

**KÜTAHYA BÖLGESİNDE ATMOSFERİK PARÇACIKLARIN BOYUT DAĞILIMININ,
KİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ve SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Pelin ERTÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1306F272 ve 1508F606 no.lu projeler ve TÜBİTAK tarafından kabul edilen 112Y305 no.lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

**KÜTAHYA BÖLGESİNDE ATMOSFERİK PARÇACIKLARIN BOYUT DAĞILIMININ,
KİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ve SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Pelin ERTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eftade GAGA

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos, 2016

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1306F272 ve 1508F606 no.lu projeler ve TÜBİTAK tarafından kabul edilen 112Y305 no.lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pelin ERTÜRK'ün "**Kütahya Bölgesinde Atmosferik Parçacıkların Boyut Dağılımının, Kimyasal Karakterizasyonunun ve Sağlık Etkilerinin İncelenmesi**" başlıklı tezi 19/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Ünvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. EFTADE GAGA
Üye	: Prof. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU
Üye	: Prof. Dr. GÜRDAL TUNCEL
Üye	: Prof. Dr. MUSTAFA ODABAŞI
Üye	: Doç. Dr. GONCA ÇAKMAK DEMİRCİGİL

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÜTAHYA BÖLGESİNDE ATMOSFERİK PARÇACIKLARIN BOYUT DAĞILIMININ, KİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ve SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Pelin ERTÜRK

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Eftade GAGA
2016, 214 Sayfa**

Tez çalışması kapsamında kent merkezine oldukça yakın konumlarda bulunan iki adet termik santral ve çok sayıda seramik fabrikasının bulunduğu Kütahya şehrinde ve Tavşanlı İlçesi Göbel Beldesi yakınında kurulmuş iki adet örnekleme istasyonunda yüksek hacimli kaskat örnekleyciler kullanılarak yaz ve kış mevsimlerinde 10'ar günlük süreyle farklı boyutlarda partikül madde örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerin içerdiği eser element, çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH'lar), n-alkan, karboksilik asitler ve levoglukosan derişimleri belirlenerek detaylı kimyasal karakterizasyonları yapılmış, seçilen günlere ait örneklerde partikül madde sağlık etkilerinin daha detaylı olarak belirlenebilmesi amacıyla genotoksik analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca toplanan örneklerin hidroksil radikali oluşturma, yani oksidatif potansiyellerinin belirlenebilmesi amacıyla elektron dönüş rezonans (electron spin resonance – ESR) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; partikül madde aerodinamik çapı küçüldükçe organik bileşiklerle birlikte antropojenik kaynaklı eser elementlerden kurşun, selenyum, arsenik, kadmiyum ve kükürt derişimlerinin önemli oranda arttığı görülmüştür. Antropojenik kaynaklı elementler ve organik bileşik derişimlerinin özellikle kış mevsiminde toplanan örneklerde yaz mevsiminde ölçülen derişimlere göre de önemli miktarda arttığı görülmüş, buna mukabil partikül genotoksik etkilerinin de arttığı görülmüştür. Partikül madde oksidatif potansiyelleri ise bakır, çinko, alüminyum, demir ve krom gibi elementlerle anlamlı korelasyonlar göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Partikül madde boyut dağılımı, ESR, PM genotoksitesitesi

ABSTRACT

Ms. Science Thesis Dissertation

SIZE DISTRIBUTION, CHEMICAL CHARACTERIZATION AND HEALTH EFFECTS OF ATMOSPHERIC PARTICLES COLLECTED FROM KUTAHYA REGION

Pelin ERTÜRK

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eftade GAGA
2016, 214 pages**

Size segregated particulate matter samples were collected for 10 days periods in summer and winter seasons, by high volume cascade impactor samplers from two sampling stations Kütahya city, and Tavşanlı province - Göbel district which are affected by two thermal power plants and many other ceramic factories located very close distance to city center. Chemical characterization of particulate matter samples determined by analyzing trace elements, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), n-alkanes, carboxylic acids and levoglucosan, and detailed genotoxic properties of particulates were also analyzed for selected samples. Electron spin resonance (ESR) analyzes were carried out to determine hydroxyl radical forming potential by means of oxidative potential of particulates.

By the obtained results; organic compound concentrations and also anthropogenic elements such as lead, selenium, arsenic, cadmium and Sulphur are arising by the decreasing particulate aerodynamic diameter. Increasing concentrations of anthropogenic elements and organic compounds in winter samples with respect to summer samples, and genotoxic effects, in relation. Oksidative potentials of particulate samples show significant correlations with copper, zinc, aluminium, iron and chromium.

Keywords: Particulate matter size distribution, ESR, PM genotoxicity

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını yöneten, çalışma süresince her türlü öneri ve yardımlarıyla çalışmama büyük katkı sağlayan danışman hocam Sn. Doç.Dr. Eftade GAGA'ya,

Jürimde yer alarak beni onurlandıran, çalışma disiplini her zaman örnek alacağım değerli hocam Sn. Prof.Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na,

Gerek projelere gerekse tez süresince birlikte çalışma şansı bulduğum tecrübe ve yardımlarıyla çalışmaya olan önemli katkılardan dolayı değerli hocalarım Sn. Prof.Dr. Gürdal TUNCEL ve Sn. Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na,

Genotoksitite araştırmalarının yapıldığı Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Toksikoloji ABD'deki değerli hocam Sn. Doç.Dr. Gonca ÇAKMAK DEMİRCİGİL'e,

Genotoksitite araştırmaları boyunca Gazi Üniversitesi'nde geçirdiğim süre zarfında gösterdiği misafirperverliğinden dolayı sevgili arkadaşım Dr. Esra EMERCE'ye,

İyon analizlerindeki yardımları sebebiyle değerli hocam Sn. Yrd.Doç.Dr. Özlem Özden Üzmez'e,

SEM analizlerindeki yardımlarından dolayı Araş.Gör. Emre URAZ'a,

Oksidatif stres ölçümlerinin gerçekleştirildiği IUF-Leibniz Research Institute for Environmental Medicine'de beni misafir eden Dr. Roel Schins ve ekibine,

İki yıldan uzun süredir birlikte çalıştığım "Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu'ndaki değerleri hocalarım ve arkadaşlarıma,

Çalışmanın stres ve yorgunluğunu atmamda en büyük katkıyı sağlayan, manevi anlamda her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım, kadim dostlarım Halil İbrahim HACIOĞLU, Derya ARIKÖK ULUTAŞ ve Sevim Burçin CAN'a,

Tez çalışmasının başından sonuna, tezin kurgulanmasında, arazi çalışmalarında, analizlerin gerçekleştirilmesinde, yazım aşamasında gösterdiği fedakarlık, sabır ve sevgisiyle çalışmanın ortaya çıkarılmasında büyük katkı sağlayan dostum, ailem, yol arkadaşım Akif ARI'ya,

Hayatım boyunca maddi ve manevi dayanağım olan, bana emeğin ve dürüstlüğün ne demek olduğunu öğreten annem ve babam; Günay ve Ali ERTÜRK'e;

Yüksek lisans öğrenimi süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, moral kaynağım olan abim ve eşi; Alper ve Anıl ERTÜRK'e,

Son olarak üniversite hayatımı anlamlı kılan Anadolu Üniversitesi Doğa Sporları Kulübü ailesine,

Sonsuz teşekkürler...

Pelin ERTÜRK

19/09/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyanata aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara azı olduğumu bildiririm.

.....

(İmza)

.....

(Adı-Soyadı)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Partikül Madde Boyut Dağılımı	3
2.2. PM Boyut Dağılımı Araştırmalarının Önemi.....	5
2.3. Atmosferik PM Kaynakları	7
2.4. Partikül Madde Kimyasal İçeriği	7
2.4.1. İz elementler ve anyonlar	7
2.4.2. PAH'lar	16
2.4.3. n-Alkanlar.....	19
2.4.4. Karboksilik asitler	21
2.5. PM Maruziyeti ve Sağlık Etkileri	24
2.5.1. Kısa süreli PM maruziyeti etkileri	24
2.5.2. Uzun süreli PM maruziyeti etkileri	25
2.5.3. PM'in ölüm oranına etkisi.....	26
2.6. PM Sağlık Etkilerinin Belirlenmesi	26
2.6.1. Oksidatif stres ve DNA hasarı.....	27
2.6.2. PM toksitesinin izlenmesinde kullanılan araştırma türleri.....	29

3. LİTERATÜR	32
4. MATERYAL VE YÖNTEM	43
4.1. Yöntem Özeti	43
4.2. Örnekleme Alanı	45
4.3. Örnekleme İstasyonları ve Örnekleyici	47
4.4. Deneysel Çalışmalar	52
4.4.1. Eser element analizleri	52
4.4.2. Suda çözünür anyonik bileşenlerin analizi	60
4.4.3. Çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) ve n-alkan analizleri	61
4.4.4. Karboksilik asit ve levoglukosan örneklerinin analizi	68
4.5. Partikül Madde Örneklerinin Oksidatif Potansiyellerinin Belirlenmesi	71
4.6. Partikül Madde Örneklerinin Genotoksitite ve Sitotoksitelerinin Belirlenmesi	72
4.6.1. PM örneklerin seçimi	72
4.6.2. PM örneklerinin genotoksitite ve sitotoksitite yöntemleri için ekstrelerin hazırlanması	73
4.6.3. A549 Hücre hattının hazırlanması	74
4.6.4. PM örneklerinin hücre kültüründe genotoksitite ve sitotoksitite işlemleri	75
4.7. Meteoroloji	78
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope- SEM) Görüntüleri	80
5. BULGULAR	82
5.1. PM Boyut Dağılımları ve Derişimleri	82
5.2. PM Elementel Derişimleri ve Boyut Dağılımları	88
5.3. PM Anyon Derişimleri ve Boyut Dağılımları	122
5.4. PM PAH Derişimleri ve Boyut Dağılımları	127
5.5. PM n-Alkan Derişimleri ve Boyut Dağılımları	140
5.6. PM Karboksilik Asit ve Levoglukosan Derişimleri ve Boyut Dağılımları	153
5.7. PM Örneklerinin Genotoksitite ve Sitotoksiteleri	160

5.7.1. Pilot çalışma ile örneklerin genotoksitetelerinin araştırılmasında kullanılacak konsantrasyonun belirlenmesi.....	160
5.7.2. Göbel ve Kütahya’da toplanan farklı boyutlardaki PM örneklerinin sitotoksisite ve genotoksisitesileri	161
5.8. PM Örneklerinin Oksidatif Potansiyellerinin İncelenmesi	166
5.9. Meteorolojik Parametrelerin Ölçülen Kirleticilerle İlişkisi ve Kirletici Zamansal Değişimleri	172
5.10. Partikül Yüzey Karakteristiklerinin SEM Yöntemi ile İncelenmesi	176
5.11. Çalışma Bulgularının Literatürle Karşılaştırılması	180
6. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	183
7. KAYNAKÇA.....	188
ÖZGEÇMİŞ	209

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. PM boyut dağılımı	4
3.1. İngiltere kent merkezi atmosferik eser elementleri boyut dağılımı	33
4.1. Tez kapsamında kullanılan örnekleme, analiz ve veri değerlendirme yöntemleri özeti	44
4.2. Kütahya şehir merkezi ve Meteoroloji Müdürlüğü	48
4.3. Kentsel istasyon	49
4.4. Tavşanlı ilçesi ve kırsal istasyon	50
4.5. Kırsal istasyon	51
4.6. İmpaktör sistemi	51
4.7. PM, PM+etanol, PM+DMSO ve saf su örneklerine ait EPR spektrumları	72
5.1. Göbel yaz mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri	82
5.2. Göbel kış mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri	83
5.4. Kütahya kış mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri	84
5.5. Kütahya ve Göbel yaz-kış mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı ..	85
5.6. Kütahya ve Göbel yaz mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı	87
5.7. Kütahya ve Göbel kış mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı	87
5.8. Kütahya yaz mevsimi metal derişimleri	97
5.10. Kütahya kış mevsimi metal derişimleri	101
5.11. Kütahya kış mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları	103
5.12. Göbel yaz mevsimi metal derişimleri	105
5.13. Göbel yaz mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları	107
5.14. Göbel kış mevsimi metal derişimleri	109
5.15. Göbel kış mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları	111
5.16. Yaz mevsimi zenginleşme faktörleri	113-114
5.17. Kış mevsimi zenginleşme faktörleri	115-116
5.18. Elementlerin suda çözünür/asitte çözünür ortalama derişimleri....	118-119-120
5.19. Kütahya yaz mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları	122
5.20. Kütahya kış mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları	123

5.21. Göbel yaz mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları.....	124
5.22. Göbel kış mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları.....	125
5.23. Kütahya yaz mevsimi PAH derişimleri	132
5.24. Kütahya yaz mevsimi PAH boyut dağılımları.....	133
5.25. Kütahya kış mevsimi PAH derişimleri	134
5.26. Kütahya kış mevsimi PAH boyut dağılımları.....	135
5.27. Göbel yaz mevsimi PAH derişimleri	136
5.28. Göbel yaz mevsimi PAH boyut dağılımları	137
5.29. Göbel kış mevsimi PAH derişimleri.....	138
5.30. Göbel kış mevsimi PAH boyut dağılımları	139
5.31. Kütahya yaz mevsimi n-alkan derişimleri	145
5.32. Kütahya yaz mevsimi n-alkan boyut dağılımları.....	146
5.33. Kütahya kış mevsimi n-alkan derişimleri	147
5.34. Kütahya kış mevsimi n-alkan boyut dağılımları.....	148
5.35. Göbel yaz mevsimi n-alkan derişimleri	149
5.36. Göbel yaz mevsimi n-alkan boyut dağılımları.....	150
5.37. Göbel kış mevsimi n-alkan derişimleri.....	151
5.38. Göbel kış mevsimi n-alkan boyut dağılımları	152
5.39. Kütahya yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları.....	156
5.40. Kütahya kış mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları.....	157
5.41. Göbel yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları..	158
5.42. Göbel yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları..	159
5.43. PM derişimine bağı hücre canlılığı azalma oranı	160
5.44. PM derişimine bağı LDH enzimi salınım oranları	161
5.45. PM örnekleri kontrole bağı sitotoksitite oranları.....	162
5.46. PM örnekleri-yüzde canlılık değerleri	162
5.47. Kütahya ve Göbel (yaz- kış) PM örneklerinin oluşturduğu kuyruk yoğunluğunun kontrole oranı.....	163
5.48. Göbel PM oksidatif potansiyelleri	166
5.49. Kütahya PM oksidatif potansiyelleri	166

5.50. Kütahya ve Göbel toplam PAH-sıcaklık ve yağış yüksekliği ilişkisi.....	173
5.51. Kütahya ve Göbel toplam PAH-karışma yüksekliği ilişkisi.....	174
5.52. Kütahya ve Göbel günlük toplam karboksilik asit, levoglukosan, sıcaklık ve yağış yüksekliği ilişkisi	175
5.53. PM2.1-1.3 filtreleri SEM görüntüleri	177
5.54. PM1.3-0.69 filtreleri SEM görüntüleri	178
5.55. Backup filtreleri SEM görüntüleri	179

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Farklı boyutlardaki PM genel özellikleri.....	5
2.2. Atmosferik iz element çapları medyanları ve hesaplanmış zenginleşme faktörleri.....	11
2.3. PM inorganik bileşerinin potansiyel sağlık etkileri ve kaynakları	15
2.4. PAH bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler	19
2.5. n-Alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler	21
2.6. Karboksilik asitlere ait fiziko-kimyasal özellikler.....	23
2.7. Reaktif oksijen ve nitrojen bileşikleri.....	27
3.1. PAH partikül boyut dağılımları üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar	35
3.2. PM genotoksik etkilerinin belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalara örnekler	42
4.1. Kütahya merkez ilçesi organize sanayi bölgesi firma faaliyet durumu	46
4.2. Kütahya Tavşanlı ilçesi organize sanayi bölgesi firma faaliyet durumu	47
4.3. Eser element SRM1648a analiz sonuçları	53
4.4. Elementler, analiz için seçilen izotopları, LOD ve BEC değerleri.....	55
4.5. Kütahya yaz örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları	56
4.6. Kütahya kış örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları	57
4.7. Göbel yaz örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları.....	58
4.8. Göbel kış örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları.....	59
4.9. İyon kromatografi analiz parametreleri	60
4.10. PAH analizi GC-MS çalışma parametreleri	63
4.11. GC-MS cihazı kalibrasyon ve SIM parametreleri	63
4.12. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri.....	64
4.13. SRM 1597a analiz sonuçları	64
4.14. PAH bileşikleri için 20 ppb standart çözelti kullanılarak hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	66
4.15. n-Alkan analizi GC-MS operasyon parametreleri	67
4.16. n-Alkan bileşikleri kalibrasyon detayları.....	67
4.17. n-Alkan bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	68

4.18. Karboksilik asit analizi GC-MS operasyon parametreleri.....	70
4.19. Karboksilik asit analizi GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri.....	70
4.20. Karboksilik asit bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri.....	71
4.21. PM Genotoksitesinin araştırmasında kullanılan örnekler	73
4.22. Sitotoksitite ve canlılık testlerinde kullanılan örnekler	73
4.23. A549 insan epitel hücre hattının hazırlanması	75
4.24. Komet yönteminde kullanılan çözeltiler ve hazırlanma şekilleri	77
4.25. Göbel günlük meteorolojik değerler	79
4.26. Kütahya günlük meteorolojik değerler	80
5.1. Kütahya ve Göbel yaz-kış farklı boyutlardaki PM derişimleri.....	82
5.2a. Kütahya kış elementel derişimler	89-90
5.2b. Kütahya yaz elementel derişimler	91-92
5.2c. Göbel kış elementel derişimler	93-94
5.2d. Göbel yaz elementel derişimler	95-96
5.3. Kütahya kış PAH derişimleri.....	128
5.4. Kütahya yaz PAH derişimleri.....	129
5.5. Göbel kış PAH derişimleri.....	130
5.6. Göbel yaz PAH derişimleri.....	131
5.7. Kütahya kış n-alkan derişimleri.....	141
5.8. Kütahya yaz n-alkan derişimleri.....	142
5.9. Göbel kış n-alkan derişimleri.....	143
5.10. Göbel yaz n-alkan derişimleri	144
5.11. Kütahya kış - yaz karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri	154
5.12. Göbel kış - yaz karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri	155
5.13. Kuyruk uzunluğu-kimyasal içerik ilişkileri	164
5.14. Kütahya kış mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi.....	168
5.15. Kütahya yaz mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi.....	169
5.16. Göbel kış mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi.....	170
5.17. Göbel yaz mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi.....	171
5.18. Selanik kentsel-trafik noktasından toplanan PM elementel içerikleri	180
5.19. Alessandria/İtalya’da toplanan PM2.5 elementel içerikleri.....	181
5.20. Münih’te ölçülen PAH derişimleri	182

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

Al	: Aluminyum
Ar	: Argon
As	: Arsenik
B	: Bor
Ba	: Baryum
Be	: Berilyum
Bi	: Bizmut
°C	: Santigrat
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
Cl ⁻	: Klorür
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetrekare
Co	: Kobalt
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
-COOH	: Karboksil
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
Dy	: Disprosiyum
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
Er	: Erbiyum
ESR	: Elektron dönüş rezonansı
Eu	: Evropiyum
Fe	: Demir

Ga	: Galyum
Ge	: Germanyum
Gd	: Gadolinyum
gr	: Gram
He	: Helyum
Hf	: Hafniyum
Hg	: Civa
Ho	: Holmiyum
H ₂ O	: Dihidrojen monoksit
HO ₂	: Perhidroksil radikali
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
Ir	: İridyum
K	: Potasyum
L	: Litre
La	: Lantan
Li	: Lityum
Lu	: Lutesyum
m ²	: Metre kare
m ³	: Metreküp
mg	: Miligram
Mg	: Magnezyum
mL	: Mililitre
Mn	: Mangan
N ₂	: Azot
Na	: Sodyum
Ne	: Neon
Nd	: Neodim
NH ₄ ⁺	: Amonyum
Ni	: Nikel
NO	: Azot monoksit
NO ₂	: Azot dioksit
NO _x	: Azot oksit

NO_2^-	: Nitrit
NO_3^-	: Nitrat
O	: Oksijen atomu
O_2	: Oksijen
O_3	: Ozon
OH	: Hidroksil
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
PO_4^{3-}	: Fosfat
Pr	: Praseodim
S	: Kükürt
Sb	: Antimon
Sc	: Skandiyum
Se	: Selenyum
Sm	: Samaryum
Sn	: Kalay
sn	: Saniye
SO_2	: Kükürt dioksit
SO_4^{2-}	: Sülfat
Sr	: Stronsiyum
Tb	: Terbiyum
Te	: Tellür
Th	: Toryum
Tl	: Talyum
Tm	: Tulyum
U	: Uranyum
W	: Watt
Wm^{-2}	: Watt / Metrekare
Yb	: İterbiyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum

μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
%	: Yüzde Simgesi
km^{-2}	: Kilometrekare
$\text{M}\Omega$: Mikro Ohm

Kısaltmalar:

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Ace	: Acenaphthene
Acy	: Asenaftalin
Ant	: Antrasen
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATSDR	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BaA	: Benzo(a)antrasen
BaP	: Benzo(a)pyrene
BgP	: Benzo(ghi)perilen
BbF	: Benzo(b)floranten
BkF	: Benzo(k)floranten
Chr	: Krisen
CCN	: Cloud Condensation Nuclei (Bulut Yoğuşma Çekirdeği)
DahA	: Dibenzo(a,h)antrasen
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EK	: Elementel Karbon
EMKO	: Eskişehir Mobilyacılar Kooperatifi
Flu	: Floren
Flt	: Floranten
FA	: Faktör Analizi
FID	: Flame Ionization Detector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografi)
HCl	: Hidroklorik Asit

HKDYY	: Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
HULİS	: Humic Like Substances (Humik Benzeri Yapıdaki Bileşenler)
IC	: Ion Chromatography (İyon Kromatografisi)
IARC	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
Ind	: Indeno(1,2,3-c,d)piren
ICP-MS/MS	: Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry (Eşleşmiş Kutusal Plazma- Çift Kütle Spektrometrisi)
IR	: Infrared (Kızılötesi)
LOD	: Limit of Detection (Dedeksiyon Alt Limiti)
LOQ	: Limit of Quantification (Hesaplama Alt Limiti)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MS	: Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
NIOSH	: National Institute for Occupational Safety and Health (İşyeri Güvenliği ve Sağlığı Ulusal Enstitüsü)
OK	: Organik Karbon
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PAN	: Peroksi Asetil Nitrat
PCA	: Principal Component Analysis (Birincil Bileşen Analizi)
Phe	: Fenantren
PM	: Partikül Madde
PMF	: Pozitif Matris Faktörizasyonu
PM2.5	: Aerodinamik Çapı 2.5 Mikrometre ve Altındaki Partikül Maddeler
PM10	: Aerodinamik Çapı 10 Mikrometre ve Altındaki Partikül Maddeler
POA	: Primary Organic Aerosol (Birincil Organik Aerosol)
ppm	: parts per million (milyonda bir)
ppb	: parts per billion (milyarda bir)
Pyr	: Piren
ROG	: Reaktif Organik Gaz
SÇOB	: Suda Çözünür Organik Bileşik
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

SIM	: Seçilmiş İyon Monitorlama
S/N	: Sinyal/Gürültü
SRM	: Standart Referans Maddesi
TC	: Toplam Karbon
TD	: Termal Desorpsiyon
TL	: Türk Lirası
TSP	: Toplam Askında Katı Partikül
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
USA	: United States of America (Amerika Birleşik Devletleri)
USEPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
UV	: Ultra Viole (Mor ötesi)
VOC	: Volatile Organic Compounds (Uçucu Organik Bileşikler)

1. GİRİŞ

Atmosferik partikül madde (PM), doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere karışan, katı ve sıvı fazlarda olabilen farklı boyut ve kimyasal karakterdeki zerreciklerdir. Bu zerrecikler, çeşitli boyut ve şekillerde olabildiği gibi yüzden fazla farklı kimyasal karakterde bulunabilir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000).

Partikül maddenin fiziksel, optik ve kimyasal tüm partikül özellikleri, PM boyutu ile ilişkilidir. PM'nin önemli bir yüzdesini oluşturan 1 µm aerodinamik çaptan küçük olan partiküller, atık yakma tesisleri, termik santraller, endüstriyel sistemler, motorlu taşıtlar, evsel ısınma, orman yangınları ve volkanik yapılar gibi yüksek sıcaklık yanma kaynaklarından önemli miktarlarda atmosfere salınırlar (Hinds, 1999).

Organik (karbon içeren) bileşikler, eser elementler ve inorganik iyonlar ise PM'nin kimyasal bileşimini oluşturan başlıca yapılandıdır. Birçok farklı kimyasal bileşenden oluşan atmosferik PM'nin kompozisyonu, kaynağa, meteorolojik koşullara ve zamana bağlı değişkenlik gösterir. PM kaynaklarının belirlenmesinde ve toksitesinin ortaya çıkarılmasında PM kompozisyonunun belirlenmesi en az PM boyutunun incelenmesi kadar önemlidir (U.S. EPA, 1996).

Gerçekleştirilen sayısız epidemiyolojik çalışmada, artan partikül madde derişimleri ile solunum ve dolaşım sistemi rahatsızlıklarına bağlı hastane başvuruları ve ölüm sayıları arasında belirgin istatistiksel ilişkilerin olduğunu belirtilmektedir (Dockery vd., 1993).

Gelişmekte olan diğer ülkelerde görüldüğü şekilde Türkiye de endüstri, nüfus düzenlenmesi ve enerji eldesi gibi önem arz eden konularda evrimini tamamlamamıştır. Böylesine temel alanlarda gerçekleşen sıkıntılar, birçok alanda olduğu gibi hava kalitesi üzerinde de olumsuz etkilerini hissettirmiştir. Bu bağlamda, Türkiye genelinde hava kalitesi izleme ve iyileştirmeye yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Çoğu kentte, evsel ısınmada kömür yerine doğalgaz kullanımı gibi önlemler alınsa da bazı kentlerde istenilen başarıya ulaşılamamıştır. Çalışmanın gerçekleştirildiği Kütahya, özellikle partikül madde (PM) derişimleri dikkate alındığında beklenen hava kalitesinin alınan önlemlere rağmen istenilen oranda düzelmediği illerden biridir. Kütahya ilinde sınırları dahilindeki termik santrallere, sanayi kuruluşlarına rağmen kısıtlı sayıda hava kalitesinin değerlendirilmesine yönelik çalışma gerçekleştirilmiş, kirletici kaynakların tespitine ve kirliliğin sağlık etkilerinin araştırılmasına yönelik özel çalışmalar ise yapılmamıştır. . Tüm bunlara istinaden hava kalitesinin insan sağlığı üzerindeki

etkilerinin somut şekilde belirlenmesi için Kütahya ili bölgesinde kapsamlı bir çalışma zaruri görülmüştür.

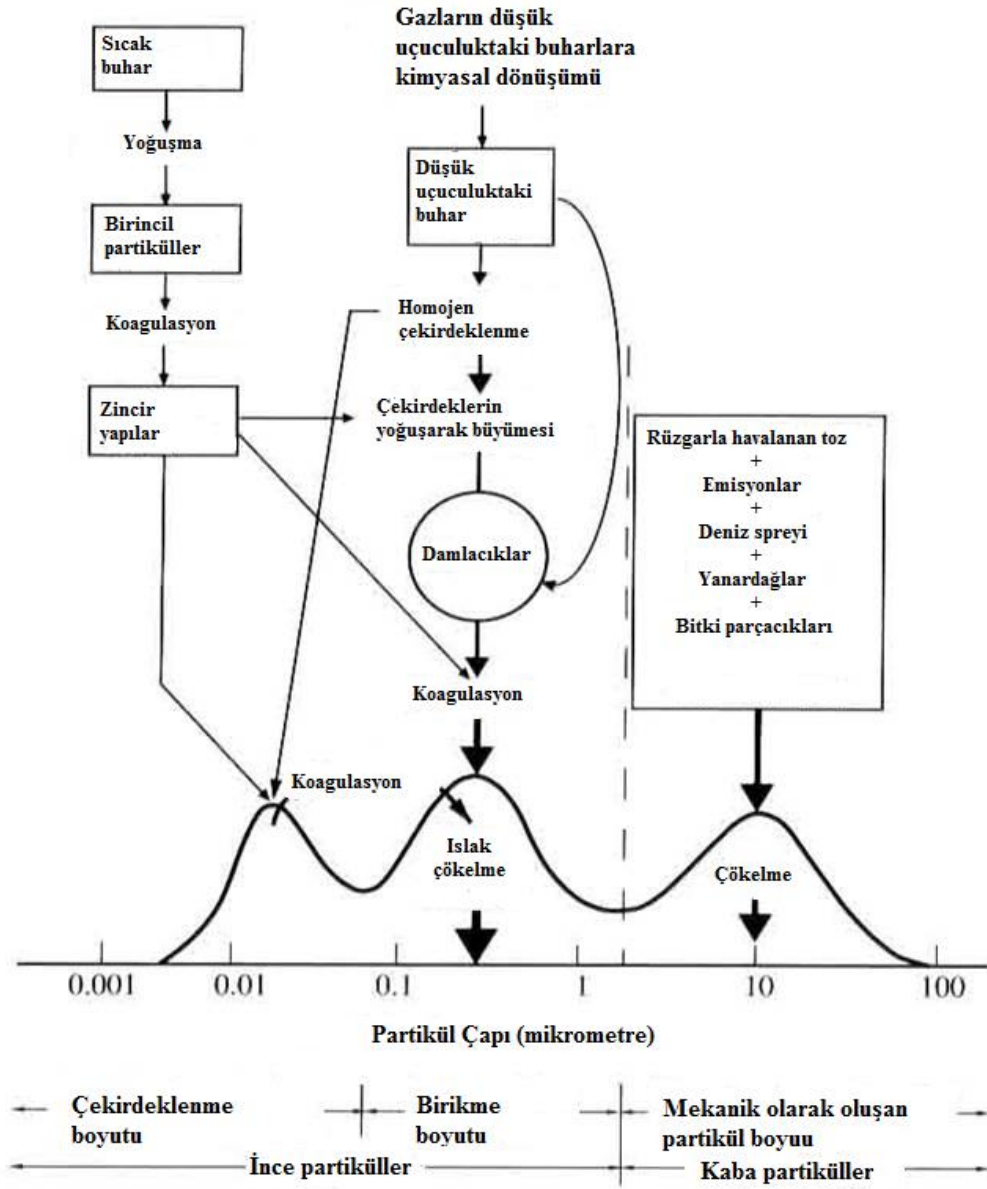
Çalışmanın temel amaçlarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür:

- Kütahya kent merkezindeki kentsel istasyondan ve Kütahya ilinin Tavşanlı ilçesindeki Göbel kırsal bölgesinden toplanan PM örneklerinin kimyasal karakterizasyonu ile hava kirliliğine sebep olan kirletici PM bileşenlerinin kaynaklarının belirlenmesine katkıda bulunmak.
- Kentsel ve kırsal istasyonlardan toplanan farklı aerodinamik çaptaki partiküllerin kimyasal karakterizasyonunu (PAH, alkan, eser element...) belirleyerek atmosferik partikül maddenin mekansal ve boyutsal değişimi hakkında bilgi edinmek.
- İstasyonlarda toplanan farklı boyutlardaki PM örneklerin in vitro genotoksitesinin araştırılıp, kirletici bileşenlerle ilişkisinin zamana ve mekana göre belirlemek.
- Farklı aerodinamik çaptaki PM örneklerinin oluşturacağı oksidatif stres potansiyelini belirlenmek ve oksidatif stres potansiyelinin PM içeriği ile ilişkisi hakkında bilgi edinmek.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Partikül Madde Boyut Dağılımı

Partikül madde havada bulunan katı ve sıvı parçacıkların heterojen karışımıdır. Partikül boyutu, aerosolün karakterizasyonunda ve insan sağlığı üzerindeki zararının izlenmesinde oldukça önemlidir. Atmosferik partikül maddelerin solunabilir boyutu; aerodinamik çapı 10 µm ve 10 µm'den küçük partiküller şeklinde tanımlanan PM10 olarak bilinmektedir (Hinds, 1999). PM10 ise kendi içerisinde partikül aerodinamik çapına göre kaba partiküller (10-2.5 µm), ince partiküller (birikme modu) (2.5-0.1 µm) ve ultra ince partiküller (<0.1 µm) olarak sınıflanmaktadır (Hetland vd., 2004). Kentsel atmosferdeki PM10'un ise yaklaşık olarak %10'luk bir kısmı ultra ince partiküllerden oluşmaktadır. Her ne kadar genel olarak PM10'un akciğerlerde doku hasarı potansiyeli olduğu bilirse de, aslında PM10 içindeki ultra ince partiküller sayı derişimleri ve yüksek yüzey alanları sebebiyle bu zararlı etkilerin asıl sorumlusudurlar (Brauer vd., 2001; Hetland vd., 2004). Kentsel atmosferik partiküllerin sayı, yüzey alanı ve kütle olmak üzere üç parametreye bağlı olarak karakterize edildiği tipik boyut dağılımı Şekil 2.1'de görölmektedir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000).



Şekil 2.1. PM boyut dağılımı

Çizelge 2.1’de ise farklı boyutlardaki PM’in genel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Farklı boyutlardaki PM genel özellikleri

Özellikler	Çekirdeklenme Modu	Birikme Modu	Kaba Mod
Boyut	D<0,1µm	0,1 µm >d>1µm	D>0,1
Kaynaklar	Yanma Gaz Partikül dönüşümü Kimyasal Reaksiyonlar	Yanma Gaz Partikül dönüşümü Kimyasal Reaksiyonlar	Biyolojik kaynaklar Okyanus spreyi Toz Toprak
Oluşum	Kimyasal Reaksiyonlar Çekirdeklenme Yoğunlaşma Yumaklaşma	Çekirdeklenme Yoğunlaşma Yumaklaşma	Yüzey aşınması Tozun süspansiyonu Oksijen spreyinin buharlaşması Kimyasal reaksiyonlar
Kompozisyon	Sülfat Elementel karbon İz elementler Düşük uçuculuktaki organik bileşikler	Sülfat Nitrat Amonyum Elementel karbon Organik bileşenler İz elementler (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Fe vb.)	Toz Duman Yersel elementler Deniz tuzu Nitrat Biyojenik organik partikül
Çözünürlük	İyi çözünür Higroskopik	İyi çözünür Higroskopik	Düşük çözünürlük Non-higroskopik
Görüş Mesafesi	>10 km	100-1000 km	<10 km
Tipik Atmosferde Kalış Süresi	Dakikalar-saatler	Günler-haftalar	Dakikalar-günler
Yutaklar	Birikme modunda büyüme, Kuru ve yaş çökeltme	Yaş çökeltme Kuru çökeltme(Brownian difüzyonu, türbülans)	Islak çökeltme Kuru çökeltme (sedimentasyon, türbülans)

Kaynak: Wilson ve Suh, 1997

2.2. PM Boyut Dağılımı Araştırmalarının Önemi

Görüş mesafesinin azalmasında, organik karbon (OK), elementel karbon (EK), sülfat, nitrat, deniz tuzları ve yer kabuğu tozları gibi aerosol bileşenleri gaz molekülleri kadar etkilidir. Görünür ışığın yansımaları ve absorplanmasında, boyut aralığı 100-1000 nm olan atmosferik aerosoller oldukça önemlidir (Laive Sequeira, 2001; Malm vd., 1994; Bergin vd., 2001; Hasan ve Dzubay, 1983).

Atmosferik aerosol, radyasyon şiddetini etkileyen bileşenlerin başında gelmektedir (IPCC, 2007). Aerosoller bu özellikleri sebebiyle dünya ikliminde doğrudan ve dolaylı olarak rol alırlar. Sülfat ve organik madde, güneş ışığını yansıtarak dünyanın soğumasına neden olurken, elementel karbon güneş ışığını absorplayarak

dünyayı ısıtır. Aerosollerin ışınım etkileri ise boyut ve kompozisyonları ile yakından ilişkilidir.

Aerosoller, dolaylı yoldan ise bulut kapalılığına sebep olarak radyasyon şiddetini etkiler. Bulut yoğunluğu, genel olarak atmosferde bulunan su buharı derişimi ve bunun yanında bulut yoğuşma çekirdeği (CCN-bulut yoğuşma çekirdeği) olarak görev yapacak ince partiküllerin miktarına bağlıdır. Partikül boyutu ve kimyasal kompozisyonu aerosol-bulut modelinin önemli girdileridir. Partikül maddenin boyutu ve higroskopik özellikleri, bulut taneciklerini oluşturup oluşturamayacağını belirleyen önemli özelliklerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000).

Aerosol-bulut etkileşimi yalnızca bulut yoğunluğunu etkilemekle kalmamakta, aynı zamanda aerosolün boyut ve yüzey özelliklerini de etkilemektedir. Bulut-içi süreçler olarak isimlendirilen fiziksel aktiviteler aerosolün bulut içerisindeki tutulmasıyla sonuçlanmaktadır. Bunun sonucunda, aerosol uygun boy ve yüzeye sahip olduğunda yaş çökeltme ile atmosferden ayrılır. Bulut altı sıyrılmanın hesaplanabilmesi için aerosolün boyut dağılımının bilinmesi gerekir. Partikül çap boyutu 100-1000 nm aralığında olan partiküller minimum bulut altı sıyrılma oranına sahiptir.

Partikül çapı 0.1 – 1.0 µm aralığında olan partiküllerin kuru çökeltme hızları düşüktür. Kuru çökeltmede küçük parçacıklar, daha çok gaz gibi davranmakta ve yarı-laminer katman boyunca Brownian difüzyonu ile etkili şekilde taşınmaktadırlar. 2-20 µm aralığındaki çapa sahip olan parçacıklar laminer katmandan daha kolay taşınmakta, daha büyük boyuttaki çapa sahip olan parçacıklar ($D_p > 20 \mu m$) ise yer çekimi etkisiyle çökeltmektedirler.

Partikül toksitesinde partikül boyutu, suda çözünürlüğü ve higroskopisitesi faktörleri oldukça etkilidir. Atmosferik PM vücuda solunum ile alınmaktadır. Partiküllerin akciğer içinde birikmesi partikül boyutuna, akciğer yapısına ve solunum hızına bağlı olarak değişmektedir (Lastbom ve Camner, 2000) Akciğerlerde PM birikiminde temel olarak üç mekanizma rol oynamaktadır: Partikül üzerindeki yer çekimi etkisi ($> 0.5 \mu m$), partiküllerin difüzyon hareketi ($< 0.5 \mu m$) ve partiküllere etki eden eylemsizlik kütlesi sebebiyle meydana gelen çarpışmalar ($> 1.5 \mu m$). Solunum sistemi; yapı, boyut ve işleve bağlı olarak burun, trakebronşial ve alveolar bölge olarak üç bölgeye ayrılırken, partikül boyutuna ve kütlesine bağlı olarak birikme hızı bu bölgeler arasında farklılık göstermektedir (Oberdörster vd., 2005).

Yanma işlemleri sonucunda oluşan partiküller yapılarında oldukça toksik olan birçok organik bileşen barındırırlar. Bu bileşenlerin küçük boyutlarda olması,

akciğerlerde kolay depolanmasına akabinde ise karsinojenik ve toksik etkiler oluşturmaya sebep olmaktadır.

2.3. Atmosferik PM Kaynakları

Atmosferik partikül madde (PM), birçok doğal ve antropojenik kaynak tarafından üretilir (Poschl, 2005; Prather vd., 2008). Oluşumu bakımından partiküller, birincil ve ikincil partiküller olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil PM, yanma (biyokütle yanması, fosil yakıtların eksik yanması vb.), volkanik püskürme, rüzgar odaklı taşınım (yol tozu, şantiye tozu, mineral tozları, deniz tuzu vb.) ve biyolojik materyaller (polen, bakteri, mikroorganizma, bitki kalıntıları) sebebiyle atmosfere doğrudan salınırlar (Poschl, 2005; Raes vd., 2000). İkincil PM ise gaz fazındaki türlerin fotokimyasal reaksiyonları sonucunda yoğunlaşma ve nükleasyon (çekirdeklenme) ile oluşur (Poschl, 2005; Seinfeld, 1998). Gerek birincil, gerekse ikincil PM ileri aşamalarda boyut değişimi, koagülasyon sonucu çökme, gaz absorpsiyonu gibi fiziksel ve kimyasal dönüşümler geçirebilmektedir.

Aerosoller bunun yanı sıra iç ve dış ortam PM olmak üzere sınıflandırılırlar (Bernstein, 2004). İç ortam PM, yemek pişirme ve kızartma, yapı malzemeleri, hava koşulları, sigara kullanımı, ısınma, biyolojik kalıntılar kaynaklı oluşurken, dış ortam PM; endüstri, motorlu taşıtlar, tarım, doğa olayları gibi etkenler sebebiyle oluşur (D'Amato vd., 2002).

2.4. Partikül Madde Kimyasal İçeriği

Atmosferik partikül madde organik (organik - elementel karbon, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar-PAH ve bazı endotoksinler), mineral (kuvars silikatlar ve amfiboller), tuz (amonyum, sülfatlar ve nitratlar) ve diğer inorganik bileşenlerin (metaller) oluşturduğu kompleks bir karışımdır (Hetland vd., 2004; Lim vd., 2003; Costa ve Dreher 1997; Becker vd. 2005).

Yapısında birçok zararlı bileşen bulunan PM'in içeriğinin belirlenmesi ve anlaşılması PM'in sağlık etkilerinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir (Harison ve Yin, 2000; Forsberg vd., 2005; Di Tullio, vd. 2008).

2.4.1. İz elementler ve Anyonlar

Atmosferik aerosolun fiziksel ve kimyasal yapısının araştırılmasında metaller oldukça önemlidir. Kütlece değerlendirme yapıldığında genellikle iz elementler aerosolün %1'den az bir kısmını oluştursa da geçiş elementleri (vanadyum, krom,

mangan, demir, kobalt, nikel vb.) oldukça önemli miktarlardadır. Bu metaller, çeşitli oksidasyon basamaklarında ve redoks reaksiyonlarında önemlidirler (Schroeder vd., 1987; Weber vd., 2000).

Atmosferik aerosoldeki iz element konsantrasyonları salındığı kaynaklar hakkında önemli bilgiler sunar. Doğal kaynaklı atmosferik iz elementleri, yeryüzü yapısının farklı süreçlerden (erozyon, yüzey rüzgarları, volkanik patlamalar vb.) geçmesi, doğal yangınlar ve okyanuslar sonucu oluşurlar (Boyd ve Ellwood, 2010). Küresel ölçekte bakıldığında, atmosferdeki askıda yüzey tozlarının iz element içeriğinin çok büyük bir kısmı doğal kaynaklardan salınmaktadır. Atmosferdeki iz element derişimlerinden Cr, Mn ve V'nin %50'den fazlası, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb ve Zn'nin ise %20'den fazlası doğal kaynaklardan oluştuğu bilinmektedir. Bununla birlikte volkanik faaliyetler, küresel ölçekteki atmosferik iz elementlerden Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Sb'nin yaklaşık olarak %20'sinden sorumludurlar (Pacyna vd., 1998). Dalga hareketleri ve püskürme sebebiyle oluşan deniz tuzu aerosolleri de toplam eser element derişimlerinin yaklaşık %10'unu oluşturur. Biyokütle yakılması ise atmosferik Cu, Pb ve Zn derişimlerine katkı sunar (Mirage, 1989).

Atmosferdeki iz element ve metallerin baskın olan antropojenik kaynaklar ise yüksek sıcaklık prosesleri içeren, biyokütle yanması, fosil yakıt yanması, endüstriyel aktiviteler, insinerasyon tesisleri şeklinde sıralanabilir. Yüksek sıcaklıktaki yanma sonucunda salınan uçucu metal buharları atmosferde partiküller üzerinde yoğunlaşır. Atmosferik Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn ve V'nin en önemli antropojenik kaynakları fosil yakıt kullanımıyken, As, Cr, Cu, Mn ve Zn'nin de fosil yakıt yanması ile atmosfere salındıkları bilinmektedir. Öte yandan metal endüstrisinin atmosferik Fe, Pb, Cu, Ni, Zn ve Cd derişimlerine önemli ölçüde katkısı görülmektedir. Atık yakma tesislerinin faaliyetleri ile de dikkate değer miktarda S, Cl, Zn, Br, Ag, Cd, Sn, In, Sb ve Pb elementleri salınmaktadır (Olmez vd, 1988; Nriagu ve Pacyna 1988; Pacyna, 1998; Pacyna ve Pacyna, 2001). Benzin ve dizel kullanımı sonucunda oluşan taşıt egzoz emisyonlarının atmosferik Pb, Fe, Cu, Zn, Ni ve Cd derişimlerine, taşıtların aşınan fren balatalarının ise Zn'ye katkıları bulunmaktadır (Pacyna, 1986). Otomobillerde katalitik konvektörün kullanılmasıyla ise taşıtalardan kaynaklanan metal emisyonlarına Pt, Pd ve Rh emisyonları dahil olmuştur (Moldovan vd., 1999; Limbeck vd., 2004).

PM içerisindeki metallerin sudaki çözünürlüklerinde sıvı fazın pH'ı, aerosol tipi ve boyutu, foto-indirgenme, organik ve karbonlu bileşenlerin varlığı gibi parametrelerin etkisi büyüktür (Desboeufs vd., 1999; Chester vd., 1993; Chaster vd., 1994; Zhu vd.,

1993; Zuo vd., 1993; Desboeufs vd., 2005). Birçok çalışmada, geçiş metallerinin iyonları ve bu metallerin oluşturduğu karmaşık yapıların, sülfür ve organik bileşiklerinin oksidasyonunu içeren çeşitli tepkimelere katıldığı incelenmiştir (Brandt vd., 1995; Sedlak vd., 1994). Geçiş metalleri, birçok indirgen ve yükseltgen bileşenlerle tepkimeye girerler ve böylece atmosferik sıvı fazdaki serbest radikalleri etkilerler (Losno, 1999).

Atmosferdeki toprak parçacıkları, en yaygın olan partikül madde türü olduğundan, toprağın ölçülen elementlerin hepsine az veya çok katkısının olacağı söylenebilir. Kaynakların ölçülen aerosole katkıları hakkında yorum yapmadan önce elementlerin ne kadarının toprak kökenli olduğunu belirlemek yararlı olmaktadır. Bu amaçla kaynak araştırmalarında kullanılan zenginleşme faktörleri (ZF), aerosoldeki doğal ve antropojenik (insan kaynaklı) bileşenler hakkında kalitatif bilgi sağlamaktadır. Bir elementin zenginleşme faktörü aşağıdaki 2.1 numaralı eşitlik yardımı ile bulunmaktadır (Yatın vd., 2000; Yatın ve Bayram, 2008; Tokgöz, 2013).

$$ZF_c = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Aerosol}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Referans}} \quad (2.1)$$

Burada ZF_c elementin antropojenik katkılar sebebiyle atmosferde ne oranda arttığını gösteren zenginleşme faktörünü,

$\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Aerosol}$: X elementinin derişiminin referans elementin aerosoldeki derişimine oranı

$\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Referans}$: X elementinin derişiminin referans elementin topraktaki derişimine oranıdır.

ZF hesaplamalarında Al, Fe, Li, Sc, Zr, Mn ve Ti gibi toprak kaynaklı elementler referans olarak kullanılmaktadır (Reimann ve de Caritat, 2005; Tokgöz, 2013). Demir, lityum ve mangan gibi elementler kentsel atmosferde %100 toprak kaynaklı değildir. Bu elementlerin atmosferik partiküllerde ölçülen derişimlerinin bir kısmı antropojenik faaliyetler neticesinde atmosfere salınabilmektedir. Zirkonyum ve Sc gibi diğer bazı toprak elementleri ise örnekleme periyodu boyunca bütün örneklerde rastlanmayan nadir elementlerdir. Alüminyum elementi alınan bütün örneklerde

rastlanması sebepleriyle bu çalışmada referans element olarak seçilmiştir (Mason, 1996). Herhangi bir element için elde edilen 10'dan daha küçük ZF değerleri antropojenik kaynakların etkisiyle zenginleşmemiş, doğrudan yer tozundan gelmiş olarak kabul edilirken, daha büyük değerler antropojenik katkının boyutunu göstermektedir (Finlasyon ve Pitts, 2000).

Çizelge 2.2'de aerosolde bulunan metallerin bazılarının çap medyanları ve ilgili metallerin hesaplanmış zenginleşme faktörleri verilmiştir. Elementlerin ZF'leri, referans element olan alüminyum ile hesaplanmış ve bu elementlerin hangi oranda yer tozumasından kaynaklandığı hakkında çıkarımlar yapılmaya çalışılmıştır. Çizelgede verilmiş olan ZF sonuçları ile metal çaplarının medyanları arasında önemli bir ilişki görülmektedir. Kaba partiküller olarak nitelendirilen çapı 2.5 µm'den büyük partiküller genellikle doğal kaynaklıdır ve antropojenik faaliyetlerin bu partiküllerin oluşmasına katkısı düşüktür (Finlasyon ve Pitts, 2000).

Çizelgede de görüldüğü gibi atmosferde yaygın olarak bulunan yer tozuması kaynaklı Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K ve Ti gibi elementler genellikle 3'ten büyük aerodinamik çapa sahiptir ve zenginleşme faktörleri 3'ten küçüktür. Bununla birlikte, zenginleşme faktörünün çok küçük olması atmosferdeki ilgili elementin yalnızca yer tozundan kaynaklandığını göstermez. Örneğin atmosferik Ca derişimi, yer tozumasının yanı sıra, yol tozuması, kireç taşı işlenmesi gibi sebeplerle de atmosfere salınır.

Çizelge 2.2. Atmosferik iz element medyan çapları ve hesaplanmış zenginleşme faktörleri (**Kaynak:** Finlasyon ve Pitts, 2000).

Element	Çap (µm)	ZF
W	0,43	19
Pb	0,55	1500
Hg	0,61	560
Se	0,68	3100
Cd	0,84	1900
Sb	0,86	1400
Br	0,89	1900
Ni	0,98	32
I	1,03	510
As	1,11	310
Cr	1,11	8,1
Zn	1,13	260
Cu	1,29	100
V	1,44	14
U	1,56	2,9
In	1,75	90
Ta	1,77	1,1
Cs	1,89	12
Mn	2,06	3,9
Eu	2,59	2,7
Co	2,63	3,5
Th	2,73	1,8
Sm	2,76	2,1
Cl	3,04	740
Ba	3,31	5,5
Fe	3,42	2,1
K	3,76	2,0
Na	3,78	4,4
Si	3,90	0,79
Sc	4,39	1,2
Al	4,54	1,0
Ca	4,64	2,8
Ce	5,10	2,6
Ga	6,00	2,5
Mg	6,34	2,4
Ti	6,52	1,4
Hf	7,65	2,0
Sr	11,9	1,5

Atmosferik aerosol partiküllerin etkileri, partikül boyutu ve kimyasal içeriği ile yakından ilgilidir (Mészáros, 1999). Atmosferik boyut dağılımının bilinmesi, içerdiği metal bileşenlerinin sağlık etkilerinin araştırılması, kaynaklarının belirlenmesi, taşınımının incelenmesi ve kuru çökeltme yoluyla yeryüzünde oluşabilecek derişimlerinin tahmin edilmesi gibi konularda oldukça önemlidir.

Toksik metaller, metaloidler ve bunların bileşiklerinin döngüleri açısından atmosfer önemli bir alandır. Önemli hava kirletici metal ve metaloitler olarak

adlandırılan atmosferik Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Sb ve As toksik özellikleri sebebiyle birçok araştırmaya konu olmuştur.

Civa (Hg), birçok araştırmacının ilgilendiği bir metaldir. Toksik bir metal olan Hg aynı zamanda yeryüzü bileşenlerinden olup doğada yaklaşık olarak $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ oranında bulunmaktadır. Normalin dışında oda sıcaklığında sıvı halde bulunan Hg'nin erime noktası $38,9 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $303 \text{ }^\circ\text{C}$ ve öz kütlesi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $13,5 \text{ gr cm}^{-3}$ 'tür. Atmosferde bulunma sebebi ise oldukça yüksek buhar basıncına sahip olmasıdır ($2 \times 10^{-3} \text{ mm Hg } 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Doğada bulunan civa kolaylıkla toksik formlara dönüşebilmektedir. Metilciva gibi indirgenen ve alkilleştirilen civanın toksitesi ve biyolojik bünyede birikme yatkınlığı artmaktadır (Senese, 2007). Boya sanayide kullanılmak üzere üretilen civa kırmızı sülfürün birçok ülkede maden işletmeleri kapatılarak üretimi durdurulsa da bazı ülkelerde üretime devam edilmektedir. Bununla Ag, Zn ve Au gibi metallerin işlenmesi ve çıkarılması sırasında rafinerilerde Hg içerikli atık oluşmaktadır (EPA, 2007). Yapılan hesaplamalar ise her yıl ortalama 2000- 3000 ton civanın doğal ve antropojenik kaynaklar ile atmosfere verildiğini göstermektedir (EPA, 1997; Lindqvist VD., 1984) Volkanik tepkimeler gibi doğal kaynaklar atmosferik Hg derişimlerinin yarısından sorumluyken, biyokütle yanması önemli antropojenik kaynaklarından (EPA, 2012). Kömür yakıtlı termik santraller de buldukları bölgelerdeki atmosferik Hg derişiminin önemli kaynaklarından. Atmosferik taşınım ve çökme ile Hg besin zincirine dahil olur. Bunun sonucunda Hg, yalnızca solunum ile değil beslenme yoluyla da insan sağlığı üzerinde etkilerini göstermektedir. Atmosferik Hg atmosferde, elementel (Hg^0), iki değerlikli (Hg^{+2}) ve partikül faz olmak üzere üç ayrı şekilde bulunur. Elementel form bileşik yapmazken iki değerlikli Hg kimyasal olarak aktiftir ve çoğu çevresel koşullarda diğer bileşenlerle HgCl_2 gibi civa tuzlarını oluştururlar. Oksidasyon durumuna göre Hg bileşiklerinin atmosferde kalış süreleri farklılık gösterir. Örneğin, elementel Hg'nin atmosferdeki kalış süresi yaklaşık 1 yılken Hg^{+2} 'nin birkaç haftadır. Kuru ve yağ çökme ile ise yer yüzünde birikirler (Engle vd., 2010; Prestbo vd., 2009; Lin ve Pehkonen, 1999).

Kadmiyum (Cd) 0,1-0,5 ppm derişiminde yer kabuğunun yapısında bulunmaktadır. Okyanus suyunda ise 5 ile 110 ng L^{-1} aralığında değişmektedir. Yüzey ve yeraltı sularında ise derişim yaklaşık $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ civarındadır. Topraktaki Cd derişimleri doğal jeokimya, tarım kimyası, atmosferik çökme gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Volkanlar, orman yangınları, deniz tuzu aerosolleri ve diğer doğa olayları atmosferdeki

Cd derişimlerinin başlıca sebepleridir. Cd'nin moleküler ağırlığı 112,41 g mol⁻¹, öz kütlesi 20 °C'de 8.642 g cm⁻³, katnama noktası 765 °C, erime noktası 320,9 °C ve buhar basıncı 394 °C'de 0,13 kPa'dır. Cd⁰ çoğu çevresel koşullarda uçucu değildir ve atmosfere erişebilmesi için aerosole tutunması gerekir. Bununla birlikte Cd çeşitli kimyasal yapılarla bulunmaktadır. Bu bileşiklerden kadmiyum clorür (CdCl₂) ve kadmiyum oksit (CdO) toksik özelliğe sahiptir. Düşük çözünürlük ve buhar basıncı sebebiyle birçok Cd bileşiğinin çözünebilmesi ve buharlaşabilmesi için farklı etkenlerin oluşması gerekmektedir. En temel faktör ise yanma olarak verilebilir. Kömür, ham petrol gibi fosil yakıtlar ve insinerasyon tesislerindeki atıkların içerisindeki Cd derişimleri yanma tepkimeleri sonucunda atmosfere salınırlar (Verougstraete ve Lison, 2003; Zhang vd., 2004; Trzcinka-Ochocka vd., 2004).

Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı (US Agency for Toxic Substances and Disease Registry: ATSDR) tarafından kurşun (Pb) öncelikli zararlı maddeler listesinde değerlendirilmektedir (ATSDR, 2007). Dünya sağlık örgütü havadaki ve sudaki Pb derişimleri sınır değerlerini 0,5µg l⁻¹ ve 0,1 µgl⁻¹ olarak vermiştir. Amerikan Hastalık Önleme ve Kontrol Merkezleri çocukların kanlarında ölçülen 100 µg L⁻¹ seviyesindeki Pb değerini endişe verici olarak tanımlamıştır. Kurşun zehirlenmesi yeme içme, solunum ve deri yoluyla gerçekleşir. Kurşun ve kurşun ürünleri üreten fabrikalarda yaşayan işçiler ve bu tür fabrikaların yakınında yaşayanlar kurşun zehirlenme olasılığı en yüksek olan kişilerdir. Bununla birlikte, kentsel alanda araç yakıtlarının Pb içerikleri sebebiyle kent atmosferinde Pb derişimleri yükselmiştir. Genel anlamda Pb maruziyeti sonucunda anemi, sinir sistemi bozukluğu, bozulmuş bilişsel motor ve dil becerileri, öğrenme güçlüğü, sinirlilik, duygusal istikrarsızlık, uykusuzluk, halsizlik, bulantı, hipertansiyon, böbrek rahatsızlıkları, doğurganlıkta azalma, düşük ağırlıkta doğum yapma ve prematüre doğum gibi problemler görülmektedir. Erişkinlerden daha çok çocuklar için toksik riski taşıyan Pb, çocuklarda nörolojik bozulma, büyüme ve cinsel olgunlaşmada gerileme, D vitamini metabolizmasında bozunma gibi sıkıntılara sebep olmaktadır. Pb'nin temel taşınımı ise aerosol ile olmaktadır. Kaynakları ise büyük oranda antropojeniktir (Bashkin, 2006).

Bunların dışında arsenik (As) ve antimon (Sb) önemli hava kirletici ametallerdendir. Arsenik, uzun yıllardır kozmetik, boya, pestisit, bitki ilaçları ve cam üretimi gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. As rafinerilerinin çevresel toksik etkileri uzun yıllar boyunca devam etmektedir. İnsanlar üzerinde fazlaca toksik olan As, adenozintrifosfat (ATP) ile reaksiyona girerek hasara sebep olur. 1980 yılında As

Amerikan Ulusal Toksikoloji Programı (US National Toxicology Program) tarafından insan karsinojeni inorganikler adı altında listelenmiştir. 1981 yılında ise arsenik bazlı pestisitler yasaklanmıştır ve 1985 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde üretimi durdurulmuştur. İnsanların As zehirlenmelerinin ana sebebi ise yüksek As derişimli yeraltı içme suyunun kullanımı olarak verilebilir. 2007 yılında yapılan çalışmada, 70'den fazla ülkede 137 milyondan fazla insanın içme suyundaki As'den etkilendiği raporlanmıştır (Smedley vd., 2002;Vahidnia vd., 2007).

Antimon ise fosil yakıtlarda özellikle kömürde bulunmaktadır. En büyük kaynağı fosil yakıt yanması olan Sb genel anlamda atropojenik kirleticidir. As, demir dışındaki özellikle Pb, Cu ve Zn gibi metallerin metalurji ve madencilik faaliyetleri sonucunda da oluşur. Sb ve As dış yörüngelerindeki orbitallerinde aynı elektron konfigürasyonuna sahiptirler. Dolayısı ile çevresel sistemlerde aynı oksidasyon değelik aralığı (-3 / +5) sebebiyle benzer davranışlar sergilerler. Her ikisinin de temel kimyasal formları oksitler, hidroksitler, oksianyonlar, antimonatlar, arsenatlar, antimonitler ve arsenitlerdir. As gibi Sb de toksik bir ametaldir (Wilson vd., 2010).

Partikül fazı anyonik bileşiklerden sülfid, sülfat, nitrit ve nitrat ise yanma kaynaklarından gaz fazında salınan NO₂ ve SO₂'nin atmosferik oksidasyonunun ara ve son ürünleridir. İkincil inorganik aerosol olarak tanımlanan bu bileşikler atmosferde çekirdeklenme olayları sonucu ince partikül derişimlerine katkı yaparlar (Finlayson-Pitts ve Pitts 1998).

Çizelge 2.3'te bazı inorganik PM kirleticileri potansiyel sağlık etkileri ve kaynakları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.3. PM inorganik bileşenlerinin potansiyel sağlık etkileri ve kaynakları

Kirletici	Sağlık Etkisi	Kaynaklar
As	Hücre fonksiyonları, kalp ritm bozukluğu, kanser (Lagerkvist vd., 1986)	Fosil yakıt yanması, motorlu taşıt emisyonları, ergitme emisyonları (Brewer, 1997)
Cd	Kardiovasküler, hücre fonksiyonları, nörolojik, kanser (ATSDR, 1999)	Fosil yakıt yanması, motorlu taşıt emisyonları, ergitme emisyonları (Brewer, 1997)
Bi	Kalp ritm bozukluğu (Parmeggiani, 1971)	Yer tozu
Br	Hücre fonksiyonları, kalp ritm bozukluğu (Naehar vd., 2007)	Deniz tuzu, biyokütle yanması, pestisit (Mano ve Andreae, 1994).
Fe	Kardiovasküler, oksidatif stres, enflamasyon (Sutton ve Winterbourn, 1989; Bingham vd., 2001)	Yer tozu, fosil yakıt yanması (Brewer, 1997)
S	Kardiovasküler (Ostro vd., 2007)	Fosil yakıt yanması
Sb	Hücre fonksiyonları, kalp ritm bozukluğu, solunum (ATSDR, 1992a)	Fosil yakıt yanması, ergitme (Moreno vd., 2007; ATSDR, 1992a)
Tl	Hücre fonksiyonları, kalp ritm bozukluğu, solunum, nörolojik (Ludolph vd., 1986; ATSDR, 1992)	Fosil yakıt, ergitme (ATSDR, 1992b)
K	Solunum (Ostro vd., 2007; Naehar vd., 2007)	Biyokütle yanması
V	Kardiovasküler, solunum (Ostro vd., 2007; Knecht vd., 1985; ATSDR, 1992c)	Fosil yakıt yanması, ergitme emisyonları (ATSDR, 1992c)
Rb	Solunum (Naehar vd., 2007)	Yer tozu
Mn	Kardiovasküler (Ostro vd., 2007)	Yer tozu
Cl⁻	Kardiovasküler (Ostro vd., 2007)	Deniz tuzu
NO₃⁻	Kardiovasküler, solunum (Ostro vd., 2007)	Fosil yakıt yanması
SO₄²⁻	Kardiovasküler, kalp ritm bozukluğu (Ostro vd., 2007)	Fosil yakıt yanması

2.4.2. PAH'lar

Yarı uçucu organik bileşikler olan Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar) iki veya daha fazla benzenoid grubundan oluşan, karbon ve hidrojen dışında farklı bir element içermeyen organik bileşiklerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts 1998, Odabaşı 1998; Gaga, 2004). Tamamlanmamış yanma süreçlerinin birer ürünü olan PAH'lar, büyük ölçüde kömür, fuel oil ve gaz yanmaları, motorlu taşıtlar emisyonları, atık yakılması, petrol rafinerileri, ve alüminyum üretimi gibi antropojenik faaliyetler sonucunda atmosfere salınırlar. Bununla birlikte orman yangınları ve volkanik patlamamalar gibi doğal kaynakları da mevcuttur (Baek vd., 1991; Venkataraman ve Friedlander,1994; Nikolaou vd., 1984;Zielinska vd., 2004). Çevrede oluşan birçok PAH'ın karsinojenik ve/veya mutajenik özellikleri tanımlanmıştır (IARC, 1989; Ravindra vd. 2008; US EPA 1992). PAH'lar, küçük partiküllere adsorplanıp/absorplanıp solunum sistemine daha kolay nüfuz eden, bronşlarda ve akciğerlerdeki alveollerde daha kolay birikerek karsinojenik etkiyi artırır (McClellan 1987; McClellan vd., 2012; Olvera vd., 2013; Saffiotti vd. 1965). En problemlili partikül madde ile ilişkilendirilen insan karsinojeni PAH'ların özellikle ince moddaki partiküllerde (PM_{2.5}) bulunduğu gözlemlenmiştir (Ravindra vd., 2008).

PAH'lar atmosfere gaz ve partikül fazları ile salınırlar. 2-4 aromatik halkalı PAH'lar genellikle gaz ve katı fazlarda oluşurken daha fazla aromatik halkaya sahip PAH'lar yalnızca partikül fazında oluşurlar (Hoff ve Chan, 1987).

Hemen hemen her yanma süreci sonucu ortaya çıkan PAH'ların %90 oranında antropojenik kaynaklardan salındığı tahmin edilmektedir (Harvey, 1997). Motor emisyonları, biyokütle ve kömür yanması ile birlikte PAH'ların önemli kaynaklarını oluştururlar (Polidori vd., 2008; Ravindra vd., 2008). Yalnızca dizel egzoslardan salınan 250'den fazla aromatik bileşik tanımlanmıştır (Jensen ve Hites 1983). Bununla birlikte şehir metropol alanlarının atmosferindeki partikül fazı PAH kütlesinin %90'nına yakınının motorlu taşıtlardan kaynaklandığı belirtilmiştir (Bostrom vd., 2002; Harrison vd., 1996).

Benzinli motor emisyonları PM kütlesinin küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Öte yandan dizel motor emisyonları, içeriklerindeki PAH'lar gibi toksik bileşenler sebebiye insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir (Benbrahim-Tallaa vd. 2012; International Agency for Research 2013; Mi vd. 2000; Mi vd. 2001; Nelson vd. 2008; Pallapies vd. 2013; Ravindra vd. 2008).

Zirai hammaddeli biyoyakıtların yanması ve tarım arazilerinde uygulanan yakma işlemleri sonucunda önemli düzeylerde PAH emisyonları oluşmaktadır. Bahsi geçen süreçlerde oluşan PAH'ların kimyasal profilleri, biyoyakıt türü ve yanma koşulları ile doğrudan orantılıdır. Sıvılaştırılmış doğal gazla çalışan benzinli motorlu otobüslerin dizel motorlu otobüslere nazaran 50 kat daha düşük PAH salınımı yaptığı gözlemlenmiştir (Turrio-Baldassarri vd., 2006). Bazı çalışmalar uçucu PAH'ların oluşan emisyonlarda baskın olduğunu belirtirken (Yang vd., 2006; Hays vd., 2005; Keshtkar vd., 2007; Conde vd., 2005, Venkataraman vd., 2002) bazıları ise uçucu olmayan PAH'ların biyokütle yakılması sonucunda oluşan emisyonların daha fazla miktarlarda bulunduğunu söylemektedir (Antilla vd., 2008; Kleeman et al, 2008; Wang vd., 2008; Dhammapala vd., 2007).

Yemek pişirme ve doğal gaz yanması sonucu oluşan PAH emisyonları benzin, dizel ve biyokütle yanması sonucunda oluşan emisyonlara göre oldukça düşüktür. Bu sebeple PAH kaynakları arasında çoğu zaman değerlendirilmeyebilir (Schauer vd., 2003). Pişirme kaynaklı oluşan emisyonların içerdiği organik bileşikler ise genel anlamda alkanolik asitleri içermektedir (Zheng vd., 1997). Bunun yanında PAH bileşikleri; özellikle mangal kömürü üzerinde gerçekleştirilen et pişirme işlemlerinde yağın sıcak köze damlaması ve pirolize uğraması sonucunda oluşmaktadır (Rogge vd., 1991).

PAH'ların ana giderim mekanizmaları ise atmosferdeki oksidasyonları ve yeryüzüne çökelmeleri olarak verilebilir. Atmosfere salınan PAH'lar, atmosferdeki oksidasyonları dışında zamanla yüzeysel sular ve toprak üzerine çöklerler (Wild ve Jones, 1995).

PAH'ların atmosferdeki boyut dağılımlarının tanımlanması, aerosol yaşının anlaşılmasında, kaynağının izlenmesinde, atmosferdeki kalış süresinin belirlenmesinde ve insan maruziyetinin ölçülmesinde oldukça önemlidir. PAH'lar önemli ölçüde ince moddaki partikülle ($D_p < 2.5 \mu m$) ilişkilendirilirler (Allen vd., 1996; Cecinato vd., 1999; Venkataraman vd., 1994, 1999; Kawanaka vd., 2004; Yamaguchi vd., 2004).

PAH'ların boyut dağılımları kaynakları ile yakından ilişkilidir. Biyoyakıt yanması sonucu oluşan PAH'ların çap ortalamaları birikme modu boyutunda (0,4-1,0 μm) değer alırken, taşıt emisyonları ile atmosfere salınan PAH'ların çap ortalamaları çekirdeklenme modu boyutunda (0,075-0,12 μm) görülmektedir (Venkataraman vd., 1994, 2002). Öte yandan kaynağa yakın bölgelerde ölçülen PAH'ların daha çok ince

modda ölçüldüğü bilinmektedir (Schnelle-Kreis vd., 2001). Bununla birlikte boyut dağılımı meteorolojik parametreler ile yakından ilgilidir.

PAH'ların boyut dağılımları, PAH'ların çekirdeklenme modundaki aerosollere adsorpsiyonu, birikme modundaki aerosollere adsorpsiyonu ve absorpsiyonu, kaba moddaki aerosollere ise adsorpsiyonu ile belirlenmektedir (Venkataraman vd., 1994).

Atmosferik partikül madde (PM) çeşitli mutajenik ve karsinojenik bileşikleri içermektedir. Bu bileşiklerin genellikle akciğer kanseri gibi solunum sistemi hastalıklarına sebep olduğu bilinmektedir. Doğrudan yanma kaynaklarından salınan PAH'lar, PM içerisindeki direkt ve dolaylı olarak mutajenik etkiye sahip olan bileşiklerdir.














PM partikül boyutları, PM'in solunum organlarındaki birikme davranışlanışlarını kontrol etmektedir. Dolayısıyla, PAH'lar gibi mutajenik olan bileşiklerin partikül boyut dağılımları PAH'ların insan sağlığı üzerindeki etkileri belirlemede oldukça önemlidir. Kaba partiküller daha çok üst solunum yollarında tutulurken ince partiküller kolaylıkla alveollere ulaşabilmektedir. Kaba partiküllere nazaran ince partiküller daha fazla mutajenik özelliğe sahiptirler (Tokiwa vd., 1980; Takagi vd., 2002). Mutajenik bileşiklerden olan PAH'lar çoğunlukla ince partiküllerde ölçülmesi sebebiyle sağlık alanındaki çalışmalarda önemli yer tutarlar (Schnelle vd., 1995; Hayakawa vd., 1995; Kawanaka vd., 2002; Tokiwa vd., 1980; Pagano vd., 1996).

Son zamanlarda, ultra ince partiküllerin davranışları ince partiküller kadar ilgi çekmeye başlamıştır. Bazı ultra ince partiküllerin akciğerler ve kan hücrelerinin yüzeylerinde biriktikleri belirtilmektedir (Ferin vd., 1992; Stearns vd., 1994). Ayrıca ultra ince partiküllerin mutajenik özelliklerinin ince partiküllere göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Endo vd., 2003).

Oluşturdukları karsinojenik risk sebebiyle dünyanın çoğu bölgesinde PAH'lara maruziyet yasal yönetmeliklerle kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Bununla birlikte 16 PAH bileşeni Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA, 2012) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde tanımlanmaktadır.

Tez çalışması süresince analizi gerçekleştirilen 13 adet PAH bileşiğine ait fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. PAH bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (Pa ⁻¹)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Kimyasal Yapı
Floren (Flu)	C ₁₃ H ₁₀	166,2	115	295	9 x 10 ⁻²	1,20	
Antrasen (Ant)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216,4	342	1 x 10 ⁻³	1,28	
Fenantren (Phe)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	100,5	340	2 x 10 ⁻²	0,98	
Floranten (Flt)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	108,8	375	1.2 x 10 ⁻³	1,25	
Piren (Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	150,4	393	6.0 x 10 ⁻⁴	1,27	
Krisen (Chr)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	253,8	448	5.7 x 10 ⁻⁷	1,27	
Benzo(a)antrasen (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	160,7	400	2.8 x 10 ⁻⁵	1,23	
Benzo(b)loranten (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	168,3	481	6.7 x 10 ⁻⁵	1,28	
Benzo(k)loranten (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	215,7	480	5.2 x 10 ⁻⁸	1,28	
Benzo(a)piren (BaP)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	178,1	496v	7.0 x 10 ⁻⁷	1,35	
Benzo(g,h,i)perilen (BgP)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	278,3	500	6 x 10 ⁻⁸	1,33	
Dibenzo(a,h)antrasen (DahA)	C ₂₂ H ₁₄	278,4	262	524	3.7 x 10 ⁻⁸	1,28	
Indeno(1,2,3-c,d)piren (Ind)	C ₂₂ H ₁₂	276,3	163,6	536	-	1,38	

Kaynak: Mackay vd., 1992

2.4.3. n-Alkanlar

n- Alkanlar, karbon atomlarının C-C şeklinde tek bağ ile bağlanarak oluşturdukları birincil organik bileşiklerdir. n- Alkanlar dış ortam havasında önemli miktarlarda bulunabilen bileşiklerdir.

Trafik, endüstriyel faaliyetler ve bitki döküntüleri n- alkanların başlıca kaynaklarını oluştururlar. Tam yanmamış fosil yakıt emisyonları, biyokütle yanması ve petrol antropojenik n- alkanların kaynaklarıdır. Rüzgar erozyonu ile atmosfere salınan yaprak yüzey mumları (wax), polen süspansiyonları, bitki döküntüleri ve mikrobiyal parçalanmalar ise önemli doğal n-alkan kaynaklarıdır (Rogge et al., 1993 a, b, c).

Hafif alkan bileşikleri genellikle benzin yapısında bulunmaktadır. Alkan bileşiği içindeki karbon sayısı arttıkça; bileşiğin yoğunluğu ve viskozitesinin de arttığı bilinmektedir. Dokuz - 16 karbon aralığındaki n-alkan bileşikleri (C9-C16) yüksek viskoziteleri sebebiyle benzin katkısı olarak kullanılmaya müsait olmadıkları için daha çok dizel ve kerosen katkısı olarak kullanılmaktadırlar. Onaltı ve üzeri n-alkan bileşikleri ise; fuel-oil ve madeni yağların yapısında bulunur. Katı n-alkan bileşikleri ise parafin gibi elektrik yalıtım malzemeleri ile mum yapımında kullanılmaktadır. Otuzbeş üzeri sayıda karbon içeren n-alkan bileşikleri asfalt yapısında bulunmakta, fakat bu petrol rafinerilerinde benzin oktan sayısını arttırmak amacıyla uygulanan termal parçalama süreçleri ile mümkün olduğunca azaltılmaktadırlar (Gary ve Handwerk, 2001).

Atmosferik n-alkanlar, günün güneşli saatlerinde OH \cdot ve NO $_3\cdot$ radikalleri ile tepkimeye girerler. Dünyanın bazı özel bölgelerinde (Kuzey Kutbu gibi) ise n-alkan bileşikleri atmosferdeki klor atomlarıyla tepkimeye girerek atmosferden uzaklaşabilmektedirler. Bu tepkimeler sonucunda alkan moleküllerindeki karbon-hidrojen bağları kırılarak alkil radikalleri oluşmaktadır. Alkil radikalleri ise ilerleyen tepkimelerde alkil peroksi (RO $_2\cdot$) ve alkoksi (RO \cdot) radikallerine dönüşürler. Bu radikaller atmosferdeki ikincil organik bileşikler olan alkil peroksinitratlar, alkil nitratlar, karbonil grubu bileşikler, alkoller ve hidroperoksitleri oluşturabilen önemli tepkime girdileridir (Atkinson vd., 2008).

C10- C35 alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. *n*-Alkan bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler

Bileşik	İsim	Formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (20°C-g mL ⁻¹)
C10	n-dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,3	-29,7	174,1	0,73
C11	n-undekan	C ₁₁ H ₂₄	156,3	-25,6	195,9	0,74
C12	n-dodekan	C ₁₂ H ₂₆	170,3	-9,6	216,3	0,75
C13	n-tridekan	C ₁₃ H ₂₈	184,4	-5,4	235,4	0,76
C14	n-tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	198,4	5,9	253,5	0,76
C15	n-pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	212,4	9,9	270,6	0,77
C16	n-hexadekan	C ₁₆ H ₃₄	226,5	18,2	286,8	0,77
C17	n-heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	240,5	21	302	0,78
C18	n-octadekan	C ₁₈ H ₃₈	254,5	28-30	317	0,78
C19	n-nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	268,5	32-34	330	0,79
C20	n-eicosan	C ₂₀ H ₄₂	282,6	36,7	342,7	0,79
C21	n-heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296,6	40,5	356,5	0,79
C22	n-docosane	C ₂₂ H ₄₆	310,6	42	224	0,78
C23	n-tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324,6	48-50	379,9	0,80
C24	n-tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338,7	50,4	391,3	0,80
C25	n-pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352,7	54	401	0,80
C26	n-hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	366,7	56,4	412,2	0,78
C27	n-heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380,7	59,5	422	0,78
C28	n-octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394,8	64,5	431,6	0,81
C29	n-nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408,8	63,7	440,8	0,81
C30	n-triacontane	C ₃₀ H ₆₂	422,8	65,8	449,7	0,81
C31	n-hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	436,9	67,9	458	0,78
C32	n-dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	450,9	69	467	0,81
C33	n-tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	464,9	70-72	474	0,81
C34	n-tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	478,9	72,6	285,4	0,81
C35	n-pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	492,9	75	490	0,81

Kaynak: Mackay vd., 1992

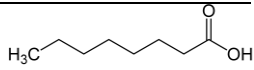
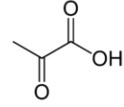
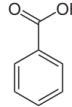
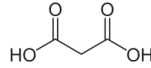
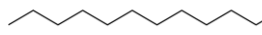
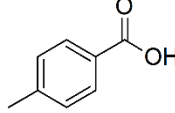
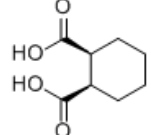
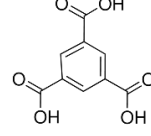
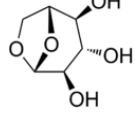
2.4.4. Karboksilik asitler

Karboksilik asitler; yapılarında bir veya daha fazla karboksil grubu bulunduran organik moleküllerdir. Bu bileşiklere hem kentsel, hem de kırsal bölgelerin atmosferinden alınan PM örneklerinde ve yağ çökeltme örneklerinde sıklıkla rastlanmaktadır (Grosjean vd., 1978; Kawamura vd., 1995; Sempere ve Kawamura, 1996). Karboksilik asitlerin atmosferdeki başlıca kaynakları ise birincil biyogenik ve antropojenik kaynakların yanında, hidrokarbon ve karbonil grubu bileşiklerin atmosferdeki gaz ve sıvı fazı oksidasyonlarıdır (Chebbi ve Carrier, 1996).

Yapılan bazı çalışmalar sonucunda kentsel atmosferdeki karboksilik asit profilinin benzinli araç egzozlarında doğrudan ölçülen karboksilik asit profiline çok yakın olduğu, çalışmanın gerçekleştirildiği bölgede yapılan ek analizler sonucunda toprak ve sediman örneklerindeki profilin ise atmosferdekinden farklı olduğu görülmüştür. Bu bulgular ışığında atmosferik karboksilik asitlerin biyojenik kaynaklardan çok antropojenik kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır (Kawamura ve Kaplan, 1987).

Yapılan deney odası çalışmaları sonucunda ise özellikle sikloalkanların ozon ile oksidasyonu sonucunda önemli miktarda karboksilik asit bileşiğinin oluştuğu görülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda özellikle 6 ve 7 karbon içeren dikarboksilik asit bileşiklerinin başlıca kaynağının organik bileşiklerin oksidasyonu olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Stephanou vd., 1993). Dikarbonil grubu bir bileşik olan gloksal [(CHO)₂], atmosferik aerosolde önemli miktarda bulunabilmektedir. Gloksal bileşiğinin sıvı faz oksidasyonu sonucunda ise önemli miktarda oksalik asit bileşiği oluşabilmektedir. Gerçekleştirilen farklı çalışmalarda özellikle yağmur suyu ve sis örneklerinde önemli miktarda oksalik asit bileşiğine rastlanması, bu bileşiğin kaynağının gloksal bileşiğinin sıvı faz oksidasyonu olabileceği sonucunu ortaya çıkartmaktadır (Chebbi ve Carlier, 1996; Kawamura vd., 1996). Benzer şekilde formaldehit bileşiğinin oksidasyonu sonucu oluşan formik asit ve sukkinik asit bileşikleri de atmosferik örneklerde sıklıkla rastlanan karboksilik asitlerdir (Forstner vd., 1997). Bu özellikleri sebebiyle PM örneklerinde bulunan karboksilik asit bileşikleri, genel olarak gaz fazı bileşiklerin oksidasyon ürünleri, yani ikincil organik aerosol oluşumunu işaret eden bileşenler olarak değerlendirilmektedirler. Çizelge 2.6'da bazı karboksilik asit bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Karboksilik asitlere ait fiziko-kimyasal özellikler

İsim	Formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Kimyasal Yapı
Kaprilik (Oktanik) Asit	CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	144,2	16,3	239	
Piruvik (2 Oksopropanoik) Asit	C ₃ H ₄ O ₃	80,1	11,8	165	
Benzenkarboksilik (Benzoik) Asit	C ₇ H ₆ O ₂	122,1	122,4	249	
Malonik (Propanedioic) Asit	C ₃ H ₄ O ₄	104,1	135	386,8	
Laurik (Dodekanoik) Asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,3	43,8	298	
p-toluik (4-Metilbenzoik) Asit	C ₈ H ₈ O ₂	136,2	180	275	
1,2 cyclohexane dicarboxylic acid	C ₈ H ₁₂ O ₄	172,2	187	384,1	
1,2,4-Benzentrikarboksilik (Trimellitik) Asit	C ₉ H ₆ O ₆	210,1	231	505,5	
Levoglukosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,1	182	383,8	

Kaynak: Mackay vd., 1992

2.5. PM Maruziyeti ve Sağlık Etkileri

Gerçekleştirilen sayısız epidemiyolojik çalışma, artan partikül madde derişimleri ile solunum ve dolaşım sistemi rahatsızlıklarına bağılı hastane başvuruları ve ölüm sayıları arasında belirgin istatistiksel ilişkilerin olduğunu göstermektedir (Dockery vd., 1993).

Akciğer rahatsızlıkları genel olarak doku hasarı (tahriş-inflamasyon) ve anti-oksidan/oksidan dengesinin bozulması sonucunda ortaya çıkmakta, atmosferik partiküllere maruz kalınması ise akut tepkileri hızlandırmakta ve astım gibi mevcut akciğer hastalıklarını tetiklemektedir (Rahman ve MacNee, 2000; Hetland vd., 2004). Bunun yanında, birçok çalışma küçük boyutlu partiküllerin farklı türdeki akciğer hücrelerinde hücresel tepkiyi hızlandırdıkları, ayrıca akciğerlerin tamamında doku hasarı ve toksik etkiler gösterdiklerini belirtmektedir (Monn ve Becker, 1999; Churg ve Brauer, 2000; Borm, 2002).

2.5.1. Kısa süreli PM maruziyeti etkileri

Öksürük, hırıltılı solunum, derin nefes almada güçlük, akciğer fonksiyonlarında düşüş, inflamasyon, hava yolunda hassaslık, solunum enfeksiyonlarına yatkınlıkta artış akut PM maruziyetinin solunum yolları üzerindeki etkileridir.

PM'in akut etkilerini inceleyen birçok çalışmada oksidatif stres ve akciğer iltihabı bulguları PM madde ile ilişkilendirilmiştir. Kontrollü insan ve hayvan deneylerinde derişik dış ortam partikül maddeleri kullanılmış ve kısa süreli PM maruziyetinin akciğerlerde oksidatif stres oluşturduğu gözlemlenmiştir (Pourazar vd., 2005; Schaumann vd., 2004; Gurgueira vd., 2002; Rhoden vd., 2008). Ayrıca, ince moddaki PM'e maruz kalan astımlı çocuklarda, oksidatif stres belirteçleri incelenmiş, maruz kalınan PM ile değerlendirilmiştir (Liu vd., 2009).

Öte yandan, epidemiyolojik çalışmalarda kısa süreli PM maruziyeti ile beraber akciğer fonksiyonların yavaşladığı tespit edilmiştir. Dakikadaki zorlu ekspiratuvar hacimlerinde (FEV₁) %2,2 azalma saptanan yetişkinler ile kentsel alanda bir gün önce ölçülen ince PM partikül derişimleri arasında anlamlı ilişki bulunmuştur (Trenga vd., 2006). Benzer şekilde astımlı çocuklarda ölçülen FEV₁ ve ekspiratuvar akımı pik değerleri (PEFR), 5 günlük ortalama ince PM verileriyle birlikte değerlendirilmiş, PM verileriyle bağılantılı olarak çocukların akciğer fonksiyonlarında önemli düşüşler gözlemlenmiştir (O'Connor vd., 2008).

Astımlı çocuklar üzerinde yapılan diğerk bir çalışmada ise ince PM derişimindeki her 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ artışın ocukların FEV₁ değerlerinde %7 azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir (Delfino vd, 2004). Bir başka çalışma ise sağlıklı astımlı yetişkinler üzerinde yapılmış, bireylere sentetik partiküller uygulanmış ve istatistiksel olarak FEV₁ değerlerinde anlamlı dūřuř görülmüştür (Gong vd., 2008).

Kısa süreli PM maruziyeti bağışıklık aktivitelerini değiştirip, alerjik hassassıklara sebep olabilir. Farelere uygulanan yapay dış ortam PM'in alerjik belirteçlerin artmasına sebep olduğu söylenmiştir (Kleinman vd, 2005). Ayrıca bir çok çalışmada ultra ince PM'in alerjik hassaslığı arttırdığı söylenmektedir (Nygaard vd., 2004; Steerenberg vd., 2005).

Epidemiyolojik alışmalar, kısa süreli PM maruziyeti ile kronik akciğer hastalıkları ve solunum enfeksiyonları sebebiyle alınan acil kayıtları arasında önemli ilişki olduğunu söylemektedir (Dominici vd., 2006). Benzer şekilde yapılan bir diğerk çalışmada ise hastane kayıtları ile ultraince PM birlikte değerlendirildiğinde PM'in hastane başvuru sayısı üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Andersen vd., 2008).

Kısa süreli PM maruziyetinin kanbasıncını değiştirdiği bilinmektedir. Kaba, ince ve ultra ince PM ile artan sistolik ve siyastolik kan basıncı arasında önemli ilişkilerin tespit edildiği birçok çalışma mevcuttur (Zanobetti vd., 2004; Mar vd., 2005; Choi vd., 2007; Chuang vd., 2005).

2.5.2. Uzun süreli PM maruziyeti etkileri

Epidemiyolojik ve toksikolojik çalışmalar uzun süreli PM maruziyetinin, kısa süreli PM maruziyetinde olduğu gibi akciğer fonksiyonlarında azalmaya sebep olabileceğini göstermiştir. Çocuklar üzerinde yapılan çalışmada PM'in tüm boyutlarının çocuklarda akciğer fonksiyonlarının yavaşlamasında etkili olduğu belirtilmiştir (Gauderman vd., 2002).

Uzun süreli PM maruziyetinin önemli sonuçlarından biri de akciğer hasarıdır. Meksika'da yapılan bir çalışmada, ömür boyu bu bölgede yaşayan insanların akciğer dokularının temiz bölgede yaşayanlara göre daha lifli ve sert olduğu görülmüştür (Churg vd., 2003).

Ayrıca uzun süreli PM maruziyeti solunum enfeksiyonları, akciğer inflamasyonu, alerji ve astım gibi solunum yolu rahatsızlıklarının artmasında oldukça önemlidir (Brauer vd., 2007; Wheeler vd., 2006).

Tüm bunların dışında akciğer kanseri sebebiyle ölümlerle uzun süreli PM arasında önemli ilişki bulunmaktadır (McDonnell vd., 2000).

Ciddi boyutlardaki hava kirliliği sebebiyle uzun süreli PM maruziyeti de sağlığı kötü yönde etkilemektedir. Meksikoda yaşayan çocuklar üzerinde yapılan bir çalışmada, çocukların ortalama pulmoner arter basınçlarının daha temiz bölgelere kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Calderon-Garciduenas vd., 2007). Ayrıca, uzun süreli PM maruziyeti, damar tıkanıklığı gibi kardiovasküler hastalıkların ilerlemesine sebep olabilmektedir. Bununla birlikte, koroner kalp hastalıkları üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Zanobetti ve Schwartz, 2007).

Damar tıkanıklığı beraberinde kalp krizi gibi kötü sonuçlar getirmektedir. Oksidatif stres ve inflamasyon PM maruziyeti ile ilişkilendirilir ve oluşmaları damar tıkanıklığı ile yakından ilgilidir. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalardan birinde Los Angeles'teki ince moddaki PM'in $10 \mu\text{g m}^{-3}$ artış; 60 yaş üstü kadınların boyun arterinde meydana gelen %5,9 oranındaki kalınlaşma ile ilişkilendirilmiştir (Kunzli vd., 2005).

2.5.3. PM'in ölüm oranına etkisi

Birçok çalışmada, solunum sistemi hastalıkları ve kardiovasküler hastalıklar sebebiyle gerçekleşen ölümler PM derişimleri ile ilişkilendirilmiştir. 151 kentte yapılan çalışmada PM ortalamasındaki her $10 \mu\text{g m}^{-3}$ artışla genel ölüm oranının %4 arttığı, kardiyopulmoner hastalıklar sebebiyle sonuçlanan ölüm oranının %6 arttığı ve akciğer kanserine bağlı ölüm oranının %8 arttığı tesbit edilmiştir (Pope vd., 2002). Ayrıca, bir başka çalışmada ince moddaki PM derişiminde her $10 \mu\text{m}^{-3}$ artışın, kardiovasküler hastalıklar sebebiyle gerçekleşen ölümleri %1,28 artırdığı belirtilmiştir (Laden vd., 2006).

Farklı boyutlardaki PM üzerinde yapılan araştırmalarda kaba moddaki PM ve ölüm oranları arasında da önemli ilişkiler göze çarpmaktadır (Burnett vd., 2004; Wilson vd., 2007). Bir başka çalışmada ise yola yakın noktalarda yaşayan insanlarda, trafiğe uzak bölgelerde yaşayanlara göre kalp ve akciğere bağlı hastalıkların 1,4 kat daha fazla görüldüğü belirtilmiştir. Bu durum trafik kaynaklı ultra ince partiküller ile ilişkilendirilmiştir (Hoek vd., 2002).

2.6. PM Sağlık Etkilerinin Belirlenmesi

PM sağlık etkileri ilk olarak epidemiyolojik çalışmalarla incelenmiştir. Fakat bu tip çalışmalar geniş popülasyon ve zaman gerektirdiği için in vitro deneylerine verilen önem artmıştır. PM toksik etkisinin tanımlanması, hücrel savunmanın mekanizmasının anlaşılması ve oluşan hasarın somut bir şekilde ölçülmesi PM sağlık etkisi değerlendirmelerine yeni bir bakış açısı getirmiştir. Oksidatif stres ve genotoksitite araştırmaları ise bu alandaki başlıca çalışmalardandır (Bonetta vd., 2009; Wessels vd., 2010; Perrone vd., 2010; Uski vd., 2014; Velali vd., 2016).

2.6.1. Oksidatif stres ve DNA hasarı

Oksidatif stres terimi 1991 yılında Sies tarafından oksidan ve antioksidan dengesi arasındaki potansiyel hasarın sebep olduğu bozukluk olarak tanımlanmıştır (Sies, 1991). Oksidatif stres, partikül içerisindeki maddelerin reaktif oksijen/azot türleri (ROS/RNS) artışına sebep olmasıyla oluşmaktadır. ROS ve RNS bileşikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

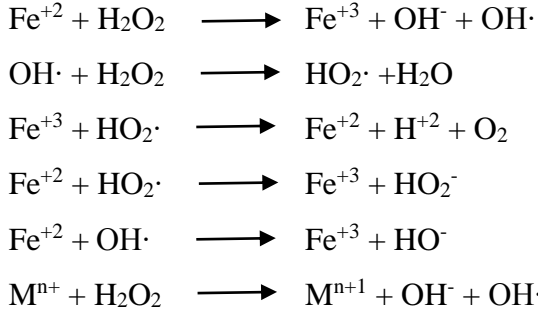
Çizelge 2.7. Reaktif oksijen ve azot türleri

	ROS		RNS
Superoksit	$O_2^{\cdot-}$	Nitrik oksit	NO_2^{\cdot}
Hidroksi radikali	OH^{\cdot}	Nitrojen dioksit	NO_2^{\cdot}
Hidrojen peroksit	H_2O_2	Nitrit	HNO_2
Singlet oksijen	1O_2	Peroksinitrit	$ONOO^{\cdot}$
Hipokloroz asit	$HOCL$	Nitröz asit	HNO_2
Ozon	O_3		

Kaynak: Ariza vd., 1999

ROS, PM maruziyeti sonucunda oluşabilmektedir. ROS ve RNS, elektron taşınım zinciri, yağların bozunması ve mitokondriyal metabolizma sırasında oluşan serbest radikallerdir. Bu radikeller, dış yörüngedeki eşleşmemiş elektronlar sebebiyle yüksek ölçüde kararsız moleküllerdir (West ve Marnett, 2006). Kararsız yapıları sebebiyle serbest radikaller oldukça aktiflerdir ve kararlı hale geçebilmek için diğer moleküllerle reaksiyona girerler. Güçlü bir ROS radikali olan OH^{\cdot} Fenton reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Oksidatif stres oluşumundaki fenton reaksiyonu, serbest radikallerin birikmesine neden olan zincirleme reaksiyonlardan meydana geldiği için oldukça önemlidir. Zincirleme reaksiyonlar, demir (II) iyonunun H_2O_2 ile oksidasyonu sonucunda; demir (III) iyonu, hidroksi anyonu ve OH^{\cdot} oluşmasıyla başlar. Cu, Mn, Co

ve V gibi diğer geçiş elementleri de Fenton reaksiyonu benzeri bir tepkimeye girerek ROS birikimine sebep olurlar.



Genellikle serbest radikal oluşumu antioksidantlar tarafından dengelenir. Ancak, PM gibi dış uyarıcılar sebebiyle antioksidant savunma sistemi baskılanır ve oksidatif stres oluşumu gözlemlenir (Lie vd., 2003; Hatzis vd., 2006). Oksidatif stres ise enflamasyon içeren hastalıklar, kanser, diyabet, felç ve kalp krizi gibi birçok hastalıkla ilişkilendirilir (Hensley ve Floyd, 2002; Sorescu ve Griendling, 2002). Yapılan çalışmalar, PM maruziyeti ile antioksidan enzim aktivitesinde düşüş ve DNA hasarı seviyelerinde artış oluşabileceğini göstermiştir (Delfino vd., 2007; Sorensen vd., 2003).

ROS veya RNS hasarının boyutu, antioksidan denge mekanizması olan antioksidan savunma ile ilişkilidir (Rahman ve MacNee, 1996). Antioksidan denge, enzimatik ve nonenzimatik mekanizmalar olarak sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte, antioksidan mekanizmalar hücre içi ve hücre dışı savunma sistemleri olarak da ikiye ayrılmaktadır. Partiküller akciğere girdikten sonra ilk olarak solunum yolu sıvısı gibi hücre dışı antioksidan mekanizmalarla karşılaşılırlar (Cross vd., 1994). Bu sıvı, superoksit iyonunun hidrojen peroksit ve O_2 iyonuna dönüşümü tepkimesini katalizleyen superoksit dismutaz gibi antioksidanlar içerir. Diğer enzim ise hidrojen peroksiti oksitleyici glutatyon ile indirgeyen glutatyon peroksidan enzimidir. Ayrıca düşük moleküler ağırlıklı enzimatik olmayan antioksidanlar, askorbat içeren yapılar, ürik asit, glutatyon ve α -tocopherol diğer bileşenlerindedir (Van der Vliet vd., 1999). Akciğerin alveolar bölgesinde glutatyon ana antioksidan olarak anılır ve sentezlediği gama-glutatyon-sistein (γ -GCS) hız sınırlayıcı olarak görev alır. Ferritin gibi metal bağlayıcı proteinler de sıvı içerisinde bulunurlar ve serbest geçiş elementlerini bağlayarak oksidatif strese karşı koruma sağlarlar (Halliwell ve Gutteridge, 1999).

İkinci antioksidan savunma ise hem enzimatik hem de nonenzimatik yapıda olan hücre içi savunma mekanizmalarıdır. Hücre içi enzimlere bakıldığında heme oksijenaz enzimi (HO) antioksidan özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bu enzim heme sentezlenmesini ve karbon monoksit ile bilirubin oluşumunu kataliz eder. HO için üç

izoenzim üç gen tarafından kodlanır. Bu izoenzimler indüklenebilir (uyarılabilir) HO-1 ve en temel ifadesiyle HO-2 ve HO-3'tür. Bu izoenzimlerden HO-1 oksidatif stres belirteci olarak kabul edilir (Choi ve Alam, 1996).

Hücrel antioksidan savunma sistemlerinin yenik düşmesiyle oksidatif stres sonucunda oluşabilecek durumlardan biri DNA'nın oksidasyonudur. Serbest radikaller, DNA üzerinde çok fazla sayıda modifikasyona sebep olabilmektedir (Dizdarglu vd., 2002). Genellikle ROS/RNS uyarılmasıyla oluşan DNA hasarları, oksidasyon, nitrasyon, depurinasyon (DNA'da pürin bazları (A ve G) ile deoksiriboz şekeri arasındaki glikozit bağ bozunması), metilasyon ve deaminasyon (bileşiğin, yapısındaki amino gruplarını kaybetmesi) şeklinde sayılabilir (Wiseman ve Halliwell, 1996).

PM kaynaklı olumsuz sağlık etkilerinin ifade edilmesinde bu güne kadar pek çok pato-fizyolojik mekanizma ileri sürülmüştür. Oksidatif hasar ise PM maruziyetine bağlı kardiyopulmoner ve diğer sağlık sorunlarının ilişkilendirilmesinde en sık kullanılan mekanizmadır (Li vd., 2008; Valavanidis vd., 2008). PM kaynaklı oksidatif stresin sebepleri başlıca reaktif oksijen türleri (ROS) olan hidrojen peroksit (H_2O_2), superoksit radikali (O_2^-), hidroksil radikali (OH^*) ve diğerleridir. Bu bileşenler PM yüzeyinde önceden bulunabildikleri gibi, bazı durumlarda PM vücuda girdiği zamanlarda meydana gelen biyolojik tepki sonucu da oluşabilmektedirler. PM içeriğinde yer alan demir, bakır, krom ve vanadyum gibi geçiş metalleri ile kinon gibi organik bileşiklerin miktarı, biyolojik sistemlerde reaktif oksijen bileşikleri (ROS) meydana getirme potansiyelini fazlasıyla arttırabilmektedir (Squadrito vd., 2001). Bununla birlikte ROS oluşumu partikül sebebiyle enflamasyona karşı oluşan aktif immün hücrelerinden dolayı da gerçekleşebilmektedir (Schins ve Hei, 2007).

2.6.2. PM toksitesinin izlenmesinde kullanılan araştırma türleri

Epidemiyolojik çalışmalar PM'in sağlık etkileri konusunda büyük oranda aydınlanma sağlasa da çalışmalarda bazı sınırlayıcı etmenler söz konusudur. Epidemiyolojik çalışmalarla kirleticilerin tamamının sağlık etkileri hakkında genel anlamda bir yorumlama yapılabiliyorken parametrelerin tek tek oluşturmuş olduğu hasarı tanımlamak pek mümkün değildir (Devlin vd., 2005). Toksikolojik çalışmalar ise epidemiyolojik çalışmalarla izlenen sağlık etkilerinin patofizyolojik mekanizmalarla kanıtlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bununla birlikte toksikoloji çalışmalar sonucunda elde edilmiş bulgular sağlık örgütleri tarafından yayınlanan kılavuzlarda önemli yer tutmaktadır (WHO, 2006). PM toksitesinde yaygın olarak kullanılan iki

adet çalışma yaklaşımı mevcuttur. Bunlar; kontrollü hayvan çalışmaları ve insan PM maruziyetini araştıran biyozleme çalışmalarından oluşan (in vivo araştırmalar) ve organizma dışında hücre hatları ya da primer (birincil) hücrelerde gerçekleştirilen PM toksisitesine yönelik (in vitro) araştırmalarıdır. Her iki yaklaşım türünün de kendi içerisinde sınırlayıcılıkları olsa da, ikisi de insan sağlığı üzerindeki PM etkilerinin anlaşılabilirliği açısından yararlıdır. Son yıllarda yapılan in vivo ve in vitro çalışmalarda PM sağlık etkisi, PM karakteristik özellikleriyle (boyut, içerik, yüzey alanı vb.) birlikte detaylı şekilde incelenmiştir (Duffin vd., 2002; Gilmour vd., 2007., Hapoo vd., 2010; Hetland vd., 2001; Horemans vd., 2012; Huang vd., 2011; Londahl vd., 2012; Perrone et vd., 2013; Steenhof et vd., 2011; Schlesinger vd., 2006).

İn vitro çalışmaların en büyük avantajı, hücresel ve moleküler boyutta PM toksitesini tanımlama potansiyeline sahip olmalarıdır (Devlin vd., 2005; Rothen-Rutishauser vd., 2008). Bir diğer önemli avantajı da, hayvan deneylerinin insanlar üzerinde modellenmesinde ortaya çıkabilecek belirsizliklerin insan hücrelerinin kullanılmasıyla minimize edilmesidir.

İn vitro çalışmalar ile PM'in hücresel, biyokimyasal ve moleküler etki seviyelerinin incelenmesinde memeli hücrelerinden elde edilen hücre kültürleri kullanılmaktadır (Fubini, 1998).

Bu hücreler taze olarak dokulardan sentezlenebileceği gibi (birincil hücreler), sürekli hücre hatlarından (dönüştürülmüş hücreler) da elde edilebilmektedir (Rothen-Rutishauser vd., 2008). Birincil hücrelerin kullanımında bir takım sınırlamalar olabilmektedir. Bu sınırlamalar temel olarak: sağlıklı donörlerin bulunmasında yaşanabilecek zorluklar, her bir hasatta alınabilecek hücre sayısının sınırlı olması ve donörün farklı zamanlarda vereceği hücrelerde farklılıklar olabilmelidir. Buna karşın dönüştürülmüş hücreler daha stabil ve homojen bir karakter göstermektedirler. Bu sebeple bu tür hücrelerle gerçekleştirilen çalışmalarda tekrarlanabilirlik daha tutarlı olmaktadır. Diğer yandan bu hücreler endojen besinler ve diğer hormonlar tarafından desteklenmediklerinden dolayı bir miktar fenotipik farklılık gösterebilmektedirler (Rothen-Rutishauser vd., 2008). Literatürde sıklıkla kullanılan sürekli hücre hatları: üst solunum yolu epitel hücreleri – Calu 3, 16HEB14o-, BEAS-2B, alveolar epitel hücreleri- A549 ve makrofaj hücre hatları- THP-1'dir (Bai vd., 2001). In-vitro PM araştırmalarında ise sıklıkla dış ortamdan gelen etkenlere karşı vücuttaki ilk savunma mekanizması olan ve aynı zamanda oldukça geniş bir yüzey alanına sahip üst solunum yolu hücreleri kullanılmaktadır. Ayrıca bazı çalışmalarda PM'in dolaşım sistemi

üzerindeki etkileri araştırılmakta, bu amaçla pulmoner arter endotelial hücreleri kullanılmaktadır (Graff vd., 2007).

DNA Hasarına Yönelik Kullanılan Comet Yöntemi

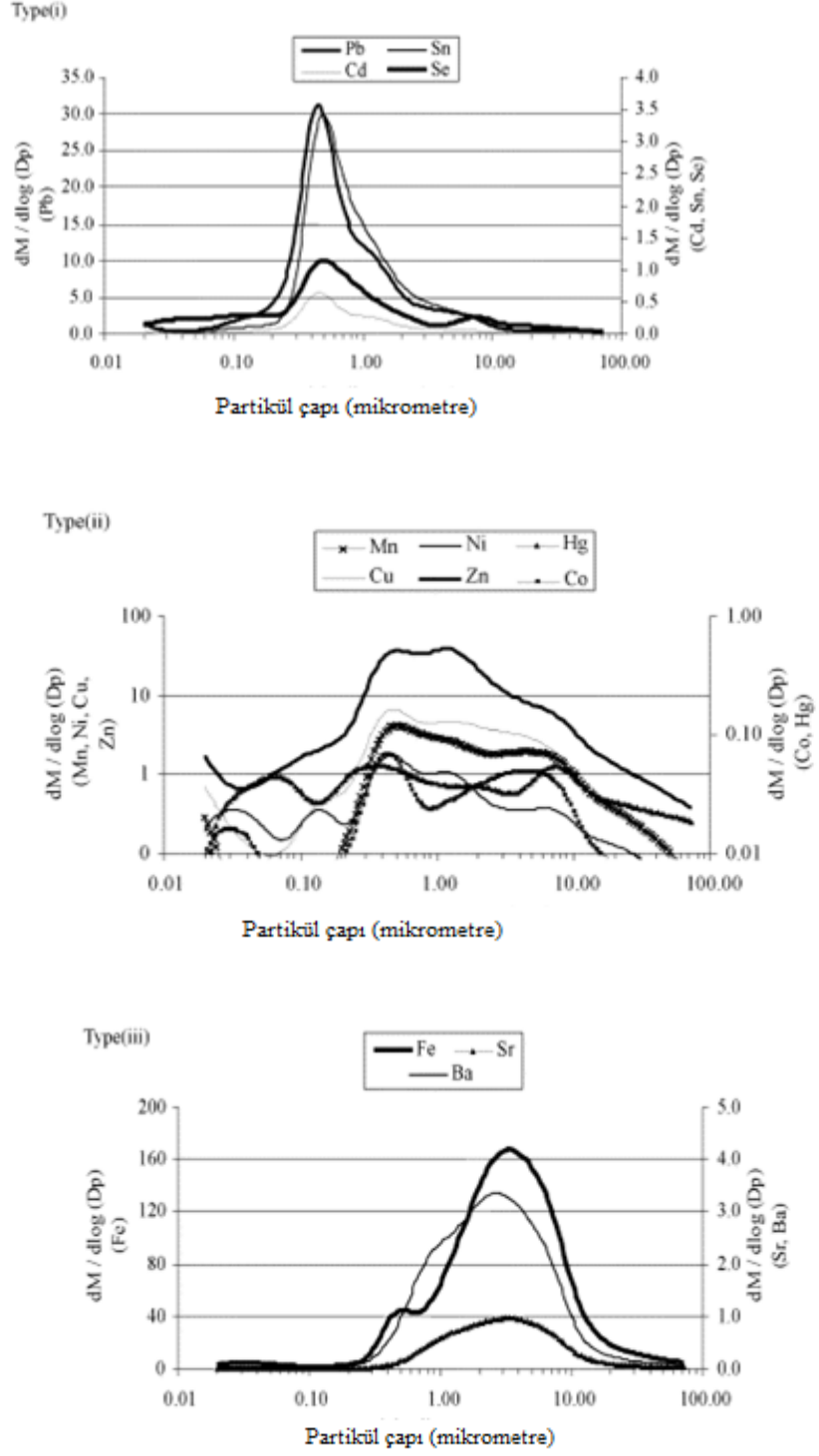
Standart comet testi, alkali ortamda elektroforez tekniğinin kullanarak, tek tek hücreler üzerinden DNA sarmal kırıklarının (strand break – SB) nicel ölçümüne dayanan tekniktir. Hücreler, lam üzerine agaroz içine gömülme, deterjanla ve yüksek tuz derişimiyle genetik materyal diğer hücre bileşenlerinden arındırılarak çıplak hale getirilmekte yüksek pH'ta elektroforeze maruz tutulmaktadır. Son olarak hasarlı DNA sarmal kırıkları anoda doğru yönlenmekte, floresan mikroskop altında bakıldığında ise kuyruklu yıldız benzer yapılar oluşturmaktadır (Collins, 2004). Yöntem ile DNA'nın tek sarmal kırıkları ölçülmektedir.

Yaklaşık 20 yıl önce Çek Cumhuriyeti ve Meksika'da farklı hava kirliliği seviyelerine maruz kalmış insan lökositlerinde diğer metodların yanında DNA hasarının biyogöstergesi olan Comet Testi genotoksisite belirlemede kullanılmıştır(Binkova vd., 1996; Calderon-Garciduenas vd., 1996). Bu tarihten sonra ise comet testi partikül yapıda çevresel kirliliği bileşenlerinin, partikül ve lif yapıda sentezlenmiş malzemelerin genotoksisitesinin araştırılmasında sıklıkla başvurulmuş bir yöntem haline gelmiştir.

PM ya da partikül ve lif yapıda sentezlenmiş malzemelerin DNA hasarını ölçmeye yönelik tasarlanan çalışmalar genel olarak bu maddelere maruz kalmış ve maruz kalmamış memeli hücrelerdeki hasarın istatistiksel farklılıklarını irdelemeye yönelik yaklaşımlar üzerine kuruludur. Kirliliğe maruz kalmamış olan kontrol popülasyonunu oluşturan hücrelerdeki genotoksisite ile etkenin artan konsantrasyonlarından elde edilen genotoksisite doz yanıt olarak araştırılabilmektedir. Comet yönteminin uygulandığı çalışmalarda bilgisayar yazılımı kullanılarak çeşitli parametreler ile hücrelerdeki hasarın nicel analizi yapılabilmektedir. En fazla kabul görenler; kuyruk uzunluğu, kuyruk ivmesi ve kuyruk yoğunluğudur. Kuyruk yoğunluğu %DNA olarak da adlandırılmakta ve son düzenleyici rehberlerde tercih edilmesi önerilmektedir.

3. LİTERATÜR

İngiltere’de yapılan bir çalışmada üç farklı arka plan bölgede 10 farklı boyutta ölçülen atmosferik aerosollerdeki eser element bileşiklerinin boyut dağılımları hakkında yorumlamalar yapılmıştır. Elementlerin boyut dağılımlarının üç farklı şekilde özelleştiği belirtilmiştir. Şekil 3.1’de verildiği gibi Cd, Sn, Pb ve Se elementleri birikme modunda yoğunlaşırken, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi Mn, Cu, Ni, Hg, Cu, Zn ve Co elementleri ince modda bulunmaktadır. Fe, Sr ve Ba elementleri ise kaba modda ölçülmüştür (Şekil 3.1). Genel anlamda değerlendirildiğinde bu elementlerin, yerel antropojenik kaynaklar, doğal kaynaklar ve uzun mesafe taşınım sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir (Allen vd., 2001).



Şekil 3.1. İngiltere kent merkezi atmosferik eser elementleri boyut dağılımı (Kaynak: Allen vd.,2001).

İstanbul'da gerçekleştirilen bir çalışmada (Kuzu vd., 2013); farklı boyutlardaki PM örneklerinin kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre Fe 1,1-4,7 µm boyutlu partiküller üzerinde yoğun miktarda bulunurken; Cu 0,65 ve 0,43 µm boyutlu partiküller üzerinde bulunmuştur. Çinko hemen hemen bütün PM boyutlarında uniform bir dağılım göstermiş, sadece 3,3 µm boyutlu partiküllerde küçük bir artışa rastlanmıştır. Diğer elementlerin büyük çoğunluğu çift tepeli dağılımlar göstermiştir.

Çeşitli karayolu tünel çalışmaları ve dinamometre çalışmaları, benzin yakıtlı taşıtların egzoz emisyonlarının koronen, benzo(ghi)perilen ve indeno[1,2,3-cd]piren gibi büyük moleküler ağırlıklı PAH'larca zenginken, dizel yakıtlı taşıt emisyonlarının fluoranthen ve chrysene gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH'larca zengin olduğunu söylemektedir (Ancelet vd., 2011; Fujita vd., 2007; Ho vd., 2009; Marr vd., 1999; Miguel vd., 1998; Phuleria vd., 2006; Polidori vd., 2008; Smith ve Harrison 1996; Zielinska vd., 2004). Gross vd., (2000)'nin tünel çalışmasında dizel emisyonu partikül örneklerinin % 21'lik kısmı m/z 156 PAH türlerini içerirken benzin emisyonu partikül örneklerinde bu oran %1 olarak ölçülmüştür. Öte yandan dizel kaynaklı partiküllerin %10'unun m/z 192 PAH türlerinden oluştuğu, benzin kaynaklı emisyonlarda ise m/z 192 PAH yüzdesinin %39 değerinde olduğu belirtilmiştir (Gross vd., 2000). Benzinli motorların yanma süreçleri sonucunda oluşan yüksek moleküller ağırlıktaki PAH'lar, kullanılmış benzin motor yağlarında ölçülürken kullanılmış dizel motor yağlarında bu değer önemsizmeyecek kadar düşük bulunmuştur (Fujita vd., 2007). Ayrıca, yanmamış dizel yakıtı içeriğinde methylnaphthalene ve methylchrysene derişimleri oldukça düşük seviyelerde ölçülmüştür (Marr vd., 2006; Polidori vd., 2008). Chicago metropolünde yapılan bir başka çalışmada ise başlıca PAH kaynaklarının kimyasal parmakizi belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda dizel ve benzinli motor emisyonlarının PAH türleri ve toplam PAH kütlesi içindeki yüzdeleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda dizel motorlu taşıtların oluşturduğu PAH emisyonları incelendiğinde büyük moleküllü PAH derişimlerinin benzinli taşıt emisyonlarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Khalili vd., 1995).

İngiltere'de yapılan farklı bir envanter çalışmasında ülke genelinde atmosfer ve bitki örtüsü üzerindeki PAH kütlesi 90 ton hesaplanırken, sedimentte ve topraktaki PAH miktarı sırasıyla 2800 ve 50000 ton olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar atmosferik PAH bileşiklerinin büyük oranda kuru ve yaş çökme olayları vasıtasıyla buradan uzaklaştığı sonucunu ortaya çıkartmıştır (Wild ve Jones, 1995).

Çizelge 3.1’de son yıllarda çeşitli lokasyonlarda gerçekleştirilen PAH partikül madde boyut dağılımları ile ilgili çeşitli yayınlar özetlenmektedir. Önemli bir kaynak nokta olan araç egzozlarında gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarına göre; PAH bileşiklerinin çoğunlukla birikme modu partiküller üzerinde (0,1 – 0,18µm ve bazen 0,18 – 0,32 µm) buldukları belirtilmektedir (Miguel vd., 1998; Marr vd., 1999; Kaupp ve McLachlan, 2000; Eiguren-Fernandez vd., 2003; Zielinska vd., 2004; Riddle vd., 2007).

Çizelge 3.1. PAH partikül boyut dağılımları üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar

Kaynak	Bulgular	Referans
Dizel ve benzin türevi PAH’lar	Dizel kaynaklı PAH’lar hem ultra-ince (<0,12 µm) hem de birikme modu (0,12-2 µm) PM üzerinde bulunmuştur. Benzin kaynaklı PAH’lar ise çoğunlukla ince modda bulunmuştur.	Miguel vd., 1998
Hafif dizel araçlar	PAH bileşiklerinin boyut dağılımı 0,1 ve 1 µm boyutlu partiküller üzerinde yoğunlaşmıştır.	Marr vd., 1999
Ağır dizel araçlar	0,1-0,18 ve 0,18-0,32 µm boyutlu partiküller üzerinde yoğunlaşmıştır.	Zielinska vd., 2004
Biyo-yakıt kullanan araçlar	Hem ağır hem hafif PAH bileşikleri 0,4-1 µm boyutta unimodal	Riddle vd., 2007
Kentsel atmosfer (Pekin-Çin)	4-6 halkalı PAH bileşikleri 1,1 µm’den küçük PM üzerinde unimodal, 2-3 halkalı bileşikler <1,1 ve 3,3-7 µm aralıklarında bimodal dağılım göstermiştir.	Zhou vd., 2005
Kentsel (Los Angeles-ABD)	0 – 0,18 µm boyutta unimodal	Eiguren-Fernandez vd., 2003
Kırsal nokta, Almanya	5 ve üzeri halkalı PAH’lar %97 oranında <2,9 µm boyutlu partiküller üzerinde, 5’ten az halkalı PAH’lar %70-80 oranında <2,9 µm ve 8,6-26 µm partiküllerde iki tepeli dağılmışlardır	Kaupp ve McLachlan, 2000

Atmosferik n-alkan bileşikleri, C-C karbon bağlarının birbiri ardına zincir biçimli bağları sonucu oluşan birincil organik bileşiklerdir. Bu bileşikler kentsel atmosferde çoğunlukla motorlu taşıt egzoz emisyonları, biyolojik materyallerin yakılması ve vejetasyonun doğrudan emisyonları sonucu bulunmaktadır.

n-Alkan bileşiklerinin partikül boyut dağılımları, bu bileşiklerin görece olarak düşük toksisite değerlerine sahip olmaları, ayrıca düşük reaktivite değerleri olması sebebiyle literatürde yoğun olarak araştırılan bir konu değildir. Literatürden derlenen az sayıdaki çalışmaların sonuçlarına göre toplam n-alkan bileşiklerinin Guangzhou, Çin'de 0,43 µm, Yunanistan'da 0,45 µm ve Hong Kong'da <0,45 µm partiküller üzerinde unimodal bir dağılım gösterdikleri; kirliliği taşıyan hava kütesinin biraz daha yaşlandığı kırsal bölge atmosferlerinde ise biraz daha iri partiküller üzerinde yoğunlaştıkları özetlenmiştir (Bi vd., 2005; Tang vd., 2006; Kavouras ve Stephanou, 2002; Zheng vd., 2008).

Kumagai vd. (2010), Japonya'da gerçekleştirdikleri çalışmada ince partiküller içerisindeki karboksilik asit ve levoglokosan derişimlerini belirlemişlerdir. İnce partiküllerdeki organik bileşiklerin bir kısmı birincil partikül kaynaklarından atmosfere salındıkları gibi, bir kısmı da atmosferdeki bazı reaksiyonlar sonucundan ikincil olarak da partikül fazına katılabilmektedirler. Özellikle polar organik asitler olan dikarboksilik asitlerin partiküller üzerindeki derişimlerinin yüksek olması, bu partiküllerin bir kısmının ikincil partiküller olabileceğini söylemektedir.

Çalışma kapsamında Japonya'da Kanto Plain isimli bir bölgede (suburban) kuartz filtreler üzerine düşük hacimli örnekleyici ile toplanmışlardır. Örnekleme işlemleri 24 saat sürmüştür. Örnekler 28,3 L dak⁻¹ hava debisiyle toplanmıştır. Toplanan örneklerde organik karbon (OK), elementel karbon (EK), suda çözünür organik karbon (SÇOK), inorganik iyonlar ve suda çözünebilir organik bileşikler analiz edilmiştir. Elementel karbon derişimlerinin yaz ve kış ölçümlerinde çok fazla değişmediği görülmesine karşın, OK derişimlerinin ve SÇOK derişimlerinin oldukça fazla değişkenlik gösterdikleri görülmüştür.

Organik karbon derişimleri özellikle güneşlenmenin yüksek olduğu yaz günlerinde artmış ve buradan partikül fazda güneşli günlerde ikincil organik karbon derişimlerinin artmakta olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Toplam karboksilik asit derişimleri incelendiğinde, yine ilkbahar ve yaz örneklerinde, kış örneklerine göre daha yüksek derişimler bulunmuştur. Bu asitlerin derişimlerinin de OK ile paralellik gösterdikleri görülmüştür. Karboksilik asitler

içerisinden düşük karbon sayılı asitlerin atmosferik derişimlerinin yüksek karbon sayılı olanlara göre çok daha yüksek oldukları görülmüştür.

Levoglukosan derişimleri ise kış mevsiminde kayda değer şekilde yüksek derişimlerde ölçülmüştür. Bunun sebebi olarak ise kış mevsiminde artan biyokütle yakılması gösterilmiştir.

Kubatova vd.'nin (2000), Amazon Havzası - Brezilya'da yaptığı çalışmada organik bileşikler toplam ve boyutlarına ($< 2\mu\text{m}$ ve $2-10\mu\text{m}$) göre analiz edilmiştir. Örneklerin toplama işlemi yağışlı mevsimde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada çeşitli bilinmeyen karboksilik asitlerin oksijenle bozunmasıyla oluşan ürünlerin karakterizasyonu ve tanımlanması özellikle önemli yer tutmaktadır. Bu sınıftaki asidik ürünler, gazdan partiküle dönüşmeyle oluşan ikincil organik aerosol ürünleri olarak kabul edilmiş ve ince partiküller kısmında gözlemlenmiştir. Çalışmanın parçası olarak yaz ve kış kampanyaları süresince günlük aerosol örnekleri Belçika; Gent'te de toplanmıştır. Aynı bilinmeyen bileşikler, sıcak yaz günlerinde Belçika, Gent'te kentsel aerosol örnekleri olarak toplanarak izlenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile çeşitli türevlendirmeler yapılarak bilinmeyen bileşikler GC-MS cihazıyla tanımlanmıştır. Çalışmada, dikarboksilik asitlerin aerosollerde biriktiği ve toplam aerosol karbonunun %1-2'sini oluşturduğu belirlenmiş, artan güneş radyasyon periyotlarında en yüksek konsantrasyonlara ulaştığı ortaya koyulmuştur. Ek olarak w-dikarbolik asitler(ketomono ve dikarboksilik asit) ve α dikarbolik asitler de atmosferik oksidasyon ürünleri olarak belirtilmiştir.

Bir diğer çalışma kapsamında (Kawamura ve Usukura, 1993), Kuzey Pasifik atmosferinde aerosol örnekleri toplanarak, dikarboksilik asitlerin moleküler dağılımları incelenmiştir. Çalışma kapsamında 2 karbon atomlu (C_2) asitlerden 10 karbonlu (C_{10}) olanlara kadar bir seri asit için analizler yapılmıştır. Analizlerin yapılabilmesi için toplanan örnekler n-hekzan ile ekstrakte edilmiş ve %14 BF_3 -metanol karışımı ile 100 derecede 30 dakika boyunca türevlenmişlerdir. Türevlenen örnekler GC-MS ile analiz edilmiş ve dikarboksilik asit derişimleri belirlenmiştir. Analizler sonucunda elde edilen verilerden, C_2 asit olan oxalic asitin bütün örneklerde %41-%67 arasında değişen oranlarda en baskın asit olduğu görülmüştür. Bu bileşiği sırasıyla malonic asit (C_3) ve succinic asitin (C_4) izlediği görülmüştür. Yüksek karbon sayılı asitlerin ise çok düşük seviyelerde oldukları görülmüştür. Düşük molekül ağırlıklı asitlerin atmosferde, antropojenik ve biyojenik kaynaklı organik bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonları sonucu oluştuğu varsayılmaktadır. Bunun yanında bazı kaynaklarda (otomobil

motorları) eksik yanma sonucu da bu bileşikler oluşabilmektedir. Deniz üzerinden toplanan bu aerosollerdeki karboksilik asitlerin kaynağı ise büyük oranda uzun mesafeli aerosol taşınımı olarak yorumlanmaktadır.

Zhang vd. (2008)'nin gerçekleştirdiği çalışma kapsamında 2002-2003 yıllarında Pekin'de impaktör ve siklon tipi örnekleyicilerle 16,7 l/dak debi ile kuartz filtrelerle PM_{2,5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Filtreler 4/1 diklorometan-metanol karışımıyla ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler MSTFA TMCS karışımıyla türevlenmiş ve levoglucosan analizleri GC-MS cihazında yapılmıştır.

Örneklere aynı zamanda organik karbon ve elementel karbon derişimlerinin belirlenmesi için filtreler OC-EC analizöründe de analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, toplam aerosol içindeki levoglucosanın organik karbon kütlelerinin %1'i ile %4'ü arasında değişen bir yüzdesini oluşturduğu görülmüştür.

Çin'de her yıl yaklaşık 18 milyon ton ekin sapının yakılmakta olduğu bilinmektedir. Ayrıca evsel ısınma amacıyla ve bazı araçlarda da biyoyakıtların kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır. Biyokütle yakımının hız kazandığı zamanlarda levoglucosan derişimlerinin de buna paralel olarak arttığı çalışmada açık şekilde görülmüştür. Bu tarihlerde alınan örneklerde levoglucosan/PM oranı da artmıştır.

Toplam OC ise PM_{2.5} fazından %18-38 arasında değişirken, PM₁₀ fazında da bu oranın %14-32 aralığında değiştiği görülmüştür.

Wessels ve diğerleri (2010), tünel, kentsel, kentsel arka plan ve kırsal olmak üzere 4 farklı ortam atmosferinden PTFE filtreler üzerine 5 farklı boyut aralığında topladıkları PM örneklerinin oksidatif potansiyelini ve genotoksik özelliklerini araştırmışlardır. Oksidatif potansiyel ölçümleri, filtrelerin 5,5-dimetil-1-pirolin-N-oksit (DMPO), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve fosfat tampon çözeltisinde (PBS) içerisinde çözündürülmesinin ardından elektron spin rezonans cihazında ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Genotoksik etkilerin belirlenmesi için ise PM örnekleri saf su içerisinde çözündürülüp, A549 insan akciğer epitel hücre kültürlerine nüfuz ettirilerek belirlenmiştir. PM örneklerinin DNA sarmal hasarları, Fpg-modifiye comet testi ile araştırılmıştır. Laktat dehidrojenaz (LDH) testi ile de PM sitotoksiteleri belirlenmiştir.

Şehir arka plan (UB), Bristol Road (BR), Queensway Road tunnel (QR) PM'lerinin uzak mesafedeki arka plan örneklerine nazaran ESR değerlerini önemli derecede arttırdığı görülmüştür. Uzak arka plan ve tünel yolundaki beş partikül boyutu dağılımındaki(3-7; 1,7-3; 0,95-1,5 µm), örnekler arasında yaklaşık iki katlık oranla güçlü bir fonksiyon görülmüştür. Oksidant kapasitesi ile partikül dağılımları farklı

örnekleme alanlarında farklı eğilimler göstermiştir. Uzak arka planda oksidant kapasitesinin artan boyut dağılımıyla birlikte azaldığı görülürken, yol kenarı ve tünel yolunda tam tersi bir eğilim görülmüştür.

PM sitotoksitesi hücre zarı deformasyonu gösteren LDH testi ile incelenmiştir. Uzak arka plandan alınan PM örneklerinin önemli bir sitotoksitite oluşturmadığı görülmüştür. Toplanan dört farklı boyut dağılımındaki örneklerde toksitite farklılıkları ise net bir şekilde görülmüştür. Örnekleme alanları bakımından beş farklı boyut dağılımı arasında da önemli toksitite farklılıkları görülmemiştir. Oksidatif DNA hasarı etkilerinin partiküllerin boyut dağılımına bağlı olduğunu, ancak ana faktörünün örnekleme alanlarındaki farklılıklardan kaynaklandığını sonucu ileri sürülmüştür.

ESR'da ölçülen örneklerin oksidant kapasitesi ile genotoksik ve inflamatuvar yanıtlar arasında lineer bir korelasyon görülmüştür. Çalışmadaki tüm örnekler beraber değerlendirildiğinde örneklerin toksitite ve oksidant kapasiteleri arasında önemli bir korelasyon olduğu görülmüştür.

Atmosferik partikül maddeler, doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere karışan, katı ve sıvı fazlarda olabilen farklı boyut ve kimyasal karakterdeki zerreciklerdir. Gerçekleştirilen sayısız epidemiyolojik çalışma, artan partikül madde derişimleri ile solunum ve dolaşım sistemi rahatsızlıklarına bağlı hastane başvuruları ve ölüm sayıları arasında belirgin istatistiksel ilişkilerin olduğunu göstermektedir (Dockery vd., 1993).

Akciğer rahatsızlıkları genel olarak doku hasarı (tahriş-inflamasyon) ve anti-oksidan/oksidan dengesinin bozulması sonucunda ortaya çıkmakta, atmosferik partiküllere maruz kalınması ise akut tepkileri hızlandırmakta ve astım gibi mevcut akciğer hastalıklarını tetiklemektedir (Rahman ve MacNee, 2000; Hetland vd., 2004; Monn ve Becker, 1999; Churg ve Brauer, 2000; Borm, 2002).

Atmosferik partikül maddelerin solunabilir boyutu; aerodinamik çapı 0 ile 10 μm 'nin arasındaki partiküller olarak tanımlanan PM10 olarak bilinmektedir. PM10 ise kendi içerisinde partikül aerodinamik çapına göre kaba partiküller (10-2,5 μm), ince partiküller (2,5-0,1 μm) ve ultra ince partiküller (<0,1 μm) olarak sınıflanmaktadır (Hetland vd., 2004). Kentsel atmosferdeki PM10'un ise yaklaşık olarak %10'luk bir kısmı ultra ince partiküllerden oluşmaktadır. Her ne kadar genel olarak PM10'un akciğerlerde doku hasarı potansiyeli olduğu bilinse de, aslında PM10 içindeki ultra ince partiküller sayı derişimleri ve yüksek yüzey alanları sebebiyle bu zararlı etkilerin asıl sorumlusudurlar (Brauer vd., 2001; Hetland vd., 2004).

Partikül maddelerin zararlı etkilerinin araştırılması konusunda başvuru bir diğer ayrım da boyut dağılımından ziyade, partikül kimyasal içeriğinin belirlenmesidir. Atmosferik partikül maddeler organik (organik - elementel karbon, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar-PAH ve bazı endotoksinler), mineraller (kuvars silikatlar ve amfiboller), tuzlar (amonyum, sülfatlar ve nitratlar) ve diğer inorganik bileşenlerin (metaller) oluşturduğu kompleks bir karışımdır (Hetland vd., 2004). Partikül organik maddenin ana kaynağı fosil yakıtların yakılması iken, inorganik aerosoller ise genel olarak trafikte seyreden araçların lastik ve motor aşınmalarından kaynaklanmaktadır (Brauer vd., 2001).

Partikül maddeler sebebiyle gerçekleşen hücrel etkileri literatürde birçok çalışmada incelenmiştir. Li vd. (2000), laboratuvar ortamında gerçekleştirdikleri çalışmada, dizel egzoz partiküllerinin içerdikleri PAH ve kinon grubu bileşikler sebebiyle RAW264.7 hücre hattı üzerindeki oksidan oluşturma potansiyellerini belirlemişlerdir. Ayrıca heme-oksijenaz 1 (HO-1) enziminin bu oksidatif strese karşı gerçekleştirdiği koruma potansiyelini belirlemişlerdir.

Frampton vd. (1999), Utah, ABD'de gerçekleştirdikleri çalışmada bir çelik üretim tesisi yakınında uzun süreli PM örnekleri (PM10) toplamış ve bunların sulu ekstrahelerinin çözünür metal derişimlerini belirlemiştir. Ayrıca toplanan partikül maddeler insan solunum sistemi epitel kültürlerine (BEAS-2B) uygulanmış ve enflamasyon etkileri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre ince ve kaba partiküllerde geçiş metalleri ve endotoksinlerin akut enflamasyon potansiyeli bakımından en önemli bileşenler oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Bonetta vd. (2009), yayınladıkları çalışmada yüksek hacimli örnekleyici ile kentsel, endüstriyel ve otoyol yakını üç noktada topladıkları PM2.5 örneklerinin kimyasal karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Toplanan örneklerde suda çözünür (ağır metal) ve organik çözücüde ekstrakte edilmiş (PAH) kimyasal bileşiklerin A549 hücrelerine olan oksidatif etkilerini belirleyerek farklı bölgelerde toplanan aerosolün sağlık etkilerini araştırmışlardır. En yüksek olumsuz etkilerin otoyol yakınında toplanan PM2,5 örneklerinden kaynaklandığını ifade ederken, bunun örneklerdeki yüksek PAH derişimi ile ilişkisi olduğunu belirtmişlerdir.

Milano'da gerçekleştirilen farklı bir çalışmada ise PM1 ve PM2,5 örnekleri düşük hacimli örnekleyiciler vasıtasıyla teflon filtreler üzerine toplanarak inorganik iyonlar, ağır metaller ve PAH derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Toplanan örneklerin genotoksik etkileri komet yöntemi ile A549 hücreleri kullanılarak

belirlenmiştir. Bununla birlikte, IL-6 ve IL-8 testleri ile PM'nin oluşturduğu enflamasyon gözlemlenmiş, MTT testi ile ise PM sitotoksitesi incelenmiştir. Çalışma sonucunda yaz mevsiminde toplanan örneklerin hücre kültürleri üzerindeki hasar potansiyelinin, kış mevsiminde toplanan örneklere göre daha fazla olduğu, en fazla hasara sebep olan bileşenlerin ise sırasıyla arsenik ve sülfat oldukları raporlanmıştır (Perrone vd., 2010).

Perrone vd. (2013), Kuzey İtalya bölgesinde (Milan, Kremona, Mantova ve Alp Dağları) gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada kentsel, yarı-kentsel ve kırsal bölgelerde PM1 ve PM2,5 örnekleri toplayıp bu örneklerin A549 insan akciğer dokuları üzerindeki genotoksik etkilerini belirlemeye çalışmışlardır. Ayrıca PM etkisinin mevsimsel değişimi de incelenmiştir. Araştırmacıların çalışmada vurguladıkları en önemli bulgulardan bir tanesi; artık herkes tarafından bilinen kentsel aerosolün sağlık sorunlarının yanında, Alp dağları gibi oldukça kırsal bir bölgeden toplanan aerosol örneklerinin de hem uzun mesafe taşınım, hem de ikincil aerosol oluşumu gibi aktiviteler sonucunda bir takım genotoksik etkileri olduğudur.

Günümüze kadar, PM örneklerinde in vitro çalışmaların birçoğu verilen örneklerdekilere benzer tasarımda yapılmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 3.2 içerisinde komet yöntemi bulunduran bazı çalışmaların detayları verilmiştir.

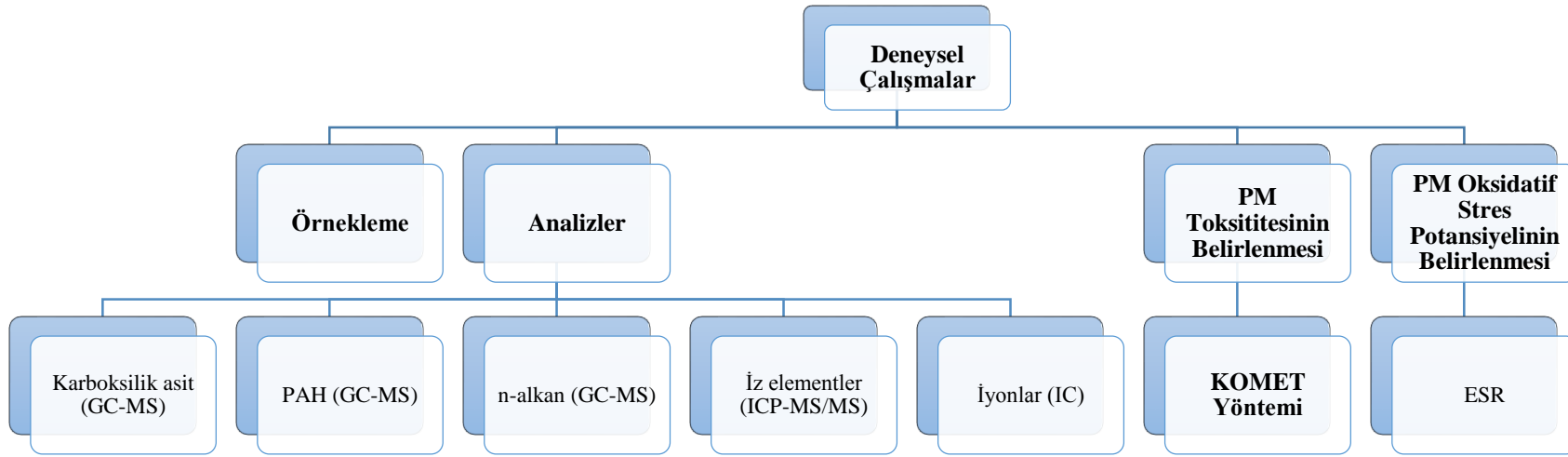
Çizelge 3.2. PM genotoksik etkilerinin belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalara örnekler

Örnekleme	PM Boyut-İçerik	Genotoksik Yöntem-Hücre	Biyokimyasal Yöntem	Yazar
Kentsel, trafik, endüstriyel Yüksek hacimli örnekleyici Glass fiber filtre 24 saatlik, kış örnekleri	PM 2.5 Organik PM 2.5 Ektresi Suda çözünür iyon İz element	Komet A549	X	Bonetta vd., 2009.
Trafik-kentsel Düşük hacimli örnekleyici Teflon filtre 24 saatlik, yaz ve kış örnekleri	PM1 ve PM2.5 PAH İnorganik iyon İz element	Komet A549	IL-8,IL-6, TNF- α ELISA	Perrone vd., 2010
Teflon filtre	PM1 PAH İnorganik iyon İz element OC, EC, Karbonat karbon	Komet RAW264.7	MTT TNF- α ELISA	Uski vd., 2014
Trafik-kentsel Yüksek hacimli örnekleyici Quartz filtre 48 saatlik, yaz ve kış örnekleri	PM7.2-3, PM3-0.97, PM0.97-0.49, PM0.49 İnorganik iyon İz element	Komet MRC-5	LDH MTT	Velali vd., 2016
Kentsel, kırsal, arkaplan Düşük hacimli örnekleyici Teflon, quartz filtre 24 saatlik, ilkbahar, yaz, sonbahar, kış	PM1 ve PM2.5 PAH Alkan Karboksilik asit İnorganik iyon İz element OC, EC	Komet A549	LDH MTT IL-8 ELISA	Perrone vd., 2013
Dizel yakıt emisyon standardı(SRM)	PAH İz element	Komet A549	8-OHdG CC16 IL-8 ELISA	Vattanasit vd., 2014
Trafik-kentsel, termik santral Yüksek hacimli örnekleyici Glass fiber filtre(PM0.2) Poliüretan köpük(PM0.2)	PM10-2.5, PM2.5-1, PM1-0.2, PM0.2 İyon-katyon Suda çözünür element PAH	RAW264.7	MTT TNF- α IL-6 ELISA LAL Nitrik oksit analizi	Jalava vd., 2015
Dizel egzoz partikül ekstraktı doğrudan hücrelerle temas ettirilmiştir	PAH, Kinson	RT-PCR analizi	Luciferase testi	Li vd., 2000

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Yöntem Özeti

Tez çalışması süresince örneklerin toplanması ve analizi için, tezin öneri aşamasında öngörülen teknikler (Şekil 4.1) kullanılmıştır. Tez çalışması için tasarlanan birincil iş paketleri; iki istasyondan örneklerin toplanması, toplanan örneklerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi, seçilen günlere ait PM örneklerinin genotoksik özelliklerinin belirlenmesi ve Pm oksidatif potansiyellerinin belirlenmesi olarak sıralanabilir. Bu iş paketleri ve alt iş paketleri, Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Tez kapsamında kullanılan örnekleme, analiz ve veri değerlendirme yöntemleri özeti

4.2. Örnekleme Alanı

Çalışma alanı olan Kütahya, Ege Bölgesi'nin İç Batı Anadolu Bölümü'nde bulunmakta ve 38°70' - 39°80' Kuzey enlemleri ile 29°00' - 30°30' Doğu boylamları arasında yer ve 970 m rakımda yer almaktadır. Şehir merkezi 5684 km²'lik yüzölçümüne sahip olup bu alanın yaklaşık yarısı bölümü orman sahasıdır. Şehir merkezi nüfusu 2015 yılı Adrese Dayalı Nüfus Sistemi verilerine göre 256587'dir.

Kütahya; Ege Bölgesi'nde yer almasına karşın, denizlerden uzaklık ve yüksekliğe bağlı olarak iklimi kıyı Ege'den oldukça farklıdır. Kütahya ve çevresinin iklimi Ege, Marmara ve İç Anadolu Bölgeleri arasında bir geçiş tipidir. İklim ve sıcaklık şartları bakımından, her üç bölgenin özelliklerini taşımaktadır. Sıcaklık şartları İç Anadolu, yağış şartları Marmara Bölgesi tesiri altındadır.

- **Sıcaklık:** Şehirde yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve yağışlıdır. Kütahya'da yıllık sıcaklık ortalaması 10,5°C'dir. En sıcak aylar, temmuz ve ağustos, en soğuk aylar ocak ve şubat'tır. Kentte ölçülen en yüksek sıcaklık, 38,6°C'dir. En düşük ölçülen sıcaklık ise -28,1°C'dir. Buradan da anlaşılacağı gibi, yıllık sıcaklık 66,7° ile büyük bir fark gösterir.

- **Yağışlar:** Kütahya'da yağışlar, karasal iklime bağlı olarak, kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde görülür. Yazları genellikle kuraktır. Yıllık ortalama yağış miktarı 565 mm'dir. En yağışlı ay aralık, en kurak ay ise ağustostur. Yağışların %39'u kış, %29'u ilkbahar, %13'ü yaz ve %19'u sonbahar aylarında gerçekleşmektedir. Kış aylarında, sıcaklığın düşük ve yükseltinin fazla olması nedeniyle yağışlar, genellikle kar şeklinde, diğer mevsimlerde ise yağmur şeklindedir. Kar yağışlı günlerin, yıllık ortalama sayısı 19 gündür. Kar kalınlığı ortalama 12 cm civarındadır.

- **Basınç ve Rüzgarlar:** Kütahya çevresinde ortalama hava basıncı, 904,7 mBar'dır. En düşük hava basıncı 873 mBar, en yüksek hava basıncı 928,4 mBar'dır. Kütahya, yaz aylarında bir alçak basınç merkezi olması sebebiyle özellikle kuzey sektörlü rüzgarlara açıktır. Kütahya'da hakim rüzgar yönü yıl genelinde kuzeydir. Yıldız adlı kuzey rüzgarı, her yıl ortalama 2944 kez esmektedir. Bunu kuzeybatıdan esen karayel izler. Daha sonra güneybatıdan esen lodos rüzgarı görülür. Kentte ortalama rüzgar hızı 1,7 m sn⁻¹'dir. Ölçülen en yüksek rüzgar hızı değeri, kuzeybatıdan esen karayele ait olup 27,6 m sn⁻¹'dir (http1: Kütahya Valiliği Resmi Web Sitesi).

Tavşanlı ilçesi ise Kütahya şehir merkezinin 48 km Batı yönündedir. Yaylacık dağının Güneybatı kenarına kurulmuş olan ilçenin yüzölçümü 1804 km²'dir. İklimsel

olarak Kütahya'ya büyük ölçüde benzerlik gösteren ilçedeki yıllık ortalama yağış miktarı 611 mm yıl⁻¹'dir. İlçe yüzölçümünün yaklaşık %57'si ormanlarla kaplı olduğundan, bitki örtüsü bakımından oldukça zengindir. Adrese Dayalı Nüfus Sistemi 2015 yılı verilerine göre ilçenin toplam nüfusu 102141 kişidir (http3: Tavşanlı Belediyesi Resmi Web Sitesi).

Kütahya kent merkezinde “Merkez 1” ve “Merkez 2” Organize Sanayi Bölgeleri (OSB) olarak isimlendirilen iki adet OSB bulunmaktadır. Bu OSB’lerde faaliyet göstermekte olan toplamda 326 firmaya ait faaliyet bilgileri aşağıda Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. Kent merkezi etrafında faaliyet gösteren ana üretim alanları gıda, seramik sanayii ve makine imalat olarak öne çıkmaktadır (http2: Kütahya Sanayi Portalı).

Çizelge 4.1. Kütahya merkez ilçesi organize sanayi bölgesi firma faaliyet durumu

Faaliyet Konusu	Firma Sayısı	Oran (%)
Gıda	58	17,79
Seramik, Porselen, Cam	42	12,88
Çini	41	12,58
Makine İmalat	31	9,51
Yapı Sanayi	28	8,59
Mobilya, Doğrama	23	7,06
Maden, Toprak	21	6,44
Kimya	13	3,99
Tekstil, Konfeksiyon	11	3,37
Otomotiv	11	3,37
Orman Ürünleri	9	2,76
Demir, Alüminyum	9	2,76
Doğrama	9	2,76
Plastik, Kauçuk	9	2,76
Ambalaj, Kağıt	8	2,45
Mermer	5	1,53
Diğer	5	1,53
Elektrik, Elektronik	1	0,31
Yem	1	0,31
TOPLAM	326	100

Kaynak: http 2: Kütahya Sanayi Odası İnternet Sitesi

Tavşanlı ilçesinde ise 113 firmanın yer aldığı “Tavşanlı OSB”, sanayi firmalarının toplandığı başlıca alandır. Tavşanlı, Kütahya kent merkezinden sonra il sınırları içinde en fazla sanayi firmasının faaliyet gösterdiği ilçedir. Tavşanlı OSB sınırları dahilinde faaliyet göstermekte olan firmalar büyük oranda gıda üretimi konusunda faaliyet göstermektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Kütahya Tavşanlı ilçesi organize sanayi bölgesi firma faaliyet durumu

Faaliyet Konusu	Firma Sayısı	Oran (%)
Gıda	64	56,64
Maden, Toprak	14	12,39
Yapı Sanayi	7	6,19
Makine İmalat	5	4,42
Demir, Alüminyum	3	2,65
Doğrama	3	2,65
Mobilya, Doğrama	3	2,65
Kimya	3	2,65
Tekstil, Konfeksiyon	3	2,65
Ambalaj, Kağıt	2	1,77
Seramik, Porselen, Cam	2	1,77
Elektrik, Elektronik	1	0,88
Diğer	1	0,88
Plastik, Kauçuk	1	0,88
Otomotiv	1	0,88
Orman Ürünleri	1	0,88
Mermer	1	0,88
Yem	1	0,88
TOPLAM	113	100

Kaynak: [http 2: Kütahya Sanayi Odası İnternet Sitesi](http://2: Kütahya Sanayi Odası İnternet Sitesi)

Gerek Kütahya, gerekse Tavşanlı OSB’ler dışında faaliyet göstermekte olan çok sayıda firma bulunmaktadır. OSB sınırları içerisinde yer almayan firma oranları Kütahya için %75, Tavşanlı için ise %92 seviyelerinde ve oldukça yüksektir ([http2: Kütahya Sanayi Portalı](http://2: Kütahya Sanayi Portalı)).

Kütahya genelinde hava kalitesine önemli ölçüde etki ettiği düşünülen iki adet termik santral faaliyet göstermektedir. Bunlardan birincisi; Kütahya’nın 28 km Kuzeybatı yönünde yer alan ve 150 MW gücünde 4 ünitelerden oluşan (toplamda 600 MW) Seyitömer Termik Santrali’dir. Seyitömer Linyit İşletmeleri’ne ait maden sahasından çıkartılan 1700 Cal kg⁻¹ kalorifik değere sahip kömürden yılda 6 x 10⁶ ton yakılarak 3380 GWh enerji üretimi gerçekleştirilmektedir.

Tunçbilek Termik Santrali ise 365 MW kurulu gücü ile şehrin ikinci büyük termik santralidir. Şehir merkezine yaklaşık 50 km uzaklıktadır. 2,4 x 10⁶ ton kömür tüketimi gerçekleştiren santralin yıllık enerji üretimi ise 1605 GWh’tir. Her iki termik santralde de toz tutma verimi yaklaşık %98 olan elektro-statik filtreler kullanılmaktadır.

4.3. Örneklem İstasyonları ve Örnekleyici

Örneklem çalışmalarının gerçekleştirildiği kentsel ve kırsal iki istasyon, 112Y305 No’lu ve “Kütahya’da Hava Kalitesi Belirleme Çalışmaları: Kaynakların Tespiti, Ölçümler ve Sağlık Riski Analizi” başlıklı TÜBİTAK projesi ve kapsamında 2014 yılında kurulmuştur.

Kentsel istasyon; Kütahya şehir merkezinde yer alan Kütahya Meteoroloji Müdürlüğü bahçesine kurulmuştur. Bu noktanın seçiminde belirleyici olan etkenler; coğrafi olarak şehir yerleşiminin orta noktasında yer alması ve bu özelliği itibari ile Kütahya kentsel ortalama hava kalitesi hakkında bilgi verebilecek kapasitede olması, 24 saat Meteoroloji Müdürlüğü bünyesinde çalışan teknik personel tarafından kontrol edilebilir olması, elektrik, güvenlik, ulaşılabilirlik gibi faktörler bakımından uygun olması ve Kütahya kentsel meteorolojik parametrelerin ölçümünün gerçekleştirildiği istasyonda olmasıdır. Bu önemli özelliklerin tamamına sahip olan bu istasyonun yeri Şekil 4.2’de görülmektedir. Şekil 4.3’te ise kentsel istasyonun detaylı görüntüsü bulunmaktadır.

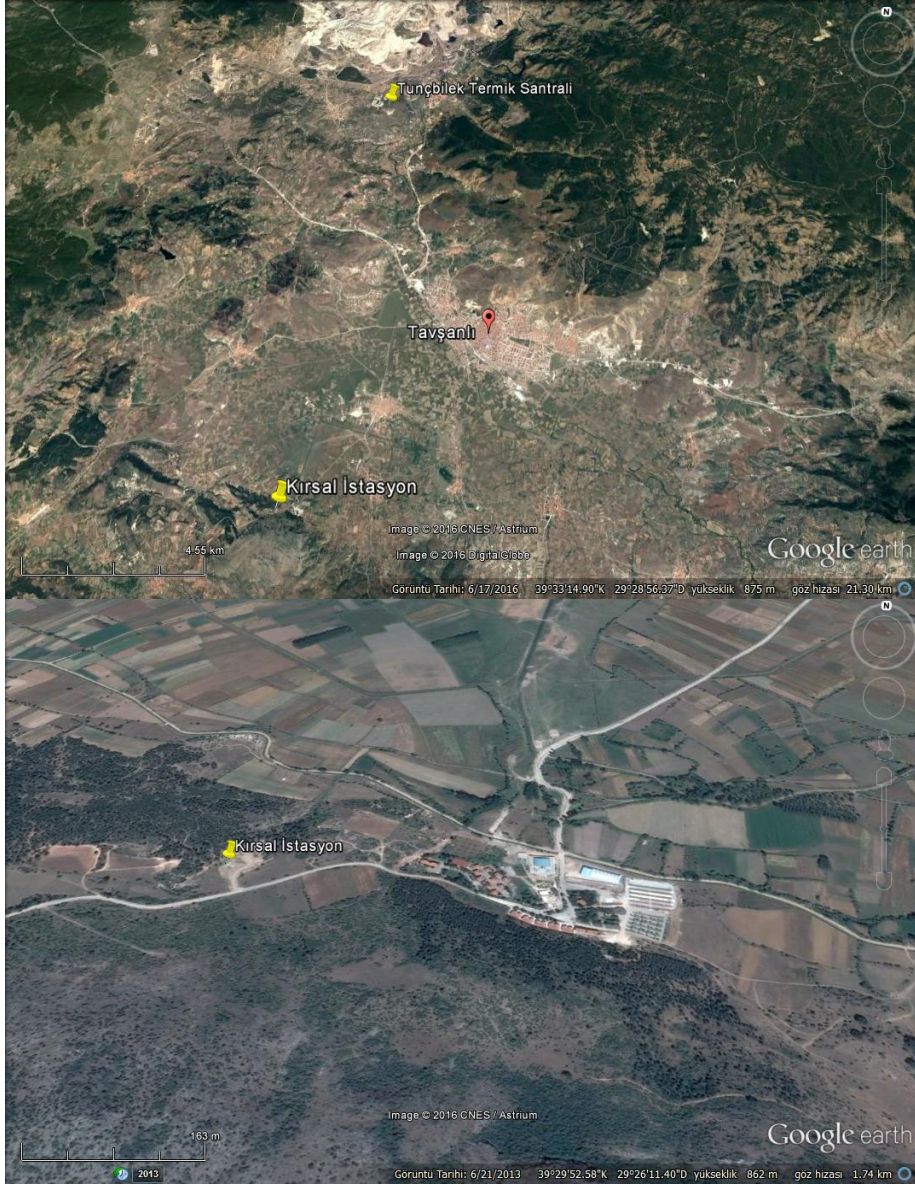


Şekil 4.2. Kütahya şehir merkezi ve Meteoroloji Bölge Müdürlüğü



Şekil 4.3. *Kentsel istasyon*

Çalışma kapsamında kullanılan ikinci istasyon ise yine yukarıda belirtilen TÜBİTAK ve bap projesi kapsamında Kütahya'nın Tavşanlı ilçesi Göbel beldesi yakınında bulunan Tavşanlı Belediyesi Termal Tesisleri yakınına kurulmuştur. Bu istasyon her ne kadar kırsal istasyon olarak planlansa da, Kuzey yönünde yer alan Tunçbilek Termik Santrali'ne olan 11 km'lik kuş uçuşu mesafesi sebebiyle zaman zaman rüzgar yönüne bağlı kirlilik episodlarının gözlenebildiği bir noktadır. Göbel istasyonunun konumu Şekil 4.4 ve detaylı görüntüsü ise 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. *Tavşanlı ilçesi ve kırsal istasyon*



Şekil 4.5. Kırsal istasyon

Bu çalışma kapsamında farklı boyuttaki atmosferik PM örnekleri TISCH TE-235 marka kaskat impaktör ile toplanmıştır (Şekil 3.6). Örneklerin toplanması için kullanılan impaktör, yüksek hacimli örnekleyici üzerine monte edilerek (Thermo VFC 2.5) oluklu teflon filtreler üzerine (TISCH TE-230-PTFE) toplanmıştır. Örnekleyici sabah 08:00'dan ertesi gün aynı saate kadar 24 saat süreyle $0,565 \text{ m}^3 \text{ dak}^{-1}$ debiyle çalıştırılmıştır. İmpaktör sistemi ile bu debiye bağlı olarak atmosferik PM örnekleri $>10,2$; $10,2-4,2$; $4,2-2,1$; $2,1-1,3$; $1,3-0,69$ ve $< 0,69$ olmak üzere 6 farklı boyut aralığında toplanmıştır.

İmpaktör sisteminde kullanılan şeritli PTFE filtreler 10'ar şeritten oluşmakta, en alt impaktör katmanında ise 8 x 10 inch (20,32 x 25,40 cm) boyutlarında $0,45\mu\text{m}$ gözenek genişliğine sahip dikdörtgen şekilli PTFE filtre (SPEC 17048) bulunmaktadır.



Şekil 4.6. İmpaktör sistemi

Örnekleme her iki istasyonda 10'ar gün, yaz ve kış mevsimlerinde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Yaz örnekleme Göbel kırsal istasyonunda 07.08.2015 – 16.08.2015, Kütahya kentsel istasyonunda ise 17.08.2015 – 26.08.2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Bu sayede 2015 yılı Ağustos ayı içerisinde her iki istasyondan 10'ar günlük PM örneği toplanmıştır. Kış örnekleme ise Kütahya kentsel istasyonunda 29.11.2015 – 08.12.2016 tarihleri arasında (10 gün) ve Göbel kırsal istasyonunda 10.12.2015 – 15.12.2015 tarihleri arasında (6 gün) gerçekleştirilmiştir.

Örneklemede kullanılan filtrelerin tartımında 1 µg hassasiyetli mikro-terazi (AND, BM-22) kullanılmıştır. Bütün filtreler kullanılmadan önce ve sonra yaklaşık %32 bağıl nem ve 20°C sıcaklık koşullarında desikatörde sabit tartıma getirilmiş ve tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. Deneysel Çalışmalar

Kütahya ve Göbel'de yaz ve kış mevsimlerinde toplanan 36 günlük örneklerin organik (PAH'lar, karboksilik asitler, n- alkanlar) ve inorganik (iz elementler, suda çözünür elementler, suda çözünür anyonik bileşikler) içerikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte toplanılan örneklerde PM toksitesi incelenmiştir. Bu amaçla başvuru numune hazırlama ve analiz prosedürleri aşağıda detaylandırılmıştır.

4.4.1. Eser element analizleri

Eser element analizleri Eşleşmiş Kutupsal Plazma/Triple Kuadropol Kütle Spektrometrisi (Inductively Coupled Plasma/Triple Quadrupole Mass Spectrometry: ICP/QQQ) cihazında gerçekleştirilmiştir (Agilent 8800 ICP/QQQ). Analizlerde kullanılan bütün kimyasallar kromatografik saflıkta seçilmiştir. Çözündürme işlemi için kullanılan hidroklorik asit (HCl) kütlece %37; nitrik asit (HNO₃) %69 ve hidroflorik asit (HF) %48 saflıkta temin edilmiştir (Merck, Almanya). Hidroklorik asit ve HNO₃ kullanmadan önce daha da saflaştırılmak için kızılötesi distilatörde tekrar distilasyon işleminden geçirilmişlerdir (Berghof Distillacid BSB 939, Almanya). Örneklerin seyreltilmesinde kullanılan 18,2 MΩ cm⁻¹ öz direnç değerine sahip deiyonize su Millipore Milli-Q saf su sisteminden elde edilmiştir. ICP/QQQ cihazının kalibrasyonunda sertifikalı kalibrasyon standartları seyreltilerek kullanılmıştır (High Purity Standards, ICP-MS-68A,68B,68C, ABD).

Analizler için şeritli PTFE filtrelerden seramik makasla kesilen 1 cm x 10 cm ölçülerindeki bir parça; 5 mL HNO₃, 1 mL HCl ve 0,5 mL HF karışımında mikrodalga fırınında (Milestone Start D) çözündürülmüştür. Mikrodalga fırınında iki aşamalı bir çözündürme programı kullanılmıştır. Birinci aşamada sıcaklık 3 dk'da 150°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 5 dk tutulmuştur. İkinci aşamada ise sıcaklık 7 dk'da 180°C'ye çıkartılmış ve izotermal 10 dk tutulmuştur. Bu işlemin ardından örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, ardından ultra saf su (18,2 MΩ cm⁻¹) ilavesiyle 20 mL hacme seyreltilmiştir. Örnekler analizden önce 0,45 µm gözenek genişliğine sahip PTFE şırınga filtrelerden süzölmüştür (Sartorius, Almanya).

Cihazın kalibrasyonu, sertifikalı multi element standartları örneklerle eşdeğer yüzdede saf su-asit karışımı ile seyreltilerek yapılmıştır. 0; 10; 25; 50; 100; 250 ve 500 ng mL⁻¹'lik (ppb) seyrelmeler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin doğrulukları, SRM1640a (*trace elements in natural water* - NIST) analizleri ile kontrol edilmiştir. Ayrıca kalibrasyon standartları her analiz sekansında belirli aralıklarla (20 örnekte bir) tekrar analiz edilmiş, her 10 örnek analizinden sonra ultra saf su analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerin sonuçları sürekli olarak kontrol edilerek, her analiz sekansındaki doğrusallık (linearity) izlenmiştir.

Örneklerin hazırlanması ve analizi süreçlerindeki doğruluğu test etmek için SRM 1648a (*urban dust* - NIST) örneklerle eşdeğer koşullarda çözöndürölüp analiz edilmiştir. SRM 1648a'nın analiz sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Eser element SRM1648a analiz sonuçları (n=16)

SRM % geri kazanım		SRM % geri kazanım	
Al	96,4 ± 6,1	Mg	88,8 ± 5,2
As	86,7 ± 3,5	Mn	98,2 ± 4,6
Ca	70,9 ± 5,5	Ni	92,2 ± 4,6
Cd	95,2 ± 2,1	Pb	98,7 ± 1,9
Ce	92,4 ± 3,1	Sb	91,1 ± 3,0
Co	86,7 ± 7,4	Se	79,1 ± 8,7
Cr	90,1 ± 4,2	Sr	98,1 ± 4,3
Cu	97,8 ± 3,0	Ti	95,6 ± 3,1
Fe	95,6 ± 2,2	V	96,9 ± 4,3
K	93,8 ± 5,1	Zn	94,3 ± 3,5

Analiz aşamasında ICP/QQQ cihazının veri analiz yazılımı Agilent Mass Hunter 4.1 ile geri plan eşdeğer derişimler (BEC-background equivalent concentration) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te yer almaktadır.

Geri plan eşdeğer derişim değerleri, herhangi bir analitin cihaz tarafından halihazırda oluşturulan geri plan sinyalinin derişim ölçeğinde karşılık geldiği derişimi

olarak tanımlanabilir. Geri plan eşdeğer derişimlerinin hesaplanması için analite ait birkaç farklı derişimdeki standartların cihazda analiz edilmesi gerekmektedir. Hazırlanan farklı derişimlerin analizinin ardından BEC:

$$BEC = [(C_H - C_L) / (I_H - I_L)] \times (I_L - DC) - C_L \text{ eşitliği ile hesaplanır.} \quad (3.1)$$

Burada I_H : yüksek standart sinyali, I_L : düşük standart sinyali, C_H : yüksek standart derişimi, C_L : düşük standart derişimi ve DC : siyah akım (elektronik gürültü) olarak tanımlanır (Thomsen, 1996, s. 5).

Algılama sınırı (*LOD-limit of detection*) ise fazla sayıda kör örnek analizinde elde edilen sinyaller kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$LOD = 3\sigma_B \quad (3.2)$$

Burada σ_B : kör sinyallerinin standart sapmasıdır.

Çizelge 4.4. Elementler, analiz için seçilen izotopları, LOD ve BEC değerleri

İzotop	LOD (ng mL ⁻¹)	BEC (ng mL ⁻¹)	İzotop	LOD (ng mL ⁻¹)	BEC (ng mL ⁻¹)
⁷ Li	0,034	0,127	¹⁰³ Rh	0,001	0,002
⁹ Be	0,006	0,005	¹⁰⁵ Pd	0,010	0,014
¹¹ B	0,100	0,869	¹⁰⁷ Ag	0,123	0,129
²³ Na	1,602	21,05	¹¹¹ Cd	0,007	0,009
²⁴ Mg	0,443	1,949	¹¹⁵ In	0,016	0,032
²⁷ Al	0,252	1,146	¹¹⁸ Sn	0,202	0,545
²⁸ Si	70,71	30,98	¹²¹ Sb	0,051	0,142
³¹ P	2,904	1,906	¹²⁵ Te	0,018	0,025
³⁹ K	2,292	38,61	¹³³ Cs	0,003	0,005
⁴⁴ Ca	2,240	3,531	¹³⁷ Ba	0,309	0,705
⁴⁵ Sc	0,018	0,011	¹³⁹ La	0,002	0,005
⁴⁷ Ti	0,170	0,427	¹⁴⁰ Ce	0,028	0,048
⁵¹ V	0,014	0,026	¹⁴⁶ Nd	0,008	0,021
⁵² Cr	0,018	0,240	¹⁴⁷ Sm	0,013	0,016
⁵⁵ Mn	0,022	0,032	¹⁵³ Eu	0,003	0,009
⁵⁶ Fe	0,690	3,548	¹⁵⁷ Gd	0,005	0,009
⁵⁹ Co	0,011	0,017	¹⁵⁹ Tb	0,001	0,003
⁶⁰ Ni	0,016	0,071	¹⁶⁵ Ho	0,001	0,002
⁶³ Cu	0,226	0,653	¹⁶⁹ Tm	0,001	0,002
⁶⁶ Zn	0,095	2,315	¹⁷⁵ Lu	0,001	0,002
⁶⁹ Ga	0,041	0,077	¹⁷⁸ Hf	0,002	0,002
⁷² Ge	0,025	0,054	¹⁸¹ Ta	0,001	0,004
⁷⁵ As	0,002	0,049	¹⁹³ Ir	0,028	0,055
⁷⁸ Se	0,041	0,225	¹⁹⁵ Pt	0,009	0,012
⁷⁹ Br	0,811	12,58	¹⁹⁷ Au	0,003	0,008
⁸⁵ Rb	0,013	0,029	²⁰¹ Hg	0,019	0,027
⁸⁸ Sr	0,008	0,040	²⁰⁵ Tl	0,186	0,193
⁸⁹ Y	0,004	0,021	²⁰⁸ Pb	0,199	0,465
⁹⁰ Zr	0,002	0,003	²⁰⁹ Bi	0,089	0,197
⁹³ Nb	0,003	0,006	²³² Th	0,002	0,013
⁹⁵ Mo	0,069	0,092	²³⁸ U	0,003	0,009
¹⁰¹ Ru	0,004	0,008			

Her iki örnekleme istasyonunda da yaz ve kış mevsimlerinde kör örnekler düzenli olarak toplanmış ve analiz edilmiştir. Ölçülen elementlerin derişimleri hesaplanırken ayrıca örnek/kör oranları incelenmiş ve Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Kütahya yaz örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları

Boyut (µm)	>10,2	4,2-10,2	2,1-4,2	1,3-2,1	0,69-1,3	<0,69
Element	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.
B	15,38	44,17	26,59	184,73	137,42	20,08
Be	7,33	8,00	6,63	4,77	5,91	6,79
Na	12,70	23,37	16,95	20,26	35,76	12,78
Mg	118,62	142,60	110,19	81,35	70,99	142,55
Al	52,83	65,45	52,25	41,10	39,89	52,24
P	18,13	18,41	16,32	17,32	22,44	17,86
K	472,20	571,65	494,89	810,11	2228,04	482,02
Ti	31,19	39,18	32,46	23,86	21,59	30,38
V	19,99	30,47	30,30	27,58	41,03	23,59
Sc	9,40	11,44	9,20	6,55	5,79	9,52
Cr	14,89	19,83	16,57	15,11	16,58	14,25
Mn	49,65	66,50	54,19	48,66	43,99	50,66
Fe	126,91	189,83	149,51	103,31	85,99	127,28
Co	50,34	63,64	49,69	35,92	47,70	50,97
Ni	76,98	87,79	67,05	55,44	90,94	75,71
S	126,92	232,89	292,38	637,86	1415,68	143,80
Ca	402,31	450,66	329,95	223,40	239,32	441,20
Cu	50,62	367,61	470,80	458,89	286,36	64,15
Zn	13,23	56,16	63,63	151,81	307,20	18,28
Ga	84,73	157,17	131,96	90,04	77,01	87,89
Ge	8,00	13,29	22,90	60,96	315,85	229,28
As	85,54	123,07	141,51	324,30	898,61	79,46
Br	2,29	3,59	3,09	2,65	3,06	5,31
Mo	41,01	350,65	557,72	637,52	468,76	48,38
Cd	2,85	7,48	12,62	34,68	93,99	72,95
Sn	38,85	147,15	197,45	300,90	629,63	44,40
Sb	231,56	938,50	1033,94	1434,70	2606,25	269,24
As	85,54	123,07	141,51	324,30	898,61	479,46
Ce	32,25	44,18	37,88	30,68	30,32	32,50
Ba	50,10	92,47	84,94	53,74	38,55	52,62
La	53,30	76,45	66,32	47,42	45,61	54,95

Çizelge 4.6. Kütahya kış örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları

Boyut (µm)	>10,2	4,2-10,2	2,1-4,2	1,3-2,1	0,69-1,3	<0,69
Element	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.
B	22,24	55,47	33,24	200,14	195,41	28,54
Be	12,41	14,74	15,87	11,41	11,54	21,47
Na	19,54	23,37	22,54	24,14	41,57	18,54
Mg	141,24	155,47	145,87	88,41	88,54	145,00
Al	65,45	71,55	61,47	41,57	44,16	59,85
P	28,41	28,54	24,14	19,85	29,85	27,48
K	654,14	774,14	547,87	754,74	2354,14	504,78
Ti	55,41	58,74	44,17	25,47	25,68	40,57
V	28,57	33,24	33,54	27,58	55,12	33,25
Sc	11,41	14,14	18,74	15,47	14,54	19,87
Cr	19,65	25,45	20,01	15,11	16,58	21,47
Mn	65,25	77,41	58,74	51,48	55,14	60,54
Fe	154,14	221,54	155,47	105,14	114,24	127,28
Co	64,14	69,85	55,47	38,95	55,41	50,97
Ni	88,54	89,98	71,47	59,85	90,94	99,85
S	156,54	255,41	314,74	698,58	1651,41	198,54
Ca	444,18	521,41	335,85	254,17	254,14	651,47
Cu	60,45	401,21	487,41	502,45	295,47	165,87
Zn	19,54	65,41	71,47	164,14	325,69	22,58
Ga	99,85	158,98	129,85	101,41	89,54	105,41
Ge	16,54	23,54	24,14	66,41	329,65	125,85
As	88,54	141,25	151,47	356,98	925,45	88,47
Br	4,54	5,85	8,74	8,45	13,54	25,47
Mo	55,28	350,65	614,74	771,45	529,65	185,47
Cd	6,54	9,87	25,47	51,49	103,25	158,74
Sn	51,25	155,47	197,45	305,41	629,85	398,54
Sb	299,85	1021,0	1221,47	1654,14	2548,47	325,47
As	99,65	125,54	154,74	325,98	926,85	88,47
Ce	44,15	51,25	41,57	33,52	44,51	45,14
Ba	60,11	99,54	91,45	55,41	58,74	66,85
La	55,65	81,24	71,48	47,42	51,48	64,58

Çizelge 4.7. Göbel yaz örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları

Boyut (µm) Element	>10,2 Ort.	4,2-10,2 Ort.	2,1-4,2 Ort.	1,3-2,1 Ort.	0,69-1,3 Ort.	<0,69 Ort.
B	12,61	36,21	21,79	151,42	112,64	16,46
Be	6,00	6,56	5,44	3,91	4,85	5,56
Na	10,41	19,16	13,89	16,60	29,31	10,47
Mg	97,23	116,89	90,32	66,68	58,19	116,84
Al	43,31	53,64	42,83	33,69	32,70	42,82
P	14,86	15,09	13,38	14,20	18,39	14,64
K	387,05	468,57	405,65	664,03	1826,26	995,10
Ti	25,57	32,11	26,60	19,56	17,70	24,90
V	16,39	24,98	24,83	22,61	33,63	19,34
Sc	7,71	9,38	7,54	5,37	4,75	7,80
Cr	12,21	16,25	13,58	12,38	13,59	11,68
Mn	40,69	54,50	44,42	39,88	36,06	41,53
Fe	104,02	155,60	122,55	84,68	70,48	104,33
Co	41,26	52,16	40,73	29,44	39,10	41,78
Ni	63,10	71,96	54,96	45,45	74,54	62,06
S	104,03	190,89	239,66	522,84	1160,39	117,87
Ca	329,76	369,40	270,45	183,11	196,17	361,64
Cu	41,49	301,32	385,90	376,14	234,72	52,58
Zn	10,85	46,03	52,16	124,43	251,80	14,99
Ga	69,45	128,83	108,17	73,80	63,12	72,04
Ge	6,56	10,90	18,77	49,97	258,89	7,60
As	70,12	100,88	115,99	265,82	736,56	65,13
Br	1,88	2,94	2,53	2,17	2,51	4,47
Mo	33,62	287,42	457,15	522,56	384,23	39,65
Cd	2,34	6,13	10,34	28,43	77,04	72,42
Sn	31,84	120,62	161,84	246,64	516,09	36,39
Sb	189,80	769,26	847,49	1175,98	2136,27	1220,69
As	70,12	100,88	115,99	265,82	736,56	65,13
Ce	26,44	36,21	31,05	25,14	24,86	26,64
Ba	41,07	75,79	69,62	44,05	31,60	43,13
La	43,69	62,66	54,36	38,87	37,39	45,04

Çizelge 4.8. Göbel kış örnekleri için hesaplanan örnek/kör oranları

Boyut (µm)	>10,2	4,2-10,2	2,1-4,2	1,3-2,1	0,69-1,3	<0,69
Element	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.	Ort.
B	16,60	41,40	24,81	149,36	145,83	21,30
Be	9,26	11,00	11,84	8,51	8,61	16,02
Na	14,58	17,44	16,82	18,01	31,02	13,84
Mg	105,40	116,02	108,86	65,98	66,07	108,21
Al	48,84	53,40	45,87	31,02	32,96	44,66
P	21,20	21,30	18,01	14,81	22,28	20,51
K	488,16	577,72	408,86	563,24	1756,82	876,70
Ti	41,35	43,84	32,96	19,01	19,16	30,28
V	21,32	24,81	25,03	20,58	41,13	24,81
Sc	8,51	10,55	13,99	11,54	10,85	14,83
Cr	14,66	18,99	14,93	11,27	12,38	16,02
Mn	48,69	57,77	43,84	38,42	41,15	45,18
Fe	115,03	165,33	116,02	78,46	85,25	94,98
Co	47,87	52,13	41,40	29,07	41,35	38,04
Ni	66,07	67,15	53,34	44,66	67,86	74,51
S	116,82	190,60	234,88	521,33	1232,40	148,16
Ca	331,48	389,11	250,63	189,68	189,66	486,17
Cu	45,11	299,41	363,74	374,96	220,50	123,78
Zn	14,58	48,81	53,34	122,49	243,05	16,85
Ga	74,51	118,64	96,90	75,68	66,82	78,66
Ge	12,34	17,57	18,01	49,56	246,01	93,92
As	66,07	105,41	113,04	266,40	690,63	66,02
Br	3,39	4,37	6,52	6,31	10,10	19,01
Mo	41,25	261,68	458,76	575,71	395,26	138,41
Cd	4,88	7,37	19,01	38,43	77,05	118,46
Sn	38,25	116,02	147,35	227,92	470,04	497,42
Sb	223,77	761,94	911,54	1234,43	1901,84	742,89
As	74,37	93,69	115,48	243,27	691,68	66,02
Ce	32,95	38,25	31,02	25,01	33,22	33,69
Ba	44,86	74,28	68,25	41,35	43,84	49,89
La	41,53	60,63	53,34	35,38	38,42	48,19

4.4.2. Suda çözümlü anyonik bileşenlerin analizi

İyon analizleri için şeritli PTFE filtrelerden seramik makasla kesilen 1 cm x 10 cm ölçülerindeki bir parça; 50 mL hacimli kapaklı polietilen bir kaba alınmış ve 20 mL ultra saf su içerisinde 30 dk ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan alınan ve teflon şırınga filtresi ile süzülen 5 mL'lik hacim, Dionex 2500 iyon kromatografi cihazıyla analiz edilmiştir.

İyon kromatografi cihazında 6 farklı boyut aralığındaki Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} derişimleri belirlenmiştir. Numunenin analizine başlamadan önce cihaz anyon analizleri için uygulanan standart bir metod olan 4410 B metodu referans alınarak 7 noktalı kalibre edilmiştir. Bütün bileşenler için kalibrasyon noktaları 25; 50; 100; 250; 500; 1000 ve 2500 ng mL⁻¹ olarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartları; %99 ve üzeri saflıktaki Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaNO_2 , NaCl ve Na_2SO_3 tuzlarının 1000 mg L⁻¹'lik çözeltileri laboratuvarda hazırlanarak oluşturulmuş ve seyrelmeler bu stok çözeltilerden hazırlanmıştır.

Örneklerdeki Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} miktarlarını belirleyebilmek için kullanılan metod parametreleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. İyon kromatografi analiz parametreleri

Kolon	AS-HC (250 × 4 mm)
Ön kolon	AS-HC (50 × 4 mm)
Fırın sıcaklığı	30°C
Akış hızı	1 mL dk ⁻¹
Supressor akımı	55 mA
Analiz süresi	27 dk
Eluent	Na_2CO_3 10 mMolar
Örnek hacmi	5 mL

İyon analizleri sırasında saha ve laboratuvar körleri örneklerle aynı yöntem kullanılarak ekstrakte edilmiş ve analiz edilmiştir. Örneklerin ekstraksiyonunda yıkanmış polietilen (PE) numune kapları ve ultra saf su (18,2 MΩ cm⁻¹) kullanılmıştır. Örnekler herhangi bir kirlenmeye mahal vermemek adına seramik makasla kesilmiş, numuneler PTFE şırınga filtrelerinden süzölmüştür. Gerek saha, gerekse laboratuvar

körlerinden elde edilen iyon derişimleri sürekli olarak izlenmiştir. Kör numunelerin analizi sonucunda analiz edilen anyonların hiçbirisi için hesaplanabilir bir derişime rastlanmamıştır.

Cihaz algılama limitleri 10 ng mL^{-1} derişime sahip standart çözeltinin 10 kez analiz edilmesi sonucu elde edilen derişim değerlerinin standart sapmasının 3 katı olarak hesaplanmıştır. Analizi gerçekleştirilen anyonlar için elde edilen LOD değerleri SO_4^{2-} 0,03; SO_3^{2-} 0,03; NO_3^- için 0,024; NO_2^- ve Cl^- için $0,022 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) ve n-alkan analizleri

PAH ve n-alkan örneklerinin ekstraksiyonu

PAH ve n-alkan analizleri için şeritli PTFE filtrelerden seramik makasla kesilen $1 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ölçülerindeki bir parça; kapaklı cam kavanoza alınmış ve 40 mL diklorometan içerisinde 60 dk ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Backup filtrelerinden ise seramik makas yardımıyla $2 \times 2 \text{ cm}$ ölçülerinde bir parça kesilerek ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan önce kesilen filtrelerin üzerine ekstraksiyon ve diğer numune hazırlama işlemleri esnasında meydana gelebilecek kayıpların belirlenebilmesi amacıyla döteryumlu PAH standartları (vekil bileşikler) bilinen miktarlarda (100 ng mL^{-1}) eklenmiştir.

Ekstraksiyonun ardından numuneler dönel buharlaştırıcıda 40°C ve 600 mBar vakum koşulları altında yaklaşık $4\text{-}5 \text{ mL}$ hacme kadar konsantre edilmiştir. Hacim bu noktaya ulaştığında numuneler dönel buharlaştırıcı balonundan 10 mL 'lik amber viallere kalıntı su ve partiküllerden arındırılmak için içerisinde 1 g Florisil bulunan kolonlardan süzülerek alınmış ve tekrar kullanılacakları güne kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Numuneler daha sonra yüksek saflıkta azot gazı altında yaklaşık 1 mL hacme kadar konsantre edilmiştir. Örnekler bu aşamadan sonra gaz kromatografik analizde sıkıntı yaratan safsızlıklardan arındırılmak için içerisinde 1 g Florisil bulunan kolonlardan süzölmüştür. Süzme işlemi prosedürü aşağıda özetlenmiştir:

- Kolon n-hekzan ve 600°C 'de 4 saat aktive edilmiş 1 g Florisil ile doldurulmuştur.
- 5 mL n-hekzan kolondan geçirilerek süzöntü atık kabına alınmıştır.
- 1 mL örnek kolona eklenmiş ve kolonun altına numune beheri eklenmiştir.

- Kolona 35 mL 1/1 etil asetat/n-hekzan karışımı eklenerek süzüntü beherde toplanmıştır.
- Toplanan süzüntü yüksek saflıkta azot gazı altında beherde yaklaşık 5 mL kalana kadar buharlaştırılmıştır.
- Bu noktadan sonra behere 5 mL n-hekzan eklenmiş ve tekrar 5 mL'ye kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlem 2 defa tekrarlanmış ve etil asetatın çözültiden uzaklaşması sağlanmıştır.
- Numune 1 mL hacme kadar konsantre edilerek GC-MS cihazında analiz edileceği vial transfer edilmiştir.

PAH örneklerinin GC-MS analizi

Yukarıdaki aşamaların ardından analize hazır hale gelen örnekler, GC-MS (Agilent 6890 GC - 5973inert MS) cihazında PAH ve n-alkan derişimlerinin belirlenmesi için ayrı ayrı analiz edilmiştir. Analizler “seçilmiş iyon izleme” (SIM) modunda yapılmıştır. Bu analiz seçeneği, analiz esnasında istenilen zaman dilimlerinde enjekte edilen numunedeki bütün bileşiklerin kütle spektrometrik taraması yerine sadece hedef bileşiklere ait iyonların taranması olarak tanımlanabilir.

PAH analizleri için GC-MS cihazı 18 hedef bileşik ve 5 vekil bileşiğin örneklerdeki derişimlerini belirlemek üzere sertifikalı kalibrasyon çözülteleri ile kalibre edilmiştir. 18 hedef PAH bileşiği (Dr. Ehrenstorfer Pah Mix 9) ve 4 vekil (surrogate) bileşiğinin (Accu Standard M-525 IS) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibre edilmiş, ardından SIM modunda analiz yapabilmek için bileşikler 7 ayrı SIM penceresinde gruplandırılmıştır.

Çizelge 4.10'da GC-MS cihazı çalışma parametreleri görülmektedir. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, her bir PAH bileşiği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları ise Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. PAH analizi GC-MS çalışma parametreleri

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Fenil Metil Siloksan, HP 5MS, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam yünlü Splitless tip cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf He, %99,999; 1mL dk ⁻¹
Enjeksiyon tipi	Splitless mod
Enjeksiyon port sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	70°C (4 dk), 7°C dk ⁻¹ ile 250°C'ye (5 dk), 5°C dak ⁻¹ ile 300°C'ye (8dk)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
MS iyonizasyon tipi	Elektron impact, 70 eV
MS quadropol sıcaklığı	150 °C
MS kaynak sıcaklığı	230 °C

Çizelge 4.7. GC-MS cihazı kalibrasyon ve SIM parametreleri

Hedef PAH'lar		İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r²)
Naftalen	Nap	128, 127, 129	10,99	10 - 1000	0,999
2-Metilnaftalen	2MeNap	142, 141	12,20	10 - 1000	0,999
1-Metilnaftalen	1MeNap	142, 141	13,05	10 - 1000	0,998
Asenaftalen	Acy	152, 151, 153	16,37	10 - 1000	0,999
Asenaften	Ace	153, 154, 152	17,01	10 - 1000	0,999
Floren	Flu	166, 165, 167	21,83	10 - 1000	0,999
Fenantren	Phe	178, 176, 179	21,91	10 - 1000	0,999
Antrasen	Ant	178, 176, 179	22,05	10 - 1000	0,999
Floranten	Flt	202, 200, 101	25,93	10 - 1000	0,999
Piren	Pyr	202, 200, 101	26,64	10 - 1000	0,999
Benzo(a)antrasen	BaA	228, 226, 229	30,84	10 - 1000	0,998
Krisen	Chr	228, 226, 229	30,99	10 - 1000	0,999
Benzo(b)floranten	BbF	252, 253, 126	36,32	10 - 1000	0,996
Benzo(k)floranten	BkF	252, 253, 126	36,40	10 - 1000	0,997
Benzo(a)piren	BaP	252, 253, 126	37,94	10 - 1000	0,996
Indeno(1,2,3,c,d)piren	Ind	276, 277, 138	42,98	10 - 1000	0,996
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	278, 276, 139	43,18	10 - 1000	0,994
Benzo(g,h,i)perilen	BgP	276, 138, 277	43,91	10 - 1000	0,995

Örneklerin analize hazırlanma işlemlerinden geçerek GC-MS cihazında analiz edilmelerine kadar gerçekleştirilen işlemlerde meydana gelebilecek kayıpları belirlemek için ise döteryumla özel olarak işaretlenmiş vekil bileşikler kullanılmıştır. Ekstraksiyona başlamadan önce örneklerin üzerlerine şırınga yardımıyla eklenen vekil bileşiklerin derişimleri, herhangi bir kayıp olmaması durumunda 100 ng mL⁻¹ olarak

hesaplanmış, ilave edilen vekil bileşiklerin analiz sonucu derişimleri belirlenip, her birinin geri kazanımı ayrı ayrı hesaplanarak, benzer özellik gösterdiği hedef PAH'ların derişimlerinin hesaplanmasında kullanılacak olan düzeltme katsayıları belirlenmiştir. Kullanılan vekil bileşikler ve temsil ettikleri hedef PAH'lar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri

Vekil Bileşikler	Hedef PAH'lar
Nap d-8	Nap, 2MeNap, 1MeNap
Ace d-10	Acy, Ace, Flu
Phe d-10	Phe, Ant
Chr d-12	Flt, Pyr, BaA, Chr
Per d-12	BbF, Ind, DahA, BgP, BaP, BkF

PAH analizleri kalite kontrolü

GC-MS cihazının kalibrasyon kontrolleri SRM 1597a (Complex Mixture of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Coal Tar, NIST, ABD) ile yapılmıştır. İçerisinde 10 farklı PAH bileşiğinin farklı derişimlerde bulunduğu bu standart referans maddesi laboratuvarında seyreltilmiş ve örneklerle birlikte farklı zamanlarda analiz edilmiştir. Cihazdan okunan değerlerle okunması gereken değerler karşılaştırılıp, kalibrasyonun uygun olduğuna karar verilmiştir. Aşağıda Çizelge 4.13'te SRM 1597a analizleri sonucu sertifika değerleri ile analizler sonucunda elde edilen değerlerin karşılaştırması görülmektedir.

Çizelge 4.13. SRM 1597a analiz sonuçları (12 örnek, $\mu\text{g L}^{-1}$)

PAH	Sertifika değeri	Analiz sonucu \pm Std sapma	% Hata
Nap	1000	905 \pm 56	9,5
Phe	400	355 \pm 39	11,2
Ant	87	82 \pm 11	5,7
Flt	278	296 \pm 37	6,5
Pyr	204	209 \pm 14	2,5
BaA	85	88 \pm 6	3,5
Chr	62	68 \pm 5	9,7
BaP	83	88 \pm 6	6,0
Ind	52	57 \pm 4	9,6
BgP	47	51 \pm 4	8,5

Kör örnekler her iki istasyonda da haftalık olarak toplanmış ve örneklerle birlikte analiz edilmiştir. Örneklerin taşınması ve saklanması aşamalarından gelebilecek girişimlerin izlenmesi amacıyla kullanılan kör örneklerin analizler sonucunda herhangi bir girişime rastlanmamıştır. PAH bileşikleri için kör örnek analizi sonuçlarına göre; nap, acy, ace, bileşiklerine rastlanmazken, diğer bileşiklerin kör değerleri en ng mL⁻¹ (ant) ile 19 ng mL⁻¹ (DahA) arasında değişmiştir (analiz edilen kör örneklerden elde edilen maksimum değerler). Atmosferik derişimler hesaplanırken ortalama kör değerleri her PAH bileşiği için analiz sonucu elde edilen değerden çıkartılmıştır.

PAH bileşikleri için GC-MS cihazının dedeksiyon limitleri (LOD-limit of detection) ve tayin limitleri (LOQ-limit of quantification) belirlenmiştir. Sinyal/gürültü (S/N) değerinin 3'e eşit olduğu noktadaki derişimler ilgili bileşik için cihaz dedeksiyon limitlerini vermektedir, S/N değerinin 10'a eşit olduğu derişimler ise tayin limitine karşılık gelmektedir(Thomsen, 1996). Dedeksiyon limitini belirleyebilmek için GC-MS'te her bileşik için S/N oranları cihaz yazılımı yardımıyla hesaplanmış, bu oranın 3'e eşit olduğu derişimler LOD değerleri ve 10'a eşit olduğu derişimler tayin limiti olarak kaydedilmiştir. Hesaplanan dedeksiyon limitleri ve tayin sınırları Çizelge 4.14'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. PAH bileşikleri için 20 ppb standart çözelti kullanılarak hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

PAH'lar	S/N	LOD (ng mL ⁻¹)	LOQ (ng mL ⁻¹)	Ortalama Kör Derişimi ± Std. Sapma (pg mL ⁻¹)
Nap d8	643	0,09	0,31	-
Nap	865	0,07	0,23	81,4±36,9
2MeNap	789	0,08	0,25	60,2±14,5
1MeNap	875	0,07	0,23	48,8±10,9
Acy	798	0,08	0,25	Nd
Ace d10	873	0,07	0,23	-
Ace	997	0,06	0,20	12,9±25,9
Flu	905	0,07	0,22	11,1±22,2
Phe d10	1023	0,06	0,20	-
Phe	698	0,09	0,29	16,0±13,1
Ant	463	0,13	0,43	5,5±4,5
Flt	671	0,09	0,30	17,4±15,7
Pyr	753	0,08	0,27	17,1±14,7
BaA	437	0,14	0,46	4,5±5,6
Chr d12	698	0,09	0,29	-
Chr	445	0,13	0,45	6,1±7,5
BbF	227	0,26	0,88	12,4±3,6
BkF	251	0,24	0,80	11,8±2,7
BaP	167	0,36	1,20	11,8±0,6
Per d12	465	0,13	0,43	-
Ind	189	0,32	1,06	2,7±5,4
DahA	196	0,31	1,02	3,6±7,2
BghiP	225	0,27	0,89	5,3±6,5

n-Alkan örneklerinin GC-MS analizi

n-Alkan analizleri için örneklerin ekstraksiyon ve saflaştırma aşamaları, yukarıda PAH örnekleri için tarif edilen yöntemle aynıdır. Örnekler GC-MS cihazında PAH analizlerinin tamamlanmasının ardından tekrar n-alkan derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir.

26 bileşiğin örneklerdeki derişimini belirlemek üzere GC-MS cihazı kalibre edilmiş ve C10-C35 n-alkan bileşiklerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.15'te ise n-alkan analizlerinde uygulanan GC-MS parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.15. *n-Alkan analizi GC-MS operasyon parametreleri*

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Fenil Metil Siloksan, HP 5MS, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL dk ⁻¹
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon port sıcaklığı	300°C
Fırın sıcaklığı	60°C (0 dk), 6°C /dk ile 300°C'ye (20 dk)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

Analiz edilen n-alkan bileşikleri, bu bileşiklerin analizinde kullanılan SIM parametreleri, geliş zamanları ve kalibrasyon aralıkları Çizelge 4.16'da görülmektedir.

Çizelge 4.16. *n-Alkan bileşikleri kalibrasyon detayları*

Bileşik	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dk)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r²)
n-Dekan C10	57; 71; 85	5,88	25-2000	0,998
n-Undekan C11	57; 71; 85	7,96	25-2000	0,997
n-Dodekan C12	57; 71; 85	10,22	25-2000	0,998
n-Tridekan C13	57; 71; 85	12,44	25-2000	0,997
n-Tetradekan C14	57; 71; 85	14,88	25-2000	0,998
n-Pentadekan C15	57; 71; 85	16,88	25-2000	0,998
n-Hekzadekan C16	57; 71; 85	18,95	25-2000	0,997
n-Heptadekan C17	57; 71; 85	20,76	25-2000	0,998
n-Oktadekan C18	57; 71; 85	22,58	25-2000	0,997
n-Nonadekan C19	57; 71; 85	24,02	25-2000	0,998
n-Eikosan C20	57; 71; 85	26,72	25-2000	0,998
n-Heineikosan C21	57; 71; 85	27,96	25-2000	0,998
n-Dokosan C22	57; 71; 85	28,95	25-2000	0,998
n-Trikosan C23	57; 71; 85	30,57	25-2000	0,998
n-Tetrakosan C24	57; 71; 85	31,96	25-2000	0,997
n-Pentakosan C25	57; 71; 85	32,95	25-2000	0,997
n-Hekzakosan C26	57; 71; 85	34,34	25-2000	0,996
n-Heptakosan C27	57; 71; 85	35,85	25-2000	0,996
n-Oktakosan C28	57; 71; 85	36,93	25-2000	0,998
n-Nonakosan C29	57; 71; 85	37,88	25-2000	0,997
n-Triakontan C30	57; 71; 85	38,94	25-2000	0,997
n-Hentriakontan C31	57; 71; 85	40,13	25-2000	0,998
n-Dotriakontan C32	57; 71; 85	40,93	25-2000	0,997
n-Tritriakontan C33	57; 71; 85	42,44	25-2000	0,996
n-Tettriakontan C34	57; 71; 85	43,95	25-2000	0,996
n-Pentatriakontan C35	57; 71; 85	45,35	25-2000	0,995

n-Alkan analizleri kalite kontrolü

n-Alkan analizlerine ait kalite kontrolü parametrelerinin başında LOD ve LOQ değerleri gelmektedir. Çizelge 4.17'de hesaplanan LOD ve LOQ değerleri görülmektedir. Hesaplamalar yukarıda PAH analizlerinde açıklanmış olan yaklaşımla

gerçekleştirilmiştir. n-Alkan bileşikleri için hesaplanan LOD değerleri 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ ile (C-10 ve C-12) 1,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ (C-35) değerleri arasında değişmektedir.

Saha ve laboratuvar körleri n-alkan derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Kör numunelerdeki n-alkan derişimleri de çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.17. n-Alkan bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

n-Alkan	Derişim (ng mL ⁻¹)	S/N	LOD (ng mL ⁻¹)	LOQ (ng mL ⁻¹)	Ortalama Kör Derişimi \pm Std. Sapma (pg mL ⁻¹)
n-Dekan C10	20	545	0,11	0,37	44,1 \pm 19,8
n-Undekan C11	20	272,7	0,22	0,73	46,5 \pm 22,1
n-Dodekan C12	20	545	0,11	0,37	33,2 \pm 13,2
n-Tridekan C13	20	400,0	0,15	0,50	28,3 \pm 11,1
n-Tetradekan C14	20	250,0	0,24	0,80	22,3 \pm 9,7
n-Pentadekan C15	20	272,7	0,22	0,73	24,3 \pm 11,3
n-Hekzadekan C16	20	240,0	0,25	0,83	17,6 \pm 10,4
n-Heptadekan C17	20	193,5	0,31	1,03	7,6 \pm 3,4
n-Oktadekan C18	20	181,8	0,33	1,10	7,8 \pm 4,7
n-Nonadekan C19	20	250,0	0,24	0,80	5,4 \pm 4,4
n-Eikosan C20	20	222,2	0,27	0,90	6,1 \pm 4,7
n-Heneikosan C21	20	153,8	0,39	1,30	7,4 \pm 2,0
n-Dokosan C22	20	193,5	0,31	1,03	4,5 \pm 3,1
n-Trikosan C23	20	181,8	0,33	1,10	4,2 \pm 3,2
n-Tetrakosan C24	20	166,7	0,36	1,20	3,9 \pm 1,1
n-Pentakosan C25	20	117,6	0,51	1,70	3,8 \pm 1,0
n-Hekzakosan C26	20	80,0	0,75	2,50	4,5 \pm 2,6
n-Heptakosan C27	20	77,9	0,77	2,57	3,4 \pm 0,9
n-Oktakosan C28	20	69,0	0,87	2,90	3,3 \pm 0,9
n-Nonakosan C29	20	58,3	1,03	3,43	3,6 \pm 1,1
n-Triakontan C30	20	52,6	1,14	3,80	2,4 \pm 1,1
n-Hentriakontan C31	20	46,2	1,30	4,33	2,7 \pm 1,5
n-Dotriakontan C32	20	31,9	1,88	6,27	1,8 \pm 1,7
n-Tritriakontan C33	20	61,2	0,98	3,27	1,9 \pm 2,5
n-Tetratriakontan C34	20	60,6	0,99	3,30	2,4 \pm 2,7
n-Pentatriakontan C35	20	31,7	1,89	6,30	1,8 \pm 2,2

4.4.4. Karboksilik asit ve levoglukosan örneklerinin analizi

Karboksilik asit ve levoglukosan örneklerinin ekstraksiyonu

Karboksilik asit analizleri için şeritli PTFE filtrelerden kesilen ve temizlenmiş cam kavanoza alınan 2 adet şerit 20 mL DCM içerisinde 60 dk ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra kavanozdaki çözücü alınarak, hacmi azaltılmak üzere 100 mL'lik temizlenmiş cam balona aktarılarak dönel buharlaştırıcıda 5 mL'ye kadar konsantre edilmiştir.

Dönel buharlaştırıcıda hacmi azaltılan örnekler GC-MS analizlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla türevlenmiştir. Bu işlem; bazı moleküllerin

türevlendirici ile belirli koşullarda tepkimeye sokularak tepkime sonucunda farklı moleküllere dönüştürülmesi işlemidir. Türevlendirme işlemi BSTFA%1TMCS ((N,O-bis(trimetilsilil) trifloro asetamid trimetilklorosilan) ile gerçekleştirilmiştir. BSTFA%1TMCS karışımı, karboksilik asitler ve levoglukosan gibi polar molekül yapısında olan ve bu özellikleri sebebiyle gaz kromatografik analizlerde klasik yöntemlerle analizi mümkün olmayan bileşiklerin trimetilsilil ester formlarına dönüştürülmesi amacıyla kullanılan bir kimyasaldır. Türevleme işlemi maddeler halinde aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Hacmi yüksek saflıkta azot gazı altında azaltılan örnekler 400 µL'lik vial insertler içine aktararak yüksek saflıkta azot altında kurutulana kadar buharlaştırılmış,
- Insertin içerisine 100 µL piridin ve 100 µL BSTFA-TMCS karışımı eklenmiş,
- Vial içerisine alınan insert daha sonra vial kauçuk septalı kapakla sıkıca kapatılarak 70°C'de 2 saat türevleme tepkimesinin gerçekleşmesi için bekletilmiş,
- Isıtıcıdan alınan örnek soğutulduktan sonra vorteks karıştırıcıda karıştırılıp analizler gerçekleştirilmiştir.

Partikül madde örneklerinde analiz edilen karboksilik asit bileşikleri Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Karboksilik asit ve levoglukosan analizleri için GC-MS cihazı, alınan katı standartların DCM içerisinde çözündürülerek hazırlanan standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. Kalibrasyon standartları da numunelerde uygulanan türevleme işlemine tabi tutularak hedef bileşiklerin trimetil silil türevleri oluşturulmuş ve kalibrasyonlar yapılmıştır. Katı karboksilik asit standartları ve levoglukosanın tamamı Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Katı standartların saflığı %99'un üzerinde seçilmiştir. Türevleme ajanı olarak kullanılan BSTFA-%1TMCS karışımı da 100 µL'lik ampuller halinde yine Sigma Aldrich firmasından sağlanmıştır.

Analizler için kullanılan GC-MS parametreleri ise Çizelge 4.18'de verilmiştir. Analizi yapılan karboksilik asit bileşiklerinin isimleri, kalibrasyon parametreleri ve SIM parametreleri ise Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18. *Karboksilik asit analizi GC-MS operasyon parametreleri*

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Fenil Metil Siloksan, HP 5MS UI, ultra inert kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam ultra inert liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL dk ⁻¹
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon port sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	50°C (2 dk), 30°C dk ⁻¹ ile 120°C'ye (0 dk), 8°C dk ⁻¹ ile 300°C'ye (10 dk)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi quadropol sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

Çizelge 4.19. *Karboksilik asit analizi GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri*

Analitler	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r²)
Piruvik asit	147, 73	8,40	25 - 1000	0,997
Benzoik asit	179, 105	13,87	25 - 1000	0,997
Oktanoik asit	73, 201	15,07	25 - 1000	0,998
p-Toluik asit	91, 105	18,89	25 - 1000	0,996
Sikloheksan 1,1 dikarboksilik asit	91, 105	21,56	25 - 1000	0,998
Laurik asit	257, 73	22,77	25 - 1000	0,997
Levoglukosan	73, 204	23,38	25 - 1000	0,998
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	147, 73	26,45	25 - 1000	0,995

Karboksilik asit ve levoglukosan analizleri kalite kontrolü

Karboksilik asitler ve levoglukosan için GC-MS'te LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Sinyal/gürültü değerleri düşük derişimli bir örnek kromatogramı üzerinde analit sinyal pikleri ile arka plan sinyali ayrı ayrı oranlanarak elde edilmiştir. Bulgular Çizelge 4.20'de gösterilmiştir. Buna göre LOD değerlerinin 0,11 µg L⁻¹ (piruvik asit) ile 0,93 µg L⁻¹ (laurik asit) arasında değıştikleri görülmüştür.

Kör örnekler diklorometan içerisinde ekstrakte edilmiş, ardından yukarıda belirtilen yöntemle türevlenerek karboksilik asit derişimlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen analizlerde kör numunelerde karboksilik asit ve levoglukosan bileşiklerine rastlanmamıştır.

Çizelge 4.20. Karboksilik asit bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

Analitler	Derişim (ng mL ⁻¹)	S/N	LOD (ng mL ⁻¹)	LOQ (ng mL ⁻¹)	Ortalama Kör Derişimi ± Std. Sapma (pg mL ⁻¹)
Piruvik asit	25	682	0,11	0,37	16,4±5,8
Benzoik asit	25	500	0,15	0,50	16,2±4,2
Oktanoik asit	25	441	0,17	0,57	15,4±4,4
Malonik asit	25	197	0,38	1,27	11,2±6,9
p-Toluik asit	25	122	0,61	2,05	15,4±11,2
Sikloheksan 1,1 dikarboksilik asit	25	138	0,54	1,81	14,6±12,2
Laurik asit	25	81	0,93	3,09	17,6±6,4
Levoglukosan	25	101	0,74	2,48	12,2±8,9
1,2,4 Benzen trikarboksilik asit	25	142	0,53	1,76	7,8±5,7

4.5. Partikül Madde Örneklerinin Oksidatif Potansiyellerinin Belirlenmesi

Partikül madde süspansiyonlarının hidroksil radikali oluşturma potansiyelleri; hidrojen peroksit ve 5,5-dimetil-1-piyrolin-N-oksit (DMPO) spin tuzağı (spin trap) ortamında incelenmiştir. Kullanılmadan önce DMPO aktif karbon ile saflaştırılmıştır. Saf suda çözündürülen DMPO içerisine 30 mg L⁻¹ aktif karbon eklenmiştir. Süspansiyon 35°C’de 20 dk boyunca çalkalanmış, ardından 2000G’de 10 dk santrifüjlenmiştir. İşlem bir kez daha tekrarlanarak temiz süpernatant 0.45 µm gözenekli filtreden süzölmüştür. DMPO’nun son derişimi 1 M olacak şekilde saf su ilavesiyle ayarlanmıştır. Analizlerde kullanılacakları zamana kadar DMPO standartları -20°C’de saklanmıştır.

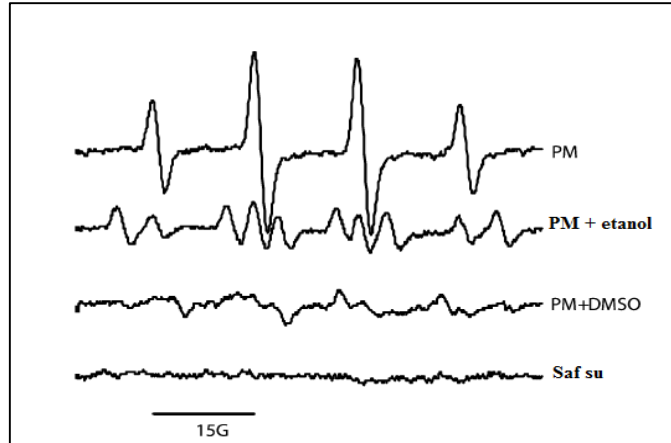
Hidroksil radikal ölçümleri için şeritli PTFE filtrelerden kesilen 1x10 cm boyutlu tek şerit filtre parçaları 10 mL saf su içerisinde 15 mL’lik falcon tüpüne konularak 5 dk çalkalayıcıda, 5 dk ultrasonik banyoda ve son olarak 5 dk elde hızlıca çalkalanmıştır. Bu süspansiyon içerisinden alınan 50 µL’lik numune 1.5 mL’lik santrifüj tüpüne aktarılarak üzerine 50 µL H₂O₂ (0.5 M, fosfat tampon çözeltisi –PBS- içinde hazırlanmış) ve 100 µL 1 M DMPO ilave edilmiştir. Son olarak hazırlanan numune tekrar çalkalayıcıda 1 dk çalkalanarak, içerisinden elektron spin rezonans (ESR) ölçümü yapılmak bir miktar örnek 100 µL’lik cam kapiler kolona çekilerek Miniscope SM100

model EPR (elektron paramanyetik rezonans) spektrometresinde ölçümü gerçekleştirilmiştir (Magnetech, Almanya).

Cihazdan okunan EPR spektrumu oda sıcaklığında ve aşağıdaki çalışma koşullarında kaydedilmiştir:

- Mikrodalga frekans : 9,39 GHz (microwave frequency),
- Manyetik alan : 3360 G (magnetic field),
- Sweep genişliği : 100 G (sweep width),
- Tarama zamanı : 30s (scan time),
- Tarama sayısı : 3 (no of scans),
- Modulasyon büyüklüğü : 1,8 G (modulation amplitude)ve
- Alıcı yüksekliği :1000 (gain factor).

Cihazdan alınan sonuçlar, EPR sinyalindeki toplam 4 sapmanın integrasyonunun birimsiz olarak toplanması şeklinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. PM, PM+etanol, PM+DMSO ve saf su örneklerine ait EPR spektrumları

Analizlerde pozitif kontrol numunesi olarak kömür uçucu kül standardı (EVA-91) bilinen bir demir kaynağı (30 nmol mg^{-1}) ve negatif kontrol numunesi olarak saf su kullanılmıştır.

4.6. Partikül Madde Örneklerinin Genotoksitite ve Sitotoksitelerinin Belirlenmesi

4.6.1. PM örneklerin seçimi

Yaz ve kış aylarında Göbel ile Kütahya kent merkezinde toplanan örneklerden bazıları farklı boyuttaki PM genotoksitite ve sitotoksitesinin araştırılması amacıyla

seçilmiştir. Seçilen günlere ait filtrelerin kodları, tarihleri, PM derişimleri ve boyut aralıkları Çizelge 4.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. *PM Genotoksitesinin araştırmasında kullanılan örnekler*

Örnek adı	Tarih	Boyut(µm)	PM kütlesi (µg)
Göbel yaz 4.3	10.08.2015-salı	2.1-4.2	298
Göbel yaz 4.4	10.08.2015-salı	1.3-2.1	217
Göbel yaz 4.5	10.08.2015-salı	0.69-1.3	479
Göbel yaz 4.B	10.08.2015-salı	<0.69	239
Göbel kış 6.3	15.12.2015-salı	2.1-4.2	267
Göbel kış 6.4	15.12.2015-salı	1.3-2.1	473
Göbel kış 6.5	15.12.2015-salı	0.69-1.3	471
Göbel kış 6.B	15.12.2015-salı	<0.69	181
Kütahya yaz 8.3	24.08.2015-salı	2.1-4.2	290
Kütahya yaz 8.4	24.08.2015-salı	1.3-2.1	258
Kütahya yaz 8.5	24.08.2015-salı	0.69-1.3	381
Kütahya yaz 8.B	24.08.2015-salı	<0.69	206
Kütahya kış 3.3	01.12.2015-salı	2.1-4.2	723
Kütahya kış 3.4	01.12.2015-salı	1.3-2.1	848
Kütahya kış 3.5	01.12.2015-salı	0.69-1.3	982
Kütahya 3.B	01.12.2015-salı	<0.69	461

Uygulanacak Comet Yöntemi için doz seçiminin yapılabilmesi için de PM derişiminin ve PM kimyasal içerik derişiminin fazla olduğu Kütahya istasyonundaki kış mevsimine 05.12.15 tarihli örneğin filtrelerinde hücre canlılığına yönelik testler uygulanmıştır. Pilot çalışmanın yapıldığı bu örnek ile ilgili özellikler Çizelge 4.22’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22. *Sitotoksitite ve canlılık testlerinde kullanılan örnekler*

Örnek adı	Tarih	Boyut	PM kütlesi (µg)
Kütahya kış 7.3	05.12.15	2.1-4.2	609
Kütahya kış 7.4	05.12.15	1.3-2.1	714
Kütahya kış 7.5	05.12.15	0.69-1.3	1098
Kütahya kış 7.B	05.12.15	<0.69	464

4.6.2. PM örneklerinin genotoksitite ve sitotoksitite yöntemleri için ekstrelerin hazırlanması

PM ekstrelerinin hazırlanmasında aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Filtreler ve boş 15 ml’lik polipropilen konik tabanlı tüpler uygun koşulların sağlanması amacıyla bir gün desikatörde (%32 bağıl nem ve 20°C) bekletildikten sonra tartılmıştır.

- Tartım işleminden sonra filtreler tüplerin içerisine yerleştirildi ve üzerlerine 10 ml ultra saf su eklenmiştir.
- Tüpler beş dakika boyunca karıştırıcıda (vorteks) çalkalanmıştır. İşlemin ardından tüpler ultrasonik karıştırıcıda maksimum ultrasound şiddetinde (100hz) 5 dakika bekletilmiştir. Sonikasyon işleminden sonra tüpler 5 dakika hızlı bir şekilde elde çalkalanmıştır.
- Tüplerin içindeki ekstrakte olan filtreler alınarak steril bir petri kabının içine koyuldu ve tamamen kuruması için etüvde bekletilmiştir.
- Tüplerin içerisindeki süspansiyonlar liyofilizatörde kurutulmadan önce derin dondurucuda dondurulmuştur.
- Derin dondurucudan alınan tüplerin içindeki su tamamen uzaklaşana kadar liyofilizatörde bekletilmiştir.
- Liyofilizatörde tamamen suyu uzaklaştırılan PM örnekleri 1 gün desikatörde altında(%32 bağıl nem ve 20°C) bekletildikten sonra tartım işlemleri(tüp+PM) gerçekleştirilmiştir.
- Örneklemede kullanılan filtrelerin tartımında 1 µg hassasiyetli mikro-terazi (AND, BM-22) kullanılmıştır. Bütün filtreler kullanılmadan önce ve sonra yaklaşık %32 bağıl nem ve 20°C sıcaklık koşullarında desikatörde sabit tartıma getirilmiş ve tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.
- Liyofilizatlar genotoksisite ve sitotoksisite testleri uygulanmak üzere soğuk zincir ile Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Toksikoloji Anabilim Dalı Laboratuvarına ulaştırılmış, kullanılına kadar -20 derece'de ışıktan uzak tutularak korunmuştur.

4.6.3. A549 Hücre hattının hazırlanması

A549 (CCL-185, insan akciğer kanser epitel hücreleri) hücre hattı besiyeri kullanılarak pasajlama adı altında çoğaltılmıştır. Çoğaltıldığı flaskların (25 ya da 75 cm²) taban yüzeyini hücreler %80-90 oranında kaplayacak şekilde 3 gün boyunca çoğaltılıp, kullanılacak yöntem göre belli hücre sayısında çok çukurlu flasklara hücreler ekilmiştir. Genotoksisite ve sitotoksisite yöntemleri için, 96 çukurlu flaskların her bir kuyucuğuna 10000h/200µl besiyeri olacak şekilde hücre süspansiyonları 24 saatliğine ekilmiştir. 24 saatte hücreler her bir çukurun tabanını % 70 dolayında kaplayacak düzeyde çoğaltılmıştır. Bu aşamadan sonra kullanılacak yöntem uygun uygulamalar gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.23). Bütün hücre çoğaltma ve PM ile

hücrelerinin muamele işlemleri 37 °C ve %5 CO₂ içeren inkübatörde gerçekleştirilmiş, uygulamaların inkübatör dışında gerçekleştirilen işlemleri steril kabin içinde yapılmıştır.

Hücrelerin uygun koşullarda çoğaltılması ve pasajlanması işlemleri aşağıdaki çizelgede hazırlama sırasında kullanılan malzemeleriyle birlikte özetlenmiştir (Çizelge 4.23)

Çizelge 4.23. A549 insan epiteli hücre hattının hazırlanması

İŞLEM AMACI	MATERYAL	METOD
1. Hücrelerin uygun koşullarda çoğalması amacıyla besiyerinin hazırlanması.	<ul style="list-style-type: none">• DMEM (Biochrom F0435) (500 ml)• L-Glutamin %1(Biochrom) (5ml)• FBS %10 (Biochrom)(10 ml)• Penisilin-Streptomisin %1 (Biochrom)(5 ml)	<ul style="list-style-type: none">• 5 ml L-Glutamin, 10 ml FBS, 5 ml Penisilin-Streptomisin 500 ml DMEM içerisinde çözüldü.• Hazırlanan besiyeri hücreler ile yapılacak olan işlemlerden önce 37 °C'ye getirilip kullanıldı.
2. Hücrelerin Canlılığının Kontrolü	<ul style="list-style-type: none">• Tripan Mavisi çözeltisi	<ul style="list-style-type: none">• Tripan Mavisi ile boyanan hücrelerin canlılığı belirlenmiştir.

4.6.4. PM örneklerinin hücre kültüründe genotoksitite ve sitotoksitite işlemleri

Sitotoksitite: Hücre Canlılık Testi (WST)

- WST-1 yöntemi ile hücre içi mitokondriyel aktivite ölçülmektedir. Mitokondriyel aktivite ancak canlı hücrelerde söz konusu olduğu için nicel ölçüm değerleri canlılık göstergesidir. Aktivitenin yükselmesi hücre canlılığı ile ilişkilendirilmektedir (Roche, Cell Proliferation Reagent WST-1 Ver. 11). Araştırmamızda hücrelerin WST 1 Hücre Proliferasyon Reajanı kullanılmıştır.

Yöntem pilot çalışmada ve genotoksisite için seçilen tek konsantrasyon üzerinden yapılan kısımda kullanılmıştır.

- 96 çukurlu plakalara hücre ekimi yapılmıştır.
- 24 saat sonra besiyeri içinde süspanse edilmiş PM örnekleri 2 dakika vorteks,10 dakika sonikasyon işlemi ve yeniden vorteksleme sonucunda hücrelere eklenmiştir.
- Pilot çalışmada kullanılacak örneğin 3. , 4. , 5. Kademe ve back up filtre (4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69 µm) liyofilizatlarından elde edilen PM suspansiyonlarına ait 20, 40, 80, 160 ve 320 µg/ml derişimleri her biri 6 paralel kuyucuğa eklenmiştir. Genotoksisite için kullanılan konsantrasyona karar verildiğinde ise bütün örneklerin aynı konsantrasyonu kuyucuklara eklenmiştir.
- 24 saat PM'e maruz kalan hücre hattı üzerindeki supernatant LDH testinde kullanılmak üzere farklı bir plakaya alınmıştır. Supernatant alındıktan sonra plaka yıkanarak gözelere 10 µl wst ajanı (cell proliferation reagent wst-1) ve 100 µl besiyeri eklenmiştir.
- Bir saat inkübe edilen hücrelerin, microplate okuyucuda 450-630 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür.

Laktat Dehidrogenaz Testi (LDH)

- LDH Tekniği ile hücre ölümü ile hücre dışına çıkan laktat dehidrogenaz enziminin aktivitesinin ölçümü sağlanır. Artış hücre ölümü ile ilişkilendirilmektedir. Hücre ölümü hücre membran hasarının nicelleştirilmesi şeklinde değerlendirilmektedir. Laktat dehidrogenaz stabil sitoplazmik bir enzimdir ve her hücrede bulunur. Hücre membran hasarı durumunda hızlıca hücre dışına, hücre kültürü supernatantına çıkar (Roche, LDH Kit Instruction Ver. 06). Araştırmamızda hücrelerin LDH Sitotoksisite Tespit Kit^{PLUS} kullanılmıştır. Seçilen Kütahya filtrelerinde WST supernatantları kullanılarak LDH testi yapılmıştır. Örnek miktarlarının ve deneye ayrılan sürenin kısıtlı olması nedeniyle bu yöntem seçilmiştir. Yöntem pilot çalışmada ve genotoksisite için seçilen tek konsantrasyon üzerinden yapılan kısımda kullanılmıştır. İşlem basamakları aşağıda sıralanmıştır:
- WST testindeki supernatantlar 3'er tekrarlarlı olacak şekilde 96 çukurlu plakalara eklenmiştir.
- Üzerlerine reaksiyon karışımı (katalizör+ boya çözeltisi) eklenmiştir.

- Yarım saat oda sıcaklığında plaka ışıktan korunarak inkübe edildi.
- Yarım saat sonunda reaksiyonu durduran stop solution eklenmiştir.
- 490-690 nm dalga boyunda elisa reader'da ölçüm yapılmıştır.

Genotoksitite: Komet Yöntemi

Yöntem için kullanılan çözeltiler ve hazırlama şekilleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. Komet yönteminde kullanılan çözeltiler ve hazırlanma şekilleri

ÇÖZELTİ ADI	HAZIRLANIŞI
• Stok Lysis Çözeltisi	2,5 M NaCl'dan 146,4 g, 100mM EDTA'dan 37,2 g 10mM Tris'den 1,2 g alınır distile su ile 1000 ml'ye tamamlandı. Çözeltinin pH'sı 10'a ayarlandı.
• Lysis Çözeltisi	Her 100 ml için stok lizing solüsyonundan 89 ml, Triton X-100 (%1)'den 1 ml ve DMSO (%10)'dan 10 ml alınarak kullanmadan hemen önce hazırlandı.
• Elektroforez Tamponu	10 M NaOH'dan 37,5 ml ve 0.1 M'lık EDTA 6,75 ml alınarak 1250 ml distile su ile karıştırıldı.
• Nötralizasyon Tamponu	0,4 M'lık Tris HCl'den 48,5 g alınıp distile su ile 1000 ml'ye tamamlandı. Çözeltinin pH'sı 7,5'a ayarlandı.
• Boyama Çözeltisi	10 mg Etidyum Bromid 50 ml distile suda çözüldü.
• HMA çözeltisi	0.65 gr HMA 100 ml distile suda çözüldü.
• LMA çözeltisi	0.065 gr LMA 10 ml PBS içinde çözüldü.

Comet Yöntemi sitotoksitite sonuçlarına göre seçilen tek konsantrasyonda bütün örneklerle uygulanmıştır. Comet yöntemi basamaklarını aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

- 100 µl LMA hücre süspansiyonu ile karıştırılıp lama yayılmıştır. Lamel ile kapatılan lam, kutulara dizildikten sonra buzdolabına kaldırılmıştır. Agarın katılaşması beklendikten sonra lameller lamların üzerinden alınmış, lamlar lysis solüsyonlu şalelere dizilmiştir.
- Tank içine taze hazırlanan ve soğuk elektroforez çözeltisi eklenip tankın volt ve amper ayarı 25 volt ve 300 mA olacak şekilde sabitlenmiştir. Ayar yapıldıktan sonra lamlar tank içine dizilmiş, soğuk elektroforez çözeltisi içinde 20' bekletilerek alkali ile muamele edilmiştir.
- Elektroforez sonrası lamlar yeniden şalelere dizilip 3 kez 5'er dakika olacak şekilde nötralizasyon tamponu ile yıkanmıştır.

- Lamlar, etidyum bromür boya çözeltisi (20 ug/ml) ile boyanmış ve floresan mikroskopta her örnek için 50 hücre, her uygulama için toplam 100 hücre olacak şekilde Perceptive Software COMET programı ile nicel olarak değerlendirilmiştir.
- Parametreler arasından % kuyruk uzunluğu parametresi açısından istatistiksel değerlendirme ortalama değerler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Her bir örneğin tripan mavisi ile sitotoksitesisi incelenmiştir.
- Canlılığın %70'in altına düştüğü değerlerde komet yönteminin uygulamasına devam edilemeyeceğinden komet yönteminin uygulandığı her örnekte hücre canlılığının yüzde (%) değeri tripan mavisi ile saptanmıştır.

4.7. Meteoroloji

Örnekleme süresince meteorolojik parametreler Kütahya Merkez Meteoroloji Müdürlüğü İstasyonu ve Tavşanlı İstasyonu'ndan çalışmaların gerçekleştiği günler için istenerek temin edilmiştir. temel meteorolojik parametreler olan sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü (10m'e), yağış yüksekliği ve bağıl nem (%) parametreleri bu istasyonlardan temin edilmiştir. hava kalitesinin belirlenmesinde önemli bir parametre olan atmosferik karışma yükseklikleri ise, Kütahya'da radyosonda ölçümü yapılmadığından dolayı Ankara İstasyonuna ait veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Örnekleme günlerine ait özet meteorolojik parametreler Çizelge 4.25 ve 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.25. Göbel günlük meteorolojik değerler

Yaz Dönemi					
Tarih	Ort. Karışma Yüksekliği (m)	Ort. Sıcaklık (°C)	Yağış Yüksekliği (mm)	Rüzgar Hızı (m/sn)	Rüzgar Yönü
07.08.2015	1503	22,4	9,0	1,7	GGD
08.08.2015	1677	20,8	25,6	1,5	GD
09.08.2015	1601	20,1	18,6	1,2	G
10.08.2015	1554	21,1	2,2	1,2	GGD
11.08.2015	1399	22,1	1,2	1,2	GGD
12.08.2015	1673	22,7	2,4	1,1	GGB
13.08.2015	1541	23,5	0	1,2	G
14.08.2015	1743	24,4	0	1,2	G
15.08.2015	1399	21,3	0,4	1,0	GD
16.08.2015	1530	23,1	0,4	1,1	GGD

Kış Dönemi					
Tarih	Ort. Karışma Yüksekliği (m)	Ort. Sıcaklık (°C)	Yağış Yüksekliği (mm)	Rüzgar Hızı (m/sn)	Rüzgar Yönü
10.12.2015	291	2,7	0	1,4	GD
11.12.2015	318	2,4	0	1,2	DGD
12.12.2015	519	3,2	2,4	1,6	GD
13.12.2015	326	2,3	0	1,3	GGD
14.12.2015	700	1,4	0	2,1	DGD
15.12.2015	346	1,2	0	1,9	DGD

Çizelge 4.26. Kütahya günlük meteorolojik değerler

Yaz Dönemi					
Tarih	Ort. Karışma Yüksekliği (m)	Ort. Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/sn)	Rüzgar Yönü
17.08.2015	1692	23,3	15,2	1,1	GGB
18.08.2015	1720	23,5	0	1,3	G
19.08.2015	1896	23,4	0	1,4	GGD
20.08.2015	1807	23,9	0	1,2	GD
21.08.2015	1486	22,8	0	1,8	GGD
22.08.2015	1368	21,9	0	1,7	GGD
23.08.2015	1075	20,2	1,2	2,4	D
24.08.2015	1636	18,3	0	2,3	GB
25.08.2015	1530	19,2	0	2,1	G
26.08.2015	1245	18,9	0	2,0	GD

Kış Dönemi					
Tarih	Ort. Karışma Yüksekliği (m)	Ort. Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/sn)	Rüzgar Yönü
29.11.2015	1267	7,3	19,4	1,5	BGB
30.11.2015	652	3,5	1,2	1,3	B
01.12.2015	898	3,1	0	0,7	GGD
02.12.2015	381	3,2	0	1,8	G
03.12.2015	1409	-0,5	0	1,3	GGD
04.12.2015	1580	0,3	0	1,2	GGD
05.12.2015	845	-0,3	0	1,2	GD
06.12.2015	354	0,2	0	0,8	GGD
07.12.2015	398	2,1	0	0,7	GGD
08.12.2015	336	3,8	0	0,7	GD

4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope- SEM)

Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış yüksek enerjili bir elektron demetiyle örnek yüzeyini tarayarak detaylı yüzey görüntülerinin elde edildiği özel bir tekniktir. Yüzeğe gönderilen elektronların yüzeydeki atomlarla etkileşmesi sonucunda üretilen sinyaller, numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler vermektedir.

SEM analizlerinde en sık kullanılan teknik; yüzeğe gönderilen yüksek enerjili elektronlar sebebiyle numune yüzeyinden kopan elektronların yayılımına dayalı ikincil elektron izleme tekniğidir. Bu teknikte yüzeylerden kopan ikincil elektronların sayısı ndaki değişimler elektron demetinin yüzeyle buluşma açısına, dolayısıyla yüzeyin şekline bağlıdır. İkincil elektronlar cihaz tarafından toplanarak ikincil elektron

görüntüleri adı verilen sinyallere çevrilerek numunenin yüksek çözünürlüklü topografik görüntülerinin elde edilmesinde kullanılırlar.

Tez çalışması kapsamında teflon filtreler üzerine toplanan farklı boyutlu PM örneklerinin yüzey görüntüleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Carl Zeiss EVO marka elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Nemden arındırılmak için 24 saat desikatörde bekletilen örnek filtreler, uygun boyutlarda kesilerek (0,5 x 1 cm) çift taraflı karbon bant ile SEM numune tutucusuna (stap) yerleştirilmiştir. Ardından numuneler 10 sn süreyle altın-platin kaplama düzeneğinde kaplanarak analize hazır hale getirilmiştir. Platin kaplama işleminin amacı; hemen hemen tamamı yarı-iletken olan katı örneklerin elektron demetiyle etkileşimi sırasında meydana gelebilecek yüklenme, ve dolayısıyla ışıdayarak net görüntüler elde edilememesi olayını önlemektir.

SEM cihazına görüntü alınması amacıyla yerleştirilen numuneler, EHT voltajı (electron high tension) 20 kV ve numune alma derinliği 10,5 mm koşullarına ayarlanarak, gerekli odak ayarlamaları yapıp fotoğraflanmıştır.

5. BULGULAR

5.1. PM Boyut Dağılımları ve Derişimleri

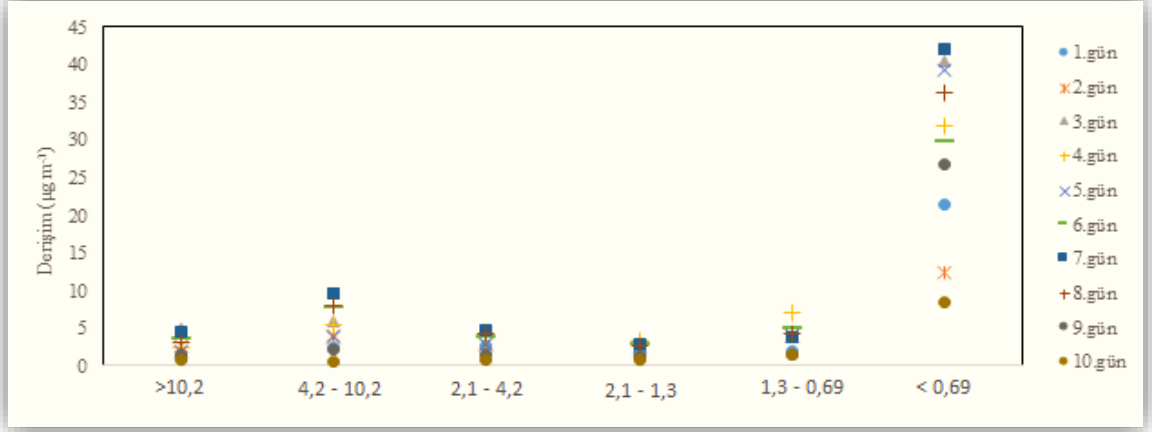
Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplanan PM örneklerinin kütesel derişimleri hesaplanmıştır.

İmpaktör sistemi ile farklı boyutlarda (>10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3-0,69 ve < 0,69) toplanan atmosferik PM örneklerinin PM derişimleri ve boyut dağılımları her iki istasyon için yaz ve kış mevsimleri özelinde aşağıda Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Kütahya ve Göbel yaz-kış farklı boyutlardaki PM derişimleri

İstasyon / Zaman	∞ - 10,2		4,2 - 10,2		2,1 - 4,2		1,3 - 2,1		0,69 - 1,3		< 0,69	
	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max
Kütahya Yaz	4,7 ± 0,9	3,1 - 6,1	9,1 ± 1,7	6,2 - 11,2	5,2 ± 1,0	3,5 - 6,3	3,7 ± 0,7	2,9 - 5,1	4,2 ± 0,9	2,7 - 6,0	33,2 ± 8,6	25,3 - 49,1
Kütahya Kış	7,7 ± 3,0	1,8 - 11,8	15,2 ± 6,7	2,9 - 26,6	9,3 ± 3,8	2,1 - 15,3	9,5 ± 3,8	2,4 - 15,8	14,3 ± 5,7	5,0 - 26,8	58,3 ± 20,2	27,4 - 87,8
Göbel Yaz	2,7 ± 1,3	0,7 - 4,8	5,0 ± 2,8	0,6 - 9,7	3,2 ± 1,3	0,8 - 4,7	2,4 ± 0,8	0,8 - 3,4	3,7 ± 1,6	1,6 - 7,1	28,9 ± 11,0	8,5 - 42,0
Göbel Kış	1,0 ± 0,6	0,3 - 2,2	2,7 ± 1,2	1,7 - 5,2	3,0 ± 1,1	1,7 - 5,2	5,9 ± 1,5	3,7 - 7,5	7,6 ± 2,7	3,5 - 11,6	26,2 ± 8,3	18,9 - 43,4
Toplam ince ve kaba partikül derişimleri												
	PM >2,1						PM <2,1					
Kütahya Yaz	19 ± 3,6						41,1 ± 10,1					
Kütahya Kış	32,2 ± 13,5						82,1 ± 30,2					
Göbel Yaz	10,9 ± 5,5						35 ± 13,5					
Göbel Kış	6,7 ± 3						39,7 ± 12,5					

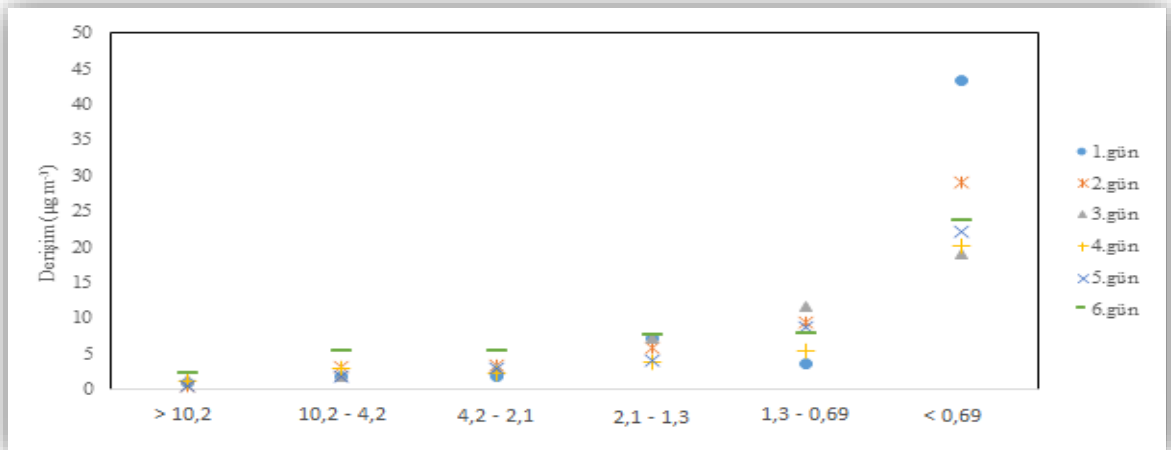
Göbel kırsal istasyonunda yaz mevsiminde toplanan günlük farklı boyut PM örneklerinin derişimleri Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Göbel yaz mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri

Göbel kırsal istasyonu yaz dönemi PM örneklerinde, PM derişimleri kaba moddan ince moda doğru sırasıyla >10,2 µm için 0,7-4,8; 10,2-4,2 µm için 0,6-9,7; 4,2-2,1 µm için 0,8-4,7; 2,1-1,3 µm için 0,8-3,4; 1,3-0,69 µm için 1,6-7,1 ve <0,69 µm için 8,5-42,0 (back up) µg m⁻³ ölçülmüştür. En düşük derişimlerdeki farklı boyut PM değerlerinin hepsi 10. günde (pazar) ölçülürken, en yüksek farklı boyut PM değerleri 3., 4. ve 7. günlerde ölçülmüştür.

Göbel kırsal istasyonunda kış mevsiminde toplanan PM örneklerinin derişimleri ise Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



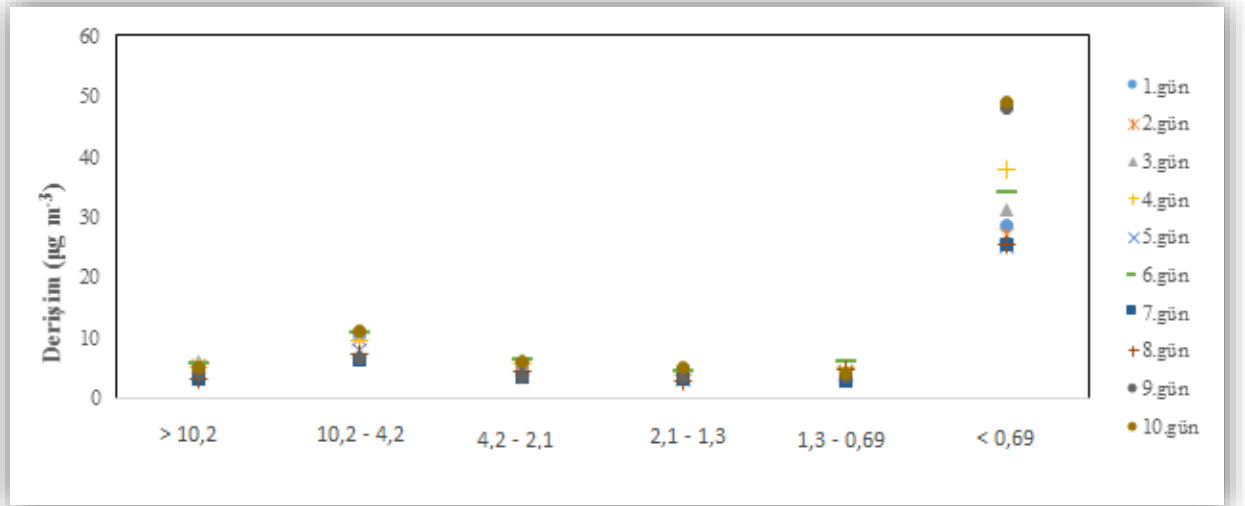
Şekil 5.2. Göbel kış mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri

Göbel kırsal istasyonu kış dönemi PM örneklerinde, PM derişimleri kaba moddan ince moda doğru sırasıyla >10,2 µm için 0,3-2,2; 10,2-4,2 µm için 1,7-5,2; 4,2-

2,1 µm için 1,7-5,2; 2,1-1,3 µm için 3,7-7,5; 1,3-0,69 µm için 3,5-11,6 ve < 0,69 µm için 18,9-43,4 (back up) µg m⁻³ ölçülmüştür. En düşük derişimlere sahip farklı boyut PM örnekleri genellikle 1., 2., 3., ve 4. Gün PM filtrelerinde ölçülürken, en yüksek derişimler genellikle 6. gün PM filtrelerinde hesaplanmıştır.

Göbel istasyonunda yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen kaba mod ortalama PM derişimleri (kademe 1, 2 ve 3) yaz mevsiminde kış mevsimine oranla daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. İnce mod partiküller olan impaktör 4 (PM_{1,3-2,1}) ve 5 (PM_{0,69-1,3}) kademelerinde ise kış mevsimi örneklerinde yaz mevsimine göre önemli bir artış gözlenmiştir.

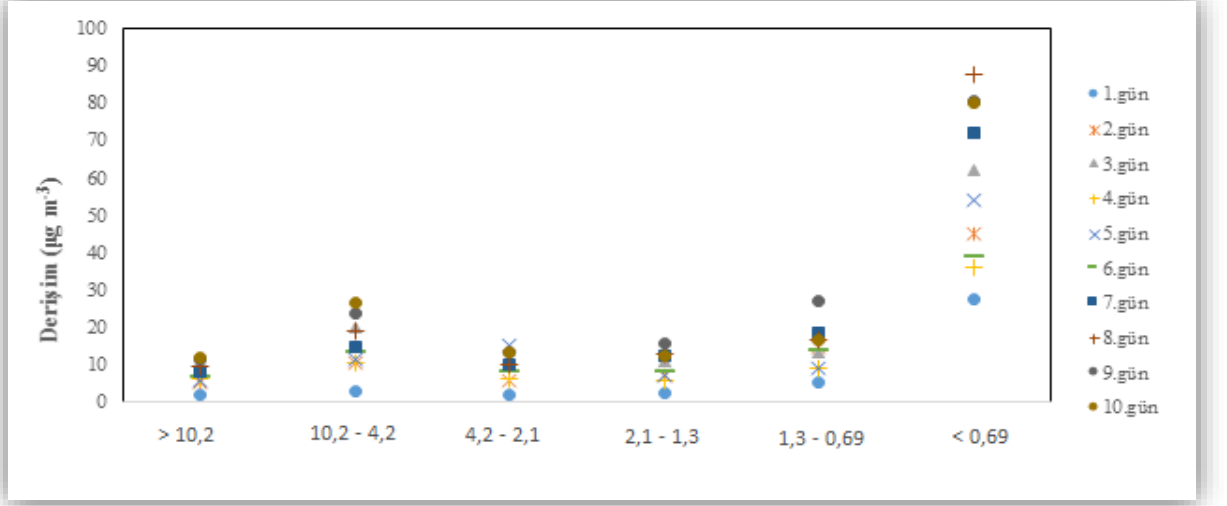
Kütahya kent merkezinde yaz mevsiminde toplanan PM örneklerinin derişimleri Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Kütahya yaz mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri

Kütahya yaz örnekleri PM derişimleri kaba moddan ince moda doğru sırasıyla >10,2 µm için 3,1-6,1; 10,2-4,2 µm için 6,2-11,2; 4,2-2,1 µm için 3,5-6,3; 2,1-1,3 µm için 2,9-5, 1,3-0,69 µm için 1,2,7-6,0 ve < 0,69 µm için 25,3-49,1 (back up) µg m⁻³ ölçülmüştür. En düşük derişimlerdeki farklı boyut PM değerlerine 7. (pazar) ve 8. (pazartesi) günde rastlanırken, en yüksek farklı boyut PM değerleri 3.(çarşamba), 6.(cumartesi) ve 10.(çarşamba) günlerde görülmüştür.

Kütahya kent merkezinde kış mevsiminde toplanan günlük farklı boyut PM örneklerinin derişimleri Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Kütahya kış mevsimi boyuta bağlı günlük PM derişimleri

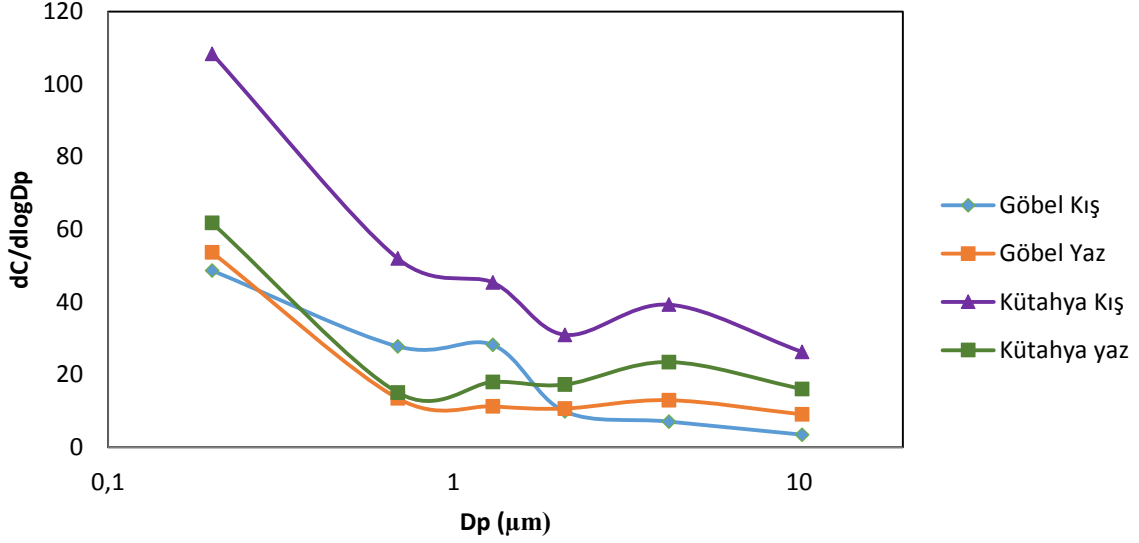
Kütahya kış farklı boyutlardaki en düşük PM derişimleri kaba moddan ince moda doğru sırasıyla >10,2 µm için 1,8-11,8; 10,2-4,2 µm için 2,9-26,6; 4,2-2,1 µm için 2,1-15,3; 2,1-1,3 µm için 2,4-15,8; 1,3-0,69 µm için 5,0-26,8 ve < 0,69 µm için 27,4-87,8 (back up) µg m⁻³ ölçülmüştür. En düşük derişimlerdeki farklı boyut PM değerlerinin hepsi 1. günde (pazar) ölçülürken, en yüksek farklı boyut PM değerleri 5., 8., 9. ve 10. günlerde ölçülmüştür.

Kütahya istasyonu PM örnekleri ise Göbel istasyonundan farklı olarak bütün PM boyutlarında kış mevsimi kütleli derişimleri yaz mevsimi kütleli derişimlerinden önemli oranda daha yüksek bulunmuştur.

İki istasyonun yaz mevsimi PM derişimleri birbiri ile karşılaştırıldığında; Kütahya istasyonu PM derişimlerinin bütün PM boyutları için Göbel istasyonunda ölçülen derişimlerden yüksek olduğu görülmüştür. Benzer şekilde kış mevsimi PM derişimleri karşılaştırıldığında, Kütahya istasyonunda ölçülen PM derişimlerinin Göbel kış PM derişimlerinden tüm boyut aralıklarında en az iki kat yüksek olduğu görülmüştür.

Her iki istasyonda yaz ve kış mevsimlerinde toplanan PM örneklerinin derişimleri partikül çapları boyut aralıkları ile normalize edilerek PM boyut dağılımları ifade edilmiştir.

Kütahya ve Göbel istasyonlarında toplanan PM örneklerinin ortalama derişimleri ile düzenlenmiş boyut dağılımları Şekil 5.5'te özetlenmiştir.



Şekil 5.5. Kütahya ve Göbel yaz-kış mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı

Kirletici kaynaklar aerosol boyut dağılımı üzerinde belirleyici olabilmektedir (Whitby vd., 1975). Partikül boyut dağılımları, genellikle kaba partiküller (10-2.5 μm), ince partiküller (birikme modu) (2.5-0.1 μm) ve ultra ince partiküller (<0.1 μm) olarak üç farklı grupta tanımlanmaktadır (Whitby ve Sverdrup, 1980). Öte yandan çoğu koşulda bahsi geçen trimodal dağılımı yerine bimodal atmosferik PM boyutu dağılımı gözlenmektedir (Morawska vd., 1999).

Şekil 5.5'te her iki istasyondan toplanan kış PM örneklerinde, 1,3 μm çaptaki partiküllerin genel dağılımda pik oluşturduğu görülmektedir. Genellikle yanma süreçleri sonucunda atmosfere salınan düşük çaptaki partiküllerin evsel ısınma gibi kış mevsimlerinde daha etken olan kaynaklardan oluştuğu düşünülebilir. Öte yandan hem Göbel kırsal istasyonunda hem de Kütahya kent merkezinde toplanan yaz örneklerinde, küçük çaptaki partiküllerin kış aylarında toplanan örneklere kıyasla genel PM dağılımında güçlü bir etkiye sahip olmadıkları farkedilmektedir.

Yaz aylarında her iki istasyonda toplanan, genellikle yer tozuması ve düşük yağış miktarı ile derişimleri daha çok yazın artan kaba partiküller (4,2 μm), partikül boyut dağılımı içerisinde baskın olduğu gözlenmiştir (Şekil. 5.5).

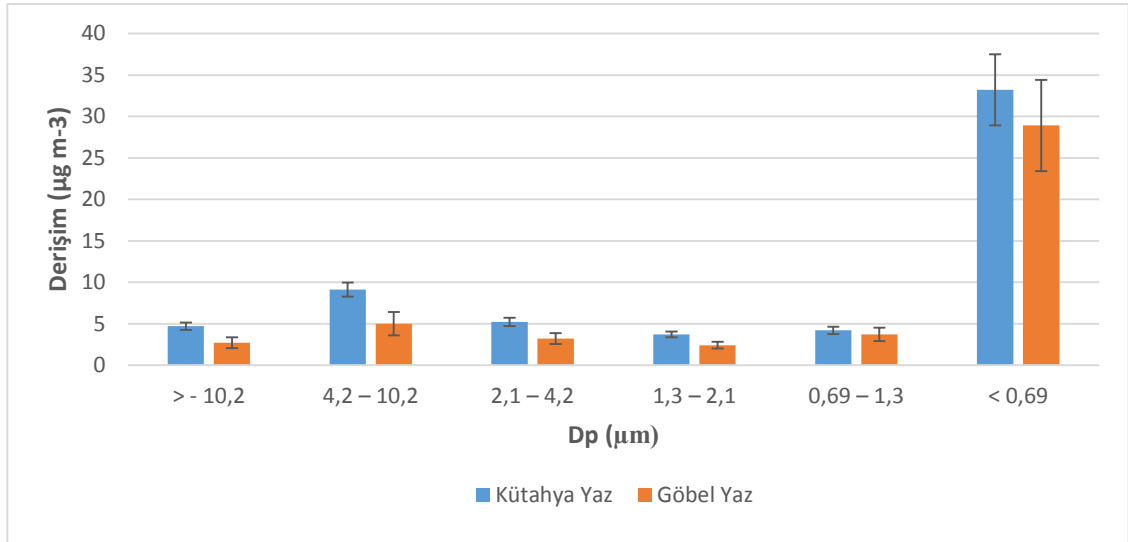
Kütahya yaz PM derişimleri >10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69 μm boyut aralıklarında sırasıyla $5,2 \pm 1,0$; $4,7 \pm 0,9$; $9,1 \pm 1,7$; $3,7 \pm 0,7$; $4,2 \pm 0,9$; $33,2 \pm 8,6 \mu\text{gm}^{-3}$ değerlerinde ölçülmüştür. Kütahya kış PM derişimleri ortalaması ise kaba moddan ince moda doğru sırasıyla $7,7 \pm 3,0$; $15,2 \pm 6,7$; $9,3 \pm 3,8$; $9,5 \pm 3,8$; $14,3 \pm 5,7$; $58,3 \pm 20,2 \mu\text{gm}^{-3}$ şeklindedir.

Kütahya kış PM derişimleri, tüm boyut aralıklarında Kütahya yaz PM derişimlerinden fazla ölçülmüş olmakla birlikte bu artış oranının en fazla 0,69-1,3 μm boyut aralığında görülmüştür. Çoğu zaman yanma süreçleriyle atmosfere salınan ince moddaki partikül derişimindeki artış oranının yüksekliği, nüfus yoğunluğunun olduğu kent merkezinde evsel ısınma kirletici kaynağının etkisinden söz ettirebilir (Sidra vd., 2015; Zhang vd., 2016).

Özellikle kırsal bölgelerde gözlemlenen kaba partiküllerin yer tozumasıyla birlikte derişimlerinin artması durumu Göbel yaz PM örneklerinin >10,2; 10,2-4,2 ve 4,2-2,1 μm boyut aralıklarında kendini göstermiştir. Göbel yaz örnekleri PM derişimleri, kış PM derişimlerine göre kaba modlarda (>10,2; 10,2-4,2 ve 4,2-2,1 μm) artış eğilimi gösterirken ince modlarda (2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69) düşme eğilimi göstermiştir.

Yaz-kış Göbel ve Kütahya örnekleri birlikte değerlendirildiğinde Kütahya kış PM ortalamalarının diğer PM örneklerinin ortalamalarından (Göbel kış-yaz, Kütahya yaz) tüm boyut aralıklarında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

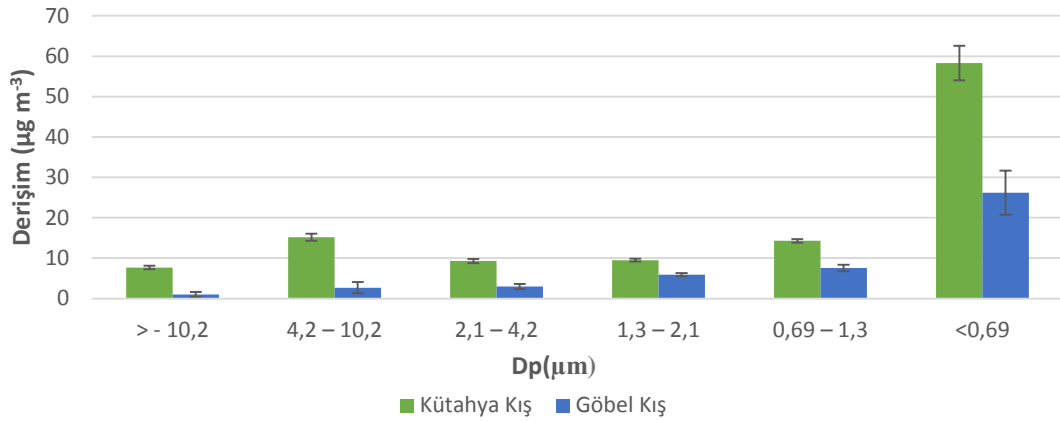
Şekil 5.6'da Kütahya ve Göbel istasyonlarında toplanan farklı boyut PM örneklerinin ortalamaları standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 5.6. Kütahya ve Göbel yaz mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere Kütahya yaz PM örneklerinin derişimleri, tüm partikül boyut aralıklarında Göbel yaz PM örneklerinin derişimlerinden yüksek seviyelerde ölçülmüştür.

Her iki istasyon için kış örnekleme ortalama PM derişimleri ise Şekil 5.7’de sunulmuştur.



Şekil 5.7. Kütahya ve Göbel kış mevsimi ortalama PM derişimi- boyut dağılımı

Kütahya kış mevsimi farklı boyut PM derişimleri, tüm kademelerde Göbel PM derişimlerine göre daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür (Şekil 5.8).

5.2. PM Elementel Derişimleri ve Boyut Dağılımları

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplam 216 adet PM örneğinin metal içeriği belirlenmiştir. Analizi yapılan 42 elementin ortalama derişimleri, standar sapmaları ve örneklerde tespit edilme yüzdeleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Aşağıdaki çizelgelerden görülen önemli bulgulardan bir tanesi; her iki istasyonda da, gerek yaz gerekse kış örneklerinde toprak kaynaklı elementler olan Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe, Ca, Ga, Sr, Cs, La, Ce, Sm, Th ve U’un kaba mod partiküller olan 1. ve 2. kaskat kademelerinde en yüksek derişimlerde görüldükleridir. Antropojenik kaynaklı elementler olan S, Cu, Zn, Ge, As, Se, Cd, Sb ve Pb ise yukarıda belirtilenlerin tam tersine, ince mod partiküllerde önemli oranda artmaktadır.

Çizelge 5.2a. Kütahya kış elementel derişimler (ng m⁻³)

	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
Be	0.01	0.002	100	0.02	0.01	100	0.01	0.002	100	0.01	0.00	100	0.01	0.002	100	0.01	0.004	100
B	1.11	0.84	100	2.38	1.48	100	2.33	2.40	100	1.65	1.18	100	8.96	17.62	100	27.63	36.59	100
Na	24.81	7.73	100	50.18	18.30	100	37.52	17.31	100	28.84	10.74	100	33.92	14.63	100	124.33	48.52	100
Mg	194.34	84.99	100	448.09	298.28	100	208.47	107.61	100	166.87	101.35	100	111.30	76.70	100	189.30	91.81	100
Al	191.47	35.17	100	395.10	152.27	100	220.57	44.35	100	187.87	52.26	100	136.49	41.95	100	246.62	64.75	100
P	41.67	5.67	100	51.34	4.70	100	44.62	8.72	100	42.99	11.70	100	40.23	7.30	100	101.48	26.93	100
K	43.26	14.19	100	94.93	40.51	100	47.68	16.30	100	44.04	16.17	100	66.39	27.81	100	343.67	130.89	100
Sc	0.04	0.01	100	0.08	0.04	100	0.04	0.01	100	0.03	0.01	100	0.02	0.01	100	0.03	0.02	100
Ti	9.80	2.02	100	21.27	7.49	100	11.34	2.67	100	10.02	2.63	100	6.81	2.11	100	11.79	3.07	100
V	0.57	0.23	100	1.47	0.98	100	0.85	0.51	100	0.83	0.63	100	0.65	0.60	100	1.94	0.97	100
Cr	1.15	0.26	100	2.55	1.00	100	1.50	0.38	100	1.34	0.43	100	1.08	0.42	100	2.06	0.84	100
Mn	2.52	0.70	100	5.74	2.30	100	3.11	1.04	100	2.66	0.94	100	2.13	0.95	100	3.58	1.46	100
Fe	126.95	30.61	100	293.88	117.35	100	171.51	53.17	100	144.80	48.61	100	91.78	37.42	100	138.07	52.54	100
Co	0.11	0.02	100	0.25	0.10	100	0.13	0.04	100	0.11	0.04	100	0.07	0.03	100	0.17	0.07	100
Ni	1.63	0.25	100	3.38	1.09	100	1.91	0.43	100	1.58	0.44	100	1.14	0.42	100	3.21	1.01	100
S	52.64	13.47	100	123.07	55.21	100	86.08	33.94	100	114.47	47.14	100	256.27	99.59	100	1040.55	283.28	100
Ca	623.76	266.75	100	1313.61	739.06	100	631.26	305.07	100	498.83	249.85	100	320.93	145.86	100	617.74	256.71	100
Cu	4.87	3.03	100	22.05	19.22	100	27.87	22.38	100	37.70	26.09	100	36.16	23.53	100	42.63	25.45	100
Zn	1.51	0.78	100	5.77	3.18	100	3.80	2.90	100	4.97	3.13	100	10.57	5.67	100	44.57	15.10	100
Ga	0.67	0.21	100	1.74	0.80	100	1.12	0.49	100	1.00	0.44	100	0.70	0.24	100	1.06	0.36	100
Ge	0.01	0.004	100	0.03	0.02	100	0.01	0.01	100	0.02	0.01	100	0.06	0.03	100	0.60	0.21	100

Nd: Bulunamadı

Çizelge 5.2a. Kütahya kış elementel derişimler (ng m⁻³) (devamı)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
As	0.25	0.09	100	0.60	0.21	100	0.38	0.10	100	0.44	0.15	100	0.91	0.37	100	4.58	1.61	100
Se	Nd	Nd	0	0.02	0.01	50	0.02	0.01	40	0.04	0.04	80	0.21	0.15	100	1.15	0.96	100
Br	1.54	0.70	50	1.80	1.33	90	2.18	1.34	100	2.24	1.51	100	2.69	2.82	100	5.59	6.01	90
Rb	0.26	0.09	100	0.60	0.28	100	0.30	0.10	100	0.27	0.10	100	0.26	0.11	100	0.97	0.39	100
Sr	1.31	0.44	100	2.91	1.45	100	1.51	0.63	100	1.23	0.53	100	0.80	0.37	100	1.44	0.61	100
Mo	0.17	0.11	100	0.75	0.69	100	1.16	1.22	100	1.88	2.04	100	2.06	2.25	100	2.88	2.89	100
Cd	0.01	0.005	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	100	0.05	0.03	100	0.14	0.07	100	0.64	0.30	100
Sn	0.10	0.06	100	0.43	0.27	100	0.33	0.17	90	0.40	0.28	100	0.57	0.43	100	2.24	1.58	100
Sb	0.09	0.05	100	0.43	0.22	100	0.32	0.18	100	0.38	0.21	100	0.48	0.24	100	1.70	0.68	100
Te	0.01	0.00	10	0.00	0.00	20	0.001	0.00	10	0.003	0.002	50	0.004	0.002	50	0.03	0.01	100
Cs	0.04	0.01	100	0.10	0.05	100	0.05	0.01	100	0.05	0.02	100	0.04	0.02	100	0.16	0.07	100
Ba	2.10	0.60	100	5.51	2.51	100	3.49	1.37	100	3.37	1.42	100	2.25	0.77	100	2.65	0.86	100
La	0.09	0.02	100	0.22	0.09	100	0.12	0.03	100	0.11	0.04	100	0.07	0.03	100	0.12	0.04	100
Ce	0.13	0.03	100	0.33	0.13	100	0.17	0.05	100	0.15	0.05	100	0.10	0.05	100	0.20	0.08	100
Sm	0.01	0.003	100	0.02	0.01	100	0.01	0.004	100	0.01	0.004	100	0.01	0.003	90	0.01	0.005	90
Hg	Nd	-	0	0.01	-	10	0.001	-	10	0.004	-	10	0.01	0.01	30	0.03	0.02	100
Tl	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	0.01	0.001	20	0.19	0.08	100
Pb	0.75	0.50	100	1.88	1.25	100	1.73	1.32	100	3.29	3.66	100	6.00	5.45	100	27.01	12.28	100
Bi	Nd	-	0	Nd	Nd	0	Nd	-	0	Nd	Nd	0	0.02	0.01	10	0.26	0.15	100
Th	0.03	0.01	100	0.06	0.02	100	0.03	0.01	100	0.03	0.01	100	0.02	0.01	100	0.03	0.01	90
U	0.01	0.004	100	0.04	0.01	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	100	0.01	0.01	100	0.03	0.01	100

Nd: Bulunamadı

Çizelge 5.2b. Kütahya yaz elementel derişimler ($ng\ m^{-3}$)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
Be	0.003	0.002	100	0.01	0.002	100	0.01	0.004	100	0.004	0.002	100	0.003	0.002	100	0.003	0.002	100
B	0.54	0.55	100	0.47	0.19	100	0.39	0.24	90	0.33	0.22	100	0.64	0.31	100	3.72	1.06	100
Na	22.97	13.95	100	63.44	38.58	100	41.25	27.11	100	34.42	19.75	100	25.35	16.49	100	18.60	8.72	100
Mg	128.23	62.41	100	234.78	150.43	100	121.91	55.71	100	93.21	29.38	100	65.20	22.08	100	59.13	23.67	100
Al	147.30	23.29	100	271.15	66.37	100	185.39	70.69	100	160.10	45.00	100	121.80	22.78	100	119.92	35.29	100
P	40.16	3.87	100	46.72	4.52	100	42.82	6.31	100	43.24	4.78	100	40.79	3.67	100	55.72	8.92	100
K	31.85	5.94	100	61.50	16.57	100	40.09	18.25	100	31.79	9.87	100	36.25	13.72	100	68.71	17.94	100
Sc	0.02	0.005	100	0.04	0.01	100	0.03	0.02	100	0.02	0.01	100	0.01	0.01	100	0.01	0.01	80
Ti	6.82	1.28	100	12.42	3.06	100	9.15	4.21	100	7.60	2.87	100	5.78	1.61	100	5.42	2.21	100
V	0.42	0.26	100	0.97	0.68	100	0.57	0.33	100	0.48	0.23	100	0.37	0.16	100	0.73	0.50	100
Cr	0.57	0.15	100	1.00	0.33	100	0.67	0.34	100	0.54	0.23	100	0.43	0.17	100	0.58	0.27	100
Mn	1.58	0.32	100	3.06	0.77	100	2.07	0.95	100	1.61	0.53	100	1.34	0.36	100	1.44	0.47	100
Fe	78.54	14.68	100	145.54	36.98	100	104.24	43.64	100	83.65	26.24	100	59.35	14.43	100	65.47	27.78	100
Co	0.05	0.01	100	0.10	0.03	100	0.06	0.03	100	0.05	0.02	100	0.03	0.01	100	0.03	0.02	100
Ni	0.66	0.21	100	1.15	0.48	100	0.72	0.37	100	0.65	0.34	100	0.49	0.19	100	0.63	0.26	100
S	39.60	9.79	100	70.14	22.42	100	121.09	202.11	100	57.51	15.75	100	209.88	108.18	100	753.46	240.74	100
Ca	251.04	80.34	100	405.93	183.51	100	249.72	151.29	100	171.46	76.24	100	121.00	42.69	100	162.00	77.28	100
Cu	3.17	2.37	100	12.96	9.77	100	18.19	16.26	100	41.46	33.92	100	61.39	58.38	100	34.44	26.48	100
Zn	1.46	0.75	100	2.88	1.11	100	2.33	1.34	100	2.57	1.51	100	3.38	1.37	100	4.58	2.13	100
Ga	0.39	0.13	100	0.70	0.23	100	0.49	0.26	100	0.42	0.18	100	0.35	0.10	100	0.35	0.19	100
Ge	0.01	0.01	100	0.01	0.00	90	0.01	0.01	100	0.01	0.01	90	0.005	0.004	100	0.02	0.01	100

Nd: Bulunamadı

Çizelge 5.2b. Kütahya yaz elementel derişimler (ng m⁻³) (devamı)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
As	0.14	0.13	100	0.26	0.28	100	0.19	0.19	100	0.16	0.15	100	0.14	0.09	100	0.40	0.24	100
Se	0.005	0.003	100	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100	0.03	0.01	100	0.07	0.05	100	0.27	0.14	100
Br	5.50	3.36	100	7.35	5.04	100	7.00	4.67	100	5.80	3.17	100	5.81	3.38	100	10.60	5.64	100
Rb	0.14	0.03	100	0.28	0.09	100	0.18	0.08	100	0.14	0.05	100	0.12	0.03	100	0.18	0.06	100
Sr	0.60	0.13	100	1.07	0.32	100	0.71	0.34	100	0.56	0.24	100	0.42	0.12	100	0.45	0.23	100
Mo	0.04	0.03	90	0.18	0.11	100	0.24	0.18	100	0.48	0.32	100	0.75	0.59	100	0.54	0.32	100
Cd	0.01	0.002	60	0.01	0.01	60	0.01	0.01	60	0.01	0.01	100	0.02	0.01	100	0.04	0.02	100
Sn	0.30	0.20	100	0.39	0.14	100	0.28	0.07	100	0.27	0.07	100	0.37	0.13	100	0.70	0.18	100
Sb	0.10	0.06	100	0.20	0.19	100	0.12	0.07	100	0.11	0.10	100	0.10	0.07	100	0.18	0.10	100
Te	0.15	0.20	100	0.04	0.03	100	0.04	0.02	100	0.03	0.02	100	0.03	0.02	100	0.06	0.04	100
Cs	0.36	0.69	100	0.75	1.50	100	0.16	0.44	100	0.28	0.80	100	0.18	0.51	100	0.18	0.51	100
Ba	1.10	0.42	80	1.52	0.84	100	1.43	0.75	90	1.06	0.61	100	0.98	0.29	90	0.91	0.69	90
La	0.04	0.01	100	0.10	0.05	100	0.06	0.02	100	0.06	0.03	100	0.04	0.02	100	0.04	0.03	100
Ce	0.09	0.04	100	0.16	0.06	100	0.11	0.05	100	0.10	0.05	100	0.09	0.04	100	0.07	0.04	100
Sm	0.004	0.002	100	0.01	0.00	100	0.01	0.00	100	0.01	0.003	100	0.00	0.00	100	0.01	0.01	90
Hg	0.003	0.002	40	0.01	0.00	60	0.00	0.00	100	0.003	0.002	70	0.01	0.00	50	0.02	0.01	50
Tl	0.04	0.04	30	0.03	0.02	30	0.02	0.02	20	0.01	0.01	30	0.02	-	10	0.02	0.01	30
Pb	0.53	0.32	100	0.86	0.48	100	0.73	0.49	100	0.79	0.38	100	1.25	0.49	100	2.20	0.90	100
Bi	0.04	0.03	20	Nd	-	0	0.02	-	10	Nd	-	0	Nd	-	0	0.03	0.02	30
Th	0.01	0.005	80	0.02	0.01	100	0.01	0.01	90	0.01	0.01	100	0.01	0.00	90	0.01	0.01	80
U	0.01	0.004	30	0.01	0.01	80	0.01	0.01	30	0.02	0.00	20	0.01	0.00	20	0.01	0.005	20

Nd: Bulunamadı

Çizelge 5.2c. Göbel kış elementel derişimler (ng m⁻³)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
Be	0.002	0.003	100	0.004	0.002	100	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100	0.002	0.002	100	0.01	0.01	100
B	4.90	7.68	100	5.35	4.75	100	11.45	12.03	100	8.53	5.80	100	15.19	20.45	100	61.40	90.48	100
Na	26.38	47.75	100	23.52	13.97	100	44.30	35.74	100	46.71	41.15	100	37.41	42.79	100	274.24	386.60	100
Mg	53.85	48.22	100	115.45	93.05	100	128.68	112.98	100	103.59	81.55	100	34.70	24.35	100	68.36	69.58	100
Al	79.98	63.02	100	129.75	67.92	100	190.94	222.01	100	198.02	210.40	100	101.33	94.16	100	292.20	266.33	100
P	52.64	42.10	100	60.17	53.49	100	55.58	46.87	100	57.89	55.47	100	56.24	47.04	100	197.02	163.36	100
K	8.60	9.18	100	20.05	11.37	100	34.20	38.95	100	44.95	47.93	100	46.14	47.70	100	264.70	315.12	100
Sc	0.00	0.00	100	0.02	0.01	100	0.03	0.03	100	0.03	0.03	100	0.01	0.01	90	0.01	0.02	100
Ti	2.57	1.49	100	5.27	2.20	100	7.67	8.16	100	9.09	9.41	100	3.32	2.64	100	6.91	5.71	100
V	0.24	0.27	100	0.61	0.41	100	1.00	1.11	100	1.04	1.11	100	0.57	0.55	100	1.66	2.06	100
Cr	0.53	0.50	100	0.67	0.45	100	0.71	0.62	100	1.23	1.52	100	0.66	0.63	100	1.82	1.53	100
Mn	0.46	0.22	100	1.19	0.82	100	1.53	1.38	100	1.95	1.64	100	1.11	0.92	100	2.55	2.70	100
Fe	22.60	12.70	100	66.95	57.64	100	90.02	89.69	100	110.66	97.82	100	40.55	34.52	100	66.56	60.69	100
Co	0.02	0.02	100	0.05	0.04	100	0.07	0.06	100	0.08	0.07	100	0.03	0.03	100	0.06	0.06	100
Ni	0.47	0.32	100	1.04	0.90	100	1.11	0.99	100	1.47	1.33	100	0.80	0.51	100	1.71	1.56	100
S	29.89	19.87	100	73.89	38.00	100	134.23	138.32	100	646.27	693.71	100	1028.76	1043.70	100	2743.83	2823.87	100
Ca	76.13	34.63	100	134.05	62.21	100	154.53	153.98	100	150.11	158.76	100	55.13	49.79	100	213.25	212.35	100
Cu	7.93	3.89	100	42.62	17.21	100	95.80	103.41	100	145.57	132.13	100	60.28	56.60	100	107.73	97.86	100
Zn	4.60	4.93	70	4.59	3.45	90	11.12	10.37	90	9.91	7.68	100	18.63	14.60	90	89.92	109.48	100
Ga	1.77	2.72	100	2.14	1.74	100	4.54	4.99	100	3.02	2.29	100	3.73	5.97	100	15.28	26.14	100
Ge	Nd	-	0	0.005	0.002	20	0.02	0.02	30	0.02	0.01	50	0.04	0.02	30	0.39	0.62	100

Nd: Bulunamadı

Çizelge 5.2c. Göbel kış elementel derişimler (ng m⁻³) (devamı)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
As	0.08	0.01	100	0.28	0.19	100	0.47	0.56	100	0.89	1.10	100	0.90	1.06	100	4.29	5.15	100
Se	0.01	0.01	70	0.01	0.01	100	0.02	0.03	100	0.08	0.07	100	0.30	0.26	100	1.55	1.50	100
Br	5.50	3.36	30	5.46	11.71	100	5.06	9.76	100	4.09	7.46	100	4.15	7.01	100	15.64	18.70	100
Rb	0.03	0.02	100	0.10	0.05	100	0.18	0.22	100	0.22	0.25	100	0.14	0.14	100	0.71	0.94	100
Sr	0.33	0.37	100	0.51	0.22	100	0.87	0.91	100	0.83	0.83	100	0.41	0.50	100	1.52	2.28	100
Mo	0.30	0.18	100	1.57	0.58	100	4.56	4.73	100	8.84	7.94	100	4.95	4.90	100	10.46	9.36	100
Cd	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100	0.02	0.02	100	0.07	0.06	100	0.17	0.15	100	1.14	1.34	100
Sn	0.43	0.66	50	0.22	0.28	80	0.16	0.09	80	0.33	0.32	100	0.50	0.27	80	2.09	1.35	100
Sb	0.01	0.01	70	0.06	0.03	100	0.14	0.19	100	0.30	0.35	100	0.31	0.20	80	1.12	1.18	100
Te	0.01	0.01	50	0.004	0.003	30	0.001	0.001	30	0.002	0.001	20	0.00	0.00	70	0.03	0.03	100
Cs	0.00	0.01	70	0.01	0.01	100	0.02	0.04	100	0.03	0.04	100	0.02	0.02	80	0.08	0.10	100
Ba	5.22	7.95	100	6.34	5.16	100	13.20	14.13	100	9.06	6.79	100	11.05	17.48	100	45.23	75.94	100
La	0.01	0.00	100	0.04	0.02	100	0.06	0.07	100	0.07	0.08	100	0.02	0.02	100	0.05	0.05	100
Ce	0.01	0.01	100	0.05	0.04	100	0.09	0.12	100	0.12	0.14	100	0.04	0.04	80	0.07	0.08	100
Sm	0.01	0.00	40	0.003	0.003	70	0.01	0.01	80	0.01	0.01	100	0.00	0.00	50	0.002	0.001	20
Hg	0.00	0.00	30	0.003	0.004	100	0.01	0.03	100	0.003	0.004	100	0.02	0.04	100	0.04	0.05	100
Tl	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	0.15	0.13	70
Pb	0.18	0.11	100	0.73	0.61	100	1.80	2.64	100	4.11	5.13	100	4.15	3.67	100	14.35	15.31	100
Bi	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	Nd	-	0	0.004	0.003	20	0.21	0.25	100
Th	0.001	0.001	70	0.01	0.01	100	0.02	0.02	80	0.02	0.02	100	0.003	0.003	80	Nd	-	0
U	0.001	0.001	20	0.01	0.01	80	0.01	0.01	100	0.01	0.02	100	0.003	0.001	70	0.01	0.02	100

Nd: Bulunamadı

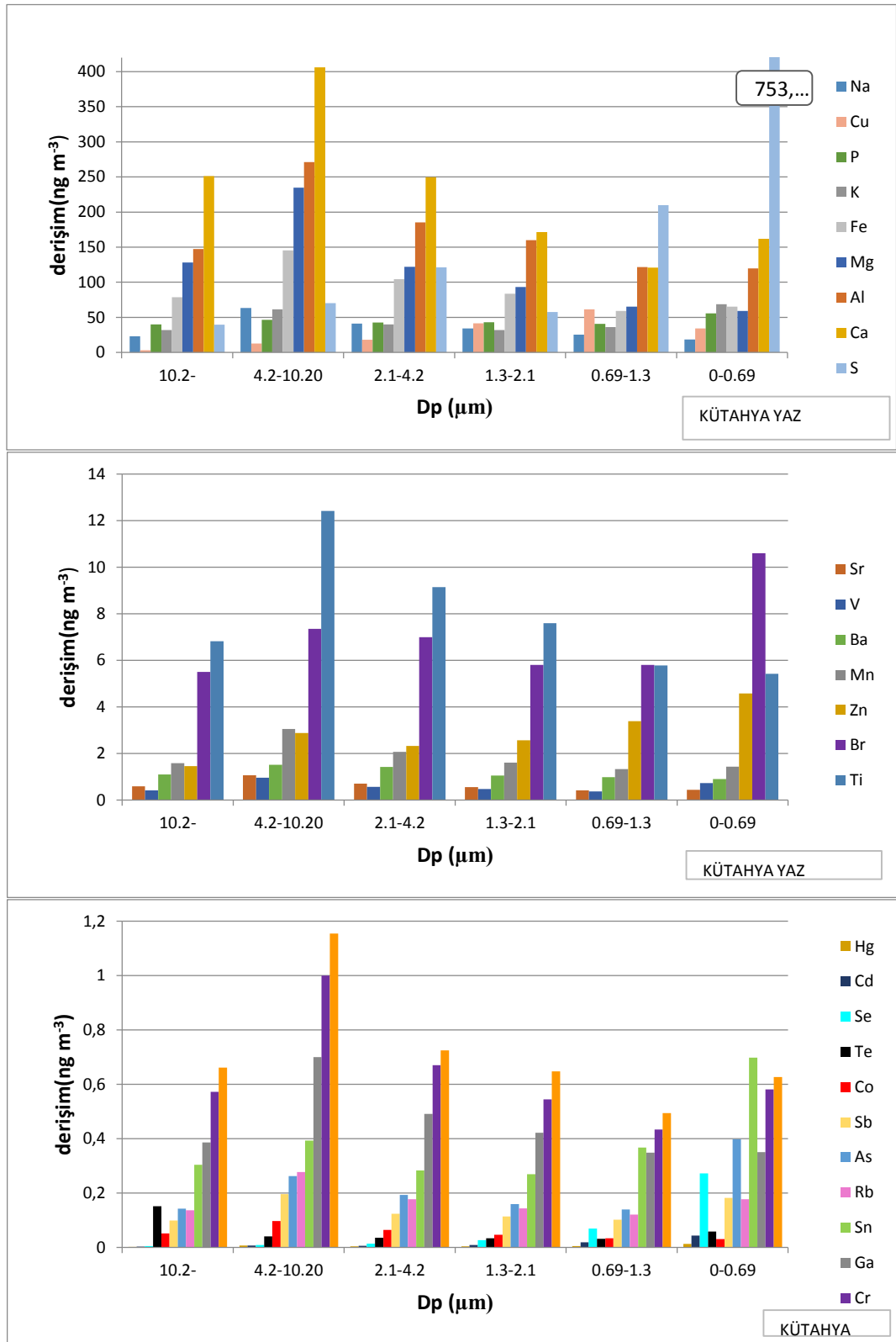
Çizelge 5.2d. Göbel yaz elementel derişimler (ng m⁻³)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
Be	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100	0.02	0.02	100	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100	0.01	0.01	100
B	1.69	1.60	100	1.72	1.43	100	1.52	1.36	100	16.31	42.42	100	2.37	2.31	100	5.32	3.70	100
Na	14.36	18.48	90	14.81	8.37	90	14.11	5.28	90	27.69	43.36	90	9.82	6.40	90	7.27	3.92	90
Mg	48.99	23.49	100	80.90	53.37	100	50.98	25.97	100	36.30	18.26	100	39.98	25.74	100	28.44	17.79	100
Al	102.87	44.72	100	175.63	96.68	100	129.62	51.91	100	122.13	57.16	100	116.71	68.91	100	99.94	49.11	100
P	92.79	41.69	100	108.07	51.92	100	107.12	46.29	100	98.85	60.11	100	120.05	86.42	100	146.67	66.38	100
K	26.91	12.08	100	44.09	26.37	100	32.33	8.21	100	28.67	11.00	100	32.48	12.30	100	52.18	21.57	100
Sc	0.02	0.02	100	0.03	0.02	100	0.02	0.02	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	80
Ti	6.09	3.38	100	10.23	6.50	100	7.64	4.12	100	6.70	4.45	100	6.44	3.71	100	5.30	3.16	100
V	0.37	0.19	100	0.55	0.24	100	0.49	0.18	100	0.45	0.22	100	0.45	0.20	100	0.79	0.36	100
Cr	0.59	0.30	100	0.98	0.60	100	0.78	0.44	100	0.76	0.75	100	0.75	0.72	100	0.58	0.37	100
Mn	1.23	0.65	100	2.41	1.72	100	1.71	1.03	100	1.45	0.96	100	1.66	0.88	100	1.31	0.86	100
Fe	63.25	33.33	100	114.32	75.55	100	87.30	46.35	100	74.09	47.95	100	102.01	74.40	100	62.03	37.40	100
Co	0.05	0.04	100	0.09	0.06	100	0.07	0.04	100	0.06	0.05	100	0.05	0.05	100	0.04	0.03	90
Ni	0.90	0.73	100	1.49	1.10	100	1.17	0.73	100	1.10	1.17	100	1.19	1.15	100	0.93	0.72	100
S	27.60	14.31	100	36.32	14.25	100	37.19	12.04	100	55.46	24.92	100	217.04	121.73	100	687.53	252.15	100
Ca	90.23	53.67	100	121.40	81.71	100	73.06	35.86	100	52.35	26.19	100	54.35	59.12	100	51.83	44.32	100
Cu	3.03	1.32	100	7.62	2.79	100	15.98	6.77	100	26.15	13.45	100	31.71	12.29	100	17.58	5.65	100
Zn	1.55	0.56	100	2.18	1.25	100	2.17	1.24	100	3.48	2.86	100	3.59	1.96	100	4.29	2.76	100
Ga	0.19	0.09	100	0.39	0.30	100	0.26	0.15	100	0.20	0.12	100	0.22	0.16	100	0.17	0.15	100
Ge	0.01	0.01	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	100	0.02	0.01	100	0.01	0.01	100	0.02	0.01	100

Çizelge A.2d. Göbel yaz elementel derişimler (ng m⁻³) (devamı)

Element	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			Backup		
	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%	Ort	Std Sap	%
As	0.19	0.10	100	0.32	0.20	100	0.27	0.15	100	0.23	0.15	100	0.27	0.15	100	0.52	0.19	100
Se	0.20	0.10	100	0.20	0.09	100	0.21	0.09	100	0.22	0.09	100	0.25	0.09	100	0.45	0.16	100
Br	8.92	6.10	100	15.81	14.15	100	14.28	10.76	100	14.58	13.44	100	14.09	12.90	100	20.36	14.80	100
Rb	0.10	0.06	100	0.22	0.15	100	0.14	0.08	100	0.12	0.08	100	0.12	0.07	100	0.12	0.08	100
Sr	0.27	0.17	100	0.58	0.42	100	0.37	0.25	100	0.29	0.20	100	0.34	0.31	100	0.16	0.13	80
Mo	0.59	1.12	100	0.15	0.21	100	0.12	0.13	100	0.14	0.17	100	0.10	0.10	100	0.07	0.07	90
Cd	0.01	0.005	70	0.01	0.01	80	0.01	0.02	90	0.02	0.03	70	0.04	0.04	100	0.04	0.04	100
Sn	0.54	0.36	100	0.28	0.11	100	0.50	0.62	100	0.55	0.47	100	0.39	0.17	100	0.80	0.32	100
Sb	0.16	0.08	100	0.22	0.15	100	0.18	0.11	100	0.15	0.08	100	0.18	0.08	100	0.28	0.14	100
Te	0.45	0.46	100	0.12	0.11	100	0.12	0.13	100	0.16	0.25	100	0.10	0.08	100	0.11	0.08	100
Cs	0.01	0.01	80	0.02	0.02	90	0.03	0.01	80	0.02	0.02	70	0.02	0.01	70	0.01	0.01	60
Ba	0.94	0.59	100	2.21	1.94	100	1.45	0.88	100	0.97	0.57	100	1.23	1.11	100	0.82	0.85	100
La	0.05	0.03	100	0.08	0.05	100	0.07	0.04	100	0.06	0.04	100	0.06	0.04	100	0.04	0.03	100
Ce	0.09	0.06	100	0.17	0.10	100	0.14	0.07	100	0.56	1.28	100	0.15	0.14	100	0.09	0.05	100
Sm	0.01	0.02	70	0.02	0.01	80	0.02	0.02	80	0.01	0.01	80	0.01	0.01	90	0.01	0.01	70
Hg	0.15	0.19	100	0.28	0.51	100	0.10	0.06	100	0.29	0.51	100	0.14	0.10	100	0.17	0.09	100
Tl	0.08	0.09	70	0.04	0.05	60	0.04	0.05	70	0.03	0.02	50	0.06	0.02	50	0.07	0.04	70
Pb	0.71	0.29	100	1.01	0.65	100	0.90	0.57	100	1.35	0.81	100	1.78	1.13	100	2.04	1.14	100
Bi	0.38	0.47	70	0.05	0.04	40	0.04	0.04	50	0.08	0.17	80	0.02	0.01	90	0.04	0.04	90
Th	0.05	0.04	100	0.05	0.03	100	0.04	0.03	100	0.04	0.03	100	0.03	0.02	100	0.02	0.02	100
U	0.03	0.04	70	0.02	0.02	70	0.03	0.02	90	0.02	0.02	80	0.01	0.01	90	0.02	0.01	50

Kütahya yaz mevsimi PM metal derişimleri Şekil 5.8’de verilmiştir.



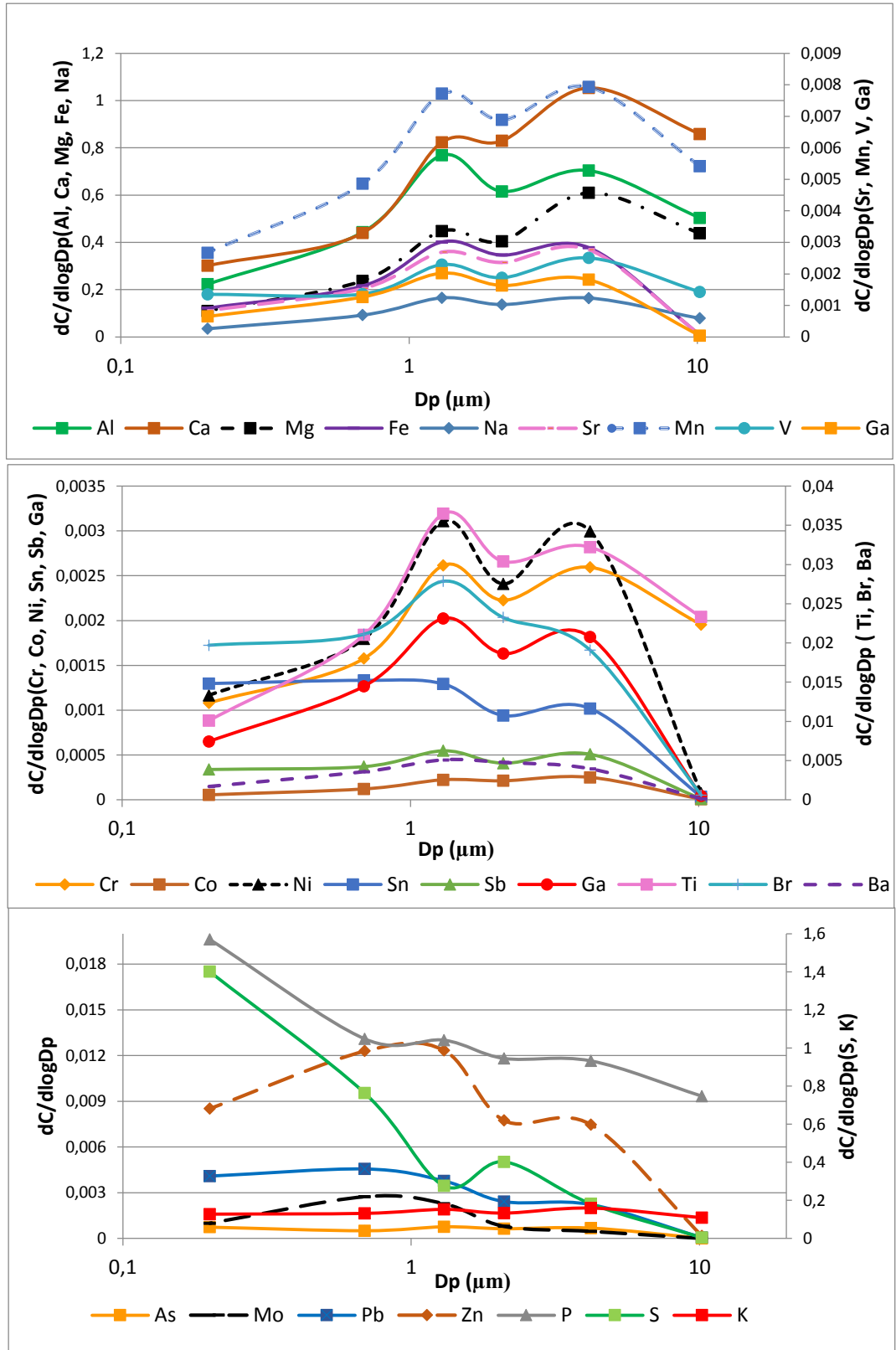
Şekil 5.8. Kütahya yaz mevsimi metal derişimleri

Şekil 5.8’de metal derişimlerinin ortalamaları ilgili boyut aralıkları ile birlikte verilmiştir. Kükürt, Al, Ca,Mg ve Fe derişimleri diğer elementlerin derişimlerine göre yüksek, Hg, Co, Cd, Te ve Se element derişimleri ise diğer elementlerin derişimlerine nazaran düşük seviyelerde ölçülmüştür.

Çinko, S, K, Cu, Pb, As, Cd, Se, Mo, Sb, Sn ve Hg element derişimlerinin partikül boyutunun küçük olduğu ($<1,3 \mu\text{m}$)PM örneklerinde daha yüksek seviyelerde seyrettiği gözlemlenmiştir.

Kalsiyum, Al, Mg, Fe, Mn, Co, Cr, Ga, Ti, V ve Ni elementlerinin ise en yüksek derişimleri kaba moddaki ($4,2-10,2 \mu\text{m}$) PM örneklerinde ölçülmüştür.

Kütahya yaz PM örnekleri metal derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.9’da vermiştir.



Şekil 5.9. Kütahya yaz mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları

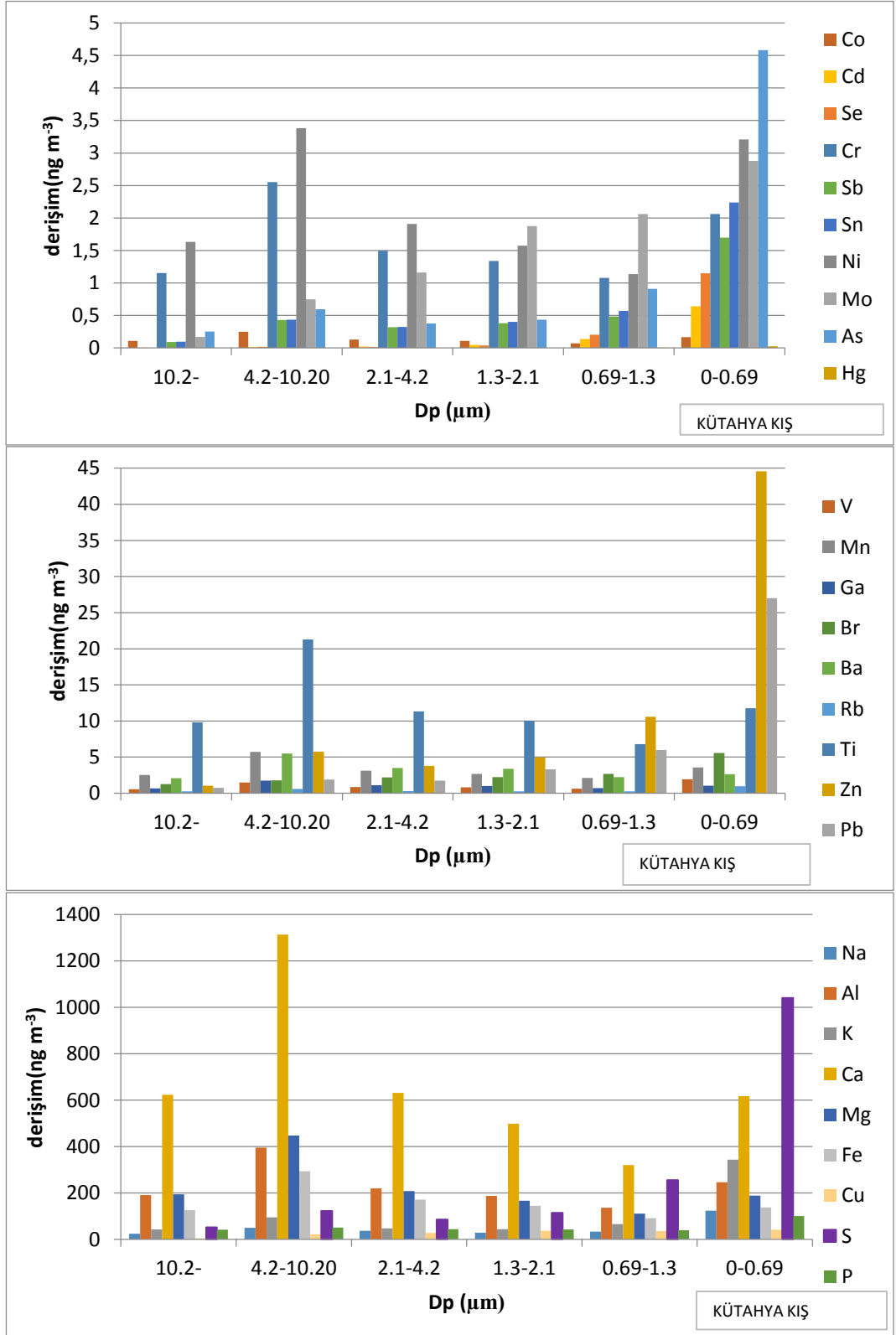
Şekil 5.9’da görüldüğü şekilde Kütahya yaz metal derişimleri genellikle bimodal dağılım göstermiştir.

Kükürt derişimlerinin partikül çapı 1 µm'nin altındaki PM örneklerinde daha yüksel derişimlerde seyrettiği görölmüştür. Bununla birlikte K, As, Pb, V ve Na derişimleri tüm boyut aralıklarında birbirlerine yakın derişimlerde ölçölmüştür.

Sodyum, Mg, Ca, Ti, Fe ve Ba iz elementlerinin birincil piklerinin 1 µm'nin üzerinde olduğu görölmektedir. Bu elementler genellikle yol tozuması, fren ve lastik aşınması gibi süreçlerin sonucunda atmosfere salınırlar (Ham vd., 2010).

Mangan, Fe, Co, Cd, Ni, V ve Mo gibi elementlerin genellikle trafik ve endüstriyel faaliyetler sonucunda atmosfere salındığı bilinmektedir(Geller vd., 2006; Sanderson vd., 2014; Chow 1995;Kumar vd., 2013). Bununla birlikte, bahsi geçen metal derişimleri küçük boyuttaki partiküllerde ölçöldüğünde egzoz ile ilişkilendirilmektedir (Adachi ve Tainosho 2004; Wahlin vd., 2006; Pant ve Harrison 2013).

Kütahya kış mevsimi PM örneklerinin metal derişimleri ise şekil 5.10'da özetlenmiştir.



Şekil 5.10. Kütahya kış mevsimi metal derişimleri

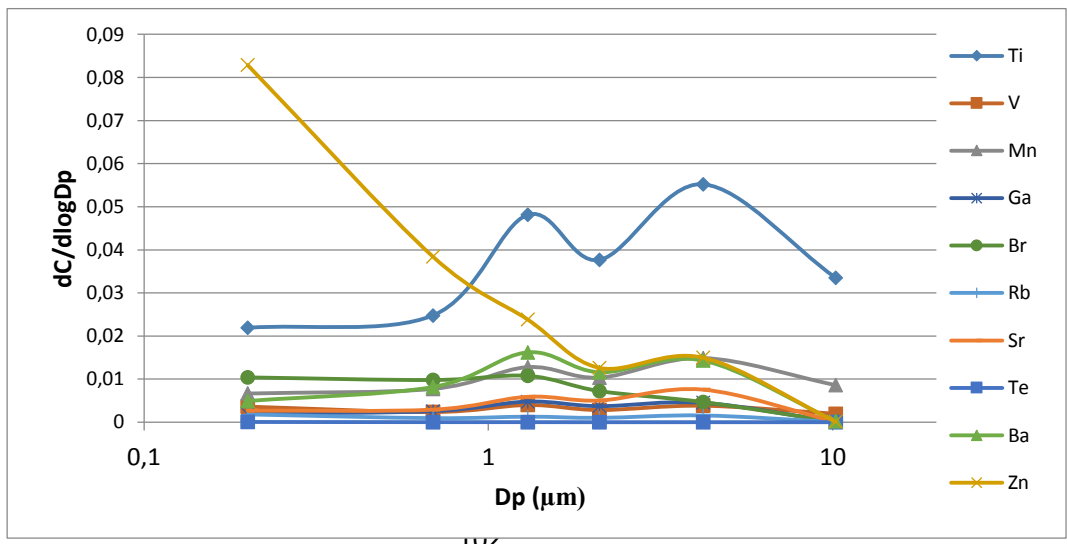
Şekil 5.10'da metal derişimleri ortalamaları ilgili boyut aralıkları ile birlikte verilmiştir. Kükürt, Al, Ca ve Mg derişimleri diğerlerine göre yüksek seviyelerde

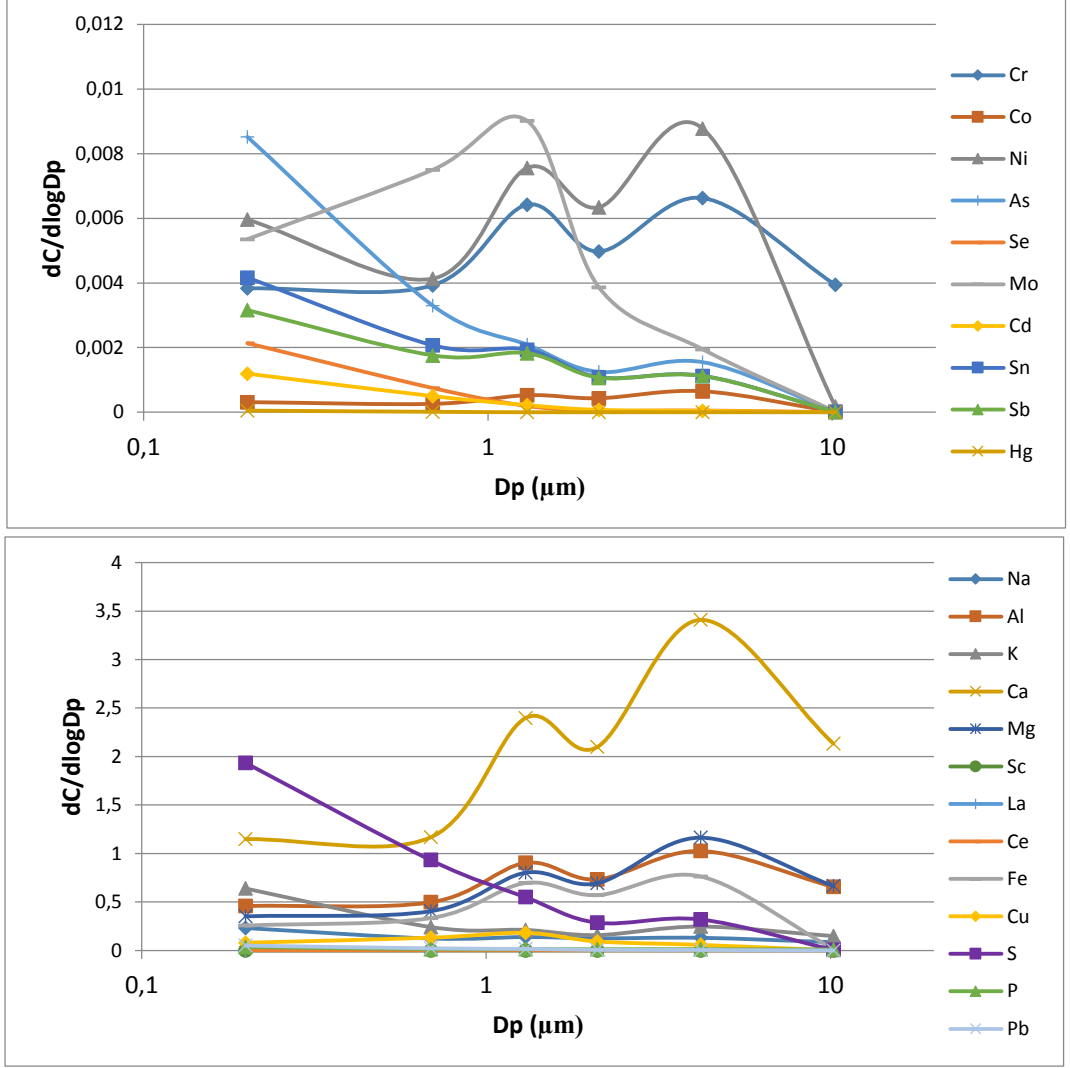
ölçülürken, Hg, Co, Cd ve Se element derişimleri diğer elementlerin derişimlerine nazaran daha düşük derişimlerde görülmüştür.

Yanma ürünleri olarak bilinen Çinko, S, K, Cu, Pb, As, Cd, Se, Mo, Sb, Sn ve Hg element derişimlerinin partikül boyutunun küçük olduğu PM örneklerinde daha yüksek seviyelerde seyrettiği gözlemlenmiştir.

Kalsiyum, Al, Mg, Fe, Mn, Co, Cr ve Ni elementlerinin ise en yüksek derişimleri 4,2-10,2 μm boyut aralığındaki PM örneklerinde ölçülmüştür.

Kütahya PM örnekleri metal derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.11'de verimiştir.





Şekil 5.11. Kütahya kış mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları

Kütahya kış PM örnekleri metal içerikleri incelendiğinde (Şekil 5.11) S, Zn, Sn, Sb gibi yanma ürünü metallerin düşük boyuttaki partiküllerde yüksek derişimlere ulaştıkları görülmektedir. Bununla birlikte, kent merkezi atmosferinde genel metal boyut dağılımı bimodal dağılım sergilemiştir.

Ca, Mg, Na, gibi alkali ve toprak alkali metaller, kaba moddaki partiküllerde daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür.

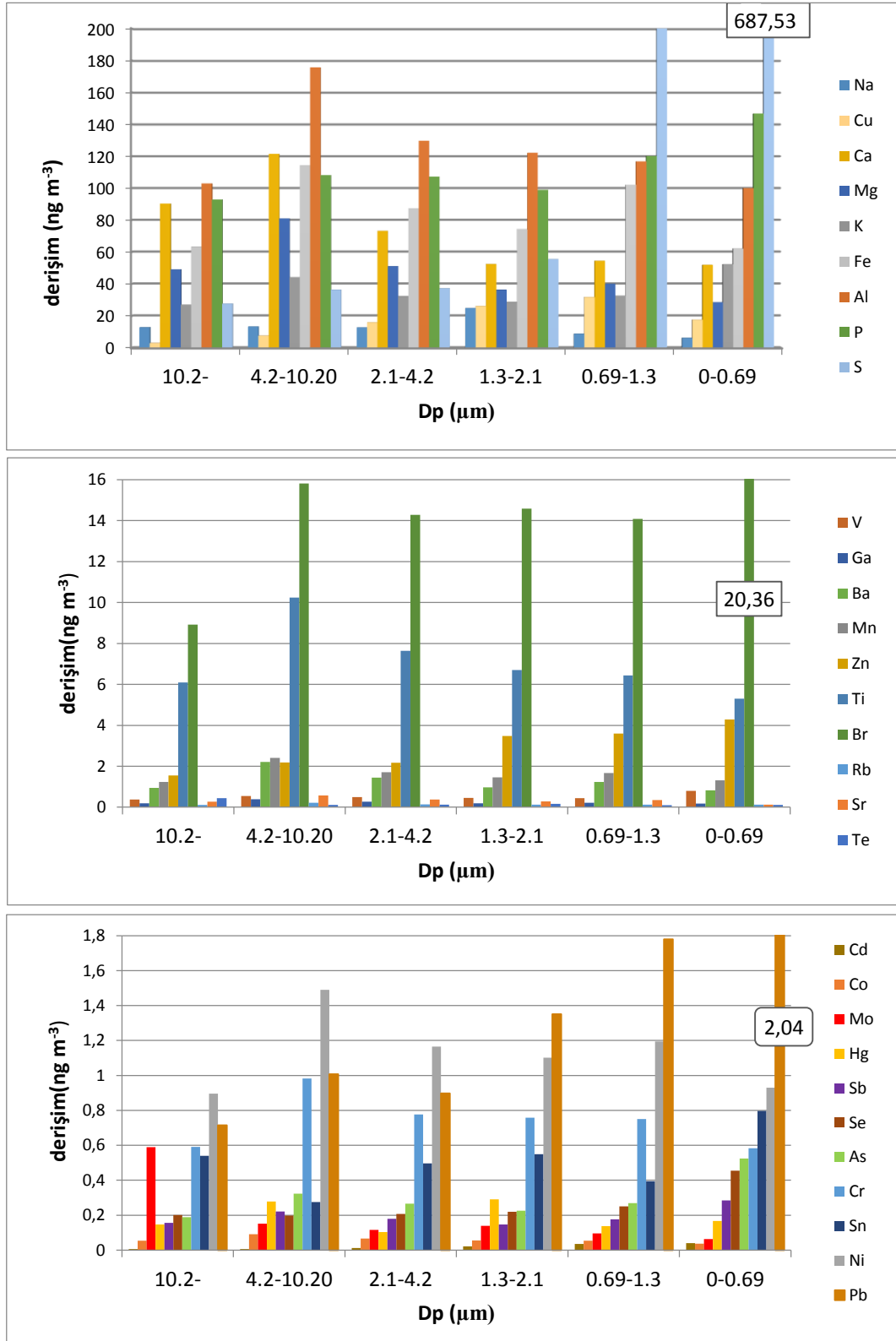
Kömür ve biyokütle yanması, akaryakıt yanması süreçleri sonucunda oluşabilen Se, Br, Pb, Cu, Zn ve As elementlerinin derişimleri özellikle 1,3 μm ve 1,3 μm 'den

küçük boyuttaki partiküllerde yüksek seviyelerde seyretmiştir. Bu elementlerin baskın derişimleri ince moddaki partiküllerde görülürken genellikle antropojenik kaynaklarla (termik santral, endüstri, trafik vb...) ilişkilendirilmektedir (Behera vd., 2015).

Mangan, Cd, Ni ve Mo gibi elementlerin genellikle trafik, endüstriyel faaliyetler ve fuel oil yakılması sonucunda atmosfere salındığı bilinmektedir (Geller vd., 2006; Sanderson vd., 2014; Chow 1995; Kumar vd., 2013). Bununla birlikte, bahsi geçen metal derişimleri küçük boyuttaki partiküllerde ölçüldüğünde egzoz ile ilişkilendirilmektedir (Adachi ve Tainosho 2004; Wahlin vd., 2006; Pant ve Harrison 2013).

Kent merkezi atmosferinde genel metal boyut dağılımı bimodal dağılım sergilemiştir. Bimodal dağılımı oluşturan ilk tepe ince modda görülürken ikinci tepe kaba modda gözlemlenmiştir. İnce moddaki pikin, yüksek sıcaklıktaki süreçlerin sonucunda oluşan elementlerin yoğunlaşmaları ile oluşabileceği düşünülmektedir. Bahsi geçen ince modda görülen pikin genellikle antropojenik kaynaklar ile atmosfere salındığına inanılmaktadır. Kaba modda şekillenen dağılım piki ise hem toprak yüzeyi aşınması hem de mikronaltı partiküllerin kaba partiküller üzerine yoğunlaşması sonucunda oluşabilmektedir (Samara ve Voutsas, 2004).

Göbel yaz mevsimi PM örneklerinin metal derişimleri ise Şekil 5.12'de verilmiştir.

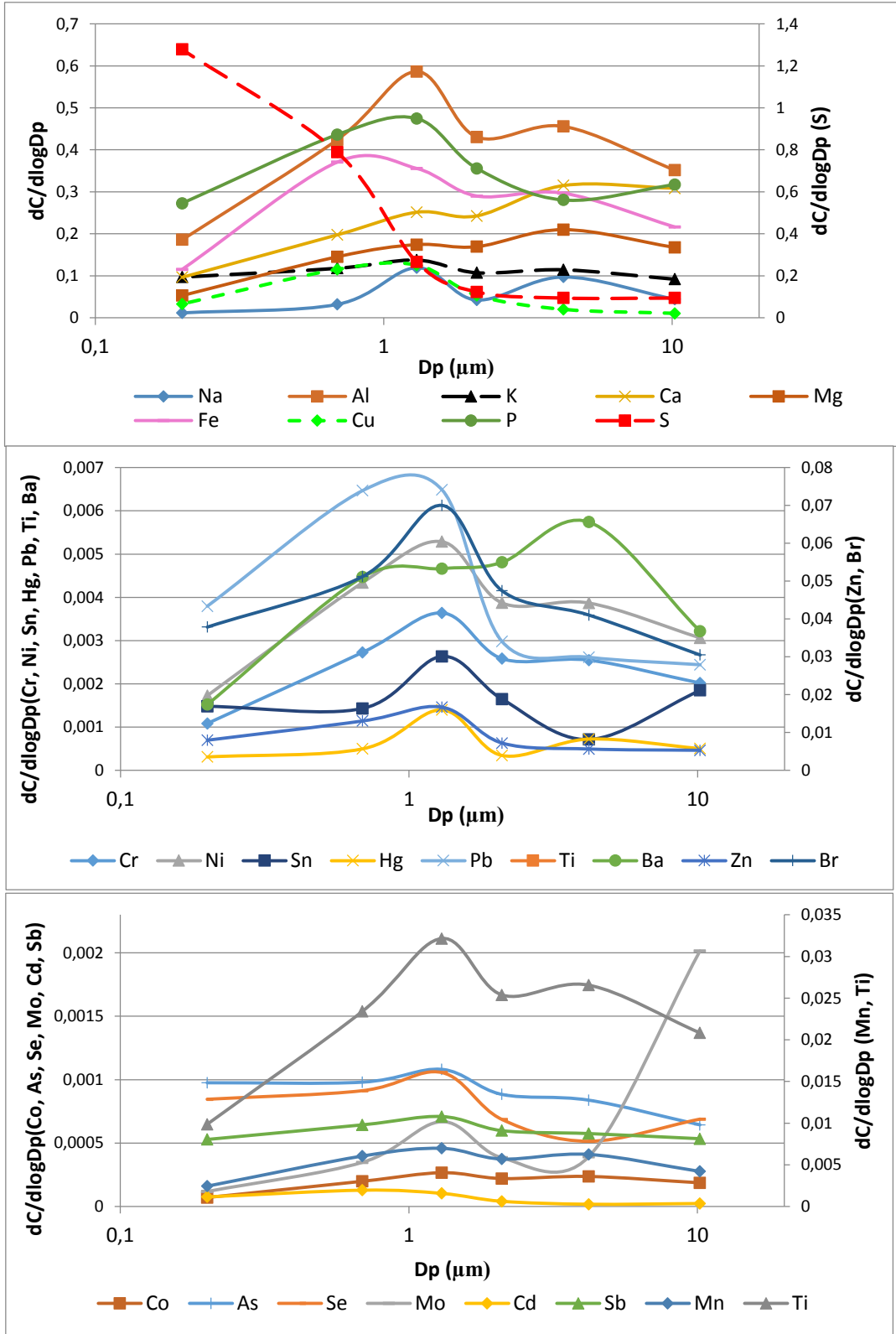


Şekil 5.12. Göbel yaz mevsimi metal derişimleri

Şekil 5.12’de metal derişimleri ortalamaları boyut aralıkları ile birlikte verilmiştir. Kükürt, Al, Ca, P, Fe ve Mg derişimleri diğer metal derişimlerine göre yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Civa, Co, Mo, Sb, Cd ve Se element derişimleri ise Göbel yaz metal derişimleri düşük olan metaller içinde yer almıştır.

Çinko, Pb, P ve S element derişimlerinin partikül boyutunun küçük olduğu PM örneklerinde daha yüksek seviyelerde seyrettiği gözlemlenmiştir. Öte yandan Ti, Ba, Br, Mn, V, Al ve K metal derişimlerinin farklı boyutlarındaki derişim değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Kütahya ve Göbel element derişimleri karşılaştırıldığında kırsal bölge Göbel’in Kütahya’ya göre daha düşük element derişimlerine sahip olduğu görülmektedir.

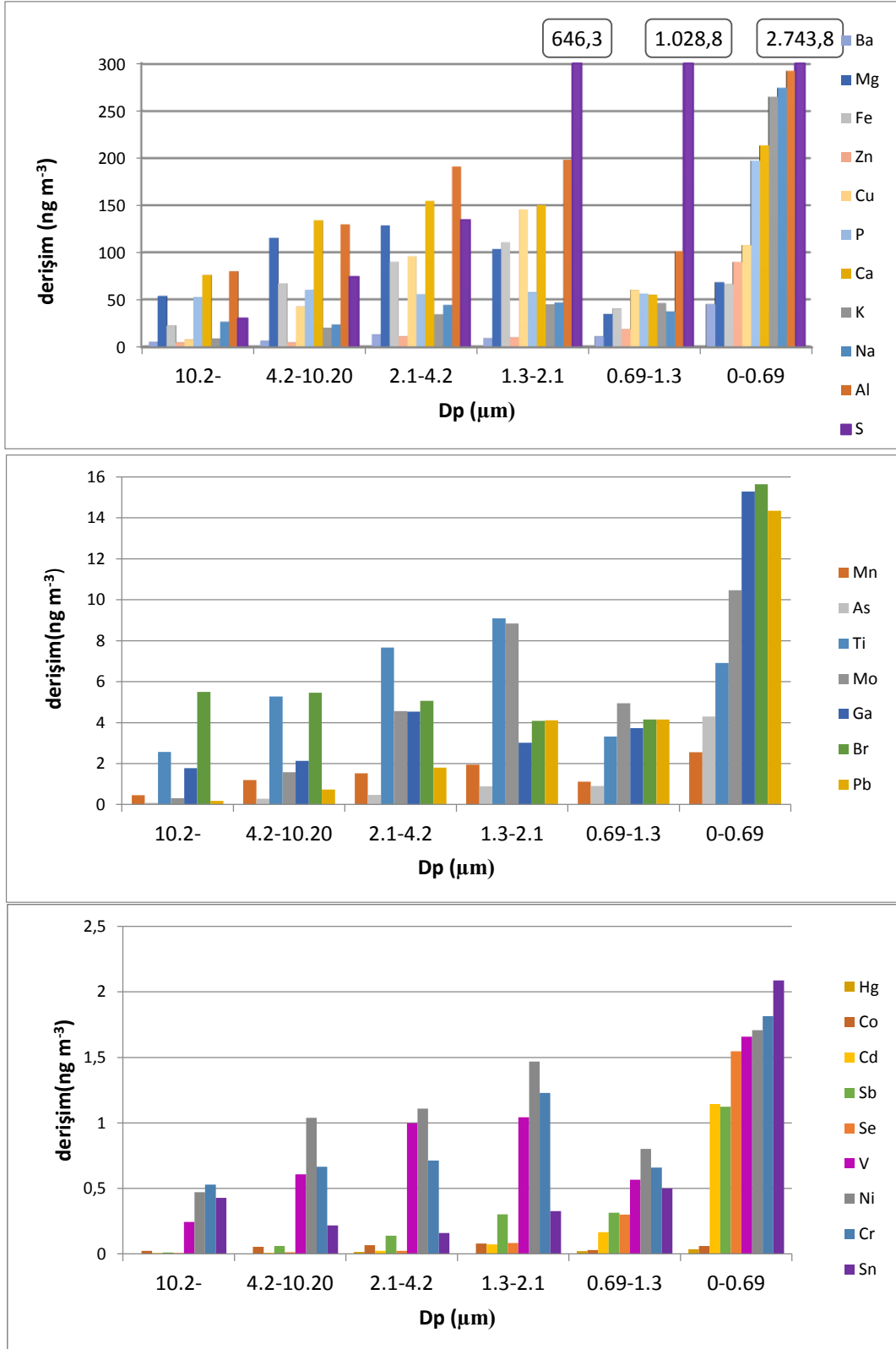
Göbel yaz PM örnekleri metal derişimlerinin boyut dağılımları Şekil 5.13’te özetlenmiştir.



Şekil 5.13. Göbel yaz mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları

Göbel yaz metal derişimleri incelendiğinde (Şekil 5.13) S derişimleri dışındaki metallerin derişimlerinin genelinin bimodal dağılım sergilediği görülmektedir. Na, Al ve Ti metal derişimleri ise bimodal dağılım oluşturmuştur. Öte yandan, Sb, Mn, Co, Cd, K ve Cu metal derişimleri tüm boyutlarda birbirine yakın derişimlerde ölçülmüş, dağılım içerisinde herhangi bir pik oluşumu gözlemlenmemiştir.

Göbel kış mevsimi PM örneklerinin metal derişimleri ise şekil 5.14'te özetlenmiştir.

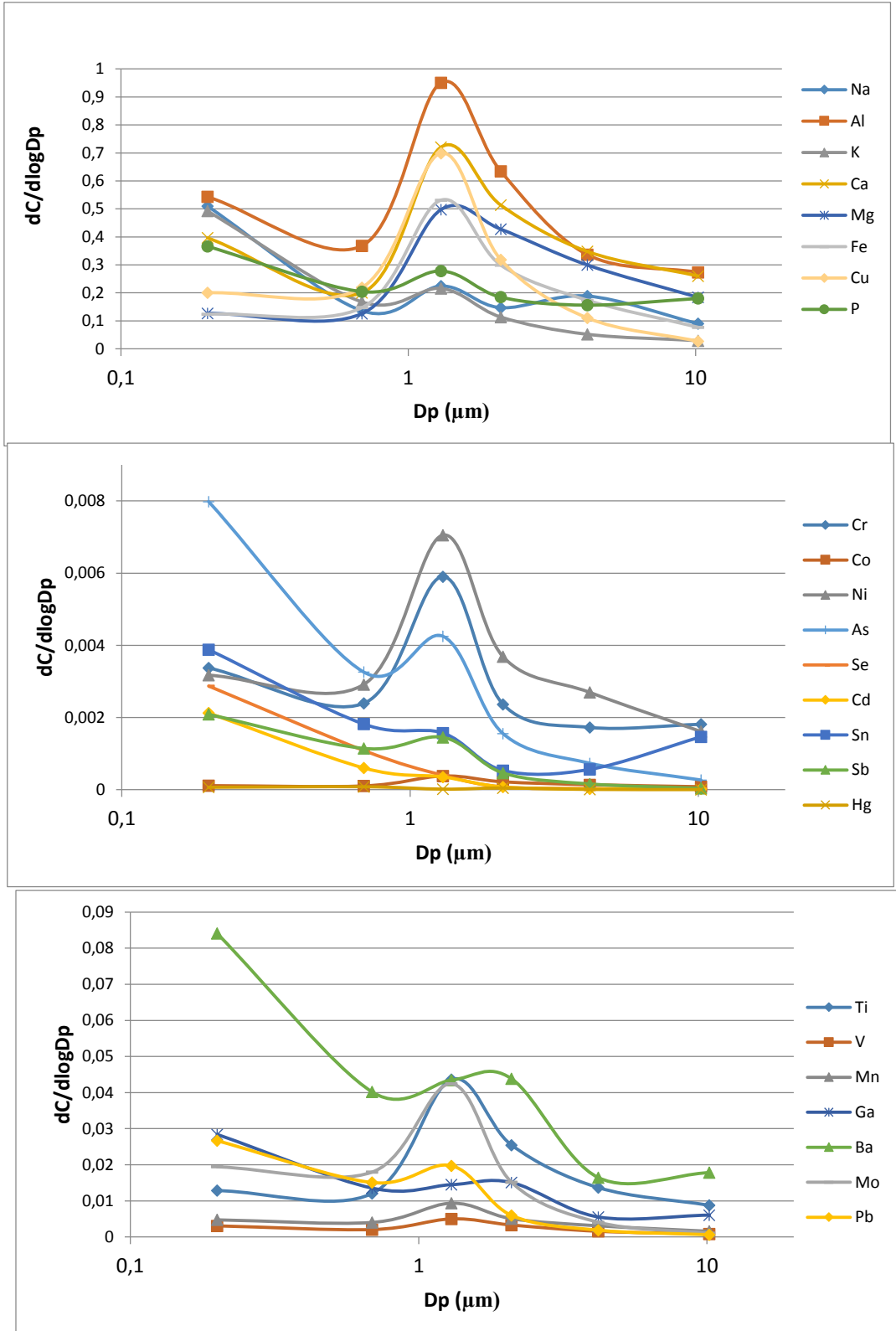


Şekil 5.14. Göbel kış mevsimi metal derişimleri

Şekil 5.14'te Göbel kış metal derişimleri ortalamaları ilgili boyut aralıkları ile birlikte verilmiştir. Kükürt, Al, Ca, Cu, Fe ve Mg derişimleri diğerlerine göre yüksek seviyelerde ölçülürken, Hg, Co, Cd ve Sb element derişimleri diğer elementlerin derişimlerine nazaran daha düşük derişimlerde seyretmiştir.

Çinko, S, K, Pb, Cd, Se, Mo, As, Sb, Sn ve Hg element derişimlerinin partikül boyutunun küçük olduğu PM örneklerinde daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür.

Göbel PM örnekleri metal derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.15'te verilmiştir.

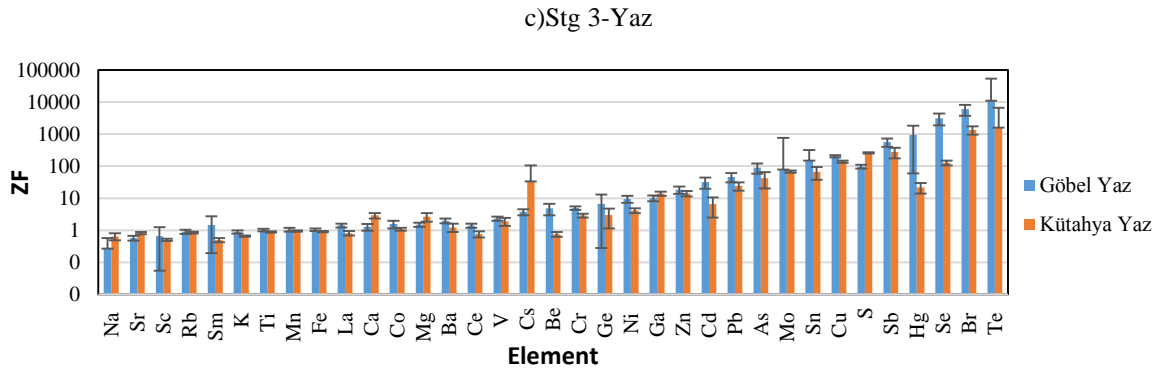
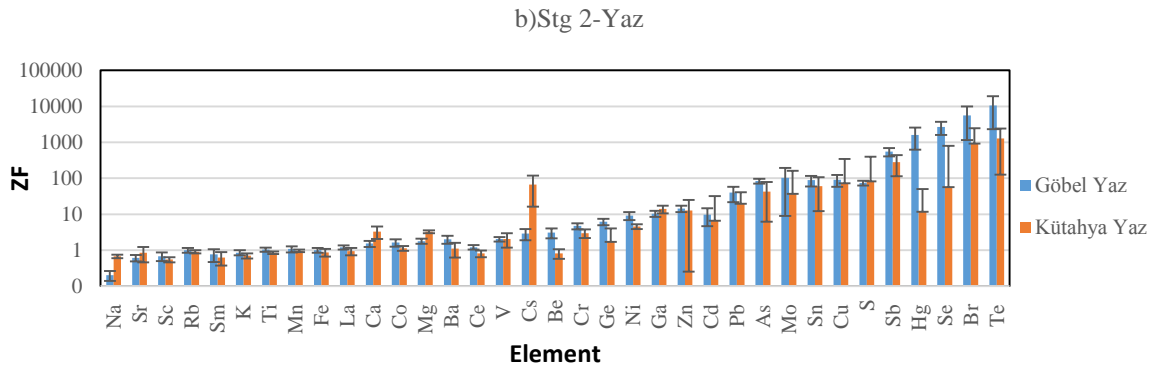
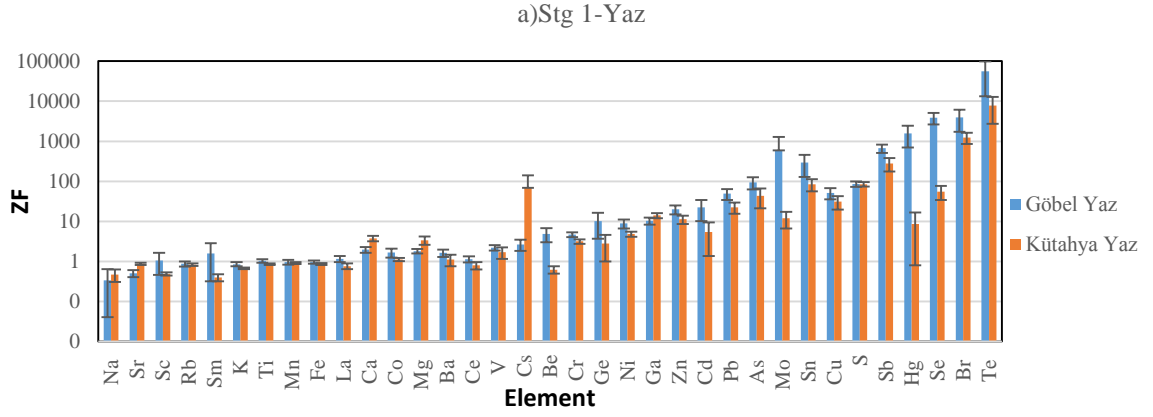


Şekil 5.15. Göbel kış mevsimi metal derişimi-boyut dağılımları

Göbel kış metal derişimlerinin dağılımları incelendiğinde (Şekil 5.15) S, Cd ve Se derişimleri dışındaki metallerin derişimlerinin genelinin bimodal dağılım sergilediği görülmektedir. Sodyum metal derişimleri ise bimodal dağılım oluşturmuştur. Alüminyum, K, Ca, Mg, Fe, Cu, P, Ti, V, Mn, Mo, Pb, Cr, Co, Ni, As, Sn, Sb ve Hg derişimlerinin bimodal dağılımları 1,3-2,1 µm boyut aralığında pik oluştururken; Ga ve Ba elementleri için dağılım piki 2,1-4,2 µm boyut aralığında oluşmuştur.

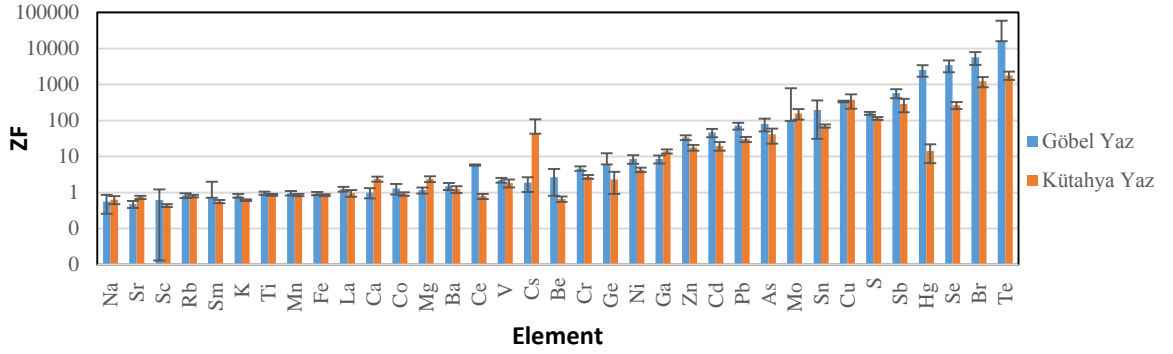
Kütahya ve Göbel istasyonlarında toplanan PM örneklerinden elde edilen elementel derişimler kullanılarak, her element için yaz ve kış mevsimlerinde ilgili boyut aralıklarındaki zenginleşme faktörleri (ZF'ler) hesaplanmıştır.

Yaz mevsimi örnekleri için 6 farklı boyut aralığında toplanan PM örneklerinde gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan ZF değerleri Şekil 5.16a ve 5.16.f'de görülmektedir.

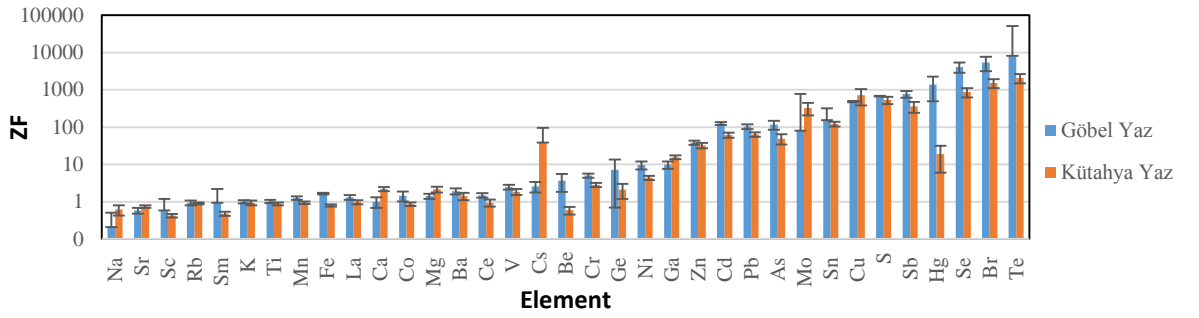


Şekil 5.16. Yaz mevsimi zenginleşme faktörleri

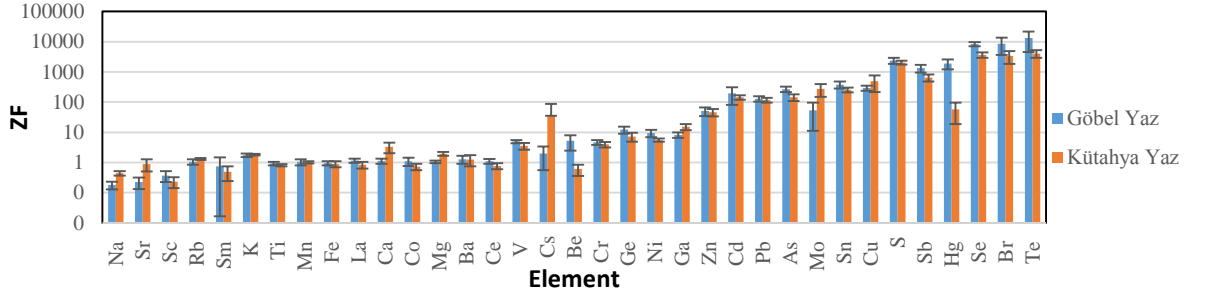
d)Stg 4-Yaz



e)Stg 5-Yaz



f)Backup-Yaz

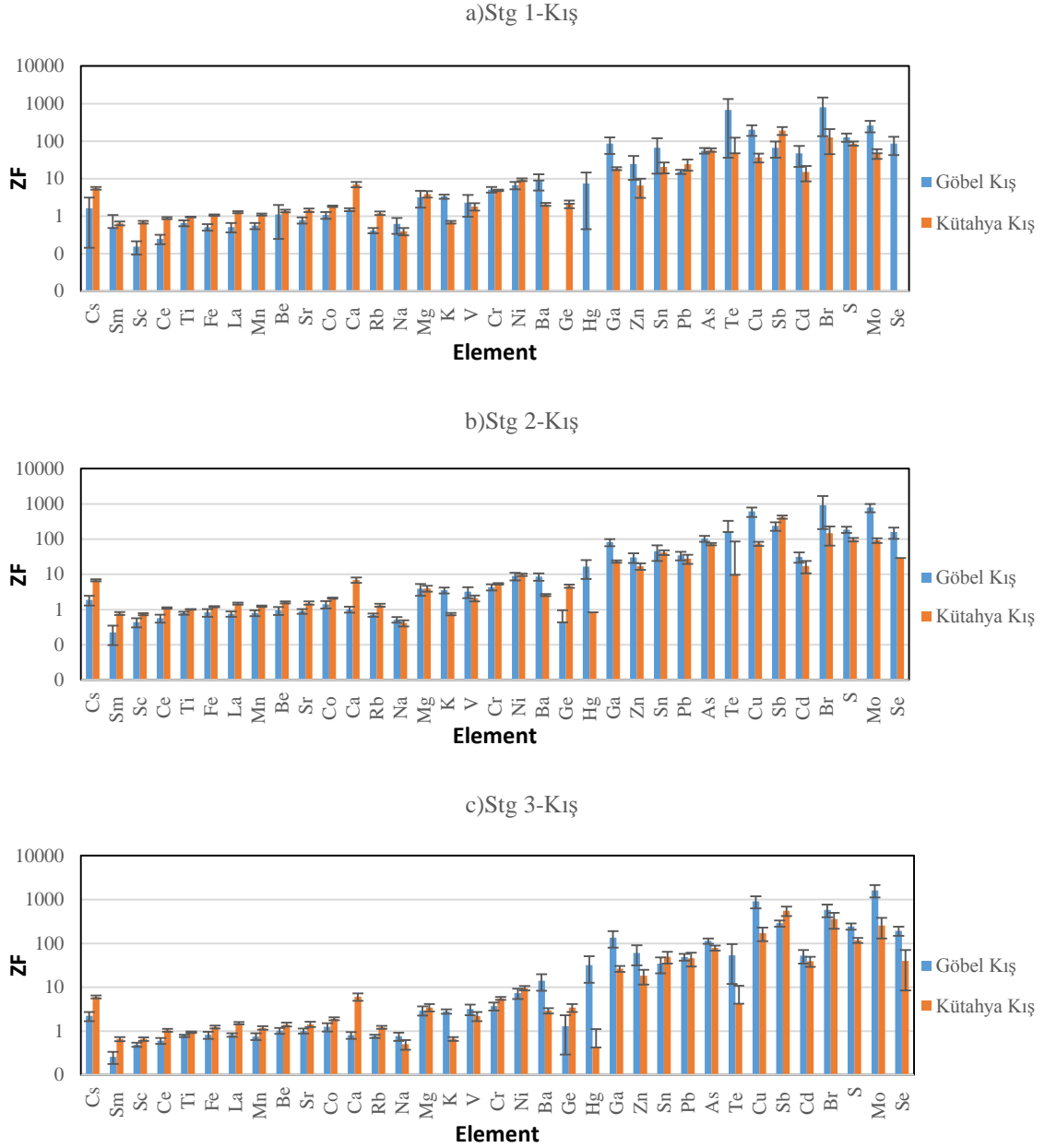


Şekil 5.16. Yaz mevsimi zenginleşme faktörleri (devamı)

Yukarıdaki grafiklere göre; Na, Sr, Sc, Rb, Sm, Ca, Fe, K, Ti, Mg, La, Ba gibi toprak kaynaklı elementler bütün boyut aralıklarında düşük ZF değerleri göstermektedir. Molibden, As, Ni, Zn, Cr ve Cu gibi antropojenik kaynakları olabilen elementler yaz örneklerinde orta seviyede zenginleşirken, kaba partiküllerdeki ZF değerleri ile ince partiküllerdeki ZF değerleri arasında 10 kata kadar önemli farklar olabilmektedir. Antropojenik elementlerin tüm moddaki ZF değerleri birbirlerine yakın ve yüksek seviyelerde görülmektedir. Kalay, Mo, S, Sb, Hg, Se, Br ve Te elementleri ise yaz mevsimi örneklerinde her iki istasyonda da yüksek ZF değerleri göstermektedir.

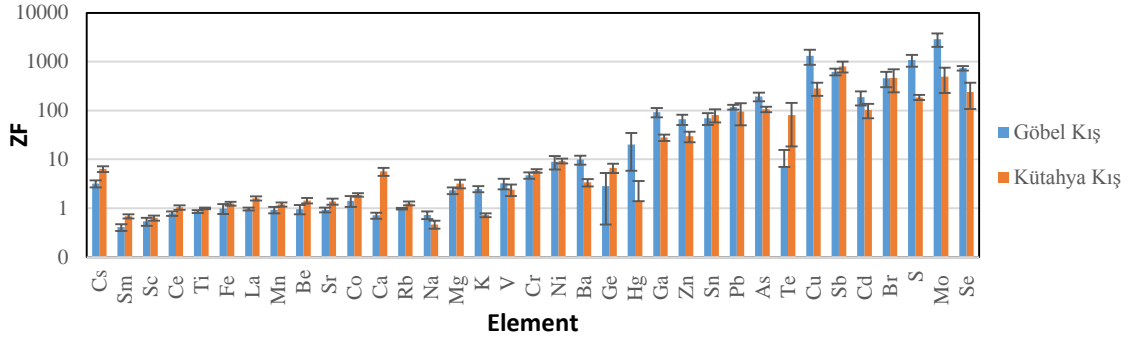
Bu sonuçlar ilgili elementlerin büyük oranda antropojenik kaynaklı olduklarını göstermektedir.

Kış mevsimi örnekleri kullanılarak hesaplanan ZF değerlerini gösteren grafikler Şekil 5.17 a-f arasında görülmektedir.

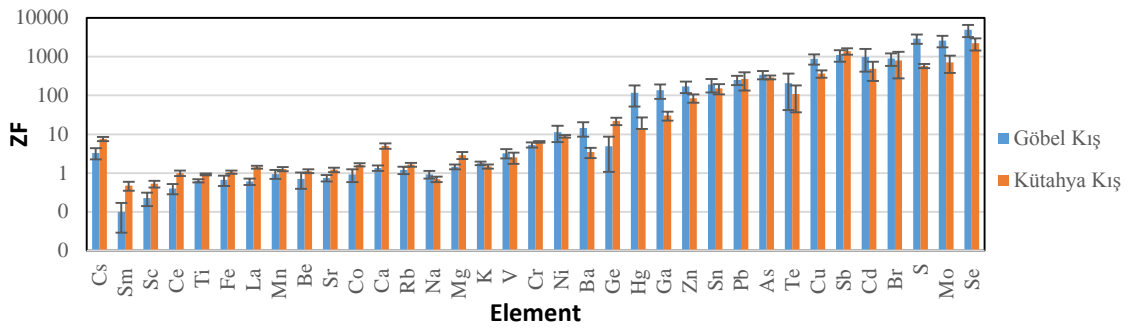


Şekil 5.17. Kış mevsimi zenginleşme faktörleri

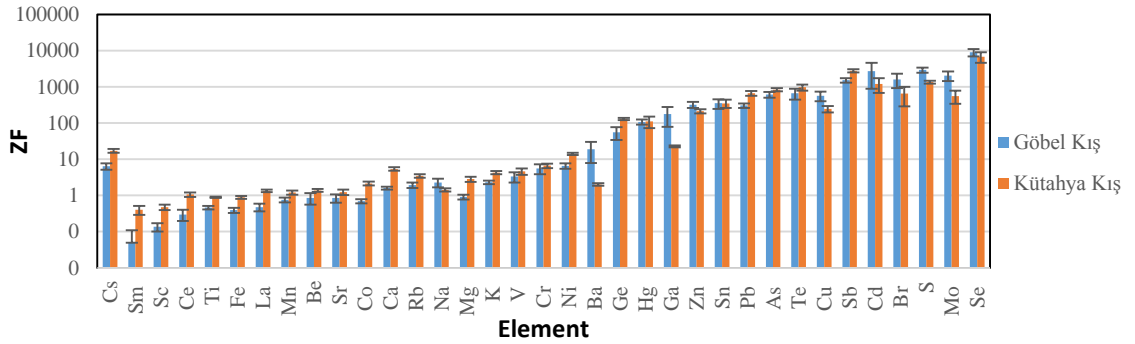
d)Stg 4-Kış



e)Stg 5-Kış



f)Backup-Kış



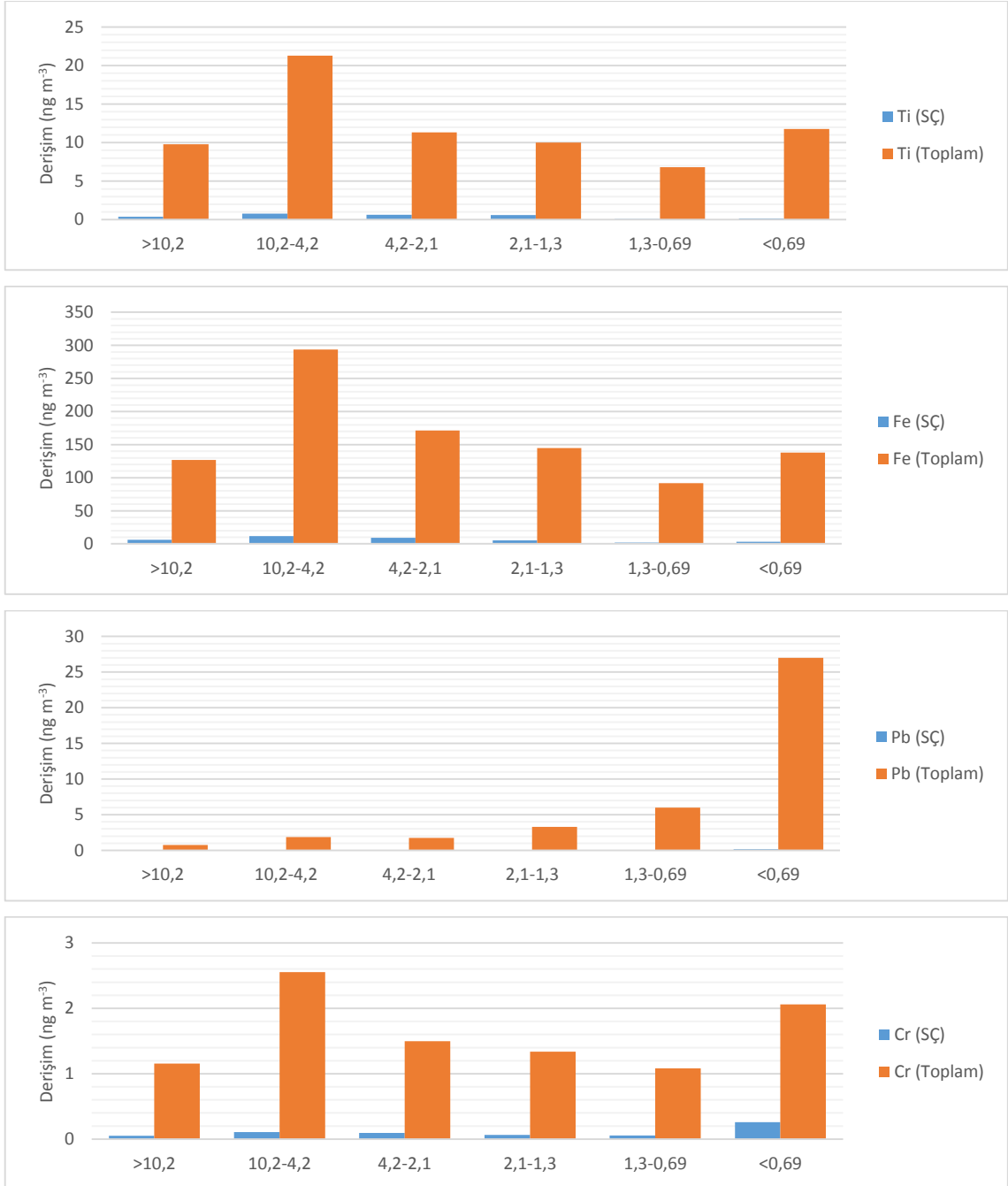
Şekil 5.17. Kış mevsimi zenginleşme faktörleri (devamı)

Yukarıdaki şekillerden elde edilen sonuçlara göre her iki istasyonda da yaz mevsimi örneklerine benzer şekilde Cs, Sm, Sc, Ce, Ti, Fe, La, Mg, Ca ve Na gibi toprak kaynaklı elementler bütün boyut dağılımlarında düşük ZF değerleri göstermektedir. Antropojenik kaynaklı elementlerin ZF değerleri bir miktar daha artarken, özellikle S, Sb, Br, Mo, Se, As ve Cu gibi elementlerin ZF değerleri, yaz mevsimi örneklerine göre önemli miktarda artış göstermektedir. Kış mevsimi ile birlikte evsel ısınma amaçlı kömür tüketiminin artması büyük ölçüde bu sonucu ortaya çıkartabilecek önemli bir faktördür.

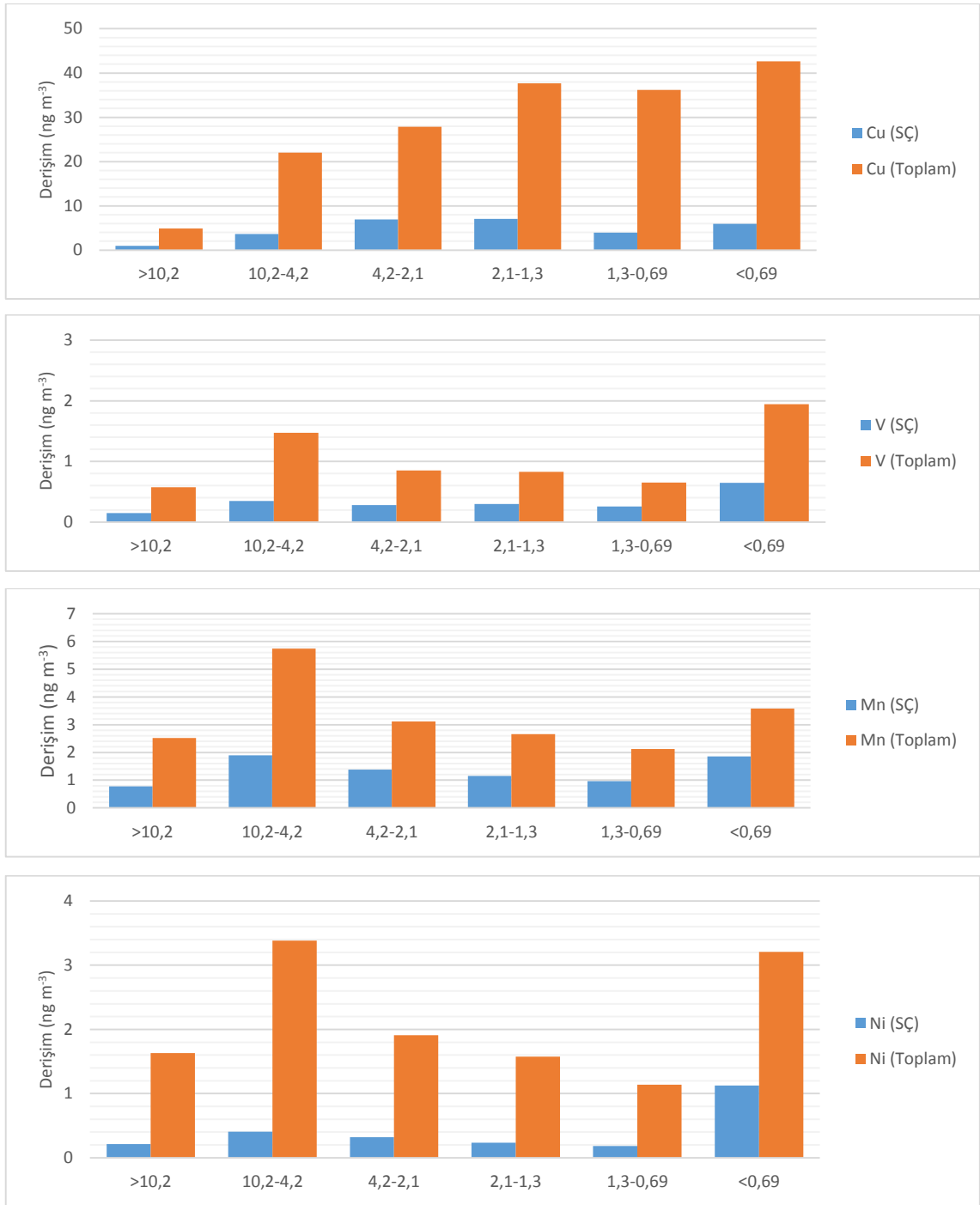
İki istasyonda ölçülen element derişimleri birbiri ile kıyaslandığında;

- Toprak kaynaklı olan Al, Ca, Mg, Mn, Fe ve Ti gibi elementler Kütahya istasyonunda Göbel'e göre daha yüksek derişimlerde bulunmuştur. Bu durumun gözlenmesinde, Kütahya istasyonunda ölçülen PM derişimlerinin Göbel'e göre bütün boyutlar için daha yüksek seviyelerde olması etkilidir.
- Antropojenik kaynaklı elementlerden Cr, Ni, K, Ge, As, S, Sb ve Pb Kütahya istasyonu örneklerinde daha yüksek seviyelerde iken Cu, Zn, Se, Br, Mo Göbel örneklerinde daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür. Bu elementlerin pek çoğu belirli emisyon kaynaklarıyla doğrudan ilişkili olduklarından dolayı, her iki istasyonda ölçülen PM kaynakları arasında da lokal farklılıklar olduğu bu sonuçlardan anlaşılmaktadır.
- Her iki istasyonda da hem PM derişimleri, hem de element derişimleri kış mevsimi örneklerinde artış göstermiştir. Özellikle Kütahya gibi kış mevsiminin oldukça soğuk geçtiği şehirlerde evsel ısınma amaçlı odun ve kömür tüketimleri artmakta, bu durum da doğrudan hava kalitesini olumsuz etkilemektedir. Sadece sanayi tesislerinden kaynaklı hava kirleticilerinin bile yıl boyunca eşit miktarlarda salınmalarına karşın kış mevsiminde azalan atmosferik karışma yüksekliği ve inversiyon gibi olaylar neticesinde hava kalitesinin yaz mevsimine göre daha kötü olduğu göz önüne alındığında, evsel ısınma gibi önemli bir faktörün devreye girmesi hava kalitesi daha da düşürmektedir.
- Elementlerin boyut dağılımları incelendiğinde; her iki istasyonda da elementlerin büyük bir çoğunluğunun literatürde farklı kaynaklarda da belirtildiği gibi çift tepeli, yani iki partikül boyutunda dağıldıkları gözlenmiştir. Bu dağılımının oluşmasındaki ilk faktör, pek çok element için temel kaynak olan kaba yer tozunun rüzgar ve diğer türbülans etmenleri sebebiyle atmosfere karışmasıdır. Antropojenik kaynaklardan, özellikle yanmadan ve motorlu araç egzozlarından salınan partiküller ise 2,5µm'nin altına görülmüştür. Antropojenik elementlerin çoğunun bu boyutta pik göstermesinin başlıca sebebi budur. Antropojenik elementlerin de kaba mod partiküllerde ikinci bir tepe noktası göstermesinin sebebi ise, birikme modundaki antropojenik partiküllerin toprak kaynaklı parçacıkların üzerinde yoğunlaşarak daha büyük partiküller oluşturmasıdır.

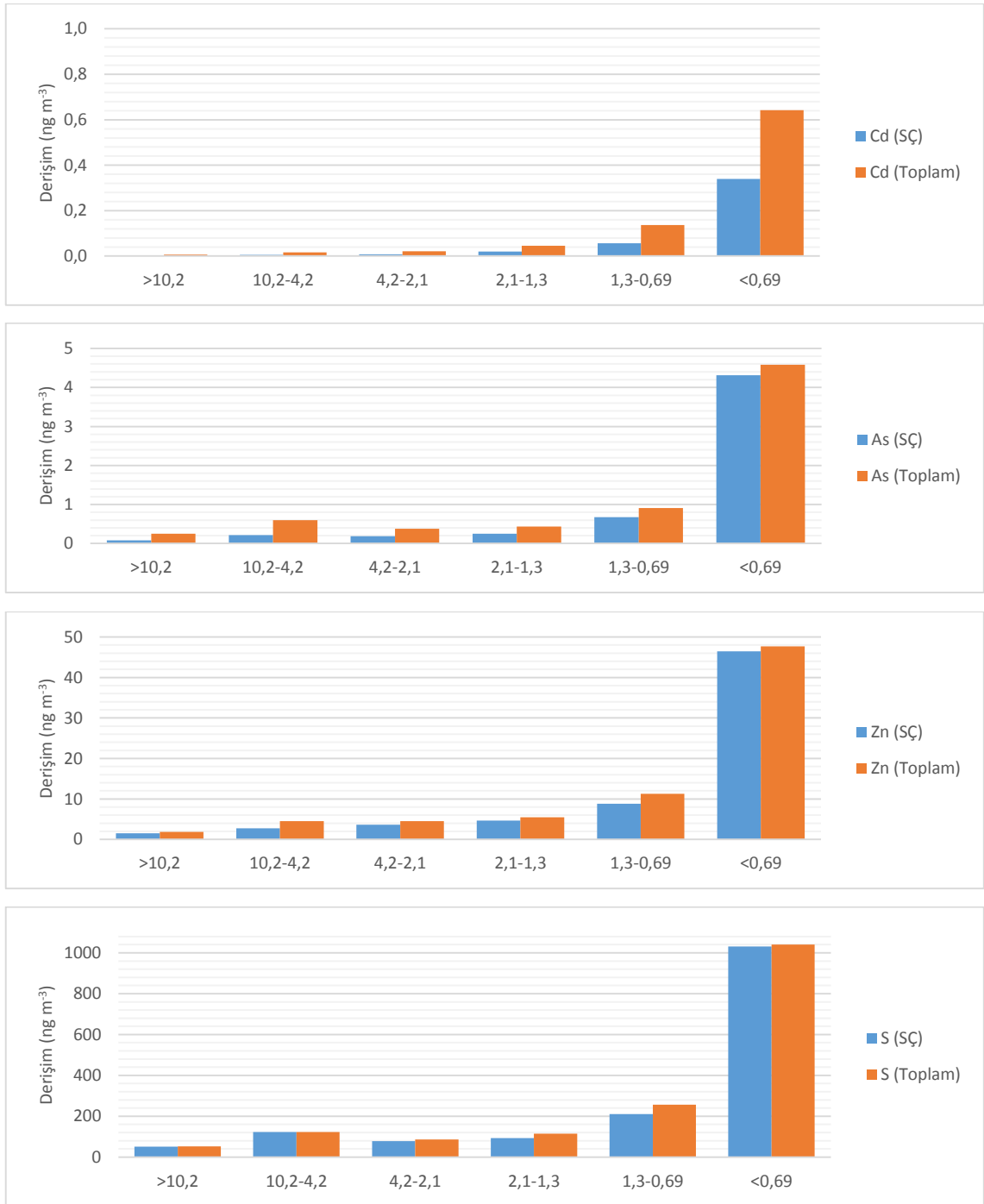
Filtre örneklerinde analizi asit özümlemesi yöntemiyle gerçekleştirilen elementlerin ayrıca suda çözünür derişimleri de analiz edilmiştir. Kütahya istasyonunda kış mevsiminde ölçülen seçili elementler için asitte çözünür-suda çözünür derişimler aşağıda Şekil 5.18’de gösterilmiştir.



Şekil 5.18. Elementlerin suda çözünür/asitte çözünür ortalama derişimleri



Şekil 5.18. Elementlerin suda çözünür/asitte çözünür ortalama derişimleri (devamı)



Şekil 5.18. Elementlerin suda çözünür/asitte çözünür ortalama derişimleri (devamı)

Yukarıda Şekil 5.18’de elementlerin asitte çözünür/suda çözünür derişimleri incelendiğinde; Ti, Pb ve Fe’nin suda çözünürlüğünün yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Bu elementinin suda çözünür derişimlerinin PM boyutuyla da herhangi bir ilişkisi görülmemektedir. Krom ise backup kademesinde, yani $\text{PM}<0,69\mu\text{m}$ seviyesinde diğer boyutlara göre bir miktar daha fazla suda çözünmektedir. Bakır

elementinin suda çözünür ve toplam derişimleri incelendiğinde, PM_{4.2-2.1} ve PM_{2.1-1.3} boyutlarındaki suda çözünür derişimlerin diğeri boyutlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Vanadyum ve manganda ise kaba partiküllerde ve ince partiküllerde suda çözünür derişimlerin birbirine oldukça yakın, fakat en ince partiküllerde diğeri göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Nikel ve kadmiyum elementlerinin suda çözünür derişimleri PM_{<0.69} boyutunda diğeri boyutlara göre önemli oranda artmaktadır. Arsenik, çinko ve kükürt elementlerinde ise suda çözünürlük boyuttan bağımsız olarak hemen hemen bütün PM boyutlarında oldukça yüksektir.

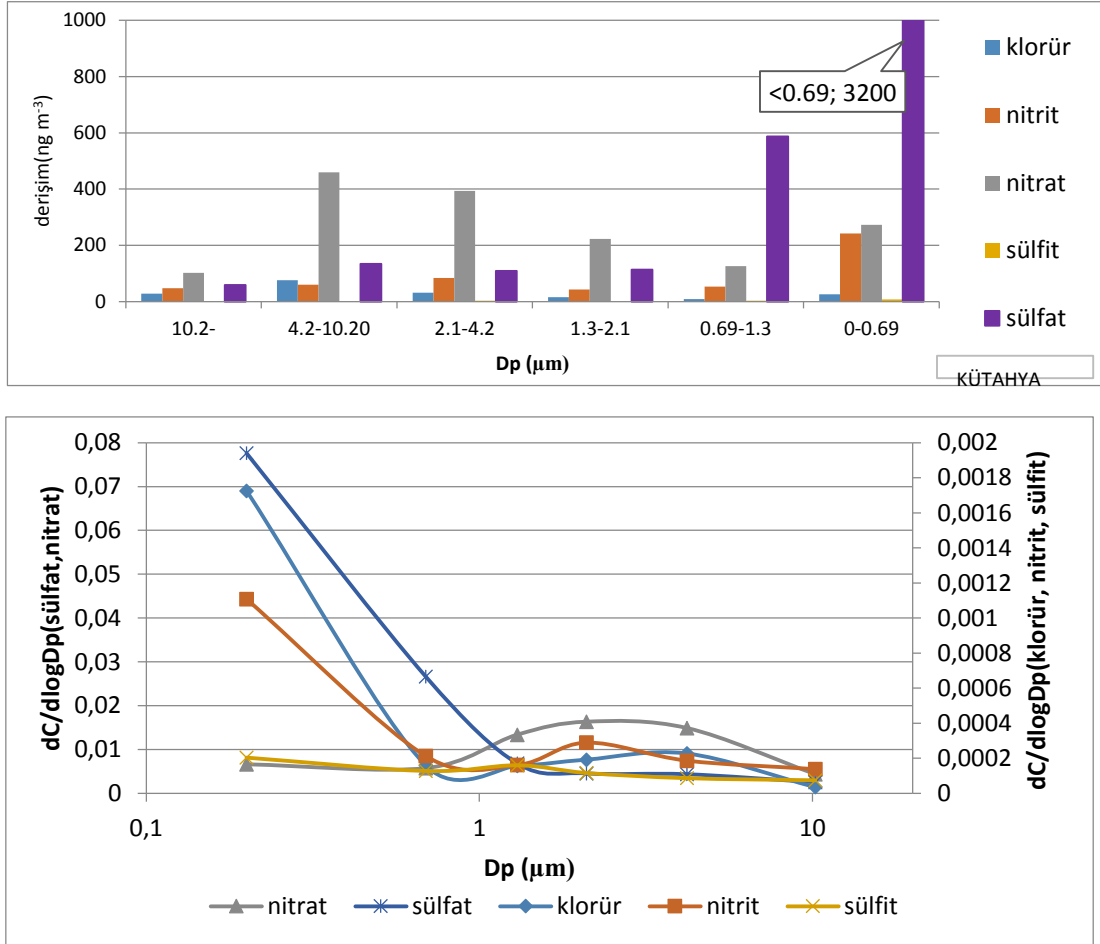
Elementlerin suda çözünürlükleri ile boyutları arasında önemli ilişkiler bulunmaktadır. Partikül boyutunun küçülmesi fiziksel olarak partiküllerin yüzey alanını arttırmaktadır. Bu özellik ise su ile temas eden partikül yüzey alanının artmasına, dolayısıyla elementin çözünürlüğünün artmasına sebep olmaktadır. Elementlerin suda çözünürlüğünü etkileyen daha önemli bir faktör ise kaynaklarıdır. Elementlerin suda çözünür derişimlerinin yüksek olduğu PM örnekleri genel olarak doğal kaynaklardan ziyade antropojenik kaynaklı partiküller olarak nitelendirilmektedirler. Antropojenik partiküllerdeki metaller; metal aşınması, sıcak buhar yoğunlaşması ile oluşan partiküller veya metallerin mevcut partiküller üzerine yoğunlaşması gibi olaylar sonucu görüldüklerinden, toprak kaynaklı partiküllerdekilere göre daha kararsız olmaktadır. Bu sebepten dolayı da farklı atmosferlerde toplanan partikül örneklerindeki elementlerin suda çözünür derişimlerinin toplam derişimlerine oranları bir takım farklılıklar gösterebilmektedir (Heal vd., 2005).

Elementlerin suda çözünür derişimleri ile asitte çözünür derişimleri arasındaki fark, PM sağlık etkisi çalışmaları açısından önemli bir bilgidir. Suda çözünür elementel derişimler ayrıca biyo-yararlılık açısından önem arz etmektedir. Elementlerin suda çözünürlüğü tamamen fiziko-kimyasal birer özellikleri olmakla birlikte, suda çözünür elementlerin insan vücudunda akciğerlerdeki hava değişimi keseciklerinden kana karışmaları, veya cilt yoluyla etki etme mekanizmaları daha hızlı olmaktadır. Literatürde özellikle suda çözünür kirleticilerin kalp hücrelerinde oksidatif stres yaratarak önemli sağlık sorunlarına sebep olabileceğine dair yayınlanmış önemli çalışmalar bulunmaktadır (WHO, 2006). Bu sebeple özellikle S, As ve Cd gibi toksik elementlerin suda çözünür yüzdelilerinin yüksek olması, ekstra sağlık riski oluşturmaktadır.

5.3. PM Anyon Derişimleri ve Boyut Dağılımları

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplam 216 adet PM örneğinin anyon içeriği belirlenmiştir.

Kütahya yaz PM örneklerinin anyon derişimleri ve boyut dağılımları Şekil 5.19'da özetlenmiştir.



Şekil 5.19. Kütahya yaz mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları

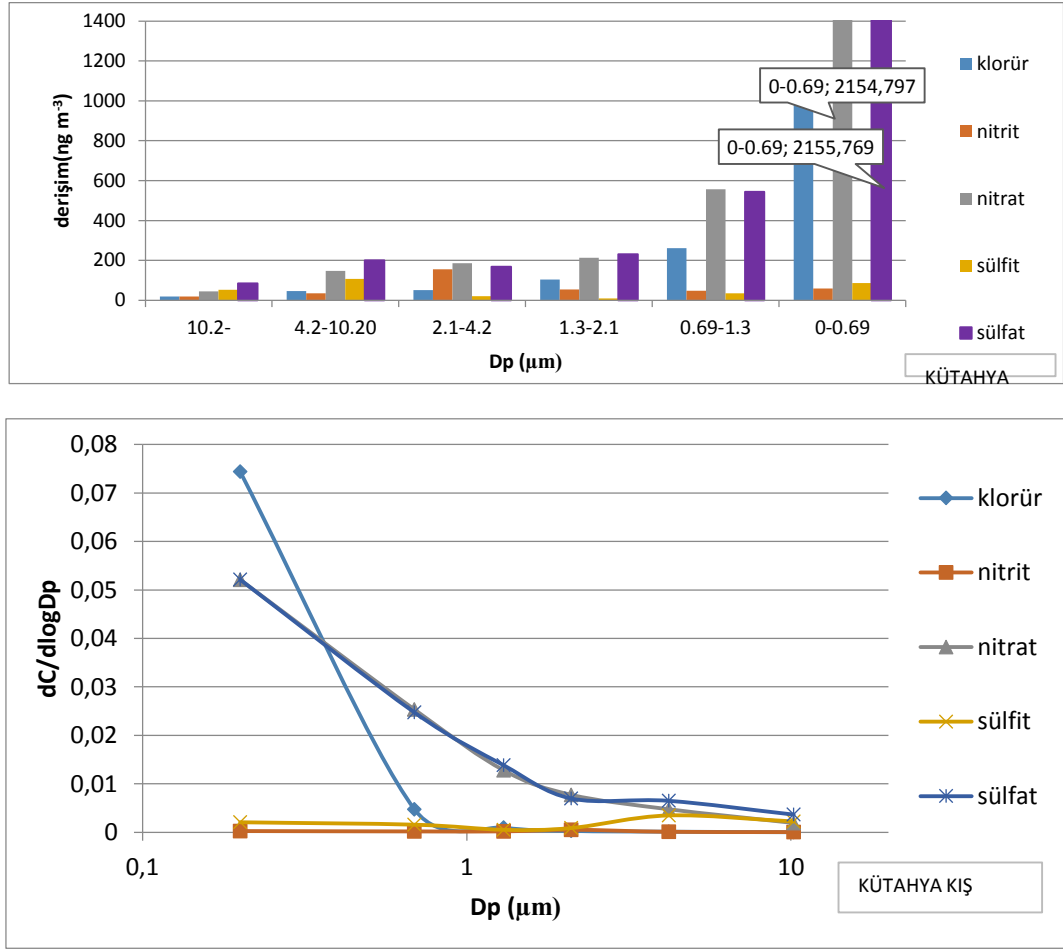
Şekil 5. 19'da görüldüğü üzere sülfat ve nitrat bileşenleri Kütahya yaz PM derişimleri içinde küçük boyuttaki PM örneklerinde daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür.

Nitrit derişimleri unimodal bir dağılım sergilerken, nitrat ve klorür derişimi unimodala yakın bir dağılım göstermiştir.

Nitrit, sülfat ve sülfat bileşenlerinin en yüksek ortalama derişimleri küçük boyuttaki (<1.3µm) PM örneklerinde gözlemlenmiştir.

Kütahya kış PM örneklerinin anyon derişimleri ve boyut dağılımları Şekil

5.20'de özetlenmiştir.

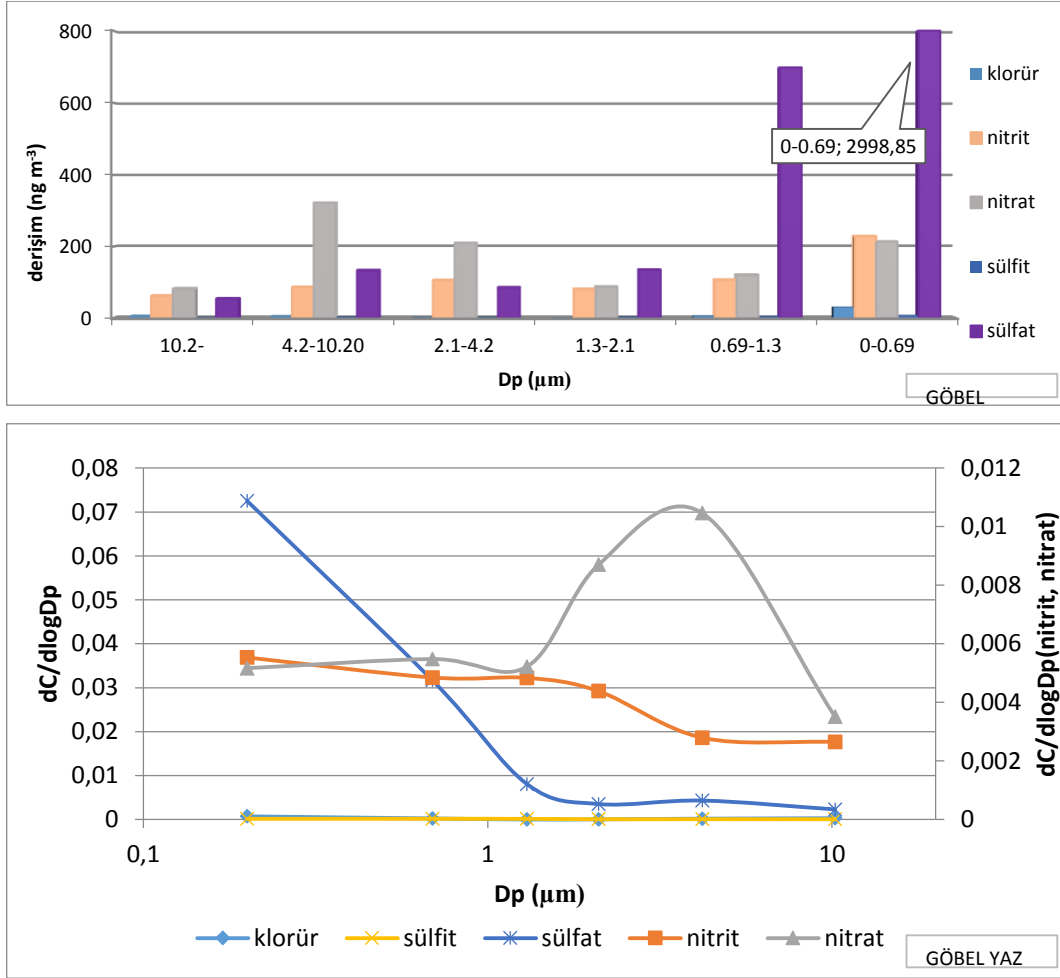


Şekil 5.20. Kütahya kış mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları

Sülfat, klorür ve nitrat derişimleri partikül çapı boyutu düşük PM örneklerinde düşük boyuttakilere göre daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür.

Sülfat ve nitrat derişimlerinin dağılımları neredeyse aynı profili oluşturmuştur. Sülfat derişimleri dağılımı unimodala yakın bir dağılım sergilerken klorür, nitrit, nitrat ve sülfat derişimleri dağılım içerisinde belirgin bir pik oluşturmamıştır.

Göbel yaz PM örneklerinin anyon derişimleri ve boyut dağılımları Şekil 5.21'de özetlenmiştir.

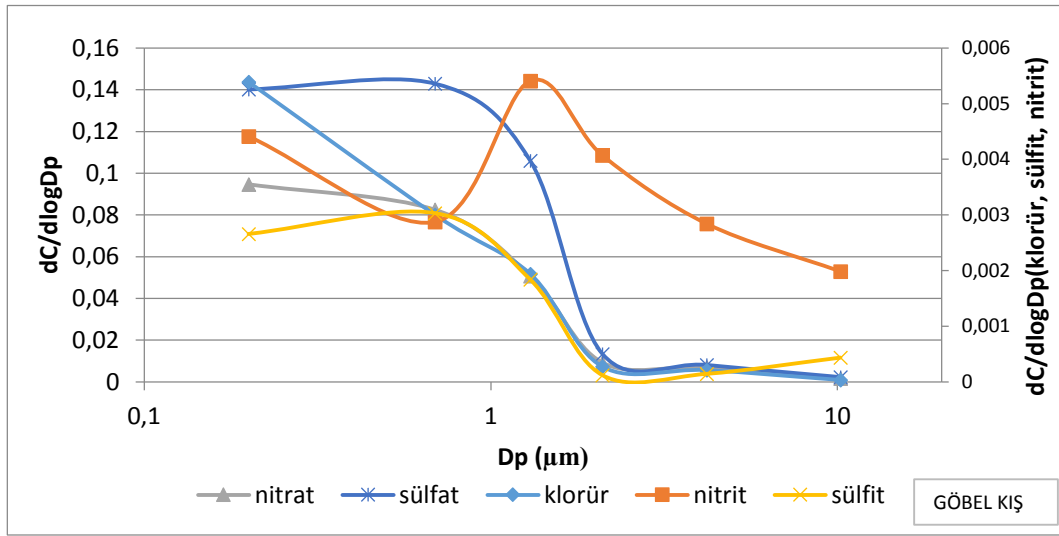
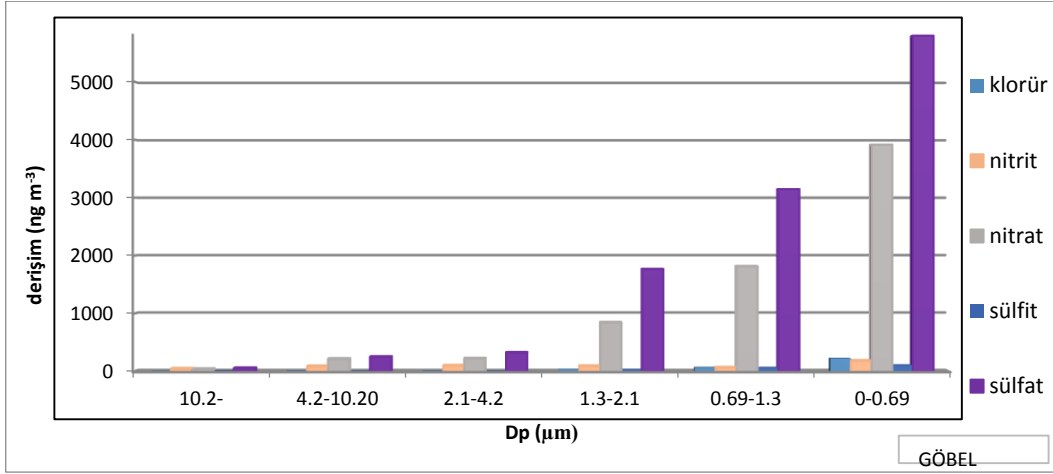


Şekil 5.21. Göbel yaz mevsimi anyon derişimleri ve boyut dağılımları

Göbel yaz anyon derişimleri ortalamaları incelendiğinde (Şekil 5.21) nitrat derişimlerinin unimodal dağılım sergilediği görülmektedir.

Sülfat ve nitrit derişimleri küçük boyut aralıklarındaki derişimlerde daha yüksek seviyelerde ölçülürken, nitrat derişimlerinin en yüksek bulunduğu aralığın 4,2-10,2 μm olduğu gözlemlenmiştir.

Göbel kış PM örneklerinin anyon derişimleri ve boyut dağılımları ise Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22. Göbel kışta anion derişimleri ve boyut dağılımları

Göbel kış sülfat, nitrat ve klorür derişimlerinin partikül boyutu küçüldükçe yükseldiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.22).

Sülfat ve sülfite derişimleri boyut dağılımında benzer profil sergileyerek pik noktası 0,69 µm olan unimodal bir dağılım oluşturmuştur. Nitrit derişimleri 1,3 µm pik noktalı unimodal bir dağılım sergilenmiştir. Klorür ve nitrat derişimleri ise birbirlerine yakın bir dağılım profili çizerken her hangi bir boyutta belirgin dağılım piki göstermemiştir.

Suda çözünür iyonlar, atmosferik aerosolün major bileşenlerini oluşturmaktadırlar. Özellikle aerosol nitrat ve sülfat derişimleri antropojenik kirlenme kaynaklarının katkısının önemli olduğu durumlarda yüksek seviyelere çıkabilmektedir (Deshmukh vd., 2016). Yukarıda gösterilen sonuçlar incelendiğinde;

- Yaz mevsiminde anyonik bileşenlerden Cl⁻ derişimlerinin her iki istasyonda da oldukça düşük seviyelerde olduğu (<30 ng m⁻³), en yüksek derişimlerin PM_{4,2-10,2} aralığında gözlendiği, kış mevsiminde ise bu iyonun derişiminin her iki istasyonda da ince mod PM’de oldukça yüksek seviyelere çıktığı (Kütahya backup kademesinde 1144 ng m⁻³ ve Göbel backup kademesinde 223 ng m⁻³) gözlenmiştir. Klorür iyonunun özellikle ince mod PM derişimlerinin kış mevsiminde yükselmesi, kömür yakılmasıyla doğrudan ilişkilendirilmektedir (Deshmukh vd., 2016; Huang vd., 2016).
- Sülfat ve nitrat, her iki istasyonda da başlıca iyonlar olarak bulunmuştur. Yaz örneklerinde Kütahya istasyonunda ölçülen maksimum ince mod ortalama SO₄²⁻ ve NO₃⁻ derişimleri sırasıyla 3210 ve 273 ng m⁻³ ve Göbel’de 3000 ve 213 ng m⁻³ seviyelerindedir. Kış mevsiminde ise Kütahya’da ölçülen maksimum SO₄²⁻ ve NO₃⁻ derişimleri 2155 ve 2154 ng m⁻³ iken bu bileşenler Göbel’de 5795 ve 3915 ng m⁻³’e çıkmıştır. Özellikle kömür yakılmasından kaynaklanan SO₂’nin oksidasyonu sonucu oluşan SO₄²⁻’nin derişimlerinin kış mevsiminde artması beklenen bir durumken, diğer çoğu parametre açısından daha kirli bir karakter gösteren Kütahya istasyonunda bu iyonların kış mevsimi derişimlerinin Göbel örneklerine göre daha düşük kalması düşündürücüdür. Bu eğilimin başlıca sebebi ise, nisbeten daha kırsal bir bölgede yer alan Göbel istasyonunda mevcut O₃ derişimlerinin Kütahya’ya göre daha yüksek oluşudur. Yüksek O₃ koşullarında SO₂’nin SO₄²⁻’e okside olduğu fotokimyasal tepkimeler daha etkili olmaktadır (Huang vd., 2016).
- Nitrit ve sülfid iyon derişimleri ise her iki istasyonda da yaz ve kış örneklerinde birbirine yakın seviyelerde (241 ng m⁻³ nitrit ve 8,5 ng m⁻³ sülfid) ve kış mevsiminde azalma eğilimindedir.
- Özellikle SO₄²⁻ bileşeninin ince mod PM üzerinde pik gösteren, kaba modda ise oldukça küçük bir pik oluşturan dağılımı, literatürdeki benzer çalışmalarla paralellik göstermektedir (Huang vd., 2016). İyonlar için elde edilen bu boyut dağılımları, aerosolün kaynakları ile atmosfere taşınmaları esnasında maruz kaldıkları kimyasal ve fiziksel süreçler hakkında önemli ipuçları vermektedir.

5.4. PM PAH Derişimleri ve Boyut Dağılımları

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplam 216 adet PM örneğinin PAH içeriği belirlenmiştir.

Analizi yapılan PAH bileşiklerinin ölçüm yerine göre mevsimsel derişimleri Çizelge 5.3-5.6 arasında verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi her iki istasyonda da en yüksek derişimde görülen PAH bileşikleri sırasıyla phe, flt, pyr ve chr'dir. Bu dört bileşik bütün PM boyutlarında baskın PAH'lar olarak göze çarpmıştır. Bileşen bazında ve toplam PAH'larda en yüksek derişimler backup kademesinde ve 5. katmanda görülmüştür. Yanma kaynaklı organik bileşiklerin bu boyut dağılımı özellikle kentsel atmosferde sıklıkla görülen bir durumdur.

Çizelge 5.3. *Kütahya kış PAH derişimleri (ng m⁻³)*

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
flu	0,98	0,39	1,33	0,38	1,60	0,57	1,78	0,87	1,82	0,79	3,75	1,40
phe	1,93	0,52	2,13	0,56	2,53	0,89	2,77	1,01	3,10	1,09	6,22	2,56
ant	0,64	0,12	0,77	0,19	0,83	0,23	0,86	0,31	0,96	0,38	1,93	0,80
flt	2,11	0,68	2,42	0,66	2,71	0,81	2,93	0,76	3,34	0,76	7,87	2,85
pyr	2,10	0,57	2,32	0,47	2,60	0,53	2,83	0,48	3,31	0,65	7,78	2,79
BaA	0,51	0,16	0,54	0,17	0,64	0,24	0,71	0,26	0,85	0,37	1,86	0,72
chr	0,81	0,32	0,95	0,40	1,13	0,44	1,25	0,48	1,42	0,53	3,23	0,98
BbF	0,47	0,15	0,56	0,19	0,58	0,15	0,70	0,20	0,79	0,24	1,74	0,41
BkF	0,48	0,14	0,50	0,13	0,59	0,18	0,69	0,21	0,77	0,21	1,66	0,48
BaP	0,34	0,14	0,43	0,17	0,50	0,24	0,60	0,26	0,68	0,25	1,45	0,52
ind	0,24	0,09	0,25	0,07	0,28	0,08	0,32	0,12	0,37	0,14	0,86	0,39
DahA	0,15	0,06	0,18	0,08	0,21	0,10	0,24	0,12	0,28	0,12	0,71	0,33
BghiP	0,18	0,06	0,18	0,08	0,22	0,06	0,26	0,08	0,31	0,10	0,77	0,28

Çizelge 5.4. *Kütahya yaz PAH derişimleri (ng m⁻³)*

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
flu	0,19	0,07	0,17	0,05	0,18	0,10	0,18	0,06	0,19	0,06	0,38	0,17
phe	0,96	0,44	0,90	0,36	0,89	0,39	1,08	0,53	0,99	0,29	1,75	0,47
ant	0,07	0,02	0,07	0,02	0,07	0,04	0,07	0,02	0,07	0,02	0,17	0,04
flt	0,22	0,10	0,29	0,26	0,18	0,09	0,21	0,08	0,24	0,08	0,66	0,33
pyr	0,17	0,05	0,24	0,21	0,17	0,07	0,19	0,07	0,21	0,06	0,65	0,33
BaA	0,03	0,01	0,06	0,08	0,05	0,02	0,06	0,03	0,07	0,02	0,41	0,22
chr	0,06	0,02	0,11	0,08	0,08	0,02	0,11	0,03	0,12	0,03	0,72	0,34
BbF	0,03	0,01	0,04	0,02	0,04	0,02	0,05	0,01	0,09	0,02	0,47	0,20
BkF	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01	0,04	0,01	0,06	0,02	0,40	0,19
BaP	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,07	0,02	0,46	0,27
ind	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,06	0,02	0,44	0,19
DahA	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,18	0,09
BghiP	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,06	0,03	0,39	0,26

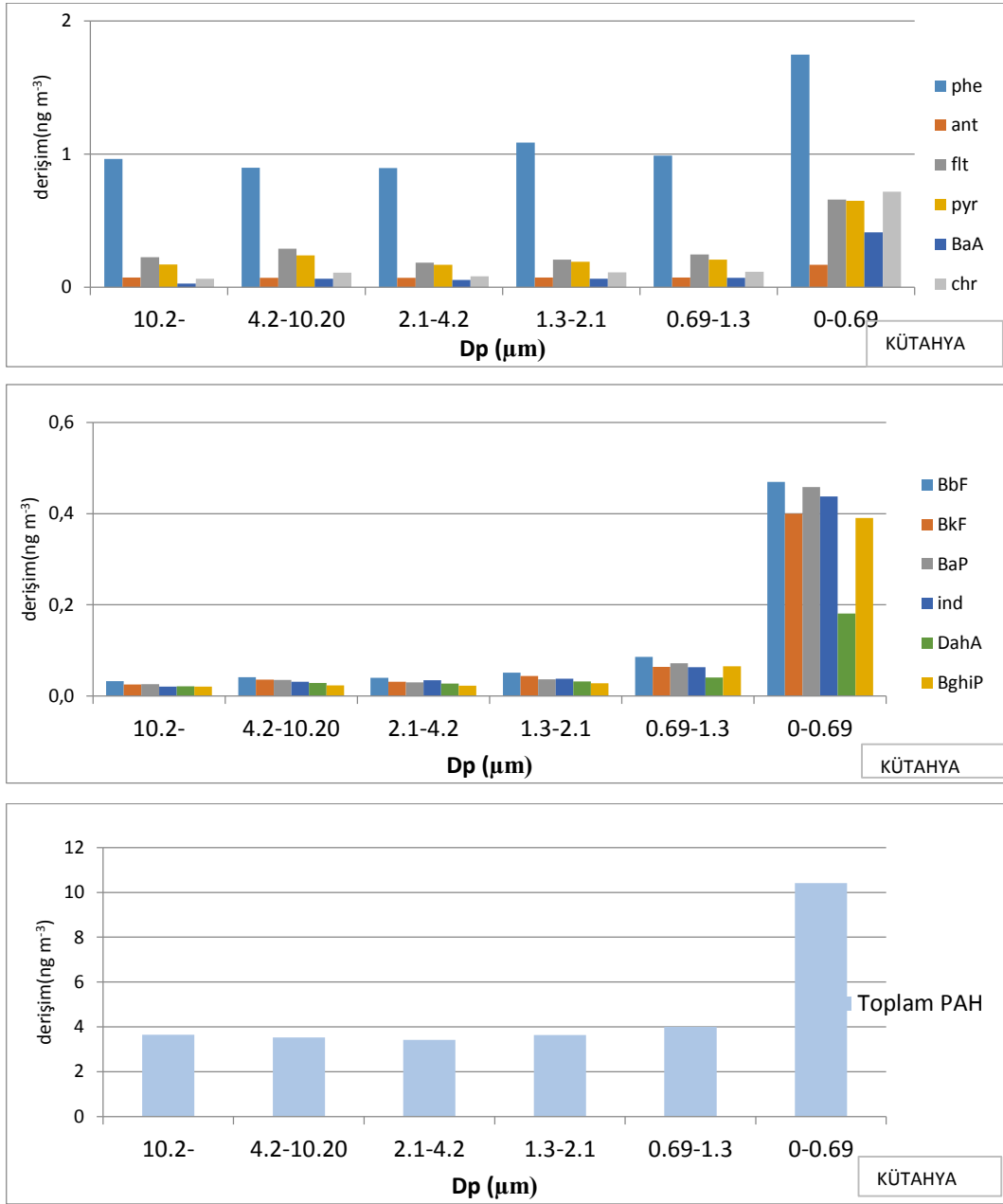
Çizelge 5.5. Göbel kış PAH derişimleri ($ng\ m^{-3}$)

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
flu	0,82	0,61	0,76	0,42	0,93	0,71	0,97	0,59	1,03	0,63	2,22	1,29
phe	1,87	1,33	2,03	1,29	2,11	1,57	2,35	1,38	2,62	1,72	5,29	3,30
ant	0,49	0,28	0,53	0,28	0,57	0,33	0,56	0,25	0,68	0,34	1,29	0,59
flt	1,48	0,65	1,60	1,10	1,63	1,19	1,97	1,40	2,46	1,50	4,82	3,27
pyr	1,62	0,67	1,75	1,02	1,70	1,07	2,08	1,36	2,90	1,94	5,72	3,11
BaA	0,56	0,41	0,58	0,43	0,59	0,44	0,64	0,42	0,79	0,52	1,69	1,08
chr	0,62	0,46	0,65	0,50	0,67	0,53	0,94	0,77	1,19	0,78	3,11	1,62
BbF	0,33	0,29	0,34	0,22	0,60	0,63	0,55	0,52	0,51	0,40	1,56	1,20
BkF	0,28	0,20	0,26	0,14	0,44	0,46	0,43	0,31	0,49	0,28	1,15	0,74
BaP	0,29	0,29	0,19	0,09	0,32	0,28	0,39	0,31	0,48	0,37	0,97	0,55
ind	0,23	0,18	0,24	0,17	0,24	0,17	0,26	0,19	0,34	0,22	0,96	0,74
DahA	0,13	0,17	0,12	0,08	0,12	0,06	0,14	0,12	0,14	0,08	0,41	0,30
BghiP	0,16	0,13	0,16	0,12	0,16	0,09	0,20	0,13	0,21	0,13	0,47	0,29

Çizelge 5.6. *Göbel yaz PAH derişimleri (ng m⁻³)*

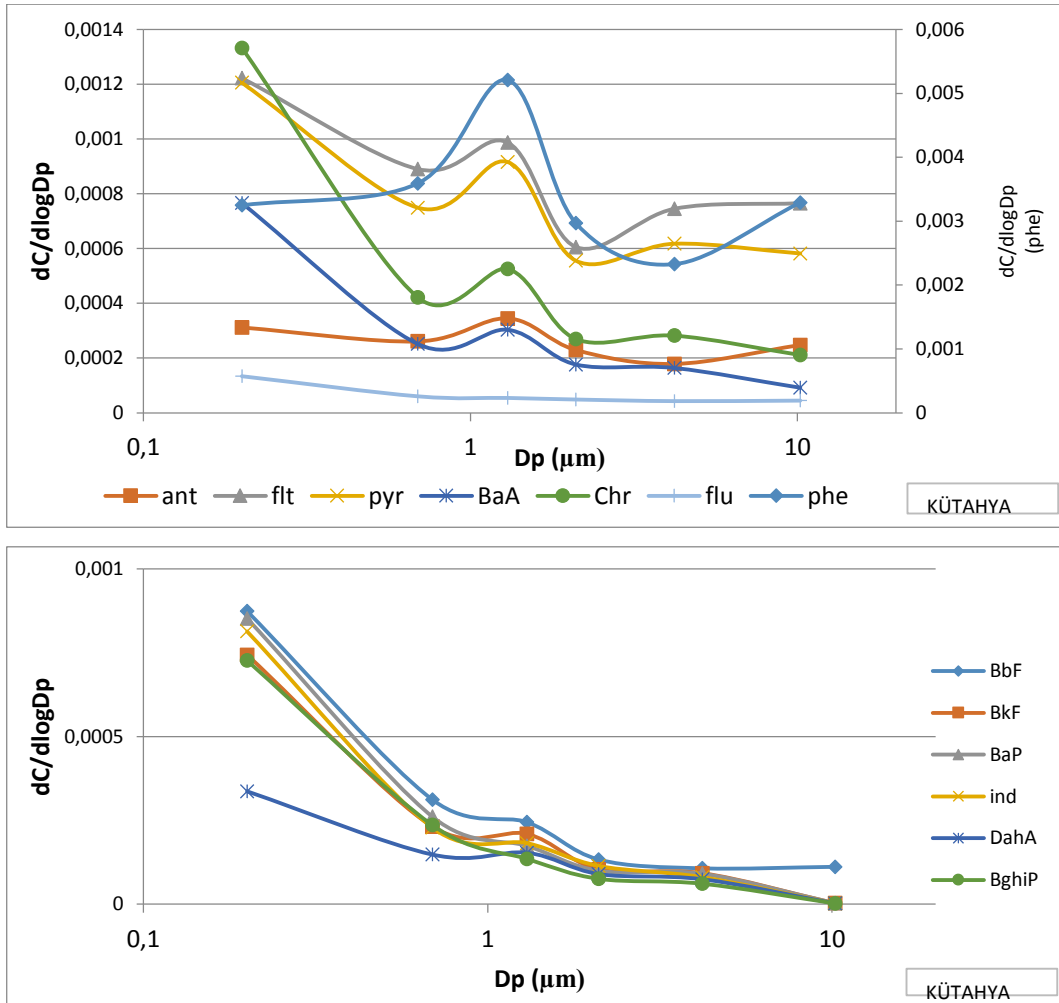
	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
flu	0,19	0,19	0,17	0,15	0,19	0,19	0,19	0,14	0,22	0,18	0,51	0,30
phe	0,63	0,42	0,67	0,43	0,74	0,39	0,95	0,61	1,03	0,69	2,46	1,57
ant	0,06	0,06	0,05	0,02	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,14	0,09
flt	0,20	0,15	0,19	0,09	0,23	0,15	0,23	0,13	0,28	0,18	0,67	0,32
pyr	0,19	0,15	0,18	0,09	0,21	0,15	0,21	0,13	0,25	0,17	0,61	0,35
BaA	0,05	0,03	0,07	0,04	0,07	0,03	0,09	0,04	0,10	0,05	0,46	0,32
chr	0,08	0,06	0,09	0,05	0,09	0,04	0,11	0,07	0,12	0,06	0,67	0,46
BbF	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03	0,06	0,03	0,06	0,03	0,48	0,26
BkF	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,02	0,05	0,03	0,39	0,21
BaP	0,04	0,03	0,05	0,03	0,08	0,09	0,05	0,03	0,07	0,05	0,31	0,19
ind	0,02	0,01	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,37	0,21
DahA	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,17	0,14
BghiP	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05	0,03	0,28	0,28

Kütahya yaz mevsimi PM PAH derişimleri Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23. Kütahya yaz mevsimi PAH derişimleri

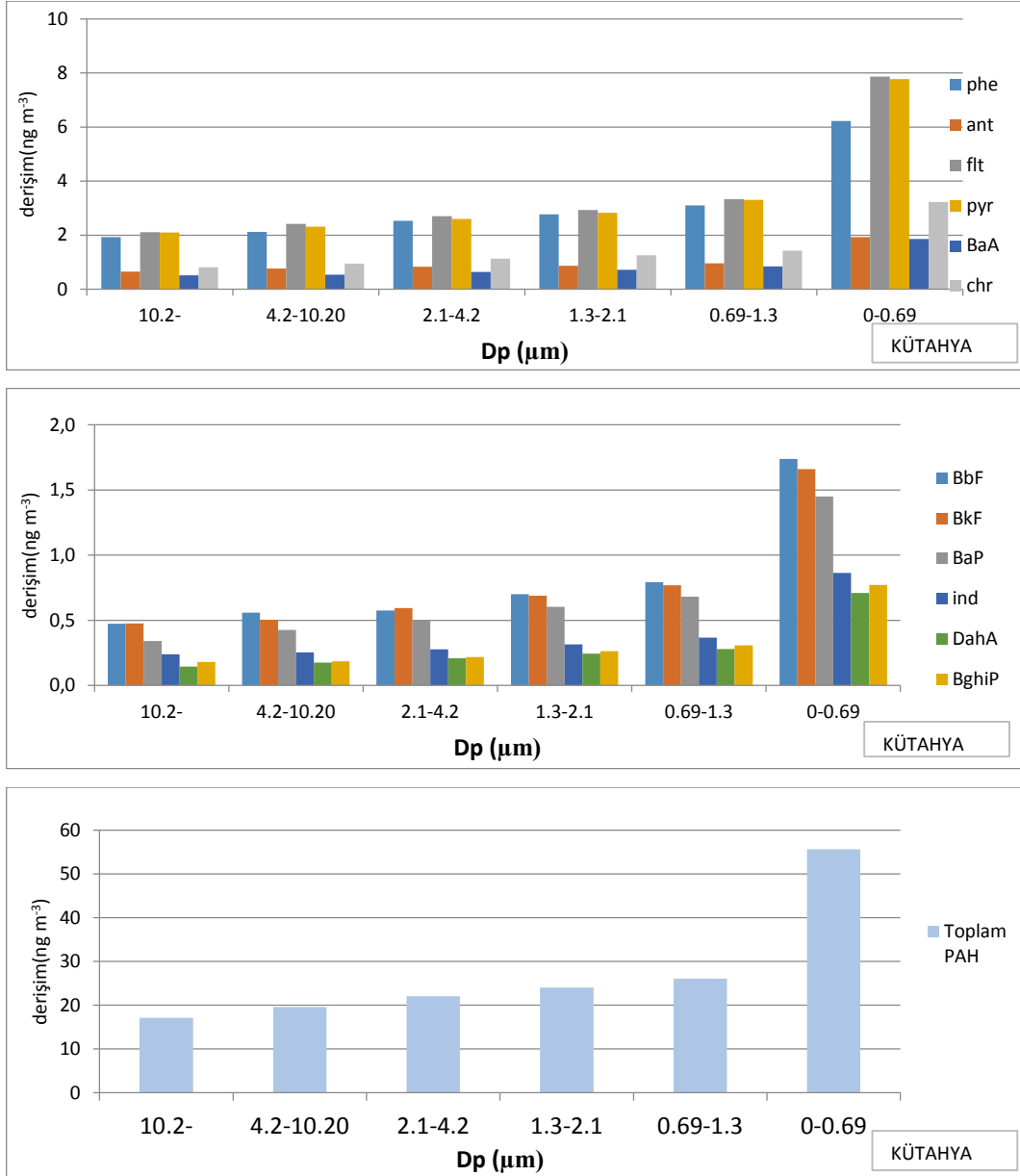
Şekil 5.23'te de görüldüğü gibi Kütahya kentsel istasyonunda yaz mevsiminde en yüksek PAH derişimleri backup katmanında toplanan partiküllerde ölçülmüştür. Kütahya yaz PM örnekleri PAH derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.24. Kütahya yaz mevsimi PAH boyut dağılımları

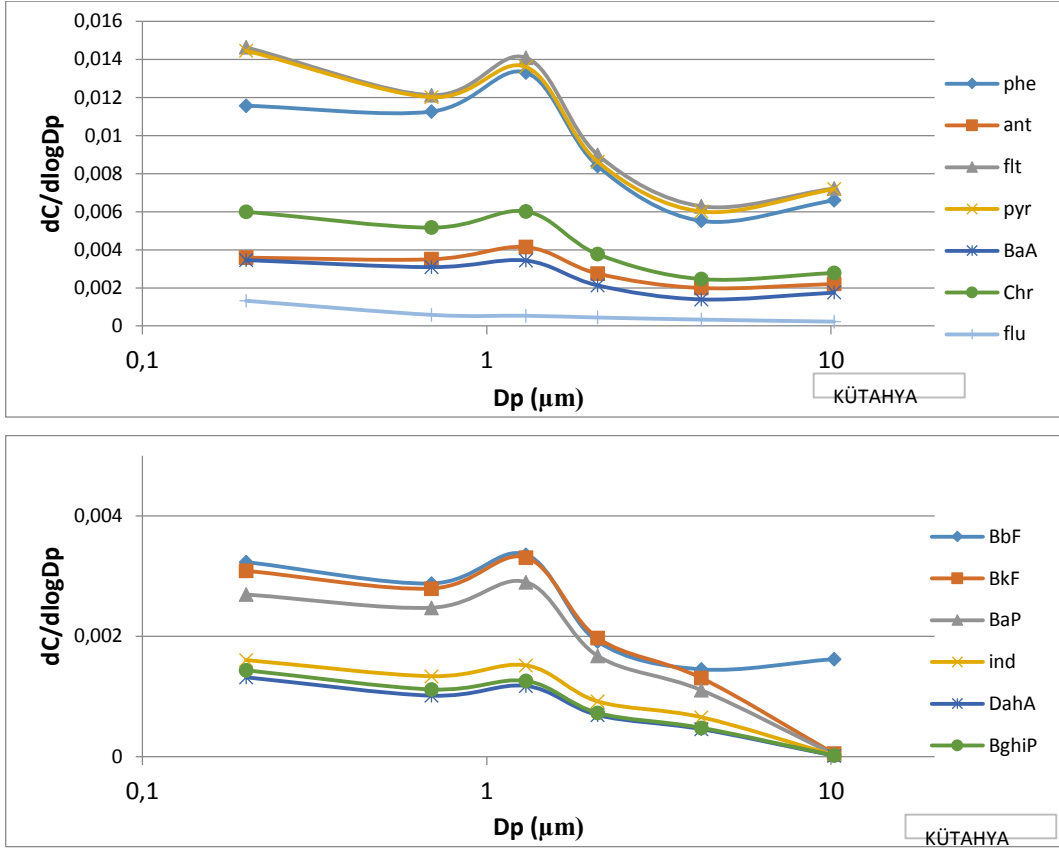
Şekil 5.24'te görüldüğü şekilde Kütahya yaz PAH derişimleri genellikle unimodal dağılım göstermiştir. Bütün PAH derişimlerinin partikül çapı 1 μm 'nin altındaki PM örneklerinde daha yüksek derişimlerde seyrettiği görülmüştür. Bununla birlikte flt, pyr ve chr derişimleri bimodal dağılım göstermiştir. Floren ve DahA ise boyut dağılımında pik noktası göstermemiş, bütün boyutlarda hemen hemen birbirine yakın derişimlerde ölçülmüştür. 5 ve 6 halkalı PAH bileşikleri ise genelde en küçük partiküllerde diğer boyutlara göre oldukça yüksek derişimlerde ölçülmüştür. Bu dağılım literatürdeki yakın çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Duan vd., 2005; Wu vd., 2006).

Kütahya kış mevsimi PM örneklerinin PAH derişimleri ise şekil 5.25'te özetlenmiştir.



Şekil 5.25. Kütahya kış mevsimi PAH derişimleri

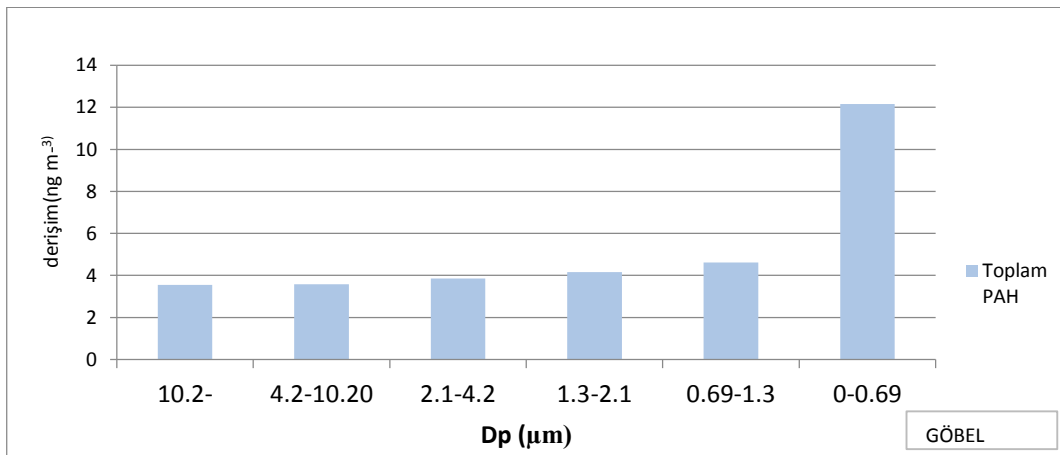
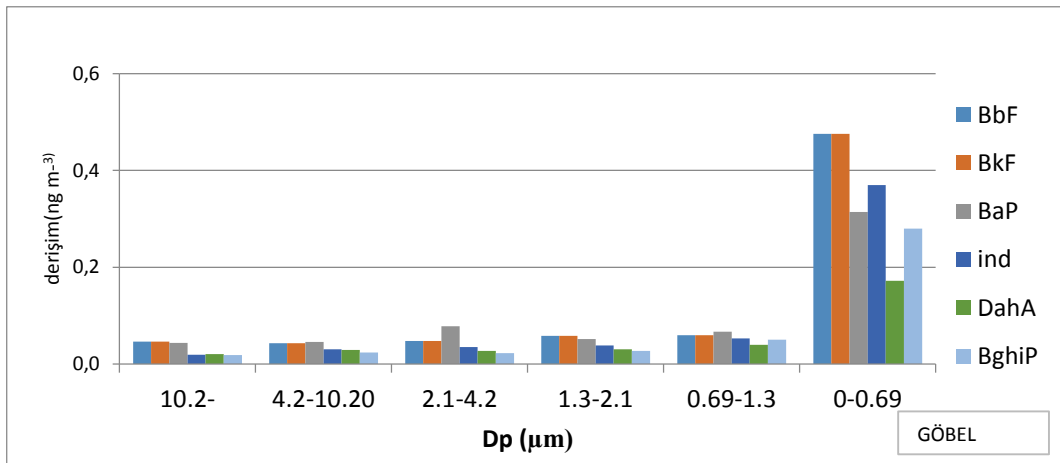
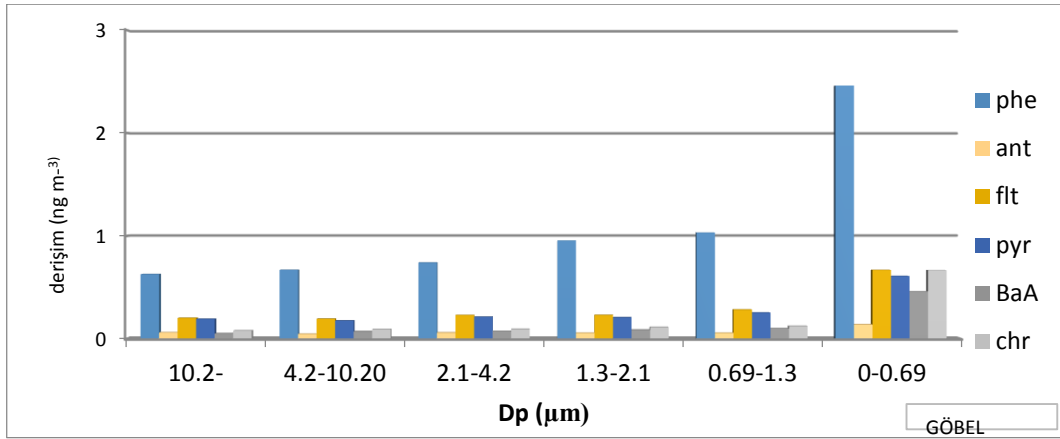
Kış mevsimi örneklerinde göze çarpan en önemli bulgu, gerek bileşen bazında, gerekse toplam PAH derişimlerinde yaz örneklerine oranla önemli bir artış meydana gelmesidir. Özellikle kentsel atmosferde evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimiyle önemli bir ilişkisi olan PAH bileşikleri, beklenildiği gibi Kütahya’da kış mevsiminde önemli miktarda artmıştır. Kütahya kış PM örnekleri PAH derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.26’da vermiştir.



Şekil 5.26. Kütahya kış mevsimi PAH boyut dağılımları

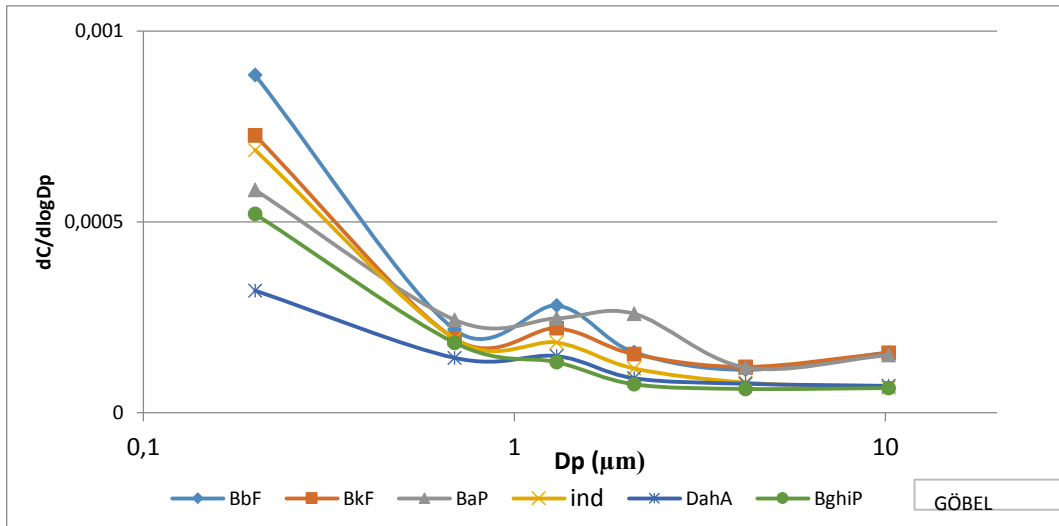
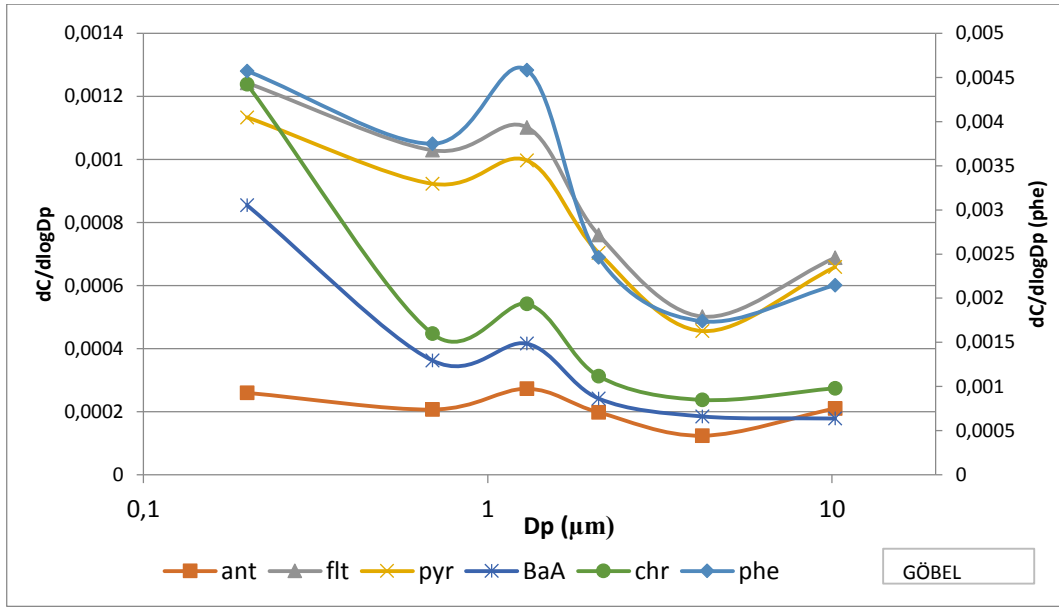
Yukarıda Şekil 5.26'da görüldüğü üzere; yaz örneklerine benzer şekilde flu bileşeni herhangi bir pik göstermezken, diğer bileşikler unimodal bir dağılım göstermiş ve küçük boyutlu PM örneklerinde maksimum derişimler ölçülmüştür.

Göbel istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen PAH derişimleri Şekil 5.27'de görülmektedir. Bileşen bazında en baskın PAH'lar Kütahya örneklerine benzer şekilde phe, flt, pyr ve chr olarak ölçülmüştür. Kütahya örnekleriyle karşılaştırıldığında benzer şekilde yaz mevsiminde Göbel'de ölçülen PAH derişimleri sayısal olarak birbirine oldukça yakın seviyelerde bulunmuştur.



Şekil 5.27. Göbel yaz mevsimi PAH derişimleri

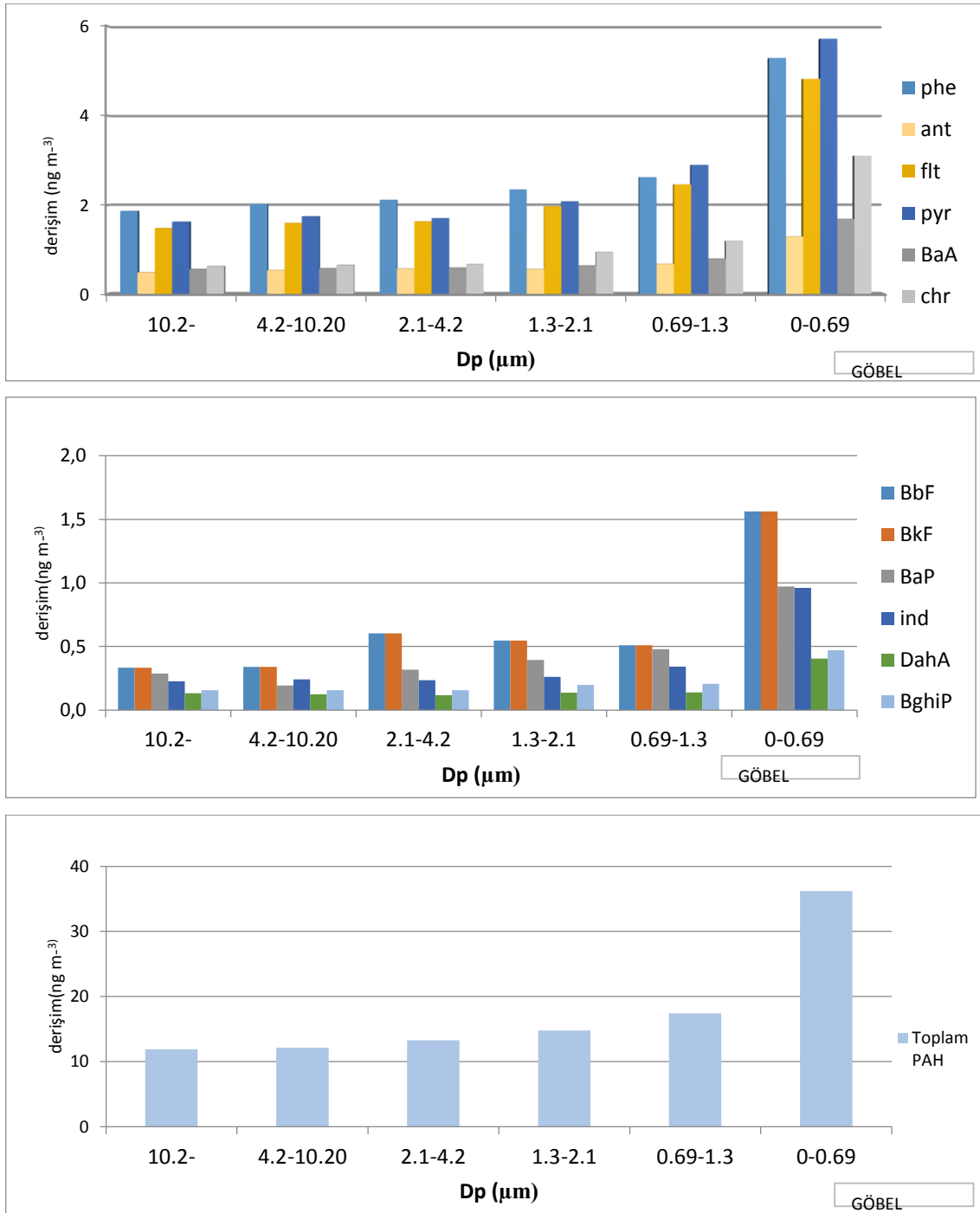
Göbel yaz PM örnekleri PAH derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Göbel yaz mevsimi PAH boyut dağılımları

Göbel istasyonu yaz mevsimi PAH derişimlerinin PM aerodinamik çapına göre dağılımları incelendiğinde; bütün bileşiklerin bimodal dağılım gösterdikleri ve maksimum derişimlerin ince partiküllerde (PM1.3) bulunduğu görülmektedir. Kütahya yaz örneklerinden farklı olarak Göbel yaz örneklerinde BaP bileşiği PM1.3 üzerinde değil, PM 2.1 üzerinde maksimum derişimlerde görülmüştür.

Göbel istasyonu kış mevsimi PM örneklerinin PAH derişimleri ise Şekil 5.29'da özetlenmiştir.

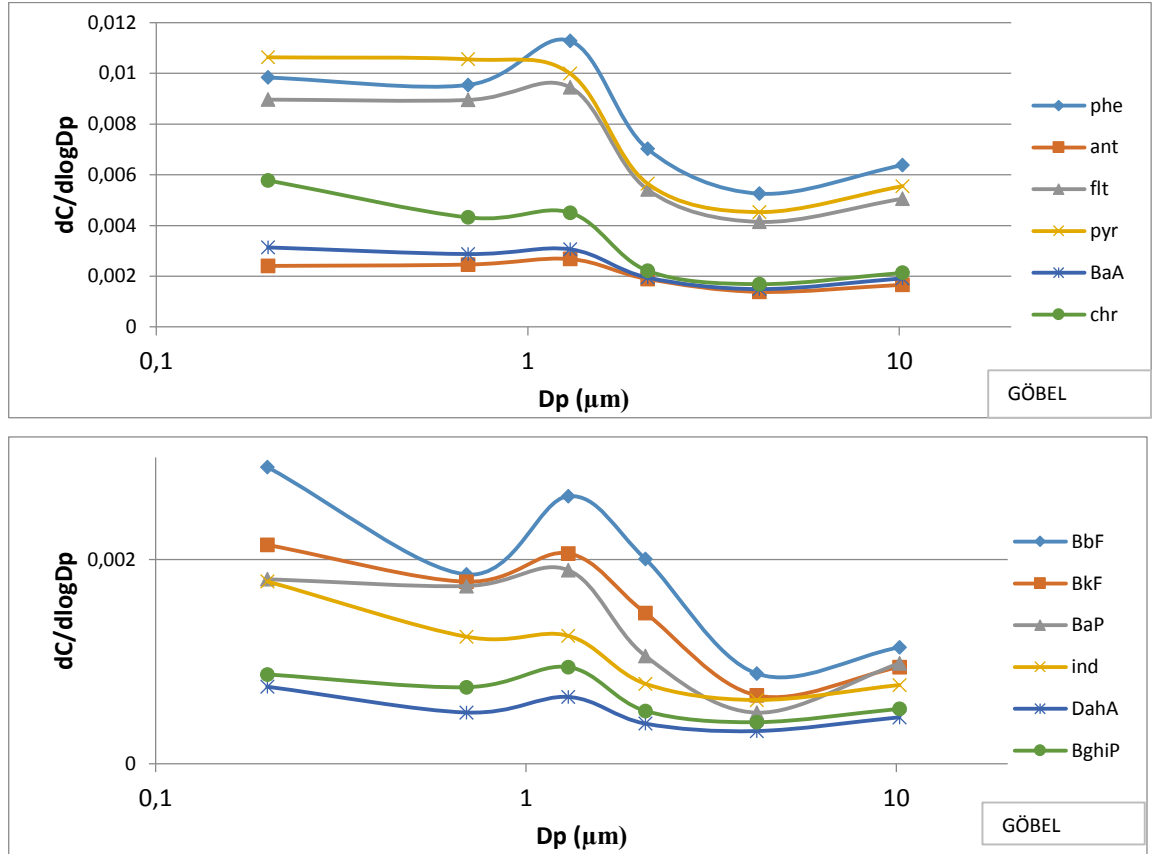


Şekil 5.29. Göbel kış mevsimi PAH derişimleri

Göbel istasyonunda ölçülen PAH bileşiklerinde de derişimler yaz mevsimi örneklerine göre artmıştır. Derişimler gerek bileşen bazında, gerekse toplamda, Kütahya örneklerine ve yine Göbel yaz örneklerine benzer şekilde ince partiküller üzerinde yüksek seviyelerde ölçülürken, Kütahya kentsel istasyonunda kış mevsiminde ölçülen değerlerden daha düşük seviyelerde bulunmuştur. İki istasyon arasında kış mevsiminde ölçülen derişimlerin farklı olmasının başlıca sebebinin ise, iki nokta arasındaki konum

farklı olduğu düşünülmektedir. Kentsel bir istasyon olan Kütahya ile yarı-kentsel, hatta kırsal bölgeye yakın Göbel çevresindeki yerleşim ve nüfus yoğunlukları arasında önemli fark vardır. PAH bileşiklerinin en önemli kaynaklarında biri olan evsel ısınma emisyonları ise bu sebeple iki istasyona farklı seviyelerde etki etmektedir.

Göbel kış PM örnekleri PAH derişimlerinin boyut dağılımları ise Şekil 5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.30. Göbel kış mevsimi PAH boyut dağılımları

Yukarıda Şekil 5.30’da görüldüğü üzere, flt ve pyr bileşiklerinin boyut dağılımı Göbel istasyonunda kış örneklerinde PM₀ – PM_{0.69} ve PM_{0.69} – PM_{1.3} örneklerinde birbirine oldukça yakın seviyelerdedir. Diğer bileşikler tipik bimodal dağılımı göstermektedir. Dibenzo(a,h)antrasen ve ant bileşikleri ise Kütahya yaz mevsimi örneklerinde görülen sabit dağılımı göstermekte ve bütün PM boyutlarında birbirine yakın seviyelerde bulunmaktadır.

5.5. PM n-Alkan Derişimleri ve Boyut Dağılımları

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplam 216 adet PM örneğinin n-alkan içeriği belirlenmiştir. 15 karbona sahip C15 (n-pentadekan) bileşiğinden 35 karbona sahip C35 (n-pentatriakontan) bileşiğine kadar olan n-alkan bileşiklerinin her iki istasyondaki yaz ve kış mevsimi derişimleri Çizelge 5.7 -5.10 aralığında verilmiştir.

Çizelgeden de görüldüğü gibi her iki istasyonda da en yüksek derişimde görülen n-alkan bileşikleri C20, C21, C22, C23, C24, C25 ve C26 olarak göze çarpmaktadır. Bileşen bazında ve toplam n-alkan derişimlerinde en yüksek derişimler backup kademesinde ve 5. kademesinde görülmüştür. Yanma kaynaklı organik bileşiklerin bu boyut dağılımı özellikle kentsel atmosferde sıklıkla görülen bir durumdur (Tang vd., 2006; Duan vd., 2010; Silva vd., 2012).

n-Alkan derişimleri istasyon ve mevsimsel değişim bakımından incelenecek olursa; kış mevsiminde C15-C35 alkanların bütün kaskat kademelerindeki toplam derişimi Kütahya istasyonunda $142,4 \pm 50,5$ ve Göbel istasyonunda $127,8 \pm 47,3$ ng m⁻³ iken, yaz mevsiminde bu değerler Kütahya için $60,5 \pm 20,2$ ve Göbel için $28,3 \pm 16,3$ ng m⁻³ bulunmuştur. Özellikle benzinli araç emisyonlarıyla doğrudan ilişkisi olan n-alkan bileşiklerinin kent merkezinde kırsal bölgeye göre yaz aylarında yaklaşık 2,3 kat daha yüksek çıkması normal bir durumdur (Kavouras ve Stephanou, 2002; Bi vd., 2005; Tang vd., 2006).

Çizelge 5.7. *Kütahya kış n-alkan derişimleri (ng m⁻³)*

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
C15	0,48	0,10	0,57	0,08	0,73	0,13	0,81	0,10	0,89	0,11	1,85	0,20
C16	0,44	0,09	0,52	0,07	0,66	0,12	0,73	0,09	0,80	0,10	1,67	0,18
C17	0,85	0,18	1,00	0,14	1,28	0,23	1,35	0,18	1,56	0,20	3,25	0,34
C18	0,76	0,16	0,90	0,13	1,16	0,21	1,28	0,16	1,40	0,18	2,93	0,31
C19	0,84	0,19	0,92	0,16	1,22	0,29	1,41	0,18	1,55	0,20	3,23	0,32
C20	1,06	0,23	1,26	0,18	1,63	0,30	1,81	0,23	1,99	0,26	4,15	0,44
C21	0,95	0,21	1,13	0,17	1,46	0,27	1,62	0,21	1,78	0,23	3,73	0,40
C22	1,05	0,24	1,25	0,19	1,61	0,30	1,79	0,23	1,97	0,26	4,13	0,42
C23	0,98	0,19	1,14	0,15	1,42	0,25	1,56	0,19	1,70	0,21	3,50	0,35
C24	0,90	0,18	1,04	0,14	1,29	0,22	1,42	0,17	1,54	0,19	3,17	0,31
C25	0,97	0,20	1,13	0,16	1,41	0,24	1,55	0,19	1,69	0,21	3,48	0,33
C26	1,20	0,24	1,40	0,19	1,76	0,31	1,95	0,24	2,12	0,27	4,40	0,45
C27	0,88	0,18	1,02	0,14	1,27	0,22	1,39	0,17	1,51	0,19	3,12	0,29
C28	0,49	0,18	0,59	0,18	0,68	0,19	0,75	0,25	0,80	0,22	1,96	0,32
C29	0,32	0,11	0,41	0,06	0,51	0,09	0,46	0,15	0,52	0,12	1,15	0,22
C30	0,37	0,15	0,48	0,10	0,46	0,28	0,44	0,23	0,67	0,25	1,08	0,54
C31	0,22	0,07	0,24	0,08	0,28	0,11	0,28	0,09	0,39	0,05	0,80	0,08
C32	0,16	0,06	0,20	0,08	0,23	0,10	0,19	0,13	0,27	0,11	0,55	0,26
C33	0,14	0,03	0,13	0,05	0,18	0,04	0,19	0,06	0,17	0,08	0,41	0,13
C34	0,12	0,07	0,18	0,06	0,16	0,09	0,21	0,10	0,15	0,12	0,41	0,18
C35	0,08	0,03	0,08	0,04	0,09	0,05	0,11	0,06	0,12	0,06	0,20	0,13

Çizelge 5.8. *Kütahya yaz n-alkan derişimleri (ng m⁻³)*

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
C15	0,10	0,02	0,10	0,01	0,10	0,02	0,10	0,02	0,09	0,01	0,18	0,05
C16	0,26	0,03	0,28	0,05	0,33	0,04	0,41	0,13	0,46	0,14	0,90	0,26
C17	0,27	0,02	0,28	0,02	0,27	0,02	0,27	0,03	0,27	0,03	0,51	0,06
C18	0,22	0,07	0,20	0,03	0,20	0,05	0,22	0,05	0,24	0,06	0,56	0,18
C19	0,26	0,21	0,22	0,09	0,20	0,06	0,22	0,07	0,24	0,09	0,53	0,30
C20	0,55	0,02	0,57	0,02	0,58	0,03	0,62	0,04	0,73	0,10	1,58	0,19
C21	0,57	0,04	0,58	0,04	0,56	0,04	0,59	0,05	0,65	0,10	1,64	0,71
C22	0,54	0,13	0,59	0,12	0,73	0,13	0,81	0,13	0,93	0,12	1,94	0,30
C23	0,52	0,06	0,60	0,07	0,75	0,10	0,83	0,07	0,90	0,08	1,88	0,25
C24	0,56	0,07	0,66	0,08	0,83	0,12	0,91	0,08	1,00	0,09	2,08	0,28
C25	0,82	0,12	0,86	0,08	0,87	0,11	0,92	0,09	0,99	0,10	2,38	0,65
C26	0,52	0,24	0,57	0,25	0,63	0,24	0,76	0,20	0,82	0,15	1,75	0,24
C27	0,29	0,05	0,28	0,03	0,33	0,06	0,41	0,07	0,44	0,10	1,08	0,25
C28	0,26	0,09	0,32	0,09	0,35	0,09	0,35	0,13	0,38	0,10	1,07	0,18
C29	0,20	0,06	0,26	0,03	0,33	0,05	0,29	0,08	0,34	0,10	0,76	0,18
C30	0,23	0,09	0,31	0,06	0,27	0,16	0,29	0,17	0,39	0,15	0,68	0,39
C31	0,12	0,03	0,13	0,04	0,16	0,06	0,16	0,05	0,22	0,02	0,45	0,06
C32	0,07	0,02	0,08	0,03	0,09	0,04	0,08	0,05	0,11	0,05	0,23	0,11
C33	0,06	0,01	0,05	0,02	0,07	0,01	0,08	0,02	0,07	0,03	0,17	0,05
C34	0,08	0,04	0,12	0,04	0,11	0,07	0,14	0,06	0,10	0,09	0,28	0,12
C35	0,07	0,03	0,07	0,04	0,08	0,04	0,09	0,05	0,11	0,05	0,17	0,13

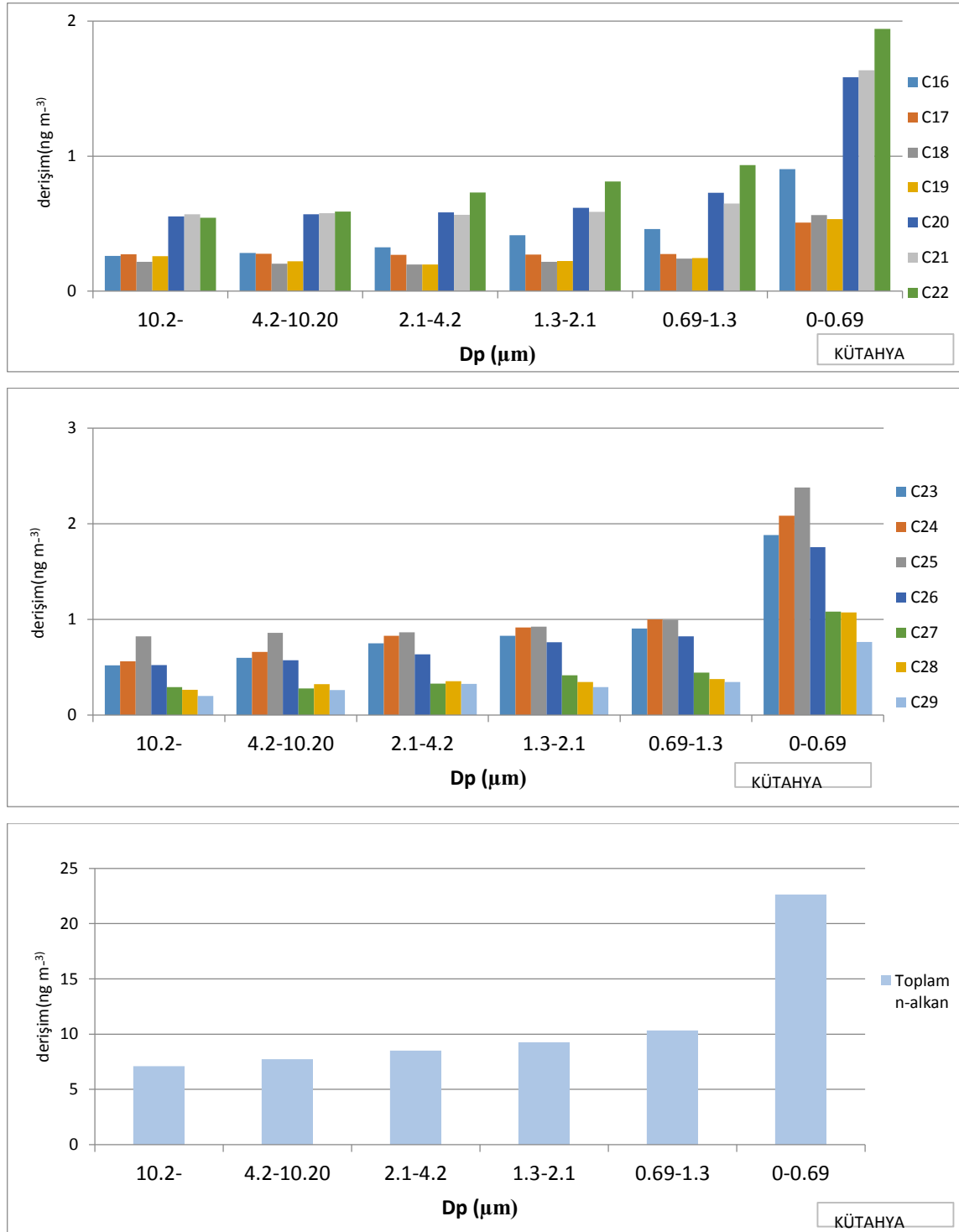
Çizelge 5.9. Göbel kış n-alkan derişimleri ($ng\ m^{-3}$)

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
C15	0,36	0,30	0,82	0,56	1,01	0,75	1,14	0,62	1,22	0,57	2,59	1,20
C16	0,92	0,61	0,90	0,49	1,10	0,70	1,21	0,56	1,23	0,58	2,63	1,22
C17	0,75	0,50	0,74	0,41	0,89	0,57	0,99	0,46	1,00	0,48	2,11	1,00
C18	0,94	0,63	0,93	0,51	1,12	0,71	1,24	0,57	1,25	0,60	2,66	1,25
C19	0,98	0,66	0,97	0,54	1,17	0,75	1,29	0,60	1,31	0,62	2,78	1,30
C20	1,03	0,69	1,02	0,56	1,23	0,78	1,35	0,63	1,37	0,65	2,91	1,37
C21	1,07	0,71	1,06	0,58	1,26	0,80	1,39	0,65	1,41	0,68	2,98	1,41
C22	1,10	0,74	1,09	0,61	1,30	0,83	1,43	0,67	1,45	0,70	3,05	1,45
C23	1,14	0,76	1,13	0,63	1,34	0,85	1,47	0,70	1,48	0,73	3,11	1,49
C24	1,13	0,75	1,12	0,62	1,32	0,84	1,45	0,69	1,47	0,72	3,09	1,48
C25	1,16	0,78	1,15	0,65	1,36	0,87	1,49	0,71	1,51	0,74	3,16	1,52
C26	1,03	0,69	1,02	0,57	1,20	0,77	1,32	0,63	1,34	0,65	2,80	1,35
C27	1,01	0,68	1,00	0,56	1,19	0,76	1,31	0,62	1,32	0,65	2,78	1,33
C28	0,72	0,48	0,71	0,40	0,84	0,54	0,92	0,44	0,93	0,46	1,95	0,94
C29	0,24	0,16	0,24	0,13	0,28	0,18	0,31	0,15	0,31	0,15	0,65	0,31
C30	0,25	0,16	0,24	0,14	0,29	0,18	0,31	0,15	0,32	0,16	0,66	0,32
C31	0,11	0,07	0,16	0,10	0,12	0,06	0,22	0,10	0,22	0,11	0,46	0,22
C32	0,03	0,04	0,17	0,10	0,10	0,06	0,20	0,13	0,20	0,14	0,47	0,23
C33	0,04	0,05	0,15	0,11	0,11	0,05	0,22	0,10	0,22	0,11	0,43	0,25
C34	0,08	0,06	0,13	0,12	0,10	0,05	0,19	0,12	0,15	0,06	0,41	0,26
C35	0,15	0,12	0,09	0,13	0,09	0,06	0,13	0,14	0,09	0,08	0,29	0,30

Çizelge 5.10. Göbel yaz *n*-alkan derişimleri (ng m⁻³)

	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
C15	0,11	0,05	0,11	0,04	0,20	0,15	0,22	0,16	0,26	0,21	0,59	0,38
C16	0,18	0,19	0,11	0,05	0,22	0,16	0,23	0,17	0,28	0,22	0,62	0,40
C17	0,13	0,06	0,21	0,22	0,24	0,16	0,25	0,18	0,29	0,23	0,65	0,41
C18	0,14	0,15	0,09	0,03	0,18	0,12	0,18	0,13	0,22	0,18	0,49	0,31
C19	0,13	0,14	0,14	0,16	0,17	0,12	0,17	0,12	0,20	0,17	0,47	0,30
C20	0,12	0,13	0,12	0,15	0,15	0,11	0,15	0,12	0,19	0,16	0,44	0,29
C21	0,13	0,16	0,14	0,18	0,17	0,13	0,18	0,14	0,23	0,19	0,53	0,35
C22	0,18	0,21	0,19	0,24	0,22	0,17	0,24	0,18	0,30	0,25	0,70	0,46
C23	0,16	0,20	0,17	0,22	0,20	0,16	0,22	0,17	0,28	0,24	0,66	0,43
C24	0,22	0,26	0,23	0,29	0,27	0,21	0,30	0,23	0,37	0,32	0,87	0,57
C25	0,19	0,22	0,20	0,24	0,23	0,18	0,25	0,19	0,31	0,26	0,72	0,47
C26	0,25	0,28	0,27	0,31	0,30	0,23	0,33	0,25	0,41	0,34	0,93	0,60
C27	0,13	0,16	0,14	0,18	0,18	0,13	0,18	0,14	0,23	0,20	0,54	0,36
C28	0,18	0,21	0,19	0,24	0,23	0,17	0,25	0,19	0,31	0,26	0,71	0,47
C29	0,13	0,14	0,13	0,16	0,15	0,12	0,17	0,12	0,20	0,17	0,47	0,30
C30	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10	0,07	0,11	0,08	0,13	0,11	0,31	0,20
C31	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,07	0,10	0,07	0,12	0,10	0,28	0,18
C32	0,04	0,03	0,06	0,09	0,08	0,06	0,09	0,07	0,10	0,10	0,22	0,17
C33	0,03	0,02	0,06	0,07	0,06	0,05	0,07	0,06	0,06	0,03	0,19	0,13
C34	0,07	0,08	0,07	0,09	0,07	0,07	0,07	0,02	0,09	0,10	0,19	0,20
C35	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,04	0,01	0,07	0,06	0,15	0,11

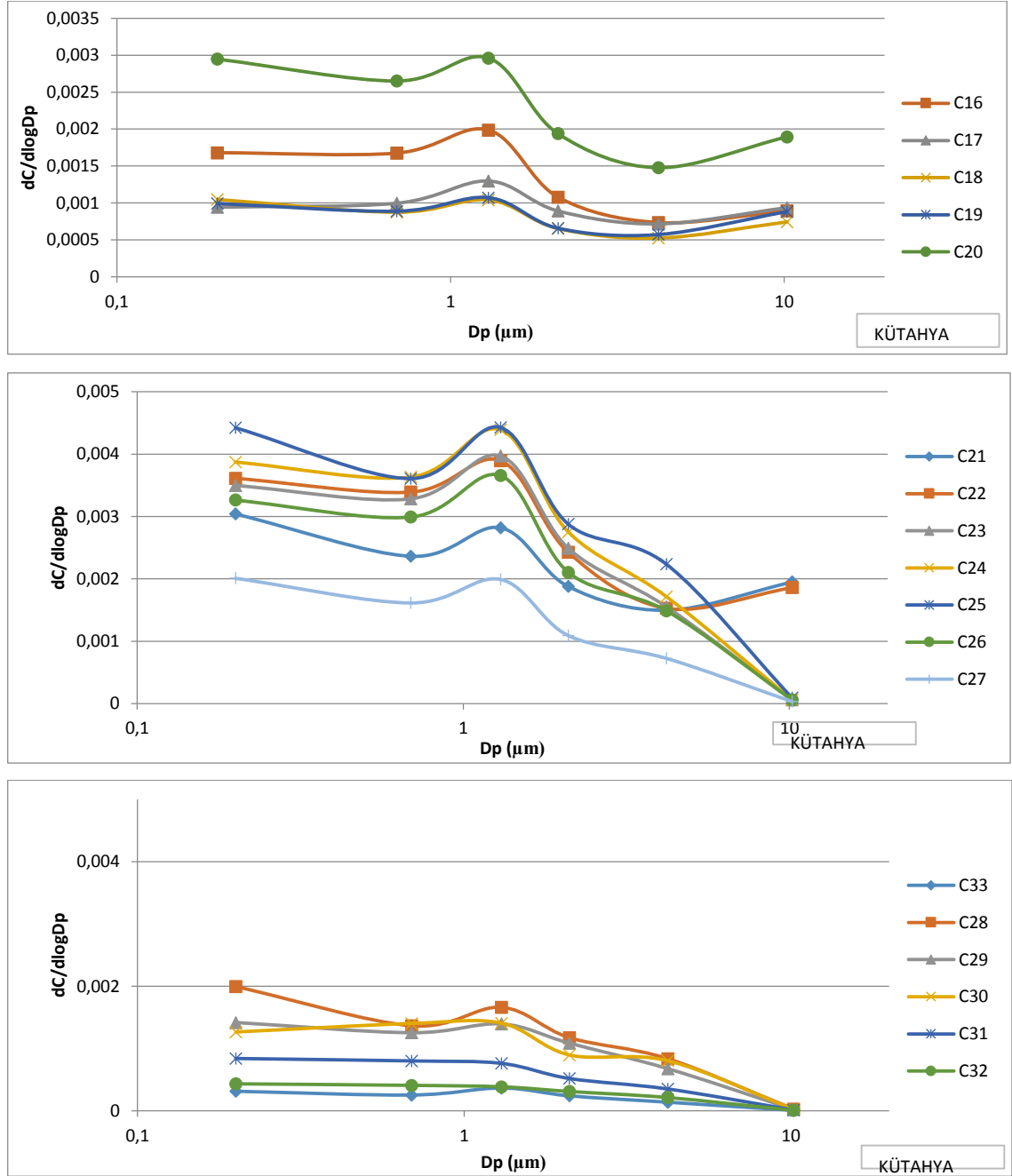
Kütahya istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen ortalama n-alkan derişimleri Şekil 5.31’de görölmektedir.



Şekil 5.31. Kütahya yaz mevsimi n-alkan derişimleri

Yukarıda Şekil 5.31’de göröldüğü üzere; yaz mevsimi Kütahya örneklerinde ölçülen n-alkan bileşikleri PAH’lara benzer şekilde bir boyut dağılımı göstererek küçük

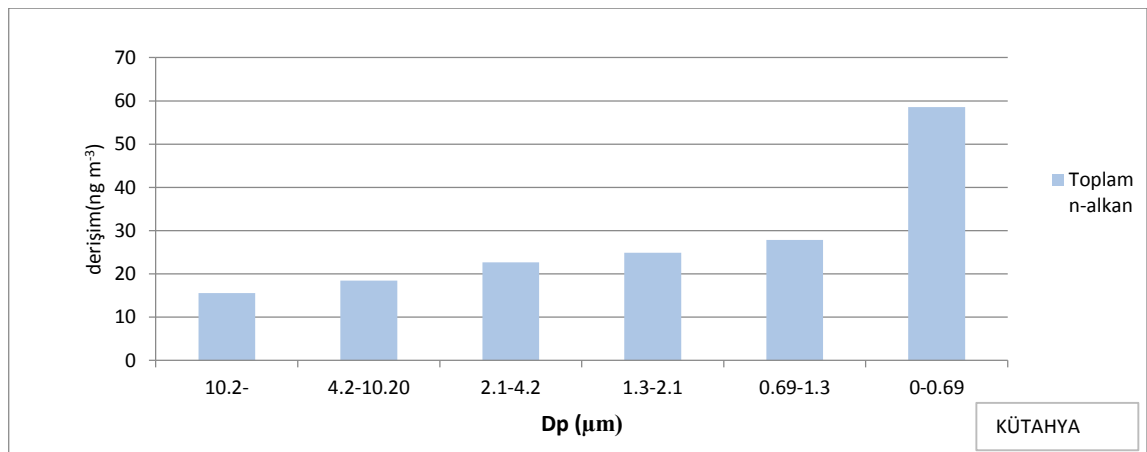
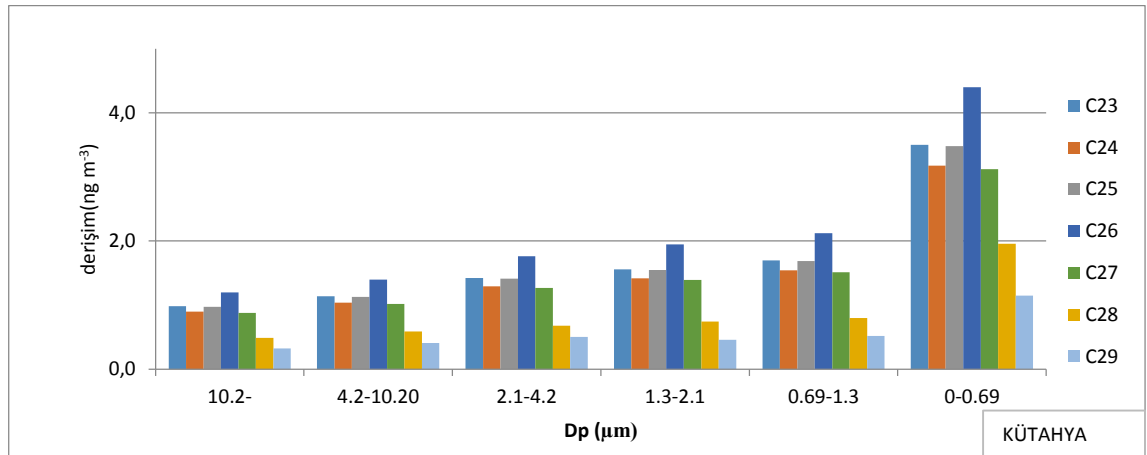
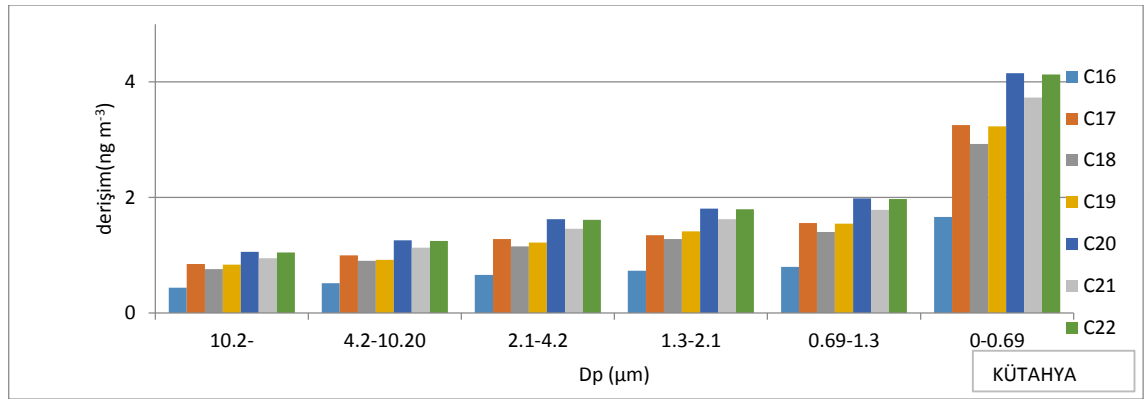
boyutlu partiküller üzerinde daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür. Kentsel atmosferdeki başlıca kaynakları benzinli motor emisyonları olan bu bileşiklerin partikül aerodinamik çapıyla ilişkilendirilmiş PM boyut dağılımı grafikleri aşağıda Şekil 5.32’de gösterilmiştir.



Şekil 5.32. Kütahya yaz mevsimi n-alkan boyut dağılımları

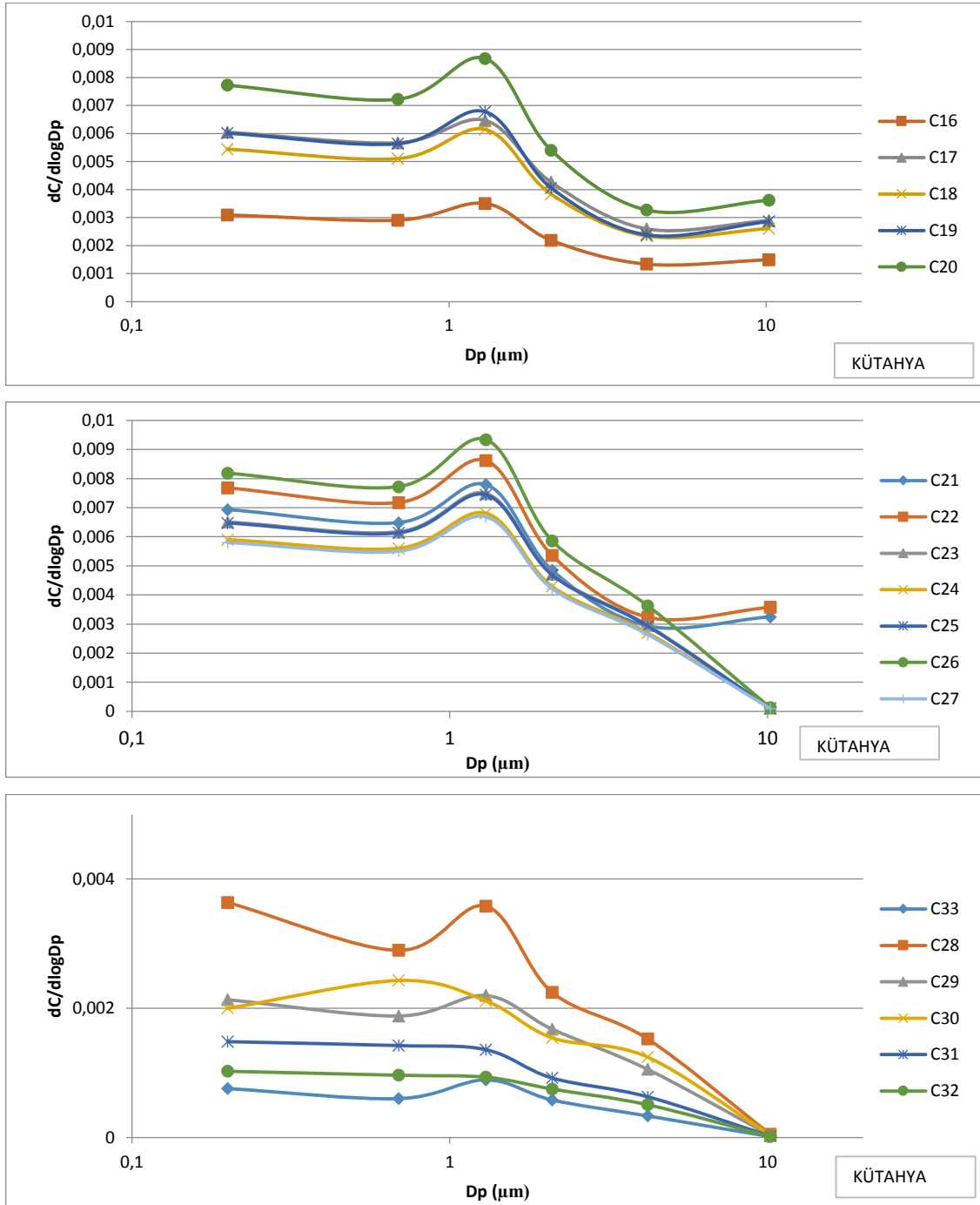
Boyut dağılımları incelendiğinde, yaz mevsiminde n-alkan bileşiklerinin genel olarak unimodal bir dağılım gösterdikleri görülmektedir. Maksimum n-alkan derişimleri PM_{0.69-1.3} modunda görülürken, C₃₀ ve üzerinde karbon içeren ağır n-alkan bileşiklerinin dağılımlarındaki baskın bir pik noktasının bulunmaması, ağır PAH bileşiklerine benzemektedir. Bu durum da yine bu bileşenlerin derişimlerinin bütün PM boyutlarında birbirine yakın seviyelerde olduğunu göstermektedir.

Kış mevsiminde Kütahya'da ölçülen n-alkan derişimleri Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.33. Kütahya kış mevsimi n-alkan derişimleri

Aşağıda Şekil 5.34'te ise n-alkan bileşiklerinin aerodinamik çapa bağlı dağılımları verilmiştir.

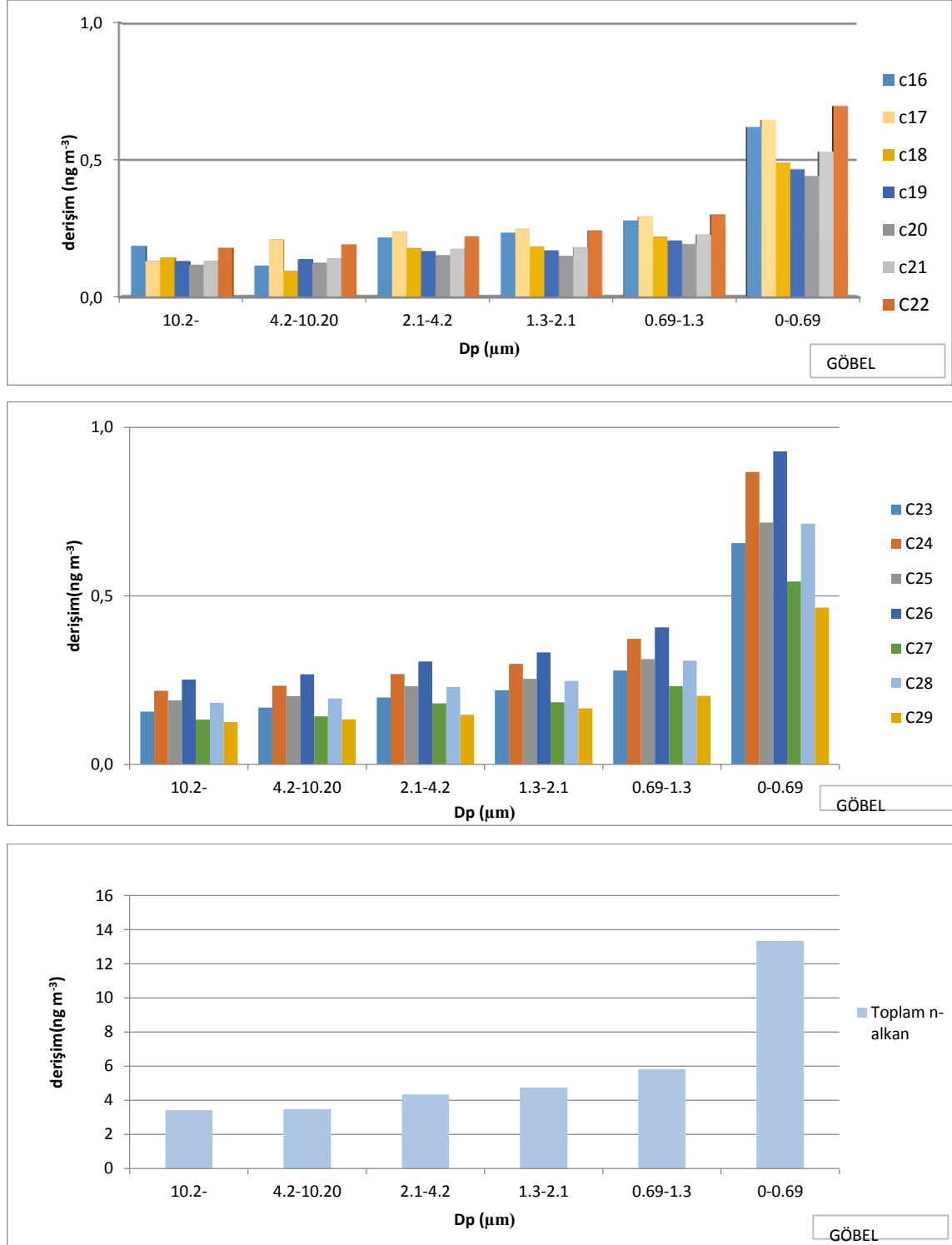


Şekil 5.34. Kütahya kış mevsimi n-alkan boyut dağılımları

Yukarıdaki şekilden hemen hemen bütün n-alkan bileşiklerinin kış mevsiminde Kütahya'da unimodal dağıldıkları ve dağılımın PM1.3 seviyesinde yoğunlaştığı görülmektedir. Sadece C21 ve C22 bileşikleri PM4.2 boyutunda az miktarda derişim

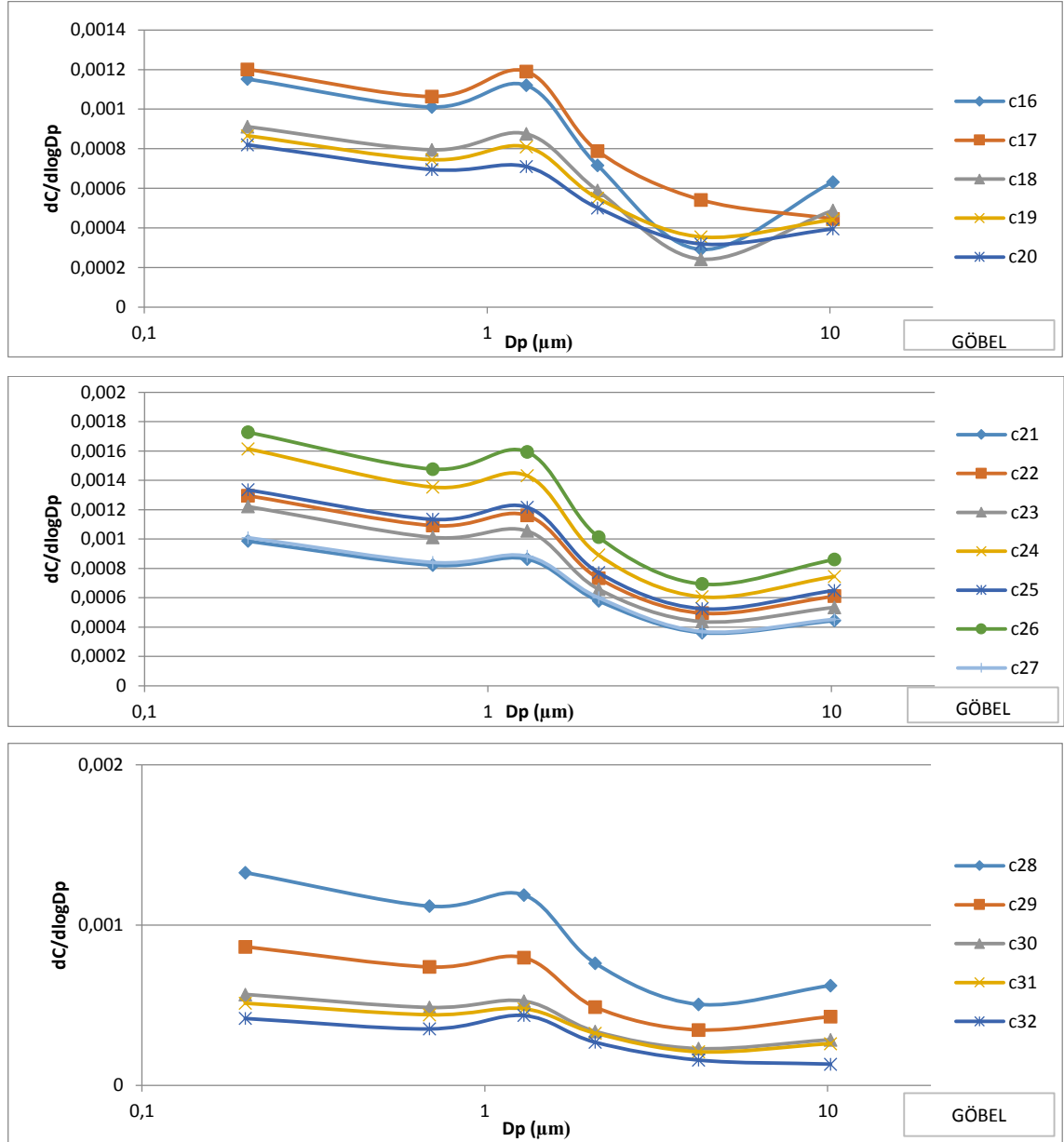
artışı gösterirken, C30 bileşeni PM4.2 boyutunda bimodala yakın bir dağılım göstermekte, C32 bileşeni ise boyut dağılımında önemli bir pik göstermemektedir.

Göbel istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen n-alkan derişimleri Şekil 5.35'te görülmektedir.



Şekil 5.35. Göbel yaz mevsimi n-alkan derişimleri

Yukarıda Şekil 5.35'te görüldüğü gibi yaz mevsiminde Göbel istasyonunda boyuta göre ölçülen n-alkan derişimleri genel olarak ince mod partiküllerdedir. Bileşiklerin partikül aerodinamik çapına oranlanmış dağılımları Şekil 5.36'da gösterilmiştir.

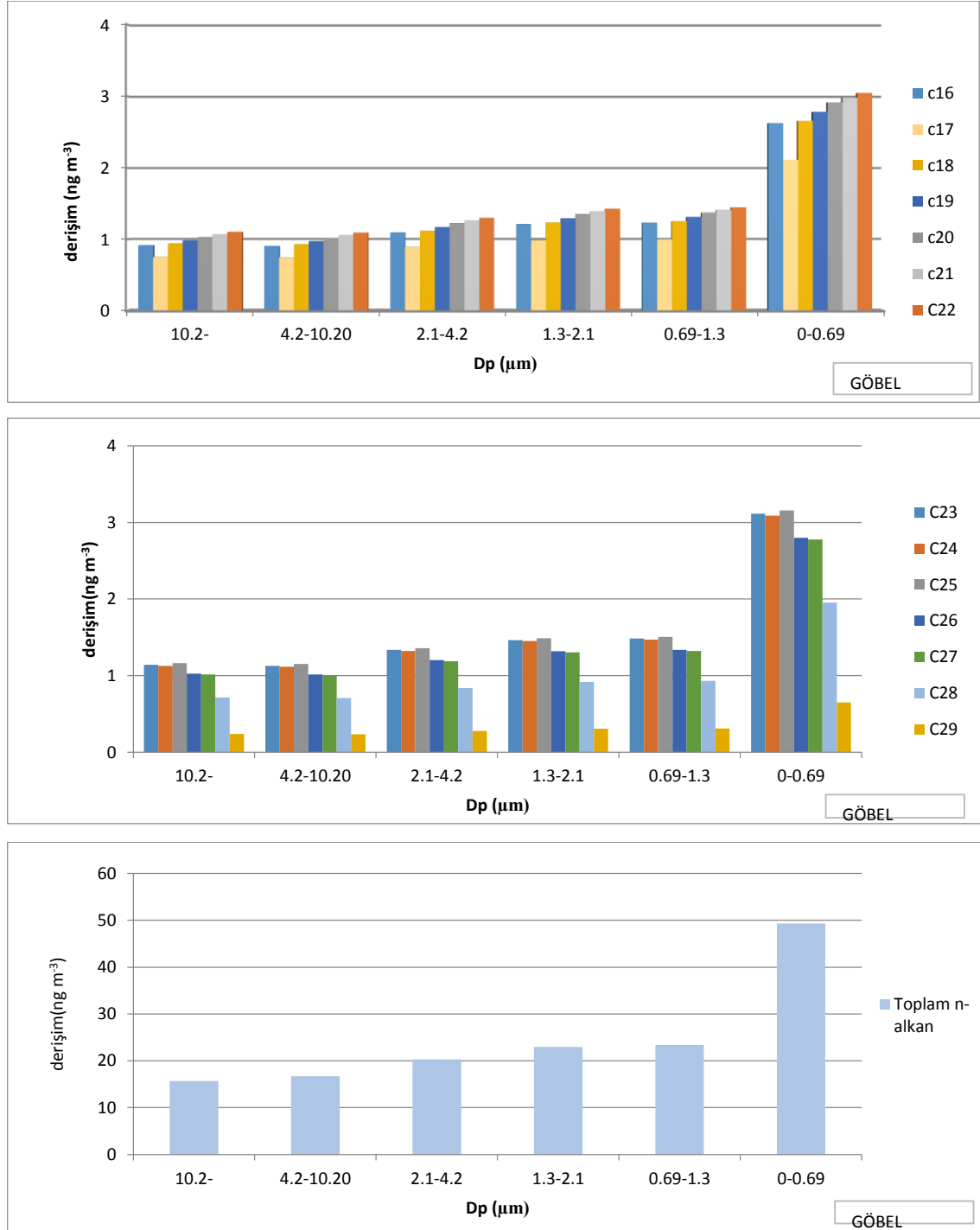


Şekil 5.36. Göbel yaz mevsimi n-alkan boyut dağılımları

Şekil 5.36'da da diğer örneklere benzer bir dağılım göze çarpmaktadır. n-Alkan bileşiklerinin tamamının boyut dağılımı $\text{PM}_{1.3}$ üzerine yoğunlaşmış şekilde bimodal

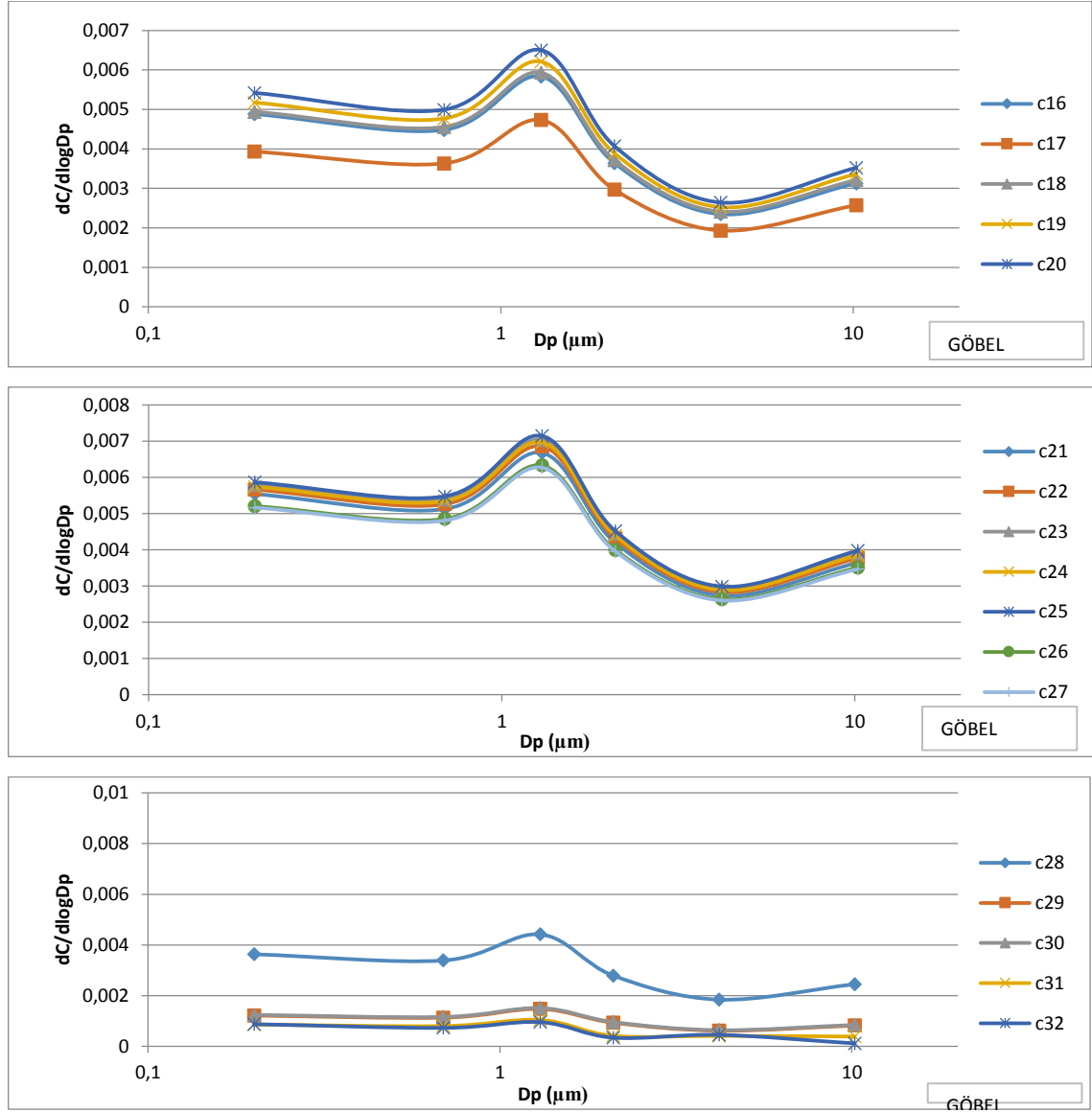
şekildedir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşenler ise sadece bir boyutta baskın şekilde değil, bütün PM boyutlarında birbirine yakın şekilde paylaşılmaktadır.

Göbel istasyonunda kış mevsiminde ölçülen n-alkan derişimleri Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.37. Göbel kış mevsimi n-alkan derişimleri

Göbel istasyonunda kış mevsiminde toplanan örneklerde analiz edilen n-alkan derişimleri incelendiğinde, bileşiklerin diğerlerine benzer şekilde ince partiküller üzerinde daha yüksek oranda buldukları görülmektedir. Aynı istasyonun yaz mevsimi örneklerinde farklı olarak ise derişimler önemli oranda (~3 kat) artmıştır. Bileşiklerin partikül aerodinamik çapıyla orantılı dağılımları Şekil 5.38’de verilmiştir.



Şekil 5.38. Göbel kış mevsimi n-alkan boyut dağılımları

Yukarıda Şekil 5.38’de de görüldüğü gibi n-alkan bileşikleri kış mevsiminde Göbel istasyonunda yoğun şekilde PM1.3 partikülleri üzerinde toplanmıştır. C29 ve üzeri bileşiklerin dağılımı, C29 altı partiküllere göre küçük bir farklılık göstermekle birlikte, dağılım genel olarak benzer kalmakta, sadece PM1.3 üzerinde yoğunlaşan derişimin sayısal değeri azalmaktadır.

5.6. PM Karboksilik Asit ve Levoglukosan Derişimleri ve Boyut Dağılımları

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen karboksilik asit bileşikleri ve levoglukosanın derişimleri Çizelge 5.11 ve 5.12’de verilmiştir.

Karboksilik asitler atmosferde geniş yayılıma sahip oksijenlenmiş organik bileşiklerdir. Kentsel atmosferde bulunabildikleri gibi, kırsal atmosferde de bu bileşiklere rastlanabilmektedir. Literatürde birçok çalışmada bu bileşiklerin atmosferde antropojenik kaynaklar (motorlu taşıt emisyonları), biyojenik emisyonlar ve biyokütle yakılması gibi kaynakların yanında büyük oranda atmosferde gaz fazındaki hidrokarbonların foto-oksidasyonu sonucu oluştukları belirtilmektedir (Edney vd., 2003; Jaoui vd., 2004).

Çizelgelerden görülen en önemli bulgu; karboksilik asit bileşiklerinin genel eğilim olarak yaz mevsimi örneklerindeki derişimlerinin kış mevsimindekilerden daha yüksek olmasıdır. Levoglukosan ise literatürde biyokütle yakılması ve selüloz pirolizi son ürünü olarak tanımlanan önemli bir bileşiktir. Bu bileşiğin derişimleri her iki istasyonda da kış mevsimi örneklerinde önemli bir seviyede artmaktadır. Dikkat çekici olan nokta ise, yaz mevsiminde de levoglukosan bileşiğine her iki istasyonda toplanan örneklerin tamamında rastlanmış olmasıdır. Örneklem istasyonları yakınında gerçekleştirilen biyokütle yakma işlemleri, anız yakılması gibi faaliyetler levoglukosan bileşiğinin en önemli kaynaklarıdır. Fakat bazı çalışmalarda linyit yakılmasının da levoglukosan derişimlerine katkı sağlayabileceğinden bahsedilmektedir (Oros ve Simoneit, 2000; Elias vd., 2001; Fabbri vd., 2009; Stefanova vd., 2016). Bu sebeple Kütahya’da faaliyet göstermekte olan yüksek kapasiteli iki adet linyit tüketen termik santralin emisyonlarının da özellikle yaz mevsiminde ölçülen levoglukosan derişimlerine katkısının olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.11. *Kütahya kış - yaz karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri (ng m⁻³)*

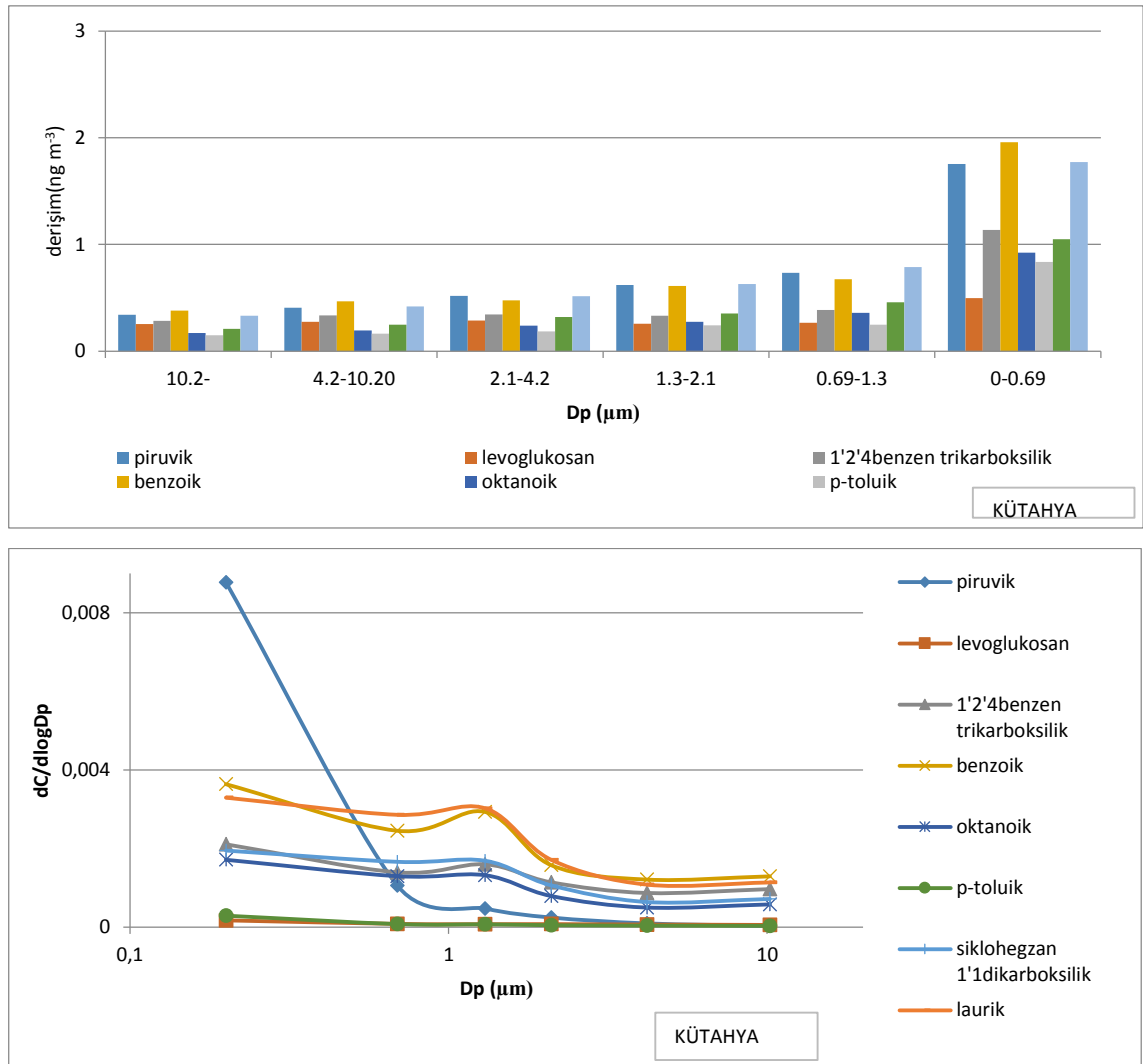
Kış Mevsimi	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
Piruvik	0,19	0,06	0,24	0,08	0,33	0,12	0,36	0,13	0,39	0,14	0,97	0,51
Levoglukosan	0,84	0,13	0,96	0,24	1,15	0,28	1,26	0,26	1,47	0,29	3,11	0,75
1,2,4 benzen trikarboksilik	0,15	0,06	0,18	0,05	0,19	0,08	0,23	0,09	0,27	0,08	0,67	0,17
Benzoik	0,25	0,08	0,26	0,09	0,29	0,11	0,35	0,16	0,36	0,13	0,96	0,41
Oktanoik	0,23	0,14	0,20	0,07	0,21	0,11	0,28	0,12	0,30	0,13	0,74	0,29
p-toluik	0,09	0,04	0,11	0,04	0,13	0,06	0,16	0,07	0,17	0,05	0,40	0,12
Siklohegzan 1,1 dikarboksilik	0,28	0,13	0,28	0,11	0,27	0,07	0,36	0,12	0,37	0,13	0,86	0,25
Laurik	0,08	0,03	0,10	0,04	0,10	0,06	0,12	0,06	0,14	0,06	0,33	0,12
Yaz Mevsimi	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
Piruvik	0,34	0,18	0,41	0,25	0,52	0,25	0,62	0,27	0,73	0,27	1,76	0,47
Levoglukosan	0,25	0,04	0,28	0,11	0,29	0,06	0,26	0,04	0,26	0,03	0,50	0,10
1,2,4 benzen trikarboksilik	0,28	0,05	0,34	0,05	0,34	0,05	0,33	0,06	0,38	0,07	1,13	0,31
Benzoik	0,38	0,05	0,47	0,08	0,48	0,06	0,61	0,09	0,68	0,10	1,96	0,25
Oktanoik	0,17	0,05	0,19	0,07	0,24	0,04	0,28	0,06	0,36	0,08	0,92	0,30
p-toluik	0,15	0,03	0,16	0,04	0,19	0,05	0,24	0,09	0,25	0,08	0,83	0,29
Siklohegzan 1,1 dikarboksilik	0,21	0,07	0,25	0,08	0,32	0,12	0,35	0,13	0,46	0,17	1,05	0,34
Laurik	0,33	0,09	0,42	0,11	0,52	0,13	0,63	0,15	0,79	0,18	1,77	0,28

Çizelge 5.12. Göbel kış - yaz karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri ($ng\ m^{-3}$) (devamı)

Kış Mevsimi	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
Piruvik	0,26	0,15	0,26	0,14	0,23	0,15	0,25	0,18	0,42	0,34	0,89	0,74
Levoglukosan	0,98	0,72	1,37	1,00	1,75	1,38	1,49	0,96	2,02	1,64	4,21	3,06
1,2,4 benzen trikarboksilik	0,13	0,05	0,11	0,06	0,11	0,05	0,11	0,06	0,12	0,05	0,38	0,19
Benzoik	0,12	0,08	0,13	0,09	0,15	0,12	0,18	0,13	0,18	0,11	0,45	0,22
Oktanoik	0,07	0,03	0,08	0,06	0,09	0,04	0,10	0,09	0,08	0,06	0,24	0,15
p-toluik	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,10	0,13	0,12	0,17	0,15	0,32	0,29
Siklohegzan 1,1 dikarboksilik	0,28	0,33	0,30	0,39	0,35	0,41	0,40	0,41	0,43	0,50	0,91	0,95
Laurik	0,11	0,05	0,10	0,05	0,10	0,04	0,10	0,05	0,11	0,04	0,30	0,15
Yaz Mevsimi	1. Kademe		2. Kademe		3. Kademe		4. Kademe		5. Kademe		6. Kademe	
	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap	Ort	Std Sap
Piruvik	0,54	0,56	0,59	0,54	0,72	0,46	0,84	0,41	1,02	0,38	2,58	1,21
Levoglukosan	0,34	0,35	0,39	0,36	0,43	0,39	0,45	0,33	0,49	0,34	1,30	1,15
1,2,4 benzen trikarboksilik	0,34	0,36	0,37	0,33	0,38	0,35	0,45	0,38	0,56	0,42	1,29	0,93
Benzoik	0,12	0,05	0,16	0,10	0,19	0,10	0,21	0,11	0,24	0,10	0,61	0,27
Oktanoik	0,17	0,07	0,21	0,11	0,24	0,12	0,27	0,11	0,31	0,13	0,80	0,32
p-toluik	0,11	0,16	0,14	0,17	0,15	0,18	0,19	0,23	0,22	0,25	0,61	0,73
Siklohegzan 1,1 dikarboksilik	0,26	0,14	0,38	0,24	0,45	0,30	0,52	0,30	0,55	0,29	1,39	0,67
Laurik	0,20	0,19	0,24	0,12	0,28	0,15	0,32	0,10	0,41	0,22	1,06	0,60

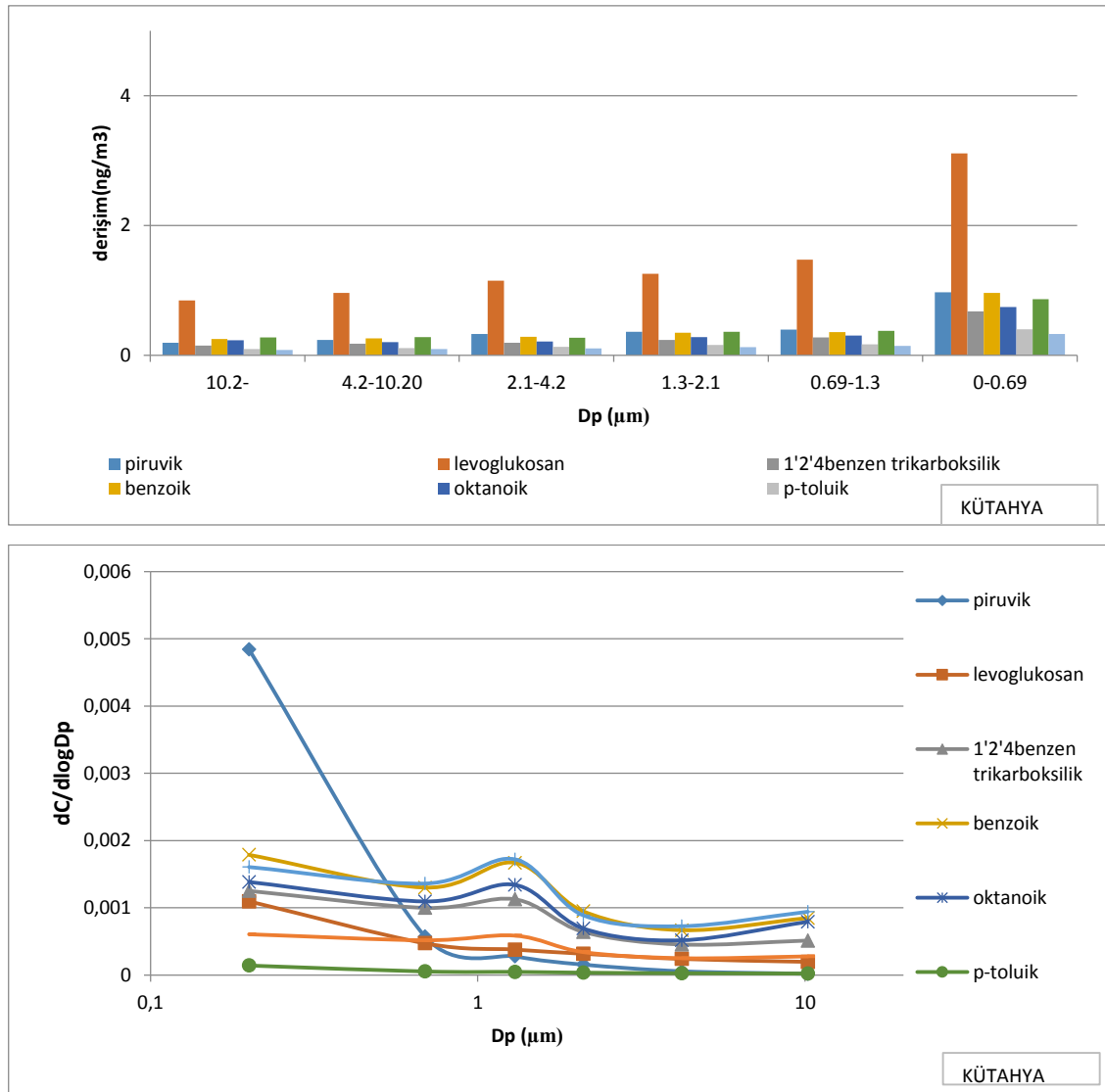
Kütahya istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen karboksilik asit bileşikleri ve levoglukosana ait boyut dağılımı grafikleri Şekil 5. 39'da görülmektedir. Partikül boyut dağılımına bakıldığında özellikle piruvik asit bileşiğinin PM_{0-0,69} partikülleri üzerinde oldukça yüksek derişimlerde olduğu görülmektedir. Levoglukosan ve laurik asit bileşikleri PM boyutları arasında önemli artış-azalışlar göstermezken, diğer karboksilik asit bileşikleri yoğun olarak PM_{0,69-1,3} boyutlarında bulunmaktadır.

Biyokütle yakılmasında kaynaklanan levoglukosan bileşiğinin önemli bir boyut dağılımı göstermemesi özellikle yaz mevsiminde normalden, ikincil organik aerosol oluşumu neticesinde PM fazında derişimi arttığı düşünülen karboksilik asit bileşiklerinin ince partiküller üzerinde bulunması da yine olağan bir durumdur (Wang vd., 2011; Dhananjay vd., 2016).



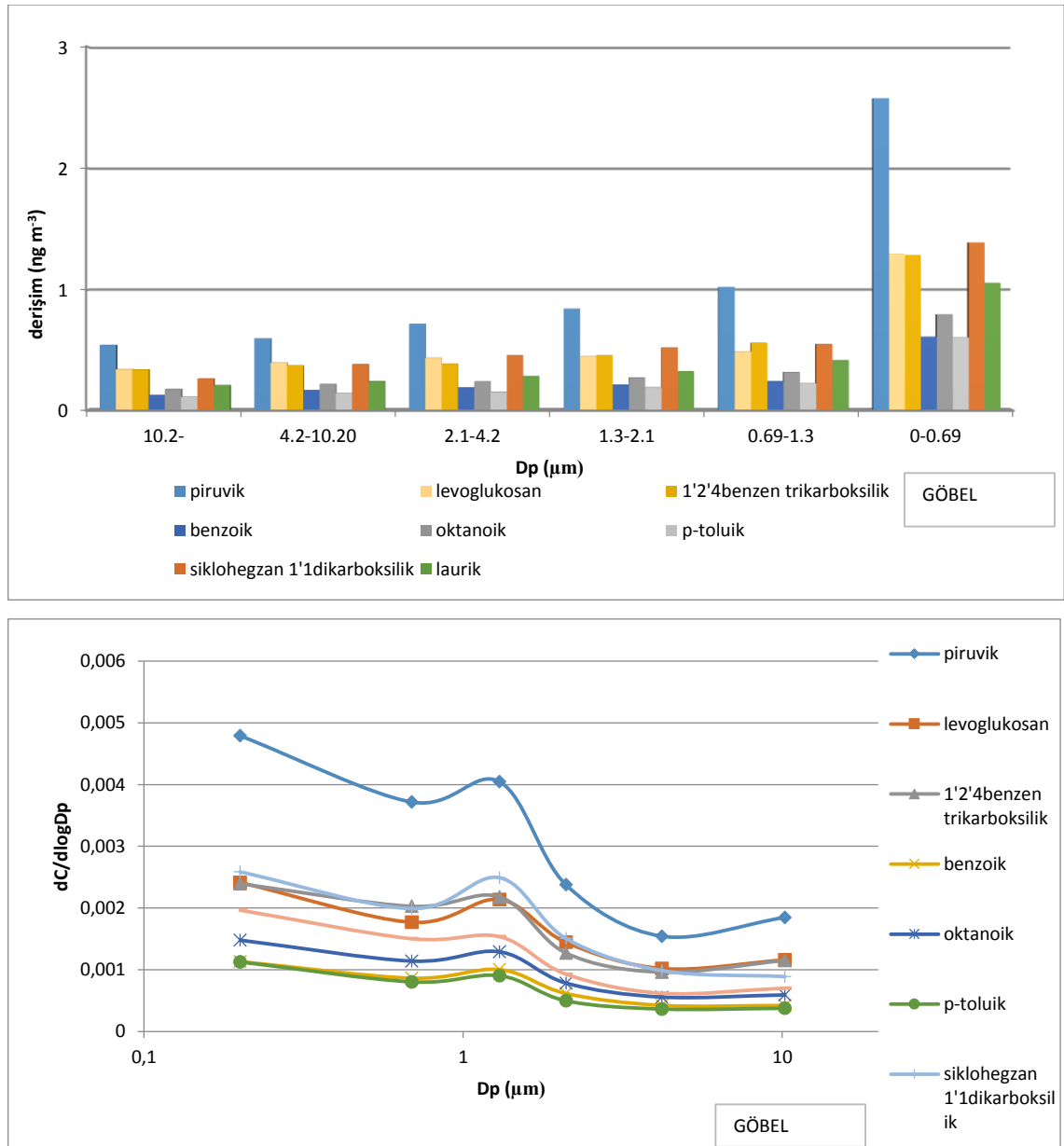
Şekil 5.39. Kütahya yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları

Kütahya kentsel istasyonunda kış mevsiminde ölçülen karboksilik asit ve levoglukosan derişimleri Şekil 5.40'ta verilmiştir. Kış mevsiminde bileşiklerin boyut dağılımı incelendiğinde; laurik asit, p-toluik asit, piruvik asit ve levoglukosan'ın diğer organik bileşiklere benzer şekilde bimodal veya unimodal olarak tanımlanabilecek bir dağılım göstermedikleri göze çarpmaktadır. Karboksilik asit derişimlerinde yarı-yarıya bir azalma gözlenirken, levoglukosan derişimlerinde yaklaşık 5 katlık bir artışın gözlenmesi, kentsel atmosferde birçok yanma kaynaklı organik bileşiğin (PAH'lar gibi) yaz/kış derişim farkına benzer şekilde gerçekleşmektedir. Evsel ısınma amaçlı fosil yakıt ve biyokütle yakılmasının artması bu bileşenlerin kış mevsimi derişimlerini artırırken, hava sıcaklığının azalması sebebiyle atmosferik karışma yüksekliklerinin düşmesi gibi doğal sebepler de kış mevsiminde ölçülen kirletici derişimlerinin artmasındaki diğer önemli faktörlerdir (Finlayson Pitts ve Pitts, 2000).



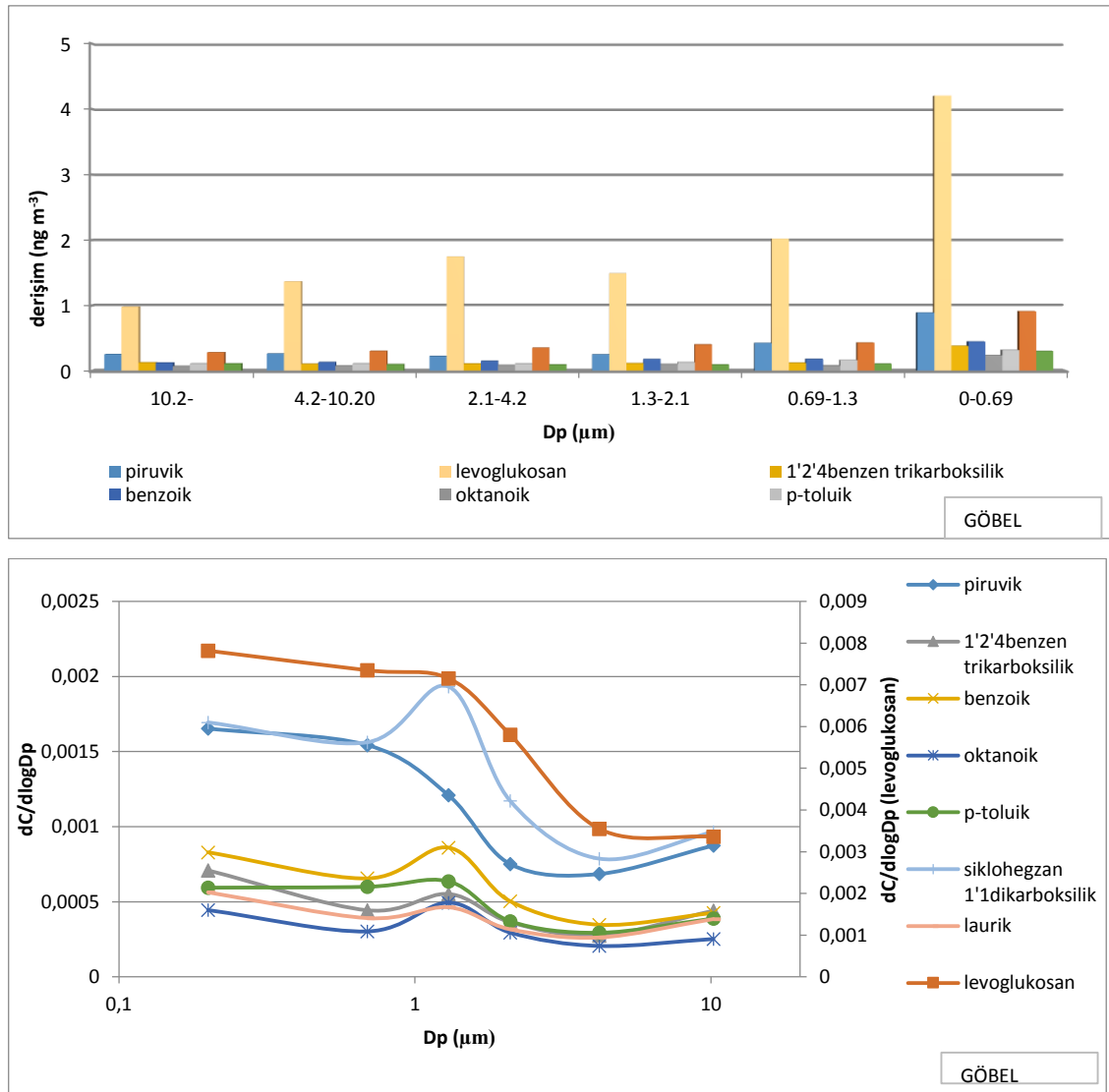
Şekil 5.40. Kütahya kış mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları

Göbel istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen karboksilik asit bileşikleri ve levoglukosana ait boyut dağılımı grafikleri Şekil 5.41’de görülmektedir. Yaz mevsiminde bu istasyonda ölçülen bütün karboksilik asit bileşiklerinin unimodal boyut dağılımı gösterdikleri görülürken, levoglukosan bileşiğinin de Kütahya’dan farklı olarak bu şekilde dağıldığı görülmektedir. Karboksilik asit derişimleri bileşen bazında Kütahya kentsel istasyonunda yaz mevsiminde ölçülen derişimlere yakın seviyelerde ölçülürken, levoglukosan derişimlerinin Göbel istasyonunda yaz örneklerinde Kütahya’ya göre daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.41. Göbel yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları

Göbel istasyonunda kış mevsiminde ölçülen karboksilik asitler ve levoglukosan derişimleri ise Şekil 5.42’de verilmiştir. Karboksilik asit derişimleri Göbel istasyonunda kış mevsiminde yaz mevsimine göre daha düşük seviyelerdedir. İstasyondaki örneklerden elde edilen karboksilik asit derişimleri, aynı zamanda Kütahya istasyonu kış örneklerinden de %20-%50 seviyelerinde daha düşüktür. Bunun tersine levoglukosan derişimleri Göbel istasyonu kış örneklerinde Kütahya istasyonu kış örneklerinden boyutlara göre %15-%35 aralığında değişen oranlarla daha yüksek bulunmuştur. İstasyon yakınındaki yerleşimlerin kış mevsimindeki evsel ısınma amaçlı yakıt tercihlerinin bu durumun gözlenmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Piruvik asit ve levoglukosan bileşikleri birbirlerine benzer bir boyut dağılımı gösterirken, diğer karboksilik asit bileşikleri unimodal bir dağılım göstermektedir.



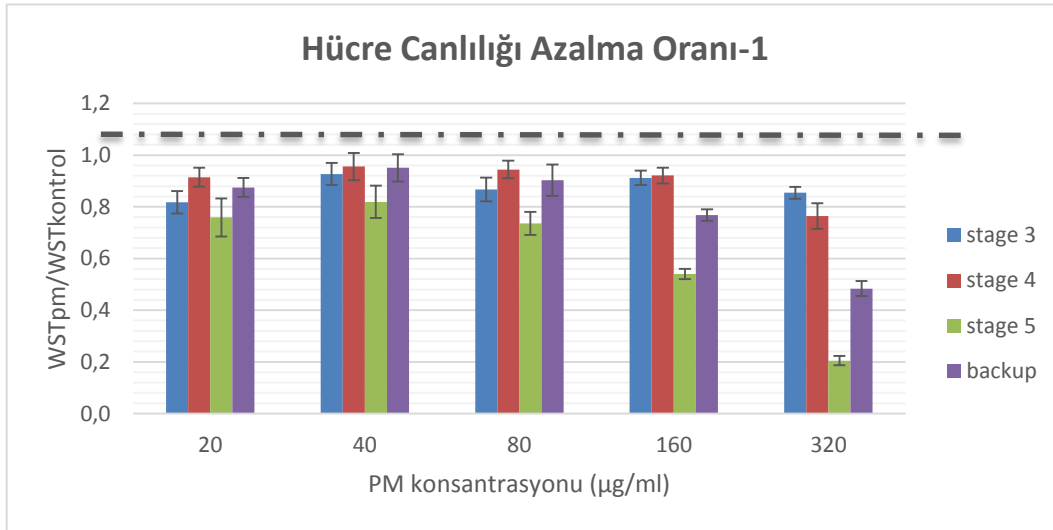
Şekil 5.42. Göbel yaz mevsimi karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları

5.7. PM Örneklerinin Genotoksisite ve Sitotoksiteleri

5.7.1. Pilot çalışma ile örneklerin genotoksitetelerinin araştırılmasında kullanılacak konsantrasyonun belirlenmesi

Genotoksitite çalışmalarında kullanılacak uygun dozun belirlenmesi amacıyla örnek PM örneğinde uygulanan WSTve LDH testlerine göre elde edilen sonuçlar Şekil 5.43 ve Şekil 5.44'te sırasıyla gösterilmiştir.

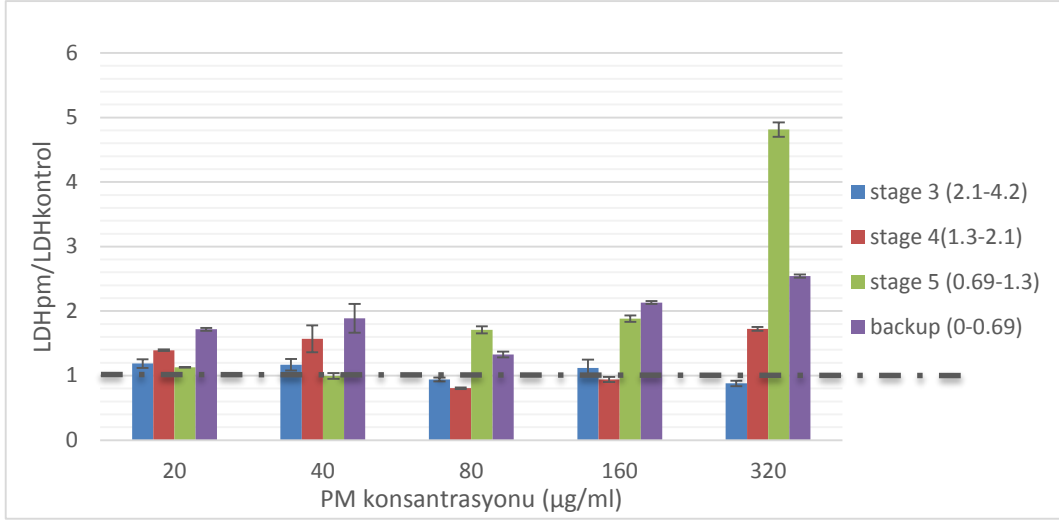
Şekil 5.43'te farklı boyut ve farklı dozlardaki PM'e maruz bırakılan hücrelerdeki WST yöntemine ait absorbanların PM'e maruz bırakılmamış kontrol hücre absorbanlarına oranı verilmiştir. PM derişiminin artmasıyla kontrole göre hücre canlılığı oranlarının azaldığı görülmektedir. Özellikle en yüksek iki konsantrasyonda, 5. kademe PM örnekleri (0.69-1.3 µm) ile hücre canlılığı %50'nin altına düşmüştür. Canlılığın % 70'in altına düştüğü konsantrasyon 80µg/ml ile başlamaktadır (Şekil 5.43).



Şekil 5.43. PM derişimine bağlı hücre canlılığı azalma oranı

Şekil 5.44'te farklı boyut ve farklı konsantrasyonlardaki PM'e maruz bırakılan hücrelerdeki LDH yöntemine ait absorbanların PM'e maruz bırakılmamış kontrol hücre absorbanlarına oranı verilmiştir. PM derişiminin dozuna bağlı olarak kontrole göre salınan laktat dehidrogenaz ezimi oranları görülmektedir. Hücre canlılığındaki düşüşler özellikle en yüksek konsantrasyonda oldukça belirgindir. İki ayrı yöntemin sonuçlarına göre 80 ve 160 µg/ml arasında bir konsantrasyonun seçilmesinin herhangi bir boyuttaki PM örneği için sitotoksitenin sorun oluşturmamasını sağlayacağı görülmektedir.

Yapılan canlılık ve sitotoksitite çalışmaları sonucunda hücelere uygulanacak PM konsantrasyonu 100 µg/ml olarak belirlenmiştir.



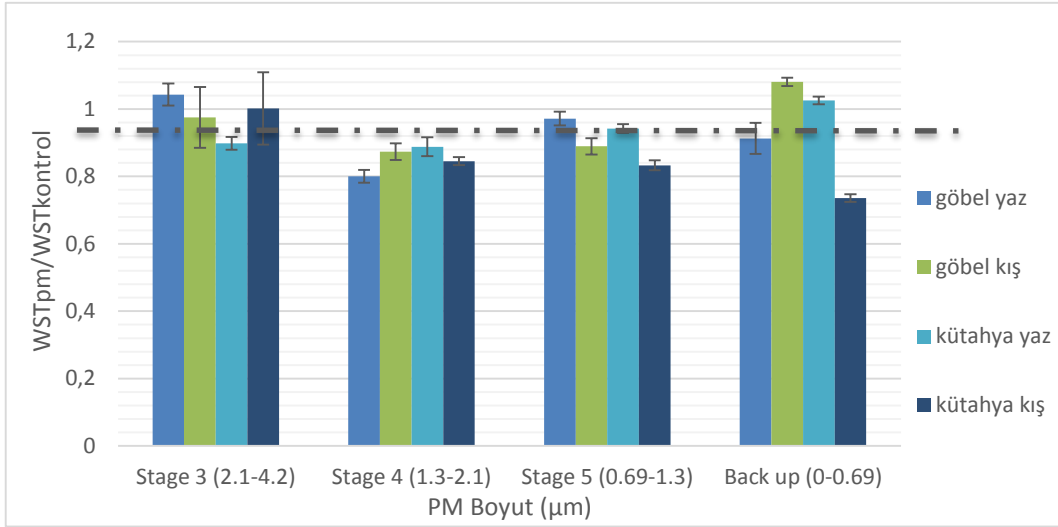
Şekil 5.44. PM derişimine bağlı LDH enzimi salınım oranları

5.7.2. Göbel ve Kütahya’da toplanan farklı boyutlardaki PM örneklerinin sitotoksitite ve genotoksitesileri

PM Örneklerinde WST Yöntemi ile Sitotoksitenin Belirlenmesi

Kütahya ve Göbel’in yaz ve kış örneklerinin 3., 4., 5. kademe ve back up PM örneklerinin 100 µg/ml derişimlerle hücelere uygulanmasında, 1.3-2.1µm boyuttaki PM örneklerinde her iki yörede ve mevsimde sitotoksitite %10-20 arasındadır (Şekil 5.39). Bütün örnekler arasında, back up filtrede Kütahya kış örneğinde sitotoksitite % 30 civarında ve en yüksek olarak gözlenmiştir. PM boyutundaki azalmayla sitotoksitenin Kütahya kış filtrelerinde de yükselęi görülmüştür (Şekil 5.46).

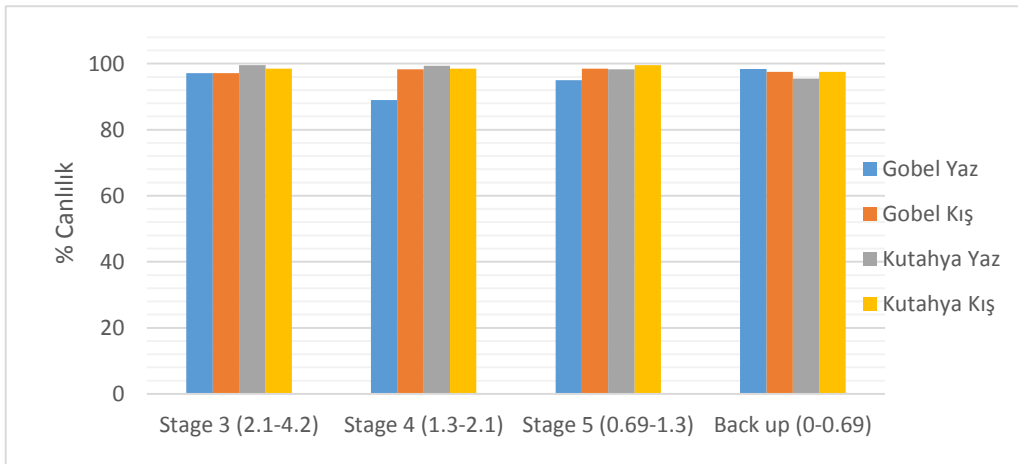
Şekil 5.46’da farklı boyut ve farklı dozlardaki PM’e maruz bırakılan hücelerdeki absorbanların PM’e maruz bırakılmamış kontrol hücre absorbanlarına oranı verilmiştir.



Şekil 5.45. PM örnekleri kontrole bağlı sitotoksitite oranları

PM Örneklerinde Komet Yöntemi ile Genotoksisitenin Belirlenmesi

Kütahya ve Göbel'in yaz ve kış örneklerinin 3., 4., 5. kademe ve back up filtreleriyle 100µg/ml konsantrasyonda yapılan tripan mavisi ile % canlılık değerleri PM boyutu, yöre ve mevsim açısından değerlendirildiğinde sadece 4 nolu filtre ile Göbel yaz örneğinde %90'ın altına düşmüştür (Şekil 5.46)

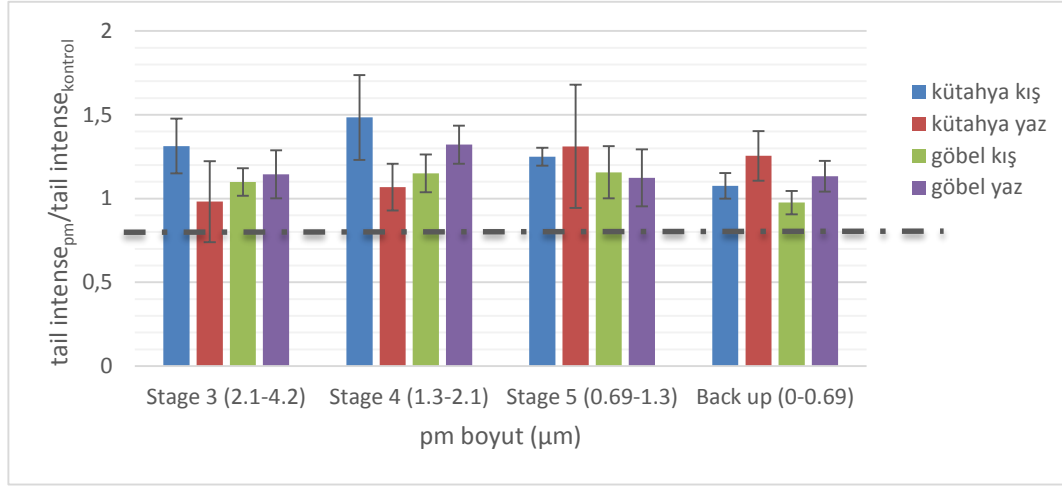


Şekil 5.46. PM örnekleri-yüzde canlılık değerleri

Kütahya ve Göbel'in yaz ve kış örneklerinin 3., 4., 5. kademe ve back up PM örneklerinin 100 µg/ml derişimde genotoksisitesinin %DNA parametresi ile incelenmesinde, Kütahya kış örneklerinden stage 4'te en yüksek genotoksisite

gözlenmiştir. PM boyutu düştükçe genotoksisite Kütahya yaz örneğinde artmıştır (Şekil 5.47).

PM ekstraktlarının nüfus edildiği hücrelerde oluşan kontrol grubu hücrelere göre kuyruk yoğunluğu (tail intence) artışı Şekil 5.47’de verilmiştir.



Şekil 5.47. Kütahya ve Göbel (yaz- kış) PM örneklerinin oluşturduğu kuyruk yoğunluğunun kontrole oranı. $P < 0,05$ düzeyinde kuyruk yoğunluğunun kontrol, Göbel, Kütahya, yaz, kış ve boyut farklılıklarında istatistiksel anlamlılık düzeyinde değişme görülmemiştir (ANOVA-Dunnet T3).

PM Toksikite Sonuçlarının PM Kimyasal İçeriği ile Değerlendirilmesi

PAH'lar ve bazı iz elementler (Be, Cd, Cr, Pb, Co, Mn, Hg, Ni, Se, Sb ve As) toksik özellikleri sebebiyle toksikoloji çalışmalarında önemli yere sahiptir. Çalışma kapsamında her iki istasyonda da yaz ve kış mevsimlerinde alınan örnekler içerisinden seçilen birer günlük PM örneklerinin DNA hasarı potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla Comet testiyle incelendiğinden yukarıda bahsedilmiştir. Comet testi sonucunda elde edilen sonuçlar, seçilen filtrelerin kimyasal bileşimiyle ilişkilendirilmiştir. Bu amaç için seçilen filtrelerdeki DNA hasarı potansiyelini gösteren kuyruk uzunluğu (tail) parametresi ile, filtrelerdeki kimyasal bileşen derişimleri korelasyon analizine tabi tutulmuştur. Filtrelerden PM4.2-2.1, PM2.1-1.3, PM1.3-0.69 olmak üzere üç kademedeki kimyasal bileşenler ile kuyruk uzunlukları arasındaki korelasyonlar aşağıda Çizelge 5.13'te gösterilmiştir. Partikül boyut dağılımı, dolayısıyla kimyasal bileşimi de karışık bir martis olan backup filtreleri, partikül boyutuna bağlı doğru bir korelasyon veremeyecekleri için korelasyon analizine dahil edilmemiştir.

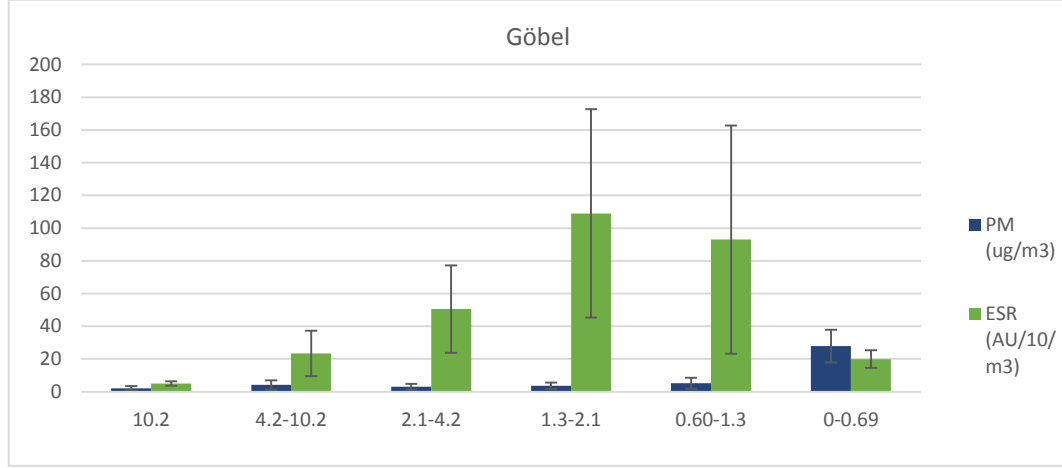
Çizelge 5.13'te görüldüğü üzere kuyruk uzunluğu parametresinin kimyasal bileşenlerden günlük toplam PAH derişimleri, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Ti ile pozitif korelasyonları istatistiksel açıdan anlamlı seviyededir ($p<0.05$). Kuyruk uzunluğu Cu, Zn ve Mo elementleri ile de negatif bir korelasyon göstermiştir. Korelasyon analizi sonuçları genel olarak tatmin edici olmakla birlikte, olumsuz sağlık etkileri bulunabilen elementlerin negatif genotoksik etki göstermeleri büyük oranda korelasyon analizine tabi tutulan örnek sayısının az olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 5.13. Kuyruk uzunluğu-kimyasal içerik ilişkileri

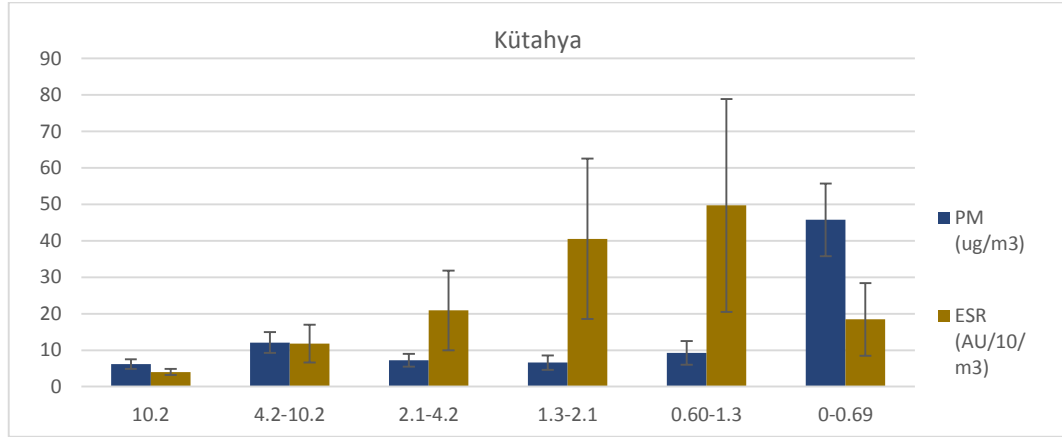
	tail	PAH	ALKAN	KARB	Al	S	Fe	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Na	Mg	Ti	V	Se	Br	Mo	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
tail	0.84	0.61	0.46	0.67	-0.53	0.91	0.17	-0.43	0.93	0.89	-0.70	-0.47	0.92	0.87	-0.84	-0.60	0.23	0.80	-0.56	-0.40	0.41	-0.77	0.18	-0.48	-0.47	
PAH		0.91	0.34	0.47	-0.55	0.78	0.38	-0.36	0.78	0.76	-0.93	-0.43	0.80	0.77	-0.95	-0.79	-0.01	0.57	-0.84	-0.26	0.68	-0.94	0.43	-0.43	-0.47	
ALKAN			0.41	0.35	-0.53	0.64	0.63	-0.40	0.64	0.65	-0.82	-0.25	0.67	0.68	-0.79	-0.63	-0.04	0.43	-0.79	-0.21	0.64	-0.87	0.69	-0.46	-0.52	
KARBOKSİLİK				-0.04	0.07	0.29	0.81	0.11	0.38	0.32	-0.26	0.39	0.34	0.36	-0.23	-0.33	-0.20	0.14	-0.43	0.25	-0.40	-0.35	0.77	0.06	0.06	
Al					-0.86	0.89	-0.25	-0.93	0.86	0.89	-0.24	-0.75	0.87	0.88	-0.45	0.05	0.83	0.97	0.08	-0.95	0.59	-0.45	-0.16	-0.93	-0.90	
S						-0.80	0.07	0.91	-0.76	-0.83	0.45	0.86	-0.79	-0.83	0.39	0.15	-0.78	-0.78	0.04	0.86	-0.75	0.67	-0.07	0.92	0.96	
Fe							0.08	-0.76	0.99	0.99	-0.58	-0.65	1.00	0.99	-0.74	-0.35	0.56	0.95	-0.34	-0.72	0.59	-0.75	0.15	-0.80	-0.79	
As									0.14	0.14	0.12	-0.35	0.48	0.13	0.18	-0.23	-0.35	-0.39	-0.11	-0.57	0.36	-0.16	-0.40	0.99	0.08	0.04
Cd										-0.71	-0.78	0.15	0.70	-0.73	-0.79	0.28	-0.19	-0.88	-0.85	-0.18	0.97	-0.62	0.40	0.02	1.00	0.99
Cr											0.99	-0.59	-0.60	1.00	0.99	-0.73	-0.38	0.52	0.93	-0.36	-0.67	0.52	-0.75	0.20	-0.75	-0.74
Co												-0.58	-0.66	1.00	1.00	-0.69	-0.34	0.59	0.94	-0.32	-0.73	0.58	-0.76	0.20	-0.82	-0.82
Cu													0.44	-0.62	-0.57	0.83	0.93	0.16	-0.32	0.88	0.05	-0.64	0.95	-0.39	0.21	0.28
Pb														-0.63	-0.62	0.35	0.23	-0.70	-0.65	-0.02	0.77	-0.76	0.55	0.36	0.70	0.73
Mn															0.99	-0.75	-0.39	0.52	0.93	-0.38	-0.69	0.57	-0.78	0.20	-0.77	-0.77
Ni																-0.68	-0.33	0.58	0.93	-0.33	-0.72	0.56	-0.77	0.26	-0.82	-0.82
Zn																	0.71	0.10	-0.58	0.81	0.22	-0.65	0.78	-0.24	0.35	0.35
Na																		0.41	-0.07	0.90	-0.26	-0.38	0.80	-0.35	-0.13	-0.06
Mg																			0.72	0.55	-0.93	0.32	-0.11	-0.29	-0.84	-0.82
Ti																				-0.07	-0.86	0.52	-0.52	-0.05	-0.87	-0.82
V																					-0.31	-0.37	0.75	-0.56	-0.11	-0.06
Se																						-0.59	0.28	0.25	0.95	0.93
Br																							-0.67	-0.05	-0.65	-0.69
Mo																								-0.47	0.46	0.53
Cl ⁻																									-0.04	-0.09
NO ₃ ⁻																										0.99
SO ₄ ²⁻																										

5.8. PM Örneklerinin Oksidatif Potansiyellerinin İncelenmesi

Kütahya ve Göbel istasyonlarında toplanan PM örneklerinin OH⁻ oluşturma potansiyelleri belirlenmiştir. Farklı boyutlardaki PM örneklerinin oksidatif potansiyelleri DMPO/H₂O₂ ortamında birimsiz olarak (arbitrary unit- AU) ölçülerek örnekleme hacmine oranlanmış (AU m⁻³) Şekil 5.48 ve 5.49’da verilmiştir.



Şekil 5.48. Göbel PM oksidatif potansiyelleri



Şekil 5.49. Kütahya PM oksidatif potansiyelleri

Yukarıdaki şekillerden de görüldüğü gibi ortalama PM KÜTLE derişimleri Kütahya istasyonunda daha yüksek olmasına karşın, PM oksidatif potansiyelleri Göbel istasyonu örneklerinde sayısal olarak daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Oksidatif potansiyel PM boyutuna bağlı olabilmekle birlikte, daha çok kimyasal içeriğiyle ilişkilendirilmektedir (Shi vd., 2003). Özellikle Fe, Cu, Ni, V gibi elementler ile NO₃⁻ ve SO₄²⁻ azot ve kükürt içeren bileşiklerin PM içerisindeki miktarları, partikül oksidatif potansiyelini artırırken, bazı organik bileşiklerin bulunması ise ESR ölçümlerinde sönümlenmeye (underestimation) sebep olabilmektedir (Hellack vd., 2014).

Kütahya kentsel istasyonunda her ne kadar gerek PM derişimleri, gerekse elementel derişimler Göbel'e göre daha yüksek seviyelerde ölçülmüş olsa da, PM oksidatif potansiyelini belirleyen en önemli parametre bu element ve iyonların PM'in birim kütlesi başına derişimleridir. Göbel istasyonunda ölçülen kirletici/PM kütlesi oranları Kütahya istasyonuna göre daha yüksek seviyelerdedir. Bu bakımdan PM oksidatif potansiyeli değerlerinin Göbel istasyonunda daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

Oksidatif potansiyel ile PM kimyasal bileşiminin ilişkisi, Pearson korelasyon katsayılarının incelenmesiyle açıklanmıştır. Aşağıda Çizelge 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17'de her iki istasyon için yaz ve kış örnekleme dönemlerinde ölçümü gerçekleştirilen parametrelerin backup kademesi hariç ilk 5 kademedeki toplamları ve bunların PM oksidatif potansiyeli ile olan korelasyonları gösterilmiştir.

Çizelge 5.14. Kütahya kış mevsimi PM elemental bileşimi-ESR ilişkisi

	pah	alkan	karboksilik	Al	S	Fe	Ca	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Na	Mg	Ti	V	Se	Br	Mo	Cl	NO ₃	SO ₄	ESR	
pah		0.05	0.13	0.36	0.41	0.49	0.34	0.71	0.18	0.50	0.53	0.59	0.23	0.43	0.66	0.35	-0.21	0.26	0.33	0.20	0.52	-0.13	0.65	0.36	-0.03	0.14	0.52	
alkan			0.12	-0.08	-0.04	-0.09	-0.09	0.10	0.06	-0.12	-0.15	-0.19	-0.41	-0.16	-0.05	-0.34	-0.32	-0.25	-0.21	-0.38	-0.12	0.23	-0.22	-0.31	-0.45	-0.04	-0.09	
karboksilik				0.09	0.30	0.15	0.22	0.03	-0.01	0.01	0.06	0.09	0.27	0.19	-0.03	0.41	0.38	0.21	0.10	0.20	0.32	-0.16	0.05	0.18	0.30	0.20	0.15	
Al					0.90	0.95	0.91	0.84	0.21	0.94	0.95	0.79	0.74	0.96	0.83	0.79	0.38	0.95	0.98	0.86	0.86	-0.55	0.74	0.89	0.64	0.66	0.83	
S						0.82	0.76	0.69	0.04	0.84	0.80	0.73	0.64	0.83	0.69	0.83	0.55	0.83	0.91	0.80	0.87	-0.48	0.63	0.73	0.75	0.87	0.73	
Fe							0.96	0.91	0.16	0.88	0.96	0.85	0.69	0.99	0.84	0.79	0.29	0.91	0.92	0.75	0.86	-0.65	0.84	0.90	0.48	0.48	0.89	
Ca								0.85	0.09	0.80	0.91	0.72	0.73	0.97	0.78	0.72	0.25	0.91	0.89	0.73	0.77	-0.59	0.70	0.87	0.44	0.42	0.77	
As									0.23	0.84	0.91	0.79	0.54	0.87	0.91	0.56	-0.06	0.74	0.78	0.56	0.74	-0.40	0.81	0.75	0.19	0.34	0.81	
Cd										0.38	0.32	0.32	0.32	0.14	0.33	0.12	-0.15	0.29	0.12	0.38	0.29	0.22	0.39	0.41	0.17	-0.04	0.39	
Cr											0.96	0.79	0.72	0.88	0.90	0.71	0.23	0.89	0.92	0.86	0.81	-0.40	0.76	0.90	0.59	0.57	0.83	
Co												0.82	0.76	0.96	0.92	0.74	0.19	0.93	0.93	0.82	0.83	-0.49	0.83	0.93	0.51	0.47	0.86	
Cu													0.47	0.82	0.65	0.83	0.37	0.76	0.76	0.65	0.89	-0.61	0.97	0.79	0.52	0.50	0.97	
Pb														0.75	0.73	0.68	0.34	0.85	0.77	0.89	0.70	-0.36	0.52	0.85	0.68	0.40	0.51	
Mn															0.82	0.82	0.34	0.95	0.95	0.81	0.86	-0.63	0.80	0.92	0.56	0.52	0.85	
Ni																0.53	-0.06	0.77	0.81	0.81	0.70	0.70	-0.28	0.70	0.80	0.32	0.36	0.68
Zn																	0.74	0.85	0.81	0.81	0.93	-0.74	0.79	0.82	0.82	0.65	0.82	
Na																		0.46	0.44	0.53	0.55	-0.65	0.27	0.37	0.83	0.63	0.35	
Mg																				0.95	0.93	0.86	-0.59	0.74	0.96	0.73	0.57	0.82
Ti																					0.89	0.85	-0.56	0.71	0.89	0.71	0.69	0.79
V																						0.81	-0.43	0.62	0.91	0.86	0.64	0.69
Se																							-0.62	0.87	0.83	0.71	0.67	0.87
Br																								-0.60	-0.59	-0.43	-0.22	-0.63
Mo																									0.80	0.42	0.34	0.94
Cl																										0.65	0.40	0.85
NO₃																											0.786	0.5021
SO₄																												0.4349
ESR																												

Çizelge 5.15. Kütahya yaz mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi

	pah	alkan	karboksilik	Al	S	Fe	Ca	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Na	Mg	Ti	V	Se	Br	Mo	Cl	NO ₃	SO ₄	ESR	
pah		0.99	-0.58	0.73	0.30	0.91	0.96	0.72	0.98	0.92	0.94	-0.03	0.99	0.92	0.93	0.88	-0.06	0.84	0.77	0.78	0.83	-0.38	0.87	0.91	0.41	0.07	-0.17	
alkan			-0.55	0.73	0.35	0.91	0.97	0.77	0.98	0.92	0.94	-0.06	0.99	0.92	0.93	0.87	-0.11	0.84	0.78	0.79	0.83	-0.37	0.85	0.88	0.38	0.04	-0.17	
karboksilik				-0.56	-0.24	-0.52	-0.58	-0.52	-0.62	-0.55	-0.55	-0.17	-0.61	-0.56	-0.53	-0.55	-0.37	-0.35	-0.50	-0.11	-0.59	0.12	-0.60	-0.65	-0.53	-0.30	-0.20	
Al					0.59	0.93	0.85	0.78	0.85	0.92	0.91	0.42	0.80	0.92	0.88	0.93	0.18	0.69	0.97	0.70	0.89	0.01	0.86	0.64	0.72	0.40	0.40	
S						0.50	0.50	0.74	0.40	0.54	0.48	0.35	0.34	0.47	0.43	0.43	-0.05	0.41	0.53	0.39	0.35	0.50	0.44	0.22	0.19	0.32	0.42	
Fe							0.97	0.82	0.97	1.00	0.99	0.19	0.94	1.00	0.97	0.98	-0.02	0.81	0.96	0.82	0.93	-0.18	0.90	0.76	0.56	0.21	0.13	
Ca								0.86	0.99	0.97	0.97	0.02	0.98	0.97	0.94	0.93	-0.09	0.82	0.88	0.79	0.88	-0.26	0.87	0.83	0.45	0.10	-0.03	
As									0.82	0.84	0.80	0.00	0.75	0.83	0.73	0.81	-0.32	0.51	0.83	0.51	0.71	-0.08	0.64	0.50	0.21	-0.05	0.05	
Cd										0.97	0.98	0.06	0.99	0.98	0.96	0.95	-0.06	0.81	0.88	0.76	0.90	-0.31	0.90	0.85	0.48	0.12	-0.02	
Cr											0.99	0.22	0.95	0.99	0.98	0.98	-0.02	0.84	0.94	0.82	0.92	-0.14	0.92	0.79	0.54	0.24	0.14	
Co												0.22	0.97	0.99	0.98	0.97	0.01	0.87	0.92	0.84	0.92	-0.18	0.94	0.82	0.56	0.26	0.12	
Cu													0.03	0.15	0.28	0.22	0.54	0.32	0.26	0.21	0.24	0.72	0.46	0.05	0.56	0.88	0.92	
Pb															0.95	0.96	0.92	-0.01	0.85	0.83	0.80	0.88	-0.34	0.90	0.90	0.49	0.13	-0.07
Mn																0.96	0.98	-0.03	0.79	0.95	0.79	0.94	-0.22	0.89	0.77	0.56	0.18	0.10
Ni																	0.95	0.04	0.90	0.89	0.85	0.90	-0.15	0.97	0.82	0.57	0.31	0.14
Zn																		-0.04	0.73	0.97	0.74	0.92	-0.21	0.88	0.71	0.55	0.18	0.14
Na																			0.17	0.00	0.04	0.14	0.34	0.23	0.31	0.76	0.77	0.56
Mg																				0.64	0.92	0.74	0.00	0.92	0.84	0.51	0.47	0.14
Ti																					0.71	0.91	-0.11	0.81	0.61	0.61	0.20	0.26
V																						0.75	-0.05	0.80	0.72	0.50	0.31	0.09
Se																							-0.12	0.86	0.75	0.72	0.33	0.27
Br																								0.00	-0.26	0.17	0.64	0.79
Mo																									0.84	0.66	0.51	0.30
Cl																										0.59	0.28	-0.07
NO ₃																											0.71	0.61
SO ₄																												0.84
ESR																												

Çizelge 5.16. Göbel kış mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi

	pah	alkan	karboksilik	Al	S	Fe	Ca	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Na	Mg	Ti	V	Se	Br	Mo	Cl	NO ₃	SO ₄	ESR
pah		0.98	0.99	0.99	0.97	0.77	1.00	-0.67	0.21	-0.28	0.71	0.94	0.96	0.82	0.58	0.87	0.92	0.70	0.97	0.89	0.85	1.00	0.94	0.91	0.95	0.95	0.83
alkan			0.95	0.99	0.97	0.76	0.98	-0.72	0.28	-0.35	0.70	0.93	0.97	0.83	0.69	0.94	0.95	0.75	0.96	0.93	0.91	0.99	0.95	0.93	0.96	0.95	0.82
karboksilik				0.96	0.94	0.73	0.99	-0.65	0.13	-0.23	0.68	0.93	0.92	0.78	0.52	0.81	0.87	0.64	0.95	0.83	0.80	0.98	0.93	0.88	0.91	0.91	0.85
Al					0.99	0.83	0.98	-0.64	0.29	-0.38	0.78	0.89	0.99	0.89	0.58	0.91	0.97	0.77	0.99	0.92	0.90	0.98	0.92	0.93	0.99	0.98	0.75
S						0.86	0.97	-0.68	0.24	-0.47	0.81	0.88	0.99	0.90	0.58	0.92	0.98	0.75	0.99	0.89	0.93	0.96	0.90	0.95	0.99	1.00	0.74
Fe							0.75	-0.51	0.09	-0.66	0.99	0.53	0.89	0.99	0.45	0.71	0.88	0.51	0.88	0.67	0.76	0.74	0.55	0.71	0.89	0.88	0.35
Ca								-0.68	0.22	-0.28	0.69	0.95	0.95	0.80	0.58	0.88	0.92	0.72	0.97	0.89	0.86	1.00	0.96	0.92	0.95	0.94	0.85
As									0.32	0.63	-0.43	-0.75	-0.64	-0.52	-0.86	-0.77	-0.65	-0.22	-0.59	-0.48	-0.82	-0.67	-0.70	-0.76	-0.61	-0.66	-0.79
Cd										0.28	0.10	0.17	0.31	0.20	-0.02	0.32	0.33	0.78	0.30	0.61	0.17	0.27	0.26	0.20	0.31	0.25	-0.03
Cr											-0.65	-0.19	-0.46	-0.62	-0.49	-0.52	-0.53	-0.12	-0.39	-0.19	-0.65	-0.25	-0.19	-0.49	-0.47	-0.52	-0.12
Co												0.45	0.85	0.98	0.37	0.64	0.84	0.48	0.84	0.62	0.70	0.68	0.48	0.65	0.85	0.84	0.26
Cu													0.83	0.60	0.63	0.87	0.81	0.67	0.85	0.83	0.84	0.95	0.99	0.92	0.83	0.84	0.96
Pb														0.94	0.61	0.91	0.99	0.76	0.99	0.92	0.90	0.95	0.86	0.90	0.99	0.99	0.67
Mn															0.49	0.78	0.93	0.61	0.92	0.76	0.81	0.80	0.63	0.76	0.94	0.92	0.41
Ni																0.77	0.62	0.29	0.53	0.59	0.72	0.61	0.60	0.60	0.54	0.56	0.63
Zn																	0.94	0.78	0.88	0.90	0.97	0.89	0.89	0.95	0.90	0.92	0.76
Na																		0.79	0.97	0.91	0.94	0.92	0.84	0.93	0.99	0.99	0.64
Mg																			0.76	0.90	0.70	0.74	0.75	0.76	0.78	0.76	0.48
Ti																				0.90	0.87	0.96	0.87	0.90	0.99	0.98	0.69
V																					0.81	0.92	0.87	0.84	0.90	0.87	0.66
Se																						0.86	0.85	0.97	0.91	0.93	0.73
Br																							0.96	0.91	0.94	0.94	0.84
Mo																								0.93	0.86	0.87	0.93
Cl																									0.92	0.95	0.82
NO ₃																										1.00	0.66
SO ₄																											0.69
ESR																											

Çizelge 5.17. Göbel yaz mevsimi PM elementel bileşimi-ESR ilişkisi

	pah	alkan	karboksilik	Al	S	Fe	Ca	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Na	Mg	Ti	V	Se	Br	Mo	Cl	NO ₃	SO ₄	ESR	
pah		0.99	0.94	0.40	-0.07	-0.07	0.52	-0.11	0.03	-0.22	-0.22	-0.48	0.47	-0.16	-0.05	0.40	0.13	0.02	-0.07	0.40	0.98	0.66	-0.01	-0.20	-0.24	-0.06	-0.32	
alkan			0.97	0.31	-0.14	-0.15	0.46	-0.18	-0.08	-0.28	-0.29	-0.54	0.37	-0.22	-0.11	0.30	0.02	-0.04	-0.14	0.31	0.96	0.71	0.03	-0.26	-0.30	-0.11	-0.28	
karboksilik				0.23	-0.19	-0.20	0.39	-0.25	-0.10	-0.32	-0.35	-0.66	0.38	-0.29	-0.18	0.23	-0.07	-0.12	-0.23	0.24	0.91	0.83	0.14	-0.39	-0.40	-0.18	-0.33	
Al					0.67	0.80	0.72	0.77	0.32	0.67	0.74	0.43	0.56	0.80	0.72	0.74	0.38	0.79	0.88	0.97	0.52	-0.07	-0.40	-0.01	0.51	0.64	-0.42	
S						0.74	0.15	0.91	0.33	0.93	0.92	0.66	0.27	0.62	0.96	0.35	0.30	0.40	0.74	0.66	0.06	-0.18	-0.04	0.17	0.21	0.98	-0.25	
Fe							0.54	0.85	0.12	0.84	0.86	0.72	0.58	0.91	0.76	0.47	0.13	0.82	0.91	0.87	0.10	-0.21	-0.06	-0.11	0.56	0.68	-0.06	
Ca								0.31	0.06	0.12	0.21	0.03	0.71	0.59	0.12	0.70	0.21	0.78	0.55	0.74	0.55	0.11	-0.28	-0.17	0.55	0.07	-0.39	
As									0.20	0.92	0.95	0.78	0.28	0.82	0.90	0.42	0.19	0.64	0.90	0.76	0.05	-0.34	-0.21	0.08	0.46	0.88	-0.10	
Cd										0.17	0.27	-0.02	0.25	0.08	0.30	0.71	0.95	0.01	0.19	0.20	-0.01	-0.22	-0.30	0.75	0.31	0.32	-0.64	
Cr											0.98	0.80	0.18	0.75	0.96	0.21	0.11	0.54	0.84	0.68	-0.05	-0.30	-0.10	-0.02	0.27	0.92	-0.09	
Co												0.82	0.21	0.83	0.96	0.35	0.24	0.63	0.90	0.72	-0.06	-0.39	-0.22	0.11	0.44	0.91	-0.15	
Cu													-0.01	0.74	0.71	0.05	0.02	0.56	0.75	0.46	-0.33	-0.68	-0.22	0.14	0.47	0.66	0.36	
Pb														0.33	0.19	0.66	0.28	0.43	0.32	0.68	0.52	0.38	0.31	-0.09	0.25	0.17	-0.25	
Mn															0.66	0.48	0.14	0.94	0.97	0.79	-0.02	-0.45	-0.40	-0.04	0.76	0.57	-0.12	
Ni																0.32	0.26	0.45	0.79	0.70	0.10	-0.23	-0.14	0.11	0.22	0.97	-0.18	
Zn																		0.77	0.52	0.53	0.68	0.41	-0.06	-0.38	0.43	0.62	0.30	-0.61
Na																			0.11	0.23	0.25	0.07	-0.29	-0.41	0.83	0.41	0.30	-0.62
Mg																				0.89	0.80	0.13	-0.36	-0.46	-0.16	0.75	0.34	-0.17
Ti																					0.85	0.08	-0.42	-0.44	0.02	0.67	0.71	-0.20
V																						0.54	0.01	-0.21	-0.13	0.45	0.61	-0.26
Se																												-0.27
Br																							0.64	-0.49	-0.58	-0.19	-0.16	
Mo																												0.33
Cl																										0.39	0.22	-0.23
NO ₃																												0.19
SO ₄																												-0.14
ESR																												-0.21

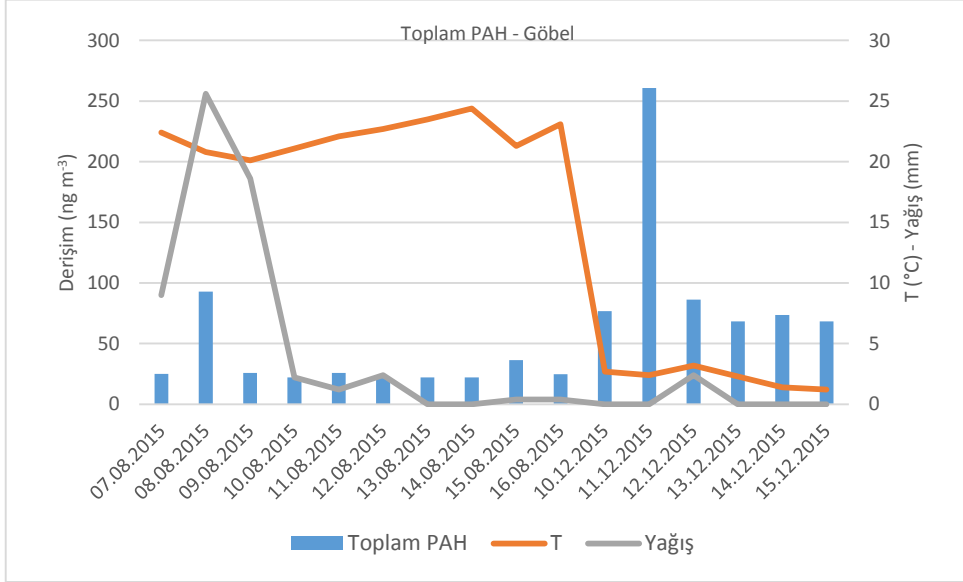
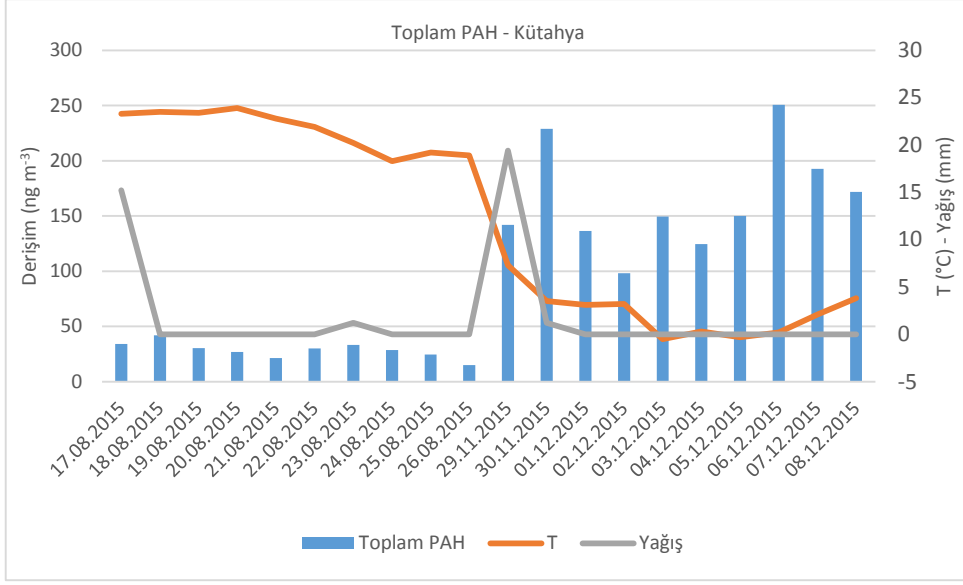
Yukarıdaki çizelgelere göre; Kütahya kış mevsimi PM örneklerinin oksidatif potansiyeli anlamlı seviyede Al, S, Fe, Ca, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Mg, Ti, V, Se, Mo ve Cl⁻ derişimleriyle pozitif korelasyon gösterirken, Br elementi ile anlamlı bir negatif korelasyon göstermektedir. Aynı istasyonun yaz örnekleri ise nitrat, sülfat, Br, Na ve Cu ile pozitif korelasyon göstermektedir.

Göbel kış mevsimi PM örneklerinin oksidatif potansiyeli toplam PAH, alkan, karboksilik asit, Al, S, Cu, Zn, Br, Se, Mo ve Cl⁻ derişimleriyle pozitif korelasyon gösterirken, As elementi ile anlamlı bir negatif korelasyon göstermektedir. Göbel yaz PM örneklerinin oksidatif potansiyeli ise Cd, Zn ve Na elementlerinden anlamlı bir şekilde negatif yönde etkilenirken, herhangi bir parametre ile pozitif korelasyon göstermemektedir.

5.9. Meteorolojik Parametrelerin Ölçülen Kirleticilerle İlişkisi ve Kirletici Zamansal Değişimleri

Meteorolojik parametreler, kentsel atmosferik kirliliğin seviyesine önemli bir şekilde etki edebilmektedirler. Ülkemizde gerçekleştirilmiş bir çok hava kirliliği izleme çalışmasında özellikle yanma kaynaklı PAH bileşiklerinin yaz ve kış mevsimi derişimleri arasında çok büyük farklar görüldüğü bilinmektedir (Bozlaker vd., 2008; Vardar vd., 2008; Gaga ve Arı, 2011; Aydın vd., 2014).

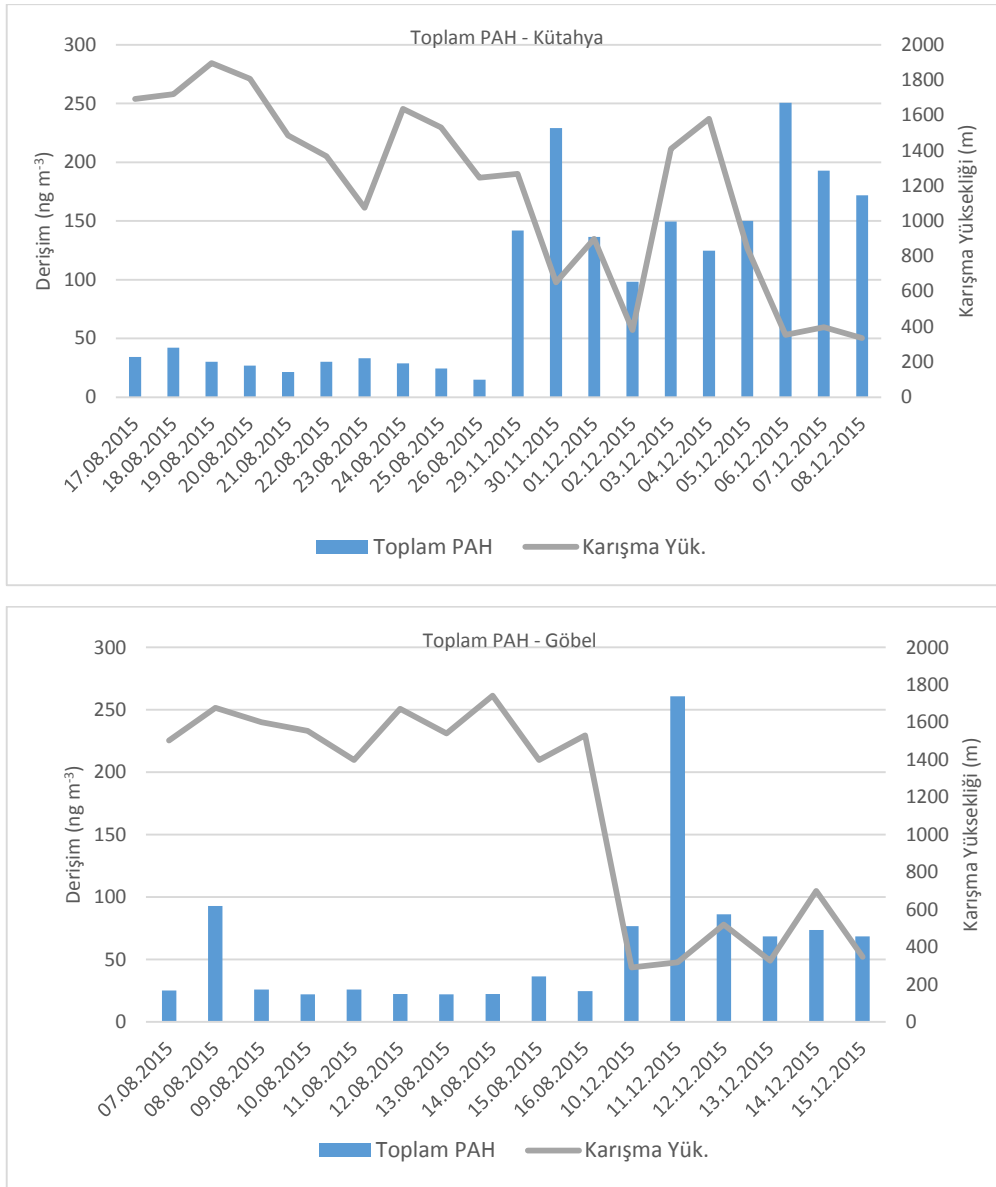
Gerçekleştirilen çalışmada da, her ne kadar yaz ve kış mevsiminde her iki istasyonda toplam 20'şer gün örnek toplanmış olsa da, partikül fazdaki toplam PAH derişimlerindeki mevsimselliği görmek mümkün olmuştur. Aşağıda Şekil 5.50 ve 5.51'de Kütahya ve Göbel'de ölçülen günlük toplam partikül fazı PAH derişimleri ile meteorolojik parametreler olan sıcaklık, yağış yüksekliği ve atmosferik karışma yüksekliğinin ilişkisi görülmektedir.



Şekil 5.50. Kütahya ve Göbel toplam PAH-sıcaklık ve yağış yüksekliği ilişkisi

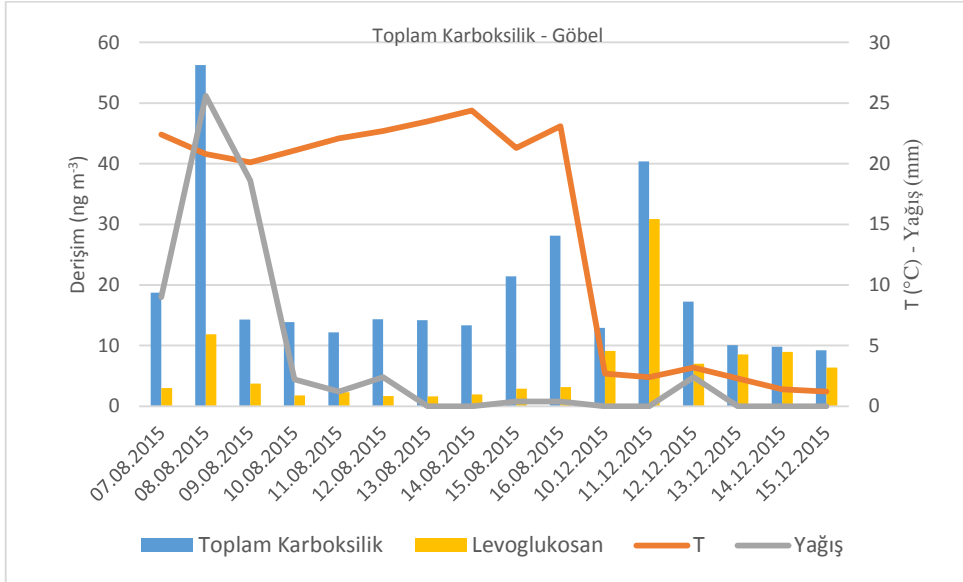
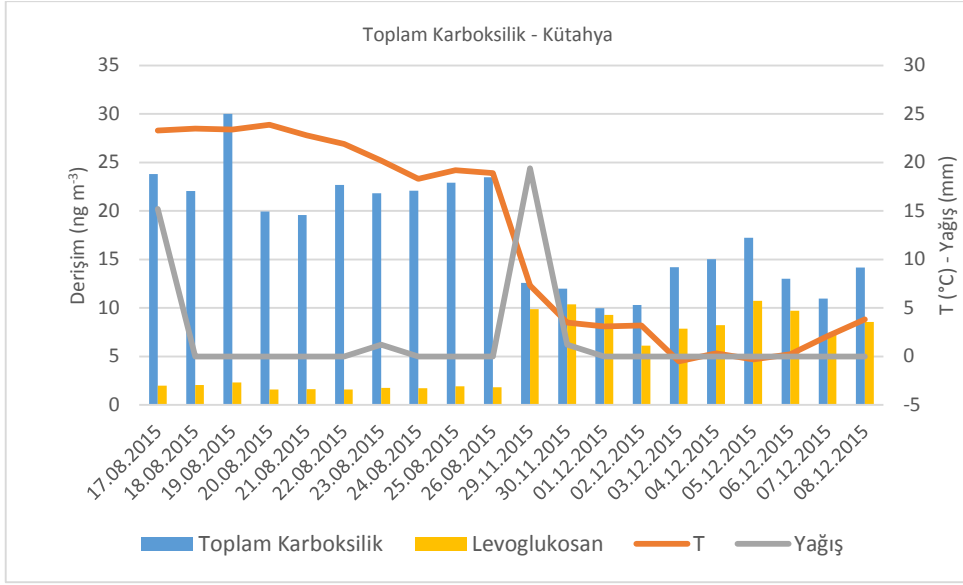
Yukarıdaki Şekil 5.50’de görüldüğü gibi yanma kaynaklı PAH bileşiklerinin atmosferik derişimleri her iki istasyonda da dış ortam sıcaklığının ciddi şekilde düştüğü kış mevsiminde yaz mevsimi örneklerine göre önemli miktarda artmaktadır.

Aşağıda Şekil 5.51’de ise atmosferik karışma yükseklikleri ile toplam PAH derişimlerinin ilişkisi görülmektedir. Atmosferik karışma yükseklikleri de kış mevsinde yazı göre önemli oranda düştüğünden dolayı, toplam PAH derişimlerinin de buna paralel olarak artmakta oldukları görülmektedir.



Şekil 5.51. Kütahya ve Göbel toplam PAH-karışma yüksekliği ilişkisi

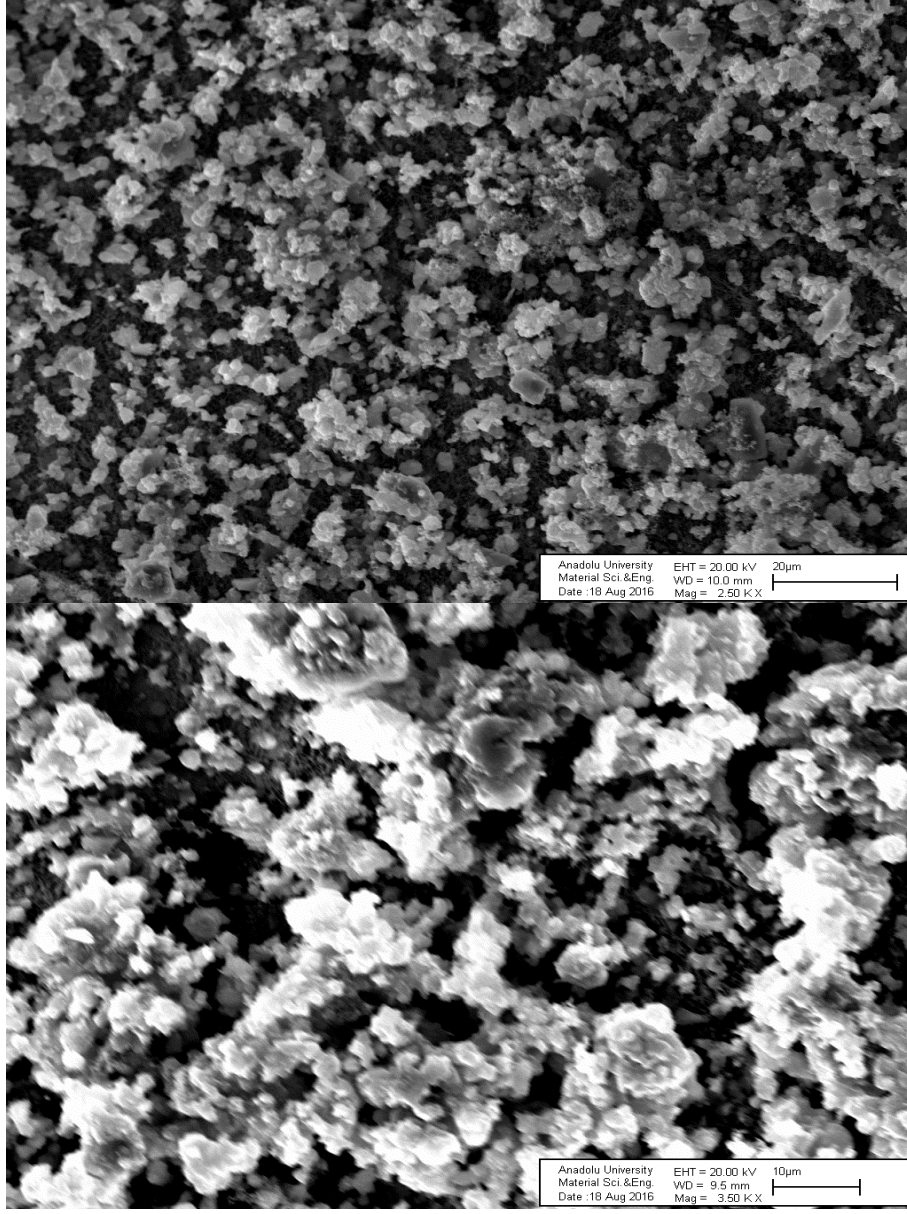
Aşağıda Şekil 5.52’de günlük toplam karboksilik asit derişimleri ve levoglukosanın sıcaklık ve yağış yüksekliği ile ilişkisi görülmektedir. Karboksilik asit derişimleri her iki istasyonda da, bulgular bölümü karboksilik asit derişimleri başlığı altında belirtildiği gibi güneşlenme şiddetinin daha yüksek olduğu yaz mevsimi örneklerinde daha yüksek derişimlerde dir. Bu bileşiklerin çoğunlukla atmosferik foto-katalitik tepkimeler sonucu oluştuğu bilindiğinden, bu durum beklenen bir sonuç olarak görülmektedir. Levoglukosan bileşiği ise, biyokütle yakılmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple bu bileşiğın mevsimsel değişimleri yukarıda gösterilen PAH derişimleri ile paralellik göstermektedir.



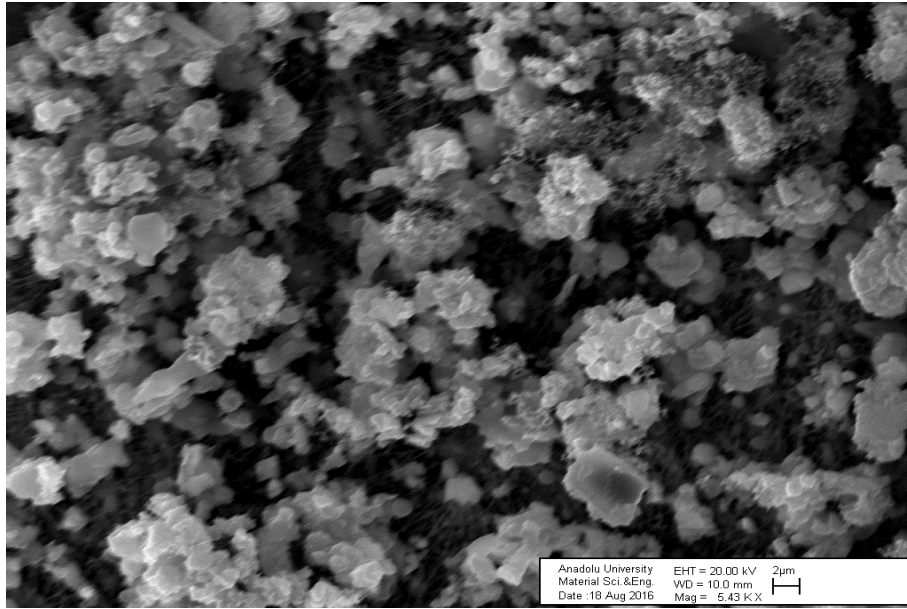
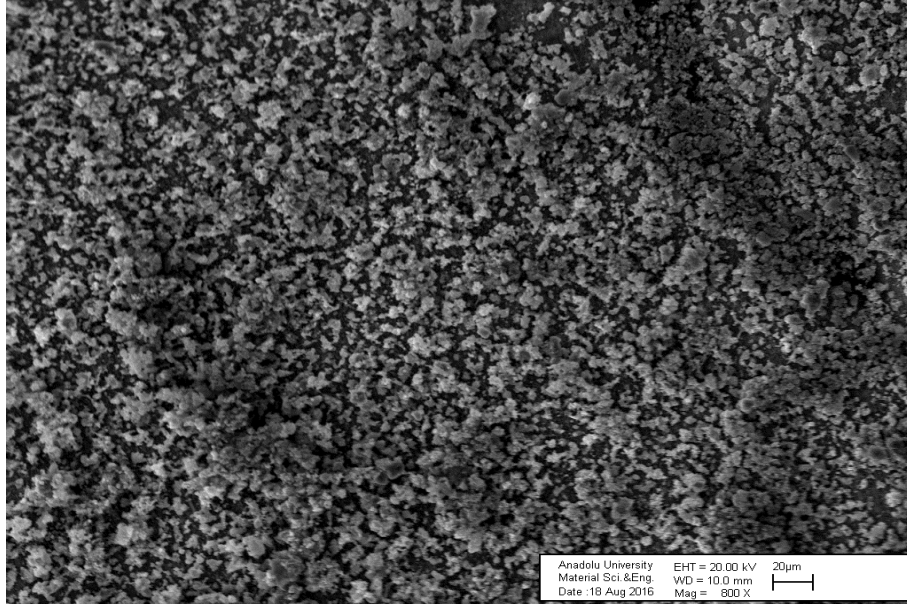
Şekil 5.52. Kütahya ve Göbel günlük toplam karboksilik asit, levoglukosan, sıcaklık ve yağış yüksekliği ilişkisi

5.10. Partikül Yüzey Karakteristiklerinin SEM Yöntemi ile İncelenmesi

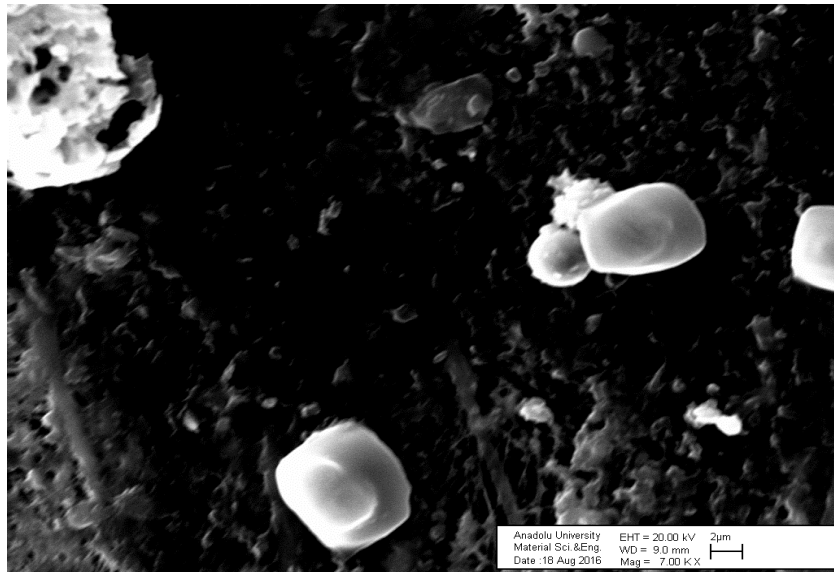
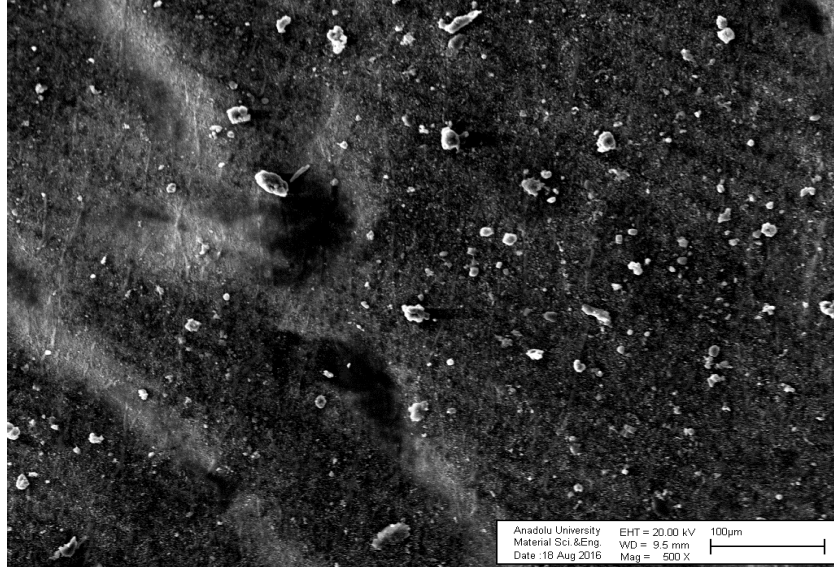
PM örneklerinin SEM görüntüleri alınarak, belirli impaktör kademelerinde toplanan partiküllerin görünümü incelenmiştir. Bunun yanında bütün örneklerde gerek PM kütleli derişimleri, gerekse kimyasal içeriği açısından diğer ilk 5 kademeden daha yüksek sonuçların görüldüğü backup kademesinde bu yüksek derişimlerin gözlenmesinin sebebi olabilecek üst kademelerden tutulmadan kaçan partikülleri (PM bounce off) ihtiva edip etmediği kontrol edilmiştir. Görüntü incelemeleri sonucunda backup filtrelerinde 0 – 0,69 µm boyut aralığındaki partiküllerin olması gerekirken, oldukça büyük boyutlu partiküllerin de bolca bulunduğu bir ortam olduğu görülmüştür. SEM çalışmalarından elde edilen görüntüler aşığıda PM_{2.1-1.3} boyutundaki partiküllerin 2500 ve 3500 kat yakınlaşma ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.53, PM_{1.3-0.69} boyutundaki partiküllerin 800 ve 5430 kat yakınlaşma ile çekilen SEM görüntüsü 5.54 ve PM_{<0.69} partiküllerinin 500, 3000 ve 7000 kat yakınlaştırılmış görüntüleri ise 5.55'te gösterilmektedir. Görüntüler incelendiğinde, kaskat örnekleyici ile toplanan partikül örneklerinden 4. ve 5. Kademelerde, yani PM_{2.1-1.3} ve PM_{1.3-0.69} µm boyutlu örneklerde boyut dağılımının büyük oranda homojen olduğu ve fotoğrafların sağ alt köşelerinde yer alan ölçek yardımıyla toplanan partiküllerin boyutlarının beklenen boyut aralıklarında oldukları görülmektedir. Fakat backup filtrelerinde toplanan partiküller ölçek yardımıyla incelendiğinde; homojen bir partikül boyut dağılımına rastlanamamaktadır. Boyutu 10 µm'den de büyük çok sayıda partikülün filtrenin sadece incelenen alanında oldukça yüksek sayıda olduğu, ayrıca 10 µm'den küçük, fakat 0.69 µm'den büyük partiküllerin de filtre üzerinde çok miktarda olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum backup filtrelerdeki kütleli derişimin neden yüksek olduğunu, dolayısıyla kimyasal bileşen derişimlerinin de neden diğer kademelere göre yüksek olduğunu açıklamaya yardımcı olabilecek bir bulgudur.



Şekil 5.53. *PM2.1-1.3 filtreleri SEM görüntüleri*



Şekil 5.54. *PM1.3-0.69 filtreleri SEM görüntüleri*



Şekil 5.55. Backup filtreleri SEM görüntüleri

5.11. Çalışma Bulgularının Literatürle Karşılaştırılması

Çalışma sonucunda elde edilen bulgular, literatürde yer alan benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Samara ve Voutsas (2005), Selanik-Yunanistan'da gerçekleştirdikleri çalışmalarında trafik etkisi altındaki kentsel bir noktadan tam olarak bire-bir aynı boyut dağılımlarında olmasa da bu çalışmayla benzer boyut aralıklarında PM örnekleri toplamış ve elementel karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen boyuta bağlı element derişimleri Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Selanik kentsel-trafik noktasından toplanan PM elementel içerikleri

	<0,8 µm	0,8-1,3 µm	1,3-2,7 µm	2,7-6,7 µm	>6,7 µm
PM (µg m ⁻³)	54,2	6,59	5,68	16,7	23,0
Pb (ng m ⁻³)	22,9	4,19	5,07	8,35	6,65
Cd (ng m ⁻³)	0,15	0,06	0,04	0,06	0,05
Cr (ng m ⁻³)	0,72	0,15	0,23	0,68	0,68
Ni (ng m ⁻³)	1,51	0,44	0,41	0,70	0,70
V (ng m ⁻³)	3,66	1,18	1,13	1,47	1,49
Mn (ng m ⁻³)	5,17	1,31	2,09	4,58	4,50
Cu (ng m ⁻³)	88,0	26,9	33,6	62,5	37,4
Fe (ng m ⁻³)	77,7	23,7	47,0	137	120

Bonetta vd. (2009), gerçekleştirdikleri çalışmada İtalya'nın Alessandria kentinde kentsel, trafik ve endüstriyel karakterdeki üç farklı noktada ince mod PM örnekleri toplamış ve elementel içeriğini belirleyerek sağlık etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda elde ettikleri bulgular Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19. *Alessandria/İtalya’da toplanan PM2.5 elementel içerikleri*

	Kentsel	Trafik	Endüstri
V (ng m ⁻³)	0,16	0,30	0,12
Cr (ng m ⁻³)	0,005	0,15	0,10
Mn (ng m ⁻³)	0,29	0,78	0,73
Fe (ng m ⁻³)	2,13	7,27	2,75
Co (ng m ⁻³)	0,04	0,03	0,02
Cu (ng m ⁻³)	0,32	1,24	3,59
Zn (ng m ⁻³)	58,9	72,9	594,1
As (ng m ⁻³)	0,02	0,14	0,07
Cd (ng m ⁻³)	0,02	0,06	0,64
Sn (ng m ⁻³)	-	0,02	6,32
Sb (ng m ⁻³)	92,4	284,2	233,4
Ba (ng m ⁻³)	11,2	10,5	10,8
Pb (ng m ⁻³)	0,21	0,46	0,84

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi, V, Cr, Fe ve Sb elementleri trafik noktasında, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb ve Pb elementleri ise endüstriyel bölgede önemli oranda artmaktadır. Tez çalışmasının gerçekleştirildiği Kütahya ve Göbel’deki elementel derişimler ise yukarıda verilen noktalarla karşılaştırılabilir seviyelerdedir. Özellikle antropojenik kaynaklı elementel derişimler, AB ülkelerinde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarıyla büyük benzerlikler göstermektedir. Çalışma sonucunda elde edilen elementel derişimlerin literatürde yayınlanmış farklı çalışmalarla karşılaştırılmasında göze çarpan en önemli noktalardan birisi ise; toprak kaynaklı elementel derişimlerin Türkiye’de genel olarak yüksek olmasıdır. Bu durum büyük ölçüde arazi kullanımı ve asfaltlanmış yüzey toprağı oranlarıyla ilişkilendirilebilir.

Karanasiou vd. (2007) tarafından Atina’da toplam askında katı, PM2.5 ve PM2.5-10 partiküllerinde gerçekleştirilen n-alkan derişimleri incelenmiş, C18-C30 karbon sayılı n-alkan bileşiklerinin 5,4 (C30) ile 42 ng m⁻³ (C18) aralığında değişen derişimlerde genelde ince mod PM üzerinde daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek derişimler C18, C24, C25 ve C26 bileşenleri için bulunmuştur. Kaba partiküllerdeki n-alkan derişimleri de benzer profilde, fakat ince mod partiküllerdekilere göre %20-%30 seviyelerinde daha düşük değerlerde bulunmuştur. C30’dan daha fazla karbon içeren n-alkan derişimleri ise ince ve kaba mod partiküllerde birbirine oldukça yakın değerlerde bulunmuş ve 0,7-4,9 ng m⁻³ seviyelerinde değişmiştir. Bu tez çalışmasında da Kütahya’da toplanan örneklerdeki n-alkan profili yukarıda bahsedilen

karbon sayısı dağılımına benzerlikler göstermektedir. Partikül örnekleri PM2.5 ve PM10 olmak üzere iki farklı boyutta toplanmamış olsa da, impaktördeki 2,1 µm ve altındaki partiküllerde ölçülen n-alkan bileşikleri toplandığında, kentsel istasyondaki toplam ince mod n-alkan derişimleri, ayrıca kaba mod derişimlerinin toplamı bahsedilen çalışmadaki değerlere oldukça yakındır. Kırsal istasyondaki n-alkan derişimleri ise beklenildiği gibi daha düşük seviyelerdedir. Alkan karbon sayısı dağılımları ise yine benzerlikler göstermekte, C24, C25 ve C26 bileşikleri baskın n-alkan bileşenleri olarak tez çalışmasında göze çarpmaktadır.

Schnelle vd. (1996) gerçekleştirdikleri çalışmada yüksek hacimli impaktör ile 1994 yılında Almanya, Münih'te kentsel noktada topladıkları örneklerde PAH derişimlerini belirlemiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.20'de görülmektedir.

Çizelge 5.20. *Münih'te ölçülen PAH derişimleri (ng m⁻³)*

	Backup	0,66-1.2	1.2-1.8	1.8-3.6	3.6-8.6	>8.6
Phe	33-83	10-31	4-16	4-11	3-15	0-7
Ant	1-16	1-16	0-2	0-2	0-3	0-1
Flt	64-141	23-65	9-25	7-17	5-26	4-7
Pyr	69-145	25-110	7-168	5-15	4-21	3-10
BaA	33-331	11-102	4-43	2-10	1-13	0-5
Chr	77-270	13-102	5-43	3-12	2-15	2-4
BbF	94-408	19-122	7-35	3-11	2-11	2-4
BkF	38-114	9-60	3-14	1-5	1-6	1-2
BaP	15-234	8-121	4-45	2-8	1-10	1-3
DahA	6-22	2-11	1-4	0-2	0	0
BghiP	162-798	32-1102	12-239	6-26	5-20	3-13

Van Vaecck ve Van Cauwenberghe (1978) yayınladıkları çalışmalarında benzer şekilde yüksek hacimli impaktör ile Antwerp kentinde kentsel bir örnekleme istasyonunda 6 farklı boyutta PM örneği toplayarak organik bileşik karakterizasyonunun yapmıştır. Yukarıdaki çizelgede verilen derişimlere oldukça yakın seviyelerde bulunan PAH derişimleri, bu tez çalışması kapsamında da ölçülen derişimlerle benzerlikler göstermektedir. Sadece Kütahya'da ölçülen BghiP derişimleri Münih'te rapor edilen derişimlere göre oldukça düşüktür. Literatürde benzer çalışmalarda görülen bulgulara göre dikkat çeken en önemli konu, PAH bileşiklerinin ince mod PM üzerinde oldukça yüksek derişimlerde bulunurken, kaba partiküllerde önemli oranda azaldığıdır. Bu durum ise PAH bileşiklerinin kentsel atmosferde tamamen antropojenik kaynaklardan (yanma) salınmakta olduklarıdır.

6. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında Kütahya şehir merkezi ve Tavşanlı ilçesi Göbel beldesi yakınındaki iki istasyonda 2015 yılının yaz ve kış mevsimlerinde 10'ar gün yüksek hacimli 6 kademe impaktör sistemi ile PM örnekleri toplanmıştır. Toplanan farklı boyutlu partiküllerde 42 elementin, 5 adet suda çözünür anyonun, Amerikan Çevre Koruma Ajansının (EPA) “kentsel atmosferde öncelikli kirleticiler” listesindeki 16 PAH bileşiğinin, C10-C35 aralığındaki 25 n-alkan bileşiğinin, 8 karboksilik asit ve biyokütle yakılması indikatörü levoglukosan bileşiğinin derişimleri belirlenmiştir. Toplanan partikül örnekleri içinden seçilen her mevsim ve istasyon için birer günlük örneklerde hücre bozunması seviyesini belirlemek için genotoksik analizler yapılmıştır. Ayrıca bütün PM örnekleri, son yıllarda sağlık çalışmalarında PM oksidatif potansiyelinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir yaklaşım olan elektron dönüş rezonansı (ESR) analizlerine tabi tutulmuştur. Bütün bu analizlerin ardından sonuçlar birbiriyle ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre:

- Kütahya kent merkezi yaz mevsiminde ortalama PM kütleli derişimleri ve kimyasal derişimleri açısından Tavşanlı'ya göre daha kirlidir. bu gözlemin oluşmasındaki en önemli faktör; Kütahya istasyonunun kentsel bir noktada yer alması sebebiyle kentsel kirlilik profilini daha net yansıması, Göbel istasyonunun ise nispeten kırsal bir bölgede oluşudur.
- Kış mevsiminde ise gerek PM derişimleri, gerekse element ve organik kirletici derişimleri bakımından Kütahya istasyonunda ölçülen değerler, Göbel istasyonunda ölçülen değerlerden önemli derecede yüksektir. Nüfus yoğunluğunun Göbel'e göre çok daha yüksek olduğu Kütahya'da kış mevsiminde evsel ısınma amacıyla tüketilen fosil yakıt miktarları da nüfus yoğunluğuna bağlı olarak çok daha yüksektir. Bu sebeple evsel ısınmanın kış mevsiminde Kütahya'da hava kalitesine önemli oranda negatif etki yaptığı söylenebilir. Partikül madde kütleli derişimlerinde kış mevsiminde gerçekleşen 2 kat artış ta bu tezi destekleyen önemli bir bulgudur.
- Kütahya istasyonunda ölçülen PM kütleli derişimleri, kent merkezindeki motorlu taşıt emisyonlarından yoğun olarak etkilenmektedir. Trafik indikatörü element derişimlerine ve bu

elementlerin boyut dağılımlarına bakıldığında görülen sonuçlar bu yargıyı desteklemektedir.

- Farklı boyutlardaki PM derişimleri incelendiğinde, kaba partiküller olan PM_{10,2} ve 10,2-4,2 derişimleri Göbel istasyonunda yaz mevsiminde kış mevsimine göre daha yüksektir. Kırsal bir istasyon için toprak kaynaklı kaba partikül derişimlerinin yağışsız yaz mevsiminde kışa göre daha yüksek olması beklenen bir durumdur. İnce mod PM derişimleri ise Göbel istasyonunda kış mevsiminde artmakta, bu sonuç ise evsel ısınma faktörüne bağlanmaktadır. Kütahya istasyonunda ise bütün PM modlarında kış/yaz derişim oranları 2'nin üzerindedir.
- PM elementel içeriği incelendiğinde; her iki istasyonda da toprak kaynaklı elementler olan Mg, Al, Ti, V, Fe, Ca, Ga, Sr, Cs, La, Ce, Sm, Th ve U'un kaba mod partiküller daha yüksek derişimlerde, antropojenik elementler olan S, Zn, Ge, As, Se, Cd, Sb ve Pb ise ince mod partiküller üzerinde daha yüksek derişimlerde görülmüşlerdir. Toprak kaynaklı elementlerin mevsimsel değişimlerinde Kütahya istasyonu için beklenildiği gibi yaz mevsiminde artan ve kış mevsiminde azalan bir eğilime rastlanmamıştır.
- Selenyum, Br, Pb, Cu, Zn, As, Co, Cr, Ni, Cd ve K elementlerinin derişimleri özellikle 1.3 µm ve 1.3 µm'den küçük boyuttaki partiküllerde yüksek seviyelerde bulunmuştur. Partikül boyut dağılımları incelendiğinde literatürdeki yorumlar vasıtasıyla bu elementlerin Kütahya'daki en önemli kaynaklarının termik santraller, çeşitli endüstri faaliyetleri ve trafik egsoz emisyonları olduğu belirlenmiştir.
- Zenginleşme faktörleri hesaplanarak her iki istasyonda da Na, Sr, Sc, Rb, Sm, Ca, Fe, K, Ti, Mg, La, Ba gibi toprak kaynaklı elementler bütün boyut aralıklarında toprak kaynaklı, Sn, Mo, S, Sb, Hg, Se, Br ve Te elementleri ise yaz mevsimi örneklerinde her iki istasyonda da büyük oranda antropojenik kaynaklı oldukları görülmüştür.
- Elementlerin asitte çözünür ve suda çözünür fraksiyonları ayrı ayrı analiz edilmiş; Cd, As ve S elementlerinin suda çözünür derişimlerinin asitte çözünür derişimlerine oldukça yakın olduğu, buna karşın Ti, Fe ve Pb gibi elementlerinse oldukça düşük olduğu görülmüştür. Nikel, Cu, Mn ve

V elementleri ise %20 - %50 arasında suda çözünmektedir. Elementlerin suda çözünür kesirleri arttıkça, antropojenik kaynaklardan daha yoğun olarak salındıkları yönündeki genel kana bakıldığında; ortaya çıkan sonuçlar bu teoriyi desteklemektedir.

- İyon derişimleri incelenmiş, başlıca anyonik bileşenlerin sülfat ve nitrat olduğu görülmüştür. Nitrat ve klorür iyonlarının kış mevsimi derişimlerinin yaz mevsimi derişimlerine göre her iki istasyonda da artarken, sülfat derişimlerinin Kütahya kentsel istasyonunda kışın yaz mevsimine göre azaldığı görülmüştür. Kaba partiküllerdeki klorür derişimleri toprak kaynaklı iken, ince partiküllerdeki klorür kömür yakılmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar da bu yorumu desteklemektedir. Kütahya'da özellikle kış mevsiminde evsel ısınma amacıyla yoğun olarak kömür tüketilmesinin yanında, termik santrallerden kaynaklanan kömür yanması emisyonları da bu sonucun ortaya çıkmasına katkı sağlamaktadır.
- Organik bileşenlerden PAH ve n-alkan bileşiklerinin gerek bileşen bazında, gerekse toplamda her iki mevsimde de Kütahya istasyonunda Göbel'e göre daha yüksek seviyelerde oldukları görülmüş, bu sonuç ta yine nüfus yoğunluğu, araç sayısı ve organize sanayi bölgelerindeki faal firma sayıları gibi parametrelerle ilişkilendirilmiştir.
- Karboksilik asit derişimleri incelenmiş, her iki istasyonda da karboksilik asit derişimleri yaz mevsiminde daha yüksek bulunmuştur. Öncül uçucu organik bileşiklerin foto-katalitik tepkimeleri sonucu oluşan karboksilik asit bileşiklerinin derişimlerinin artması, yaz mevsiminde ikincil organik aerosol oluşumunun da kış mevsimindekine göre daha yüksek mertebelerde olduğunu göstermektedir.
- Karboksilik asit bileşikleriyle birlikte analizi gerçekleştirilen ve önemli bir biyokütle yakılması indikatörü olan levoglukosan bileşiği ise her iki istasyonda da odun-linyit yakılmasının daha yoğun olduğu kış mevsiminde daha yüksek derişimlerde bulunmuştur. Bu konuda dikkat çekici olan nokta ise, bu bileşiğin her iki istasyonda da hem kış hem de yaz olmak üzere bütün örneklerde değişen miktarlarda tespit edilmiş

olduğudur. Bu durum, bölgede yaz mevsiminde de sürekli olarak biyokütle yakılmaya devam edildiği sonucunu ortaya koymaktadır.

- Seçilmiş örneklerde yapılan genotoksik analizler sonucunda ince mod PM'e maruz bırakılan sentetik insan akciğer doku hücrelerinin DNA bozunma oranını gösteren kuyruk uzunluğu parametrelerinde, kontrol örneklerine göre 1,5 kata kadar daha fazla bozunma olduğu görülmüştür. Seçilen örnekler içinde ise en fazla DNA hasarına yol açan örnek Kütahya istasyonunda kış mevsiminde toplanan PM_{1,3-2,1} örneği olduğu görülmüştür.
- PM oksidatif potansiyelleri incelenmiş ve oksidatif stres parametresinin Cu, Mn, Cr, Ni, karboksilik asitler ve SO₄²⁻ ile anlamlı korelasyonlar gösterdiği bulunmuştur. Bu parametreler sağlık açısından da önemli kirleticiler olmaları itibari ile elde edilen sonuçlar anlamlı olarak değerlendirilmiştir.
- PM örneklerinde SEM analizleri gerçekleştirilmiş, backup kademesinde yer alan partiküllerin diğer kademelerden farklı olarak bounce off olayı sebebiyle karışık bir matris haline geldiği görülmüştür.
- Çalışma kapsamında her iki mevsimde, her iki istasyonda da 10'ar gün örnek alınmıştır. Analizler sonucunda elde edilen bulgular, Kütahya ve Göbel'de gözlenen yaz ve kış mevsimi kirlilik profilleri olarak yorumlanmıştır. Mevsimsel kirlilik profilinin tanımlanmasında 10'ar günlük örneklerden elde edilen bulguların tartışılması istatistiksel olarak yeterli olmayabilir. Elde edilen bulgulara bakıldığında da örnek olarak Kütahya istasyonunda kaba partikül kütleli derişimlerinin yaz mevsimi örneklerinde kış mevsimine göre daha düşük olduğu, benzer şekilde toprak kaynaklı element derişimlerinin yine kış mevsiminde toplanan örneklerde daha yüksek derişimlerde görüldüğü gibi genel kirletici mevsimsel eğilimlerine uymayan sonuçlara rastlanmıştır. Sülfat derişimlerinin Kütahya kentsel istasyonunda yaz mevsiminde kışa göre daha yüksek olması da buna dahildir. Elde edilen bulgular mevsimsel profilleri tam doğru olarak yansıtmamakta olduğu ve sadece örnek alınan 10'ar günlük dönemdeki profillerin birer anlık görüntüsü olarak tartışılabilir. Fakat tez çalışmasının temel amacı iki istasyon arasındaki

mevsimsel kirletici profilleri belirlemekten ziyade, iki istasyonda da farklı zamanlarda toplanan farklı boyutlardaki partikül maddelerin içerdikleri kimyasal profillere göre sağlık etkilerinin ve oksidatif potansiyellerinin birbiri ile karşılaştırılmasıdır. Bu nedenden dolayı da sonuçlar incelenirken mevsimsel eğilimlerden çok kimyasal içerik ve boyuta bağlı genotoksik ve oksidatif karakterin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

- Dış ortam hava sıcaklığının daha düşük olduğu dönemlerde toplanan örneklerdeki bazı istisna bileşenler dışında hemen hemen bütün parametrelerin yaz mevsimindekilere göre daha yüksek bulunması, bu partiküllerin potansiyel genotoksik etkilerinin ve oksidatif potansiyellerinin de daha yüksek olması sonuçlarını ortaya çıkartmıştır. Partikül boyutları küçüldükçe yine birim partikül kütlesi başına sahip olunan zararlı, toksik ve karsinojenik bileşen kütleleri artmış, genotoksik özellikler ise buna paralel artış göstermiştir. Bu bulgular istatistiksel yaklaşımlarla da doğrulanmıştır. Sonuç olarak gerek Kütahya, gerek Göbel örneklerinde özellikle kış mevsiminde kömür tüketimine bağlı kirletici derişimlerinin önemli miktarlarda arttığı, bu durumun ise insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturabileceği görülmüştür.

7. KAYNAKÇA

- Adachi, K. ve Tainosho, Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30, 1009–1017.
- Adar, S.D., Gold, D.R., Coull, B.A., Schwartz, J., Stone, P.H., Suh, H. (2007). Focused exposures to airborne traffic particles and heart rate variability in the elderly. *Epidemiology*, 18, 95-103.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K., Lafleur, A. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 30, 1023– 1031.
- Ancelet, T., Davy, P.K., Trompeter, W.J., Markwitz, A., Weatherburn, D.C. (2011). Carbonaceous aerosols in an urban tunnel. *Atmospheric Environment*, 45, 4463-4469.
- Andersen, Z.J., Wahlin, P., Raaschou-Nielsen, O., Ketzel, M., Scheike, T., Loft, S. (2008). Size distribution and total number concentration of ultrafine and accumulation mode particles and hospital admissions in children and the elderly in Copenhagen, Denmark. *Occupational Environmental Medicine*, 65, 458-466.
- Anttila, P., Makkonen, U., Hellen, H., Kyllonen K., Leppanen S., Saari H., Hakola H. (2008). Impact of the open biomass fires in spring and summer of 2006 on the chemical composition of background air in south-eastern Finland. *Atmospheric Environment*, 42, 6472-6486.
- Ariza, M.E., Bijur, G.N., Williams, M.N. (1999). *Environmental Metal Pollutants, Reactive Oxygen Intermediaries and Genotoxicity*. Springer, ABD.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic-hydrocarbons - sources, fate and behavior. *Water Air and Soil Pollution*, 60, 279-300.
- Bai, Y.S., Suzuki, A.K., Sagai, M. (2001). The cytotoxic effects of diesel exhaust particles on human pulmonary artery endothelial cells in vitro: Role of active oxygen species. *Free Radical Biology & Medicine*, 30, 555-562.

- Bashkin V.N. (2006). *Modern biogeochemistry: environmental risk assessment*. 2nd ed., Dordrecht: Springer.
- Becker, S., Mundandhara, S., Devlin, R.B., Madden, M. (2005b). Regulation of cytokine production in human alveolar macrophages and airway epithelial cells in response to ambient air pollution particles: further mechanistic studies. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 269-75.
- Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R. A., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Guha, N., Loomis, D. and Straif, K. (2012). Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. *Lancet Oncology*, 13, 663-664.
- Bergin, M.H., Cass, G.R., Xu, J., Fang, C., Zeng, L.M., Yu, T., Salmon, L.G., Kiang, C.S., Tang, X.Y., Zhang, Y.H., Chameides, W.L. (2001). Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 106 (D16), 17969-17980.
- Bernstein, J.A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I.L., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S.M., Williams, P.B.J. (2004). Health effects of air pollution. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114, 1116-1123.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Fu, J. (2005). Size distributions of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 39, 477-487.
- Binkova, B., Lewtas, J., Mísková, I. (1996). Biomarker studies in northern Bohemia. *Environmental Health Perspectives*, 104, 591–597.
- Binkova, B., Lewtas, J., Mísková, I. (1996). Biomarker studies in northern Bohemia. *Environmental Health Perspectives*, 104, 591–597.
- Bonetta, S., Carraro, E., Pignata, C., Pavan, I., Romano, C., Gilli, G. (2009). Application of semipermeable membrane device (SPMD) to assess air genotoxicity in an occupational environment. *Chemosphere*, 75, 1446–1452.
- Bonetta, S.A., Gianotti, V., Bonetta, Si., Gosetti, F., Oddone, M., Gennaro, M.C., Carraro, E. (2009). DNA damage in A549 cells exposed to different extracts of PM2.5 from industrial, urban and highway sites. *Chemosphere*, 77, 1030-1034.
- Borm, P.J. (2002). Particle toxicology: from coal mining to nanotechnology. *Inhalation Toxicology*, 14, 311-324.
- Bostrom, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Tornqvist, M., Victorin, K. Westerholm, R. (2002). Cancer risk

- assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, 110, 451-488.
- Boyd P.W. ve Ellwood M.J. (2010). The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience*, 3, 675e82.
- Brauer, M., Avila-Casado, C., Fortoul, T.I., Vedal, S., Stevens, B., Churg, A. (2001). Air pollution and retained particles in the lung. *Environmental Health Perspectives*, 109, 1039-1043.
- Brauer, M., Hoek, G., Smit, H.A., de Jongste, J.C., Gerritsen, J., Postma, D.S., Kerkhof, M., Brunekreef, B., (2007). Air pollution and development of asthma, allergy and infections in a birth cohort. *European Respiratory Journal*, 29, 879-888.
- Calderon-Garciduenas, L., Osnaya-Brizuela, N., Ramirez-Martinez, L., Villarreal-Calderon, A. (1996). DNA strand breaks in human nasal respiratory epithelium are induced upon exposure to urban pollution. *Environmental Health Perspectives*, 104, 160–168.
- Calderon-Garciduenas, L., Vincent, R., Mora-Tiscareno, A., Franco-Lira, M., Henriquez-Roldan, C., Barragan-Mejia, G., Garrido-Garcia, L., Camacho-Reyes, L., Valencia-Salazar, G., Paredes, R., Romero, L., Osnaya, H., Villarreal-Calderon, R., Torres-Jardon, R., Hazucha, M.J., Reed, W., (2007). Elevated plasma endothelin- 1 and pulmonary arterial pressure in children exposed to air pollution. *Environmental Health Perspectives*, 115, 1248-53.
- Cassee, F.R., Boere, A.J., Fokkens, P.H., Leseman, D.L., Sioutas, C., Kooter, I.M., Dormans, J.A. (2005). Inhalation of concentrated particulate matter produces pulmonary inflammation and systemic biological effects in compromised rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 68, 773-96.
- Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., Possanzini, M. (1999). Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A*, 846, 255–264.
- Choi, A.M. ve Alam, J. (1996). Heme oxygenase-1: function, regulation, implication of a novel stress-inducible protein in oxidant-induced lung injury. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 15, 9-19.
- Choi, J.H., Xu, Q.S., Park, S.Y., Kim, J.H., Hwang, S.S., Lee, K.H., Lee, H.J., Hong, Y.C. (2007). Seasonal variation of effect of air pollution on blood pressure. *Journal of Epidemiology and Community Health*, 61, 314-318.

- Chow, J.C. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of Air and Waste Management Association*, 45, 320–382.
- Chuang, K.J., Chan, C.C., Chen, N.T., Su, T.C., Lin, L.Y. (2005). Effects of particle size fractions on reducing heart rate variability in cardiac and hypertensive patients. *Environmental Health Perspectives*, 113, 1693-1697.
- Churg, A. ve Brauer, M. (2000). Ambient atmospheric particles in the airways of human lungs. *Ultrastructural Pathology*, 24, 353-361.
- Churg, A., Brauer, M., del Carmen Avila-Casado, M., Fortoul, T.I., Wright, J.L. (2003). Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodeling. *Environmental Health Perspectives*, 111, 714-718.
- Collins, A.R. (2004). The comet assay for DNA damage and repair: principles, applications, and limitations. *Molecular Biotechnology*, 26, 249–261.
- Conde, F.J., Ayala, J.H., Afonso, A.M., Gonzalez, V. (2005). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and silvicultural debris. *Atmospheric Environment*, 39, 6654-6663.
- Costa, D.L. ve Dreher, K.L. (1997). Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environmental Health Perspectives*, 105,1053-60.
- D'Amato, G., Liccardi, G., D'Amato, M., Cazzola, M. (2002). Outdoor air pollution, climatic changes and allergic bronchial asthma. *The European Respiratory Journal*, 20, 763-776.
- Delfino, R.J., Quintana, P.J., Floro, J., Gastanaga, V.M., Samimi, B.S., Kleinman, M.T., Liu, L.J., Bufalino, C., Wu, C.F., McLaren, C.E. (2004). Association of FEV1 in asthmatic children with personal and microenvironmental exposure to airborne particulate matter. *Environmental Health Perspectives*, 112, 932-41.
- Delfino, R.J., Staimer, N., Tjoa, T., Polidori, A., Arhami, M., Gillen, D.L., Kleinman, M.T., Vaziri, N.D., Longhurst, J., Zaldivar, F., Sioutas, C. (2008). Circulating biomarkers of inflammation, antioxidant activity, and platelet activation are associated with primary combustion aerosols in subjects with coronary artery disease. *Environmental Health Perspectives*, 116, 898-906.
- Deshmukh, D.K., Kawamura, K., Deb, M.K. (2016). Dicarboxylic acids, w-oxocarboxylic acids, a-dicarbonyls, WSOC, OC, EC and inorganic ions in

- wintertime size-segregated aerosols from central India: Sources and formation processes. *Chemosphere*, 161, 27-42.
- Devlin, R.B., Frampton, M.L., Ghio, A.J. (2005). In vitro studies: What is their role in toxicology? *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57, 183-188.
- Devlin, R.B., Ghio, A.J., Kehrl, H., Sanders, G., Cascio, W. (2003). Elderly humans exposed to concentrated air pollution particles have decreased heart rate variability. *The European Respiratory Journal*, 40, 76s-80s.
- Dhammapalaa, R., Claiborn, C., Jimenez, J., Corkill J., Gullett B., Simpson C., Paulsen M. (2007). Emission factors of PAHs, methoxyphenols, levoglucosan, elemental carbon and organic carbon from simulated wheat and Kentucky bluegrass stubble burns. *Atmospheric Environment*, 41, 2660-2669.
- Di Tullio, A., Reale, S., Ciammola, M., Arrizza, L., Picozzi, P. (2008). Characterization of atmospheric particulate: Relationship between chemical composition, size, and emission source. *Chemosphere*, 1, 110-117.
- Dizdarglu, M., Jaruga, P., Birincioglu, M., Rodriguez, H. (2002). Free-radical induced DNA damage to DNA: mechanisms and measurement. *Free Radiac Biology and Medicine*, 32, 1102-1115.
- Dockery, D.W., Luttmann-Gibson, H., Rich, D.Q., Link, M.S., Mittleman, M.A., Gold, D.R., Koutrakis, P., Schwartz, J.D., Verrier, R.L. (2005). Association of air pollution with increased incidence of ventricular tachyarrhythmias recorded by implanted cardioverter defibrillators. *Environmental Health Perspectives*, 113, 670-674.
- Dockery, D.W., Pope III, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr, B.G., Speizer, F.E. (1993). An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
- Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M. (2006). Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *The Journal of The American Medical Association*, 295, 1127-3114.
- Duan, F., He, K., Liu, X. (2010). Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China, *Journal of Environmental Science*, 22, 998-1005.

- Duan, J., Bi, X., Tan, J., Sheng, G., Fu, J. (2005). The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, 78, 109-203.
- Duffin, R., Tran, C.,L., Clouter, A., Brown, D.M., MacNee, W., Stone, V., Donaldson, K. (2002). The importance of surface area and specific reactivity in the acute pulmonary inflammatory response to particles., *The Annals of Occupational Hygiene*, 46, 242–245.
- Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H., Jaques, P.A., Sioutas, C. (2003). Evaluation of a denuder MOUDI-PUF sampling system to measure the size-distribution of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Aerosol Science and Technology*, 37, 201-209.
- Endo, O., Sugita, K., Goto, S., Amagai, T., Matsushita, H. (2003). Mutagenicity of size-fractionated airborne particles collected with Andersen low pressure impactor. *Journal of Health Science*, 49, 22–27.
- Engle M.A., Tate, M.T., Krabbenhoft, D.P., Schauer, J.J., Kolker. A., Shanley, J.B.(2010). Comparison of atmospheric mercury speciation and deposition at nine sites across central and eastern North America. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, doi: 10, 1029/2010JD014064.
- Ferin, J., Oberd Oster, G., Penney, D.P. (1992). Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 6, 535-542.
- Forsberg, B., Hansson, H.C., Johansson, C., Areskoug, H., Persson, K., Jarvholm, B. (2005). Comparative health impact assessment of local and regional particulate air pollutants in Scandinavia. *Ambio*, 34, 11-19.
- Frampton,M.W., Ghio A.J., Samet, J.M., Carson, J.L., Carter, J.D., Devlin, R.B. (1999). Effects of aqueous extracts of PM(10) filters from the Utah valley on human airway epithelial cells. *American Journal of Physiology*, 277, 960-967.
- Fubini, B. (1997). Surface reactivity in the pathogenic response to particulates. *Environmental Health Perspectives*, 105, 1013-1020.
- Fubini, B. (1998). Surface chemistry and quartz hazard. *The Annals of Occupational Hygiene*, 42(8):521-30.
- Fubini, B., Aust, A.E., Bolton, R.E., Borm, P.J.A., Bruch, J., Qapetti, G., Donaldson, K., Elias, Z., Gold, J., Jaurand, M.G. (1998). Non-animal test for evaluating the toxicity of solid materials, *Alternatives to Lab Animals*, 26, 579-617.

- Fujita, E.M., Zielinska, B., Campbell, D.E., Arnott, W.P., Sagebiel, J.C., Mazzoleni, L., Chow, J.C., Gabele, P.A., Crews, W., Snow, R., Clark, N.N., Wayne, W.S., Lawson, D.R. (2007). Variations in speciated emissions from spark-ignition and compression-ignition motor vehicles in California's south coast air basin. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 705-720.
- Gaga, E.O. (2004). Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition Ankara, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gauderman, W.J., Gilliland, G.F., Vora, H., Avol, E., Stram, D., McConnell, R., Thomas, D., Lurmann, F., Margolis, H.G., Rappaport, E.B., Berhane, K., Peters, J.M. (2002). Association between air pollution and lung function growth in southern California children: results from a second cohort. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 166, 76-84.
- Geller, M.D., Ntziachristos, L., Mamakos, A., Samaras, Z., Schmitz, D.A., Froines, J.R., Sioutas, C. (2006). Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars. *Atmospheric Environment*, 40, 6988–7004.
- Ghio, A.J., Hall, A., Bassett, M.A., Cascio, W.E., Devlin, R.B. (2003). Exposure to concentrated ambient air particles alters hematologic indices in humans. *Inhalation Toxicology*, 15, 1465-78.
- Ghio, A.J., Richards, J.H., Carter, J.D., Madden, M.C. (2000). Accumulation of iron in the rat lung after tracheal instillation of diesel particles. *Toxicological Pathology*, 28, 619-627.
- Gilmour, M.I., McGee, J., Duvall, R.M., Dailey, L., Daniels, M., Boykin, E., Cho, S.H., Doerfler, D., Gordon, T., Devlin, R.B. (2007). Comparative toxicity of size-fractionated airborne particulate matter obtained from different cities in the United States. *Inhalation Toxicology*, 19, 7-16.
- Gong, H., Linn, W.S., Clark, K.W., Anderson, K.R., Sioutas, C., Alexis, N.E., Cascio, W.E., Devlin, R.B. (2008). Exposures of healthy and asthmatic volunteers to concentrated ambient ultrafine particles in Los Angeles. *Inhalation Toxicology*, 20, 533- 45.
- Graff, D.W., Schmitt, M.T., Dailey, L.A., Duvall, R.M., Karoly, E.D., Devlin, R.B. (2007). Assessing the role of particulate matter size and composition on gene expression in pulmonary cells. *Inhalation Toxicology*, 19 Suppl 1, 23-8.

- Gross, D.S., Galli, M.E., Silva, P.J., Wood, S.H., Liu, D.Y., Prather, K.A. (2000). Single particle characterization of automobile and diesel truck emissions in the Caldecott tunnel. *Aerosol Science and Technology*, 32, 152-163.
- Gurgueira, S.A., Lawrence, J., Coull, B., Murthy, G.G., Gonzalez-Flecha, B. (2002). Rapid increases in the steady-state concentration of reactive oxygen species in the lungs and heart after particulate air pollution inhalation. *Environmental Health Perspectives*, 110, 749-55.
- Halliwell, B. ve Gutteridge, J.M. (1999). *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clarendon Press, Oxford.
- Happo, M.S., Hirvonen, M.R., Hälinen, A.I., Jalava, P.I., Pennanen, A.S., Sillanpää, M., Hillamo, R. and Salonen R.O. 2010. Seasonal variation in chemical composition of sizesegregated urban air particles and the inflammatory activity in the mouse lung. *Inhalation Toxicology*, 22, 17-32.
- Harrison, R.M. ve Yin, J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of The Total Environment*, 249, 85–101.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science & Technology*, 30, 825-832.
- Hartwig, A. (2002). Role of DNA repair in particle- and fiber-induced lung injury. *Inhalatory Toxicology*, 14, 91-100.
- Harvey, R.G. (1997). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. JohnWiley and Sons, New York.
- Hasan, H. ve Dzubay, T.G. (1983). Apportioning light extinction coefficients to chemical species in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 17, 1573-1581.
- Hatzis, C., Godleski, J.J., Gonzalez-Flecha, B., Wolfson, J.M., Koutrakis, P. (2006). Ambient particulate matter exhibits direct inhibitory effects on oxidative stress enzymes. *Environmental Science and Technology*, 40, 2805-2811.
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T., Miyazaki, M. (1995). Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutation Research*, 348, 57–61.

- Hays, M., Fine, P.M., Geron, C.D., Kleeman, M., Gullett, B.K. (2005). Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 6747-6764.
- Heal, M.R., Hibbs, L.R., Agius, R.M., Beverland, I.J. (2005). Total and water soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 1417-1430.
- Hellack, B., Yang, A., Cassee, F.R., Janssen, N.A.H., Schins, R.P.F., Kuhlbusch, T.A.J. (2014). Intrinsic hydroxyl radical generation measurements directly from sampled filters as a metric for the oxidative potential of ambient particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, 72, 47-55.
- Hensley, K. ve Floyd, R.A. (2002). Reactive oxygen species and protein oxidation in aging: a look back, a look ahead. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 397, 377-383.
- Hetland, R.B., Cassee, F.R., Refsnes, M., Schwarze, P.E., Lag, M., Boere, A.J.F., Dybing, E. (2004). Release of inflammatory cytokines, cell toxicity and apoptosis in epithelial lung cells after exposure to ambient air particles of different size fractions. *Toxicology in Vitro*, 18, 203-212.
- Hetland, R.B., Schwarze, P.E., Johansen, B.V., Myran, T., Uthus, N. and Refsnes, M. (2001). Silica-induced cytokine release from A549 cells: Importance of surface area versus size. *Human & Experimental Toxicology*, 20, 46-55.
- Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, Wiley.
- Ho, K.F., Ho, S.S. H., Lee, S.C., Cheng, Y., Chow, J.C., Watson, J.G., Louie, P.K.K., Tian, L. (2009). Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 43, 6343-6351.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer P., van den Brandt, P.A. (2002). Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet*, 360, 1203-9.
- Hoff, R.M. ve Chan, K.W. (1987). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara River. *Environmental Science and Technology*, 21, 556-561.
- Horemans, B., Van Holsbeke, C., Vos, W., Darchuk, L., Novakovic, V., Fontan, A.C., De Backer, J., Van Grieken, R., De Backer, W., De Wael, K. (2012). Particle

- deposition in airways of chronic respiratory patients exposed to an urban aerosol., *Environmental Science and Technology*, 46, 12162-12169.
- http1: Kütahya Valiliği Resmi Web Sitesi: <http://www.kutahya.gov.tr/> Erişim tarihi: 10.04.2016.
- http2: Kütahya Sanayi Portalı: <http://www.kutahyasanyai.net/> Erişim tarihi: 10.04.2016.
- http3: Tavşanlı Belediyesi Resmi Web Sitesi: <http://www.tavsanli.bel.tr/> Erişim tarihi: 18.06.2016.
- 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.
- Huang, Y.C.T., Karoly, E.D., Dailey, L.A., Schmitt, M.T., Silbajoris, R., Graff, D.W., Devlin, R.B. (2011). Comparison of gene expression profiles induced by coarse, fine and ultrafine particulate matter. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part a*, 74, 296-312.
- Jalava, P.I., Happonen, M.S., Huttunen, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Salonen, R.O., Hirvonen, M.R. (2015). Chemical and microbial components of urban air PM cause seasonal variation of toxicological activity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40, 375-387.
- John, H., Duffus (2002). "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC technical report)". *Pure and Applied Chemistry*. 74, 793 - 807.
- Karoly, E.D., Li, Z., Dailey, L.A., Hyseni, X., Huang, Y.C.T. (2007). Up-regulation of tissue factor in human pulmonary artery endothelial cells after ultrafine particle exposure. *Environmental Health Perspectives*, 115, 535-540.
- Kasai, H. ve Nishimura, S. (1984). Hydroxylation of deoxyguanosine at the C-8 position by ascorbic acid and other reducing agents. *Nucleic Acids Research*, 12, 2137-2145.
- Kaupp, H. ve McLachlan, M.S. (2000). Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 34, 73-83.
- Kavouras, I.G. ve Stephanou, E.G. (2002). Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research*. 107, 4069.

- Kawamura, K. ve Usukara, K. (1993). Distributions of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids in the North Pacific Aerosol Samples. *Journal of Oceanography*, 49, 271-283.
- Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N., Yun, S. (2004). Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment*, 38, 2125–2132.
- Kawanaka, Y., Wang, N., Yun, S.J., Sakamoto, K. (2002). Size distributions and seasonal variations in concentrations of 1- nitropyrene and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Journal of Environmental Chemistry*, 12, 599–607.
- Keshtkar, H. ve Ashbaugh, L.L. (2007). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning. *Atmospheric Environment*, 41, 2729-2739.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533-542.
- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G., Hlavay, J. (1998). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research*, 46, 253–261.
- Kleeman, M.J., Michael A.R., Riddle, S.G., Fine, P.M., Hays, M.D., Schauer, J.J., Hannigan, M.P. (2008). Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. *Atmospheric Environment*, 42, 3059-3075.
- Kleinman, M.T., Hamade, A., Meacher, D., Oldham, M., Sioutas, C., Chakrabarti, B., Stram, D., Froines, J.R., Cho, A.K., (2005). Inhalation of concentrated ambient particulate matter near a heavily trafficked road stimulates antigen-induced airway responses in mice. *Journal of Air and Waste Management Association*, 55, 1277-1288.
- Knaapen, A.M., Shi, T., Borm, P.J.A., Schins, R.P.F. (2002). Soluble metals as well as the insoluble particle fraction are involved in cellular DNA damage induced by particulate matter. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 234/235, 317-326.
- Kubatova, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., Artaxo, P. (2000). Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin,

- Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds. *Atmospheric Environment*, 34, 5037-5051.
- Kunzli, N., Jerrett, M., Mack, W.J., Beckerman, B., LaBree, L., Gilliland, F., Thomas, D., Peters, J., Hodis, H.N. (2005). Ambient air pollution and atherosclerosis in Los Angeles. *Environmental Health Perspectives*, 113, 201-6.
- Kuzu, S.L., Saral, A., Demir, S., Summak, G., Demir, G. (2013). A detailed investigation of ambient aerosol composition and size distribution in an urban atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2556-2568.
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F.E., Dockery, D.W. (2006). Reduction in fine particulate air pollution and mortality: Extended follow-up of the Harvard Six Cities study. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 173, 667-72.
- Lai, L.Y. ve Sequeira, R. (2001). Visibility degradation across Hong Kong: its components and their relative contributions. *Atmospheric Environment*, 35, 5861-5872.
- Lee, W.J., Wang, Y.F., Lin, T.C., Chen, Y.Y., Lin, W.C., Ku, C.C., Cheng, J.T. (1995). PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *The Science of the Total Environment*, 159, 185– 200.
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J., Nel, A. (2003). Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives*, 111, 455-460.
- Li, N., Venkatesan, I., Miguel, A., Kaplan, R., Gujulava, C., Alam, J., Nel, A. (2000). Induction of heme oxygenase-1 expression in macrophages by diesel exhaust particle chemicals and quinones via the oxidant-responsive element. *Journal of Immunology*, 165, 3393-3401.
- Li, N., Xia, T., Nel, A.E. (2008). The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles. *Free Radical Biology & Medicine*, 44, 1689-1699.
- Lin, C.J. ve Pehkonen, S.O. (1999). The chemistry of atmospheric mercury: a review., *Atmospheric Environment*, 33, 2067-2079.
- Lindqvist, O., Jernelov, A., Johansson, K., Rodhe, H. (1984). Mercury in the Swedish environment, global, and local sources., SNV PM 1816., Solna (Sweden): Swedish Environmental Protection Agency, Se171- 185.

- Liu, L., Poon, R., Chen, L., Frescura, A.M., Montuschi, P., Ciabattoni, G., Wheeler, A., Dales, R., (2009). Acute effects of air pollution on pulmonary function, airway inflammation, and oxidative stress in asthmatic children. *Environmental Health Perspectives*, 117, 668-74.
- Loft, S., Svoboda, P., Kasai, H., Tjønneland, A., Vogel, U., Møller, P., Overvad, K., Raaschou-Nielsen, O. (2006). Prospective study of 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine excretion and the risk of lung cancer. *Carcinogenesis*, 27, 1245-1250.
- Löndahl, J., Swietlicki, E., Rissler, J., Bengtsson, A., Boman, C., Blomberg, A., Sandström, T. (2012). Experimental determination of the respiratory tract deposition of diesel combustion particles in patients with chronic obstructive pulmonary disease. *Particle and Fibre Toxicology*, 28, 29, 30, doi: 10.1186/1743-8977-9-30.
- Malm, W.C., Gebhart, K.A., Molenaar, J., Cahill, T., Eldred, R., Huffman, D. (1994). Examining the Relationship between Atmospheric Aerosols and Light Extinction at Mount Rainier and North Cascades National Parks. *Atmospheric Environment*, 28, 347-360.
- Mar, T.F., Jansen, K., Shepherd, K., Lumley, T., Larson, T.V., Koenig, J.Q. (2005). Exhaled nitric oxide in children with asthma and short-term PM_{2.5} exposure in Seattle. *Environmental Health Perspectives*, 113, 1791-1794.
- Marnett, L.J. (2000). Oxyradicals and DNA damage. *Carcinogenesis*, 21, 316-370.
- Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Reisen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1733-1745.
- Mason, B. (1996). *Principles of Geochemistry*, Wiley, New York.
- McClellan, R.O. (1987). Health-effects of exposure to diesel exhaust particles. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 27:279-300.,
- McClellan, R.O., Hesterberg, T.W., Wall, J.C. (2012). Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 63, 225-258.
- McDonnell, W.F., Nishino-Ishikawa, N., Petersen, F.F., Chen, L.H., Abbey, D.E. (2000). Relationships of mortality with the fine and coarse fractions of long-term

- ambient PM10 concentrations in nonsmokers. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10, 427-436.
- McNaught, A.D. ve Wilkinson, A. (1997). *Compendium of chemical terminology.*, The GoldBook, 2nd ed. Blackwell Science.
- Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, C.B., Yang, H.H. Wu, S.J. (2000). Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere*, 41, 1783-1790.
- Mi, H.H., Lee, W.J., Tsai, P.J. Chen, C.B. (2001). A comparison on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their corresponding carcinogenic potencies from a vehicle engine using leaded and lead-free gasoline. *Environmental Health Perspectives*, 109, 1285-1290.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 450-455.
- Moller, P., Cooke, M.S., Collins, A., Olinski, R., Rozalski, R., Loft, S. (2012). Harmonising measurements of 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in cellular DNA and urine. *Free Radical Research*, 46, 541-553.
- Monn, C. ve Becker, S. (1999). Cytotoxicity and induction of proinflammatory cytokines from human monocytes exposed to fine (PM2.5) and coarse (PM10-2.5) in outdoor and indoor air. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 155, 245-252.
- Morawska, L., Thomas, S., Jamriska, M., Johnson, G. (1999), The modality of particle size distributions of environment aerosols. *Atmospheric Environment*, 33, 4401-4411.
- Mutlu, G.M., Green, D., Bellmeyer, A., Baker, C.M., Burgess, Z., Rajamannan, N., Christman, J.W., Foiles, N., Kamp, D.W., Ghio, A.J., Chandel, N.S., Dean, D.A., Sznajder, J.I., Budinger, G.R. (2007). Ambient particulate matter accelerates coagulation via an IL-6-dependent pathway. *Journal of Clinical Investigation*, 117, 2952-61.
- Nadziejko, C., Fang, K., Narciso, S., Zhong, M., Su, W.C., Gordon, T., Nadas, A., Chen, L.C. (2004). Effect of particulate and gaseous pollutants on spontaneous arrhythmias in aged rats. *Inhalation Toxicology*, 16, 373-380.
- Nelson, P.F., Tibbett, A.R. Day, S.J. (2008). Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 42, 5291-5303.

- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G. (1984). Sources and chemical-reactivity of polynuclear aromatic-hydrocarbons in the atmosphere - a critical-review. *Science of the Total Environment*, 32, 103-132.
- Nriagu, J.O. ve Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Nygaard, U.C., Samuelsen, M., Aase, A., Lovik, M., (2004). The capacity of particles to increase allergic sensitization is predicted by particle number and surface area, not by particle mass. *Toxicology Science*, 82, 515-24.
- O'Connor, G.T., Neas, L., Vaughn, B., Kattan, M., Mitchell, H., Crain, E.F., Evans, R., Gruchalla, R., Morgan, W., Stout, J., Adams, G.K., Lippmann, M., (2008). Acuterespiratory health effects of air pollution on children with asthma in US innercities. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 121, 1133-1139.
- Odabaşı, M. (1998). Measurement of PAH Dry Deposition And Air-Water Exchange With The Water Surface Sampler. Illionis Institute of Technology, Doktora Tezi, Chicago.
- Olmez, I., Sheffield, A.E., Gordon, G.E., Houck, J.E., Pritchett, L.C., Cooper, J.A., Dzubay, T.G., Bennett, R.L. (1988). Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling applications. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 38, 1392-1402.
- Olvera, H.A., Lopez, M., Guerrero, V., Garcia, H., Li, W.W. (2013). Ultrafine particle levels at an international port of entry between the US and Mexico: Exposure implications for users, workers, and neighbors. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 23, 289-298.
- Pacyna, J.M., ve Pacyna, E.G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9 (4), 269-298.
- Pagano, P., de Zaiacomo, T., Scarcella, E., Buruni, S., Calamosca, M. (1996). Mutagenic activity of total and particle-sized fractions of urban particulate matter. *Environmental Science and Technology*, 30, 3512–3516.
- Pallapies, D., Taeger, D., Bochmann, F., Morfeld, P. (2013). Comment: carcinogenicity of diesel-engine exhaust (DE). *Archives of Toxicology*, 87, 547-549.
- Pant, P. ve Harrison, R.M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmospheric Environment*, 77, 78–97.

- Perrone, M.G., Gualteri, M., Ferrero, L., Camatini, M. (2010). Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan. *Chemosphere*, 78, 1368-1377.
- Perrone, M.G., Gualtieri, M., Consonni, V., Ferrero, L., Sangiorgi, G., Longhin, E., Ballabio, D., Bolzacchini, E., Camatini, M. (2013). Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. *Environmental Pollution*, 176, 215-227.
- Phuleria, H.C., Geller, M.D., Fine, P.M., Sioutas, C. (2006). Size-resolved emissions of organic tracers from light-and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. *Environmental Science and Technology*, 40, 4109-4118.
- Pope, C.A.3rd, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *The Journal of the American Medical Association*, 287, 1132-1141.
- Pope, C.A.3rd, Hansen, M.L., Long, R.W., Nielsen, K.R., Eatough, N.L., Wilson, W.E., Eatough, D.J. (2004b). Ambient particulate air pollution, heart rate variability, and blood markers of inflammation in a panel of elderly subjects. *Environmental Health Perspectives*, 112, 339-345.
- Poschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 44, 7520-7540.
- Pourazar, J., Mudway, I.S., Samet, J.M., Helleday, R., Blomberg, A., Wilson, S.J., Frew, A.J., Kelly, F.J., Sandstrom, T. (2005) Diesel exhaust activates redoxsensitive transcription factors and kinases in human airways. *The American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, 289, 724-730.
- Prather, K., Hatch, C.D., Grassian, V.H. (2008). Analysis of atmospheric aerosols. *Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif)*, 1, 485-514.
- Prestbo, E.M. ve Gay, A. (2009). Wet deposition of mercury in the US and Canada, 1996e2005: results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN). *Atmospheric Environment*, 43, 4223-4233.
- Rahman I. ve MacNee W. (1996). Role of oxidants/antioxidants in smoking-induced lung diseases. *Free Radical Biology and Medicine*, 21, 669-681.

- Rahman, I. ve MacNee, W. (2000). Oxidative stress and regulation of glutathione in lung inflammation. *European Respiratory Journal*, 16, 534-554.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.
- Reimann, C. ve De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91-107.
- Rhoden, C.R., Ghelfi, E., Gonzalez-Flecha, B., (2008). Pulmonary inflammation by ambient air particles is mediated by superoxide anion. *Inhalation Toxicology*, 20, 11-15.
- Rhoden, C.R., Lawrence, J., Godleski, J.J., Gonzalez-Flecha, B. (2004). Nacetylcysteine prevents lung inflammation after short-term inhalation exposure to concentrated ambient particles. *Toxicology Science*, 79, 296-303.
- Rich, D., Mittleman, Q.M.A., Link, M.S., Schwartz, J., Luttmann-Gibson, H., Catalano, P.J., Speizer, F.E., Gold, D.R., Dockery, D.W. (2006). Increased risk of paroxysmal atrial fibrillation episodes associated with acute increases in ambient air pollution. *Environmental Health Perspectives*, 114, 120-3.
- Riddle, S., Robert, M.A., Jacober, C.A., Hannigan, M.P., Kleeman, M.J. (2007). Size distribution of trace organic species emitted from light-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 41, 7464-7471.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993a). Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27, 636–651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993b). Sources of fine organic aerosols 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, 27, 2700–2711.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993c). Quantification of urban organic aerosols at molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 27, 1309–1330.

- Rothen-Rutishauser, B., Mueller, L., Blank, F., Brandenberger, C., Muehlfeld, C., Gehr, P. (2008). A newly developed in vitro model of the human epithelial airway barrier to study the toxic potential of nanoparticles. *ALTEX*, 25(3):191-6.
- Rothen-Rutishauser, B.M., Blank, F., Muehlfeld, C., Gehr, P. (2008). In vitro models of the human epithelial airway barrier to study the toxic potential of particulate matter. *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 4, 1075-1089.
- Saffiotti, U., Kolb, L.H., Shubik, P. (1965). Experimental studies of the conditions of exposure to carcinogens for lung cancer induction. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 15, 23-25.
- Sanderson, P., Delgado Saborit, J.M., Harrison, R.M. (2014). A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles'. *Atmospheric Environment*, 94, 353–365.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (2003). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30, 3837-3855.
- Schaumann, R., Blatz, R., Beer, J., Ackermann, G., Rodloff, A.C. (2004). Effect of moxifloxacin versus imipenem/cilastatin treatment on the mortality of mice infected intravenously with different strains of *Bacteroides fragilis* and *Escherichia coli*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 53, 318-324.
- Schins, R.P.F. ve Hei, T.K. (2007). Genotoxic effects of particles., In: Donaldson K, Borm P (eds) *Particle toxicology*, 1st edn., CRC Press, New York.
- Schlesinger, Y., Straussman, R., Keshet, I., Farkash, S., Hecht, M., Zimmerman, J., Eden, E., Yakhini, Z., Ben-Shushan, E., Reubinoff, B.E., Bergman, Y., Simon, I., Cedar, H. (2006). Polycomb-mediated methylation on Lys27 of histone H3 pre-marks genes for de novo methylation in cancer. *Nature Genetics*. 2007;39:232–236.
- Schnelle, J., Jansch, T., Wolf, K., Gebef. ugi, I., Kettrup, A. (1995). Particle size-dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the outdoor air. *Chemosphere*, 31, 3119–3127.
- Schnelle, J., Wolf, K., Frank, G., Hietel, B., Gebefügi, I., Kettrup, A. (1996). Particle size-dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst*, 121, 1301-1304.

- Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettrup, A. (2001). Occurrence of Particle-associated Polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, 35, S71– S81.
- Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Senese, F. (2007). Why is mercury a liquid at STP? *General Chemistry Online* at Frostburg State University.
- Shi, T., Schins, R.P., Knaapen, A.M., Kuhlbusch, T., Pitz, M., Heinrich, J., Borm, P.J.A. (2003). Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition. *Journal of Environmental Medicine*, 69, 322-329.
- Shi, T., Schins, R.P.F., Knaapen, A.M., Kuhlbusch, T., Pitz, M., Heinrich, J., Borm, P.J.A. (2003). Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 550- 556.
- Sies, H. (1991). *Oxidative stress., Oxidants and antioksidants*. Academic Press, London chapter II.
- Silva, T.R., Lopes, S.R.P., Sporn, G., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A. (2012). Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic composition of n-alkanes in sediment cores from the tropical Mundau-Manguaba estuarine-lagoon system, Brazil, *Organic Geochemistry*, 53, 25-33.
- Smedley, P.L. ve Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17 (5), 517-568.
- Smith, D.J.T. ve Harrison, R.M. (1996). Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30, 2513- 2525.
- Sorensen, M., Daneshvar, B., Hansen, M., Dragsted, L.O., Hertel, O., Knudsen, L., Loft, S. (2003). Personal PM_{2.5} exposure and markers of oxidative stress in blood., *Environmental Health Perspectives*, 111, 161-166.
- Sorescu, D. ve Griendling, K.K. (2002). Reactive oxygen species, mitochondria, and NAD(P)H oxidases in the development and progression of heart failure. *Congestive Heart Failure*, 8,132-140.

- Squadrito, G.L., Cueto, R., Dellinger, B., Pryor, W.A. (2001). Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Biology & Medicine*, 31, 1132-1138.
- Stearns, R.C., Murthy, G.G.K., Skornik, W., Katler, M., Goldeski, J.J. (1994). Detection of ultrafine copper oxide particles in the lungs of hamsters by electron spectroscopic imaging. *ICEM 13, Paris*, 17–22.
- Steenhof, M., Gosens, I., Strak, M., Godri, K.J., Hoek, G., Cassee, F.R., Mudway, I.S., Kelly, F.J., Harrison, R.M., Lebret, E., Brunekreef, B., Janssen, N.A.H., Pieters, R.H.H. (2011). In vitro toxicity of particulate matter (PM) collected at different sites in the Netherlands is associated with PM composition, size fraction and oxidative potential - the RAPTES project. *Particle and Fibre Toxicology*. 2, 8-26.
- Steenberg, P.A., Withagen, C.E., van Dalen, W.J., Dormans, J.A., Heisterkamp, S.H., van Loveren, H., Cassee, F.R. (2005). Dose dependency of adjuvant activity of particulate matter from five European sites in three seasons in an ovalbumin mouse model. *Inhalation Toxicology*, 17, 133-45.
- Takagi, Y., Goto, S., Nakajima, D., Endo, O., Koyano, M., Kohzaki, K., Matsushita, H. (2002). Mutagenicity of suspended particulate matter divided in three sizes indoors. *Journal of Health Science*, 48, 480–484.
- Tang, X.L., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Tan, J.H., Fu, J.M. (2006). Seasonal variation of the particle size distributions of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 117, 193-213.
- The Northeast Waste Management Officials' Association. (2007).
- Thomsen, V.B.E. (1996). *Modern Spectrochemical Analysis of Metals*, ASM International, OH.
- Tokgöz, D.D.G. (2013). *Temporal Variation In Aerosol Composition At Northwestern Turkey*. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, ODTÜ, Ankara.
- Tokiwa, H., Kitamori, S., Takahashi, K., Ohnishi, Y. (1980). Mutagenic and chemical assay of extracts of airborne particulates. *Mutation Research*, 77, 99–108.
- Trenga, C.A., Sullivan, J.H., Schildcrout, J.S., Shepherd, K.P., Shapiro, G.G., Liu, L.J., Kaufman, J.D., Koenig, J.Q. (2006). Effect of particulate air pollution on lung function in adult and pediatric subjects in a Seattle panel study. *Chest*, 129, 1614-22.

- Trzcinka-Ochocka, M. ve Jakubowski, M. (2004). The effects of environmental cadmium exposure on kidney function: the possible influence of age. *Environmental Research* 95, 143-150.
- Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L, Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A. L., Gambino, M., Iannaccone, S. (2006). Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. *Science of The total Environment*, 355, 64-77.
- United States Environmental Protection Agency, EPA (1997). Mercury study report to congress. EPA-452/R-97e003. In: Fate and transport of mercury in the environment, vol, III.
- United States Environmental Protection Agency, EPA (2012). What is EPA doing about mercury air emissions.
- Uski, O., Jalava, P.I., Happonen, M.S., Leskinen, J., Sippula, O., Tissari, J., Maki-Paakkanen, J., Jokiniemi, J., Hirvonen, M.-R. (2014). Different toxic mechanisms are activated by emission PM depending on combustion efficiency. *Atmospheric Environment*, 89, 623-632.
- Vahidnia, A., Van Der Voet, G.B., De Wolff, F.A. (2007). Arsenic neurotoxicity – a review. *Human & Experimental Toxicology*, 26, 823–832.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health C*, 26, 339-362.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Fiotakis, C. (2009). 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG): A critical biomarker of oxidative stress and carcinogenesis. *Journal of Environmental Science and Health Part C*, 27, 120-139.
- Van der Vliet, A., O'Neill, C.A., Cross, C.E., Koopstra, J.M., Volz, W.G., Halliwell, B., Louie, S. (1999). Determination of low-molecular-mass antioxidant concentrations in human respiratory tract lining fluids. *The American Journal of Physiology*, 276, 289-296.
- Van Vaek, L. ve Cauwenberghe, K. (1978). Cascade impactor measurements of the size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 12, 2229-2239.
- Vattanasit, U., Navasumrit, P., Khadka, M.B., Kanitwithayanun, J., Promvijit, J., Autrup, H., Ruchirawat, M. (2014). Oxidative DNA damage and inflammatory

- responses in cultured human cells and in humans exposed to traffic-related particles. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 217, 23-33.
- Velali, E., Papachristou, E., Pantazaki, A., Choli-Papadopoulou, T., Planou, S., Kouras, A., Manoli, E., Basis, A., Voutsas, D., Samara, C. (2016). Redox activity and in vitro bioactivity of the water-soluble fraction of urban particulate matter in relation to particle size and chemical composition. *Environmental Pollution*, 208, 774-786.
- Venkataraman, C. ve Friedlander, S.K. (1994). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*, 28, 563–572.
- Venkataraman, C., Negi, G., Brata S.S., Rastogi, R. (2002). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion. *Journal of Aerosol Science*, 33, 503-518.
- Venkataraman, C., Thomas, S., Kulkarni, P. (1999). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons—gas/particle Partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 30, 759–770.
- Verougstraete, V. ve Lison, D. (2003). Cadmium, lung, and prostate cancer: a systematic review of recent epidemiological data. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 6, 227-255.
- Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F. (2006). Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40, 2151–2159.
- Wang, G., Chen, C., Li, J., Zhou, B., Xie, M., Hu, S., Kawamura, K., Chen, Y. (2011). Molecular composition and size distribution of sugars, sugar-alcohols and carboxylic acids in airborne particles during a severe urban haze event caused by wheat straw burning. *Atmospheric Environment*, 45, 2473-2479.
- Wang, H.L., Zhuang, Y.H., Hao, Z.P., Cao, M.Q., Zhong, J.X., Wang, X.K., Nguyen, T.K.O. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons from rural household biomass burning in a typical Chinese village. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51, 1013-1020.
- Wellenius, G.A., Saldiva, P.H., Batalha, J.R., Krishna Murthy, G.G., Coull, B.A., Verrier, R.L., Godleski, J.J. (2002). Electrocardiographic changes during exposure to residual oil fly ash (ROFA) particles in a rat model of myocardial infarction. *Toxicological Sciences*, 66, 327-335.

- Wessels, A., Birmili, W., Albrecht, C., Hellack, B., Jermann, E., Wick, G., Harrison, R.M., Schins, R.P.F. (2010). Oxidant generation and toxicity of size-fractionated ambient particles in human lung epithelial cells. *Environmental Science and Technology*, 44, 3539-3545.
- West, J.D. ve Marnett, L.J. (2006). Endogenous reactive intermediates as modulators of cell signaling and cell death. *Chemical Research in Toxicology*, 19, 173-94.
- Wheeler, A., Zanobetti, A., Gold, D.R., Schwartz, J., Stone, P., Suh, H.H. (2006). The relationship between ambient air pollution and heart rate variability differs for individuals with heart and pulmonary disease. *Environmental Health Perspectives*, 114, 560-566.
- Whitby, K.T. ve Sverdrup, G.M. (1980). California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics. *Adv. Environmental Science and Technology*, 8, 477-525.
- Whitby, K.T., Clark, W.E., Marple, V.A., Sverdrup, G.M., Sem, G.J., Willeke, K., Liu, B.H.Y., Pui, D.Y.H. (1975). Characterization of California aerosols – I. Size distributions of freeway aerosols. *Atmospheric Environment*, 9, 463-482.
- Wild, S.R. ve Jones, K.C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88, 91-108.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, 158, 1169-1181.
- Wilson, W.E. ve Suh, H.H. (1997). Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 1238-1249.
- Wiseman, H. ve Halliwell, B. (1996). Damage to DNA by reactive oxygen and nitrogen species: role in inflammatory disease and progression to cancer. *Biochemistry Journal*, 313, 17- 29.
- World Health Organization, WHO, (2006). *The World Health Report 2006 - Working Together for Health*.
- World Health Organization, WHO, 2006. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. WHO Europe.

- Wu, S.P., Tao, S., Liu, W.X. (2006). Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China. *Chemosphere*, 62, 357-367.
- Yamaguchi, T., Yamasaki, C., Yamazaki, H. (2004). Characteristic of size-classified airborne particulates in Kobe, Japan. *Journal of Health Science*, 50, 290–295.
- Yang, H.H., Tsai, C.H., Chao, M.R., Su, Y.L., Chien, S.M. (2006). Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmospheric Environment*, 40, 1266-1274.
- Yatın, M., Tuncel, S., Aras, N.K., Olmez, I., Aygun, S., Tuncel, G. (2000). Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey, 1., Factors affecting chemical composition of fine particles. *Atmospheric Environment*, 34, 1305-1318.
- Yatkin, S. ve Bayram, A. (2008). Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment*, 390, 109 – 123.
- Zanobetti, A. ve Schwartz, J. (2007). Particulate air pollution, progression, and survival after myocardial infarction. *Environmental Health Perspectives*, 115, 769-75.
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W., Maenhaut, W., Liu, X. (2008). Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmospheric Environment*, 42, 7013-7021.
- Zhang, Y. ve Zhao, Y. (2004). Effect of environmental exposure to cadmium on pregnancy outcome and fetal growth: a study on healthy pregnant women in China. *Journal of Environmental Science and Health*, 9, 2507-2715.
- Zheng, M., Kester, D.R., Wang, F., Shi, X.M., Guo, Z.G. (2008). Size distribution of organic and inorganic species in Hong Kong aerosols during the wet and dry seasons. *Journal of Geophysical Research*, 113, DOI: 10.1029/2007JD009494.
- Zheng, M., Wan, T.S.M., Fang, M., Wang, F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: Identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, 31, 227-237.
- Zhou, J., Wang, T., Huang, Y., Mao, T., Zhong, N. (2005). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. *Chemosphere*, 61, 792-799.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G. (2004). Phase and size distribution of

polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science and Technology*, 38, 2557–2567.

Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K. and Lawson, D. R. (2004). Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54:1138-1150.