356	,005	,002	,127
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Cd	Pearson Correlation	,871**	-.058	,895**	,703*	1	,834**	,907**	,807**	,603	,848**	,543	,800
	Sig. (2-tailed)	,002	,882	,001	,034		,005	,001	,009	,086	,004	,265	,056
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Hg	Pearson Correlation	,594	-.171	,683*	,558	,834**	1	,811**	,663	,161	,566	,274	,306
	Sig. (2-tailed)	,092	,659	,043	,118	,005		,008	,052	,679	,112	,600	,555
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Pb	Pearson Correlation	,875**	-.424	,848**	,921**	,907**	,811**	1	,840**	,407	,855**	,806	,723
	Sig. (2-tailed)	,002	,255	,004	,000	,001	,008		,005	,277	,003	,053	,104
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Cr	Pearson Correlation	,955**	-.277	,537	,801**	,807**	,663	,840**	1	,653	,959**	,623	,793
	Sig. (2-tailed)	,000	,470	,136	,010	,009	,052	,005		,056	,000	,186	,060
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Fe	Pearson Correlation	,753*	,151	,433	,350	,603	,161	,407	,653	1	,760*	,369	,821*
	Sig. (2-tailed)	,019	,698	,244	,356	,086	,679	,277	,056		,017	,472	,045
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Ni	Pearson Correlation	,999**	-.218	,663	,832**	,848**	,566	,855**	,959**	,760*	1	,710	,925**
	Sig. (2-tailed)	,000	,573	,052	,005	,004	,112	,003	,000	,017		,114	,008
	N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6
Nitrat	Pearson Correlation	,712	-.774	,819*	,963**	,543	,274	,806	,623	,369	,710	1	,693
	Sig. (2-tailed)	,113	,071	,046	,002	,265	,600	,053	,186	,472	,114		,127
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Sülfat	Pearson Correlation	,919**	-.100	,905*	,693	,800	,306	,723	,793	,821*	,925**	,693	1
	Sig. (2-tailed)	,010	,851	,013	,127	,056	,555	,104	,060	,045	,008	,127	
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

\*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

\*\* Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).



## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 5.1 SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Zonguldak ili merkez ilçe, Kozlu ilçesi ve Kilimli ilçeleri arasında üç farklı örnekleme noktasında basamaklı ayrıştırıcı cihazı yardımı ile partikül madde örnekleri toplanarak farklı fraksiyonlar için ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  ve  $PM_1$ ) partikül madde konsantrasyonları hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen örnekler ICP-MS ve IC yardımı ile kimyasal analizlere tabii tutularak ağır metal ve iyon içerikleri hesaplanmıştır.

Partikül madde (PM) konsantrasyonları için; evsel kaynaklı kirlilik noktası, trafik kaynaklı kirlilik noktası ve endüstri kaynaklı kirlilik noktaları örneklerinde ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

- Evsel kaynaklı kirlilik noktası için;  $PM_{10}$  konsantrasyonu  $142,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  konsantrasyonu  $89,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $PM_1$  konsantrasyonu  $58,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır.
- Trafik kaynaklı kirlilik noktası için;  $PM_{10}$  konsantrasyonu  $105,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  konsantrasyonu  $79,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $PM_1$  konsantrasyonu  $49,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır.
- Endüstri kaynaklı kirlilik noktası için ise;  $PM_{10}$  konsantrasyonu  $93,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2,5}$  konsantrasyonu  $69,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $PM_1$  konsantrasyonu  $52,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır.

8 farklı boyut aralığında örnekler toplamaya imkan veren basamaklı ayrıştırıcı ile yapılan örnekleme sonuçlarında partikül maddeler için ağırlıkça kaba fraksiyon ( $>2,5 \mu\text{m}$ ) ve ince fraksiyon ( $<2,5 \mu\text{m}$ ) değerleri yüzde olarak hesaplanmıştır.

- Evsel kaynaklı kirlilik noktası için; kütleli olarak kaba partikül yüzdesi 37,7 iken ince partikül yüzdesi 62,3 olarak hesaplanmıştır.

- Trafik kaynaklı kirlilik noktası için; kütleli olarak kaba partikül yüzdesi 24,55 iken ince partikül yüzdesi 75,45 olarak hesaplanmıştır.
- Endüstri kaynaklı kirlilik noktası için ise; kütleli olarak kaba partikül yüzdesi 26,47 iken ince partikül yüzdesi 73,53 olarak hesaplanmıştır.

Toplanan partiküllerin konsantrasyon hesaplarından sonra çaplara göre dağılımlar incelenmiş ve geometrik standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Geometrik Standart Sapma (GSD) (6 no'lu formül) formülü yardımı ile her bir nokta için değerler hesaplanmıştır.

- Evsel kaynaklı kirlilik noktası için; standart sapma değerleri 2,33 ve 3,10,
- Trafik kaynaklı kirlilik noktası için; standart sapma değerleri 3,07 ve 3,93,
- Endüstri kaynaklı kirlilik noktası için ise; standart sapma değerleri 2,03 ve 11,20 olarak hesaplanmıştır.

Formül yardımı ile hesaplanan değerlerin birbirine yakın olması gerekirken fraksiyonlar arasındaki düzensiz dağılım nedeni ile standart sapma değerleri farklı çıkmıştır. Bu sebeple Geometrik Standart Sapma (GSD) (7 no'lu formül) formülü ile normalize edilen yeni değerler sırası ile 2,69, 3,48 ve 4,77 olarak hesaplanmıştır.

Partikül çapına karşılık gelen ağırlıkça yüzde oranları log-normal grafik yardımı ile incelenmiş ve elde edilen eğrilerin  $R^2$  değerlerine bakılarak  $<1 \mu\text{m}$  ve  $>1 \mu\text{m}$  olmak üzere iki farklı boyut aralığının olduğu gözlemlenmiştir.

- Evsel kaynaklı kirlilik noktası için; tüm boyutlar ( $<0,43 \mu\text{m}$  ve  $>9 \mu\text{m}$ ) ile çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri 0,8947 iken  $<1 \mu\text{m}$  boyutundaki değerler hesaba katılmadan çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri ise 0,9692 olarak hesaplanmıştır.
- Trafik kaynaklı kirlilik noktası için; tüm boyutlar ( $<0,43 \mu\text{m}$  ve  $>9 \mu\text{m}$ ) ile çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri 0,8939 iken  $<1 \mu\text{m}$  boyutundaki değerler hesaba katılmadan çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri ise 0,9650 olarak hesaplanmıştır.
- Endüstri kaynaklı kirlilik noktası için ise; tüm boyutlar ( $<0,43 \mu\text{m}$  ve  $>9 \mu\text{m}$ ) ile çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri 0,7639 iken  $<1 \mu\text{m}$  boyutundaki değerler hesaba katılmadan çizilen Log-normal grafik  $R^2$  değeri ise 0,8817 olarak hesaplanmıştır.



Gravimetrik yöntemle partikül madde konsantrasyonlarının hesaplanması ve boyut dağılım analizinin yapılmasından sonra ICP-MS cihazı ile metal analizlerine geçilmiştir. ICP-MS cihazına verilen numunelerde Al, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe ve Ni elementleri için analiz yapılmıştır. ICP-MS ile yapılan analizler incelendiğinde;

- Evsel kirlilik kaynağında ağır metallerin kütleli olarak kaba modda %76,38, ince modda ise %23,62 oranında olduğu hesaplanmıştır.
- Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ağır metallerin kütleli olarak kaba modda %54,77, ince modda ise %45,23 oranında olduğu hesaplanmıştır.
- Endüstri kaynaklı kirlilik noktasında ise ağır metallerin kütleli olarak kaba mod oranı %48,73, ince mod oranı ise %51,27 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada Fe, Zn ve Cr konsantrasyonları yüksek değerlerde ( $>1000\text{ng/m}^3$ ) bulunmuştur. Ni, Cu ve Pb değerleri orta konsantrasyonlarda ( $>100\text{ng/m}^3$ ) ve Mo, Ag, Cd ve Hg ise olarak düşük konsantrasyonlarda ( $<100\text{ng/m}^3$ ) bulunmuştur. Çalışmada evsel, trafik ve endüstri kaynaklı kirlilik noktalarında sırasıyla Hg konsantrasyonları 2,42, 34,83 ve 2,99  $\text{ng/m}^3$  olarak bulunmuştur.

ICP-MS cihazı ile yapılan analizlerden sonra IC cihazı yardımı ile iyon analizlerine geçilmiştir. IC yardımıyla analizi yapılan örneklemelerde; nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) iyonları için konsantrasyon değerleri ve kütleli olarak kaba ve ince fraksiyon değerleri bulunmuştur. İyon analizleri tez çalışması kapsamında olmamakla beraber kaynak yaklaşımı yapabilmek ve ileride yapılacak çalışmalara ön veri olması amacıyla Örnekleme Noktası 1 (Evsel Kaynaklı Kirlilik) ve Örnekleme Noktası 2 (Trafik Kaynaklı Kirlilik)'den elde edilen numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. IC ile yapılan analizler incelendiğinde;

- Evsel kirlilik kaynağında kütleli olarak ince modda %65, kaba modda %35 oranında iyon dağılımı gözlemlenmiştir.
- Trafik kaynaklı kirlilik noktasında ise ince modda %60, kaba modda ise %40 oranında iyonların dağıldıkları gözlemlenmiştir.
- Her iki örnekleme noktasında sodyum (Na) iyonları, toplam iyonlarla oranlandığında evsel ve trafik kaynaklı kirlilik noktalarında sırasıyla %41,22 ve %34,58 oranında en yüksek iyon olmuştur.

- Kalsiyum (Ca) iyonları sırası ile %22,62 ve %33,93 oranında, sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) %29,1 ve %15,13 oranında sıralanmışlardır.
- Evsel kirlilik kaynağında yapılan analizlerde  $\text{NO}_3^-$  iyonları %3,96 oranında iken trafik kaynaklı kirlilik noktasında bu oran %10,84'e çıkmıştır.

Evsel, endüstriyel ve trafik kaynaklı noktalardan yapılan örnekleme ve bu örnekleme analizlerini istatistiksel olarak değerlendirebilmek amacıyla SPSS 15.0 for Windows yazılımı bir alt işlemi olan Pearson korelasyon testi kullanılmıştır.

- Fe hariç tüm elementler ve iyonlar arasında pozitif bir ilişki tespit edilmiştir.
- Bu ilişki, Cu, Mo, Ag, Cd, Pb ve Ni elementleri için pozitif ve yüksek derecede ( $\approx 0,850$ ) güçlü bir ilişki olurken Hg, Cr ve Fe elementleri için pozitif ve orta derecede ( $\approx 0,650$ ) güçlü bir ilişki olarak tespit edilmiştir.
- Durum iyonlar açısından değerlendirildiğinde ise nitrat iyonu Zn hariç (-0,774) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve orta derecenin üzerinde güçlü ( $\approx 0,700$ ) bir ilişki ortaya koymuştur. Sülfat, Zn hariç (-0,100) tüm element ve iyonlar ile pozitif ve yüksek derecede güçlü ( $\approx 0,800$ ) bir ilişki ortaya koymuştur.

## 5.2 ÖNERİLER

Çalışmada elde edilen veriler ışığında;

- Mevcut yönetmelikte  $PM_{2.5}$  değeri için tanımlı herhangi bir sınır değer bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalarla  $PM_{2.5}$  envanteri oluşturularak ileride ulusal bir sınır değeri tanımlanmalıdır. Yönetmelik sınır değerleri ne kadar düşük olursa hava kirliliğinin insan sağlığına etkileri de azalma gösterecektir.
- Zonguldak ilinde kirlilik boyutlarının azaltılması için önemli adımlardan biri olan doğalgaza geçiş yaklaşık olarak pilot bölgelerde 1 yıl önce başlamıştır. Önümüzdeki 4-5 yıl içerisinde şehir merkezinde doğalgaz geçişinin tamamen yapılması planlanmaktadır. Bu geçiş sürecinde PM değerlerinin değişimi düzenli olarak yapılacak çalışmalarla takip edilmeli ve ileriye dönük öneriler sunulmalıdır.
- Termik santral bölgesinin doğrudan kentteki etkisinin görülmesi için evsel ısınmada kömür kullanımının minimuma inmesi gerekmektedir. Doğalgaz geçiş sürecinin tamamlanmasıyla bu veriler için örneklemelerin yapılması gerekmektedir.
- Yapılan çalışma ile literatürde eksik olan ağır metal ve iyon konsantrasyonlarına bilimsel katkıda bulunulmuş olup çalışmaların düzenli olarak devam etmesi ve konsantrasyon değişimlerinin sürekli takibi gereklidir.
- 3 örnekleme noktasında da görülen Hg konsantrasyon değerleri Zonguldak ili için önemli olup, özellikle bir noktada yüksek çıkan değer de göz önüne alınarak Hg ile ilgili detaylı çalışma yapılarak kaynak yaklaşımı yöntemi ile kirlenici kaynakları ortaya konulmalıdır.
- Pearson metodu ile Fe hariç tüm elementler ve iyonlar arasında pozitif bir ilişki tespit edilmiştir. İleriki çalışmalarda çok sayıda örnekleme noktası seçilerek daha detaylı verilerin elde edilmesi element ve iyonlar arasındaki ilişkinin daha net ortaya çıkartılması için önemlidir.
- Faktör analizi ve temel bileşen analizi yapılarak ağır metallerin birbirleri ile ilişkileri ortaya konulmalı ayrıca kaynak analizi yapılmalıdır.



## KAYNAKLAR

- Afroz R, Hassan M N and Ibrahim N A** (2003) Review of air pollution and health impacts in Malaysia. *Environmental Research*, 92: 71-77.
- Al-Khashman O A** (2007) Spatial prediction model and its application to chemistry of atmospheric precipitation in Jordan. *Atmospheric Research*, 84(4): 399-409.
- Akcan N ve Yeşilyurt C** (2001) Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri. Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Ocak-2001, Ankara.
- Akyüz M ve Çabuk H** (2009) Meteorological variations of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1):13-21.
- Altundağ H** (2002) Adapazarı ev tozlarında ağır metallerin Alevli AAS ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 59 s.
- Balcılar İ, Zararsız A, Kalaycı Y, Doğan G and Tuncel G** (2014) Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol-Preliminary results. *Science of the Total Environment*, 422-428, 488-489.
- Bhaskar V B, Rajasekhar R V, Muthusubramanian P and Kesarkar A P** (2008) Measurement and modeling of respirable particulate (PM<sub>10</sub>) and lead pollution over Madurai, India. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1: 45-55.
- Bilkis 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.
- Brunekreef B and Holgate S T** (2002) Air pollution and health. *Lancet*, 360: 1233.
- Canepari S, Pietrodangelo A, Perrino C, Astolfi M L and Marzo M L** (2009) Enhancement of source traceability of atmospheric PM by elemental chemical fractionation. *Atmospheric Environment*, 43(31): 4754-4765.
- Cohen A J, Ross A H, Ostro B, Pandey K D, Krzyzanowski M, Kunzli N, Gutschmidt K, Pope A, Romieu I, Samet J M, Smith K** (2005) The global burden of disease due to outdoor air pollution. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 68: 1301.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Çavuşoğlu K** (2005) An Investigation of lead (Pb) pollution on leaves of *Cupressus sempervirens* L. and *Cedrus libani* A.Rich caused by vehicles. *Journal of Balıkesir University*, 7: 37-56.
- Christoforidis A and Stamatis N** (2009) Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151(3-4): 257-263.
- Colls J** (2002) New Directions: Visual range-an under-utilised metric for European air quality. *Atmospheric Environment*, 36: 2931-2932.
- Das R, Khezri B, Srivastava B, Datta S, Sikdar P K, Webster R D and Wang X** (2015) Trace element composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from Kolkata—a heavily polluted Indian metropolis. *Atmospheric Pollution Research*, 6: 742-750.
- Davis R E and Gay D A** (1993) A synoptic climatological analysis of air quality in the Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27: 713-727.
- Demirci N ve Çınar M A** (2008) Şehirlerdeki Hava Kirliliğinin Ağır Metal Kontaminasyonları Açısından Halk Sağlığı Üzerine Etkileri. Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı, *Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, Mayıs-2008, Konya*, 197-209.
- Denizli A** (2008) Su Ürünlerinde Uygulamalı Moleküler Biyoloji Teknikleri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, Erzurum*, 1-16.
- Dubey A K and Pal G** (2012) Singh Trace metal composition of airborne particulate matter in the coal mining and non-mining areas of Dhanbad region. *Atmospheric Pollution Research*, Jharkhand, India, 3(2): 238-246.
- Dündar M S and Deryaoğlu N** (2005) Heavy metal determinations in outdoor atmospheric dust depositions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14(3): 185-188.
- Efeçınar M** (2009) Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini İçin Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 85 s.
- Ergenekon P and Ulutaş K** (2014) Heavy Metal Content of Total Suspended Air Particles in the Heavily Industrialized Town of Gebze, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92: 90-95.
- Ertürk F** (2009) *Hava Kirliliği Ders Notları*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ghio A J and Huang Y C** (2004) Exposure to concentrated ambient particles (CAPS): review. *Inhalation Toxicology*, 16: 53.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gilli G, Pignata C, Schiliro B A, La-Rosa A and Traversi D** (2007) The Mutagenic Hazards of Environmental PM<sub>2,5</sub> in Turin. *Environmental Research*, 103: 168–175.
- Grantz D A** (2003) Ozone impacts on cotton: towards an integrated mechanism. *Environmental Pollution*, 126(3): 331-344.
- Gündüz T** (1994) Çevre Sorunları. *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 26-115 s.
- Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği** (2008) 6 Haziran 2008, 26898, Resmi Gazete.
- Huang Y C and Ghio A J** (2006) Vascular effects of ambient pollutant particles and metals. *Current Vascular Pharmacology*, 4: 199.
- Hewitt C N and Jackson A V** (2009) *Atmospheric Science for Environmental Scientists*. 1st Edition, ISBN: 9781405156905, Wiley-Beckwell, New York, USA, 647.
- Jacob D** (1999) *Introduction to Atmospheric Chemistry*, 1st Edition, ISBN: 9780691001852, Princeton University Press, New Jersey, USA, 347.
- Jennings S G, Ceburnis D, Allen A G, Yin Harrison J R M, Fitzpatrick M, Wright E, Wenger J, Moriarty J, Sodeau J R and Barry E** (2006) Air Pollution–Nature and Origin of PM<sub>10</sub> and Smaller Particulate Matter in Urban Air. EPA.
- Kahvecioğlu Ö, Güven A, Kartal G ve Timur S** (2004) Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III. *Metalurji Dergisi*, 136-138.
- Kahvecioğlu Ö, Güven A, Kartal G ve Timur S** (2007) Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III. *İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, 11: 38-53.
- Kaplan A, Serbes A B, Aksoy N, Özdoğan Y ve Güneş N** (2008) Düzce İli Atmosferinin Polen Analizi. *Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu*, Mayıs–2008, Konya, 579–587.
- Karakaş S ve Tuncel G** (1996) Uludağ Milli Parkında Aerosol Kimyası, *Türk Kimya Dergisi*, 20: 1-10.
- Koçak M, Thedosi C, Zarpas P, Im U, Bougiatioti A, Yenigün O and Mihalapoulos N** (2011) Particulate matter (PM<sub>10</sub>) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. *Atmospheric Environment*, 45(38): 6891-6900.
- Kuo C Y, Wong R H, Lin J Y, Lai J C, Lee H** (2006) Accumulation of chromium and nickel metals in lung tumors from lung cancer patients in Taiwan. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 69: 1337.
- Kuzu S L** (2008) Kentsel Atmosferde Partiküler Madde Boyut Dağılımı ve Bileşen Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 134 s.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lee Y C and Hills P R** (2003) Cool season pollution episodes in Hong Kong, 1996–2002. *Atmospheric Environment*, 37(21): 2927-2939.
- Liu X, Zhai Y, Zhu Y, Liu Y, Chen H, Li P, Peng C, Xu B, Li C and Zeng G** (2015) Mass concentration and health risk assessment of heavy metals in size-segregated airborne particulate matter in Changsha. *Science of the Total Environment*, 517: 215–221.
- Müezzinoğlu A** (2003) Hava Kirliliğinin Kontrol Esasları. 3. Baskı, *Dokuz Eylül Yayınları*, İzmir, Türkiye.
- Oğuz H, Öğüt H ve Eryılmaz T** (2008) Bioyakıtların Hava kalitesine Etkisinin İncelenmesi. *Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu*, Mayıs–2008, Konya, 331–343.
- Onat B ve Stakeeva B** (2013) Personal exposure of commuters in public transport to PM<sub>2.5</sub> and fine particle counts. *Atmospheric Pollution Research*, 4: 329-335.
- Özdoğan Y ve Kaplan A** (2008) Karabük İli Atmosferinin Polen Analizi. *Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu*, Mayıs – 2008, Konya, 579–587.
- Özkan G** (2009) Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Toprakta ve Partikül Maddedeki Ağır Metal Kirliliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Özlu E and Karakaş S** (2011) Investigation of Chemical Composition and Seasonal Variation of Aerosols in Bolu Atmosphere. *2nd International Conference on Air Pollution and Control (CAPAC-II)*, 19-23 Eylül 2011, Antalya, Türkiye, 72 s.
- Öztürk M** (2008) Şehir İçi Bölgelerde Havadaki Partikül Maddenin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Çevre ve Orman Bakanlığı*, Ankara.
- Pacyna J M** (1998) Environmental and health impacts of selected hazardous air pollutants from utility boilers. Keynote paper. *Hazardous Air Pollutants Workshop, The U.S. Clean Air Task Force*, 23 March 1998, Washington, DC, USA.
- Pless-Mulloli T, King A, Howel D, Stone I and Merefield J** (2000) PM<sub>10</sub> levels in communities close to and away from opencast coal mining sites in Northeast England. *Atmospheric Environment*, 34: 3091–3101.
- Salma I, Ocskay R, Raes N and Maenhaut W** (2005) Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 39(29): 5363-5374.
- Seinfeld J H** (1998) Dynamics of urban and regional atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 28: 417-418.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shen J and Huang S** (2009) Partitioning characteristics and particle size distributions of heavy metals in the O<sub>2</sub>/RFG waste incineration system. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 826–832.
- Süren P** (2007) Zonguldak Kent Merkezi Atmosferik Partikül Madde Kirliliğinin; PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>10</sub> Boyut Dağılımı, Kaynak ve Metalik Kompozisyon Temelinde İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 180 s.
- Sternbeck J, Sjödin A and Anderson K** (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30): 4735-4744.
- Szigeti T, Mihucz V G, Óvári M, Baysal A, Atılğan S, Akman S and Záray G** (2013) Chemical characterization of PM<sub>2,5</sub> fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul. *Microchemical Journal*, 107: 86-94.
- Şahin Ü A, Onat B, Stakeeva B, Ceran T and Karim P** (2012) PM<sub>10</sub> concentrations and the size distribution of Cu and Fe-containing particles in Istanbul's subway system. *Transportation Research Part D*, 17: 48-53.
- Taner S, Pekey B and Pekey H** (2013) Fine particulate matter in the indoor air of barbeque restaurants: Elemental compositions, sources and health risks. *Science of the Total Environment*, 454-455: 79-87.
- Tecer L H, Suren P, Alagha O, Karaca F and Tuncel G** (2008) Effect of meteorological parameters on fine and coarse particulate matter mass concentration in a coal-mining area in Zonguldak, Turkey. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58: 543–552.
- Tecer L H, Tuncel G, Karaca F, Alagha O, Süren P, Zararsız A and Kırmaz 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: 153-169.
- Tokgöz D G ve Tuncel G** (2007) Türkiye'nin Kuzeybatısındaki Toplam Partikül Madde Kompozisyonunun İçeriği. 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 24–27 Ekim 2007, İzmir, 120–125.
- Traversi D, Alessandria L, Schilirò T and Gilli G** (2011) Size-fractionated PM<sub>10</sub> monitoring in relation to the contribution of endotoxins in different polluted areas. *Atmospheric Environment*, 45: 3515-3521.
- Tsai D H, Wu Y H and Chan C C** (2008) Comparisons of Commuter's Exposure to Particulate Matters While Using Different Transportation Modes. *Science of the Total Environment*, 405: 71-77.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- TTK (Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü)** (2013) Taşkömürü Sektör Raporu, 25.
- Turozci B, Hoffer A, Kosa I and Gelencser A** (2013) Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust. *Journal of Aerosol Science*, 65: 69-76.
- URL-1** < <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>>, Ziyaret tarihi: 29.06.2006
- URL-2** < <http://faculty.washington.edu/mpilat/opman.htm>>, Ziyaret tarihi: 16.06.2016
- URL-3** < <https://tr.wikipedia.org/wiki/C%C4%B1va>>, Ziyaret tarihi: 17.06.2016
- URL-4** < <https://tr.wikipedia.org/wiki/Selenyum>>, Ziyaret tarihi: 17.06.2016
- URL-5** < <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum>>, Ziyaret tarihi: 17.06.2016
- URL-6** < <http://www.havaiizleme.gov.tr/Default.ltr.aspx>>, Ziyaret tarihi: 16.06.2016
- Uyar G, Ören M, Yıldırım Y and Oncel S** (2008) Biomonitoring of Metal Deposition in the Vicinity of Ereğli Steel Plant in Turkey. *Environmental Forensic*, 9: 350-363.
- Vercauteren J, Matheussen C, Wauters E, Roekens E, Grieken R, Krata A, Makarovska Y, Meanhaut W, Chi X and Geypens B** (2011) Chemkar PM<sub>10</sub>: An extensive look at the local differences in chemical composition of PM<sub>10</sub> in Flanders, Belgium. *Atmospheric Environment*, 45: 108-116.
- Vermeylen J, Nemmar A, Nemery B, Hoylaerts M F** (2005) Ambient air pollution and acutemyocardial infarction. *Journal of Thrombosis Haemostasis*, 3(9): 1955-1961.
- Vijayanand C, Rajaguru P, Kalaiselvi K, Selvam K P and Palanivel M** (2008) Assessment of Heavy Metal Contents in the Ambient Air of the Coimbatore City, Tamilnadu, India. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 548-553.
- Wang X, Sato T and Xing B** (2006) Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere*, 65: 2440–2448.
- Watson J G and Chow J C** (2001) Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. *Science of The Total Environment*, 276: 33-47.
- Willmott J S** (1982) Some comments on evaluation of model performance. *Bulletin American Meteorological Society*, 63(11): 1309-1313.
- Wilson W E, Chow J C, Claiborn C, Fusheng W, Engelbrecht J and Warson J G** (2002) Monitoring of Particulate Matter Outdoors. *Chemosphere*, 49: 1009–1043.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wichman F, Müller A, Busi L E, Cianni N, Massolo L, Schlink U, Porta A and Sly P D** (2007) Increased Asthma and Respiratory Symptoms in Children Exposed to Petrochemical Pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 123(3):632-638.
- WHO (World Health Organization)** (2005) Particulate Matter Air Pollution, How It Harms Health, *Fact Sheet EURO/04/05*, 14 April 2005 Berlin, Copenhagen, Rome.
- WHO (World Health Organization)** (2015) Ambient (outdoor) air quality and health, *Fact Sheet No:313*, 2 February 2015.
- Yavuz M, Gode F, Pehlivan E, Ozmert S and Sharma Y C** (2008) An economic removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. *Chemical Engineering Journal*, 137(3): 453-461.
- Yıldırım Y** (2010) Prediction of Hourly Roadside  $\text{NO}_2$  Concentration Using a Fuzzy Logic Approach (ANFIS). *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(7): 1320-1327.
- Yao X, Chanb C K, Fanga M, Cadlec S, Chanc T, Mulawac P, Hed K and Yee B** (2002) The water-soluble ionic composition of  $\text{PM}_{2.5}$  in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 36: 4223–4234.
- Yin J and Harrison R M** (2007) Pragmatic Mass Closure Study for  $\text{PM}_1$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  at Roadside, Urban Background and Rural Sites. *Atmospheric Environment*, 42: 980-988.
- Zeydan Ö** (2008) Zonguldak Bölgesi Sera Gazı Emisyon Miktarlarının Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 130 s.
- Zhihui W, Fenwu L and Wenhua F** (2015) Characteristics of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  at Mount Wutai Buddhism Scenic Spot, Shanxi, China. *Atmosphere*, 6(8): 1195-1210.



**EK AÇIKLAMALAR A**

**XRF SONUÇ TABLOSU**



**Çizelge A.1 K-1-1 XRF Sonuç Tablosu**

Örnek : Farabi Kampüsü			
Tarih/Saat : 1.15.2015 / 14:47:21			
Tip : Rutin – 1/1			
İlk Ağırlık (g) : 1.00			
Toplam Ağırlık (g) : 1.00			
Bileşik	Corr.(cps/mA)	Konsantrasyon	Birim
Na	1.073	7.046	%
Al	6.153	3.314	%
SiO <sub>2</sub>	133.279	79.245	%
S	0.204	227.510	ppm
Cl	2.270	1409.250	ppm
K	245.187	4.995	%
Ca	140.933	2.512	%
Ti	34.064	0.308	%
Fe	12.909	637.118	ppm
Ni	0.610	14.978	ppm
Zn	934.781	1.784	%
Rb	0.846	4.563	%
Sr	2.343	102.552	ppm
Zr	1.815	61.027	ppm
Pd	0.151	2.879	ppm
Ag	0.341	6.545	ppm
Ba	245.926	0.590	%
Toplam		100.000	%

**Çizelge A.2 K-1-2 XRF Sonuç Tablosu**

Örnek : Farabi Kampüsü			
Tarih/Saat : 1.15.2015 / 15:09:14			
Tip : Rutin – 1/1			
İlk Ağırlık (g) : 1.00			
Toplam Ağırlık (g) : 1.00			
Bileşik	Corr.(cps/mA)	Konsantrasyon	Birim
Na	1.080	7.068	%
Al	5.985	3.215	%
SiO <sub>2</sub>	134.088	79.324	%
S	0.247	275.081	ppm
Cl	2.548	1576.302	ppm
K	246.106	4.957	%
Ca	140.575	2.497	%
Ti	33.239	0.300	%
Fe	12.562	617.590	ppm
Ni	0.565	13.813	ppm
Zn	936.476	1.780	%
Rb	0.688	3.695	ppm
Sr	2.376	103.567	ppm
Zr	1.896	63.522	ppm
Pd	0.150	2.848	ppm
Ag	0.430	7.701	ppm
Ba	248.294	0.594	%
Toplam		100.00	%



**Çizelge A.3 K-1-4 XRF Sonuç Tablosu**

Örnek : Farabi Kampüsü			
Tarih/Saat : 1.15.2015 / 15:29:12			
Tip : Rutin – 1/1			
İlk Ağırlık (g) : 1.00			
Toplam Ağırlık (g) : 1.00			
Bileşik	Corr.(cps/mA)	Konsantrasyon	Birim
Na	1.046	6.882	%
Al	6.238	3.363	%
SiO <sub>2</sub>	132.984	79.250	%
S	0.149	166.431	ppm
Cl	3.732	0.232	%
K	246.379	5.002	%
Ca	137.965	2.472	%
Ti	34.822	0.316	%
Fe	11.938	591.985	ppm
Ni	0.453	11.171	ppm
Zn	933.261	1.789	%
Rb	0.875	4.740	ppm
Sr	2.392	105.065	ppm
Zr	1.937	65.374	ppm
Pd	0.044	0.826	ppm
Ba	248.726	0.598	%
Toplam		100.000	%

**Çizelge A.4 K-1-6 XRF Sonuç Tablosu**

Örnek : Farabi Kampüsü			
Tarih/Saat : 1.15.2015 / 15:49:09			
Tip : Rutin – 1/1			
İlk Ağırlık (g) : 1.00			
Toplam Ağırlık (g) : 1.00			
Bileşik	Corr.(cps/mA)	Konsantrasyon	Birim
Na	1.038	6.837	%
Al	6.165	3.324	%
SiO <sub>2</sub>	133.229	79.358	%
S	0.417	467.921	ppm
Cl	2.461	1534.336	ppm
K	248.170	5.040	%
Ca	137.902	2.473	%
Ti	34.324	0.312	%
Fe	11.977	594.294	ppm
Zn	930.307	1.784	%
Rb	0.741	4.015	ppm
Sr	2.355	103.518	ppm
Zr	1.904	64.295	ppm
Pd	0.158	3.020	ppm
Ag	0.371	7.133	ppm
Ba	246.894	0.594	%
Toplam		100.000	%

**Çizelge A.5 K-1-8 XRF Sonuç Tablosu**

Örnek : Farabi Kampüsü			
Tarih/Saat : 1.15.2015 / 16:09:02			
Tip : Rutin – 1/1			
İlk Ağırlık (g) : 1.00			
Toplam Ağırlık (g) : 1.00			
Bileşik	Corr.(cps/mA)	Konsantrasyon	Birim
Na	1.069	7.044	%
Al	5.770	3.120	%
SiO <sub>2</sub>	133.606	79.416	%
S	0.326	364.463	ppm
Cl	2.537	1579.355	ppm
K	246.221	4.992	%
Ca	137.734	2.464	%
Ti	32.618	0.296	%
Fe	12.039	595.603	ppm
Zn	939.048	1.796	%
Rb	0.743	4.020	ppm
Sr	2.493	109.429	ppm
Zr	1.836	61.934	ppm
Pd	0.197	3.748	ppm
Ag	0.452	8.693	ppm
Ba	249.385	0.600	%
Toplam		100.000	%



## ÖZGEÇMİŞ

Eren KARAKAVUZ, 1986 yılında Karabük'ün Yenice ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Zonguldak Kapuz İlköğretim Okulunda tamamladı. Ortaokul ve liseyi Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi'nde okuduktan sonra 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2008 yılında mezun olduktan sonra Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başlamıştır. Halen BEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

### **ADRES BİLGİLERİ:**

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü  
67100 Merkez/ZONGULDAK

Tel: (+90) 372 291 11 00/1910

E-posta: karakavuz@beun.edu.tr