

Düzce İlinde Kentsel ve Yarı Kentsel Örnekleme Noktalarında Atmosferik İnorganik İyonların Kaynaklarının Belirlenmesi

Zehra Bozkurt

Çevre Mühendisliği Bölümü, Düzce Üniversitesi, Konuralp Yerleşkesi, Düzce 81620
zehrabozkurt@duzce.edu.tr

(Geliş/Received:27.10.2017; Kabul/Accepted: 15.01.2018)

Özet

Bu çalışmada, Düzce ilinde atmosferik partiküllerin (PM₁₀) yapısında bulunan suda çözünür inorganik iyonların konsantrasyonları belirlenmiştir. Örnekleme eş zamanlı olarak kentsel ve yarı kentsel özellikte iki örnekleme noktasında, yaz ve kış olmak üzere iki mevsimde gerçekleştirilmiştir. Partikül madde örneklerinde bulunan inorganik iyonların analizleri için iyon kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Çalışmada, iyonların yaz ve kış konsantrasyonlarını karşılaştırmak için Mann-Whitney U testi uygulanmıştır. Test sonuçlarına göre kentsel örnekleme alanında SO₄²⁻ ve Ca²⁺ iyonları dışında, yarı kentsel örnekleme alanında ise NO₂⁻, Mg²⁺, NH₄⁺ iyonları dışında tüm iyonlar istatistiksel olarak anlamlı (p < 0.05, % 95 güven seviyesi) mevsimsel farklar göstermiştir. Ölçülen iyonik türlerinin kaynaklarının açıklanabilmesi amacı ile veri setlerine Temel bileşenler analizi (PCA) tekniği uygulanmıştır. PCA çalışması sonucunda kentsel bölgede inorganik iyonlara ait sistem varyansının yaklaşık % 88'ini yarı kentsel örnekleme noktasında % 80'ini açıklayabilen toplam 3 faktör belirlenmiştir. Bu faktörler altında toplanan iyonlar incelendiğinde Düzce atmosferinde inorganik iyon içeriğinin en önemli kaynaklarının, trafik, yanma, deniz tuzu ve toprak olduğu belirlenmiştir. Kirleticilerin uzun menzilli taşınımını belirlemek için çalışmaya HYSPLIT modeli uygulanmıştır. Böylece, hava kütlelerinin geri yörüngeleri ve kaynak bölgeleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Düzce, Hava kirliliği, Aerosol, İnorganik iyonlar, PM₁₀, PCA

Source Assessment of Atmospheric Inorganic Ions at Urban and Sub-Urban Sampling Points in Düzce

Abstract

In this study, water-soluble inorganic ion concentrations contained in atmospheric particles (PM₁₀) were determined in Düzce. The samples were collected concurrently at two sampling points with urban and sub-urban features in two seasons, summer and winter. The inorganic ion content in the collected samples were determined by ion chromatography device. In the study, Mann-Whitney U test was used to compare the summer and winter concentrations of ions. According to the test results, except SO₄²⁻ and Ca²⁺ ions at the urban sampling point, except NO₂⁻, Mg²⁺, NH₄⁺ ions at the sub-urban sampling point, all ions showed statistically significant (p < 0.05, 95% confidence level) seasonal differences. The principal component analysis (PCA) technique was applied to the data sets for source apportionment of the measured ionic species. As a result of the PCA, 3 factors were identified that could explain about 88% and 80% of the system variance for the urban and sub-urban sampling points, respectively. Loadings of grouped ions on these factors showed that the most significant sources of inorganic ion content in Düzce atmosphere were traffic, combustion, sea salt and soil.

Keywords: Düzce, Air pollution, Aerosol, Inorganic ions, PM₁₀, PCA

1.Giriş

Özellikle kentsel alanlarda atmosferik partiküler madde (PM) konsantrasyonlarının artması, solunum yolu hastalıklarından kaynaklanan mortalite ve morbidite oranlarının artması gibi sağlık sorunlarına ve görünürlüğü azalması, iklim değişikliği gibi çevre sorunlarına neden olmaktadır [1-3]. Bu nedenle, hava

kirliliği ile ilgili bir çok çalışmada atmosferik partiküler maddelerin boyut dağılımları, konsantrasyon seviyeleri ve bileşimindeki maddelerin neler olduğu üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaktadır [4-8]. Atmosferik PM'in bileşimi, kirletici kaynaklar, atmosferdeki kimyasal dönüşümler, uzun menzilli taşınım ve uzaklaşma gibi faktörlerin birbiri arasındaki denge sonucunda oluşur [3]. Atmosferik PM'in

bileşiminde organik ve inorganik özellikle çok çeşitli birçok madde bulunmaktadır. Bununla birlikte, araştırmalar partikül maddelerin içeriğinin büyük bir kısmını suda çözünür inorganik iyonların oluşturduğunu göstermektedir [1-2]. Bu nedenle atmosferik partiküler maddelerin kaynakları ve etkileri araştırılırken iyonik içeriğinin belirlenmesi önemlidir. Atmosferik inorganik iyon türleri anyonlar (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ve katyonlar (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) olarak iki grupta değerlendirilmektedir. Bu gruplardaki bileşenlerin her birinin PM seviyelerine katkısı örnekleme yapılan bölgenin meteorolojik, iklimsel ve coğrafi özelliklerine ve aynı zamanda PM boyutuna bağlı olarak oldukça değişkendir [9]. Kentsel inorganik iyonlar antropojenik ve doğal olmak üzere birçok kaynaktan atmosfere yayılabilir. Bununla birlikte, atmosferde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ve yoğunlaşma süreçleri ile gaz halindeki öncü maddelerden ikincil olarak da oluşabilirler. Sülfat, nitrat ve amonyum iyonları atmosferik ikincil partiküllerin en çok bilinen ve inorganik iyonlar içerisinde partikül madde kütle konsantrasyonlarında en yüksek miktarlarda bulunan bileşenlerdir. Bu partiküller, atmosferde sülfür dioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x) ve amonyak (NH_3) gazlarının birincil emisyonlarından, ikincil reaksiyonlarla oluşur [1-2]. Bu çalışmada Düzce ilinde kentsel ve yarı kentsel iki noktada eşzamanlı yapılan PM_{10} örnekleme noktaları ile ildeki partikül madde kirliliğinin boyutu, elde edilen örnekler üzerindeki F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} iyonlarının konsantrasyonlarının belirlenmesi ile de içeriği hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Örnekleme noktaları kirletici kaynaklarının belirlenebilmesi açısından trafik, ısınma ve endüstri gibi kaynaklar dikkate alınarak seçilmiştir. Bununla birlikte, PCA analizi tekniği kullanılarak yapılan değerlendirme sonucunda bölgedeki kirletici kaynaklarının neler olabileceği belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma alanı

Düzce, Türkiye'nin kuzey-batısında yer alan bir ildir. İlin yaklaşık %85'i dağlık ve tepelik bir

topografyaya sahiptir. Düzce merkezinde hakim rüzgar akışı etrafını çevreleyen dağ ve tepeler tarafından engellenmektedir. İlde sanayi gelişmekte olup endüstriyel tesislerin yerleri genellikle yerleşim alanları ile iç içe geçmiş durumdadır. Ayrıca, Türkiye'nin önemli otoyolları olan D-100, D-655 ve O-4 ilin sınırları içerisinde geçmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 2015 yılı Düzce İli çevre durum raporundan elde edilen verilere göre Düzce ilinde evlerde ve sanayide 2015 yılında toplam 48.722 ton kömür, 119.688.617 m³ doğal gaz ve 90,65 m³ fuel oil kullanılmıştır. Elimizdeki bilgilere göre, toplam doğal gaz tüketiminin % 37'si, toplam kömür tüketiminin ise %97'si konutlarda kullanılmıştır. Fuel oil ise yalnızca endüstride kullanılmıştır [10]. Düzce'de 2006 yılından beri doğal gaz kullanılmaktadır. Ancak, konutların %50'si kışın ısınma amaçlı hala kömür veya biyokütle kullanılmaktadır [11].

Çalışmada, partikül madde (PM_{10}) örnekleme noktaları, şehir merkezinde bulunan Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulunda ve yarı kentsel özellikteki Düzce Üniversitesi Konuralp Yerleşkesi'nde eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktalarının konumları Şekil 1.'de gösterilmektedir. Kış örnekleme 28 Ocak-25 Mart 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Yaz örnekleme ise 22 Haziran-16 Ağustos 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Düzce ili için belirlenen meteorolojik faktörlere ait veriler Tablo 1. de verilmiştir. Bu veriler Düzce İli Meteoroloji Müdürlüğünden elde edilmiştir.



Şekil 1. Düzce ili partikül madde örnekleme noktaları

Tablo 1. Düzce'de örnekleme tarihlerinde ölçülen meteorolojik parametreler

Örnekleme Zamanı	Bağıl Nem (%)	Ort. Rüzgar Hızı (m/s)	Mak. Rüzgar Hızı (m/s)	Sıcaklık (C°)	Ort. Yağış (mm)	Toplam Yağış (mm)	Basınc (hPa)	Hakim Rüzgar Yönü
28.01-26.03								
/2015	76,4	1,08	5,4	7,2	3,1	108,9	1000	N, W, SW
22.07-16.08								
/2015	68,5	1,23	6,5	24,2	1,6	54,3	995,5	N

2.2. Örnekleme ve analiz

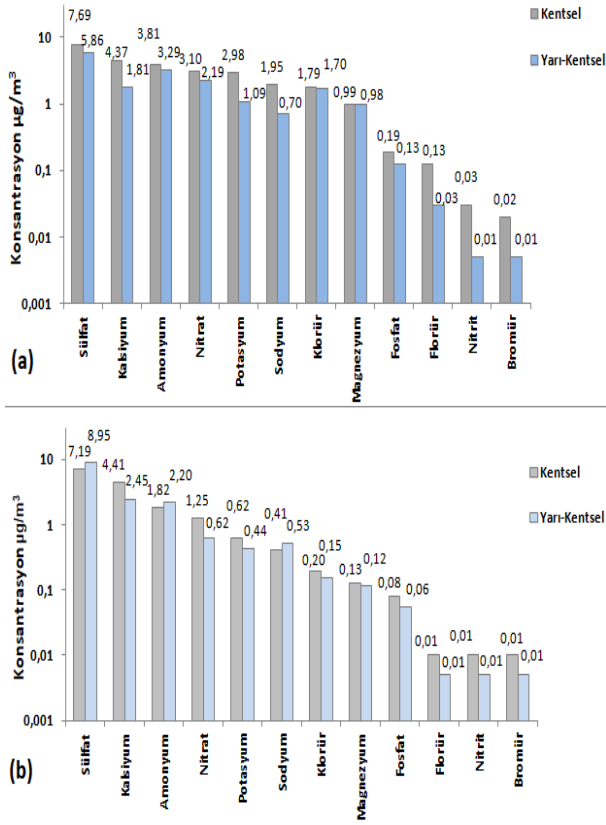
Bu çalışmada Thermo marka yüksek hacimli hava örnekleme cihazı kullanılmıştır. Cihazda PM₁₀ başlığı bulunmaktadır. PM₁₀ örnekleri Palm marka quartz filtre üzerine toplanmıştır. Örnekleme süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Örnekleme sırasında cihazın hava akış debisi 1,13 m³/dk olarak ayarlanmıştır. Örneklemeden önce quartz filtreler sabit tartıma gelinceye kadar 24 saat sabit sıcaklık ve nem koşullarının sağlandığı desikatörlerde bekletilerek tartılmıştır. Örnekleme sonrasında quartz filtreler uygun koşullarda laboratuara taşınarak 24 saat süresince desikatörde bekletilmiş ve son tartımları alınmıştır. Örnekler analiz edilmeden önce 4 eşit parçaya ayrılmış, bu parçalardan biri iyon analizleri için kullanılmıştır. İyon analizleri için kullanılacak filtre parçaları tartıldıktan sonra suda çözünür iyonik türlerin analizi için filtrelere suda çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Bunun için ilk olarak filtreler küçük parçacıklara ayrılmıştır ve üzerlerine iyonlarından tamamen arındırılmış 18,3 MΩ ultra saf sudan 50 mL ilave edilmiştir. Bu karışım, filtre üzerinde bulunan partiküllerin suya daha kolay geçmesi amacıyla *Bandelin Sonorex* ultrasonik karıştırıcıda 45 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlanan örnekler oda sıcaklığına gelmeleri için laminer akışlı kabinde yarım saat bekletilmiştir. Ardından, 0,22 µm gözenekli şırınga filtrelerden süzülen örnekler steril deney tüplerine doldurulmuştur. Hazırlanan örnekler analiz edilene kadar buzdolabında bekletilmiştir. İyon analizleri *Dionex dual system 5000 plus* iyon kromatografisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşen için kalibrasyon aralığındaki en düşük ikinci konsantrasyona sahip standardın 10 tekrarlı analizi sonucu elde edilen değerlerin standart sapmasının üç katı alınarak metot dedeksiyon limiti (MDL) belirlenmiştir. Kalite kontrol ve kalite güvence çalışmaları standart referans

malzeme (SRM) olarak Thermo Scientific Dionex seven anion standard II ve Thermo Scientific Dionex six cation II standard kullanılmıştır. Çalışmada, geri kazanım yüzdeleri analizlerin standart referans malzeme (SRM) kullanılarak tekrar edilmesi ile 79,3 ile 99,9 aralığında belirlenmiştir. Analizlerin tekrarlanabilirliğinin anlaşılabilmesi için de SRM'lerin görece standart sapmaları hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik yüzdeleri 0,5 ile 15,7 aralığında değişmektedir [11].

3. Sonuçlar

3.1. Suda çözünür inorganik iyon seviyeleri

Çalışmada kentsel ve yarı kentsel örnekleme noktalarında ölçülen inorganik iyon konsantrasyonlarının kış ve yaz mevsimleri için hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de verilen ortalama anyon ve katyon konsantrasyonları incelendiğinde, hem kış hem de yaz mevsimlerinde kentsel örnekleme noktasında yarı kentsel örnekleme noktasına göre genellikle daha yüksek değerlerin elde edildiği görülmektedir. Bu durum kent merkezinin kaynaklara olan yakınlığı, rakımın düşük olması ve etrafının dağlık ve tepelik olması nedeni ile kirleticilerin dağılmasından kaynaklanmaktadır. İki örnekleme noktasında da en yüksek iyon konsantrasyonları SO₄²⁻ iyonu için en düşük konsantrasyonlar ise Br⁻ iyonu için belirlenmiştir. İyon konsantrasyonlarının mevsimsel değişikliklerinin anlaşılabilmesi için kış mevsiminde ölçülen konsantrasyonların yaz mevsiminde ölçülen konsantrasyonlara oranları hesaplanmıştır.



Şekil 2. Kentsel ve Yarı Kentsel örnekleme noktalarında ölçülen inorganik iyon konsantrasyonları: (a) kış, (b) yaz

Çalışmada, mevsimsel konsantrasyon değişikliklerinin anlamlı bir farklılığa sahip olup olmadığını belirlemek için veri setlerine Sosyal Bilimler İstatistiksel Paket programı (SPSS Inc., Chicago, USA, Version 21) kullanılarak parametrik olmayan bir test olan Mann Whitney U testi uygulanmıştır. Test sonucunda belirlenen p değerlerinin 0,05 değerinden düşük olması (%95 güven seviyesinde) karşılaştırma yapılan değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığın olduğunu göstermektedir [12]. Tablo 2'de Kentsel ve yarı kentsel örnekleme noktaları için Kış/Yaz konsantrasyon oranları ve Mann Whitney U testi kullanılarak belirlenen p değerleri verilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde kentsel örnekleme noktasında SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonlarının dışında kalan diğer iyonlar için Kış/Yaz konsantrasyon oranlarının "1" in üzerinde olduğu ve p değerlerine göre de anlamlı istatistiksel mevsimsel farklılıkların ($p < 0,05$) olduğu görülmektedir. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları için ise, kış örneklemesinde elde edilen

konsantrasyonların yaz örneklemesinde elde edilen konsantrasyonlarla birbirine yakın seviyelerde olduğu belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda belirlenen p değerleri de ($p > 0,05$) SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonlarının yaz ve kış mevsimlerinde anlamlı istatistiksel farklılıklar göstermediğini işaret etmektedir. Yarı kentsel örnekleme noktasında ise Kış/Yaz oranları "1" değerine yakın olan NO_2^- , Mg^{2+} , NH_4^+ iyonları için p değerleri ($p > 0,05$) anlamlı mevsimsel farklılıkların olmadığını doğrulamaktadır. Bununla birlikte, yarı kentsel örnekleme noktasında, kentsel örnekleme noktasından farklı olarak SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları için yaz konsantrasyonlarının, kış konsantrasyonlarından yüksek ölçüldüğü ve bu farklılığın istatistiksel olarak da anlamlı seviyelerde ($p < 0,05$) olduğu anlaşılmıştır. Tablo 2'de PO_4^{3-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Br^- iyonları için ise kış konsantrasyonlarının yaz konsantrasyonlarından anlamlı seviyede ($p < 0,05$) yüksek olduğu görülmektedir. İnorganik iyon konsantrasyonlarının kış mevsiminde yaz mevsiminden yüksek olmasında kış mevsiminde yaz mevsiminden farklı olarak ısınma amaçlı yakıtların kullanılması etkilidir. Öyle ki, biyokütle ve klor yanmasından kaynaklanan F^- ve Cl^- iyonları [13,14] ile biyokütle yanması ve tarımsal amaçlı gübre kullanımından kaynaklanabilen PO_4^{3-} iyonlarının kış/yaz oranları en yüksek değerlere sahiptir [15,16]. Bununla birlikte, yine kış konsantrasyonları yaz konsantrasyonlarından yüksek olan K^+ iyonları da biyokütle yanmasından kaynaklanmaktadır [17]. Kış mevsiminde ölçülen konsantrasyonların yaz mevsimine göre yüksek olması, kış mevsiminde kaynakların artmasının dışında konsantrasyonların kış mevsiminde meteorolojik koşulların etkisi ile yükselmesine de bağlıdır. Ayrıca, yaz mevsiminde iyonların uçucu faza geçerek partikül fazdan ayrılması yaz mevsiminde ölçülen konsantrasyonların kış mevsimine göre düşük olmasının bir başka nedenidir. Düzce ilinin coğrafi konumu ve meteorolojik koşulları sebebi ile kış mevsiminde kirliliğin dağılamamasına bağlı olarak PM konsantrasyonlarında ve buna bağlı olarak kirletici konsantrasyonlarında artış olduğu söylenebilir. Bununla birlikte SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonları atmosferde öncü gazların fotokimyasal reaksiyonları sonucunda ikincil olarak

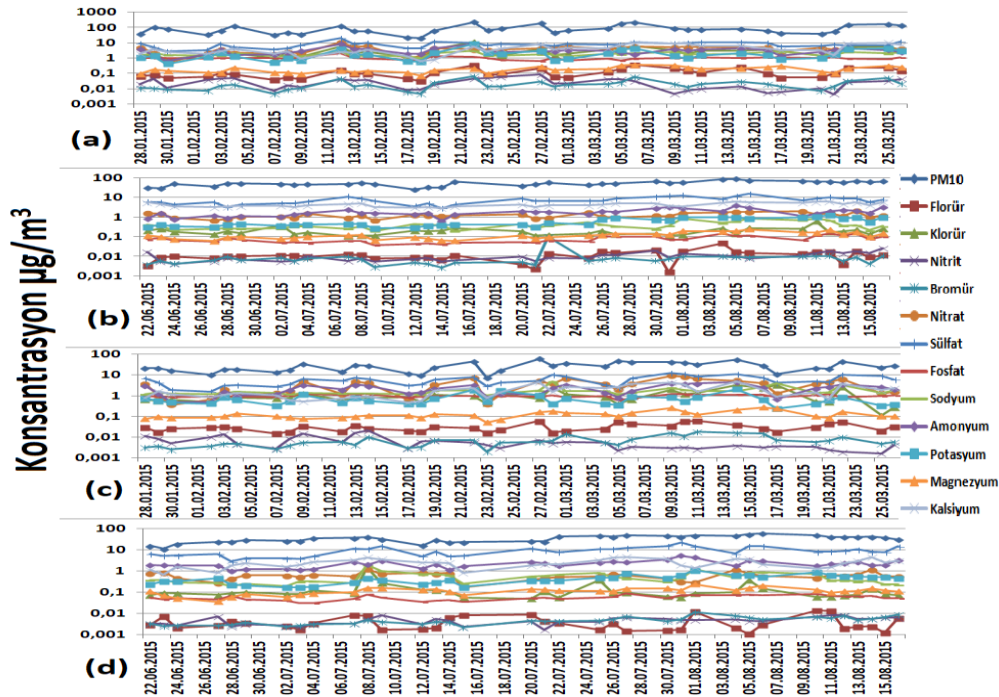
oluşmaktadır [18]. Bu iyonlarının kış ve yaz mevsimlerinde ölçülen konsantrasyonlarının birbirine yakın hatta yarı kentsel örnekleme noktasında yaz mevsiminde ölçülen konsantrasyonların kış mevsiminden daha yüksek olması bu iyonların öncü gazlardan oluşabilmeleri için gerekli olan fotokimyasal reaksiyonların yaz mevsiminde daha fazla gerçekleşmesi ile ilgilidir [18,19]. Bu nedenle de söz konusu iyonların kış mevsiminde kaynak sayısı artmasına rağmen konsantrasyonları yaz konsantrasyonlarına yakın bulunmuştur. Kalsiyum iyonunun yaz konsantrasyonlarının, kış konsantrasyonlarından yüksek olması ise bu iyonun toprak kaynaklı olması ile ilişkilidir [17]. Toprak kaynaklı iyonların atmosferik konsantrasyonları, yaz mevsiminde yağış miktarındaki azalmaya bağlı olarak kuru olan toprak parçacıklarının atmosfere daha fazla yayılabilmesi ile ilgili olarak artmaktadır [20].

Kentsel ve yarı kentsel örnekleme noktalarında ölçülen inorganik iyon konsantrasyonlarının kış ve yaz mevsimlerinde gerçekleştirilen örnekleme sürelerinde nasıl değiştiği Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde örnekleme periyodu boyunca genellikle iyon konsantrasyonlarının değişimi

birbirleri ile ve PM kütle konsantrasyonları ile benzerlikler göstermektedir. Bununla birlikte, kış mevsiminde hem PM₁₀ hem de iyon konsantrasyonlarının örnekleme günleri arasında daha belirgin değişimler gösterdiği görülmektedir. Bu durum kış mevsiminde etkili olan meteorolojik koşullarla ilgilidir.

Tablo.2 Kentsel ve yarı kentsel örnekleme noktaları için Kış/Yaz konsantrasyon oranları ve Mann Whitney U testi p değerleri

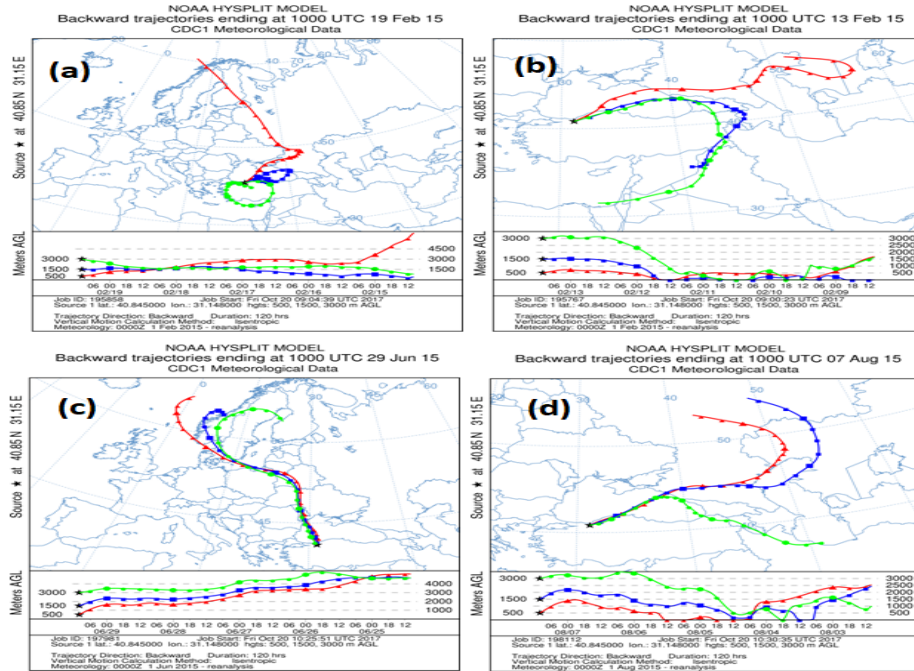
	Kentsel		Yarı kentsel	
	Yaz/Kış	P value	Yaz/Kış	P value
F ⁻	10,45	0	7,18	0
Cl ⁻	15,19	0	7,34	0
NO ₂ ⁻	2,72	0	1,44	0,609
Br ⁻	2,06	0	1,47	0,024
NO ₃ ⁻	3,06	0	5,34	0
SO ₄ ²⁻	1,07	0,618	0,65	0,001
PO ₄ ³⁻	12,73	0	17,52	0
Na ⁺	4,37	0	3,23	0
NH ₄ ⁺	1,7	0	0,99	0,939
K ⁺	3,18	0	1,6	0,001
Mg ²⁺	1,52	0,001	1,08	0,948
Ca ²⁺	0,99	0,211	0,74	0,009



Şekil 3. Kentsel ve Yarı Kentsel örnekleme noktalarında PM₁₀ ve iyon konsantrasyonlarının günlük değişimleri (a) Kış Kentsel, (b) Yaz Kentsel, (c) Kış Yarı Kentsel, (d) Yaz Yarı Kentsel

Yörünge (trajectory) analizleri, hava kütlelerinin izlediği yolun takip edilerek hava kalitesi çalışmalarında uzun mesafeli kirletici taşınımının belirlenebilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Çalışmada, örnekleme bölgesinde ölçülen kirletici konsantrasyonlarının potansiyel kaynak bölgelerini araştırmak ve hava kütlelerinin taşınma yollarını belirleyebilmek için NOAA (Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi, ABD) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) modeli kullanılarak 5 günlük geri yörüngeler hesaplanmıştır [21,22]. Bu yörüngeler, kış ve yaz örneklemelerinde üç farklı yükseklikte (500, 1500, 3000 m, AGL) maksimum ve minimum toplam iyon konsantrasyonlarının ölçüldüğü günler için belirlenmiştir. Şekil 4 (a)'da Kış mevsiminde minimum konsantrasyonların ölçüldüğü güne ait geri yörüngeler hava kütlelerinin, 3000 metre seviyesi için Türkiye üzerinden; 1500 metre için Karadeniz üzerinden; 500 m için ise Norveç Denizinden başlayıp Rusya üzerinden örnekleme bölgesine ulaştığı görülmektedir. Yaz mevsiminde (Şekil 4 (c)) ise, hava kütleleri 3 seviye için de neredeyse aynı yörüngeyi takip ederek Norveç'ten başlayarak, Rusya üzerinden örnekleme noktasına ulaşmıştır.

Şekil 4(b)'de kış mevsiminde maksimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde, hava kütleleri 500 m seviyesi için hazar denizinden başlayıp, Kazakistan üzerinden geçerek, Rusya'nın doğusundan; 1500 m seviyesi için, Suriye'den başlayıp Azerbaycan ve Gürcistan'dan geçerek Karadeniz üzerinden; 3000 metre seviyesi için ise İsrail ve Irak'tan geçerek, Karadeniz üzerinden örnekleme bölgesine geldiği görülmektedir. Yaz mevsiminde (Şekil 4(d)) ise hava kütleleri 500 ve 1500 m için Rusya ve Kazakistan'dan geçerek Karadeniz'in doğusundan; 3000 m seviyesi için ise Hazar Denizi'nin güneyinden başlayıp, İran üzerinden geçerek, Karadeniz'in doğusundan örnekleme noktasına ulaşmaktadır. Model sonuçlarına (Şekil 4) göre, hem kış hem de yaz mevsiminde hava kütlelerinin, minimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde örnekleme noktasına kuzey yönünden, maksimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde ise doğu ve güneydoğu yönlerinden geldiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte, maksimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde hava kütlelerinin, minimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerden farklı olarak, çöl tozu taşınımının olabileceği bölgelerden geldiği görülmektedir.



Şekil 4. Yaz ve kış mevsimlerinde, maksimum ve minimum iyon konsantrasyonlarının ölçüldüğü günlere ait HYSPLIT geri yörüngeleri: (a) kış minimum, (b) kış maksimum, (c) yaz minimum, (d) yaz maksimum

3.2. Temel bileşenler analizi tekniği kullanılarak kirletici kaynaklarının belirlenmesi

Çalışmada elde edilen iyon verilerine ait kaynakların belirlenebilmesi amacı ile elde edilen veri setlerine SPSS programı kullanılarak Temel Bileşenler Analizi (PCA) tekniği uygulanmıştır. Bu tekniğin veri setlerine uygunluğunu belirleyebilmek için KMO ve Bartlett testi yapılmıştır. Test sonuçlarına göre her iki veri setinin de KMO değerinin 1'e yakın p değerinin de 0' a yakın olması veri setlerinin PCA için uygun olduğunu göstermiştir. Çalışmada, PCA tekniğinin kullanılmasının amaçları, kentsel ve yarı kentsel örneklemelerde atmosferik iyonların kaynak sayısının belirlenmesi, kimyasal bileşim profillerinin açıklanması ve her bir bölge için faktör katkılarının tanımlanmasıdır.

Çalışmada PCA tekniği ile faktör sayısını belirlemek için faktör analizi sonuçlarında yer alan Kaiser kriteri kullanılmıştır. Temel bileşenler analizinde faktörlerin sayısını bulmak için öz değer >1,0 olan değerlerin ayrılması işlemi ve bileşenlerin karmaşıklığının düşürülmesi için Varimax rotasyonu uygulanmıştır.

Düzce ili için yapılan çalışmada partikül madde örneklemeleri iki mevsim toplam 70 gün için gerçekleştirilmiştir. Faktör analizinde veri sayısının ve sonuçların güvenilirliğinin artırılabilmesi için PCA analizi iki mevsim sonuçları birlikte tek bir veri seti olarak değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonları belirlenen kirleticilerin kaynak profillerini belirlemek için ilk olarak çalışma kapsamında incelenen tüm değişkenlerle model çalıştırılmıştır. Elde edilen kaynak profilleri ve bunların her faktörde açıklanabilirliği incelendiğinde en iyi sonuç veren 10 değişkenin kullanılmasına karar verilmiştir. Modelde kullanılan 10 değişken; florür, klorür, nitrat, sülfat, fosfat, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen faktörlerin tanımlanmasında literatür kullanılmıştır. Faktör analizinden çıkan kompozit faktörler Tablo 3 ve 4'te verilmiştir. Tablolarda öz değer >1,0 olan faktörlerin yükleri, iyonların ortak varyans'ları, her faktörün açıklanan varyansları ve toplam açıklanan

varyanslar verilmektedir. Tablolardan da görüldüğü gibi yapılan PCA çalışması sonucunda örnekleme dönemleri için kentsel bölgede sistem varyansının yaklaşık % 88'ini yarı kentsel örnekleme bölgesinde ise % 80'ini açıklayabilen toplam 3 faktör belirlenmiştir. Tablo 3 ve 4'te faktör yükü 0,30'un üzerinde olan değerler sunulmaktadır.

Tablo 3. Kentsel örnekleme noktası için faktör analizi sonuçları

	Komunalite	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
F ⁻	0,92	0,79	0,53	
Cl ⁻	0,91	0,87	0,35	
NO ₃ ⁻	0,78	0,73		0,49
SO ₄ ²⁻	0,95			0,94
PO ₄ ³⁻	0,91	0,93		
Na ⁺	0,91	0,92		
NH ₄ ⁺	0,89	0,59		0,74
K ⁺	0,78	0,72	0,44	
Mg ⁺	0,83	0,43	0,78	
Ca ²⁺	0,94		0,96	
Açıklanan Varyasyon %		46,96	22,63	18,66
Toplam Açıklanan Varyasyon %		46,96	69,59	88,25
		Karışık antropojenik kaynak+		
Kaynak		deniz tuzu	Toprak	Yanma

Tablo 3 incelendiğinde Faktör 1'de florür, klorür, nitrat, fosfat, sodyum, amonyum ve potasyum iyonlarının ön planda olduğu görülmektedir. Bu faktörde çeşitli antropojenik kaynaklardan yayılan ve deniz tuzu kaynaklı iyonlar bir arada bulunmaktadır [17]. Bu faktörde antropojenik kaynaklardan gelen iyonlar olarak biyokütle yanmasının işaretçisi potasyum ve endüstriyel emisyonlardan gelen flor, araç emisyonlarından gelen nitrat ve deniz tuzu dışında kömür ve biyokütle yanması ile ilişkili olabilecek klor iyonları bulunmaktadır [17,23-26]. Taze deniz tuzu için Cl/Na konsantrasyon oranı 1,17'dir. Bizim çalışmamızda kentsel örnekleme noktasında kış mevsiminde Cl/Na oranı kış örnekleme noktasında 1,57 yaz örnekleme noktasında 0,53 olarak belirlenmiştir. Cl/Na oranlarının kış mevsiminde deniz tuzu bileşimine göre yüksek olması kış mevsiminde yanma kaynaklı klor emisyonlarının varlığını göstermektedir. Yaz mevsiminde Cl/Na oranlarının düşmesi ise bu mevsimde NaCl'in kentsel asitler olan HNO₃ ve H₂SO₄ ile

reaksiyona girerek uçucu HCl oluşturması ile ilgilidir [27,28]. Bu nedenle, Faktör 1 “Antropojenik kaynaklar+deniz tuzu” olarak tanımlanmıştır Faktör 1, sistem varyansının % 46,9'unu oluşturmaktadır.

Tablo 3'te görüldüğü gibi Faktör 2; özellikle kalsiyum ve magnezyum için yüksek katkı paylarına sahiptir. Bu iyonlar toprak kaynaklı iyonlardır [29]. Bu durum faktörü “toprak” kaynağı olarak ön plana çıkarmaktadır. Faktör 2'nin sistem varyansının %22,6'sını oluşturduğu belirlenmiştir (Tablo 3).

Faktör 3'te sülfat, amonyum ve nitrat iyonlarının olduğu görülmektedir. Bu iyonlar gaz öncülerinden ikincil olarak oluşan iyonlardır. Bu iyonların öncü gazları yanma kaynaklı olarak ortama yayılan SO₂ ve NO₂ bileşikleridir [9]. Sülfat ve NH₄⁺ iyonları kömür ve biyokütle yanmasının, NO₃⁻ iyonu ise biyokütle ve doğal gaz yanmasının belirteçidir [26,27]. Aynı zamanda bu iyonların varlığı ikincil aerosol oluşumu olarak da tanımlanır [25]. Düzce ilinin bitki örtüsünün güçlü oluşu ve ağaç endüstrisinin yoğunluğu, evlerde ısınma amaçlı bolca odun yakıldığına bilinmesi, ayrıca kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlarında çokça kullanılması nedeni ile Faktör 3 “Yanma” olarak tanımlanmıştır. Tablo 3'te yanma kaynaklı kirliliğin sistem varyansının % 18,7'si olduğu görülmektedir.

Yarı kentsel örnekleme noktası için Tablo 4 incelendiğinde Faktör 1'de florür, klorür, nitrat, fosfat, amonyum ve potasyum iyonlarının ön planda olduğu görülmektedir. Bu faktörde kentsel örnekleme noktası için açıklandığı gibi çeşitli antropojenik kaynaklardan yayılan iyonlar bir arada bulunmaktadır. Bu nedenle, Faktör 1 “Karışık Antropojenik Kaynak” olarak tanımlanmıştır Faktör 1'nin sistem varyansındaki payının %29,6 (Tablo 4) olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4'te görüldüğü gibi Faktör 2'de; kalsiyum, magnezyum iyonları ile birlikte potasyum, sülfat, amonyum, iyonları katkı payına sahiptir. Bu iyonlardan kalsiyum ve magnezyum toprak kaynaklı [29], potasyum, sülfat, amonyum biyokütle yanması kaynaklı iyonlardır [13,17]. Bu durum faktörü “kirlenmiş toprak” kaynağı olarak ön plana çıkarmaktadır. Faktör 2'nin sistem varyansının %26'sı olarak belirlenmiştir (Tablo 4).

Faktör 3'de Sodyum, klorür, magnezyum iyonları yüksek katkı paylarına sahiptir. Bu iyonlar deniz tuzu kaynaklı iyonlardır [31,32].

Bu nedenle Faktör 3 “deniz tuzu” olarak tanımlanmıştır. Tablo 4'te deniz tuzundan kaynaklanan kirliliğin sistem varyansının %24,2'si olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Yarı Kentsel örnekleme noktası için faktör analizi sonuçları

	Komunalite	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
F ⁻	0,79	0,79		0,36
Cl ⁻	0,85	0,45		0,8
NO ₃ ⁻	0,81	0,8		0,38
SO ₄ ²⁻	0,88		0,94	
PO ₄ ³⁻	0,89	0,77		0,43
Na ⁺	0,9	0,36		0,88
NH ₄ ⁺	0,84	0,48	0,78	
K ⁺	0,62	0,73	0,31	
Mg ⁺	0,86		0,59	0,72
Ca ²⁺	0,52		0,7	
Açıklanan Varyasyon %		29,57	26,01	24,22
Toplam Açıklanan Varyasyon %		46,96	55,58	79,8
Kaynak		Karışık antropojenik kaynak	Kirlenmiş toprak	Deniz tuzu

Faktör analizi sonuçları değerlendirildiğinde kentsel örnekleme noktasında antropojenik kökenli kaynakların daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum bu noktanın kaynaklara yakınlığı ile açıklanabilir. Yarı kentsel örnekleme noktasında toprak faktörü ile biyokütle yanması aynı kaynak altında yer almaktadır. Örnekleme noktası yakınında ağaç endüstrisi tesisleri bulunmaktadır. Ayrıca bölgede kışın ısınma amaçlı biyokütle yanması da söz konusu olabilmektedir. Tüm bu nedenlerle bölgedeki toprak, yanma kaynaklı bir kirlenmeye maruz kalmaktadır.

4. Tartışma

Düzce ilinde önemli çevre sorunlarından biri olan hava kirliliğinin boyutlarının anlaşılabilmesi için inorganik iyon konsantrasyonlarının ve bu iyonların kaynaklarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Çalışmada inorganik iyon konsantrasyonlarının kentsel örnekleme noktasında yarı kentsel örnekleme noktasına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Değerlendirme mevsimsel farklılıklar açısından yapıldığında ise konsantrasyonların kış mevsiminde yaz mevsiminden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Mevsimsel farklılıkların

anamlı seviyelerde olduğu Mann Whitney U testi ile de doğrulanmıştır. Çalışmada, rneklemelerinde ölçülen kirletici konsantrasyonlarının potansiyel kaynak bölgelerini araştırmak ve hava kütlelerinin taşınma yollarını belirleyebilmek için HYSPLIT modeli kullanılarak 5 günlük geri yörüngeler hesaplanmıştır. Model sonuçlarına göre, hem kiş hem de yaz mevsiminde hava kütlelerinin, minimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde örneklemeler noktasına kuzey yönünden, maksimum konsantrasyonların ölçüldüğü günlerde ise doğu ve güneydoğu yönlerinden geldiği anlaşılmıştır. Çalışmada elde edilen inorganik iyon verilerine ait kaynakların ve aralarındaki ilişkilerin belirlenebilmesi amacı ile örneklemeler periyotlarında elde edilen veri setlerine PCA tekniği uygulanmıştır. PCA alışması sonucunda kentsel bölgede inorganik iyonlara ait sistem varyansının yaklaşık % 88'ini yarı kentsel bölgede ise % 80'ini açıklayabilen toplam 3 faktör belirlenmiştir. PCA analizi sonucunda ortak gruplar altında toplanan iyonlar incelendiğinde Düzce atmosferinde inorganik iyon içeriğinin en önemli kaynaklarının, trafik, yanma, deniz tuzu ve toprak olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Bu alışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (DÜBAP) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2015.06.02.394). Yazar destekleri için Düzce Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na (DBİT) ve bu yayında kullanılan HYSPLIT modelinin kullanılmasına olanak sağlayan NOAA'ya (Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi, ABD) teşekkür eder.

5. Kaynaklar

1. Lin, J.J., (2002). Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles. *Environmental International*, **28**, 55–61.
2. Li, X., Wang, Y., Guo, X., Wang, Y. (2013). Seasonal variation and source apportionment of organic and inorganic compounds in PM2.5 and PM10 particulates in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences*, **25**(4), 741–750.
3. Alebic-Juretic, A., Mifka, B., (2017). Secondary Sulfur and Nitrogen Species in PM10 from the Rijeka Bay Area (Croatia). *Bulletin of Environ Contamination and Toxicology*, **98**,133–140.

4. Mariani, R.L. and Mello, W.Z., (2007). PM2.5-10, PM2.5 and associated water soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment*, **41**, 2887–2892.
5. Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., Liu, S., Okuda, T., Nakao, S., Tanaka, S., (2009). Ionic composition of TSP and PM during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China. *Atmospheric Environment*, **43**, 2911-2918.
6. Contini, D., Belosi, F., Gambaro, A., Cesari, D., Stortini, A.M., Bove, M.C., (2012). Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. *Journal of Environmental Sciences*, **24**(11), 1954–1965.
7. Gu, J., Schnelle-Kreis, J., Pitz, M., Diemer, J., Zimmermann, R., Soentgen, J., Peters, A., Cyrus, J., (2013). Spatial and temporal variability of PM sources in Augsburg, Germany. *Atmospheric Environment*, **71**, 131-139.
8. Ambade, B., (2014). Seasonal variation and sources of heavy metals in hilltop of Dongargarh, Central India. *Urban Climate*, **9**, 155–165.
9. Galindo, N., Molto, J.G., Varea, M., Chofre C., Yubero, E., (2013). Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchemical Journal*, **110**, 81-88.
10. <http://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/Duzce2015.pdf>.
11. Bozkurt, Z., (2017). Seasonal variation of water-soluble inorganic ions in PM10 in a city of northwestern Turkey. *Environmental Forensics*, **19**(1), 1-13.
12. Calvo, A.I., Pont, V., Liousse, C., Dupre, B., Mariscal, A., Zouiten, C., Gardrat, E., Castera, P., Lacaux, C. G., Castro, A., Fraile, R., (2008). Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorology and Atmospheric Physics*, **102**, 307–323.
13. Deshmukh, D.K., Tsai, Y.I., Deb, M.K., Mkom, S.L., (2012). Characterization of Dicarboxylates and Inorganic Ions in Urban PM10 Aerosols in the Eastern Central India. *Aerosol and Air Quality Research*, **12**, 592–607.
14. Kong, S., Wen, B., Chen, K., Yin, Y., Li, L., Li, Q., Yuan, L., Li, X., Sun, X., (2014). Ion chemistry for atmospheric size-segregated aerosol and depositions at an offshore site of Yangtze River Delta Region, China. *Atmospheric Research*, **147**(148), 205-226.
15. Chakraborty, A., Gupta, T., (2010). Chemical Characterization and Source Apportionment of Submicron (PM1) Aerosol in Kanpur Region, India. *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 433–445.

16. Tsai, Y.I., Sopajaree, K., Kuo, S.C., Hsin, T.Y., (2015). Chemical Composition and Size-Fractionated Origins of Aerosols over a Remote Coastal Site in Southern Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, **15**, 2549–2570.
17. Wang, H., Zhu, B., Shen, L., Xu, H., An, J., Xue, G., Cao, J., (2015). Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: Size- fractionated, seasonal variations and sources. *Atmospheric Environment*, **123**, 370-379.
18. Huang, X., Liu, Z., Zhang, J., Wen, T., Ji, D., Wang, Y., (2016). Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing. *Atmospheric Research*, **168**, 70-79.
19. Duan, F.K., He, K.B., Ma, Y.L., Yang, F.M., Yu, X.C., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A., (2006). Concentration and chemical characteristics of PM in Beijing, China: 2001–2002. *Science of the Total Environment*, **355**, 264-275.
20. Pekey, B., Bulut, Z.B., Pekey, H., Doğan, G., Zararsız, A., Efe, N., Tuncel, G., (2010). Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM10/PM2.5 in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. *Indoor Air*, **20**, 112-125.
21. Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull American Meteorological Society*, **96**, 2059-2077.
22. Rolph, G., Stein, A., and Stunder, B., 2017. Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling & Software*, **95**, 210-228
23. Xiu, G., Zhang, D., Chen, J., Huang, X., Chen, Z., Guo, H., Pan, J., (2004). Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air. *Atmospheric Environment*, **38**, 227–236.
24. Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy S.J., (2006). Chemical Composition of Atmospheric Aerosol (PM10) at a Semi-Arid Urban Site: Influence of Terrestrial Sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, **117**, 291–305.
25. Liu, Q., Liu, Y., Yin, J., Zhang, M., Zhang, T., (2014). Chemical characteristics and source apportionment of PM10 during Asian dust storm and non-dust storm days in Beijing. *Atmospheric Environment*, **91**, 85-94.
26. Meng, C.C., Wang, L.T., Zhang, F.F., Wei, Z., Ma, S.M., Ma, X., Yang, J., (2016). Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM2.5 in Handan City, Hebei province, China. *Atmospheric Research*, **171**, 133–146.
27. Achilleos, S., Wolfson, J.M., Ferguson, S.T., Kang, C.M., Hadjimitsis, D.G., Hadjicharalambous, M., Achilleos, C., Christodoulou, A., Nisanzi, A., Papoutsis, C., Themistocleous, K., Athanasatos, S., Perdikou, S., Koutrakis, P. (2016). Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in Cyprus. *Atmospheric Research*, **169**, 255-270.
28. Bove, M.C., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola F., Cavalli, F., Fermo, P., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Piazzalunga, A., Schembari, C., Prati, P., (2016). PM10 source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to shipborne measurements in the Western Mediterranean. *Atmospheric Environment* **125**, 140–151.
29. Sharma, S.K., Mandal, T.K., Saxena, M., Rashmi, Rohtash, Sharma, A., Gautam, R., (2014). Source apportionment of PM10 by using positive matrix factorization at an urban site of Delhi, India. *Urban Climate*, **10**, 656–670.
30. Callen, M.S., Cruz, M.T., Lopez, J.M., Navarro, M.V., Mastral A.M., (2009). Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, **76**, 1120–1129.
31. Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaría, J.M., (2011). Chemical characterisation and source apportionment of PM2.5 and PM10 at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*, **102 (1–2)**, 191–205.
32. Murillo, J.H., Roman, R.S., Marin, J.F.R., Ramos, A.C., Jimenez, S.B., Gonzalez, B.C., Baumgardner, D.G., (2013). Chemical characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Atmospheric Pollution Research*, **4**, 181-19