TÜBİTAK

Dilovası Endüstri Bölgesi ve Çevresinde Hava Kirliliğine Neden olan Organik ve İnorganik Kirleticilerin Düzeylerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi

Program Kodu: Uluslararası COST

Proje No: 113Y500

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Banu ÇETİN

Araştırmacı(lar):
Yard. Doç. Fatma ÖZTÜRK
Yard Doç. Sema YURDAKUL

Danışman(lar):
Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI
Prof. Dr. C. Sait SOFUOĞLU

Bursiyer(ler):
Araş. Gör. Cevdet DOĞAN
Melek KELEŞ
Rıdvan AKBULUT
Işıl ÇELİK
Elif GÜNGÖRMÜŞ

OCAK 2017
GEBZE/KOCAELİ

ÖNSÖZ

Projeye İlişkin Genel Bilgiler

“Dilovası Endüstri Bölgesi ve Çevresinde Hava Kirliliğine Neden olan Organik ve İnorganik Kirleticilerin Düzeylerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi” adlı projemiz (ÇAYDAĞ-113Y500) başlangıçta 1001 program koduyla 15 Mayıs 2014 tarihinde TÜBİTAK tarafından onaylanarak desteklenmeye başlanmıştır. Daha sonra tarafımızdan iletilen talep doğrultusunda, IS1408 numaralı ve “Industrially Contaminated Sites and Health Network (ICSHNet)" başlıklı COST aksiyonuna katılımı ve 2515-COST Programı projesine dönüştürülmesi 28.09.2015 tarihinde Grup Yürütme Komitesince uygun bulunmuştur. Proje kapsamında, genel olarak Kocaeli iline bağlı yoğun sanayi bölgesi olan Dilovası havası bazı organik ve inorganik kirleticiler açısından incelenmiştir. Bu proje ile Dilovası’ndaki kirleticilerin kaynakları, seviyeleri, mevsimsel ve alansal değişimleri belirlenmiş ve bölgede kirleticilerin neden olduğu sağlık riski hesaplanmıştır. Sonuç olarak bölgede hava kalitesinin geliştirilebilmesi için yapılması gerekenler ve alınması gereken kontrol önlemleri adına yeterli bilgiler sağlanmıştır.

Teşekkür

Projemizi destekleyen ve bilgi birikimimize hayati destek sunan TÜBİTAK’a ve çalışanlarına teşekkür ederiz. Projenin yürütülmesi sırasında yönetsel konularda katkı sunan TÜBİTAKÇAYDAG sekreteri Doç. Dr. BÜLENT ARMAĞAN’a, proje çalışmalarını izleyen ve değerlendiren hakemlere teşekkür ederiz. GTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimi çalışanlarına, desteklerinden dolayı Dilovası Kaymakamlığı’na ve sabit istasyon için yer temin eden ve gerekli elektrik giderlerini karşılayan Dilovası Belediyesi’ne çok teşekkür ederiz. Ayrıca Dr. Meltem Çelen’e yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER TABLOSU

Önsöz ii
İÇİNDEKİLER TABLOSU..... iii
ŞEKİLLER LİSTESİ..... v
TABLOLAR LİSTESİ..... viii
Özet x
Abstract xii
1 GİRİŞ 1
1.1.Çalışmanın Amaçları 1
1.2 Raporun İçeriği 2
2 LİTERATÜR ÖZETİ 2
3 GEREÇ ve YÖNTEM..... 11
3.1 Pasif Örnekleme Çalışması..... 11
3.1.1 Pasif Örnekleme Noktalarının Belirlenmesi..... 11
3.1.2 PUF Disklerin Analize Hazırlanması..... 12
3.2 Kuru Çökelme Örneklemesi..... 13
3.2.1 Kuru Çökelme Örneklerinin Hazırlanması ve Araziye Yerleştirilmesi..... 13
3.2.2 Kuru Çökelme Örneklerinin Analize Hazırlanması..... 14
3.3 Sabit İstasyon Çalışmaları..... 15
3.3.1 $PM_{2,5}$ Örneklerinin Toplanması..... 16
3.3.2 Gaz Fazlı İnorganik Kirleticilerin izlenmesi..... 16
3.3.3 Meteorolojik Verilerin Ölçülmesi..... 18
3.4 Örneklerin Analizlenmesi..... 18
3.4.1 PAH ve PCBlerin Analizi..... 18
3.4.2 EC/OC Analizleri..... 20
3.4.3 Metal Analizleri..... 24
3.4.4 İyon Analizleri..... 31
3.4.5 Radyo karbon (C14) analizleri..... 34
3.5 Veri Setinin Değerlendirilmesi 34
3.5.1 Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi 34
3.5.2 Pozitif Matriks Faktorizasyonu (PMF) 38
3.5.3 Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu; PKKF (PSCF) 41
4 BULGULAR ve TARTIŞMA..... 43
4.1 Pasif Örnekleme..... 43
4.1.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)..... 43
4.1.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)..... 53

4.2 Kuru Çökelme..... 61
4.2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)..... 61
4.2.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)..... 63
4.2.3 Toplam Carbon/Organik Karbon TC/OC 66
4.2.4 Metaller..... 69
4.3 Sabit istasyonda Elde Edilen Sonuçlar..... 76
4.3.1 Meteoroloji..... 76
4.3.2 Gaz Fazlı Kirleticiler..... 81
4.3.3 Metaller 84
4.3.4 EC/OC 86
4.3.5 Majör İyonlar 89
4.3.6 Radyo Karbon (C^{14}) 90
4.4 Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi..... 92
4.4.1 Deterministik Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi..... 92
4.4.2 Kitlesel Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi..... 98
4.4.3 Belirsizlik Analizi..... 116
4.5 Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi..... 117
4.5.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)..... 117
4.5.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)..... 123
4.5.3 $PM_{2.5}$ Kompozisyonunu Etkileyen Kaynaklar 129
4.5.4 Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PSCF) ile Kirletici Kaynak Alanlarının Belirlenmesi 132
5 SONUÇLAR 136
Kaynaklar..... 139

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Dilovası örnekleme noktaları ……. 11
Şekil 2. Sabit istasyonda örnekleme kabininin üzerine yerleştirilen kuru çökelme plakası ……. 14
Şekil 3. Örneklemede kullanılan kabin ……... 15
Şekil 4. Örneklemede kullanılan $PM_{2.5}$ örnekleyici …… 16
Şekil 5. Sabit istasyonda kabin üzerine yerleştirilen meteoroloji direği ……. 18
Şekil 6. İkinci örnekleme periyodu 11 no'lu (Diliskelesi Muhtarlığı) örnekleme noktası için elde edilen GC/MS kromatogramı …… 19
Şekil 7. EC/OC Analizörü (Sunset Lab.) …… 20
Şekil 8. Filtre örneğinden analiz için kesilen kısım ve cihaza yerleştirilmesi …… 21
Şekil 9. EC/OC analizörü iç tasarımının şematik gösterimi …… 21
Şekil 10. EC/OC cihazına ait örnek bir termogram ……..... 22
Şekil 11. OC_4 pikinin yüksek olduğunu gösteren örnek termogram ……..... 24
Şekil 12. Örnekleri çözünürleştirmede kullanılan mikrodalga fırın ve aparatı …….. 25
Şekil 13. Bu çalışmada kullanılan ICP/MS cihazı ……. 26
Şekil 14. İyon kromotografi (DIONEX 1100) cihazı …….. 32
Şekil 15. Örnekleme süresince her bir mevsim için elde edilen örnekleme hızı (R) değerleri ……. 43
Şekil 16. Toplam PAH konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları….. 45
Şekil 17. Toplam PAH konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları …… 47
Şekil 18. Toplam PAH konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları….. 48
Şekil 19. Toplam PAH konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları …… 50
Şekil 20. Örnekleme noktalarında toplam PAHların mevsimsel değişimleri …… 51
Şekil 21. Örnekleme noktalarında toplam PCBlerin mevsimsel değişimleri ……. 55
Şekil 22.Toplam PCB konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları ….. 56
Şekil 23. Toplam PCB konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları …….. 57
Şekil 24.Toplam PCB konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları ….. 58
Şekil 25.Toplam PCB konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları……. 59
Şekil 26. Her bir PAH türünün kuru çökelme akısı değerleri ve mevsimsel değişimleri 62
Şekil 27. Toplam PAHlar için her bir örnekleme noktası için elde edilen kuru çökelme 63

akıları ve mevsimsel değişimleri ……
Şekil 28. Toplam PCBler için her bir örnekleme noktası için bulunan kuru çökelme akıları ve mevsimsel değişimleri …… 65
Şekil 29. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Mayıs ayı için mekânsal değişimleri …… 66
Şekil 30. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Ağustos ayı için mekânsal değişimleri …… 67
Şekil 31. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Ekim ayı için mekânsal değişimleri …… 68
Şekil 32. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Mayıs ayı için mekânsal değişimleri …… 70
Şekil 33. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ağustos ayı için mekânsal değişimleri …… 72
Şekil 34. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ekim ayı için mekânsal değişimleri …… 74
Şekil 35. Çalışma dönemine ait meteorolojik parametrelerin aylık değişimi (error barları ortalamanın standart sapmasını göstermektedir) …… 78
Şekil 36. Çalışma dönemine ait rüzgarın esme sıklığını (%) gösteren rüzgar gülü…… 79
Şekil 37. Çalışma döneminde seçilmiş aylara ait rüzgar gülleri; sol kolon rüzgar hızının esme sıklığını (%), sağ kolon o aya ait olan ortalama rüzgar hızını (m/s) göstermektedir …… 80
Şekil 38. NO, NO_2 ve NO_x konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi …… 82
Şekil 39. Ozon konsantrasyonunun aylar bazında değişimi …… 83
Şekil 40. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen OC, EC ve TC konsantrasyonlarının çalışma döneminde değişimi …… 87
Şekil 41. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen anyon ve katyon konsantrasyonları arasındaki ilişki …… 90
Şekil 42. Fossil (TC_f) ve fosil olmayan (TC_{nf}) toplam karbonun örneklerde belirlenen toplam karbon arasındaki korelasyon (hata çizgileri toplam karbon analizlerine ait belirsizlik değerlerini göstermektedir) …… 91
Şekil 43. Kirleticiler için hesaplanan tahmini yıllık risk dağılımı …… 107
Şekil 44. Σ_{16}PAH için tahmini mevsimlik risk dağılımı …… 108
Şekil 45. Σ_{41}PCB için tahmini mevsimlik risk dağılımı …… 109
Şekil 46. Arsenik için tahmini mevsimlik risk dağılımı …… 110
Şekil 47. Kadmiyum için tahmini mevsimlik risk dağılımı …… 111
Şekil 48. Kobalt için tahmini mevsimlik risk dağılımı …… 112

Şekil 49. Krom için tahmini mevsimlik risk dağılımı 113
Şekil 50. Nikel için tahmini mevsimlik risk dağılımı 114
Şekil 51. Kurşun için tahmini mevsimlik risk dağılımı 115
Şekil 52. Sırasıyla kaynakların toplam PAH konsantrasyonuna yaptığı katkılar ve ölçülen ve modellenen PAH konsatrasyonları arasındaki ilişki 118
Şekil 53. PAHların kaynak profilleri 121
Şekil 54. Faktör 3'ün toplam PAH konsantrasyonuna olan kaynak katkısının mevsimsel değişimi 123
Şekil 55. Sırasıyla kaynakların toplam PCB konsantrasyonuna yaptığı katkılar ve ölçülen ve modellenen PCB konsatrasyonları arasındaki ilişki 125
Şekil 56. PCBlerin kaynak profilleri 127
Şekil 57. Her bir faktörün toplam $PM_{2.5}$ kütlesine katkısı 130
Şekil 58. PMF ile belirlenen faktör profilleri 131
Şekil 59. Petrol yanma faktörü (Faktör 1) için oluşturulan kirlilik haritası 133
Şekil 60. Sahra tozu faktörü (Faktör 3) için oluşturulan kirlilik haritası 133
Şekil 61. Kömür yanma faktörü (Faktör 4) için oluşturulan kirlilik haritası 134
Şekil 62. Trafik faktörü (Faktör 5) için oluşturulan kirlilik haritası 134
Şekil 63. İkincil İnorganik Aerosol (İİA) faktörü (Faktör 6) için oluşturulan kirlilik haritası 135

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Örnekleme noktaları ve koordinatları 12
Tablo 2. Ozon (Thermo Scientific 49i) analizörünün teknik özellikleri 17
Tablo 3. NOx (Thermo Scientific 42i) analizörünün teknik özellikleri 17
Tablo 4. EC/OC analiz esnasındaki oluşan piklerin sıcaklıkları ve bekleme süreleri 23
Tablo 5. ICP/MS işletme parametreleri 27
Tablo 6. NIST SRM 1648a (urban particulate matter) standartında ölçülen değerlerin sertifika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri..... 28
Tablo 7. NIST SRM 1575a (Pine Needle) standartında ölçülen değerlerin sertika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri 29
Tablo 8. IAEA 336 (Lichen) standartında ölçülen değerlerin sertika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri 30
Tablo 9. İyon analizlerinde belirlenen parametreler için hesaplanan tekrarlanabilirlik (RSS), TS ve MTS değerleri 33
Tablo 10. Mauri-09 referans maddesinde belirlenen değerlerin sertifika değerleri ile karşılaştırılması 33
Tablo 11. Literatürde yer alan IR ve BW ihtimal dağılımları 35
Tablo 12. Kullanılan PAH ve PCB TEF değerleri 36
Tablo 13. Hedef kirleticilere ait kullanılan SF değerleri 37
Tablo 14. Pasif örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng m^{-3}) 44
Tablo 15. Dünyada ve Türkiye'de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PAH değerleri (ng m^{-3}) 53
Tablo 16. Pasif örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg m^{-3}) 54
Tablo 17. Dünyada ve Türkiye'de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PCB değerleri (pg m^{-3}) 60
Tablo 18.PAHlar için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri (ng m^{-2} $gün^{-1}$) 61
Tablo 19. PCBler için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri (ng m^{-2} $gün^{-1}$) 64
Tablo 20. Örnekleme dönemine ait meteorolojik parametrelerin istatistiksel değişim 77
Tablo 21. Çalışma döneminde elde edilen inorganik gaz fazlı parametrelere ait istatiksel özet değerleri (ppb) 81
Tablo 22. Sabit istasyonda $PM_{2,5}$ örneklerinde ICP-MS cihazı ile elde edilen metallerin istatiksel özeti (ng m^{-3}) 84
Tablo 23. Çalışma döneminde $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen karbon türlerine ait konsantrasyon değerleri 86
Tablo 24. $PM_{2.5}$ fraksiyonunda belirlenen EC/OC değerlerinin literatür ile 88

karşılaştırılması (µg/m^3) ……
Tablo 25. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen majör iyonların istatiksel özeti (Konsantrasyon birimi: µg/m^3) …….... 89
Tablo 26. Seçilen örneklerde belirlenen fosil (TC_f) ve fosil olmayan (TC_{nf}) toplam karbonun istatiksel özeti (µg/m^3) …… 91
Tablo 27. Σ_{15}PAH için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (ng/kg/gün) ……. 93
Tablo 28. Σ_{41}PCB için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (pg/kg/gün) ……. 94
Tablo 29. Σ_{15}PAH için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski …… 95
Tablo 30. Σ_{41}PCB için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski …… 96
Tablo 31. Kanserojen metaller için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (ng/kg/gün) …… 97
Tablo 32. Kanserojen metaller için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski ……. 97
Tablo 33. Kirletici derişimleri ve CDI için tanımlayıcı ihtimal dağılımları …….. 98
Tablo 34. Tahmini ortalama ve 95. yüzdelik maruziyet ve sağlık riski seviyeleri …… 105
Tablo 35. Tahmini ortalama ve yüzdelik maruziyet seviyelerinde (ng/kg/day) belirsizlikler 116

ÖZET

Dilovası Türkiye'nin en büyük endüstriyel bölgelerinden biridir. İlçede endüstriyel bölgeler ve yerleşim yerleri iç içe bulunmakta, aynı zamanda ilçe yoğun bir trafiğin etkisi altındadır. Bunun sonucu olarak bölgede kanser yüksek yoğunlukla ölüm nedenlerinin başında gelmektedir. Bu çalışma ile havadaki organik ve inorganik kirleticilerin seviyeleri, kaynakları ve muhtemel sağlık etkileri incelenmiştir. Arazi çalışması Şubat 2015 tarihinde başlamış ve Şubat 2016'de sonlandırılmış ve PAHlar ve PCBler zamansal ve mekânsal olarak incelenmiştir. Ayrıca Dilovası Belediyesi'nin bahçesinde kurulan sabit bir istasyonda sıralı $PM_{2,5}$ örnekleyici kullanılarak EC/OC, ^{14}C, metaller, çeşitli anyon ve katyon derişimleri ve aynı istasyonda O_3 ve NOx miktarlarının zamansal değişimleri incelenmiştir. Arazi çalışması 23 noktada PUF disk pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonu 4,2 ile 3842 ng m^{-3} aralığında değişmektedir (ORT±SS; 285 ± 431 ng m^{-3}). Fenantren en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu floranten ve piren izlemektedir. Toplam PCB konsantrasyonu 177 ile 41781 pg m^{-3} aralığında değişmektedir (ORT±SS; 4152 ± 6072 pg m^{-3}). PCB-28, -18, -31 ve -33 en fazla elde edilen PCBlerdir. PMF sonuçlarına gör PAHlar için 5, PCBler içinse 4 farklı kaynak belirlenmiştir. Bunlar PAHlar için dizel ve benzinli araç emisyonları, biyokütle ve kömür yanması, demir-çelik endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı emisyonlar ve yanmamış petrol/petrol ürünleri emisyonları olarak belirlenmiştir. PCBler içinse kaynaklar demir-çelik üretimi, kömür ve biyokütle yanması, teknik PCB karışımları ve endüstri olarak belirlenmiştir. Sabit istasyondan elde edilen $PM_{2,5}$ kütlesini etkileyen faktörler yine PMF kullanılarak incelenmiştir. Buna göre 6 faktör bulunmuş, bunlar yol tozu (%23), taşıt emisyonları (%20), petrol yanması (%19), kömür yanması (%14), toz (%14), ikincil inorganik aerosol (%10) olarak belirlenmiştir. Aynı sonuçlar kullanılarak bölgeyi etkileyen uzun mesafeli kaynaklar potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (PKKF) kullanılarak incelenmiş ve Cezayir, Batı Sahra, Rusya, İran ve Lübnan örnekleme bölgesini etkileyen ülkeler olarak bulunmuştur. Aynı noktalarda kuru çökelme örneklemesi de yapılmış ve PAHlar için hesaplanan kuru çökelme akısı değerlerinin 829 ile 7424 ng m^{-2} $gün^{-1}$ aralığında (2950 ± 1349 ng m^{-2} $gün^{-1}$) değiştiği gözlenmiştir. PCBler içinse bu değerler 47,9 ile 535 ng m^{-2} $gün^{-1}$ aralığında değişmektedir (191 ± 102 ng m^{-2} $gün^{-1}$). Sabit istasyonda ortalama EC, OC ve TC konsantrasyonları sırasıyla 15,8±17,7, 2,8±2,3 ve 19,2±18,9 µg m^{-3} olarak bulunmuştur. EC/OC konsantrasyonları özellikle kasım ayının ortasından başlayarak önemli derecede artış göstermektedir. Bu sonuç sıcaklığın düşmesine bağlı olarak evsel ısınma faaliyetlerinin ve buna bağlı olarak da karbon emisyonlarının artmasıyla, ayrıca karışım yüksekliğinin düşmesi ve emisyonların atmosferde dağılamaması ile açıklanabilir. PAHlar, PCBler ve metaller için sağlık riski değerlendirmesi yapılmıştır. En yüksek maruziyet-risk seviyeleri konsantrasyon değerleriyle paralel olarak PAHlar ve PCBler

için sırasıyla kış ve yaz döneminde tespit edilmiştir. Tahmini kitlesel maruziyet-risk seviyelerinin hepsi ve ortalama maruziyet-risk seviyelerinin çoğu kabul edilebilir kanserojen risk değerinin (10^{-6}) üzerinde bulunmuştur. Hedeflenen kanserojen metallere bakıldığında ise Ni ve Pb için risk söz konusu değildir. As için hesaplanan tahmini risk değerleri, bütün mevsimlerde kabul edilebilir risk değerinin üzerinde bulunurken, Cd ve Co için hesaplanan tahmini risk değerlerinin bazıları kabul edilebilir değerin üzerinde bulunmuştur. Bulunan risk değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Bu sonuçlar ile Dilovası havasının mevcut kirleticiler açısından insan sağlığı için yüksek risk içerdiğini söylemek mümkündür.

Anahtar kelimeler: Dilovası, PAHlar, PCBler, Pasif Örnekleme, EC/OC, metaller, İyonlar, Ozon, NOx, Pozitif Matriks Faktorizasyonu

ABSTRACT

Dilovasi is one of the most industrialized area in Turkey. In district, industrial sites are within the residential areas and the distinct is under the influence of heavy traffic. Consequently, the cancer became the main cause of death in Dilovasi. In present study, the levels of organic and inorganic pollutants in the atmosphere, their sources and possible health risks were investigated. The field campaign was started in February 2015 and completed in February 2016, and spatial and temporal variations of PAHs and PCBs were investigated. EC/OC, ^{14}C, anions and cations concentrations in samples collected using sequential $PM_{2.5}$ sampler, and NOx and O_3 by active sampling were also investigated in sampling station located in Dilovasi Municipality. Field studies were conducted using PUF disk sampler at 23 sampling points. At all sites, total PAH concentrations ranged from 4.2 to 3842 ng m^{-3} with a mean value of 285 ng m^{-3}. They were dominated by phenanthrene, fluoranthene and pyrene. Total PCB concentrations were found to be between 177 and 41781 pg m^{-3} with a mean value of 4152 pg m^{-3}. They were dominated by low molecular weight (LMW) congeners such as PCB-28, PCB-18, PCB-31 and PCB-33. PMF was used to apportion the sources of PAHs and PCBs. Five sources were identified for PAHs including diesel and gasoline exhaust emissions, coal and biomass combustion, industrial activities such as iron-steel plants and unburned crude oil/petroleum products. For PCBs, the identified sources are iron-steel production, coal and biomass combustion processes, technical PCB mixtures and industry. PMF was also used to find out the factors that affect the $PM_{2.5}$ concentrations and 6 factors were specified; road dust (23% contribution), vehicle emissions (20%), petroleum combustion (19%), coal combustion (14%), dust (14%) and secondary inorganic aerosols (10%). Potancial Source Contribution Function (PSCF) was also applied to determine the long-distance sources that affect the sampling region using these PMF results obtained for $PM_{2.5}$. Algeria, West Sahara, Russia, Iran and Lebanon were found to be the possible sources. Dry deposition studies were also conducted in same sampling points with passive sampling. The dry deposition fluxes obtained for PAHs were between 829 and 7424 ng m^{-2} day^{-1} (2950 ± 1349 ng m^{-2} day^{-1}) and for PCBs they were found between 47.9 and 535 ng m^{-2} day^{-1} (191 ± 102 ng m^{-2} day^{-1}). The average concentration of OC, EC and TC were found as 15.8±17.7, 2.8±2.3 and 19.2±18.9 µg m^{-3}, respectively. Especially after November, the EC/OC concentrations found to be increased gradually. This can be attributed to domestic heating with decreasing temperature and lower mixing height in winter. Risk assessment studies were also conducted for exposure to PAHs, PCBs and metals. The highest exposure-risk levels were found in winter and summer for PAHs and PCBs, respectively. All of the estimated population risk and most of the average risk were found to be the higher than general acceptable level (10^{-6}). Among metals, no risk was

observed for Ni and Pb. All of the estimated risks calculated for As for all seasons and some of risks for Cd and Co were higher than acceptable level. Estimated risks were substantially higher than general acceptable levels. These results indicated that the atmosphere of Dilovasi has significant potential health risks for human beings in terms of these pollutants.

Keywords: Dilovasi, PAHs, PCBs, Passive Sampling, EC/OC, Metals, Ions, Ozone, NOx, Positive Matrix Factorization

1. GİRİŞ

Dilovası Türkiye'de sanayinin merkezi olan Kocaeli ili sınırları içerisindedir. Bölgenin yerleşim alanlarında yaşayan insanlar sanayi kuruluşları ve ulaşım ağlarındaki faaliyetler sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz emisyonlarından ciddi biçimde etkilenmektedir. Bölgede daha önce yapılan çalışmalar kanserin en başta gelen ölüm sebebi olduğunu göstermiştir. Bölgenin hava kalitesini belirlemeye yönelik yapılan çalışmalar partikül maddenin (örneğin metaller) ve gaz fazlı emisyonların (SO_2, O_3 ve NO_x) inorganik komposizyonunun açığa çıkartılmasıyla sınırlı kalmıştır. Bu nedenle, halkın maruz kaldığı hava kirliliğini önlemeye yönelik alınacak kontrol önlemlerinin belirlenmesinde, bölgenin hava kalite profilini ortaya koyacak ayrıntılı çalışmalara gerek duyulmaktadır.

Mevcut projede gerçekleştirilen bilimsel faaliyetler ve elde edile bulgular bu raporda tartışılmıştır.

1.1 Çalışmanın Amacı

Yapılan bu çalışmanın temel amacı, Kocaeli iline bağlı yoğun sanayi bölgesi olan Dilovası havasını bazı organik ve inorganik kirleticiler açısından izlemektir. Bu amaç doğrultusunda aşağıda sıralanan başlıca unsurlar gerçekleştirilmiştir:

- Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHlar) ve poliklorlu bifeniller (PCBler) gibi kalıcı organik kirleticilerin (KOK) 23 farklı noktada pasif örnekleme yöntemi kullanılarak mekânsal ve zamansal değişimlerinin incelenmesi
- Yine aynı noktalarda çökelme plakaları kullanarak kuru çökelme örneklerinde PAHlar, PCBler, metaller, anyon ve katyonlar ile EC/OC incelenmesi
- Dilovası Belediyesi bahçesine kurulan sabit bir istasyonda $PM_{2.5}$ fraksiyonunda bulunan kirletici (EC/OC, EC ve OC fraksiyonunda ^{14}C, metaller, anyon ve katyon) konsantrasyonlarının, bu kirleticilerin zamansal değişimlerinin ve birbirleriyle olan korelasyonlarının belirlenmesi
- Aynı sabit istasyonda O_3 ve NOx konsantrasyonlarının yıllık değişimlerinin incelenmesi
- Bu kirleticiler için muhtemel kaynakların belirlenmesi
- Değerlendirilen parametreler için uzun mesafeli kirlilik alanlarının belirlenmesi
- Elde edilen verilerle bölgede yaşayan nüfusun maruz kaldığı kirleticilerin sebep olduğu sağlık risklerinin hesaplanması.

1.2 Raporun İçeriği

Bu rapor başlıca beş bölümden oluşmaktadır. Raporun birinci bölümünde çalışmanın amaçları ve kapsamı verilmiştir. İkinci bölümde çalışma alanında daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. Raporun üçüncü bölümünde, arazi çalışması hakkında bilgi verilmiş ve daha sonra laboratuvarda yapılan analizler ve bu analizlerde takip edilen prosedürlerden bahsedilmiştir. Raporun dördüncü bölümünde, bu çalışmada elde edilen bulgular verilmiş ve literatürde yapılmış benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Kirleticilerin zamansal değişimleri, meteorolojik parametrelerle ilişkileri de raporun dördüncü bölümünde incelenmiştir. Ayrıca yine bu bölümde, toplanan örneklerin muhtemel kirletici kaynakları belirlenmiştir. Son bölümde ise çalışmadan elde edilen bulgular özetlenerek sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Dilovası Türkiye'de sanayinin merkezi olan Kocaeli ili sınırları içerisindedir. Doğuda Tavsancıl, Hereke ve Körfez beldeleri, Batıda Gebze ilçesi ile çevrili olan bu bölge, ülkenin en önemli endüstriyel yatırımlarına ev sahipliği yapmaktadır. Bulunduğu bölge itibariyle kimya, petrokimya, gıda ve metal ürünleri üreten birçok sanayi kuruluşuna ve İstanbul'u Anadolu'ya bağlayan ulaşım ağına (Demiryolu, D100, TEM) ve işlek bir liman bölgesine sahiptir. Bölgenin yerleşim alanlarında yaşayan insanlar sanayi kuruluşları ve ulaşım ağlarındaki faaliyetler sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz emisyonlarından yakın derecede etkilenmektedirler. Diliskelesi'nde yaklaşık 80 adet sanayi kuruluşu bulunmakta, bunun kuzeyindeki TEM otoyolunu D-100 karayolundan ayıran alanda ise yaklaşık 40 adet sanayi kuruluşu faaliyet göstermekte, bölgedeki toplam sanayi kuruluşunun sayısı 170'in üzerinde bulunmaktadır. Bunlarla iç içe durumdaki yerleşim alanları ise yaklaşık 35000 kişi tarafından ikamet alanı olarak kullanılmakta, gündüz saatlerinde ise bu rakamın 50000 kişinin üzerine çıktığı bilinmektedir.

1960'lı yıllardan başlayarak, Kocaeli'nde gerçekleşen kontrolsüz ve yoğun endüstrileşmeye ek olarak hızlı nüfuz artışı ve kontrolsüz kentselleşme, şehir genelinde hava, su ve toprak kirliliğine neden olmuştur. 1990'lı yılların başından başlayarak ortaya çıkan bu kirliliği azaltmak ve kontrol altına almak için ciddi önlemler alınsa da, bölgede kirlilik seviyesi hala insan ve doğal yaşamı tehdit edecek düzeydedir (Karademir, 2004). Dilovası'nda son yıllarda gerçekleşen kanserden olan ölümlerin Türkiye ve dünya verilerinden 3 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Hamzaoğlu vd., 2011). Ancak daha önce bölgenin hava kalitesini

belirlemeye yönelik yapılan çalışmalar partikül maddenin (örneğin metaller) ve gaz fazlı emisyonların (SO_2, O_3 ve NO_x) inorganik komposizyonunun açığa çıkartılmasıyla sınırlı kalmıştır.

PAHların ana kaynakları kömür ve ham petroldür ve organik maddelerin tam yanmaması sonucunda atmosfere bırakılmaktadır. PCB'ler ise ülkemizde üretilmemiş olmasına karşın pek çok sanayi uygulamalarında yağlar ve transformatör gibi ekipmanlar içerisinde ithal edildiği bilinmektedir. Gerek üretimini yapan ve kullanan başka ülkelerden uzun mesafeli taşınım, gerekse de ithalat sonrası ülke içinde kullanımı göz önüne alındığında Türkiye'de PCB kirliliğinin belirlenmesine yönelik çalışmaların detaylandırılması ve arttırılması gerekmektedir (İmamoğlu vd., 2009). PCBlerin toksik ve insan sağlığı üzerinde kronik etkileri olduğu, potansiyel kanserojen oldukları ve bağlı bulunan klor sayısının atması ile toksik etkilerinin arttığı bilinmektedir (USEPA, 2008). Atmosferde yaygın olarak gözlenen birçok PAH bileşiğinin mutajenik ve/veya kanserojenik etkilerinin bulunduğu bilinmektedir (Vu vd., 2011). Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen bu kirleticiler gerek deri yolu ile, gerekse solunum sistemi ile canlı bünyesine girebilmektedir. Diğer yandan çökelmiş PAH bileşenleri ve PCBler ise yüzeysel ve yeraltı suları ile besin zincirine geçebilmekte ve bu şekilde canlı yaşamını olumsuz etkileyebilmektedir.

Söz konusu organik maddelerin kaynakları, hava, su ve toprak gibi ortamlardaki seviyeleri, bu ortamlardaki davranış ve taşınımları son yıllarda tüm dünyada en geniş şekilde araştırma konusu olmuştur. Ancak bölgede bu kirleticileri kapsayan kapsamlı çalışmalar mevcut değildir. Bölgede daha önce proje yürütücüsü, 49 noktada alınan toprak örneklerinde ağır metaller, polibromlu difenil eterler (PBDE), PCB, PAH ve poliklorlu naftalinler (PCN) üzerine çalışma gerçekleştirmiştir (Çetin, 2014; 2016). İncelenen kirletici konsantrasyonları organize sanayi bölgeleri başta olmak üzere endüstriyel alanlarda yüksek bulunmuştur. Toprak konsantrasyonunun hava kirliliğinin bir göstergesi olduğu düşünülürse bölgede ciddi seviyelerde hava kirliliği olabileceği göz önünde bulundurulup bunun ölçülmesi ve olası sağlık risklerinin değerlendirilmesi gerekliliği düşünülerek bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

Daha önce PAHlar üzerine Sivaslıgil (2007), Dilovası ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Muallimköy kampüsünü içeren yüksek lisans tez çalışmasında Dilovası'nda 1 noktada aktif örnekleme yapmış ve yüksek toplam PAH konsantrasyonu (4280 ng m^{-3}) elde etmiştir. Ayrıca incelenen tüm PAHların Dilovası'nda çok yüksek olduğu, özellikle kömür yakmanın belirleyicisi olan benzo[k]fluoranten ve krizen konsantrasyonunun Dilovası'nda Muallimköy kampusunda elde edilen değerin yaklaşık 10 katı olduğu rapor edilmiştir (Sivaslıgil, 2007). Kaya vd. (2012) Dilovası'na benzer endüstriyel bölge olan Aliağa'da bu çalışmaya benzer

yine pasif örnekleme yöntemi ile PAHları incelemişlerdir. Oldukça değişken değerler elde ettikleri çalışmalarında ortalama PAH konsantrasyonunu 89,1 ± 114 ng m^{-3} olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak Dilovası'na benzer endüstriyel bir bölge olan Aliağa'da kirlilik boyutunun çok ciddi olduğunu göstermişlerdir. Bunun yanında Bursa ilinde PAHlar üzerine yine pasif örnekleme yöntemi ile yapılan çalışmada ise 6,4 ile 1100 ng m^{-3} aralığında konsantrasyonlar elde edilmiştir (Evcil vd., 2016). Yine Bursa ilinde aktif örnekleyicilerle yapılan başka bir çalışmada ise ısıtma mevsimi olan kış aylarında ortalama 1249 ng m^{-3}, bunun dışında kalan aylarda ise ortalama 153 ng m^{-3} PAH konsantrasyonları elde edilmiştir (Esen vd., 2008).

Literatürde daha önce yapılmış Dilovası atmosferinde PCBlerle ilgili çalışma mevcut değildir. Ancak benzer endüstriyel bölge olan Aliağa'da yine pasif örnekleyiciler ile yapılan çalışmada oldukça değişken değerler bulunmuş olup, ortalama PCB konsantrasyonu 8727 ± 21989 pg m^{-3} olarak elde edilmiştir (Kaya vd., 2012). Çetin vd. (2007) tarafından yine Aliağa'da aktif örnekleme yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmada endüstriyel bölgelerde yazın 3136 ± 824, kışın ise 1371 ± 642 pg m^{-3} PCB konsantrasyonları elde edilmiştir. Kuzu vd. (2013) PCBlerin endüstriyel bölgelerden salınımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmaya göre, Türkiye genelinde 92 kg PCB emisyonunun salındığı tahmini yapılmıştır. Bunun % 94'ünün demir çelik ve bakır sanayilerinden kaynaklandığı ve iki temel bölgenin bu emisyonlardan sorumlu olduğu (Dilovası ve Aliağa) yorumu yapılmıştır. Uygulanan model sonucunda endüstriyel bölgelerin potansiyel katkısı Dilovası için ortalama 244 pg m^{-3} bulunurken bu değer Aliağa için 126 pg m^{-3} olarak tahmin edilmiştir.

Ayrıca bölge ve civarında kuru ve yaş çökelme örneklerinde, İzmit Körfezi sedimentinde, midye ve balıklarda, deniz yüzeyinde PAH seviyelerini belirlemek üzere çalışmalar yürütülmüş ve yapılan bu çalışmalar dünyanın birçok bölgesine göre bu bölgedeki PAH konsantrasyonlarının çok daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır (Tolun vd., 2001; Pekey vd., 2007; Telli-Karakoc vd., 2002; Taksin vd., 2011). Pekey vd. (2007) PAHların kuru ve yaş çökelmeleri üzerine çalışma yapmışlardır. Ancak bu çalışma tek noktada gerçekleştirilmiş ve Dilovası'nı kapsamamaktadır. Sonuç olarak endüstriyel prosesler, yoğun trafik ve yerleşim alanlarının ciddi katkısıyla yüksek konsantrasyonlar bulduklarını rapor etmişlerdir. Gaga vd. (2012) PAHlar üzerine Kocaeli ilini kapsayan bir noktada yaz ve kış ayları için çalışma yürütmüşlerdir. Sağlık riski değerlendirmesi de yaptıkları çalışmada kışın 3 kat daha fazla risk olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ancak bu çalışma da yine Dilovası'nı kapsamamaktadır. PCBler içinse bu bölgeyi kapsayan çok fazla çalışma yoktur. Telli-Karakoç vd. (2002) Marmara Denizi'nde yaptıkları çalışmada deniz suyunda kirlenmemiş Atlantik Okyanusu'nda bulunan değerin 100 katı fazla PCB konsantrasyonu elde etmişlerdir.

İnorganik kirleticiler açısından daha önce Doğruparmak ve Özbay (2011) Dilovası'nı da içeren Kocaeli genelinde 1987-2008 yıllarını kapsayan bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu 22 yıllık periyotta SO_2 ve PM konsantrasyonunda azalma gözlemlemişlerdir. Bu azalma ile SO_2 konsantrasyonları limit değerlerin altına düşmüşse de PM ve NOx konsantrasyonları limit değerlerin üzerindedir ve ilerisi için ciddi önlemlerin alınması gerekmektedir yorumunu yapmışlardır

Belli hacimde havanın pompa kullanılarak filtre ve sorbentlerden geçirildiği aktif örnekleme sistemleri hava kaynaklı kirleticileri izlemede en etkili yöntemdir. Ancak aynı anda birçok noktada bu yöntemin uygulanabilirliği maliyet, zaman ve iş yükü düşünülürse çok zordur. Bunun için uygulanması kolay, maliyeti düşük ve aynı anda birçok noktada ölçüm yapma olanağı sağlayan değişik pasif hava örnekleme (PAS) yöntemleri geliştirilmiş ve birçok çalışmada kullanılmıştır. Bunlar arasında yarı geçirimli membran cihazları (SPMDs, semipermeable membrane devices) (Gioia vd., 2006; Ockenden vd., 2001), poliüretan köpük (PUF, polyurethane foam) diskleri (Pozo vd., 2006; Shoeib ve Harner; 2002), reçine-bazlı pasif örnekleme (Shen vd., 2004; Wania vd., 2003) ve polimer -kaplama cam (POG, polymer-coated glass) pasif örnekleme sistemleri (Harner vd., 2003; Farrar vd., 2005) sayılabilir. Bunların temel prensibi örnekleme bölgesine difüzyonla pasif şekilde gelen yarı uçucu organik bileşikleri (SVOC) yakalamaktır.

Dünyada pasif örnekleme sistemleri son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pozo vd., 2012; Chaemfa vd., 2008). Mari vd. (2008) aktif ve pasif örnekleme yöntemini kullanarak PCB, PCDD/F ve PCN konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Sonuçta diğer çalışmalarla da uyumlu olarak (Gouin vd. 2005; Harner vd., 2006) elde ettikleri veriler doğrultusunda PUF disk pasif örnekleme sistemlerinin özellikle birçok emisyon kaynağının mevcut olduğu bölgelerde havadaki POP miktarını belirlemek için uygun olduğu yorumunu yapmışlardır. Bu çalışmada en çok kullanılan yöntem olan PUF disk pasif örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu pasif örnekleme sistemi daha önce havada PAHlar, PCBler, OCPler ve PBDEler gibi değişik POPların dağılımını izlemek amacıyla kullanılmıştır. Ancak PAS'ların dezavantajı örneklenen hava miktarının tam bilinmemesi, dolayısıyla hava konsantrasyonundan çıkarım yapıp tahmin etme zorunluluğu doğurmasıdır. Pasif örneklemeye paralel olarak aktif örnekleme işleminin yapılması masraflı ve zahmetli bir iştir ve de sadece o nokta için geçerli örnekleme hızının tüm örneklere kullanımının doğruluğu da tartışılır. Bunun için bazı çalışmalarda, temsili bileşik (depuration compound, DC) de denen performans referans maddesi (PRC) örnekleme yüzeyine eklenmiştir (*Pozo vd., 2004; 2012*). Bu PRC'deki azalma örneklenen hava ile ilişkili olduğundan örnekleme hızının

hesaplanmasında kullanılmaktadır. Pozo vd. (2012) çalışmalarında isotopik olarak etiketli C^{13}-PCB (PCB-9, -15 ve -32) ve doğada bulunmayan PCB-30, -107 ve -198'i kullanmışlardır.

Pasif örnekleyicide etkin örnekleme hacmi şu şekilde ifade edilebilir (Shoeib ve Harner, 2002):

$$V_{air}=(K'_{PUF-A})\ x\ (V_{PUF})\ x\left[1-exp\left(-\frac{k_A}{K'_{PUF-A}}x\frac{t}{D_{film}}\right)\right]$$

$$K'_{PUF\text{-}A} = K_{PUF\text{-}A}\ x\ \rho_{PUF}$$

Burada V_{PUF} pasif örnekleme ortamının hacmini (cm^3), t maruziyet süresi (gün), D_{film} etkin film kalınlığını (m), k_A hava tarafındaki kütle transfer katsayısını ($cm\ d^{-1}$), $K'_{PUF\text{-}A}$ ise birimsiz PUF-hava katılım katsayısını göstermektedir. Nonpolar organik kimyasallar için, $K_{PUF\text{-}A}$ büyüklüğü oktanol-hava katılım katsayısına (K_{OA}) benzerdir. Genel olarak bir kimyasalın K_{OA} değeri ne kadar büyükse örnekleyicide birikimi yani bulunan dış hava konsantrasyonu da o kadar çok olur (Chaemfa vd., 2008). Bu iki değerin birbiri ile olan ilişkisini açıklayan ifade şu şekildedir (Shoeib ve Harner, 2002):

$$log\ K_{PUF\text{-}A} = 0{,}6366\ log\ K_{OA} - 3{,}1774$$

Örnekleme öncesi PUF disklere eklenen temsili bileşiklerin geri kazanım verimleri kullanılarak örnekleme hızı (R) hesaplanır.

$$R = ln\left(\frac{C_{DC,t}}{C_{DC,0}}\right) K'_{PUF-A}\ V_{PUF}\left(\frac{1}{t}\right)$$

Burada $C_{DC,t}$ ve $C_{DC,0}$ sırasıyla örnekleme sonrası ve öncesinde temsili bileşiklerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Burada elde edilen R değerleri kullanılarak k_A hesaplanır ve bu değer etkin örnekleme hacmi hesabında kullanılır:

$$k_A = \frac{R}{A_{PUF}}$$

Pasif örnekleme sonucu elde edilen kirletici kütleleri (m_i) bulunan etkin örnekleme hacmine bölünerek PAH ve PCBler için konsantrasyon hesaplanır.

$$C_{i,hava} = \frac{m_i}{V_{hava}}$$

Atmosferde bulunan karbon içerikli PM genelde $PM_{2.5}$ kütlesinin % 20-50'sini oluşturmakta, ormanlık alanlarda bu değer % 90'a kadar çıkabilmektedir (Kanakidou vd., 2005). Son yıllarda PM'in karbon içeriğinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar bu tip PM'in gerek insan sağlığı gerekse küresel radyasyon dengesi, iklim değişikliği ve görüş mesafesinde neden oldukları değişimler nedeniyle büyük ilgi çekmektedir (Zhou vd., 2012). Partikül maddenin yapısında temelde üç tip karbon bulunmaktadır. Bunlar karbonat (CC), elemental (EC) ve organik karbon (OC) olarak üç grup altında incelenmektedir. PM'in karbonat karbon içeriği EC ve OC içeriğine göre ihmal edilebilir olduğundan çalışmalarda PM kütlesine katkısı ihmal edilmektedir (Chow ve Watson, 2002). Elemental karbon ya da literatürde en sık kullanılan isimle siyah karbon (Black Carbon (BC)) fosil yakıtların eksik yanması sonucu atmosfere salınmaktadır. Diğer taraftan organik karbon atmosfere doğrudan birinci kaynaklardan salınabildiği gibi öncü uçucu organik bileşiklerin atmosferik oksidasyonu sonucu atmosferde de oluşabilmektedir (Seinfeld ve Pandis, 2006).

İkincil organik aerosoller (secondary organic aerosol (SOA)) kentsel atmosferde organik aerosollerin (ya da başka bir deyişle partikül maddenin) % 30-60'nı oluştururken bu oran kırsal alanlarda ve karışım yüksekliğinin üzerinde troposferde toplam organik aerosolün % 70'den fazlasını oluşturmaktadır (Volkamer vd., 2009). Atmosferde uçucu organik bileşiklerin partikül madde üzerine yoğunlaşmaları ile oluşan ikincil organik aerosollerin miktarını partikül madde de belirlenen elemental ve organik karbon konsantrasyonlarını kullanarak hesaplamak mümkündür.

Gerek bilimsel gerekse politik alanlarda en önemli konulardan birisi biyojenik ve antropojen kaynakların karbonlu bu yapıya özellikle SOA oluşumuna katkısının ne olduğu üzerinedir. Doğal ve/veya biyojenik kaynakların kontrolü halihazırda bilimsel birikimle ve teknoloji ile kontrol altına almak mümkün değildir. İngiltere de yapılan modelleme çalışmalarında ikincil organik aerosollerin % 80'ninden fazlasının biyojenik emisyonlar tarafından belirlendiği bulunmuştur. Karbon radyo izotopu (^{14}C) günümüzde kaynak belirleme çalışmalarında bir iz (tracer) olarak kullanılmakta ve partikül maddenin doğal (biyojenik) kaynaklardan mı yoksa kömür gibi fosil yakıtlarının yanması sonucu mu atmosfere salındığını ayırt etmemizi sağlamaktadır. Literatürde aerosollerin kaynaklarını karbon izotopu kullanarak belirlemeye çalışmış birçok çalışmaya ulaşmak mümkündür (Reddy vd., 2002; Lewis vd., 2000; Tanner vd., 2004). Karbonun bu izotopunu belirleyen cihaz Accelerator Mass Spectrometer (AMS) olarak bilinmekte fakat bu cihaz maalesef ülkemizde bulunmamaktadır.

Ozon atmosferde uçucu organik bileşiklerin NO_x emisyonları ile güneş ışığı varlığında tepkimeye girmesiyle oluşan ikincil bir kirleticidir. Motorlu taşıtlar, endüstriyel emisyonlar, ve kimyasal çözücüler bu emisyonları atmosfere salan en önemli antropojen kaynaklardır. O_3 en güçlü üçüncü sera gazı olarak bilinmekte olup, diğer sera gazlarının atmosferik ömürlerini de belirlediği için iklim değişikliği üzerinde dolaylı bir etkisi de bulunmaktadır (Cristofanelli vd., 2011). Sahip olduğu kimyasal özelliklerden dolayı, alt atmosferde bulunan ozon insan sağlığına ve ekosisteme ciddi zararlar vermektedir (Cristofanelli ve Bonasoni., 2009).

Doğu Akdeniz'de partikül maddenin kimyasal komposizyonunu belirlemeye yönelik en kapsamlı çalışma Öztürk vd. (2012) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından birisi partikül maddenin asiditesini belirleyen ana iyonlardan olan sülfat ve nitratın seviyelerinde çalışma dönemi boyunca herhangi bir değişimin olmamasıdır. . Ayrıca Yaylalı-Abanuz (2011) tarafından Gebze'de iki büyük organize sanayi bölgesi olan Gebze Organize Sanayi ve Dilovası Organize Sanayi bölgesinde toprak örnekleri toplanmıştır. Bu iki sanayi bölgesinde daha çok boya, plastik fabrikaları, elektrik, metal, tekstil, kereste, otomativ, makine, kosmetik ve kimyasal üreten fabrikalar bulunmaktadır. Bu bölgelerde toplanan örnekler metaller açısından analiz edilmiş ve Cd, As, Pb, Zn, Cu, Cr ve Hg konsantrasyon değerlerinin yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada metal konsantrasyonları sırasıyla Cd 0,05-176 mg/kg, Cr 10-1161, Cu 7,87-725 mg/kg, As 1.50-65.60 mg/kg, Pb 17,07-8469 mg/kg, Mn 1,96-10000 mg/kg, Zn 29,5-10000 mg/kg ve Hg 9-2771 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile birlikte endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atık maddelerin toprağı ciddi bir şekilde kirlettiği tespit edilmiştir. Demiray vd. (2012) Kocaeli'nde liken örnekleri toplayarak il genelinde metallerin dağılımını çalışmış ve ağır metallerin özellikle endüstride kullanılan fosil yakıtlar ve yoğun trafik emisyonları sonucu atmosfere verildiğini açığa çıkarmışlardır. Yine aynı bölgede *Çetin (2014)* tarafından yapılan çalışmada Dilovası'dan toprak örnekleri için farklı 49 nokta seçilmiş ve bu noktalardan toprak örnekleri metaller açısından değerlendirilmek üzere toplanmıştır. Bu çalışmada özellikle Tavşanlı bölgesinde metaller içinden en yüksek konsantrasyonda As bulunmuştur. Ayrıca bu bölgede Pb, Zn, Cr, Cu, Mn ve Sn konsantrasyonları da yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada metal konsantrasyonları sırasıyla As 11 mg/kg, Cd 2 mg/kg, Cr 125 mg/kg, Cu 59 mg/kg, Ni 44 mg/kg, Pb 129 mg/kg, Sn 4 mg/kg ve Zn 535 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulunan konsantrasyon değerlerinin yüksek olması uzun süre boyunca kuru ve yaş çökelme ile toprakta birikmesi sonucu oluştuğu yorumu yapılmıştır. Bu çalışmalar dışında bölgenin metal kirliliğini belirlemeye yönelik özellikle de dış hava konsantrasyonunu belirlemeye yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

PAH bileşikleri, birçok olumsuz sağlık etkisine sahiptir. Kronik olarak PAH bileşiklerine maruz kaldıktan sonra organlarda hasarlar, olumsuz üreme etkileri ve kanser ortaya çıkabilmektedir. Doğada 100'den fazla PAH bileşiğinin varlığı bilinmesine rağmen, 16 tanesi yüksek kanserojenik ve toksik etkileri nedeniyle öncelikli bileşikler olarak kabul edilmiştir (USEPA 2010). Bu öncelikli bileşikler mevcut bu çalışmada incelenen PAHları içermektedir. Bu 16 bileşiğin arasında, BaP en önemli kanserojen PAH bileşiği olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kanser çalışmalarında model bileşiği olarak kabul edilmektedir (Luch ve Baird, 2010; Akcha vd., 2003). PAH bileşiklerinin farklı düzeylerde kanserojen etkileri olduğundan, PAH karışımının riskini tahmin etmek ve kanserojen riskin olduğundan yüksek seviyelerde tahmin edilmesini önlemek için toksik eşdeğerlik faktörleri (TEF) kullanılmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), hayvanlar ve insanlar üzerindeki çalışmalar sonucunda PAH'ların çoğunun Grup 2B (muhtemel kanserojen) sınıfına dahil olduğunu bildirmiştir (IARC 2004). Yüksek atmosferik konsantrasyonlarından ötürü, dünyadaki kentsel/endüstriyel alanlarda PAH bileşikleri için hesaplanan/tahmin edilen sağlık riski seviyelerinin kırsal alanlara nazaran daha yüksek bulunduğu görülmüştür. Türkiye'de PAH bileşiklerinin sağlık riskinin incelendiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Kocaeli, Gaga vd., 2012; Balıkesir, Gungormus vd., 2014; İzmir, Ugranli vd., 2016). Balıkesir ve İzmir'de yapılan çalışmalarda tahmin edilen risk değerleri çoğunlukla kabul edilebilir kanserojen risk değerinin (1.0×10^{-6}) altında bulunmuştur. Ancak, Kocaeli'nde yapılan bir çalışmada bildirilen toplam PAH ortalama kanser riski düzeyleri oldukça yüksektir ($>1.0\times10^{-3}$).

PCB'ler deri, burun ve ağız yoluyla insan vücuduna girebilir. PCB'lere yüksek seviyelerde maruz kalmak, burun ve akciğerlerin tahrişine, ciddi akne (klorakne) ve kızarıklıklar gibi cilt tahrişlerine ve göz problemlerine neden olabilir (Johnson vd., 1999). PCB maruziyeti nedeniyle hormon bozulması da meydana gelebilir. Bağışıklık sistemi etkilenebilir. Lenfositler ve T- hücreleri gibi bağışıklık sistemi unsurları, bağışıklık sistemi işlevlerini kontrol eden reseptörlere bağlanan PCB'ler tarafından rahatsız edilebilir (Carpenter 1998). PCB'ler aynı zamanda nörogelişimsel değişikliklere, hafıza ve IQ zayıflaması gibi olumsuz gelişimsel etkilere neden olabilir. Melanomalar, karaciğer kanseri, safra kesesi kanseri, safra yolları kanseri, gastrointestinal sistem kanseri ve beyin kanseri PCB'lerle bağlantılıdır (ATSDR 2000). IARC, dioksin-benzeri ve dioksin-benzeri olmayan PCB kirleticilerini hayvan ve insan çalışmalarından türetilmiş çeşitli kanserojen seviyelerine dayandırarak sırasıyla Grup 1 ve 2A'a (kanserojen ve olası kanserojen) dahil etmiştir. PCB toksisitesi, bileşiklerin türüne ve miktarına bağlıdır. Klor atomu sayısı ve her bir klorun bifenil halkaları üzerindeki spesifik konumu toksisite derecesini belirlemek için önemli faktörlerdir. Genellikle yüksek sayıda klor atomunun daha yüksek toksisite seviyelerine neden olduğu belirtilir. Dünya'da PCB sağlık riski değerlendirmesi yapılan az sayıda çalışma mevcuttur. Bir çalışma, Vilavert vd. (2014)

tarafından 2010-2011 seneleri arasında Tarrogona/İspanya'dan toplanan hava örnekleri için yapılmıştır. Çalışmada, solunum yoluyla PCB maruziyetinin dermal yola göre 1.8-4.20 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, İspanya'da sağlık riski kabul edilebilir değeri 10^{-5} olup, tahmin edilen/bulunan değerlerin bu seviyenin altında kaldığı bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada, Ugranli vd. (2016) tarafından 2003-2004 yılları arasında İzmir'in yarı-kentsel bir bölgesinden toplanan hava örnekleri için yapılmıştır. Çalışma sonucunda, yaz mevsimi için yapılan değerlendirmede kış mevsimine göre daha yüksek sağlık riski seviyelerine rastlanmış, fakat bütün çalışma genelinde risk değerlerinin kabul edilebilir seviye (10^{-6}) altında kaldığı gözlenmiştir.

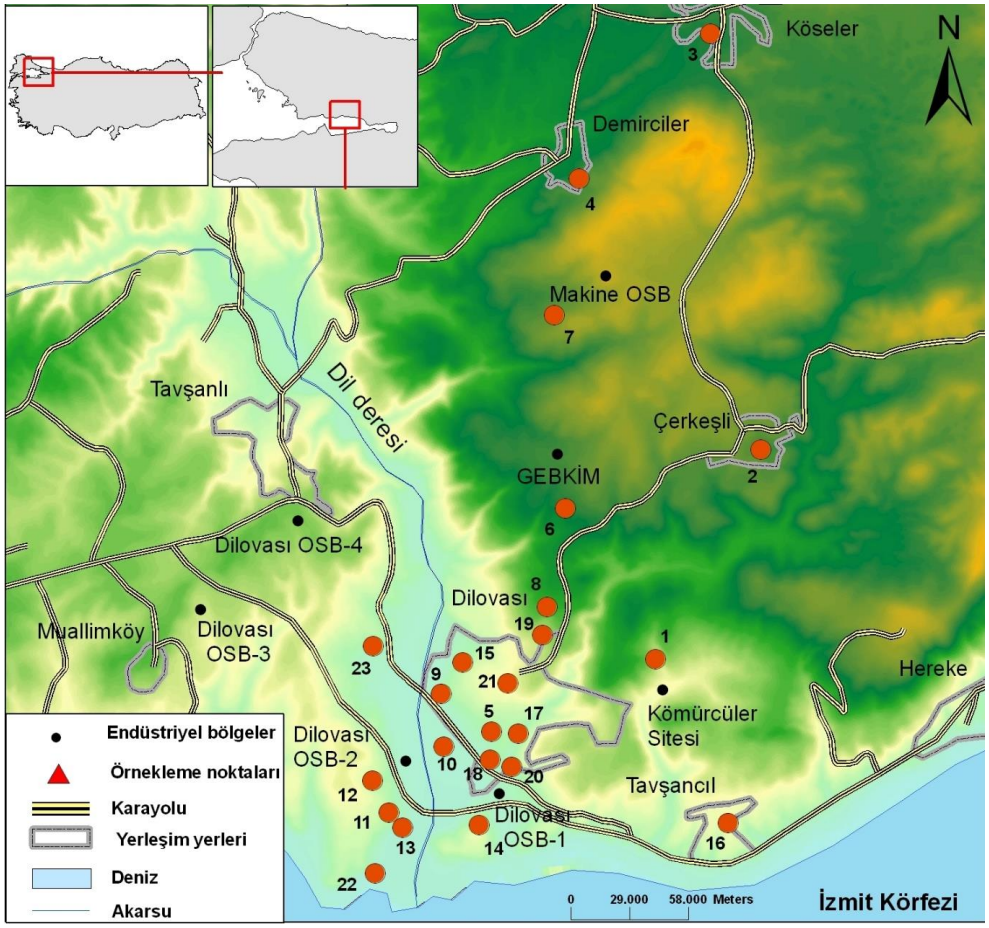
Bazı metallere kronik olarak maruz kalınması, mukozanın tahrişi, öksürük, kardiyovasküler hastalıklar ve kansere kadar çeşitli insan sağlığı etkilerine neden olabilir (Wada 2004). IARC tarafından; As, Cd, Cr, Ni Grup 1'de (kanserojen madde), Co Grup 2B'de (muhtemelen kanserojen madde), Pb ise Grup 2A'da (olası kanserojen madde) sınıflandırılmışlardır. Yüksek seviye arsenik solunumu, boğaz ağrısı, akciğerlerin tahrişi ve olumsuz cilt etkilerine neden olmaktadır (ATSDR 2007). USEPA (1988) tarafından tavsiye edilen havadaki en yüksek As konsantrasyon seviyesi 0.02 µg/m^3'tür. Cd'nin vücuda girmesi ile birlikte, organlar onu kalsiyum gibi algılar ve vücutta biriktirmeye başlar. Dolayısıyla, kalsiyum eksilmesine ve yavaş yavaş kemiklerin zayıflamasına sebep olur. Co'ya maruz kalınması, insan derisini ve solunum sistemlerini etkileyebilir, alerjik dermatit, rinit ve astıma neden olabilir, buna karşılık Pb'nin aşırı dozunda zehirlenme, işitme kaybı, hiperaktivite, gelişimsel gecikme vb. görülür (USEPA 2006; Lauwerys ve Lison 1994). Ortam havasında veya herhangi bir mikro ortamda kabul edilebilir Co ve Cd seviyeleri için USEPA tarafından önerilen bir değer bulunmamasına rağmen, ortam havasındaki Pb için referans değeri USEPA (2008) tarafından 0.15 µg/m^3 olarak yayınlanmıştır. Cr türleri içerisinden, Cr (VI) sağlık riski potansiyeli ile dikkat çekmektedir. Cr (VI) partiküllerinin uzun süreli solunumu akciğerlerde hasara ayrıca kronik bronşit, amfizem, bronkopnömoni, kimyasal pnömoni ve kromitozis (pnömokonyoz) gelişimine de neden olur. Besin, metalurjik ve kimyasal işlemlerden gelen Ni emisyonu, özellikle de katalizör ve pigmentler olarak kullanımı, havadaki Ni seviyesini arttırmaktadır (Cempel ve Nikel, 2006). Yüksek Ni düzeyinin insan sağlığı üzerindeki etkileri, kronik bronşit, azalmış akciğer fonksiyonu ve akciğer kanseridir (ATSDR 2005). Ni rafine tozunda, yüksek potansiyel sağlık riskini belirten 10^{-4}'lük bir risk seviyesine karşılık gelen 0.4 µg/m^3'lük bir referans konsantrasyon değeri USEPA (1999) tarafından önerilmiştir. Türkiye'de dış havada bulunan metal solunumu ile oluşabilecek risk değerlendirmesi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Pasif Örnekleme Çalışması

3.1.1 Pasif Örnekleme Noktalarının Belirlenmesi

Proje önerisinde Dilovası ve çevresinde 20 noktada örnekleme yapılacağı belirtilmiştir. Ancak örnekleyicilerin çalınması, herhangi bir şekilde zarar görmesi vb. olumsuzluklar göz önüne alınarak 23 noktaya yerleştirilmişlerdir. Bu noktaların 16 tanesi Dilovası merkezinde, 7 tanesi ise civar köyler ve organize sanayi bölgelerindedir. Noktalar belirlenirken, güvenlikli olmasına, farklı özelliklerdeki bölgeleri (endüstriyel, trafik, evsel vb.) temsil etmesine özen gösterilmiştir. Örnekleme noktaları Arc GIS (v. 10.3.1) programında çizilerek Şekil 1'de, her bir noktanın yeri ve çizim programında kullanılan koordinatları ise Tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Dilovası örnekleme noktaları

Tablo 1. Örnekleme noktaları ve koordinatları

		Koordinatlar	
Nokta No	Açıklama	Kuzey	Doğu
1	Kömürcüler OSB	40,795833	29,565278
2	Çerkeşli Köyü	40,815556	29,581944
3	Köseler Köyü	40,861667	29,576389
4	Demirciler Köyü	40,846111	29,556667
5	Dilovası Belediyesi	40,785278	29,541667
6	GEBKİM	40,809722	29,553333
7	Makine OSB	40,831111	29,552500
8	Belediye Garajı	40,798889	29,550278
9	Mimar Sinan Mah.	40,789167	29,533056
10	Cumhuriyet Mah.	40,783889	29,536944
11	Diliskelesi Mah.	40,776667	29,526389
12	710. sok	40,780278	29,524167
13	Şehitlik	40,775000	29,528333
14	Fatih Mah.	40,775000	29,539444
15	545 sok.	40,793056	29,537778
16	Tavşancıl	40,774444	29,575556
17	Kayapınar Mah.	40,785000	29,545556
18	Orhangazi Mah.	40,782190	29,541281
19	Hz. Hamza Camii	40,795833	29,549444
20	Solventaş İO.	40,782222	29,542222
21	Fatih Camii	40,790556	29,544167
22	Park Bahçeler Müd.	40,770000	29,524167
23	Yeni Yıldız	40,794444	29,526389

3.1.2 PUF Disklerin Analize Hazırlanması

Örnekleme öncesinde PUFlar, Soxhlet yıkayıcıda 24 saat süreyle aseton:hegzan (1:1) karışımı ile yıkanmış, alüminyum folyoya sarılarak 70°C'de etüvde kurutulmuştur. Sonrasında teflon kapaklı cam kavanozlara konularak derin dondurucuda örnekleme yapılana kadar saklanmıştır. Araziye yerleştirilmeden önce PUF disklere her nokta için örnekleme hızını belirlemek amacıyla temsili bileşik (Depuration Compound, DC) eklenmiştir (C^{13}-PCB-9, -15 ve -32 ve doğada bulunmayan PCB-30, -107 ve -198) (Pozo vd., 2012). Örnekleme kampanyası 30 günlük periyotlar halinde gerçekleştirilmiştir. Örnekleme

sonrasında PUF diskler Soxhlet ile 24 saat boyunca 600 mL aseton:hegzan (1:1) karışımı ile ekstrakte edilmiştir (Çetin vd., 2017; Çetin 2016; Odabaşı vd., 2009; Çetin vd., 2007).

Tüm PAH ve PCB bakılan örneklere ekstraksiyon işleminden önce geri kazanım verimini bulmak için Surrogate Standard eklenmiştir. Bu amaçla PAHlar için naftalen D-18, asenaften D-10, fenantren D10, krisen D-12 ve perilen D-12; PCBler içinse PCB-14, -65 ve -166 kullanılmıştır. KK/KG açısından örneklerle aynı işlemlere tabi tutulan şahit (blank) toplamda 3 adet şahit filtre ve PUF diskler yine örnekleme noktasından laboratuvara götürülerek örnekler ile aynı işleme tabi tutulmuştur. Ekstrakte edilen örnekler rotari evaporatörü kullanılarak hacmi 5 ml'ye azaltılmış ve hegzan ilave edilerek solvent değişimi yapılmıştır. Daha sonra hacim yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak 2 ml'ye düşürülmüştür. Alumina - silisik asit kolonundan geçirilen örnekler burada temizlenip fraksiyonlara ayrılmıştır. Bunun için % 4,5 deiyonize su ile deaktive olmuş 3 gr silisik asit, %6 deiyonize su ile deaktive olmuş 2 gr alumina kullanılmıştır. Sırasıyla temizleme kolonuna cam yünü, silisik asit, alumina ve mevcut nemi tutması için sodyum sülfat konulmuştur. Kolon önce 20 mL diklorometan ile sonra 20 mL petrolyum eteri ile yıkanmış, sonrasında 2 mL örnek ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra 40 mL'lik amber renkli teflon kapaklı vialler kolonun altına konularak temizlenmiş örnekler toplanmıştır. 35mL petrolyum eteri ile PCBler bir viale, 20 mL diklorometan ile PAHlar da ayrı bir viale toplanarak işlem tamamlanmıştır. Son hacim yine azot gazıyla 1 ml'ye düşürülüp analize hazır hale getirilmiştir (Çetin vd., 2017; Çetin 2016; Odabaşı vd., 2009; Çetin vd., 2007).

3.2 Kuru Çökelme Örneklemesi

3.2.1 Kuru Çökelme Örneklerinin Hazırlanması ve Araziye Yerleştirilmesi

Kuru çökelme örneklemesi çökelme plakaları kullanılarak yapılmıştır. Bunun için 50 adet pürüzsüz, keskin ön kenarlı (<10° açıyla) ve rüzgar fırıldağına bağlanmış çökelme plakaları yaptırılmıştır (Şekil 2). Bu plakalar 22 x 15 cm boyutlarındadır. Her noktaya 2 adet plaka yerleştirilmiştir. Plakalar yerleştirilirken birbirinden etkilenmeyecek şekilde aralarında mesafe bırakılmıştır. Bu plakalardan bir tanesinde PAH ve PCB analizi yapılmak üzere cam yünü filtre, diğerinde ise EC/OC, ^{14}C, metaller, anyon ve katyonlar için quartz filtre kullanılmıştır. Cam yünü filtreler 46 X 57 cm boyutlarında alınmış ve her bir filtre 12 eş parçaya bölünmüştür. Araziye yerleştirirken 1 cm'lik asetatlarla tutturulduğu için her bir filtrenin alanı yaklaşık 185 cm^2 olmuştur. Quartz filtreler ise 20,3 X 25,4 cm ebatlarında alınmış, 12,7 X 15 cm olacak şekilde kesilmiş ve plakalara yerleştirildikten sonra 165 cm^2

alanlı filtreler elde edilmiştir. Metaller yönünden de inceleneceği göz önüne alınarak, filtreler kesilirken teflon bıçak kullanılmıştır.

Kuru çökelme örneklerinin yağışın olmadığı günlerde 10-15 gün süre ile araziye yerleştirilmesi planlanmaktaydı. Ancak hava şartlarının olumsuz olması, yağışın olmadığı gün sayısının 3-4 günü geçmemesi nedeniyle ilkbaharda 8 günlük örnekleme süresinde 1 adet, yazın 13 günlük örnekleme süresinde 1 adet ve sonbaharda 5 günlük örnekleme süresinde 1 adet olmak üzere toplam 3 set kuru çökelme örneklemesi yapılabilmiştir. Araziye yerleştirilmesine rağmen filtrelerin üzerine yağmur yağdığı için 3 set örnekleme ise kullanılamamıştır. Kışın olumsuz hava şartlarından dolayı kuru çökelme örneklemesi yapılamamıştır.

Şekil 2. Sabit istasyonda örnekleme kabininin üzerine yerleştirilen kuru çökelme plakası.

3.2.2 Kuru Çökelme Örneklerinin Analize Hazırlanması

Cam yünü filtrelere (PAH ve PCB analizi için) ekstraksiyon öncesi PUF diskler ile aynı Surrogate Standartlar eklenmiştir. Daha sonra 30 mL aseton:hegzan (1:1) karışımı eklenerek bir gece bekletilmiş ve ertesi gün ultrasonik banyoda 1 saat süreyle ekstraksiyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler cam yünü filtre ve sodyum sülfat kolonundan geçirilerek mevcut filtre artığı ve nemden arındırılmıştır. Sonrasında yüksek saflıkta azot üflenerek 5 mL'ye düşürülmüş ve 10 mL hegzan ilave edilmiştir. Aynı işlem 2 defa tekrarlanarak örnekler hegzana aktarılmış ve son hacim yine azot gazıyla 1 mL'ye düşürülmüştür (Çetin ve Odabaşı, 2007). Quartz filtreler ise örnekleme sonrasında Abant İzzet Baysal Üniversitesi çevre Mühendisliği Bölümü'ne gönderilmiş ve burada metaller, iyonlar ve EC/OC analizleri gerçekleştirilmiştir. Kuru çökelme plakalarında kullanılan quartz filtreler, $PM_{2,5}$ filtreleri ile aynı işleme tabi tutulduğu için, bu analizler hakkında detaylı bilgi $PM_{2,5}$ örneklemesi kısmında verilmiştir.

3.3 Sabit İstasyon Çalışmaları

Sabit istasyon Dilovası Belediyesi bahçesine kurulmuştur (Şekil 3). Kabinde bir adet NOx ve bir adet O3 analizörü, iki adet $PM_{2.5}$ (biri sıralı örnekleyici) örnekleyici ve meteoroloji istasyonu çalıştırılmıştır.

Şekil 3. Örneklemede kullanılan kabin.

3.3.1 $PM_{2,5}$ Örneklerinin Toplanması

6 Şubat 2015 tarihinde başlanılan örnekleme 26 Şubat 2016 tarihinde sonlandırılmıştır. Örneklerin toplanmasında Partisol 2025i sıralı örnekleyici (Thermo Scientific, ABD) kullanılmıştır. Örnekleyici Şekil 4'te gösterilmektedir. Metal ve iyon analizleri için kullanılan örnekler 47 mm çapında teflon filtreler üzerinde, EC/OC ve C14 analizi için kullanılan örnekler ise yine 47 mm çapında quartz filtreler üzerinde toplanmıştır. Her iki tür filtreler bir gece % 40 nem ve 23 °C sıcaklıkta bekletilmiş ve daha sonra darası alınmıştır. Darası alınan filtreler petri kapların içerisine yerleştirilip, etiketlendikten sonra araziye götürülmüştür. Örnekleme sırasında cihazdan örneklere herhangi bir kirliliğin gelip gelmediğini anlamak amacıyla, altı adet filtre şahidi de toplanmıştır. Diğer örneklerle aynı koşullarda araziye hazırlanan bu örneklerde cihaza yerleştirilmiş, fakat örneklerden farklı olarak bu filtrelerden sadece 5 dakika hava geçirilmiştir.

Şekil 4. Örneklemede kullanılan $PM_{2.5}$ örnekleyici

3.3.2 Gaz Fazlı İnorganik Kirleticilerin izlenmesi

Daha önce projede araştırmacı olarak görev yapan Yard. Doç. Fatma Öztürk'ün yürütücülüğünü yaptığı 113Y025 No'lu TÜBİTAK projesinden temin edilen O3 analizörü ile 6 Şubat 2015 tarihinden başlayarak 5 dk zaman çözünürlüğünde veri alınmıştır. İstanbul

Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Daire Başkanlığı'ndan ödünç alınan NOx analizöründen ise yine aynı tarih itibariyle bir dakikalık çözünürlükte veri alınmıştır. Çalıştırıldığı tarihten örnekleme sonuna kadar NOx analizörü iki kez kalibre edilmiştir. Ozon ve NOx analizörlerinin teknik özellikleri sırasıyla, Tablo 2 ve 3'de sunulmuştur.

Tablo 2. Ozon (Thermo Scientific 49i) analizörünün teknik özellikleri

Parametre	Değer
Ölçüm Aralığı	• 0-0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200 ppm • 0-0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200,400 mg/m^3
Gürültü	60 saniye ortalama süreyle 0.25 ppb RMS
Düşük Dedeksiyon Limiti	1.0 ppb
Cevaplama Süresi	• 20 sn (10 sn gecikme ile)
Sıfır Kayması	• 1 ppb'den az (24 saat) • 2 ppb'den az (7 gün)
Span Kayması	± %1 / 1 ay
Doğrusallık	± %1 ful skala
Numune Akış Oranı	1-3 L/dak
Çalışma Ortamı Sıcaklığı	20° –30 °C (Çalışma ortamı 0° –45 °C arasında güvenli olabilir.)
Çalışma Voltajı	100 VAC; 50/60 Hz
Çıkışlar	Dijital (RS232/485), Eternet (CP/IP) ve 10 adet durum rölesi

Tablo 3. NOx (Thermo Scientific 42i) analizörünün teknik özellikleri

Parametre	Değer
Ölçüm Aralığı	• 0-0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, ve 100 ppm • 0-0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, ve 150 mg/m3
Gürültü	60 saniye ortalama süreyle 0.20 ppb RMS
Düşük Dedeksiyon Limiti	60 saniye ortalama süreyle 0.40 ppb
Cevaplama Süresi	• 10 saniye ortalama süreyle 40 saniye • 60 saniye ortalama süreyle 80 saniye • 300 saniye ortalama süreyle 300 saniye
Sıfır Kayması	0.4 ppb'den az (24 saatte)
Span Kayması	± %1 / 24 saatte
Doğrusallık	± %1 ful skala
Numune Akış Oranı	0.6 L/dak (standart)
Çalışma Ortamı Sıcaklığı	15° –35 °C (Çalışma ortamı 0° –45 °C arasında güvenli olabilir.)
Çalışma Voltajı	220 VAC; 50 Hz
Çıkışlar	Dijital (RS232/485), Eternet (CP/IP) ve 10 adet durum rölesi

3.3.3 Meteorolojik Verilerin Ölçülmesi

Bu çalışmada meteorolojik parametreleri belirlemek amacıyla mevcut proje bütçesinden temin edilen Davis Vantage Vue marka meteoroloji direği kullanılmıştır. Meteoroloji direğinin bir fotoğrafı Şekil 5'te verilmiştir. Rüzgar hızı ve yönü, basınç, sıcaklık ve nem değerleri gibi meteorolojik parametreler bir dakika aralıklarla çalışma dönemi boyunca kaydedilmiştir.

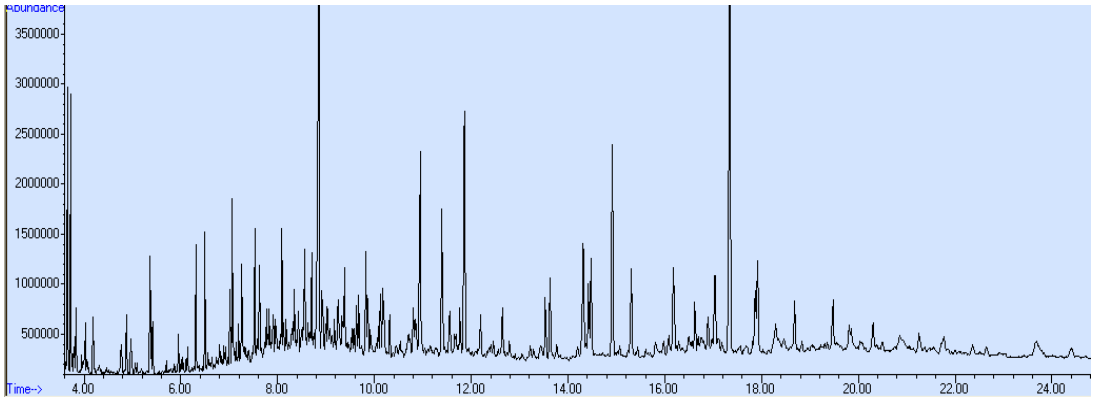
Şekil 5. Sabit istasyonda kabin üzerine yerleştirilen meteoroloji direği.

3.4 Örneklerin Analizlenmesi

3.4.1 PAH ve PCBlerin Analizi

PAH ve PCB analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde mevcut olan Agilent (6890N) marka gaz kormatografisi/kütle spektrometrisi (5973 inert MSD) (GC/MS) cihazı kullanılarak yapılmıştır. HP5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kolon kullanılmıştır. Cihaz Elektron Etki (EI) İyonizasyon modunda çalıştırılmış ve taşıyıcı gaz olarak da helyum kullanılmıştır. Analizde kullanılan GC/MS cihazının kalibrasyonu analize başlamadan önce 5 farklı konsantrasyonda hazırlanan standartlarla yapılmıştır. PAH

kalibrasyonu için konsantrasyon aralığı 0.04-10.0 µg ml^{-1}, PCBler içinse 1-100 ng ml^{-1} olacak şekilde belirlenmiştir. Analiz sırasında kalibrasyonun bozulup bozulmadığı her 12 saate bir analizlenen orta değerdeki standartla teyit edilmiştir. Yüzde 10'dan daha fazla olan sapmalarda cihaz tekrar kalibre edilmiştir. Kalibrasyon sırasında Accustandard marka kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Analiz sırasında enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları PAHlar için sırasıyla 295, 300 ve 180 °C olarak, PCBler içinse 250, 230 ve 150 olarak set edilmiştir. PAHlar için başlangıçta fırın 50 °C'de bir dakika bekletilmiş, daha sonra fırın sıcaklığı 25 °C/dak ramp ile 200 °C'ye, sonra 8 °C/dak ramp ile 300°C'ye çıkarılmış ve 5,5 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir (Çetin vd., 2017; Çetin 2016; Odabaşı vd., 2009; Çetin vd., 2007). Analitik geri kazanım verimleri ise 60,2 ± 9,5 (naftalin D-8), % 70,2 ± 10,6 (asenaften D-10), % 77,1 ± 12,1 (fenantren D10), 82,8 ± 12,6 (krisen D-12) ve 74,2± 12,8 (perilen D-12) olarak bulunmuştur. Naftalin en uçucu PAH olduğu için, geri kazanım verimi çok düşük olmamasına rağmen, sonuçların güvenirliliğinden emin olunmadığı için hesaplamalara dashil edilmemiştir. PCBler içinse fırın sıcaklığı 70 °C'de 2 dakika bekletilmiş, daha sonra fırın sıcaklığı 25 °C/dak ramp ile 150 °C'ye, sonra 3 °C/dak ramp ile 200°C'ye ve 8 °C/dak ramp ile 280°C'ye çıkarılmış ve 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Analitik geri dönüşüm verimleri ise % 94,3 ± 12,9 (PCB-14), % 89,8 ± 11,2 (PCB-65) ve 87,2 ± 13,9 (PCB-166) olarak bulunmuştur. Diliskelesi Muhtarlığı için GC/MS analizinde elde edilen PAH kromatogramı Şekil 6'da verilmiştir.



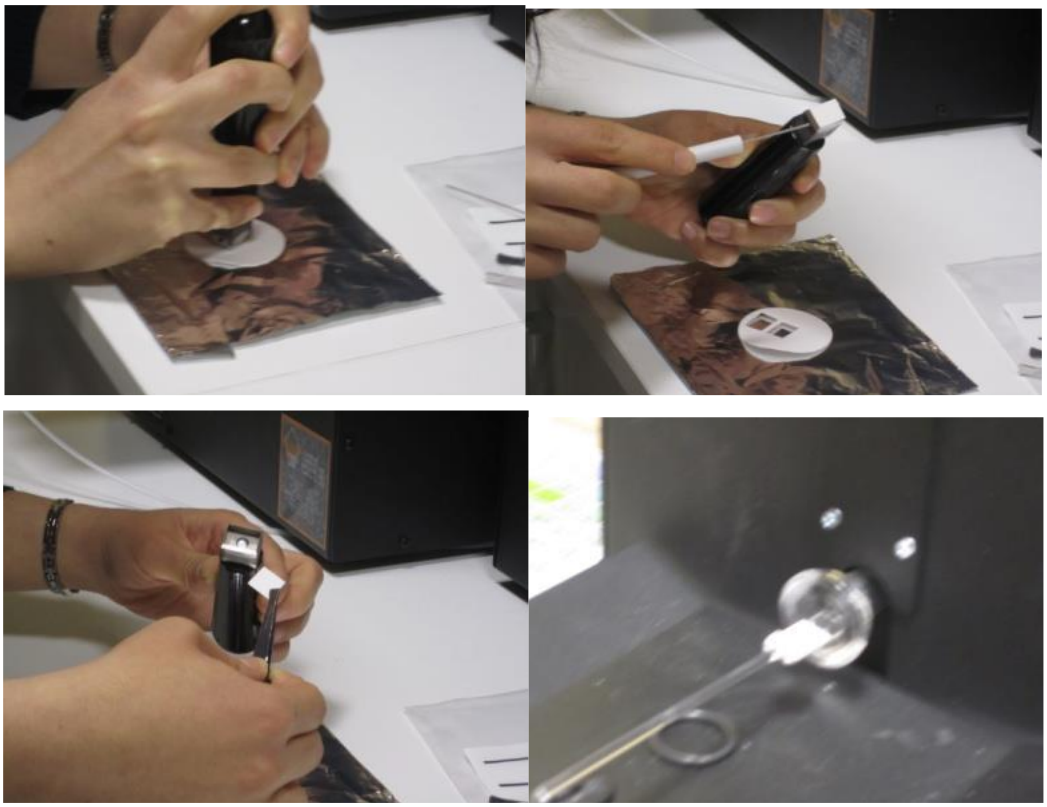
Şekil 6. İkinci örnekleme periyodu 11 no'lu (Diliskelesi Muhtarlığı) örnekleme noktası için elde edilen GC/MS kromatogramı

3.4.2 EC/OC Analizleri

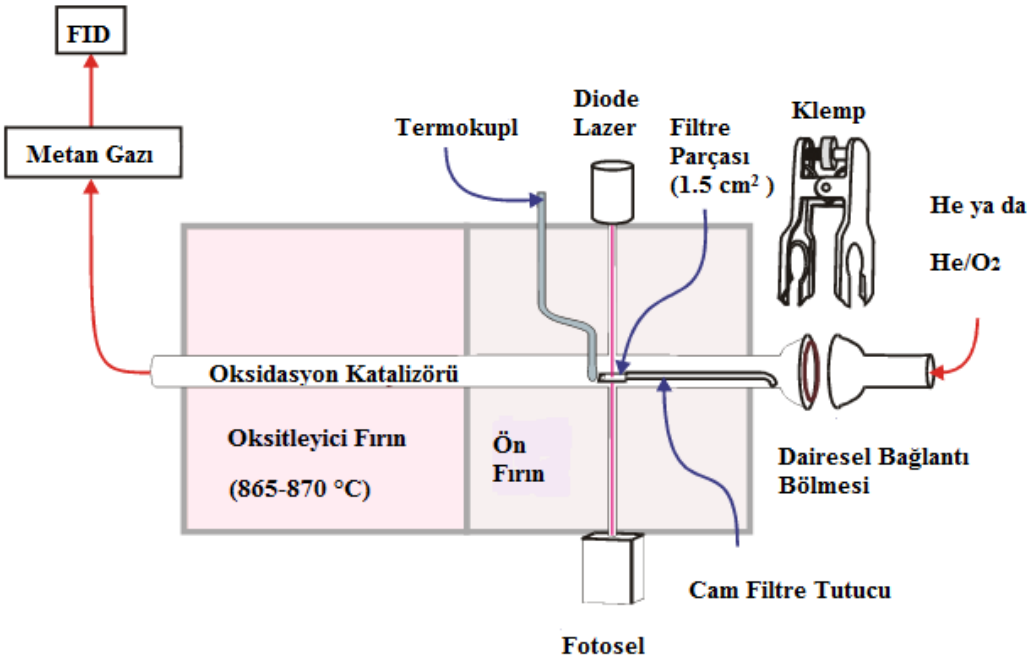
Bu çalışmada kapsamında quartz filtreler üzerinde toplanan örneklerde EC/OC analizleri AIBU Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Sunset Lab. (Oregon, ABD) temin edilen "termal-optik karbon aerosol analizörü" kullanılarak yapılmıştır. Analizörün fotoğrafı Şekil 7'de sunulmuştur.

Şekil 7. EC/OC Analizörü (Sunset Lab.)

Toplanan örneklerde OC ve EC analizi için filtre üzerinden 1,5 cm^2 alanında parçalar Şekil 8'de gösterildiği üzere kesilmiş, cihazın cam örnek küreğine yerleştirilmiş ve daha sonra cam kürek cihaz içerisine sürülerek analiz başlatılmıştır. Şekil 9'da EC/OC cihazının iç tasarımı şematik olarak gösterilmektedir.

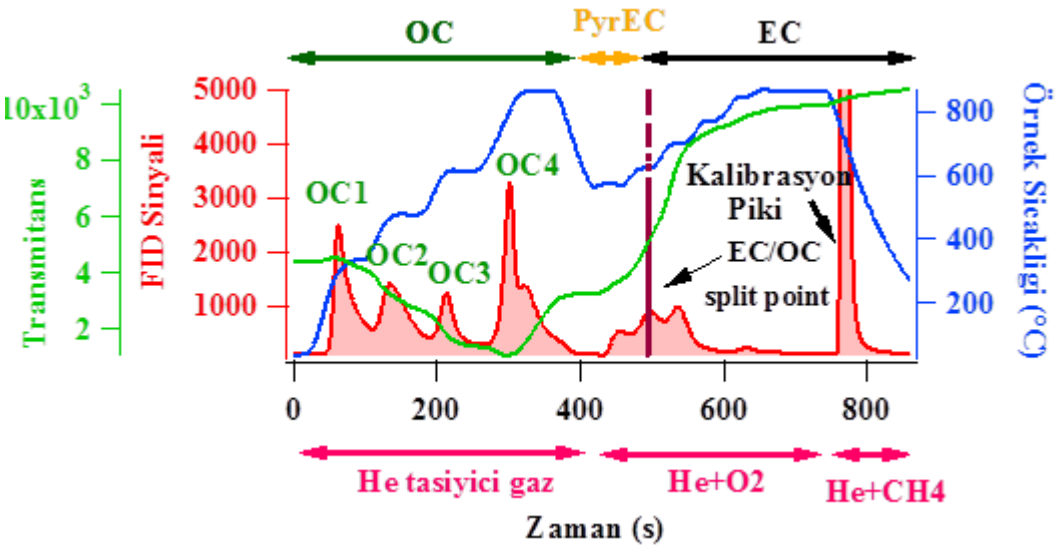


Şekil 8. Filtre örneğinden analiz için kesilen kısım ve cihaza yerleştirilmesi



Şekil 9. EC/OC analizörü iç tasarımının şematik gösterimi

Bu yöntemde standart büyüklükte (1,5 cm^2) kesilen PM yüklü quartz filtreler quartz fırına yerleştirilmektedir. Fırının içine gönderilen helyum gazı fırının sıcaklığını 870°C seviyesine çıkarmakta, artan sıcaklıkla örnekten desorbe olan organik bileşikler piroliz ürünlerine dönüşerek manganez dioksit (MnO_2) yükseltgen fırına hareket etmektedir. MnO_2 fırında hareket eden karbon fragmanları burada CO_2 gazına dönüşmektedir. Yükseltgen ortamdan helyum gazıyla süpürülen CO_2 hidrojen gazı ile karışmaktadır. Daha sonra bu karışım ısıtılmış nikel katalizde CH_4 gazına dönüşmekte ve alevli iyonlaşma dedektörü (FID) ile örnekte bulunan karbon tayin edilmektedir. Quartz örnekleme fırınında ilk basamak tamamlandıktan sonra fırının içerisindeki sıcaklık 550°C'ye düşürülmekte ve fırından bu kez helyum/oksijen taşıyıcı gaz karışımı akmaktadır. Bu yükseltgen gaz karışımıyla ikinci bir sıcaklık sıçramasıyla örnekte bulunan elementel karbon da filtreden okside olarak MnO_2 fırına hareket etmektedir. Daha sonra elementel karbon da organik karbon gibi FID dedektörle tayin edilmektedir. Şekil 10'da toplanan örneklerden birine ait bir termogram sunulmuştur. Tipik bir termogramda dört adet organik karbon piki (OC_1, OC_2, OC_3 ve OC_4) ve altı adette elementel karbon piki (EC_1, EC_2, EC_3, EC_4, EC_5 ve EC_6) bulunmaktadır.
EC ve OC piklerinin birbirinden ayrıldığı nokta cihazda otomatik olarak belirlenmekte ve "*Split Point"* olarak ifade edilmektedir. Termogramda en son pik kalibrasyon piki olup, CH_4 gazının iç standart olarak cihaza verilmesiyle oluşmaktadır.



Şekil 10. EC/OC cihazına ait örnek bir termogram.

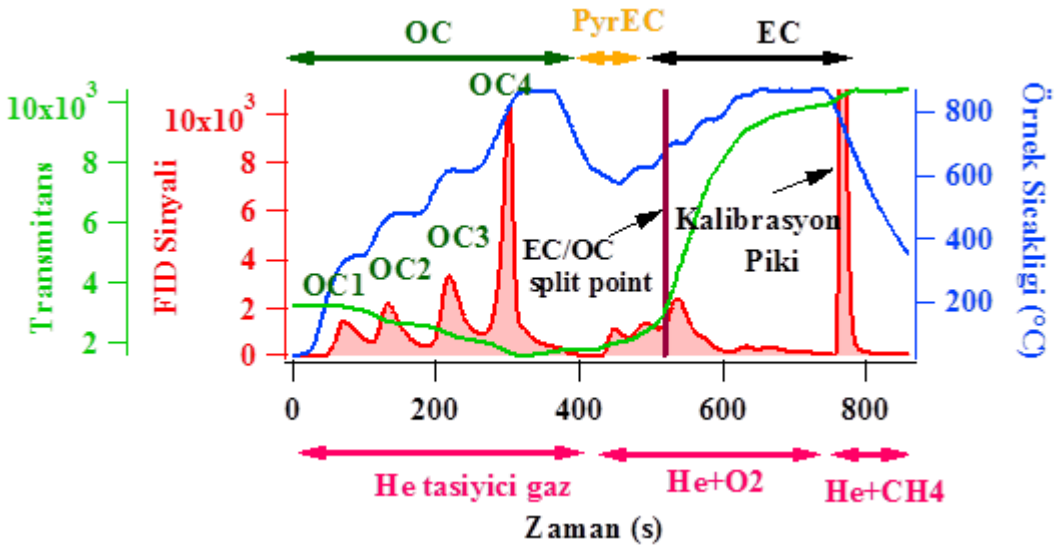
Mevcut çalışmada cihazda bulunan protokollerden NIOSH 870 (National Institute for Occupational Safety and Health) seçilmiş olup cihazın yazılımında ayrıca NIOSH 5040, IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Enviroments), (Birch ve Cary, 1996; Chow vd., 2001) EUSAAR2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research)

(Cavalli vd., 2010) protokolleride bulunmaktadır. Bu protokollerin hepsi ölçüm sonuçlarını "*TC = OC+EC*" olarak vermektedir. Analizörde farklı protokoller kullanıldığında her protokolün takip ettiği sıcaklık programı farklı olduğundan elde edilen EC sonuçları birbirinden farklı olmaktadır (Chow vd., 2001). Bu çalışmada kullanılan NIOSH 870 protokolüne ait sıcaklık programı Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. EC/OC analiz esnasındaki oluşan piklerin sıcaklıkları ve bekleme süreleri

Analiz Basamakları	Gaz	Bekleme süresi (s)	Bekleme Sıcaklığı (°C)
OC1	He	60	310
OC2	He	60	475
OC3	He	60	615
OC4	He	90	870
	He	Soğuma 50	
EC1	He /O_2	45	550
EC2	He /O_2	45	625
EC3	He /O_2	45	700
EC4	He /O_2	45	775
EC5	He /O_2	45	850
EC6	He /O_2	120	870

EC/OC analizleri sırasında OC_4 pikinin diğer organik karbon piklerine göre yüksek olması, örneğin yapısında karbonat karbon varlığını göstermekte ve organik karbon konsantrasyonunun bu nedenle düzeltilmesi gerekmektedir. Şekil 11'de arazi çalışması sırasında elde edilen bir örneğin analizine ait termogram sunulmuş olup, karbonat karbon piki olarak karakterize edilen OC_4 pikinin diğer piklere oranla oldukça yüksek olduğu Şekil 11'den açıkça görülmektedir. Analiz edilen örneklerde karbonat karbon varlığı belirlendiğinde, örnekten yine 1.5 cm^2 büyüklüğünde bir parça kesilmekte ve bir petri kabın içine yerleştirilmektedir. Örnekle temas etmeyecek şekilde 2 damla HCl petri kabın içerisine damlatılarak petri kabının kapağı kapatılmakta ve böylece örnek yaklaşık 15 dk HCl buharına maruz bırakılmaktadır. Örnekte eğer karbonat karbon var ise, HCl buharı ile CO_2 olarak gaz faza geçmekte ve aynı örnek analiz edildiğinde OC_4 pikine ait konsantrasyon değerinin azaldığı görülmektedir. Daha sonra örnek EC/OC açısından analiz edilerek, OC_4 konsantrasyonyonun değişip değişmediğine bakılarak, organik karbon cihazın yazılımı kullanılarak karbonat karbon açısından düzeltilmektedir. Bu çalışmada analiz edilen örneklerden sadece sekiz tanesinde karbonat karbon belirlenmiştir.



Şekil 11. OC_4 pikinin yüksek olduğunu gösteren örnek termogram

Örneklerin analizinde Kalite Kontrol/Kalite Güvence (KK/KG) prosedürleri de yakından takip edilmiştir. Bu amaçla analize başlamadan önce cihaz içerisine örnek konulmadan boş çalıştırılmış, böylece cihazdan gelebilecek herhangi bir kontaminasyon olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bunun yanında laboratuvar kuvars filtre şahitleride örneklerle aynı koşullarda analiz edilerek konsantrasyon değerinin 0,6 µg/cm^2 değerinin altında olmasına dikkat edilmiştir. Yine arazi kuvars filtre şahitleri de örnekler ile aynı koşullarda analiz edilerek örnekleme cihazından kaynaklanabilecek kontaminasyon kontrol altında tutulmuştur. Bu çalışmada analiz edilen arazi kuvars filtre şahitlerinin ortalama konsantrasyonu 0,53 ± 0,48 µg/cm^2 (n=15) olarak bulunmuş ve örneklerde bulunan karbon konsantrasyonundan bu değer çıkartılarak şahit düzeltmesi yapılmıştır. Bunlara ek olarak Sunset Lab.'dan temin edilen konsantre sükroz standart çözeltisi kullanılarak cihazın ölçüm doğruluğu da yakından takip edilmiştir. Sükroz standart çözeltisi kullanılarak takip edilen ölçüm doğruluğu % 4,4 (n=32) olarak bulunmuştur. EC/OC analizöründe belirlenen EC, OC ve TC için tayin sınır değerleri sırasıyla 0,06, 0,31 ve 0,34 µg/cm^2 ve tekrarlanabilirlik değerleri ise yine sırasıyla % 5,02, 4,60 ve 4,65 olarak belirlenmiştir (Öztürk ve Keleş, 2016).

3.4.3 Metal Analizleri

Toplanan $PM_{2.5}$ filtre örneklerinin metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla çözünürleştirme (yaş yakma) işlemine tabii tutulmuştur. Bu amaçla örnekler AİBU Çevre Mühendisliği Bölümü

araştırma altyapısında bulunan mikrodalga fırın (Berghof, speedwave two, Almanya) (Şekil 12) kullanılarak asit ortamında sıvı faza geçirilmiştir.

Şekil 12. Örnekleri çözünürleştirmede kullanılan mikrodalga fırın ve aparatı

Çözünürleştirme sırasında 50 ml teflon kaplara alınan örneklerin üzerine 6 ml ultra-pure HNO_3, 2 ml HF, 2 ml H_2O_2 ve 2 ml de-iyonize su ilave edilmiştir. Daha sonra teflon kaplar kapakları kapatılarak 10 dakika çeker ocağın altında ön tepkime için tutulmuştur. Bu sürenin sonunda örnekler mikrodalga fırına yerleştirilerek basınç ve sıcaklığın kontrol edildiği ortamda yaklaşık olarak 50 dakika bekletilmiştir. Program tamamlandıktan sonra mikrodalga fırından çıkartılan örnekler çeker ocağın altında soğumaya bırakılmış ve soğuyan teflon kapların kapakları açılarak örnekler önce balon jojeye aktarılmış ve daha sonrasında ise de-iyonize su ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Örnekler daha sonra önceden de-iyonize su ile

yıkanmış ve etüvde kurutulmuş HDPE şişelere transfer edilerek, analiz anına kadar buzdolabında saklanmıştır.

Bu çalışmada toplanan kuru çökelme örneklerinin çözünürleştirme işleminde Odabasi vd. (2002) tarafından geliştirilen yöntem değiştirilerek takip edilmiştir. Örnekler plastik pens kullanılarak 100 mL hacimli teflon kapların içerisine ufak parçalar halinde konulmuş daha sonra örneklerin üzerine 80 mL % 25'lik HNO_3 çözeltisi ilave edilmiştir. Örnekler 60°C ve 270 rpm devirde çalışan hot plate üzerinde bir gece bekletilmiş ve nitrik asidin hemen hemen tamamen buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra teflon kapların üzerine 20 mL % 25'lik HNO_3 çözeltisi ilave edilerek, çözeltinin 15 mL'ye kadar buharlaşması beklenmiş ve örnekler 0.45 µm filtrelerden sözülerek HDPE şişelere alınmış ve analiz anına kadar buzdolabında saklanmıştır.

Bu çalışma kapsamında toplanan $PM_{2.5}$ ve kuru çökelme örnekleri çözünürleştirme işleminden sonra metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne götürülmüştür. Örnekler burada bulunan Perkin Elmer marka ELAN serisi ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Cihaza ait bir fotoğraf Şekil 13'de sunulmuştur.

Şekil 13. Bu çalışmada kullanılan ICP/MS cihazı

ICP-MS cihazının işletme parametreleri Tablo 5'de verilmiştir. Örneklerin, standart referans maddelerin ve örneklerin hazırlanmasında kullanılan asit şahitlerin analizinde aynı işletme parametreleri kullanılmaktadır. Analiz edilen parametreler arasında Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo,

Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn bulunmaktadır.

Tablo 5. ICP/MS işletme parametreleri

a) Enstrümental Parametreler	
RF gücü (kW)	1300 Watts
Argon gaz akış hızı (L/dk)	
• Plazma	15
• Ek	1,2
• Nebulizatör	1,01
Peristaltik pompa akış hızı (rpm)	20
Örnek çekme oranı (mL/dk)	~1
Skimer Konisi	Pt (1,1 mm aralık çapı)
Örnek Konisi	Pt (0,9 mm aralık çapı)
b) Veri Soğurma Parametreleri	
Analiz Modu	Standart, Tarama Modu: Pik Hopping
Pik başına Ölçüm sayısı	50 msn
Kütle Aralığı (m/z)	5-270 amu
Entegrasyon zamanı	1000 msn
Tekrar sayısı	3
Örnek analiz süresi	4 dk 45 sn (35 sn örnek çekme süresi dahil)
Yıkama süresi (s)	45 (ilaveten ~ 15 sn okumada gecikme)

Bu çalışma kapsamında yapılan analizlerin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla, standart referans maddelerde örneklerle aynı koşullarda ve aynı asitler kullanılarak çözülmüştür. Bu amaçla NIST (National Institute of Standard and Technologies)'den temin edilen 1648a (Urban Particulate Matter), 175a (Trace Elements in Pine Needles) ve IAEA (International Atomic 10 Energy Agency)'dan temin edilen 336 (Trace and Minor Elements in Lichen) isimli standart referans maddeler (SRM) kullanılmıştır. SRMlerin sertifika değerleri ile bu çalışma kapsamında ölçülen değerleri ve hesaplanan geri kazanım değerileri Tablo 6, 7 ve 8'de sunulmuştur.

Tablo 6. NIST SRM 1648a (urban particulate matter) standartında ölçülen değerlerin sertifika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri

Element	Sertifika Değeri		Ölçülen Değer		Geri Kazanım	
	Ort	SS	Ort	SS	Ort	SS
	(µg/g)		(µg/g)		(%)	
Al	34300	1300	29855	3292	87,0	10,2
As	115,5	3,9	101,0	8,9	87,5	8,2
Ca	58400	1900	54911	3848	94,0	7,3
Cd	73,7	2,3	61,6	5,0	83,6	7,3
Ce	54,6	2,2	40,5	4,4	74,2	8,6
Co	17,93	0,68	19,57	1,58	109,1	9,7
Cr	402	13	286	33	71,1	8,6
Cs	3,4	0,2	2,9	0,3	86,7	10,2
Cu	610	70	485	51	79,5	12,4
Fe	39200	2100	35954	2640	91,7	8,3
Hf	5,2		2,4	0,4	46,6	7,5
K	10560	490	9922	634	94,0	7,4
La	39	3	28,1	3,1	72,0	9,8
Mg	8130	120	7459	454	91,7	5,7
Mn	790	44	810	53	102,6	8,8
Na	4240	60	4134	231	97,5	5,6
Ni	81,1	6,8	73,7	6,4	90,8	11,0
Pb	6550	330	6336	427	96,7	8,1
Rb	51	1,5	36,9	3,1	72,4	6,4
S	55100	3600	45778	2871	83,1	7,5
Sb	45,4	1,4	37,1	3,5	81,7	8,1
Sc	6-120		9,8	0,8		
Sm	4,3	0,3	3,3	0,4	75,6	10,0
Sr	215	17	209	18	97,4	11,3
Ti	4021	86	3402	318	84,6	8,1
V	127	11	118	11	93,1	11,8
W	4,6	0,3	4,8	0,6	105,0	15,3
Zn	4800	270	4354	275	90,7	7,7

SRM 1648a için elde edilen geri kazanım değerleri incelendiğinde (Tablo 6) en küçük geri kazanım değerinin Se için (% 59±4) bulunduğu, en yüksek geri kazanım değerinin ise Co (% 114±6) ve W (% 114±11) için bulunduğu görülmüştür. Hafniyum dışındaki parametreler için geri kazanım değeri % 70-120 kabül edilebilir değerleri arasında kalmıştır.

SRM 1575a için elde edilen geri kazanım değerleri incelendiğinde (Tablo 7), en düşük değer Pb (% 66,3±6,0), en yüksek değer ise Ca (% 95,2±4,3) için belirlenmiştir. SRM IAEA 336 standartında belirlenen parametreler için geri kazanım değerleri incelendiğinde (Tablo 8) en düşük geri kazanım La (% 61,6) ve en yüksek geri kazanım değeri ise % 125 ile Co için bulunmuştur. SRM IAEA 336 standartında La'nın dışında Sb, Lu ve Nd parametreleri için geri kazanım değeri % 70'in altında kalmış, fakat diğer parametreler için belirlenen geri kazanım değerleri kabül edilebilir (% 70-120) aralıkta olduğundan, $PM_{2.5}$ ve kuru çökelme örneklerinde belirlenen parametrelere ait sonuçların analitik açıdan kabül edilebilir olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 7. NIST SRM 1575a (Pine Needle) standartında ölçülen değerlerin sertika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri

Element	Sertifika Değeri		Ölçülen Değer		Geri Kazanım	
	Ort	SS	Ort	SS	Ort	SS
	(µg/g)		(µg/g)	(µg/g)	(%)	
Al	580	30	504	10	86,9	4,8
Ba	6	0,2	4,90	0,04	81,6	2,8
Ca	2500	100	2381	48	95,2	4,3
Cd	0,233	0,004	0,185	0,004	79,6	2,2
Cs	0,283	0,009	0,247	0,002	87,4	2,9
Cu	2,8	0,2	2,34	0,14	83,5	7,8
Fe	46	2	44	3	95,2	7,1
K	4170	70	3837	77	92,0	2,4
Mg	1060	170	927	27	87,5	14,3
Mn	488	12	425	10	87,1	2,9
Na	63	1	53	3	84,9	4,2
Ni	1,47	0,1	1,37	0,15	93,0	12,0
P	1070	80	877	22	81,9	6,5
Pb	0,167	0,015	0,111	0,001	66,3	6,0
Rb	16,5	0,9	13,8	0,1	83,5	4,6
Zn	38	2	29,2	0,8	76,9	4,6

Tablo 8. IAEA 336 (Lichen) standartında ölçülen değerlerin sertika değerleriyle karşılaştırılması ve geri kazanım değerleri

Element	Sertifika Değeri		Ölçülen Değer		Geri Kazanım
	Ort (µg/g)	SS	Ort (µg/g)	SS	Ort (%)
Al	680		696	26	102,4
As	0,63		0,57	0,04	90,3
Ba	6,4		5,6	0,1	87,1
Cd	0,117		0,086	0,010	73,9
Ce	1,28		0,86	0,02	67,3
Co	0,29		0,36	0,02	125,3
Cr	1,06		1,06	0,03	100,0
Cs	0,11		0,094	0,003	85,2
Cu	3,6		2,52	0,04	69,9
Eu	0,023		0,017	0,000	74,3
Fe	430		381	11	88,6
K	1840		1643	55	89,3
La	0,66		0,41	0,01	61,6
Lu	0,0066		0,004	0,000	64,1
Mn	63		62	2	97,9
Na	320		235	8	73,4
Nd	0,6		0,39	0,01	64,9
P	610		421	14	69,0
Pb	4,9		3,59	0,04	73,2
Rb	1,76		1,02	0,07	57,8
Sb	0,073		0,050	0,002	68,9
Sm	0,106		0,076	0,003	71,6
Sr	9,3		7,7	0,2	82,3
Tb	0,014		0,010	0,000	74,4
Th	0,14		0,10	0,00	72,8
V	1,47		1,36	0,09	92,6
Yb	0,037		0,027	0,002	72,6
Zn	30,4		23	0	75,1

Metal analizlerinin tekrarlanabilirlik değerleri ve cihazın tayin sınırı da bu çalışma kapsamında KK/KG prosedürü olarak yakından takip edilmiştir. Tekrarlanabilirlik değerinin hesaplanabilmesi için altı farklı örnek herbiri 3 kez olmak üzere analiz edilmiş ve elde edilen değerler kullanılarak herbir örnekteki ortalama metal konsantrasyonları standart sapma

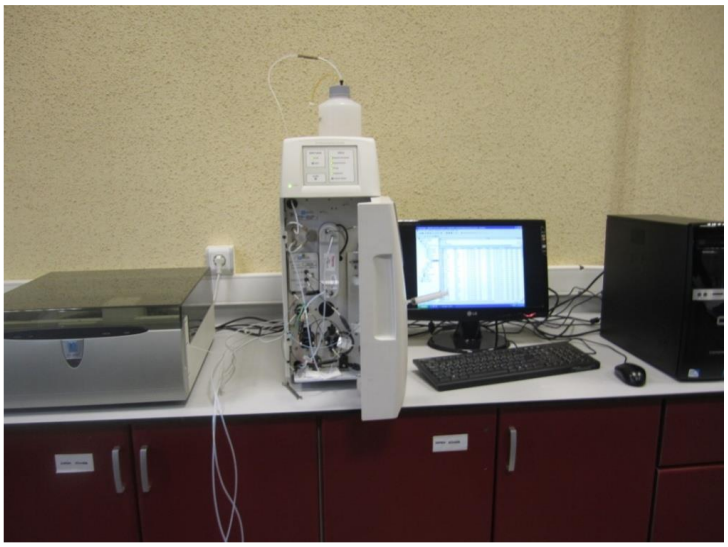
değerlerine bölünerek rölatif standart sapma (RSS) değeri hesaplanmış ve daha sonra altı örneğin ortalama RSS değeri alınarak ICPMS cihazında analiz edilen herbir parametre için tekrarlanabilirlik değeri elde edilmiştir. RSS değerleri incelendiğinde Pt, Gd, Nd, Sb, Cd, Be, Hg ve Se için bu değerin % 20'den daha fazla olduğu, bunun dışında kalan parametreler için ise % 20'nin altında olduğu bulunmuştur. ICPMS ile belirlenen metaller için tayin sınırı (TS=3×analiz değerlerinin standart sapması) değerlerinin ise 0,5 ng/L (Ce, Tl, Hf ve Pt için aynı) ila 28 µg/L (P) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Yine hem örneklemenin yapıldığı cihazdan hem de kullanılan kimyasallardan örneklere herhangi bir girişimin olup olmadığını anlamak üzere bu çalışma kapsamında toplanan filtre şahidi örnekler, örneklerle aynı koşullarda ve aynı asitler ve su kullanılarak çözülmüş ve analize hazır hale getirilmiş ve ardından örneklerle beraber aynı koşullarda analiz edilmiştir. Hem kuru çökelme örneklerinde hem de $PM_{2.5}$ örneklerinde arazi şahitleri kullanılarak parametreler için ölçülen konsantrasyonlarda düzeltme yapılmıştır.

3.4.4 İyon Analizleri

Toplanan filtrelerde diğer analizler için kullanılan kısımlar alındıktan sonra filtrede kalan kısımlarda iyon içeriğine bakılmıştır. Bunun için kalan filtre ağırlıkları tartılarak kaydedilmiştir. Ağırlıkları belirlenen filtreler suda çözünen iyonik türlerin analizi için suda çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Bunun için ilk olarak filtreler küçük parçacıklara ayrılmıştır. Küçük parçalara ayrılan filtreler üzerine 7 ml iyonlarından tamamen arındırılmış 18,3 MΩ ultra saf su ilave edilmiştir. Filtre üzerinde bulunan partiküllerin suya kolay geçmesi amacıyla *Bandelin Sonorex* (Almanya) marka ultrasonik karıştırıcıda 45 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlanan örnekleri oda sıcaklığına getirmek için laminer flow kabinde yarım saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen örnekler 0,22 µm gözenekli şırınga filtrelerden süzülerek steril deney tüplerine doldurulmuştur. Hazırlanan örnekler analiz edilene kadar buzdolabında bekletilmiştir.

İyon kromotografi (IC) ile daha önce sıvı faza geçirilen örneklerde anyon ve katyon içeriğine bakılmıştır. Bu çalışmada partikül madde örneklerinde anyon (F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-,PO_4^{3-} ve SO_4^{2-}) ve katyon (Li^+, Na^+, $NH4^+$, K^+, Mg^{2+} ve Ca^{2+}) analizleri "*Thermo Scientific Dionex ICS 1100 (ICS-1100) İyon Kromatografi"* cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan IC cihazı Şekil 14'te gösterilmiştir.



Şekil 14. İyon kromotografi (DIONEX 1100) cihazı

Bu çalışma kapsamında yapılan iyon analizlerinin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği de KK/KG prosedürleri kapsamında yakından takip edilmiştir. Cihazın tayin sınırı ve metot tayin sınırı değerlerini belirleyebilmek amacıyla örneklerin çözüldüğü DI su ile cihazda peş peşe yedi okuma yapılmıştır. Ölçülen iyonlar için tayin sınırı yapılan okumalara ait standart sapmanın üç katı alınarak hesaplanmış, metot tayin sınırı için aynı standart sapma değeri % 99 güven aralığında 6 serbestlik derecesinde bulunan Student-t değeri ile çarpılarak hesaplanmıştır. IC cihazında belirlenen parametreler için tayin sınırı (TS) ve metot tayin sınırı değerleri aşağıda Tablo 9'da verilmiştir. İyon analizlerinin tekrarlanabilirlik değerleri ise cihazın kalibrasyonunda kullanılan bir standadın cihazda peş peşe altı kez okutulması ile elde edilen ortalama ve standart sapma değerlerini kullanan rölatif standart sapma (RSS) değeri hesaplanarak bulunmuş ve Tablo 9'da her bir parametre için sunulmuştur.

Tablo 9. İyon analizlerinde belirlenen parametreler için hesaplanan tekrarlanabilirlik (RSS), TS ve MTS değerleri

Parametre	RSS %	TS mg/L	MTS mg/L
Cl^-	1,6	0,059	0,062
NO_2-	2,5	0,106	0,111
NO_3^-	1,1	0,265	0,277
Br-	2,3	0,064	0,067
SO_4^{2-}	1,2	0,110	0,115
Li^+	0,5	0,006	0,005
Na^+	1,0	0,161	0,138
NH_4^+	0,5	0,146	0,125
K^+	0,9	0,194	0,166
Mg^{2+}	0,8	0,015	0,013
Ca^{2+}	1,0	0,152	0,130

Tablo 9'dan da görüldüğü gibi tüm parametreler için tekrarlanabilirlik değerleri % 5'in altında kalmıştır. Analiz edilen parametrelerin TS değerlerinin 0,006 ila 0,265 mg/L arasında değiştiği, MTS değerlerinin ise 0,005 ila 0,277 mg/L arasında değiştiği saptanmıştır.

Bu çalışmada iyon analizlerinin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla Mauri-09 standart referans maddedisi de örneklerle aynı koşullarda analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 10'da özetlenmiştir. En yüksek hata payı potasyum parametresi için % 11 olarak bulunurken, klorür için elde edilen değer stadartın sertifika belgesinde verilen değer ile aynıdır. Diğer parametreler için hata payları bu değerler arasında değişmektedir.

Tablo 10. Mauri-09 referans maddesinde belirlenen değerlerin sertifika değerleri ile karşılaştırılması.

Parametre	Sertifika Değeri (mg/L)		Ölçülen Değer (mg/L)		Hata
	Ort	SS	Ort	SS	%
Na^+	2,2	0,16	2,398	0,012	9
K^+	0,406	0,036	0,363	0,003	11
Mg^{2+}	0,749	0,059	0,763	0,024	2
Ca^{2+}	2,94	0,29	3,065	0,087	4
Cl^-	1,47	0,14	1,467	0,065	0
NO_2^- + NO_3^- (N olarak)	0,132	0,019	0,123	0,023	7
SO_4^{2-}	3,79	0,22	3,896	0,089	3

3.4.5 Radyo Karbon (C^{14}) Analizleri

Bu çalışma kapsamında toplanan örneklerde C14 analizleri İsviçre Bern Üniversitesi'ne gönderilmiş ve burada Dr. Sönke Szidat tarafından Accelerator Mass Spectrometry (AMS) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler için daha önce PM örnekleri EC/OC analizörü kullanarak karbon içeriklerini belirlemek açısından analiz edilmiştir. Örneklerin analiz edildiği Accelerator Mass Spectrometry (AMS) cihazı ile örneklerde radyo karbon analizlerinin yapılabilmesi için cihazın en düşük tayin sınırına karşılık gelen değerden (EC> 0,5 µg/cm^2) daha yüksek olan filtreler seçilerek Bern Universitesi'ne gönderilmiştir.

3.5 Veri Setinin Değerlendirilmesi

3.5.1 Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi

Solunum yoluyla maruziyet tahmini, hedef hava kirletici (Σ_{15}PAH, Σ_{41}PCB ve kanserojen metaller) derişimlerinin aşağıdaki denklem içerisinde kullanılmasıyla hesaplanmıştır (USEPA 1997).

$$CDI = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT}$$

Burada, C kirletici derişimi (Σ_{15}PAH ve Σ_{41}PCB için sırasıyla ng/m^3 ve pg/m^3), IR solunum hızı (m^3/gün), ED maruziyet süresi (yıl), EF maruziyet sıklığı (gün/yıl), BW vücut ağırlığı (kg), AT yaşam süresi (ED×365gün/yıl) ve CDI kronik günlük doz'dur (Σ_{15}PAH ve Σ_{41}PCB için sırasıyla ng/kg/gün ve pg/kg/gün). IR ve BW ihtimal dağılımlarının oluşturulması için Türkiye'de yapılmış olan zaman bütçesi çalışmalarından yararlanılmıştır (Kavcar vd., 2006, Yılmaz Civan 2010, Gungormus vd., 2014, Yılmaz Civan vd., 2015). Anket çalışmaları ile ilgili detaylı bilgi ve sonucunda elde edilen IR ve BW ihtimal dağılımları Tablo 11'de sunulmuştur. Bu dağılımlar, katılımcı sayıları göz önünde bulundurularak bir araya getirilmiş ve nihayetinde IR için uç değer dağılım (mod=17,86 ve ölçek=4,71), BW içinse beta dağılım (alfa=12,76, beta=8.15, ölçek=111,15) kabulü yapılmıştır. IR ve BW parametreleri için ortalama değerler sırasıyla 20,43 m^3/gün ve 67,82 kg'dır.

Tablo 11. Literatürde yer alan IR ve BW ihtimal dağılımları

Referans	Anket Yeri	Katılımcı Sayısı	Dağılım Tipi ve Parametreleri
Solunum Hızı (m^3/gün)			
Yılmaz Civan 2010	Bursa	197	Lognormal Dağılım Ort.=21,55 SS=8,85
Gungormus vd., 2014	Balıkesir	63	Uç Değer Dağılım Mod=15,2 Ölçek=1,7
Yılmaz Civan vd., 2015	Aliağa/İzmir	33	Normal Dağılım Ort.=20.63 SS=4,45
Vücut Ağırlığı (kg)			
Kavcar vd., 2006	İzmir	100	Lognormal Dağılım Ort.=65,56 SS=13,02
Yılmaz Civan 2010	Bursa	197	Beta Dağılım Alfa=3,68 Beta=3,05 Ölçek=119
Gungormus vd., 2014	Balıkesir	63	Normal Dağılım Ort.=73,31 SS=12,82
Yılmaz Civan vd., 2015	Aliağa/İzmir	33	Uç Değer Dağılım Mod=72,48 Ölçek=17,24

Kirletici derişim değerleri, maruziyet denkleminde yerlerine konmadan önce toksik eşdeğerlik faktörleri (TEF) ile çarpılmıştır. PAH bileşiklerinden BaP (TEF=1) referans bileşik olarak seçilmiş ve diğer PAH bileşikler TEF değerleri ile çarpılarak BaP eşdeğerliğine (BaP_{eq}) getirilmişlerdir. Aynı işlem, dioksin-benzeri PCBler (PCB 105, 118, 156 ve 169) içinde yapılarak, referans madde olan 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin eşdeğerliğine getirilmişlerdir. Kullanılan TEF değerleri Tablo 12'de listelenmiştir.

Tablo 12. Kullanılan PAH ve PCB TEF değerleri

Bileşik	TEF
ACY	0,001[a]
ACT	0,001[a]
FLN	0,001[a]
PHE	0,001[a]
ANT	0,01[a]
FL	0,001[a]
PY	0,001[a]
BaA	0,1[a]
CHR	0,01[a]
BbF	0,1[a]
BkF	0,1[a]
BaP	1[a]
IcdP	0,1[a]
DahA	1[a]
BghiP	0,01[a]
PCB 105	0,00003[b]
PCB 118	0,00003[b]
PCB 156	0,00003[b]
PCB 169	0,03[b]

[a] TEF değeri Nisbet ve Lagoy (1992) tarafından önerilmiştir.
[b] TEF değeri USEPA (2010) tarafından önerilmiştir.

Solunum maruziyeti için kanser riski aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (USEPA 1996, 2005).

$$R = CDI \times SF$$

Burada, R kanser riski, SF kirleticinin risk faktörüdür. PCBler dioksin-benzeri ve dioksin-benzeri olmayan olarak ikiye ayrıldıkları için kendi içlerinde SF değerleriyle çarpıldıktan sonra toplanmışlardır. Kullanılan SF değerleri Tablo 13'te sunulmuştur.

Tablo 13. Hedef kirleticilere ait kullanılan SF değerleri

Kirletici	IARC Sınıflandırması[h]	SF (mg/kg/day)$^{-1}$
Σ_{15}PAH[a]	Grup 2B	3,9
Dioksin-benzeri olmayan PCB (Σ_{37}PCBs)[b]	Grup 2A	2
Dioksin-benzeri PCB (Σ_4PCBs)[b]	Grup 1	150000
As[b]	Grup 1	15,1
Cd[b]	Grup 1	6,3
Co[c]	Grup 2B	31,5
Cr [b,d]	Grup 1	41
Ni [e,f]	Grup 1	0,84
Pb[g]	Grup 2A	0,042

[a] SF değeri CalEPA (2005) tarafından önerilmiştir.
[b] SF değeri USEPA (2007) tarafından önerilmiştir.
[c] SF değeri, USEPA (2008) tarafından önerilen birim risk değeri kullanılarak bulunmuştur.
[d] SF değeri Cr(VI) için önerilmiştir.
[e] SF değeri USEPA (2006) tarafından önerilmiştir.
[f] SF değeri nickel refinery dust için önerilmiştir.
[g] SF değeri OEHHA(1996) tarafından önerilmiştir.
[h] Grup 1: Kanserojen, Grup 2A: Olası kanserojen, Grup 2B: Muhtemelen kanserojen

Her bir ölçüm noktası için yapılan (deterministik) maruziyet-sağlık riski tahminlerine ek olarak Crystal Ball yazılımı (v 4.0e) ile Monte Carlo simülasyonu kullanılarak kitlesel maruziyet-sağlık riski tahminleri de yapılmıştır. Monte Carlo simülasyonu, matematiksel bir denklemin veya bir modelin çıktısına göre olasılıklı bir yaklaşım elde etmek için, istatistiksel örnekleme tekniklerini bilgisayar tabanlı bir analiz yöntemi ile gerçekleştirir. Bu çalışmada, maruziyet-risk modelinde yer alan her bir değişken için, olası değerleri temsil edecek bir olasılık dağılımı oluşturmada da bu yazılım kullanılmıştır. Bu dağılımların, verilerle olan uyumu ise Kolmogorov-Smirnov (KS) ve Anderson-Darling (AD) testleri uygulanarak belirlenmiştir. KS ve AD değerlerinin sırasıyla <0,05 ve <0,5 olması tercih edilen uyumluluk göstergesidir. Uygulama boyunca, beta, üstel, gamma, normal, lognormal, lojistik, pareto ve Weibull dağılımları denenmiş ve bunların arasından en düşük KS – AD istatistik değerlerinin kombinasyonu ile sonuçlanan dağılım en uygun dağılım olarak seçilmiştir. Simülasyon uygulaması, maruziyet ve riski tanımlayan her bir dağılımı elde edebilmek için 10000 deneme ile yürütülmüş ve 10000 tahmine (veya olası çıktıya) ulaşılmıştır. Bu çalışmada, belirsizlik analizi de yapılmıştır. Her biri 1000 deneme içeren 200 simülasyon uygulanmıştır.

3.5.2 Pozitif Matriks Faktorizasyonu (PMF)

PAH ve PCBlerin atmosferdeki kaynaklarını belirlemek için Pozitif Matriks Faktorizasyonu (PMF), Kimyasal Kütle Dengesi (CMB), Faktör Analizi (FA) gibi çeşitli çok-reseptörlü (multi-receptor) modeller kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Dilovası atmosferindeki PAH ve PCBlerin kaynaklarını belirlemek için PMF modeli kullanılmıştır. Bu teknik, atmosferdeki PAH ve PCBlerin kaynaklarını belirlemek için literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Larsen ve Baker, 2003; Zuo vd., 2007; Rockne vd., 2011; Jang vd., 2013; Aydın vd., 2014; Davies ve Delistraty, 2016).

Faktör analizi problemlerini çözmek için en küçük kareler yaklaşımını kullanan PMF; herhangi bir kaynak profil bilgisi olmaksızın, kaynak sayısını, bileşiklerin katkılarını ve kaynakların kimyasal bileşimini belirleyen çok-reseptörlü modellerden biridir. (Paatero vd., 2002; Song vd., 2008). Bu teknik literatürde, $PM_{2.5}$, aerosol ve toksik organik kirleticiler gibi çeşitli kirleticileri içeren veri setlerine uygulanmaktadır (Brown vd., 2007).

PMF'nin çözümleri, alışagelmiş faktör analiziyle elde edilen çözümlerden farklıdır. Genellikle, PMF çevresel verilere FA'den daha iyi uyum sağlar. Ayrıca, PMF tüm negatif katkıları ortadan kaldırır. Çevresel veriler için, verilerin hata tahminleri değişebilir, ancak negatifliğin elimine edilmesinin (non-negativity) çoğunlukla modellerin esas özelliği olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, çoğu çevresel çalışmada PMF'in FA'den daha iyi bir model olduğu kabul edilmektedir (Paatero ve Tapper, 1994).

PMF, veri setini bir i x j veriden oluşan bir X matrisi olarak kabul eder; i örnek sayısını ve j ise her bir örnekteki kirleticiyi ifade eder. Modele göre toplanan örneklerin konsantrasyonları aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Burada; g, her bir örnekteki kaynak katkısını, f, her bir kaynaktaki kirleticilerin profilini; p, kaynakların sayısını; e ise gerçekte elde edilen değer ile g ve f kullanılarak modellenen değerler arasındaki farkı (arta kalanı) ifade etmektedir (Xie ve Berkowitz, 2006).

PMF'nin amacı, arta kalanların karelerinin toplamını veri noktalarının hata tahminlerinin tersiyle en aza indirmektir. Ayrıca, model g ve f matrislerini sınırlar. Modele göre, kaynaklar hem negatif konsantrasyonlara (f_{kj}> 0) sahip olamaz hem de örneklere negatif bir kaynak

katkısı (g_{ik}> 0) olamaz (Paatero ve Tapper, 1994). Sonuç olarak, modelin amacı, aşağıdaki gibi verilen nesne fonksiyonunu olan Q'yu en aza indirgemektir.

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

U_{ij} her X_{ij} için hesaplanan belirsizliktir. Bu denklem yakınsama (converged) gelene kadar devam eder. Faktör sayılarının belirlenmesi PMF analizinin en önemli adımlarından biridir, çünkü çok sayıda faktör seçildiğinde, gerçek kaynak bir kaç tane gerçek dışı kaynağa bölünebilmektedir, buna karşın çok az sayıda faktör seçilirse, bu sefer de kaynaklar gerçek durumu yansıtmayacak şekilde ayrılabilmektedirler (Dikaia vd., 2009).

PMF analizinin temel amacı, modellenen verilerle gerçek veriler arasında iyi bir korelasyon elde etmektir. İyi bir korelasyon sağlamak için belirsizliklerin doğru tahmini değerleri kullanılmalıdır. Eğer, doğru belirsizlik değerleri kullanılmışsa, teorik Q değeri veri kümesindeki numunelerin sayısına eşittir. Bununla birlikte, genellikle, tutarlı bir belirsizlik tahminleri yoktur. Bu nedenle, aykırı değerleri (outliers) ve mantıksız belirsizlik tahminlerini düzenleyebilmek için, genellikle ölçeklendirilmiş arta kalanlar (scaled residues) (eij / uij) incelenir. İyi modellenmiş bir veri seti için ölçeklendirilmiş arta kalanlar +2 ve -2 arasında değişmelidir (Chueinta vd., 2000, Liu vd., 2003; Saraga vd., 2009).

Model Input Parametreleri: Bu çalışmada Dilovası atmosferinde ölçülen PAH ve PCBlerin kaynaklarının belirlenebilmesi için ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından geliştirilen EPA PMF v 5.0 programı kullanılmıştır. Programa, ölçülen kirleticilere ait olan iki tür veri setinin (input parametreleri); konsantrasyon ve belirsizlik girilmesi gerekir. Çalışmada bu iki veri seti oluşturulmadan, ölçülen kirletici konsantrasyonlarına ait veri seti incelenmiş ve %80'den daha az doluluk oranına sahip olan kirleticiler ve örnekler veri setinden çıkarılmıştır.

Bu çalışmada, her bir kirleticiye ait belirsizliğin hesabında Pollisar ve arkadaşları (2001) tarafından geliştirilen yöntem takip edilmiştir. Buna göre, konsantrasyon değerleri hazırlanırken en düşük tespit değerinin altında kalan değerler, en düşük tespit değeri x1/2 ile değiştirilmiştir. Belirsizlik datası hazırlanırken en düşük tespit değerinin üstünde kalan değerler, "normal değer x 0,05 + en düşük tespit değeri" ile değiştirilirken, en düşük tesbit

değerinin altında kalan değerlerse, “en düşük tespit değeri x 5/6 değeri” ile değiştirilmiştir. Eksik verilerin konsantrasyon değerleri geometrik ortalamaları ile, belirsizliği ise “4 x geometrik ortalamaları” ile değiştirilmiştir.

Modelin Veri Setine Uygulanması: Çalışmada optimum sayıdaki kaynağı belirlemek için Zhao ve arkadaşları (2004) tarafından geliştirilen metodolojiyle uyumlu dört temel kural takip edilmiştir. İlk olarak, farklı faktörler denenmiş ve Q değerlerinin belirgin olarak değişmediği faktörlerin sayısı belirlenmiş ve bu değerler üzerinden modellemeye devam edilmiştir. Faktör sayılarının belirlenmesi PMF analizinde çok önemli bir adımdır. Goodness-of-fit parameter (Q) değişimi faktörlerin optimum sayısını belirlemek için kullanılan en önemli parametredir ve Q değerleri modelin gerçek veriler ile ne kadar uyumlu olduğunun değerlendirilmesi için kullanılır. EPA PMF modeli her çalıştırıldığında iki Q değeri; Q (robust) ve Q (true) elde edilir. Q (robust) Goodness-of-fit parametresidir ve model tarafından hesaplanır ve model her çalıştırıldığında farklı bir sonuç verir. Teorik Q değeri ise aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanır;

$$Q_{teorik} = nm - p(n+m)$$

Burada, n kirletici sayısı, m örnek sayısı ve p faktör (kaynak) sayısıdır. İdeal olarak, Q_{teorik}’in 1,5 x Q_{robust}’dan daha küçük olması istenir. Aksi takdirde gözlenen peak değerlerinin modeli manipüle etme durumu söz konusudur (EPA, 2008). Çalışmada PAH veri seti 89 örnek x 15 bileşikten oluşurken, PCB veri seti ise 90 örnek x 31 bileşikten oluşmuştur. Model sonuçlarına göre hem Q (robust) hem de Q(true) değerleri, hem PAH hem de PCBler için hesaplanan Q (teorik) değerinin %50’sini karşılamıştır. Ayrıca model her seferinde hem PAH hem de PCB veri seti için 20 kez çalıştırılmış ve modellenen tüm sonuçların yakınsadığı görülmüştür. PAH ve PCBler için, Q (robust) değeri Q(true) değerinin yaklaşık olarak sırasıyla %1 ve %1,2’si olarak bulunmuştur.

İkinci aşamada, -2 ve +2 arasındaki FPEAK değerleri denenmiştir. Çünkü FPEAK faktörler arasındaki otokorelasyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hem PAH hemde PCB örnekleri için model FPEAK değeri 0 olarak alınmıştır.

Üçüncü aşamada ise ölçeklendirilmiş kalıntılar araştırılmıştır. İyi bir modelleme için ölçeklendirilmiş kalıntıların % 99'undan fazlası, tüm parametreler için ortalama değerin ± 2 içinde olmalıdır. Bu çalışmada ayrıca PMF modeliyle hesaplanan modellenen ve ölçülen kirletici konsantrasyonları arasındaki ilişkiler değerlendirilmiş ve R^2 değeri PAHlar için

0,95'den büyük, PCB ler içinse PCB-156, -169, -170, -183 ve -206 hariç 0,90'dan büyük olarak bulunmuştur. PMF analizi sırasında PAH bileşiklerinin hepsi güçlü olarak seçilirken, R^2 değeleri 0,90'dan düşük ancak 0,78'den büyük olan PCB-156, -169, -170, -183 ve -206 zayıf olarak seçilmiştir. Böylece analiz sırasında bu kirleticilerin model üzerindeki ağırlıkları azaltılmış ve tüm kirleticilerin ölçeklendirilmiş kalıntıların %99'dan fazlası -2 ile +2 değerlerinin arasında bulunmuştur.

Dördüncü ve son ölçüt olarak da faktör kompozisyonlarının yorumlanabilirliği göz önüne alınmıştır (Paatero, 2000; Zhao vd., 2004; Xie ve Berkowitz, 2006). Ek olarak, % 5 ekstra modelleme belirsizliği de bu modelleme çalışmasında hem PAH hem de PCBler için kullanılmıştır.

Yukarıda bahsedilen tüm bu ölçütler gözönüne alınarak gerçekleştirilen PMF çalışması sonucunda Dilovası atmosferinde ölçülen PAH örnekleri için 5 adet, PCB örnekleri içinse 4 adet faktör (kaynak) elde edilmiştir. Bu kaynakların faktör profilleri (explained variations), her bir faktördeki kirleticilerin konsantrasyon katkıları ve bu katkıların zamansal değişimi incelenmiş ve bu sonuçlar literatürde gerçekleştirilen benzer çalışmalarla karşılaştırılarak, PMF çalışması sonucunda elde edilen faktörler yani kaynaklar tanımlanmıştır.

3.5.3 Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu; PKKF (PSCF)

Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (Potential Source Contribution Function; PSCF), alıcı ortamda belirlenmiş belirli bir eşik konsantrasyon değerinden daha yüksek olan konsantrasyona sahip örnekler için temin edilen geri yörüngelerin incelenmekte olan bölgede gridlerdeki bekleme süreleri dikkate alınarak hesaplanır. Bu hesaplama için NOAA'nın sayfasından (http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/traj) örnekleme dönemi için temin edilen HYSPLIT modeline ait günlük 120 saatlik uzunluğunda geri yörüngeler kullanılmıştır. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu bize topladığımız örneklerin kimyasal kompozisyonunu etkileyen uzun mesafeli kaynaklar hakkında bilgi sağlamaktadır. Plaisance vd. (2007) potansiyel kaynak katkı fonksiyonunun hesaplanma yöntemini ayrıntılı bir biçimde anlatmıştır. Bu hesabın yapılabilmesi için çalışma alanının gridlere (örneğin 1°x1° büyüklüğünde alt alanlar) ayrılması gerekmektedir. Daha sonra her bir grid hücresi için potansiyel kaynak katkı fonksiyonu aşağıdaki eştlikte verilen koşullu olasılık fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır:

$$PKKF_{ij} = \frac{\sum m_{ij}}{\sum n_{ij}}$$

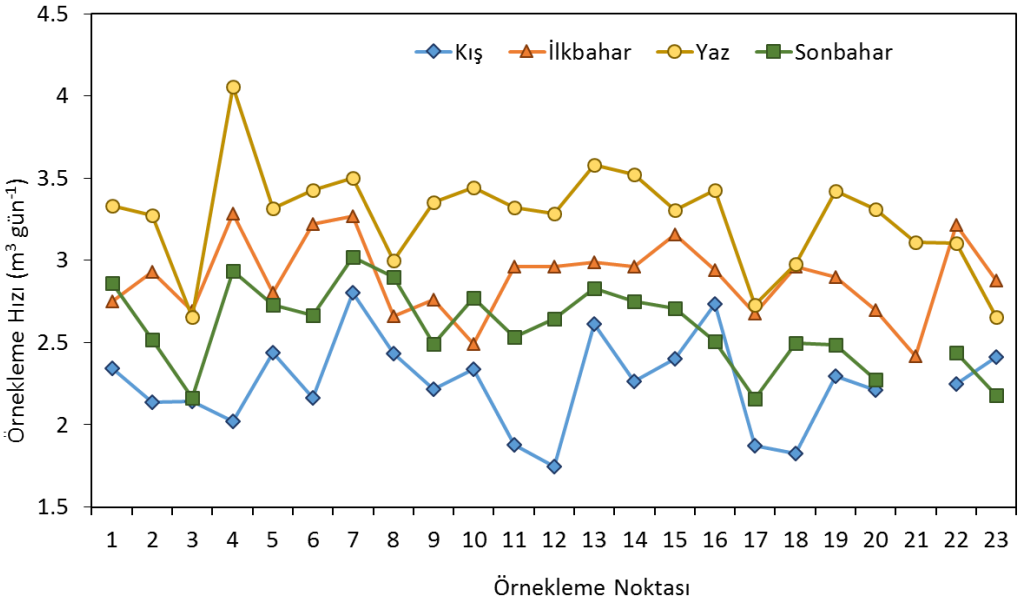
Bu eşitlikte PKKFij ‘ij’ grid hücresi için hesaplanan potansiyel kaynak fonksiyon değerini, ‘mij’ ilgili grid hücresindeki kirli geri yörüngelere ait segment sayısını ve ‘nij’ ise o griddeki toplam geri yörünge segment sayısını göstermektedir. Burada segment olarak kastedilen terim geri yörüngelere ait saatlik ‘x’ ve ‘y’ koordinatlarının gridler içinde oluşturduğu fiziksel noktalar olarak tanımlanabilir. Bu hesapta öncelikle hangi günlere ait geri yörüngelerin kirli olarak tanımlanacağına karar vermek gerekmektedir. Sabit istasyondan yani Dilovası Belediyesi bahçesinde ölçülen parametreler için, PMF’den elde edilen değerler kullanılarak hangi örneklerin ve dolayısı ile bunlara karşılık gelen geri yörüngelerin kirli olacağına karar verilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada pasif örnekleme, kuru çökelme örneklemesi ve sabit istasyon örneklemeleri gerçekleştirilmiş olup her bir çalışmaya ait elde edilen bulgular kendi içinde ayrı ayrı bu kısımda sunulmuştur.

4.1 Pasif Örnekleme

Bu çalışmada elde edilen ortalama örnekleme hızı (R) değerleri 1,75 ile 4,05 m^3 $gün^{-1}$ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 2,76 ± 0,47 m^3 $gün^{-1}$). Her mevsim ve örnekleme noktası için elde edilen değerler Şekil 15'te detaylı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere R değerleri sıcaklıkla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Bu literatürde de daha önce elde edilen bulgularla örtüşmektedir. Odabaşı vd. (2016), İskenderun için yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar bulmuşlar; sıcaklıkla artış gösteren eğilimde ve 1,42-3,07 m^3 $gün^{-1}$ aralığında değerler elde etmişlerdir.



Şekil 15. Örnekleme süresince her bir mevsim için elde edilen örnekleme hızı (R) değerleri

4.1.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)

Pasif örnekleme çalışması sonucu 12 dönemde 23 noktadan elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 14'te sunulmuştur. Toplam PAH konsantrasyonu (Σ_{15}PAH) 4,2 ile 3842 ng m^{-3} aralığında değişmektedir (ORT±SS; 285 ± 431 ng m^{-3}). Fenantren (PHE) en

fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu floranten (FL) ve piren (PY) izlemektedir. Bu kirleticilerin toplam PAH konsantrasyonlarına katkıları sırasıyla % 41,9 ± 6,1 (PHE), 18,4 ± 3,1 (FL) ve 14,6 ± 3,2 (PY) olarak bulunmuştur. Elde edilen PAH konsantrasyonları oldukça değişkenlik göstermektedirler. En düşük ve en yüksek elde edilen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 915 kat fark vardır.

Tablo 14. Pasif örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng m^{-3})

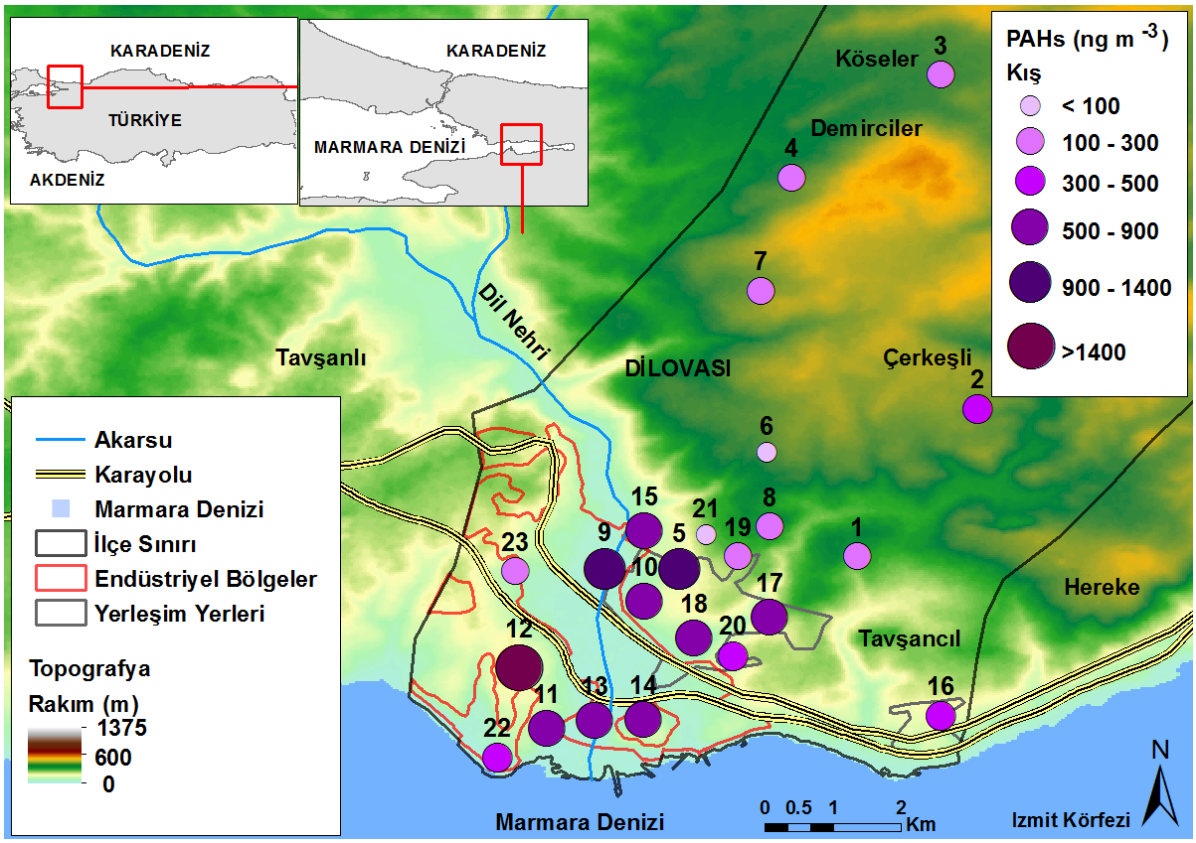
PAH[a]	MIN	MAK	ORT	SS	N
ACY	0,03	223	15,81	31,6	259
ACT	0,04	35,5	3,24	4,5	261
FLN	0,11	324	23,2	36,7	261
PHE	0,43	1717	127	194	261
ANT	0,15	331	18,3	35,3	261
FL	0,53	607	48,1	68,2	261
PY	0,51	468	36,7	51,8	261
BaA	0,12	32,2	3,0	3,7	261
CHR	0,13	38,3	4,1	4,4	260
BbF	0,10	15,6	1,8	1,9	248
BkF	0,07	15,1	1,3	1,7	245
BaP	0,04	10,9	1,0	1,4	258
IcdP	0,02	10,1	0,8	1,1	261
DahA	0,01	4,4	0,5	0,7	257
BghiP	0,03	10,0	0,9	1,4	261
Σ_{15}PAH	4,2	3842	285	431	261

[a] Asenaftelen (ACY), Asenaften (ACT), Floren (FLN), Fenantren (PHE), Antrasen (ANT), Floranten (FL), Piren (PY), Benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (CHR), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[a]piren (BaP), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), İndeno[1,2,3-cd]piren(IcdP) , Benzo[g,h,i]perilen (BghiP) Minimum (MIN) Maksimum (MAK), Ortalama (ORT), Standart sapma (SS), Örnek sayısı.(N)

PAHların mekansal değişimleri ArcGIS (v. 10.3.1) programı kullanılarak, kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar ayları için çizilmiş ve Şekil 16, 17, 18 ve 19'da gösterilmiştir. Dilovası'nda yerleşim yerleri ve endüstriler iç içe olduğu için ve iki adet otobanla çevrelendiği için örnekleme noktalarını alt gruplara ayırmak çok mümkün olamamaktadır. Ancak konunun daha iyi anlaşılabilmesi ve yorum yapılabilmesi adına bölgenin; kırsal (örnekleme noktaları 2, 3 ve 4), yarıkırsal (6, 7 ve 8), kentsel (1, 5, 9, 15, 16, 17, 18, 19 ve 20) ve endüstriyel/kentsel (10, 11, 12, 13, 14, 22, 23) olarak ayrılması uygun görülmüştür. En yüksek PAH değerleri kış aylarında ve özellikle kentesel ve endüstriyel/kentsel bölgelerde elde edilmiştir (özellikle 5, 9, 12, 13, 17 ve 18 örnekleme noktaları gibi). Şekil 16'dan da anlaşılacağı üzere, özellikle 12. örnekleme noktasında en yüksek PAH değeri elde edilmiştir. Bu nokta sanayinin yoğun

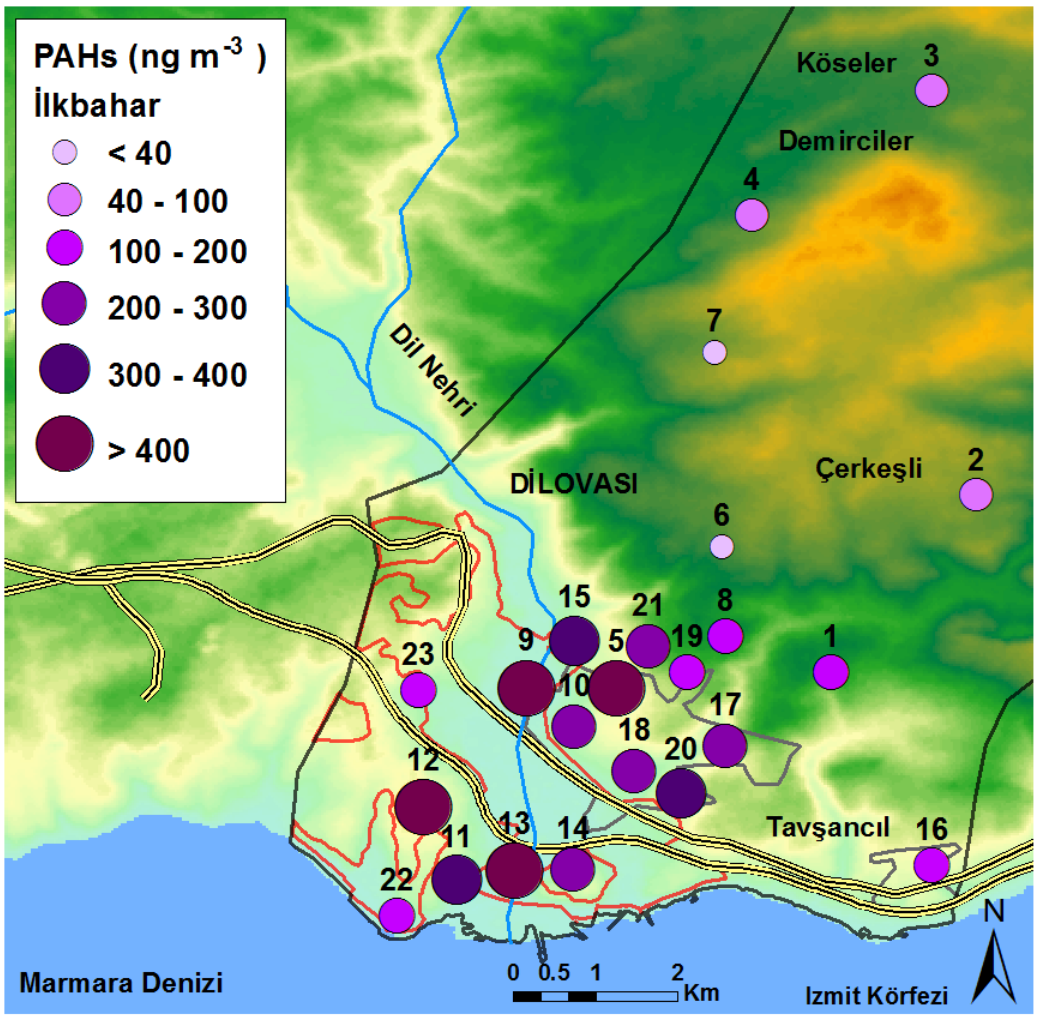
olduğu Diliskelesi'nde bir bölgededir ve D100 otobanının yakınında bulunmaktadır. Özellikle daha önce PAH kaynağı olduğu rapor edilen demir çelik fabrikasının yanında olduğu da düşünülürse (Kaya vd. 2012; Odabaşı vd., 2009), bu noktada yüksek değerlerin elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Kış aylarında endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma ve trafiğe ek olarak, kışın meydana gelen düşük karışma yüksekliği ve enverziyon gibi ardışık etkiler de bu artışa destek olmaktadır (Manoli v.d., 2016). Dilovası organize sanayi bölgeleri ve yerleşim yerleri çanak benzeri topoğrafyada bulunmaktadır. Bu topografya kirliliği tutan bir etki yaratmaktadır. En düşük konsantrasyonun elde edildiği nokta ise 6 numaralı noktadır. Bu örnekleme noktalası aslında GEBKİM'de bulunmaktadır. Ancak bu sanayi bölgelesi daha tam verimle çalışmamakta ve örnekleme noktalası da en yüksek bölgede yer almaktadır. Yaz-kış yüksek rüzgarların olduğu bu noktada düşük PAH konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu nokta Dilovası'nın çanak şeklindeki topografyasından çok yukarılardadır. Dolayısıyla yeni bir fabrika ya da organize sanayi bölgesi kurulurken yer seçiminin önemi bu sonuçlarla bir kez daha vurgulanmış olmaktadır.

Bunlara ek olarak daha önceki çalışmalarda PAHların OH ve NO_3 radikalleri ve ozonla kimyasal reaksiyonları yaz aylarında PAHların atmosferden uzaklaşma mekanizmalarından birisi olduğu rapor edilmiştir (Albinet vd., 2008; Keyte vd., 2013). Ayrıca kış aylarında kimyasal reaksiyonların değil direkt emisyonların öneminin vurgulandığı bu raporlar (Keyte vd., 2013) mevcut çalışmada elde edilen yazın düşük kışın ise yüksek konsantrasyon değerlerini destekleyici niteliktedir. Ancak atmosferik reaksiyonlarla PAHların havadan uzaklaştırılması mekanizmasının boyutları nitro- ve oksi-PAHlar gibi reaksiyon ürünlerinin incelenmesi ile ileri bir değerlendirmeye ihtiyaç duymaktadır.



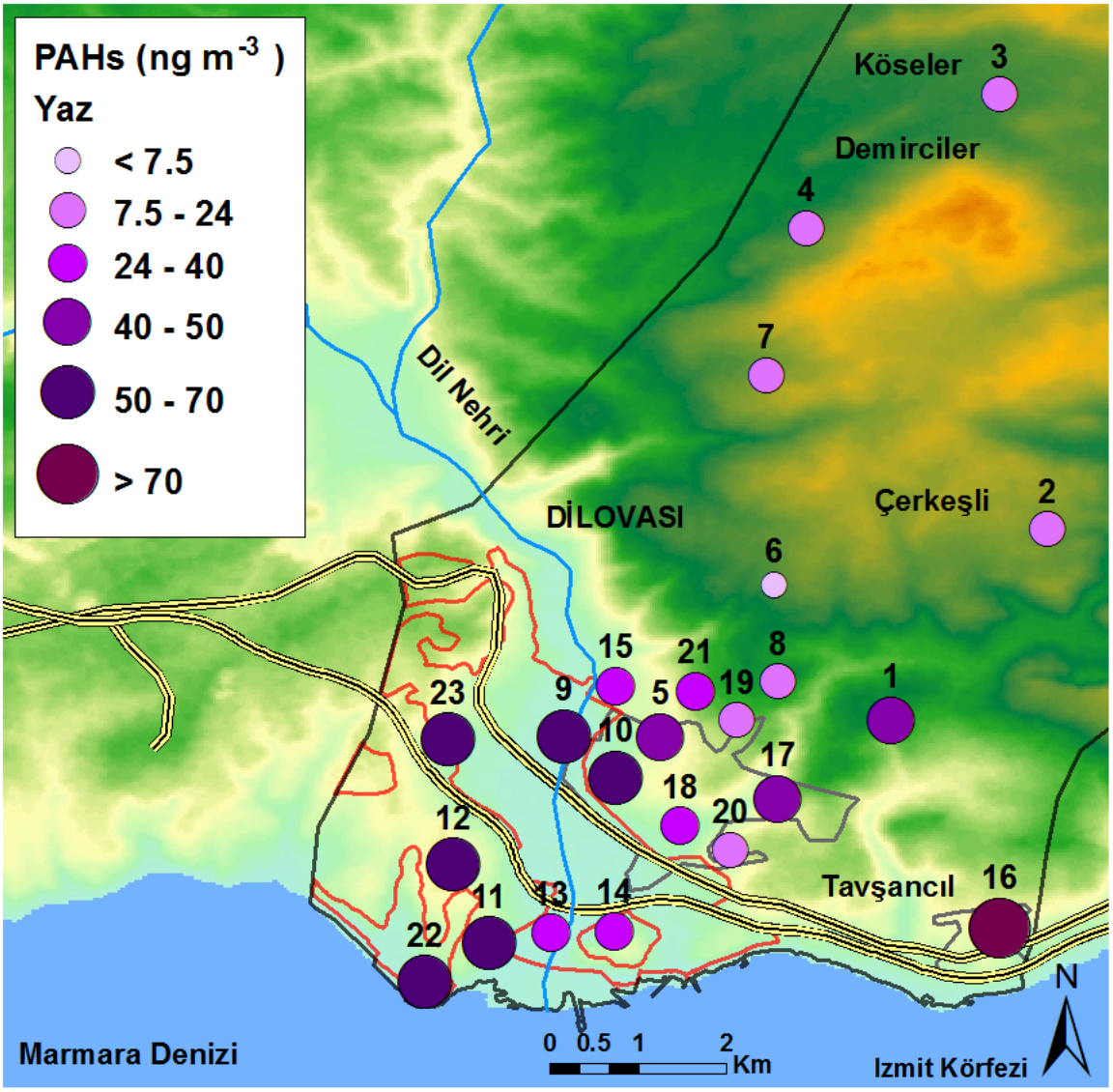
Şekil 16. Toplam PAH konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları

Köseler, Çerkeşli ve Demirciler Köyü'nde de özellikle yaz aylarında düşük konsantrasyonlar elde edilmiş olup kış aylarında yine endüstriyel faaliyetlerden etkilenme, evsel ısınma ve meteorolojik şartlara bağlı olarak değerler yükselmiştir. Bu köylerde evsel ısınma amaçlı doğalgaz kullanılmamakta, bunun yerine kömür vb. katı yakıtlar kullanılmaktadır ve bu da kış aylarındaki göreceli yüksek PAH konsantrasyonlarına sebep olarak gösterilebilir. Bu kırsal alanlara kıyasla şehir merkezlerinde yaz aylarında trafiğe ve endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak 10 kata varan yüksek değerler elde edilmiştir. Bu fark kış aylarında daha da yükselmiştir. Trafik ve endüstriyel faaliyetlere ek olarak kış aylarında evsel ısınmanın da etkisiyle yerleşmenin yoğun olduğu şehir merkezlerinde yüksek konsantrasyonların elde edildiği düşünülmektedir. Genel olarak, örnekleme noktaları 11, 12, 13 gibi hem yerleşimin olduğu hem de endüstriyel bölge içinde kalan noktalarda ise en yüksek konsantrasyonlar elde edilmiş olup, trafik ve evsel ısınmaya ek olarak endüstriyel kaynaklı PAHların da etkisiyle bu değerlerin elde edildiği tahmin edilmektedir. Ayrıca 12, 13, 14, 15., ve 17. noktalarda yine doğalgaz yerine evsel ısınma amaçlı katı yakıt kullanılmaktadır. Bu noktalara baktığımızda kış aylarında yine yüksek değerlerin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 17. Toplam PAH konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları

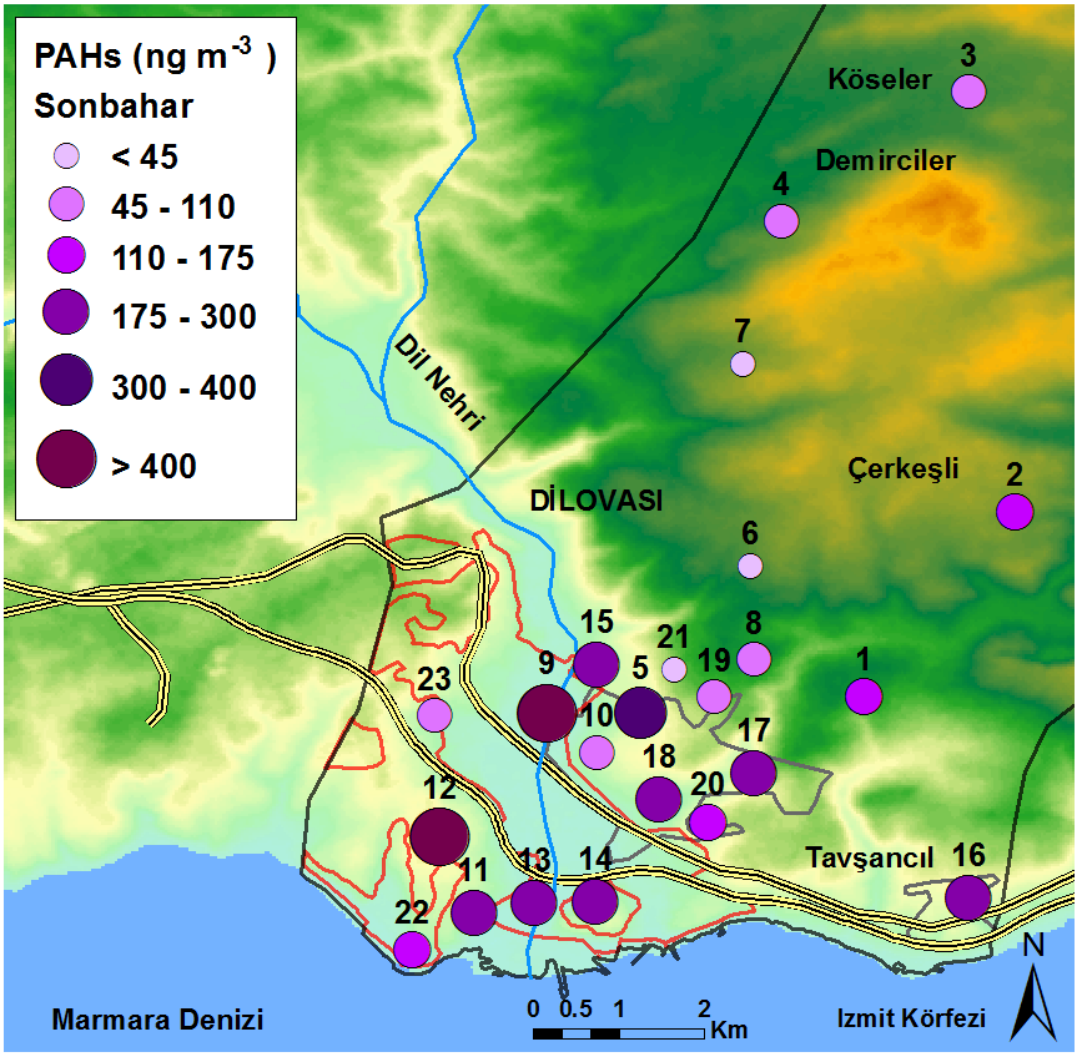
İlkbahar ve sonbahar mevsimleri geçiş mevsimleri olarak ifade edilmektedir. Bu mevsimlerde elde edilen değerler birbirine yakındır. Yine endüstriyel faaliyetler ve Dilovası'nın çanak benzeri topoğrafyasının merkezine yerleşmiş kentsel bölgelerde yüksek konsantrasyonlar elde edilmiştir (5, 9 ve 12. noktalar gibi). 5 numaralı nokta Dilovası Belediyesi'nin olduğu noktadır. Burası yoğun trafik ve endüstriyel faaliyetlerden etkilenen bir bölgededir. Yine endüstriyel faaliyetlerden uzak kırsal bölgelerde ve çanak benzeri topoğrafyanın üstünde kalan yüksek yerlerde en düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir.



Şekil 18. Toplam PAH konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları

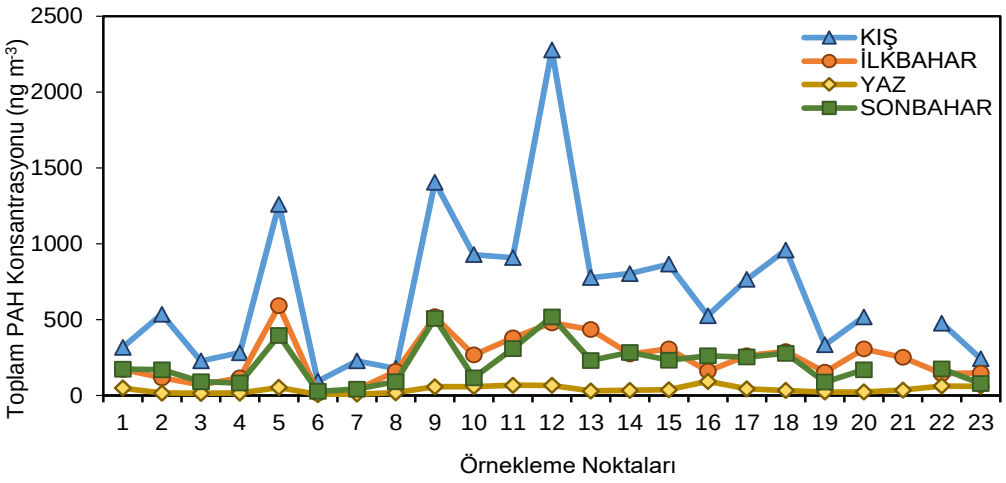
Yazın ise nispeten düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir (Şekil 18). Ancak yine birbiri içinde uyumlu benzer trendler; endüstriyel bölgelerde yüksek, kırsal bölgelerde düşük değerler elde edilmiştir. Kış aylarının evsel ısınmaya ek olarak düşük karışma yüksekliği ve enverziyon gibi ardışık etkilerinin yaz aylarında olmaması nispeten daha düşük konsantrasyonların elde edilmesine sebep olmuştur. Bunlara ek olarak daha önce de değinildiği üzere, PAHların OH ve NO_3 radikalleri ve ozonla kimyasal reaksiyonları yaz aylarında PAHların atmosferden uzaklaşma mekanizmalarından olduğu bilinmektedir (Albinet vd., 2008; Keyte vd., 2013). Yazın en yüksek PAH konsantrasyonunun elde edildiği nokta (94 ng m^{-3}) 16 numaralı örnekleme noktasının yer aldığı Tavşancıl'dır. Bu noktada aslında her mevsimde yüksek değerler elde edilmiştir (kışın 527, ilkbaharda 161 ve sonbaharda ise 262 ng m^{-3}). Tavşancıl sahilde karayollarına ait yakıt ikmal istasyonu limanı mevcuttur. Ayrıca büyük çaplı sıvı yakıt

ve kimyasal depolama tesisi için kullanılan farklı iki adet liman daha bulunmaktadır. Gemi emisyonlarının etkisiyle PAHların artış gösterdiği daha önce literatürde birçok kere belirtilmiştir (Gregoris vd., 2014; Zhao vd., 2013). Ayrıca Tavşancıl'a yakın çimento fabrikasına ait çamur yakma tesisi bulunmaktadır. Dolayısıyla tüm bu kaynaklar elde edilen bu yüksek konsantrasyon değerlerine katkıda bulunmuştur. Yine endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu ve otoyollara yakın olan noktalarda (9, 10, 11, 12, 22, 23) yüksek PAH değerleri bulunmuştur. Bu noktalara yakın limanlar ve kimyasal depolama tankları (motorin, fuel-oil, kalyak) mevcuttur. Dolayısıyla, yaz aylarında bu yakıtların buharlaşması sonucu petrojenik PAHlar açığa çıkmış ve diğer noktalara oranla daha yüksek değerlerin elde edilmesine sebep olmuştur. Sonuç olarak yazın elde edilen PAHların muhtemel kaynakları endüstriyel faaliyetler, trafik, gemi emisyonları ve depolanan çeşitli yakıtlardan buharlaşmadır diyebiliriz. Ayrıca proje yürütücüsünün Dilovası toprağında Eylül ayı için yaptığı çalışmada, Tavşancıl'da yine yüksek PAH konsantrasyonları elde edilmiştir (Çetin, 2016). Ayrıca mevcut çalışmadaki 23. noktaya denk gelen bir noktadan elde edilen PAH değerleri de o çalışmada yine çok yüksek bulunmuş olup mevcut bu çalışma ile örtüşen sonuçlar elde edilmiştir. Çok ilginçtir ki, ağır metaller ile ilgili yine toprakta yapılan çalışmada da (Çetin, 2014), özellikle arsenik, kurşun, kadmiyum ve çinko için 49 nokta arasından en yüksek değerler Tavşancıl'da elde edilmiştir. Bu sonuçlardan ve mevcut bu çalışmadaki sonuçlardan Tavşancıl bölgesi için ciddi kirlilik potansiyelinin olduğu yorumunu yapmak mümkün olmaktadır.



Şekil 19. Toplam PAH konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları

Genel olarak, örnekleme periyodunda genellikle kış aylarında daha yüksek PAH değerleri elde edilmiş olup sıcaklık artışıyla konsantrasyonlarda düşüş gözlenmiştir (Şekil 20). Benzer sıcaklık trendleri literatürde daha önce rapor edilmiştir (Aydın vd., 2014; Odabasi vd., 2006; Vardar vd., 2008). Özellikle kentsel alanlarda sıcaklıkla ters orantılı bu eğilim daha yoğun gözlenmiştir. Literatürde daha önce de belirtildiği gibi yanma kaynaklı PAHların havaların soğumasıyla artması beklenen bir sonuçtur (Pozo vd., 2012).



Şekil 20. Örnekleme noktalarında toplam PAHların mevsimsel değişimleri

Her mevsim ortalama toplam PAH değerlerini incelediğimizde kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar için sırasıyla; 722 ± 642, 250 ± 229, 41 ± 28 ve 211 ± 226 ng m^{-3} olduğunu görmekteyiz. Daha önce Bursa ili için yine pasif örnekleyiciler kullanarak benzer bir çalışma yapılmıştır (Evci vd., 2016). Bu çalışmada ise kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar için toplam PAH konsantrasyonlarını sırasıyla 141 ± 73, 74 ± 59, 7 ± 0,6 ve 840 ± 170 ng m^{-3} olarak bulmuşlardır. Bursa ilinin büyükşehir olduğunu, endüstri ve trafik yönünden de yoğun olduğunu düşünürsek, yazın 6 kat daha yüksek PAH konsantrasyonu elde ettiğimiz Dilovası ilçesi için bu yüksek farkın endüstriyel faaliyetlerin daha küçük bir alanda daha yoğun olmasından kaynaklandığını söyleyabiliriz. Genel olarak 6,4- 1100 ng m^{-3} aralığında PAH konsantrasyonları elde edilen Bursa ili için (Evci vd., 2016), yine de Dilovası'na kıyasla (4,2 ile 3842 ng m^{-3}) daha temizdir demek mümkündür. Üstelik bu çalışmaya dâhil edilmeyen Naftalin de Bursa'da ortalamalara dâhil edilmiş ve en çok bulunann PAHlar arasında rapor edilmiştir. Bunu da göze aldığımızda Dilovası için çok daha vahim sonuçların elde edildiği barizdir. Proje yürütücüsünün İstanbul için yaptığı benzer çalışmada ise ortalama 85,6 ng m^{-3} (11,7-302 ng m^{-3} aralığında) toplam PAH konsantrasyonu elde edilmiştir. Kışın ortalama konsantrasyon 117 ± 64 ng m^{-3}, diğer ayların ortalaması ise 56 ± 44 ng m^{-3} olarak bulunmuştur (Çetin vd., 2017). İstanbul'un hava kirliliği konusundaki tartışmalarının halen sürdüğü düşünülürse daha az nüfusa sahip olmasına rağmen, Dilovası ilçesinde elde edilen kat be kat yüksek PAH konsantrasyonunu yine bölgedeki yoğun sanayiye bağlamak mümkündür.

Kaya vd. (2012) Dilovası'na benzer endüstriyel bölge olan Aliağa'da yine pasif örnekleme yöntemi ile PAHları incelemişlerdir. Oldukça değişken değerler elde ettikleri çalışmalarında

ortalama PAH konsantrasyonunu 89,1± 114 ng m^{-3} olarak bulmuşlardır. Dilovası'na benzer özellikte bir bölge olan Aliağa'da yaklaşık 3 kat daha az ortalama PAH konsantrasyonu elde edilmiştir. Dilovası'nın Aliağa'ya göre daha yoğun bir sanayi bölgesi olması ve trafik yoğunluğunun daha fazla olması bu sonucu elde etmemize neden olarak gösterilebilir. Bunun yanında Sivaslıgil (2007) Dilovası ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Muallimköy kampüsünü içeren yüksek lisans tez çalışmasında aktif örnekleme sonucu Dilovası örnekleme noktasında 4280 ng m^{-3} toplam PAH konsantrasyonu elde etmiştir. Bursa ilinde yine aktif örnekleme ile yapılan çalışmada ise ısıtma mevsimi olan kış aylarında ortalama 1249 ng m^{-3}, bunun dışında kalan aylarda ise ortalama 153 ng m^{-3} PAH konsantrasyonları elde edilmiştir (Esen vd., 2008). Dünyada ise, Türkiye'deki çalışmaların aksine, pasif örnekleme yöntemi kullanılarak yapılan birçok çalışma mevcuttur. Tablo 15'te aktif ve pasif örnekleyicilerle yapılan çalışmaların sonuçları derlenmiştir. Genel olarak bu çalışmada elde edilen değerler yüksek değerlerdedir. Örneğin Şili'de yapılan çalışma kırsal, kentsel ve endüstriyel bölgeleri temsil etmesine karşın 26 – 225 ng m^{-3} aralığında değişen değerler elde edilmiştir (Pozo vd., 2012). Bu çalışmada elde edilen en yüksek değer Şili'de elde edilenden yaklaşık 17 kat daha yüksek olduğu düşünülürse, PAH açısından kirliliğin boyutu daha net görülmektedir. Superior Gölü çevresinde yine pasif örnekleme ile yapılan çalışmada 0,13-140 ng m^{-3} aralığında PAH değerleri elde edilmiştir (Ruge vd., 2015). En yüksek konsantrasyonlar endüstriyel bölgelerde ve gemi trafiğinin çok olduğu yerlerde elde edilmiştir. Bu çalışma nisan-kasım ayları arasında gerçeklşetirilmiş olup kış ayları çalışmaya dahil edilmemiştir. En yüksek değerin 140 ng m^{-3} olduğu ve bu bölgede demir- çelik fabrikalarının ve gemi trafiğinin olduğu düşünülürse, Dilovası'na kıyasla düşük değerlerin elde edildiği görülmektedir.

Tablo 15. Dünyada ve Türkiye'de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PAH değerleri (ng m^{-3}).

Aralığı	Yer	Özelliği	Referans
29-531	Pekin/Çin	Kırsal/kentsel	Wang vd., 2011
26-225	Şili	Kentsel/endüstriyel	Pozo vd., 2012
170-1770 [a]	Mısır	Kentsel/endüstriyel	Khairy ve Lohmann, 2013
0.13-140	Superior Gölü	Kentsel/Endüstriyel	Ruge vd., 2015
16-128 [a]	Atina/Yunanistan	Yarıkentsel	Vasilakos vd., 2007
44.3-129.2 [a]	Yunanistan	Kentsel	Tsapakis ve Stephanou, 2005a
4.1-57.2 [a]	Girit	Arka plan	Tsapakis ve Stephanou, 2005b
11.7-302	İstanbul	Kentsel	Çetin vd., 2017
28.6-1672[a]	Bursa/Türkiye	Kentsel	Esen vd., 2008
1.62-838	Aliağa/Türkiye	Kentsel/endüstriyel	Kaya vd., 2012
4.2-3842	Dilovası/Turkey	Kentsel/endüstriyel	Bu çalışma

[a] Aktif örnekleme sonucu elde edilen toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyon aralığı.

4.1.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)

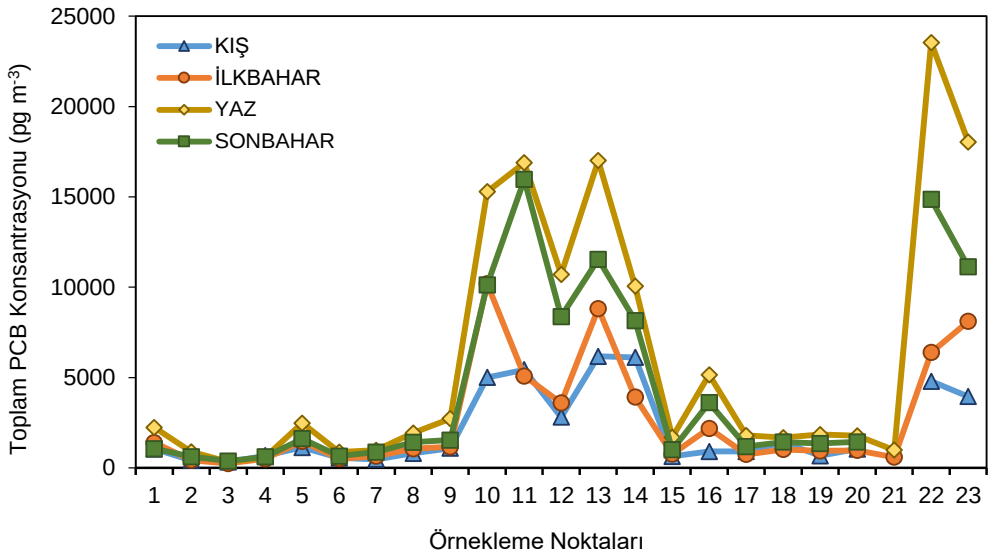
Pasif örnekleme çalışması sonucu 12 dönemde 23 noktadan elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 16'da sunulmuştur. Toplam PCB konsantrasyonu (Σ_{42}PCB) 177 ile 41781 pg m^{-3} aralığında değişmektedir (ORT±SS; 4152 ± 6072 pg m^{-3}). PCB-28, -18, -31 ve -33 en fazla elde edilen PCBlerdir. Bu kirleticilerin toplam PCB konsantrasyonlarına katkıları sırasıyla % 14,8 ± 2,3 (PCB-28), 18,4 ± 3,1 (PCB-18), 9,8 ± 1,5 (PCB-31) ve 8,6 ± 1,3 (PCB-33) olarak bulunmuştur. Elde edilen PCB konsantrasyonları da oldukça değişkenlik göstermektedirler. En düşük ve en yüksek elde edilen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 236 kat fark vardır.

Kuzu vd. (2013) PCBlerin endüstriyel bölgelerden salınımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Türkiye genelinde 92 kg PCB emisyonunun salındığı tahmini yapılmıştır. Bunun % 94'ünün demir çelik ve bakır sanayilerinden kaynaklandığı ve iki temel bölgenin bu emisyonlardan sorumlu olduğu (Dilovası ve Aliağa) yorumu yapılmıştır. Uygulanan model sonucunda endüstriyel bölgelerin potansiyel katkısı Dilovası için ortalama 244 pg m^{-3} bulunurken bu değer Aliağa için 126 pg m^{-3} olarak tahmin edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ortalama PCB değeri Kuzu vd. (2013) tarafından uygulanan model sonucunda ortaya çıkan değerden 17 kat daha fazladır. Dolayısıyla Dilovası'nda tahmin edilenin çok üstünde PCBler açısından kirlilik söz konusudur.

Tablo 16. Pasif örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg m^{-3})

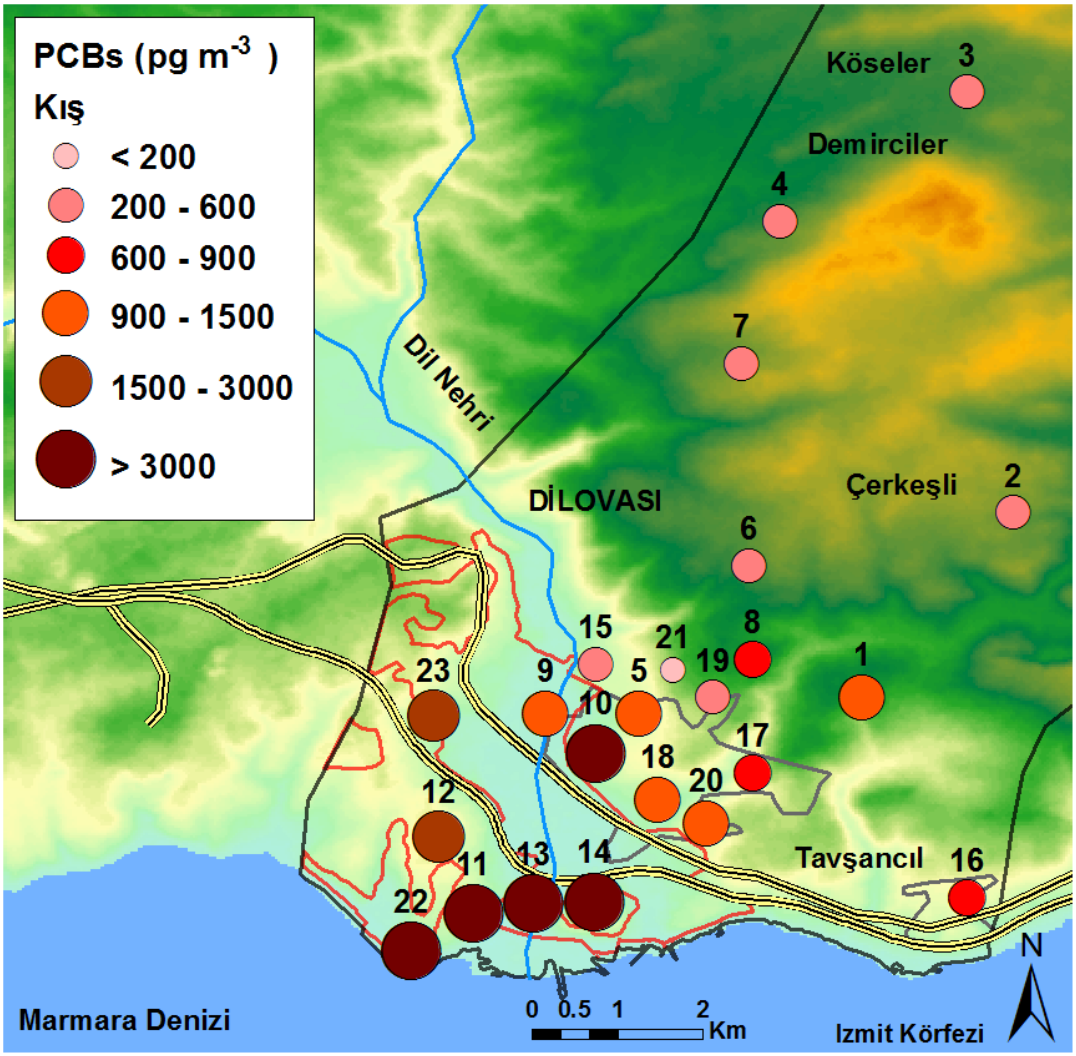
	MIN	MAK	ORT	SS	N
PCB-18	18	6 184	629	945	261
PCB-17	5	2 594	257	396	261
PCB-31	11	4 235	442	665	261
PCB-28	21	6 948	658	983	261
PCB-33	12	3 554	368	533	261
PCB-52	10	2 438	243	373	261
PCB-49	8	1 660	170	252	261
PCB-44	7	1 901	196	302	261
PCB-74	6	997	118	157	261
PCB-70	4	1 866	182	269	261
PCB-95	3	809	74	111	258
PCB-101	4	1 313	120	185	261
PCB-99	2	478	46	66	258
PCB-87	2	709	65	101	247
PCB-110	6	1 050	95	142	261
PCB-82	4	160	47	44	51
PCB-151	2	169	18	23	250
PCB-149	2	501	49	72	259
PCB-118	5	994	84	127	254
PCB-153	2	706	60	90	259
PCB-132	2	266	29	41	254
PCB-105	3	489	47	67	248
PCB-138	3	820	67	105	259
PCB-158	2	160	21	25	235
PCB-187	1	145	14	19	229
PCB-183	1	90	11	14	205
PCB-128	3	211	28	36	226
PCB-177	2	77	12	13	172
PCB-171	1	16	5	3	124
PCB-156	2	66	11	7	207
PCB-180	2	103	12	13	255
PCB-191	1	9	4	2	51
PCB-169	3	75	19	11	248
PCB-170	2	66	10	10	248
PCB-199	3	25	8	5	23
PCB-208	1	18	4	2	106
PCB-195	2	14	6	3	35
PCB-194	3	36	12	5	121
PCB-205	3	22	11	6	10
PCB-206	2	20	8	4	195
PCB-209	1	13	5	2	164
$\sum_{42}$PCB	177	41 781	4 152	6 072	261

PAHların aksine, örnekleme periyodunda genellikle yaz aylarında daha yüksek PCB değerleri elde edilmiş olup sıcaklık artışıyla konsantrasyonlarda da artış gözlenmiştir (Şekil 21). Daha önce Aydın vd. (2014) Aliağa için yaptıkları çalışmada da benzer eğilim elde etmişler ve bunu yaz aylarında sıcaklığın yükselmesiyle kaynaktan buharlaşmanın artmasına bağlamışlardır. Kalıcı Organik Kirleticiler üzerine düzenlenen Stokholm Sözleşmesi ile yasaklanmasına rağmen, kayda değer miktarlarda PCBlerin insineratörler (yakma fırınları), endüstriyel faaliyetlerden ve su yüzeyi ya da topraktan buharlaşma gibi çeşitli kaynaklardan atmosfere salındığı daha önceki birçok çalışmada rapor edilmiştir (Çetin vd., 2007; Min vd., 2013; Simcik vd., 1999). Dolayısıyla yaz aylarında elde edilen daha yüksek PCB konsantrasyonu, yüksek sıcaklıklarda PCBlerin kaynaklarından buharlaşmasına bağlanabilir.

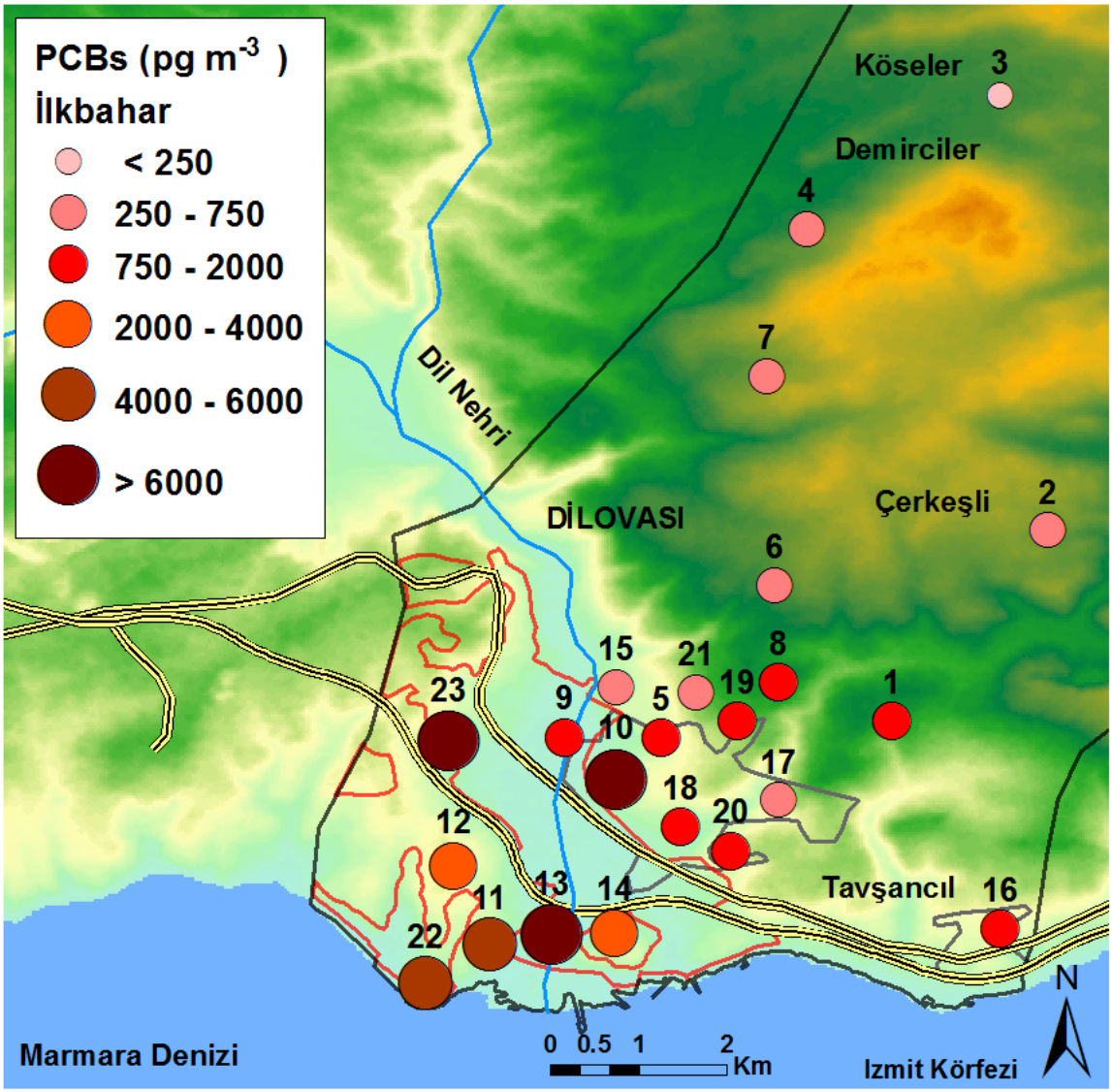


Şekil 21. Örnekleme noktalarında toplam PCBlerin mevsimsel değişimleri

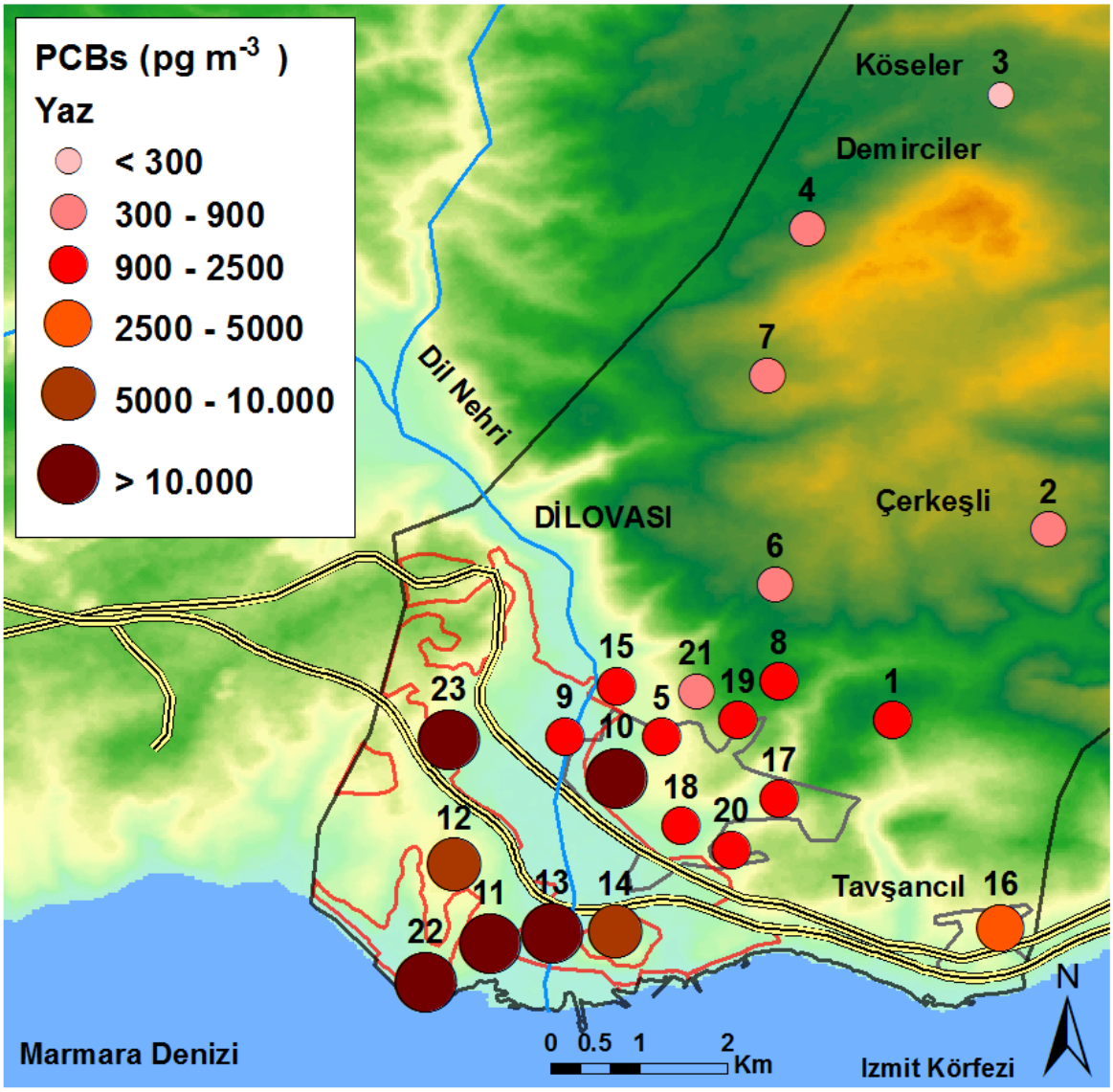
PCBlerin mekânsal ve zamansal değişimleri de kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için ayrı ayrı sırasıyla Şekil 22, 23, 24 ve 25'te gösterilmiştir. En düşük PCB konsantrasyonları Köseler (3), Demirciler (4) ve Çerkeşli (2) Köylerinde elde edilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar ise kentsel/endüstriyel bölgelerde, özellikle yaz aylarında gözlenmiştir (10, 11, 12, 13, 14, 22 ve 23 gibi). Tüm örnekleme periyotlarında, bu bölgelerde elde edilen PCB konsantrasyonları diğer bölgelere kıyasla daha yüksek değerlerdedir. PCBler için elde edilen gradyan; kırsal<yarıkırsal< kentsel<kentsel/endüstriyel şeklindedir. Daha önce Odabaşı vd. (2009) yaptıkları çalışmada demir-çelik fabrikalarının ciddi PCB yaydıklarını kanıtlamışlardır. Dolayısıyla endüstriyel bölgelerde elde edilen yüksek değerlerin başta demir-çelik fabrikaları olmak üzere endütrilerden salındığını söylemek mümkündür.



Şekil 22.Toplam PCB konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları

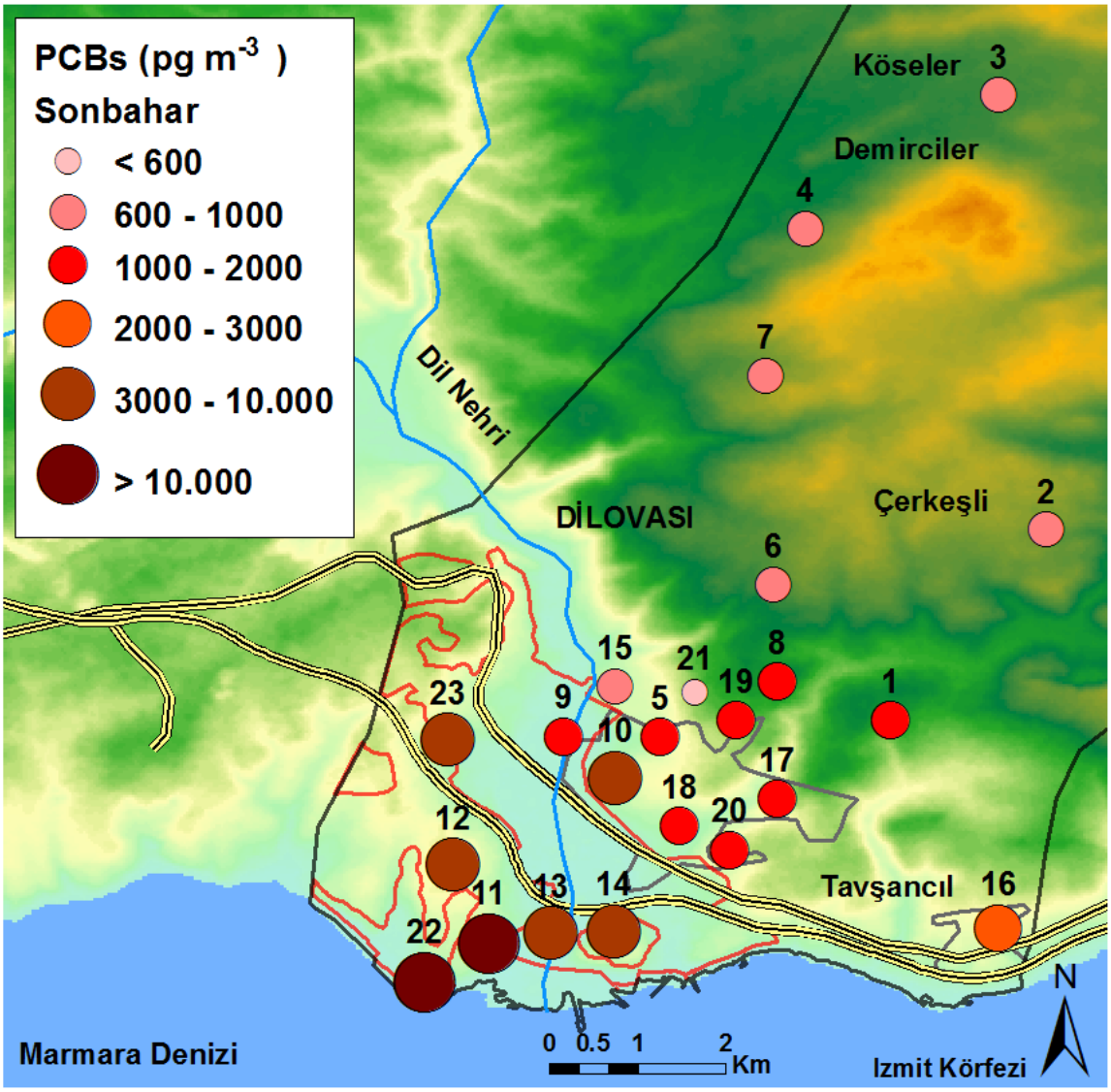


Şekil 23.Toplam PCB konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları



Şekil 24.Toplam PCB konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları

Özellikle 10, 11, 12, 13, 14, 22 ve 23 gibi endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu noktalarda her mevsim yüksek konsantrasyonlar elde edilmiştir. Burada demir-çelik, boya, kimya ve metalürji fabrikaları gibi farklı birçok sanayi kuruluşları mevcuttur. Dolayısıyla bu fabrikaların sabit PCB kaynakları olduğu ve PCB kirliliğine katkıda bulundukları çıkarımı yapılabilir. Daha önce proje yürütücüsünün Dilovası toprağı için yaptığı çalışmada, özellikle 22, 11 ve 13. noktalara denk gelen bölgenin PCBler, PCNler (Çetin 2016) ve de PBDEler (Çetin, 2014) açısından en kirli bölgeler olduğu rapor edilmiştir. Toprağın, hava kirletici kaynakların seviyelerini ve mekânsal dağılımlarını yansıtması açısından önemli bir ortam olduğu (Çetin vd., 2007; Çetin 2014; 2016) düşünülürse, bu bölgelerde daha önce elde edilen yüksek değerlerin bu çalışma ile örtüşmesi bu bölgelerin bu kirleticiler açısından ciddi kaynaklarının olduğu çıkarımını desteklemektedir.



Şekil 25.Toplam PCB konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları

Ortalama Σ_{42}PCB konsantrasyonunun mevsimlere göre değişimi ise ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış ayları için sırasıyla; 2641 ± 3320, 6453 ± 8463, 4824 ± 6119 ve 2209 ± 2217 pg m^{-3} olarak bulunmuştur. Bu değerlerden de görüldüğü üzere PAHlar kadar keskin mevsimsel değişim gözlenmemesine karşın, yaz aylarında kış aylarının yaklaşık 3 katı fazla değerler elde edilmiştir. Literatürde daha önce yapılmış Dilovası atmosferinde PCBlerle ilgili çalışma mevcut değildir. Ancak Çetin vd. (2007) tarafından benzer endüstriyel bölge olan Aliağa'da aktif örnekleme yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmada endüstriyel bölgelerde yazın 3136 ± 824, kışın ise 1371 ± 642 pg m^{-3} PCB konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu çalışmada yaklaşık 2 kat yüksek değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar da daha önce Kuzu vd. (2013) tarafından rapor edilen Dilovası'nın PCB kirliliğine katkısı Aliağa'dan yaklaşık 2 kat daha

fazladır yorumunu destekler niteliktedir. Bunun yanında Aliağa'da yine pasif örnekleyiciler ile yapılan çalışmada oldukça değişken değerler bulunmuş olup, ortalama PCB konsantrasyonu 8727 ± 21989 pg m^{-3} olarak elde edilmiştir (Kaya vd., 2012). Mevcut bu çalışmada elde edilen değerlerin yaklaşık 2 katı daha fazla sonuçlar elde edilen bu çalışma, Çetin vd. (2007) tarafından yapılan çalışmadan yaklaşık 5 yıl sonra gerçekleştirilmiştir. Aliağa'ya birçok yeni fabrikanın yapıldığı dikkate alınırsa PCBler yönünden kirliliğin artış göstermiş olduğu yorumunu yapmak yanlış olmayacaktır. Bu kirleticilerin olumsuz sağlık etkileri düşünüldüğünde Dilovası gibi çok daha yoğun bir sanayi bölgesinin gün gün genişlediği de dikkate alınarak ciddi tedbirlerin alınması gerekliliği ortadadır.

Çetin vd., (2017) tarafından yine pasif örnekleyicilerle İstanbul'da yapılan çalışmada 82-821 pg m^{-3} aralığında ve ortalama 246 pg m^{-3} PCB konsantrasyonu elde edilmiştir. Tablo 17'de dünyada ve ülkemizde PCBler üzerine yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir. Pozo vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada 40-350 pg m^{-3} aralığında değerler elde edilmiştir. Kentsel ve endüstriyel bir bölgede gerçekleştirildiği düşünülürse mevcut elde edilen sonuçların çok altında değerler bulunması ilginçtir (yaklaşık 4 ile 120 kat daha düşük). Hatta İstanbul'dan elde edilen değerlerin de yaklaşık yarısı kadar sonuçlar elde edilmiştir. Çin'de endüstriyel bir bölgede gerçekleştirilen çalışmada ise Dilovası'na yakın değerler elde edilmiştir (Hogarh vd., 2012). Elektronik atıkların en büyük PCB kaynakları olduğu ve genelde Çin vb uzak doğu ülkelerinde depolandığı düşünülürse, bu bölgelerde yapılan çalışmalarda yüksek değerlerin elde edilmesi beklenen bir durumdur.

Tablo 17. Dünyada ve Türkiye'de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PCB değerleri (pg m^{-3})

Aralığı	Yer	Özelliği	Referanslar
40-350	Şili	Kentsel/endüstriyel	Pozo vd., 2012
300-2.500	Çin	Kırsal/kentsel	Hogarh vd., 2012
4.200-11.400	Çin	Endüstriyel	Li vd., 2008
2-4.300	Hindistan	Tarımsal	Pozo vd., 2011
10-300	Sicilya	Kırsal/kentsel	Pozo vd., 2016
82-821	İstanbul/Türkiye	Kentsel	Çetin vd., 2017
316-570 [a]	Bursa/Türkiye	Kırsal	Cindoruk ve Taşdemir, 2010
314-3.136 [a]	Izmir/Türkiye	Kentsel/endüstriyel	Çetin vd., 2007
134-230.958	Aliağa/Türkiye	Kentsel/endüstriyel	Kaya vd., 2012
177-41.781	Dilovası/Türkiye	Kentsel/Endüstriyel	Bu çalışma

[a] Aktif örnekleme sonucu elde edilen toplam (gaz+partikül) PCB konsantrasyon aralığı.

4.2 Kuru Çökelme Örneklemesi

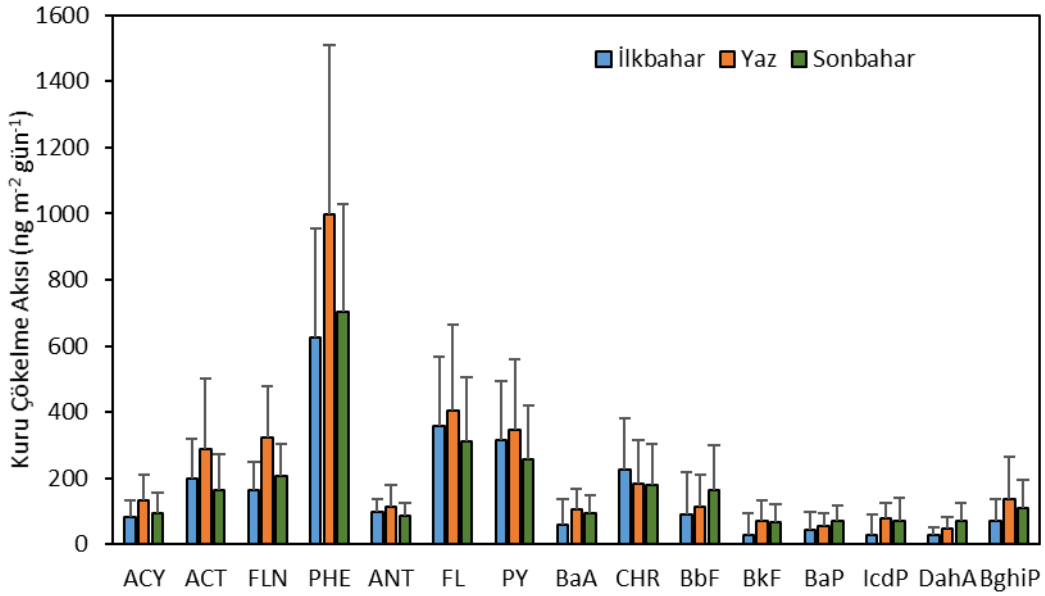
Kuru çökelme örneklerinin yağışın olmadığı günlerde 10-15 gün süre ile araziye yerleştirilmesi planlanmaktaydı. Ancak hava şartlarının olumsuz olması, yağışın olmadığı gün sayısının 3-4 günü geçmemesi nedeniyle ilkbaharda 8 günlük örnekleme süresinde 1 adet, yazın 13 günlük örnekleme süresinde 1 adet ve sonbaharda 5 günlük örnekleme süresinde 1 adet olmak üzere toplam 3 set kuru çökelme örneklemesi yapılabilmiştir. Kuru çökelme akısı (ng m^{-2} $gün^{-1}$) filtre üzerinde toplanan partikül miktarının (ng), filtre alanı (m^2) ve örnekleme zamanına (gün) bölünmesi ile elde edilmiştir.

4.2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)

PAHlar için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri Tablo 18'de, mevsimsel olarak değişimleri ise Şekil 26'da verilmiştir. Üç örnekleme periyodunda Σ_{15}PAH için bulunan değerler 829 ile 7424 ng m^{-2} $gün^{-1}$ aralığında değişmektedir (2950 ± 1349 ng m^{-2} $gün^{-1}$). Yine fenantren (PHE, % katkısı; 28,4 ± 2,8) en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu floranten (FL; % 11,8 ± 1,2) ve piren (PY; % 9,9 ± 1,1) izlemektedir. Ağır PAHların toplam akıya katkıları ise pasif örneklemede elde edilenlere oranla daha yüksektir. Bunun sebebi ise ağır PAHların daha çok partikül fazda bulunmaları ve pasif örneklenme ile genel olarak gaz faz türlerin daha fazla tutulmasıdır (Harner vd., 2006). Örneğin benzo(ghi)perilen (BghiP) pasif örneklemede toplam PAHlara katkısı ortalama % 0,7 ± 0,9 iken, kuru çökelme akısına katkısı ortalama % 4,3 ± 1,4 olarak bulunmuştur.

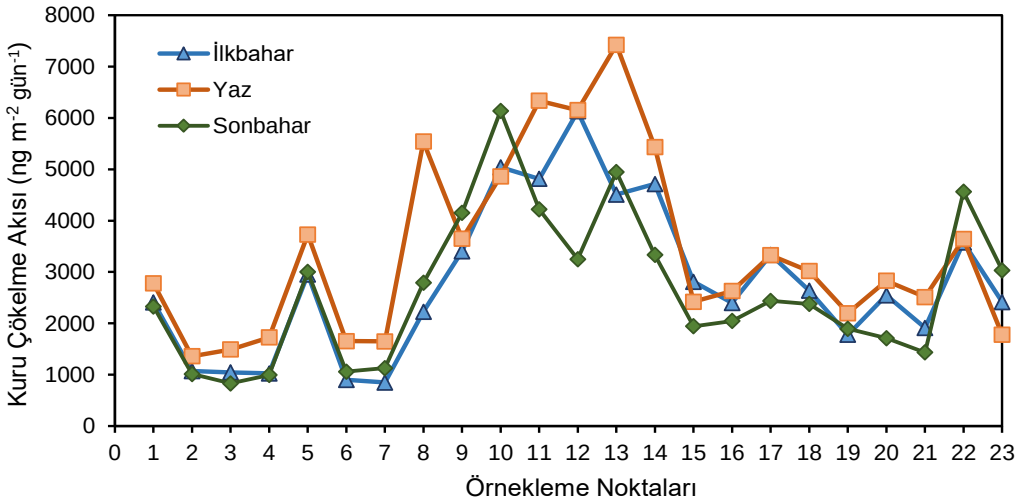
Tablo 18.PAHlar için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri (ng m^{-2} $gün^{-1}$)

PAH	MIN	MAK	ORT	SS	N
ACY	36	341	106	64	69
ACT	40	869	219	102	69
FLN	70	697	245	87	69
PHE	291	1908	810	314	69
ANT	33	247	96	37	69
FL	81	968	360	183	69
PY	68	853	303	154	69
BaA	18	350	104	51	69
CHR	21	730	187	116	69
BbF	7	582	147	127	69
BkF	5	235	72	52	69
BaP	6	201	68	39	69
IcdP	8	299	81	64	59
DahA	8	201	53	52	60
BghiP	18	534	129	79	64
Σ_{15}PAH	829	7424	2950	1349	69



Şekil 26. Her bir PAH türünün kuru çökelme akısı değerleri ve mevsimsel değişimleri

Her bir örnekleme noktasında elde edilen toplam PAH kuru çökelme akısı ve mevsimsel değişimleri ise Şekil 27'de sunulmuştur. Trafiğin yoğun olduğu ve endüstriyel bölgelerde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Kırsal alanlarda ise yine en düşük değerler bulunmuştur. Yaz aylarında nispeten daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bunun muhtemel sebebi ise yaz aylarının daha kuru geçmesi sebebiyle partikül madde miktarındaki artış olabilir. Bozlaker vd. (2008a) Aliağa'da yaptıkları çalışmada da yaz aylarında daha yüksek kuru çökelme akısı elde etmişler ve bunu gerek toprak, gerekse yollardaki tozların yeniden askıya geçmesi (re-suspension) olayı ile açıklamışlardır. Yaz aylarında toplam PAHlar için ortalama kuru çökelme akısını 5792 ± 3516 ng m^{-2} $gün^{-1}$ olarak bulurken, kışın 2650 ± 1829 ng m^{-2} $gün^{-1}$ değerleri elde etmişlerdir. Pekey vd. (2007) Kocaeli ilinde bir noktada gerçekleştirdikleri çalışmalarında ise toplam kuru çökelme akısını 34 - 1770 ng m^{-2} $gün^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Literatürde Dilovası ilçesinde yapılmış benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 27. Toplam PAHlar için her bir örnekleme noktası için elde edilen kuru çökelme akıları ve mevsimsel değişimleri.

4.2.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)

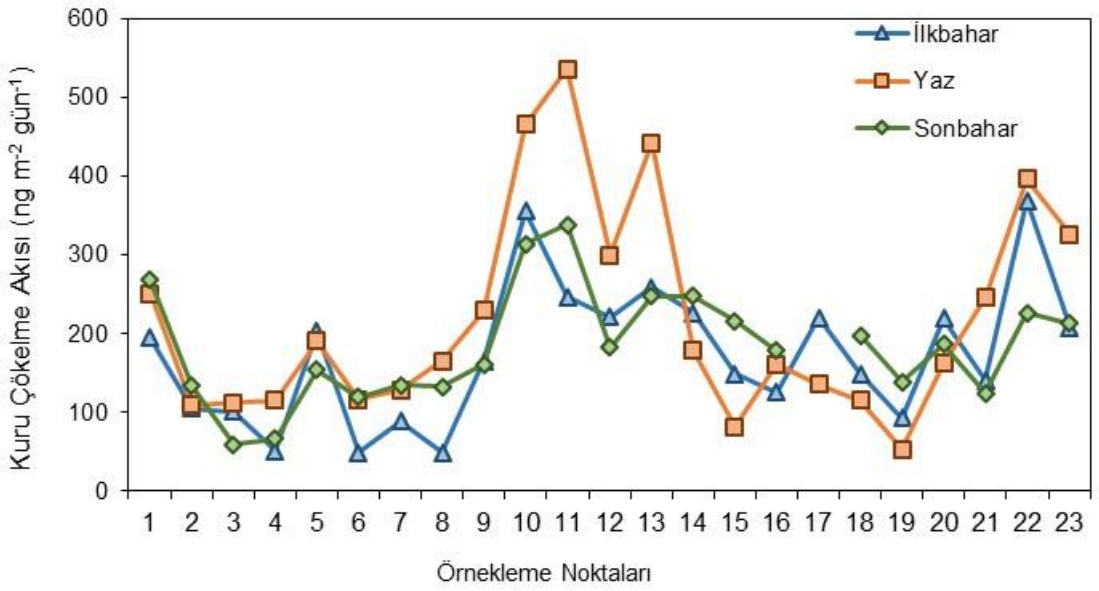
PCBler için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri Tablo 19'da verilmiştir. Üç örnekleme periyodunda Σ_{42}PCB için bulunan değerler 47,9 ile 535 ng m^{-2} $gün^{-1}$ aralığında değişmektedir (191 ± 102 ng m^{-2} $gün^{-1}$). Pasif örnekleyicilere benzer olarak, PCB-28 ve -33 baskın türler olsa da molekül ağırlığı yüksek olan PCBlerin toplam kuru çökelme akısına katkısı azımsanmayacak değerlerdedir. Bunun sebebi ise ağır olan PCBlerin daha fazla partikül fazda olmaları ve pasif örnekleyicilerde ise daha çok gaz faz kirleticilerin tutulması ile açıklanabilir (Harner vd., 2006).

Tablo 19. PCBler için hesaplanan kuru çökelme akısı değerleri (ng m^{-2} $gün^{-1}$)

	MIN	MAK	ORT	SS	N
PCB-18	4,2	50,9	18,5	9,9	67
PCB-17	2,5	27,0	10,6	5,0	66
PCB-31	4,7	35,7	14,3	6,9	66
PCB-28	4,7	59,8	22,8	10,9	67
PCB-33	3,5	59,6	20,3	12,3	68
PCB-52	3,1	38,3	12,0	6,3	60
PCB-49	3,1	27,5	10,5	5,0	44
PCB-44	2,2	29,2	10,0	5,1	37
PCB-74	2,4	23,5	9,3	4,7	47
PCB-70	3,0	26,6	9,8	5,7	47
PCB-95	0,9	7,5	5,0	1,7	9
PCB-101	1,7	24,8	8,8	5,0	27
PCB-99	0,7	16,8	5,8	3,0	28
PCB-87	2,3	11,5	6,6	3,0	17
PCB-110	2,4	22,1	8,4	4,4	57
PCB-82	1,0	6,8	5,8	1,0	5
PCB-151	0,7	15,5	4,2	3,2	16
PCB-149	0,8	21,3	5,3	3,6	37
PCB-118	1,7	29,2	10,5	6,2	53
PCB-153	1,2	17,1	8,1	4,0	43
PCB-132	0,7	17,3	5,8	3,1	33
PCB-105	1,3	19,0	6,7	4,4	23
PCB-138	2,0	21,3	8,3	4,9	36
PCB-158	1,1	20,0	7,5	4,0	32
PCB-187	0,8	8,6	4,8	2,1	9
PCB-183	0,7	10,9	4,1	2,6	10
PCB-128	0,5	8,9	5,7	2,1	14
PCB-177	1,7	8,7	4,9	2,6	7
PCB-171	1,0	6,6	3,8	2,1	6
PCB-156	0,8	8,0	4,4	1,5	15
PCB-180	1,3	13,3	5,4	2,4	28
PCB-191	0,2	12,5	7,3	2,6	13
PCB-169	0,9	11,1	6,1	2,5	22
PCB-170	0,9	10,8	6,3	2,3	33
PCB-199	2,7	11,4	7,3	2,6	15
PCB-208	2,2	16,4	7,4	3,4	20
PCB-195	-	-	-	-	-
PCB-194	2,5	13,3	8,5	2,8	14
PCB-205	1,6	6,8	5,7	1,6	2
PCB-206	1,0	14,8	7,3	2,6	34
PCB-209	0,7	9,7	4,4	1,6	30
$\sum_{42}$PCB	47,9	535	191	102	68

Her bir örnekleme noktası için bulunan toplam PCBler için kuru çökelme akıları ve mevsimsel değişimleri ise Şekil 28'de verilmiştir. Endüstriyel bölgelerde daha yüksek değerler elde edilirken kırsal alanlarda en düşük değerler hesaplanmıştır. Endüstriyel bölgelerde mevsimsel değişimler daha net gözlemlenirken, bunun dışında kalan alanlarda çok fazla değişim görülmemiştir. PCBlerin sadece yanma değil kaynaktan buharlaşma sonucu da atmosfere salındığı bilinmektedir. Dolayısıyla endüstriyel bölgelerde gözlenen daha net mevsimsel değişim bu bölgelerde mevcut PCB kaynaklarından sıcaklığın artmasıyla buharlaşma ve bu kirleticilerin mevcut partiküllere yapışarak çökelmesi sonucu olduğu yorumu yapılabilir. Ayrıca yağışın olmadığı kuru yaz aylarında rüzgar vb. etkisiyle endüstriyel bölgelerde daha yüksek konsantrasyonlarda olan PCBlerin toprak yüzeyinden havalanarak havada asılı partiküller halinde atmosfere taşınması (re-suspension) muhtemeldir. Tüm bunların etkisiyle endüstriyel bölgelerde yaz aylarında daha net bir konsantrasyon farkı gözlenmiştir.

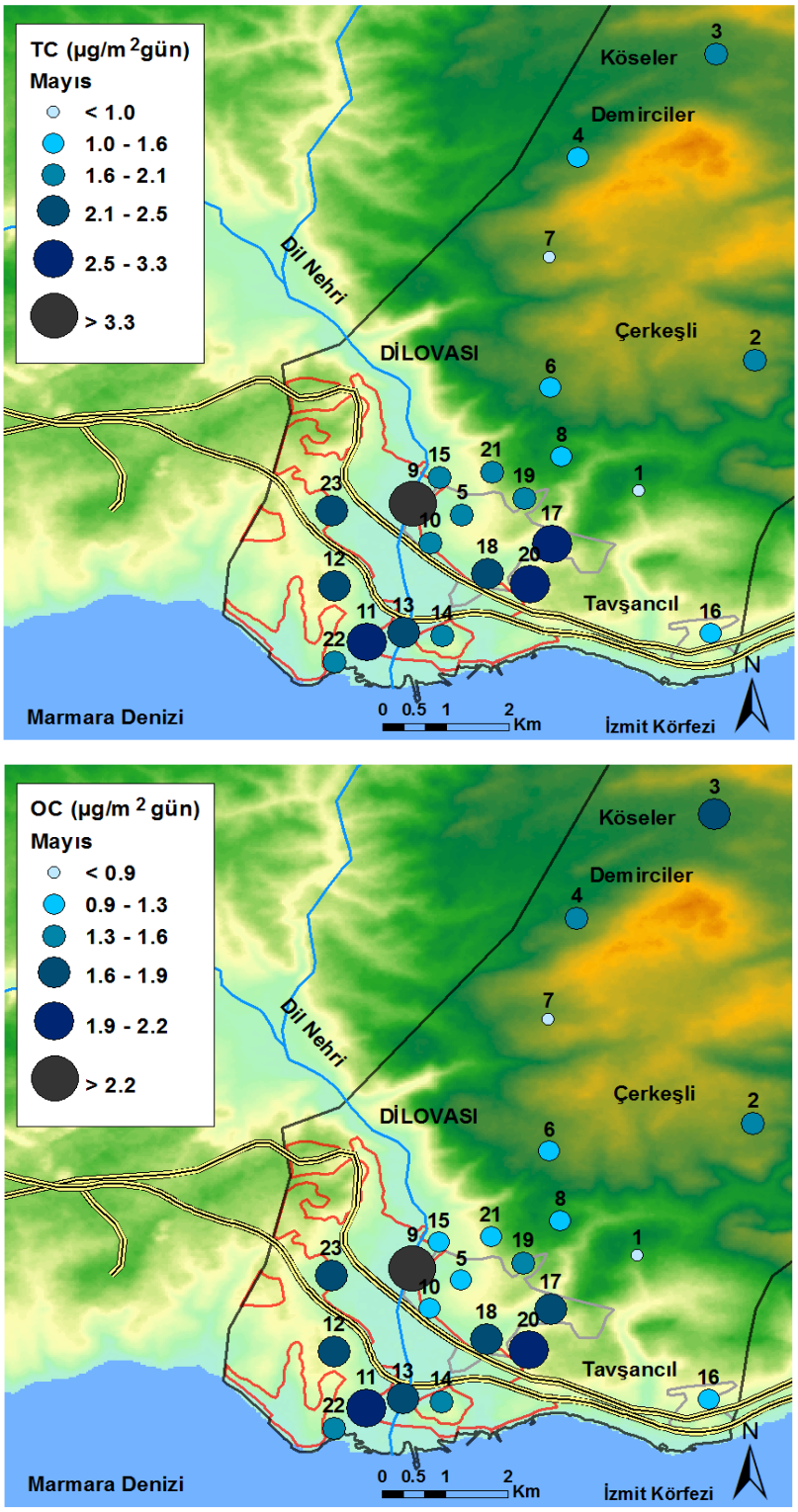
Daha önce Dilovası'nı kapsayan benzer çalışmaya rastlanmamıştır. Bozlaker vd. (2008b) Aliağa'da yaptıkları çalışmada PCBler için yaz mevsiminde kuru çökelme akısını 349 ± 183 ng m^{-2} $gün^{-1}$ olarak bulmuşlardır.



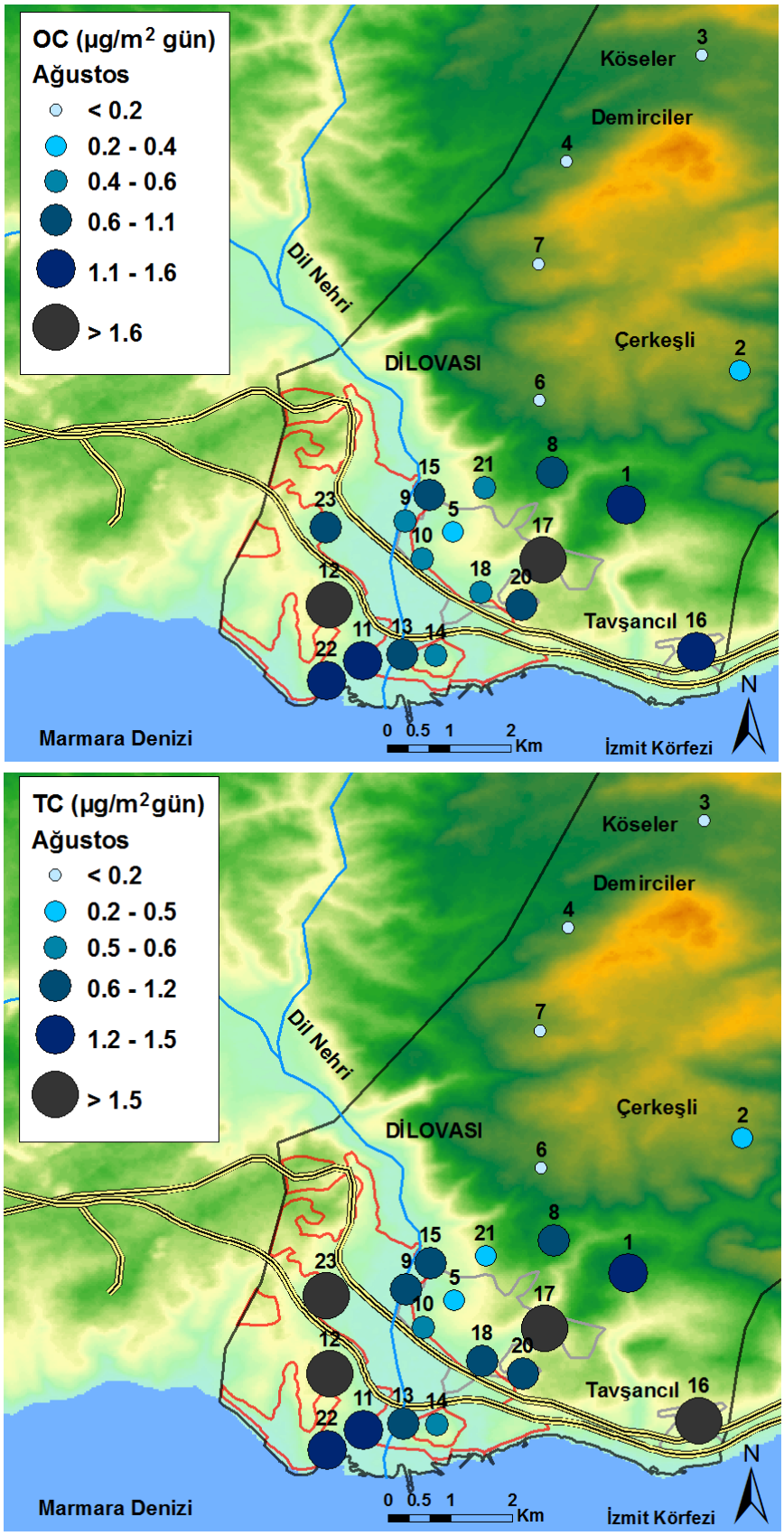
Şekil 28. Toplam PCBler için her bir örnekleme noktası için bulunan kuru çökelme akıları ve mevsimsel değişimleri

4.2.3 Toplam Carbon/Organik Karbon TC/OC

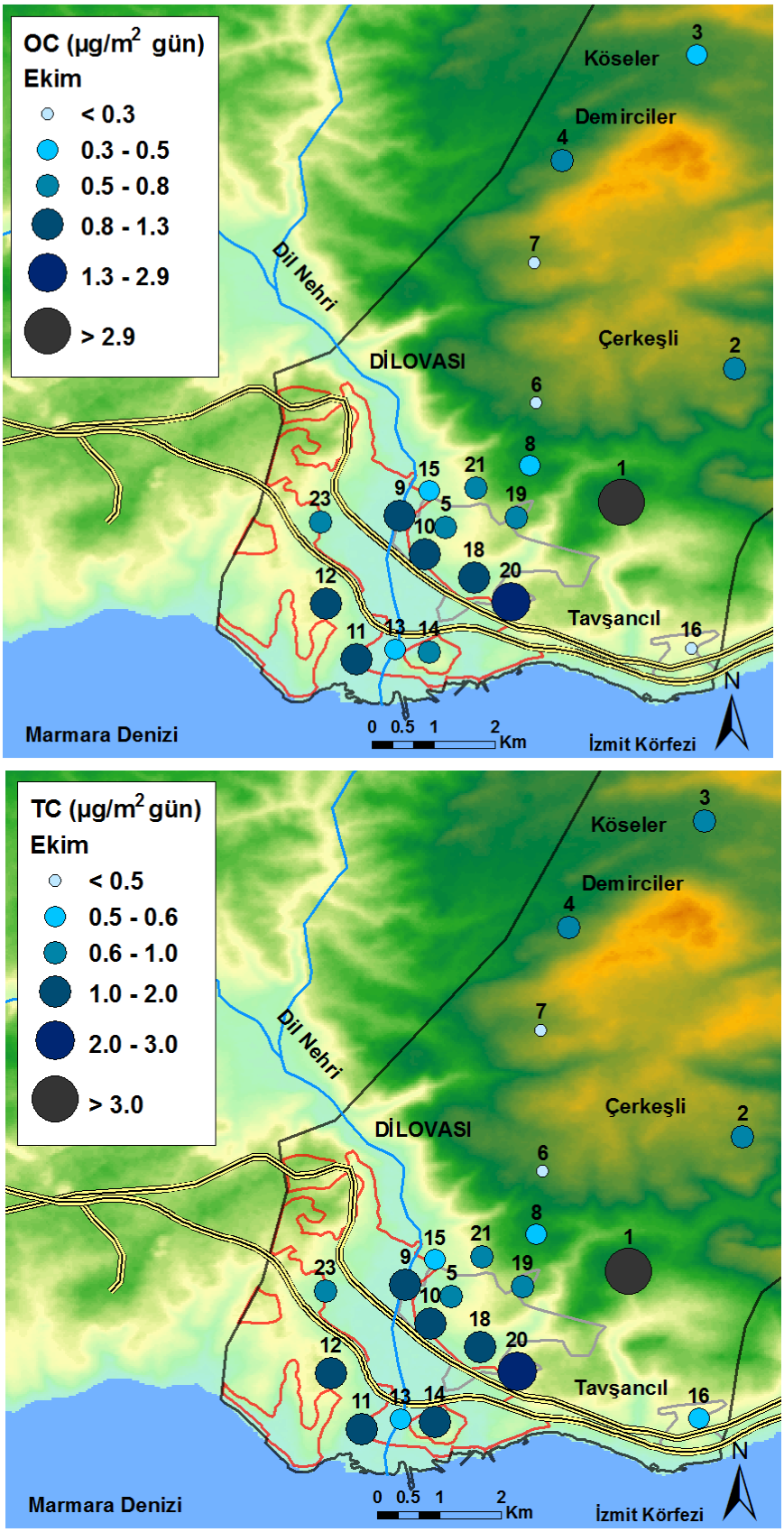
Bu çalışma kapsamında quartz filtreler üzerine toplanan kuru çökelme örneklerinde toplam karbon ve organik karbon verilerinin toplanan 3 farklı ay için mekânsal değişimleri sırasıyla Şekil 29, 30 ve 31'de verilmiştir.



Şekil 29. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Mayıs ayı için mekânsal değişimleri



Şekil 30. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Ağustos ayı için mekânsal değişimleri

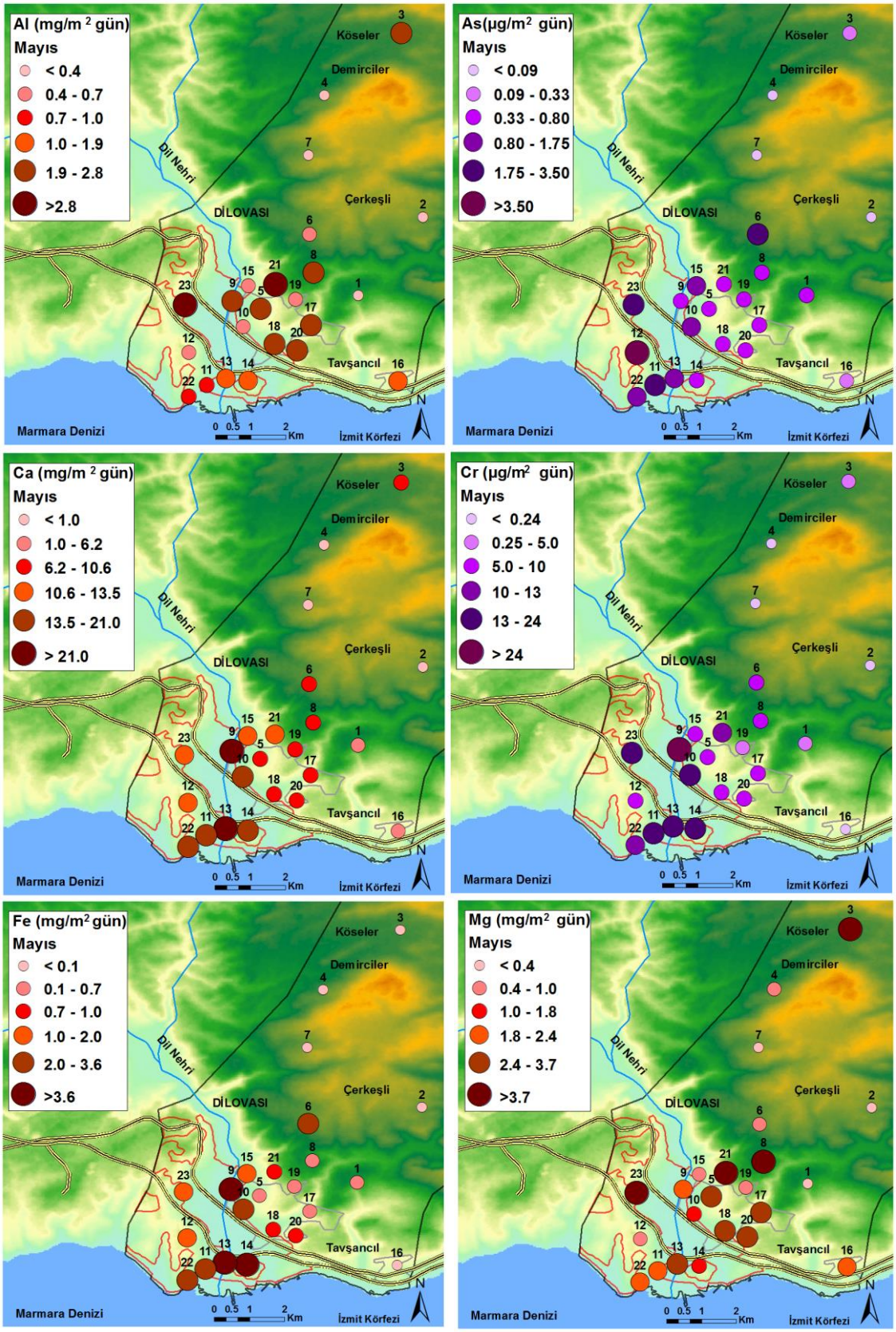


Şekil 31. Toplanan kuru çökelme örneklerinden elde edilen TC/OC verilerinin Ekim ayı için mekânsal değişimleri

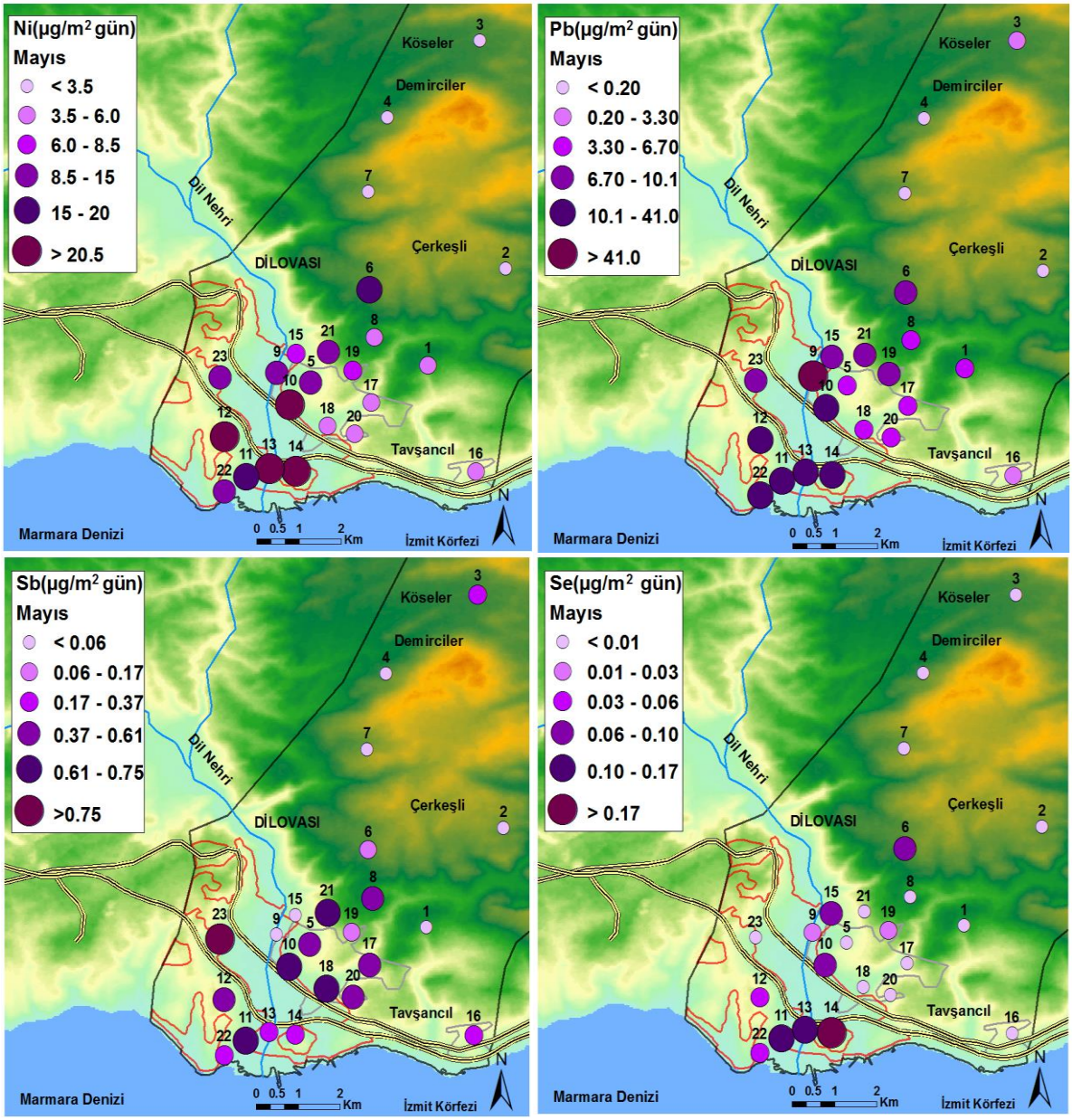
Şekillerden de görüleceği gibi mayıs ve ekim aylarında daha yakın değerler elde edilmiş, yaz aylarında nispeten daha düşük değerler gözlenmiştir. Mayıs ayında en yüksek değer 9 noktasında (Mimar Sinan Mahalllesi) elde edilmiştir.. Ağustos ayında ise 12 ve 17. noktalarda yüksek değerler elde edilmiş olup genel olarak çok fazla uç değerler gözlenmemiştir. Ekim ayında ise 1. örnekleme noktasında (Kömürcüler sitesi) yüksek değerler elde edimiştir.

4.2.4 Metaller

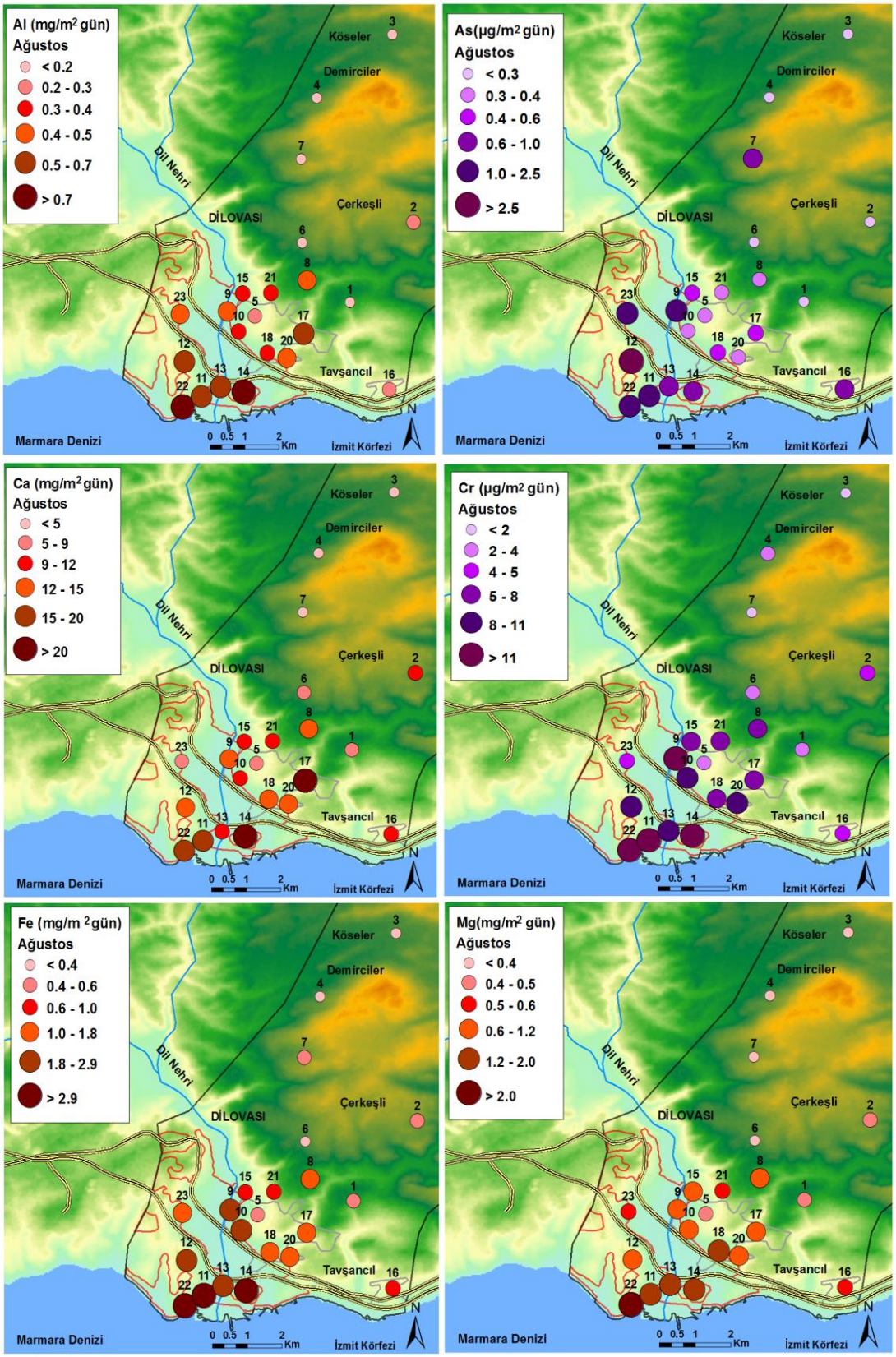
Quartz filtreler üzerinde toplanan kuru çökelme tozu çok fazla olmadığı için, hem iyonlara hem de metallere bakmak için filtreleri bölsek her iki grup kirleticilerin de dedeksiyon limitinin altında kalma ihtimali çok yüksek olduğu için, iyonlara bakılmamış, kalan parçaların hepsi metal analizi için kullanılmıştır. Yine 3 ay için seçilen bazı metalların sonuçları sırasıyla Şekil 32, 33 ve 34'te verilmiştir.



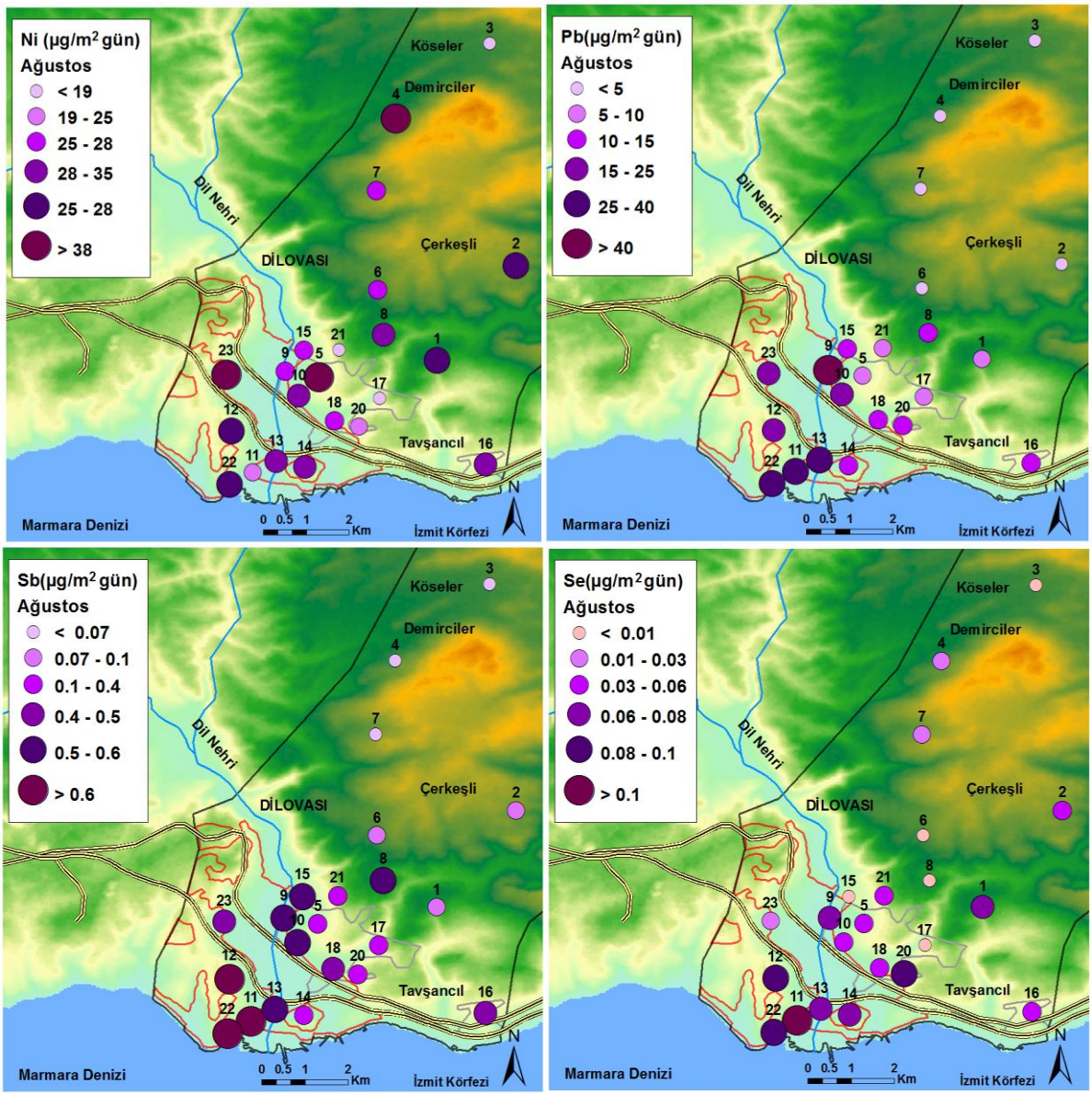
Şekil 32. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Mayıs ayı için mekânsal değişimleri



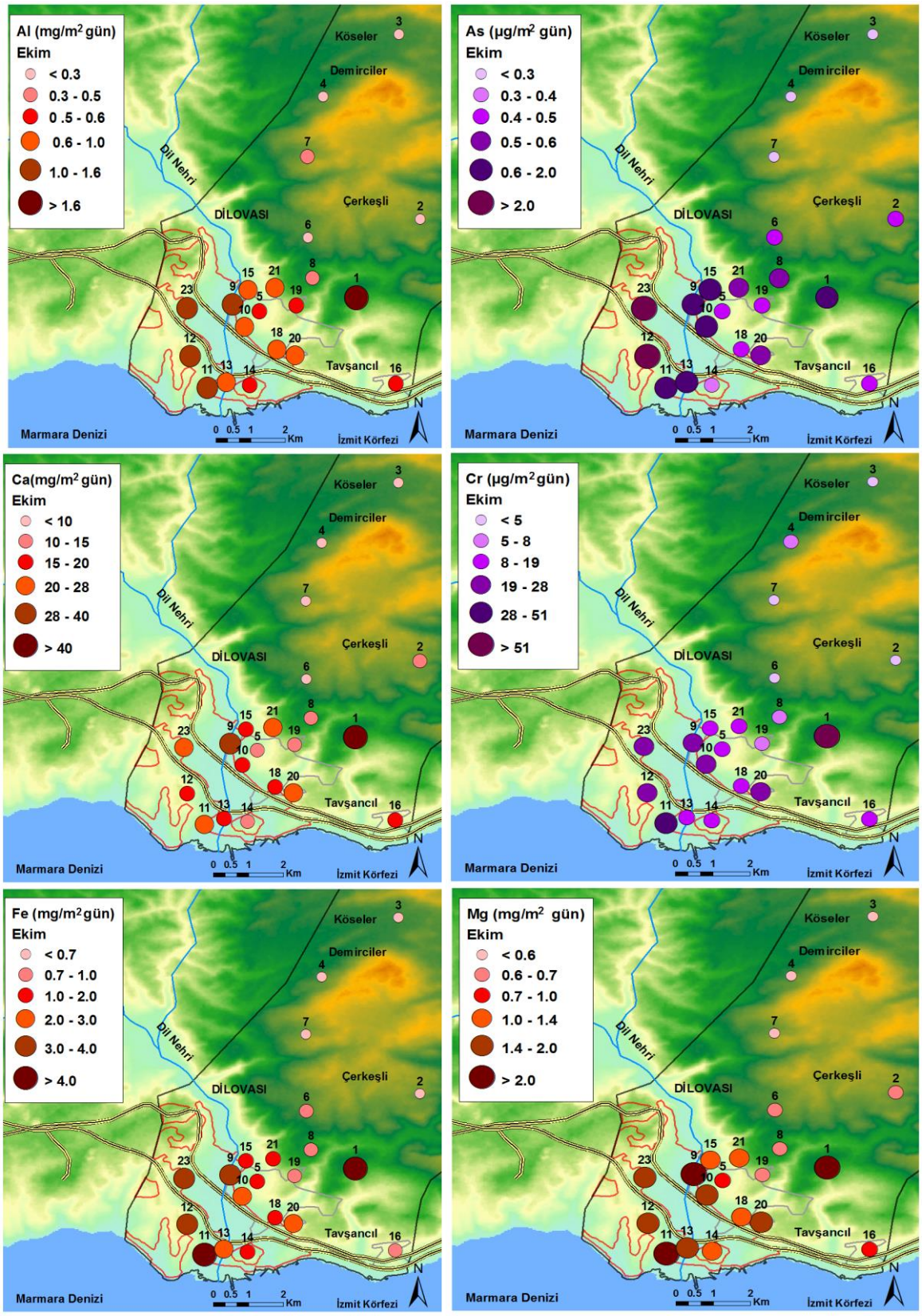
Şekil 32. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Mayıs ayı için mekânsal değişimleri (devam)



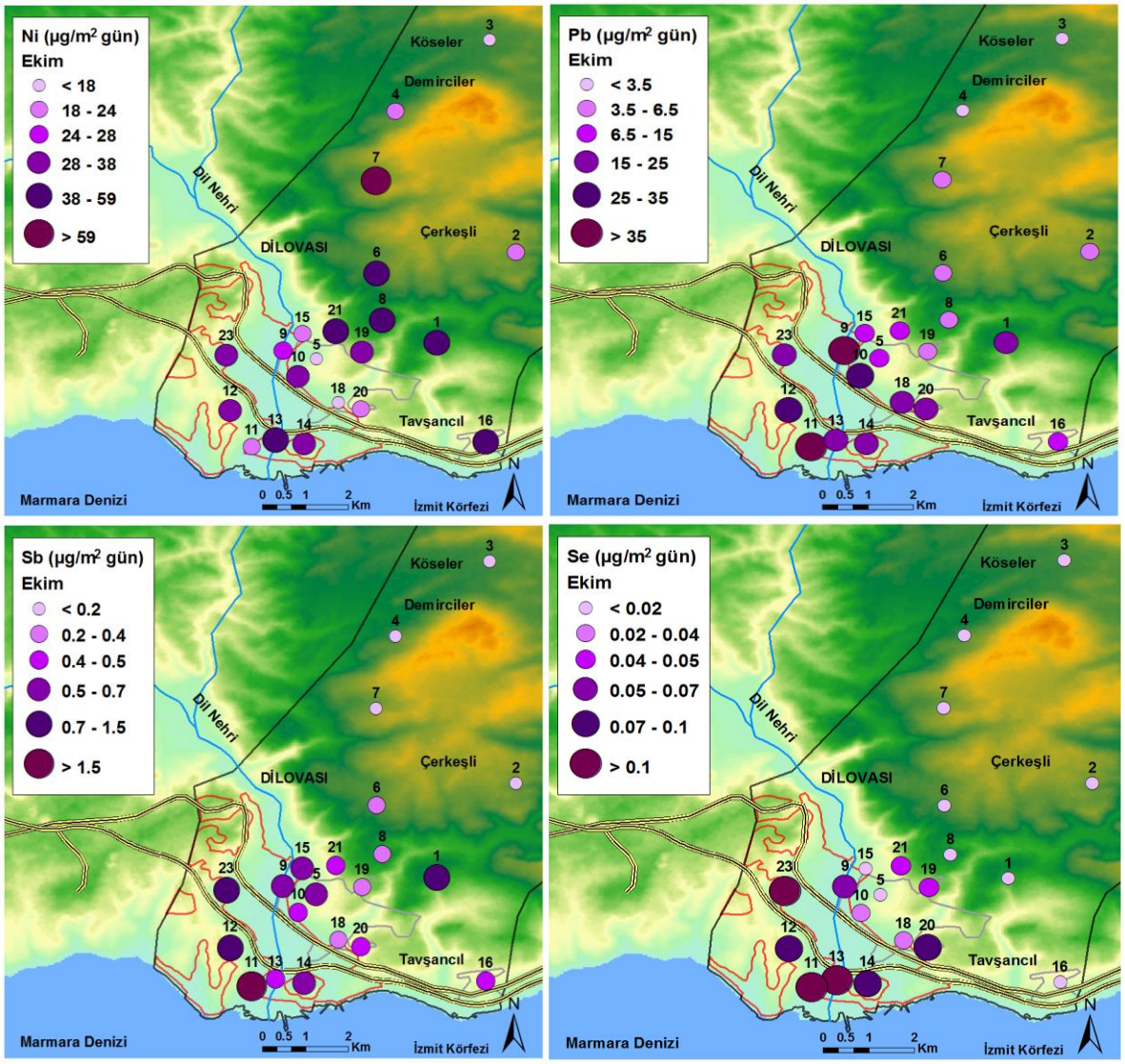
Şekil 33. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ağustos ayı için mekânsal değişimleri



Şekil 33. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ağustos ayı için mekânsal değişimleri (devam)



Şekil 34. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ekim ayı için mekânsal değişimleri



Şekil 34. Kuru çökelme örneklerinde elde edilen metallerin Ekim ayı için mekânsal değişimleri (devam)

Şekillerden de görüldüğü gibi antropojen özellikli metaller mevsimsel olarak çok fazla değişmemiştir. Dolayısıyla daha çok trafik ve endüstrilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kış aylarında örnek alınamamasından dolayı evsel ısınma kaynaklı olabilecek metallerin gözlenmesi mümkün olamamıştır.

4.3 Sabit istasyonda Elde Edilen Sonuçlar

4.3.1 Meteoroloji

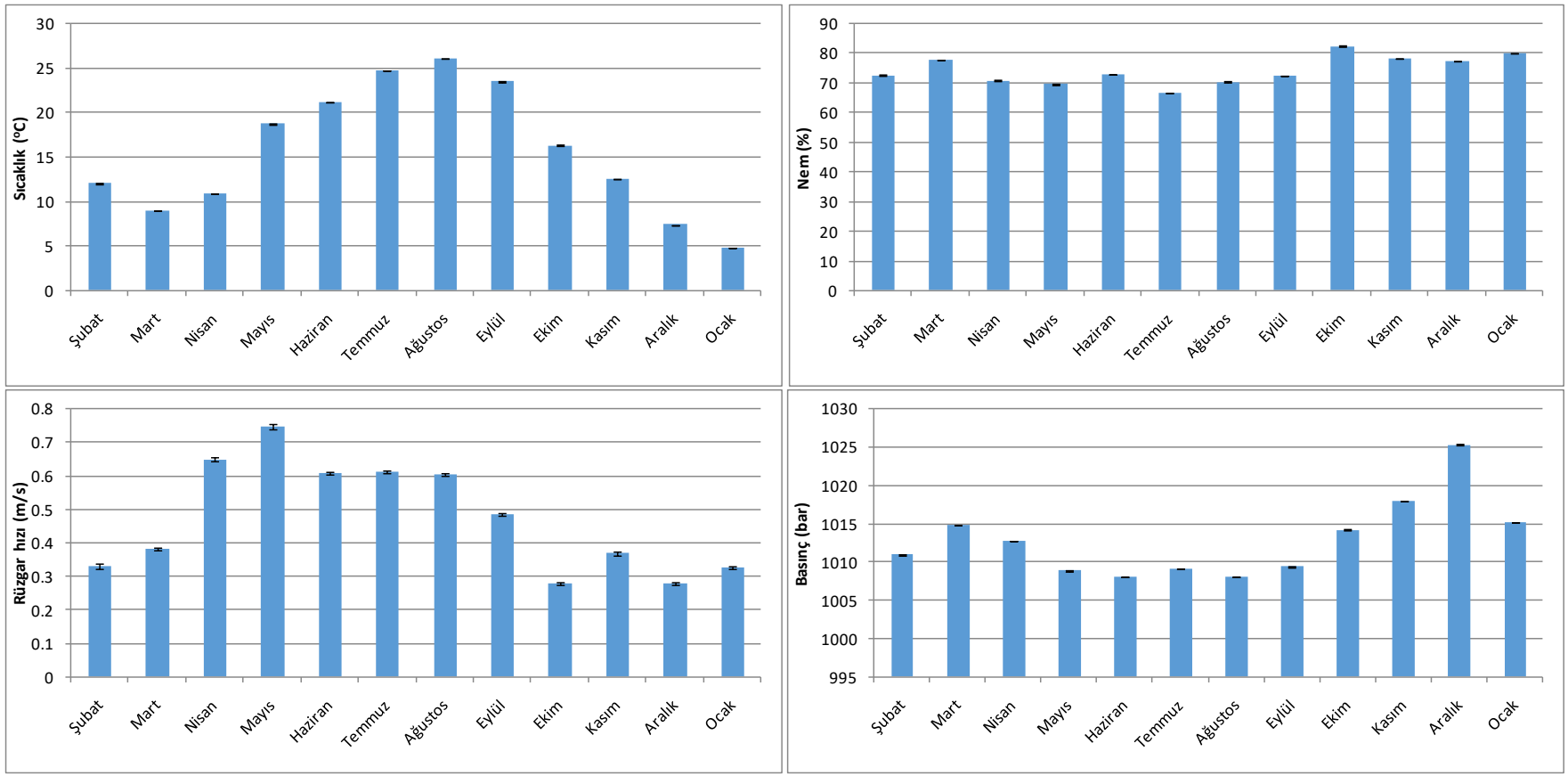
Dilovası Belediyesi'nin bahçesine 5 Şubat 2015 tarihinde yerleştirilen sabit istasyonda yer alan ve 5 Şubat 2015 ile 31 Ocak 2016 tarihleri boyunca çalışan meteoroloji istasyonundan dakikalık veri alınmıştır. Alınan veriler istatiksel olarak incelenmiş ve Tablo 20'de bu parametrelerin aylara göre olan değişimi verilmiştir. En yüksek ve en düşük sıcaklık 38,2 ve ve -6,6 ºC ile sırasıyla Temmuz (2015) ve Ocak (2016) aylarında ölçülmüştür. En yüksek ve en düşük bağıl nem değerleri ise sırasıyla Ocak (2016) ve Eylül (2015) aylarında % 97 ve % 21 olarak ölçülmüştür. Rüzgar hızının çalışma sırasında durağandan 7,2 m/s değerine kadar çıktığı belirlenmiştir.

Aylara göre meteorolojik parametrelerin ortalama değerlerinin değişimi Şekil 35'de verilmiştir. Şekilde çalışma süresince, en sıcak ayların temmuz, ağustos ve eylül olduğu ve ortalama sıcaklıkların sırasıyla 25, 26 ve 23 ºC olduğu, en soğuk ayların ise aralık, ocak ve mart olduğu ve de ortalama sıcaklıkların sırasıyla 0,8, -6,6 ve -0,6 ºC olduğu görülmektedir. Nisan-eylül döneminde ortalama rüzgar hızının ise diğer aylara kıyasla daha yüksek (yaklaşık iki katı ya da daha fazla) olduğu kaydedilmiştir. Aylık ortalama nem değerlerinin geniş bir aralıkta değişmediği (% ~70-80) görülmekle birlikte, ortalama nemin en yüksek olduğu (yağışlı ayların) ekim-ocak ile mart ayları olduğu görülmektedir.

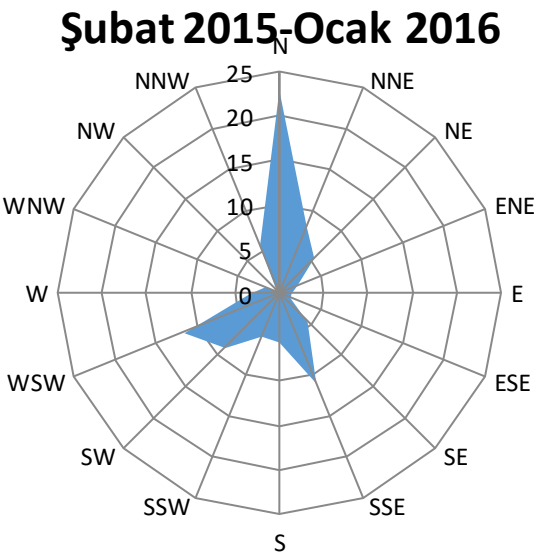
Bir yıllık süre zarfında, rüzgar hızları incelendiğinde durağan havanın (çalışmada rüzgar hızının 0 m/s olduğu parametre durağan olarak kabul edilmiştir; çünkü çalışma boyunca düşük rüzgar hızları kaydedilmiştir) aralık ayında yapılan ölçümlerin yaklaşık %67'sini, nisan ayında ise yaklaşık %37'sini oluşturduğu görülmüştür. Bir yıllık ölçüm kampanyası süresince durağan hava toplam meteorolojik ölçümlerin ise yarısını (yaklaşık %53'nü) oluşturmaktadır. Kısaca çalışma boyunca durağan bir havanın etkili olduğu sadece ilkbahar ve yaz aylarında (nisan, mayıs, haziran, temmuz ve ağustos) durağan havanın toplam meteorolojik ölçümlerin yaklaşık %40'larını oluşturduğu, sonbahar ve özellikle kış aylarında ise durağan hava koşullarının daha da etkili olduğu ve bu değerin toplam ölçümlerin yüzde 70'lerine kadar ulaştığı görülmüştür. Çalışma süresince istasyonu etkileyen hakim rüzgar yönünün %23 sıklıkla (frequency) ile kuzey (N) olduğu görülmektedir (Şekil 36), kuzey yönünü sırasıyla batı-güney-batı (WSW) ile güney-güney-doğu (SSE) yönleri izlemektedir. Aylara göre oluşturulmuş rüzgar gülleri incelendiğinde (Şekil 37), genel itibariyle hakim rüzgar yönünün N olduğu, sadece temmuz, ağustos ve ekim aylarında hakim rüzgar yönlerinin WSW ile SSE olarak değiştiği görülmektedir. Kuzey yönü hakim rüzgar yönü olmakla birlikte istasyondaki en kuvvetli rüzgarların (ortalama rüzgar hızı) da kuzey yönlü olduğu görülmektedir.

Tablo 20. Örnekleme dönemine ait meteorolojik parametrelerin istatistiksel değişimi

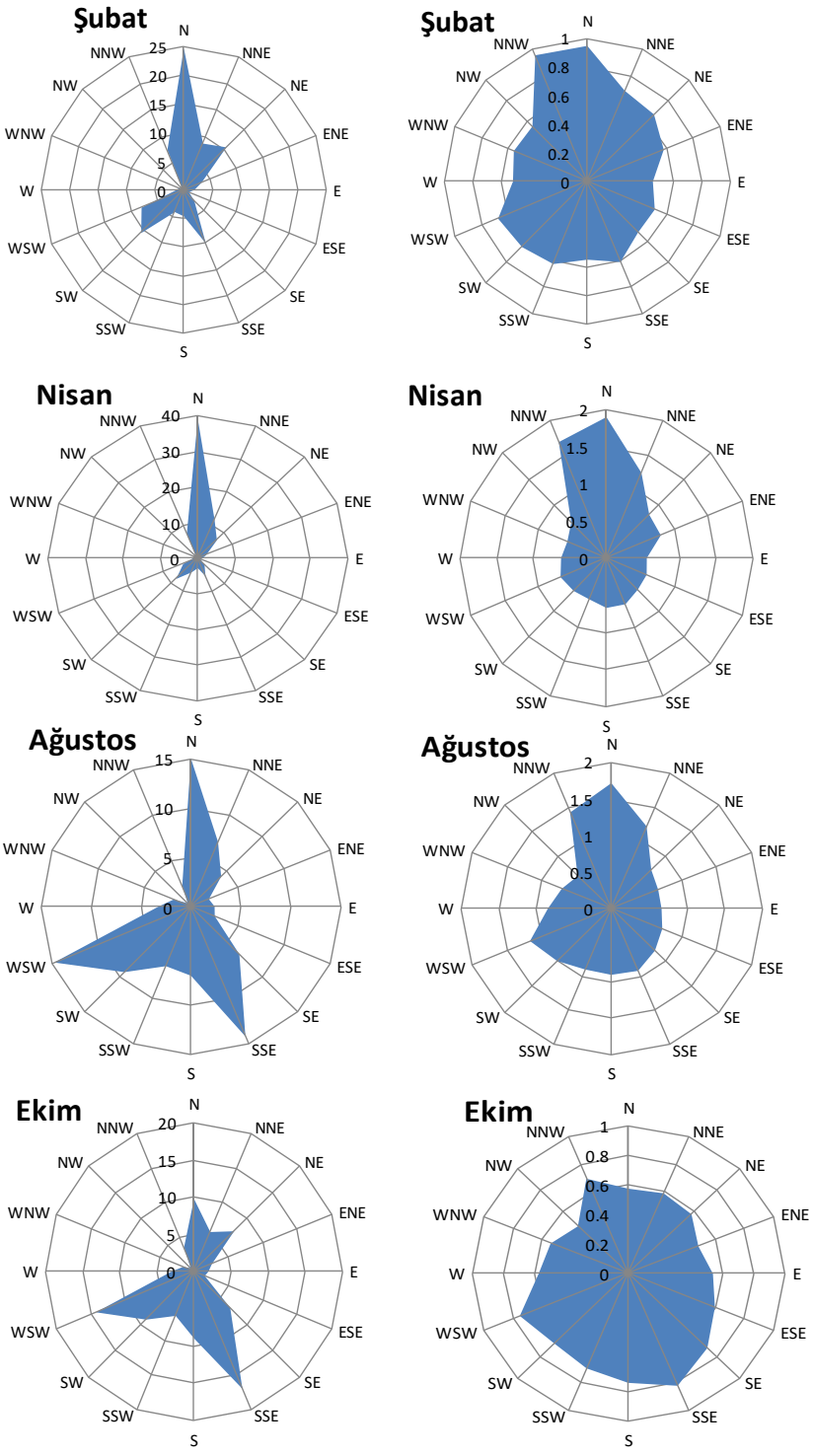
	Sıcaklık (°C)		Nem (%)		Rüzgâr hızı (m/s)		Atmosferik basınç (bar)	
Aylar	**Ortalama**	**min-maks**	**Ortalama**	**min-maks**	**Ortalama**	**min-maks**	**Ortalama**	**min-maks**
Şubat	12,09±3,87	7-20,6	72,73±14,94	37-93	0,33±0,47	0-3,1	1010±4,23	1001-1016
Mart	9,00±4,00	(-0,6)-24,8	77,83±13,76	24-95	0,38±0,60	0-5,4	1014±6,13	1000-1028
Nisan	10,90±5,18	1,6-30,2	70,96±15,96	26-95	0,65±0,98	0-5,8	1012±4,74	1000-1022
Mayıs	18,75±4,45	10,3-31,2	69,66±16,42	29-96	0,75±0,93	0-6,7	1008±3,58	1002-1016
Haziran	21,18±3,54	14,3-31,2	72,92±13,25	30-92	0,61±0,79	0-5,4	1008±3,72	999-1015
Temmuz	24,81±3,54	16-38,2	66,74±13,25	28-90	0,61±0,79	0-4,0	1009±3,72	1001-1016
Ağustos	26,11±3,55	19,5-36,1	70,52±13,26	27-92	0,60±0,77	0-4,9	1008±3,23	1002-1016
Eylül	23,52±4,03	15,7-37,6	72,57±15,05	21-95	0,49±0,73	0-7,2	1009±2,86	1003-1019
Ekim	16,34±2,83	9,9-25,8	82,46±9,26	49-95	0,28±0,43	0-3,1	1014±5,01	1002-1029
Kasım	12,52±3,31	5,4-19,7	78,34±10,75	39-95	0,37±0,66	0-4,9	1017±5,45	1007-1030
Aralık	7,40±3,37	0,8-16,4	77,52±10,86	38-93	0,28±0,58	0-5,8	1025±3,86	1014-1033
Ocak	4,83±5,94	(-6,6)-18,9	80,07±11,50	42-97	0,33±0,69	0-6,7	1015±8,89	996-1028



Şekil 35. Çalışma dönemine ait meteorolojik parametrelerin aylık değişimi (error barları ortalamanın standart sapmasını göstermektedir)



Şekil 36. Çalışma dönemine ait rüzgarın esme sıklığını (%) gösteren rüzgar gülü



Şekil 37. Çalışma döneminde seçilmiş aylara ait rüzgar gülleri; sol kolon rüzgar hızının esme sıklığını (%), sağ kolon o aya ait olan ortalama rüzgar hızını (m/s) göstermektedir

4.3.2 Gaz Fazlı Kirletciler

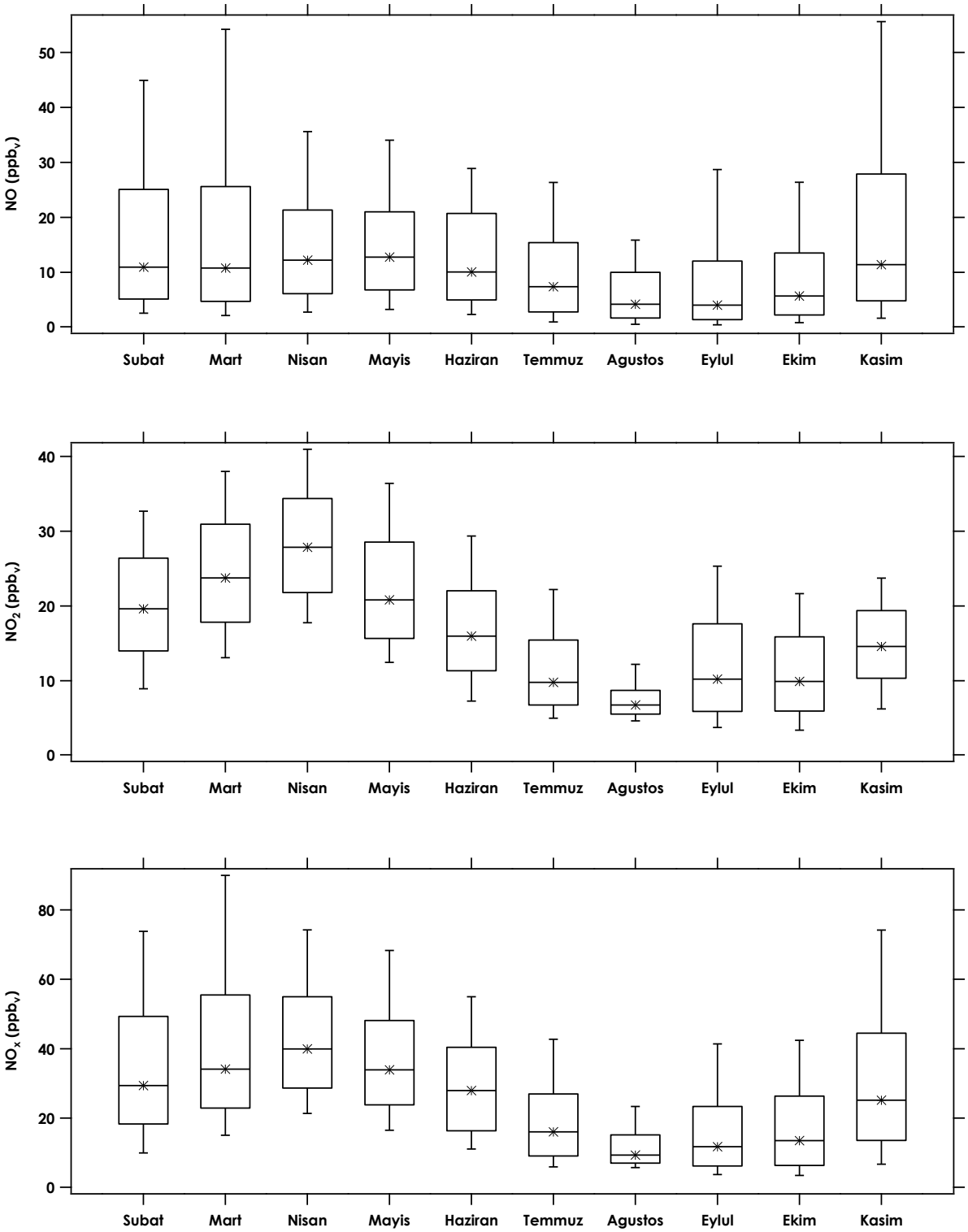
Bu çalışma kapsamında gaz fazlı analizörlerden elde edilen değerlerin istatiksel özeti Tablo 21'de sunulmuştur. Çalışma döneminde O_3 analizöründen 5 dakikada bir, NOx analizöründen ise bir dakika zaman çözünürlüğünde veri elde edilmiştir. Tablo 21'de verilen istatiksel özette NOx analizöründen elde edilen verilerin 5 dakikalık ortalama değerler üzerinden hesaplama yapılmıştır.

Tablo 21. Çalışma döneminde elde edilen inorganik gaz fazlı parametrelere ait istatiksel özet değerleri (ppb)

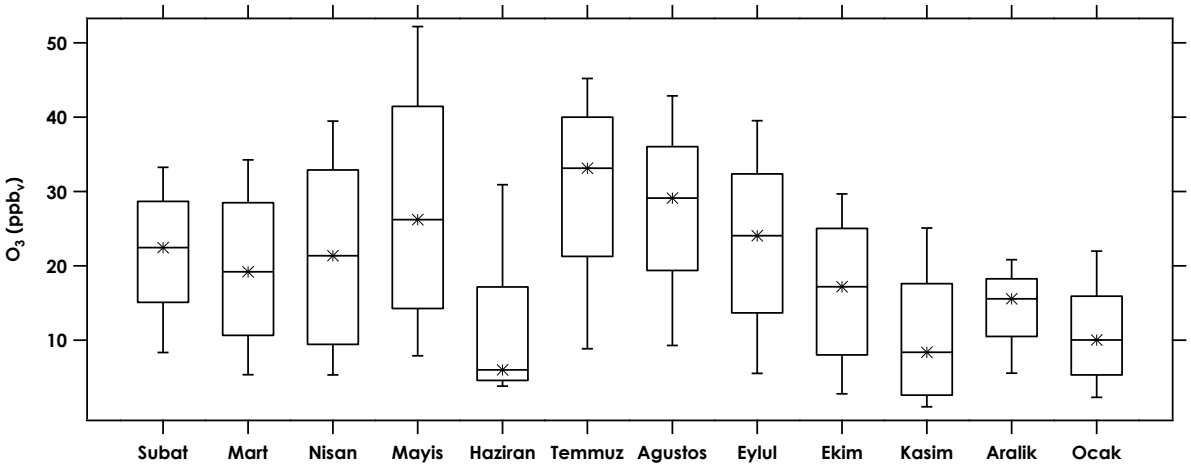
	NO	NO_2	NOx	O_3
Ortalama	15,0	17,3	29,9	22,0
SS	18,3	10,6	25,7	44,0
Ortanca	9,2	15,6	23,5	19,8
Kurtosis	21,7	1,1	10,0	5423
Skewness	3,5	0,93	2,3	61,7
Minimum	0,00007	0,0012	0,0012	0,0014
Maksimum	421	165	491	5498
N	346124	410911	410917	82172

Tablodan da görüldüğü üzere, örnekleme dönemi boyunca ortalama NO, NO_2, NOx ve O_3 değerleri sırasıyla 15,0±18,3, 17,3±10,6, 29,9±25,7 ve 22,0±44,0 ppb olarak belirlenmiştir.

Ozon ve NOx analizörlerinden elde edilen değerlerin aylar bazındaki değişimleri sırasıyla Şekil 38 ve 39'de gösterilmiştir. Bu çalışmada sunulan tüm Box-Whisker grafiklerinde kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla % 25 ve % 75'lik değere karşılık gelen konsantrasyonları, kutularda bulunan yıldızlar ortalama konsantrasyonu, kutuların ortasındaki çizgi ortanca (% 50) konsantrasyonu, kutularda bulunan alt ve üst şapkalar ise sırasıyla % 10 ve % 90'lık değere karşılık gelen konsantrasyonları göstermektedir.



Şekil 38. NO, NO_2 ve NO_x konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi



Şekil 39. Ozon konsantrasyonunun aylar bazında değişimi

Gaz fazlı kirleticilerden NO, NO_2 ve NO_x konsantrasyonlarının yaz aylarında azaldığı ve Ağustos ayında minimum değere ulaştığı görülmüştür. Eylül ayından itibaren bu parametrelerin konsantrasyonlarında tekrar bir artışın olduğu belirlenmiştir. NO_x emisyonlarında gözlenen bu trendin iki sebebi bulunmaktadır: Yaz aylarında düşük NOx emisyonlarının görülmesi artan sıcaklığa bağlı olarak karışım yüksekliğinin artması ile açıklanabileceği gibi, tatil sezonundan dolayı örnekleme noktası çevresinde trafik yoğunluğunun azalması ile de açıklanabilir. Ozon konsantrasyonu Temmuz ve Ağustos aylarında en yüksek değere ulaşırken NOx Ağustos ayında en düşük değerlerdedir.

Daha önce Doğruparmak ve Özbay (2011) Dilovası'nı da içeren Kocaeli genelinde 1987-2008 yıllarını kapsayan bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu 22 yıllık periyotta SO_2 ve PM konsantrasyonunda azalma gözlemlemişlerdir. Bu azalma ile SO_2 konsantrasyonları limit değerlerin altına düşmüşse de PM ve NOx konsantrasyonları limit değerlerin üzerindedir ve ilerisi için ciddi önlemlerin alınması gerekmektedir yorumunu yapmışlardır. İyi bilindiği üzere, NOx konsantrasyonu sadece salınan emisyonlara bağlı olarak değil mevsimsel değişimlere bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Yıllık değişimlerine bakıldığında, NOx salınımı, stabil ve durağan hava koşullarından dolayı, genellikle yaz aylarında en düşük olur. Ozon ise tam tersi olarak güneş ışınlarının da etkisiyle yaz aylarında en yüksek değerlerde kaydedilir.

Daha önce çalışma grubunun İstanbul Beşiktaş'ta gerçekleştirdiği çalışmaya göre, ortalama ozon konsantrasyonunun aylık değişimi Eylül, Ekim, Kasım, Aralık ve Ocak ayları için sırayla 8,4±7,5, 6,8±4,0, 4,3±4,7, 2,8±3,3 ve 7,7±6,1 ppb olarak değiştiği kaydedilmiştir. Oluşumu

fotokimyasal tepkimelere bağlı olan O_3, sıcaklığın düşmesine bağlı olarak Ekim ve Kasım aylarında Eylül ayına göre düşüş göstermiştir. Beşiktaş istasyonunda 4 aylık çalışma dönemi boyunca ortalama O_3 konsantrasyonu 6,24±5,74 ppb olarak belirlenmiştir. Mevcut çalışmada ise İstanbul'da elde edilen ortalama ozon konsantrasyondan yaklaşık 4 kat fazla değerler elde edilmiştir (22,0±44,0 ppb).

4.3.3 Metaller

Bu çalışma kapsamında $PM_{2.5}$ örnekleri sabit istasyonda günlük olarak toplanmış ve toplanan örnekler ağır metaller ve eser elementler açısından ICP-MS cihazında analiz edilmiştir. Bu örneklere ait istatiksel özetler Tablo 22'de verilmiştir. Elde edilen bu istatistiksel değerler incelendiğinde en düşük konsantrasyon değerinin Lu (0,02±0,0003 ng m^{-3}) ve en yüksek konsantrasyon değeri (2425±3174 ng m^{-3}) ise S için belirlendiği görülebilir. Tabloda verilen diğer veriler bu iki değer arasında değişmektedir.

Tablo 22. Sabit istasyonda $PM_{2,5}$ örneklerinde ICP-MS cihazı ile elde edilen metallerin istatiksel özeti (ng m^{-3}).

Element	N	ORT	SS	Ortanca	Geo Ort	Mak.	Min.
Li	282	0.615	0.698	0.353	0.295	4.546	0.002
Na	298	441	137	425	423	1610	158
Mg	298	285	79	299	267	551	31
Al	297	902	293	926	821	1966	44
P	297	178	87	179	160	613	5.1
S	162	2425	3174	951	1138	11331	24
K	295	383	260	314	301	1363	5.7
Ca	39	319	320	203	197	1496	5.0
Sc	3	0.596	0.517	0.596	0.373	1.113	0.078
Ti	297	19.3	24.3	15.1	15.8	396.3	3.1
V	288	6.9	6.1	5.2	4.6	59.4	0.046
Cr	294	22.1	10.6	22.1	19.1	57.8	1.4
Mn	297	18.0	15.3	13.3	12.8	91.9	1.1
Fe	293	361	303	264	249	1500	4.3
Co	293	0.359	0.527	0.184	0.193	5.15	0.011
Ni	290	3.24	2.88	2.67	2.12	29.2	0.011
Cu	297	9.50	8.49	7.34	6.36	53.5	0.625
Zn	298	116	122	73	65	630	2.0
Ge	176	0.258	0.229	0.192	0.168	1.260	0.007
As	294	2.19	1.70	1.88	1.44	9.84	0.031
Se	139	11.8	11.3	7.44	6.49	46.0	0.022
Rb	222	3.0	3.9	1.26	1.18	16.1	0.000
Sr	183	0.984	0.964	0.712	0.612	7.37	0.007
Y	295	0.109	0.204	0.066	0.071	2.79	0.012

Tablo 22. Sabit istasyonda $PM_{2,5}$ örneklerinde ICP-MS cihazı ile elde edilen metallerin istatiksel özeti (ng m^{-3}) (devam).

Element	N	ORT	SS	Ortanca	Geo Ort	Mak.	Min.
Mo	293	0.607	0.584	0.443	0.360	4.06	0.000
Cd	297	0.721	0.730	0.542	0.469	6.94	0.026
Cs	296	0.090	0.050	0.079	0.077	0.339	0.007
Ba	297	5.62	4.16	4.66	4.53	30.1	0.722
La	298	0.186	0.116	0.152	0.157	0.734	0.036
Ce	297	0.283	0.156	0.249	0.253	1.45	0.083
Pr	297	0.018	0.012	0.015	0.015	0.111	0.002
W	177	0.176	0.230	0.100	0.089	1.64	0.001
Nd	297	0.069	0.044	0.058	0.058	0.396	0.010
Sn	298	2.25	2.08	1.58	1.49	15.8	0.056
Sb	297	1.47	1.26	1.16	1.05	11.8	0.109
Sm	263	0.013	0.009	0.011	0.010	0.065	0.002
Eu	192	0.004	0.002	0.002	0.003	0.016	0.002
Gd	274	0.014	0.011	0.011	0.011	0.074	0.002
Tb	122	0.003	0.001	0.002	0.002	0.009	0.002
Dy	295	0.010	0.007	0.009	0.009	0.053	0.002
Ho	171	0.003	0.001	0.002	0.003	0.012	0.001
Er	237	0.006	0.006	0.005	0.005	0.055	0.002
Tm	46	0.002	0.0001	0.002	0.002	0.002	0.002
Yb	237	0.006	0.004	0.005	0.005	0.032	0.002
Lu	55	0.002	0.000	0.002	0.002	0.005	0.001
Hf	297	0.103	0.543	0.029	0.036	9.13	0.005
Pt	14	0.008	0.006	0.007	0.006	0.017	0.001
Hg	40	0.165	0.095	0.151	0.134	0.533	0.007
Tl	295	0.093	0.081	0.066	0.065	0.554	0.004
Pb	298	23.9	22.0	16.9	15.5	109	0.107
Bi	298	0.892	1.54	0.410	0.383	17.3	0.002
Th	298	0.030	0.017	0.025	0.026	0.141	0.002
U	298	0.015	0.009	0.013	0.013	0.058	0.002

Demiray vd. (2012) Kocaeli'nde liken örnekleri toplayarak il genelinde metallerin dağılımını çalışmış ve ağır metallerin özellikle endüstride kullanılan fosil yakıtlar ve yoğun trafik emisyonları sonucu atmosfere verildiğini açığa çıkarmışlardır. Bunun dışında Yolcubal vd. (2016) suda, Çetin (2014) toprakta metalleri incelemişlerdir. Ancak bölgenin dış havadaki metal kirliliğini belirlemeye yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Yolcubal vd. (2016) yaptıkları çalışmada Dil Deresi'nin Al, Fe, Mn ve Pb yönünden kirli olduğunu rapor etmişlerdir. Çetin (2014) ise Dilovası toprağının Sn, Mn, Ca, As, Zn, Pb ve Cd yönünden kirli olduğu sonucunu elde etmiş ve endüstriyel faaliyetler ile trafiğin toprak profilini etkileyen temel faktörler olduğunu rapor etmiştir.

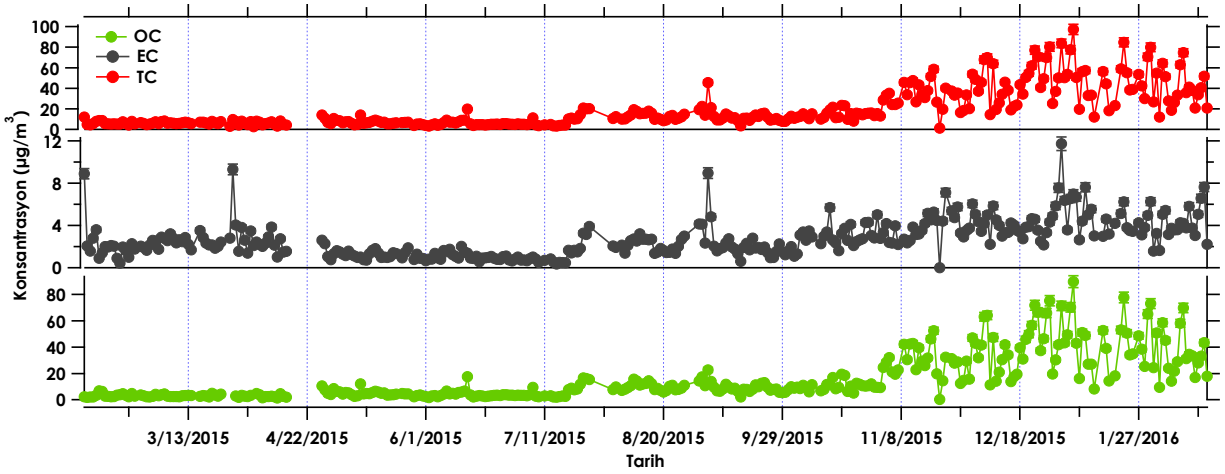
4.3.4 EC/OC

Bu çalışmada toplanan $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen organik karbon (OC), elementel karbon (EC), karbonat karbon (CC) ve toplam karbon (TC) değerlerine ait istatistiksel özet bilgiler Tablo 23'te verilmiştir. Çalışma döneminde $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen ortalama OC ve EC değerleri sırasıyla 15.81±17.69 ve 2.75±2.26 µg/m^3 olarak bulunmuştur. Örnekleme döneminde toplanan $PM_{2.5}$ örneklerinin sadece sekiz tanesinde CC düzeltmesi yapılmış ve ortalama CC konsantrasyonu 3.65±5.00 µg/m^3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 23. Çalışma döneminde $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen karbon türlerine ait konsantrasyon değerleri

	OC(µg/m^3)	**EC(µg/m^3)**	**CC(µg/m^3)**	**TC(µg/m^3)**
N	335	339	8	339
Ortalama	15,81	2,75	3,65	19,18
SS	17,69	2,26	5,00	18,94
Mak.	89,63	30,09	13,14	97,30
Min.	0,31	< 0,01	0,10	1,13
Ortanca	8,28	2,33	1,44	10,95
Geo.Ortalama	9,15	2,16	1,43	12,80

Çalışma döneminde belirlenen OC, EC ve TC konsantrasyonlarının zamansal değişimleri Şekil 40'ta gösterilmiştir. Bu parametrelere ait konsantrasyon değerlerinin özellikle Kasım ayının ortasından başlayarak önemli derecede artış gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuç Kasım ayından itibaren sıcaklığın düşmesine bağlı olarak örnekleme kabininin bulunduğu noktada evsel ısınma faaliyetlerinin artmasıyla ve buna bağlı olarak da karbon emisyonlarının artmasıyla açıklanabilir. Buna ek olarak, yine sıcaklığın düşmesine bağlı olarak atmosferik karışım yüksekliğinin düşmesi ve emisyonların atmosferde dağılmayıp, konsantrasyon değerlerinin artmasıyla da açıklanabilir.



Şekil 40. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen OC, EC ve TC konsantrasyonlarının çalışma döneminde değişimi.

Bu çalışmada $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen EC ve OC değerleri ile OC/EC oranı literatürde yapılan diğer çalışmalarla da karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 24'te özetlenmiştir. Tablo 24 incelendiğinde, bu çalışmada belirlenen OC değerinin *Park vd. (2002)* tarafından Seul'de sonbahar döneminde, Ye vd. (2003) tarafından Shangai'da Mayıs 1999-Mart 2000 elde edilen OC değerine oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Diğer yandan bu çalışmada ölçülen EC konsantrasyonunun karşılaştırmada verilen birçok çalışmadan daha düşük seviyede olduğu da Tablo 24 incelendiğinde çıkartılacak bir başka sonuçtur. Organik karbonun EC'a oranı birçok çalışmada atmosferde ikincil organik aerosol (SOA) oluşumu hakkında bilgi verdiğinden, Tablo 24'te karşılaştırmada kullanılan çalışmalar için bu oran da verilmiştir. Chow vd. (1996) ve Favez vd. (2008) OC/EC oranının 2'den büyük olması durumunda birincil kaynaklardan atmosfere salınan aerosolün atmosferde geçirdikleri tepkimeleri sonucu SOA'a dönüştüklerini yaptıkları çalışma ile ortaya koymuştur. Tablo 24'te verilen değerler OC/EC oranı açısından değerlendirildiğinde OC/EC oranı 5,74 olarak bulunmuş olup Dilovası atmosferinde SOA oluşumunun gerçekleştiği sonucuna ulaşmak mümkündür.

Tablo 24. $PM_{2.5}$ fraksiyonunda belirlenen EC/OC değerlerinin literatür ile karşılaştırılması ($\mu g/m^3$)

Lokasyon	Periyot	OC	EC	OC/EC oranı	Kaynak
Dilovası, Kocaeli	Şubat 2015-Şubat 2016	15,81	2,75	5,74	Bu Çalışma
Bolu Merkez	Aralık 2014-Şubat 2015	59,9±50,4	5,92±4,79	10,1	Öztürk ve Keleş (2015)
Beijing, Çin	23 Tem, –2 Ağustos 2002	12,4	5,4	2,3	He vd,, (2004)
Kyoto, Japonya	23 Tem, –1 Ağustos 2002	5	1,3	3,8	He vd, (2004)
Shangai, Tongji Univ	Mart 1999–Mart 2000	14,3	6,2	2,3	Ye vd, (2003)
Shangai, Çin	Mayıs 1999–Mart 2000	15,4	6,8	2,3	Ye vd, (2003)
Chongju, Kore	Ekim 1995–Ağustos 1996	5	4,4	1,1	Lee ve Kang (2001)
Viyana, Avusturya	Haz, 1999–Mayıs 2000	4	3,3	1,2	Puxbaum vd, (2004)
Streithofen, Avusturya	Haz, 1999–Mayıs 2000	3,1	1,8	1,7	Puxbaum vd, (2004)
Rochester, NY (ABD)	2002 Yaz	9,2	0,3	30,7	Jeong vd, (2004)
Philadelphia (ABD)	2002 Yaz	4,8	0,4	12	Jeong vd, (2004)
Houston (ABD)	Mart 1997–Şubat 1998	1,8	0,7	2,6	Fraser vd, (2002)
Kyoto, Japonya	23 Tem,–1 Ağustos 2002	5	1,3	3,8	He vd, (2004)
Ulan-Bator, Mongolia	24–30 Tem, 2002	2,3	0,4	5,8	He vd, (2004)
Seoul, Kore	Kasım–Aralık 1999	15,2	7,3	2,4	Park vd, (2002)
Vancouver, Kanada	Ağustos 2001	3,6	0,3	12	Fan vd, (2004)
Hint Okyanusu	Şubat-Mart 1999	3,4 ± 2,0	2,5 ±1,4	1,36 ±1,10	Mayol-Bracero vd, (2002)

4.3.5 Majör İyonlar

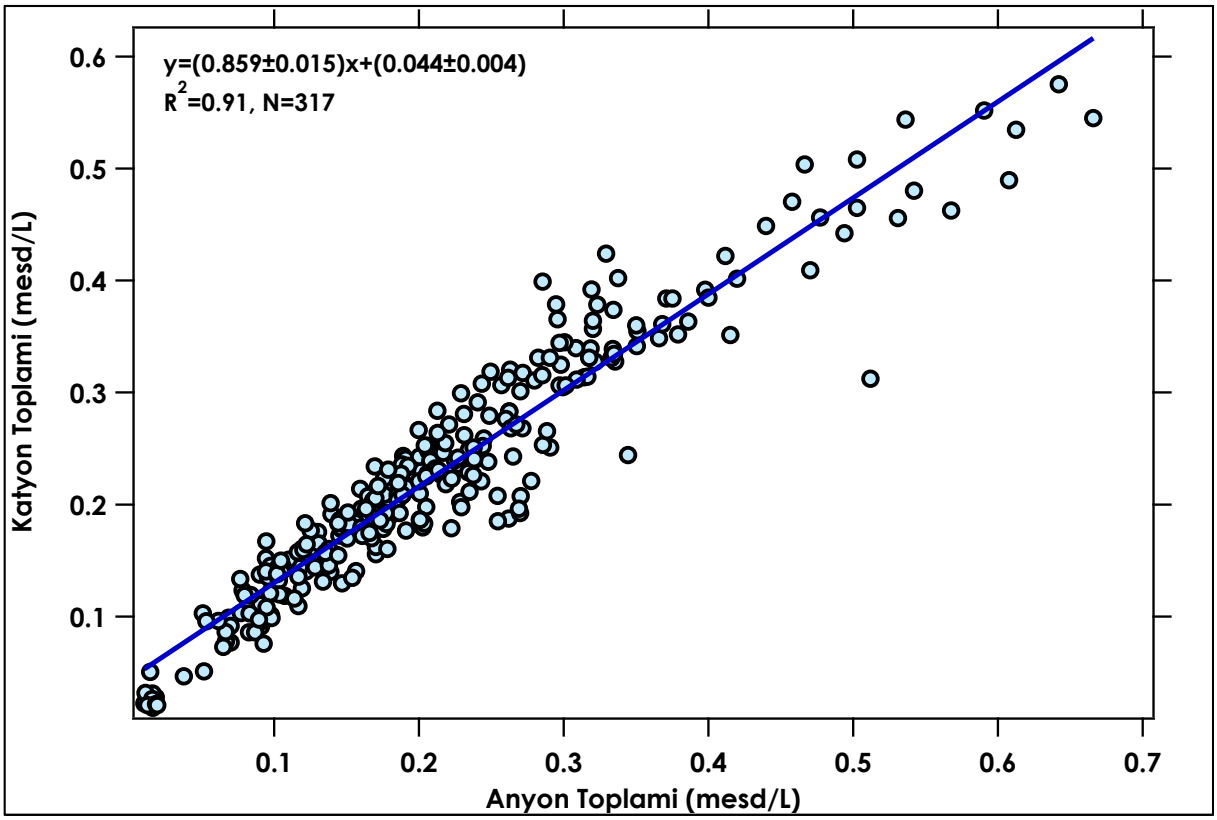
Bu çalışmada Şubat 2015-Şubat 2016 tarihleri arasında günlük olarak toplanan $PM_{2.5}$ örneklerinin yarısı metaller diğer yarısında iyonlar açısından analiz edilmiştir. Analiz edilen parametreler için özet istatiksel bilgiler aşağıda Tablo 25'de sunulmuştur.

Tablo 25. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen majör iyonların istatiksel özeti (Konsantrasyon birimi: $\mu g/m^3$)

Parametre	N	Ort	SS	Ortanca	Geo.Ort.	Min	Mak.
F^-	2	0,29	0,37	0,29	0,11	0,0239	0,55
Cl^-	308	0,67	0,81	0,36	0,43	0,0441	5,91
NO_2-	235	0,08	0,05	0,07	0,06	0,0030	0,28
NO_3^-	307	1,27	1,63	0,60	0,59	0,0036	12,26
Br^-	3	0,30	0,24	0,22	0,23	0,1031	0,56
SO_4^{2-}	307	4,54	3,02	4,07	3,40	0,0043	30,30
Li^+	43	0,10	0,03	0,09	0,10	0,0354	0,22
Na^+	308	0,34	0,31	0,23	0,26	0,0586	1,94
NH_4^+	310	1,41	1,00	1,26	0,97	0,0002	6,48
K^+	263	0,32	0,27	0,24	0,22	0,0006	1,67
Mg^{2+}	286	0,10	0,08	0,08	0,07	0,0071	0,59
Ca^{2+}	309	0,63	0,42	0,52	0,53	0,0531	3,28

Tablo 25'den de açıkca görülebileceği gibi analiz edilen iyonların ortalama konsantrasyonları 0.10 $\mu g/m^3$ (Li^+ ve Mg^{2+}için) ile 4.54 $\mu g/m^3$ (SO_4^{2-}) arasında değişmektedir.

Yapılan analizlerin doğruluğu daha önce "Yöntem" bölümünde de verildiği gibi SRM kullanılarak kontrol edilmiştir. Bunun yanı sıra iyon analizlerinde elektronötralitenin de sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla örneklerde belirlenen anyon ve katyonların normalite değerleri "meşd/L" türünden hesaplandıktan sonra toplam normalite değerleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 41'de sunulmuştur.



Şekil 41. $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen anyon ve katyon konsantrasyonları arasındaki ilişki

Şekik 41'den de görüldüğü gibi anyon ve katyonları arasında çok güçlü bir ilişki (R^2=0.91) bulunmakta olup, katyon konsantrasyon toplamı anyon konsantrasyon toplamına göre yaklaşık olarak % 13 daha azdır. Elde edilen bu bulgu $PM_{2.5}$ örneklerinin asidik özellik taşıdığını göstermektedir.

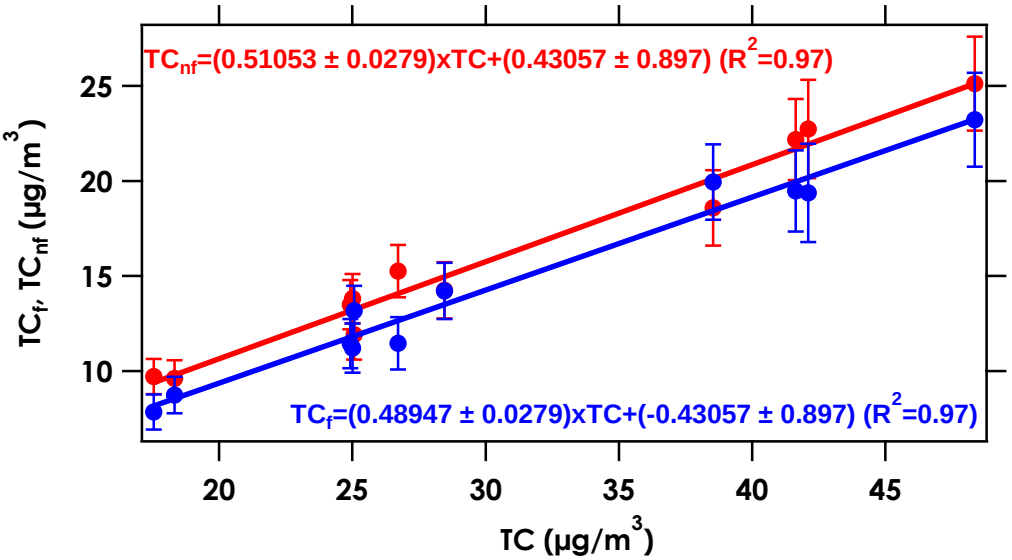
4.3.6 Radyo Karbon (C^{14})

Çalışma kapsamında toplanan örneklerden EC değeri 5 µg/cm^2'den büyük olan seçilmiş ve bu örneklerde C^{14} analizleri yapılmıştır. Örneklerin analiz edildiği Accelerator Mass Spectrometry (AMS) cihazı ile örneklerde radyo karbon analizlerinin yapılabilmesi için bu değer (EC> 0,5 µg/cm^2) cihazın en düşük tayin sınırına karşılık gelmektedir. Elde edilen değerlere ait istatiksel özet Tablo 26'da verilmiştir. Tablo 26'dan da açıkca görülebileceği gibi fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklı emisyonlarda belirlenen toplam karbonun ortalama konsantrasyonu 14,55±5,13 µg/m^3 ve fosil olmayan kaynaklardan salınan toplam karbonun ortalama konsantrasyonu 16,06±5,34 µg/m^3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 26. Seçilen örneklerde belirlenen fosil (TC_f) ve fosil olmayan (TC_{nf}) toplam karbonun istatiksel özeti (µg/m^3)

	N	Ort	SS	Geo.Ort.	Ortanca	Mak.	Min.
OC	11	26,76	10,00	25,11	23,36	44,54	14,34
EC	11	3,49	0,83	3,42	3,25	5,82	2,85
TC	11	30,61	10,33	29,06	26,72	48,35	17,55
TC_{nf}	11	16,06	5,34	15,27	14,24	25,12	9,60
TC_f	11	14,55	5,13	13,74	13,17	23,23	7,84

Fosil ve fosil olmayan emisyonlar sonucunda atmosfere salınan TC'nun partikül madde örneklerinde belirlenen toplam karbon arasındaki korelasyon da incelenmiş ve sonuçlar Şekil 42'de sunulmuştur. Hem TCf hem de TCnf konsantrasyonları ile TC arasında çok güçlü bir korelasyon (R^2=0.98) olduğu görülmüştür. Her iki TC fraksiyonuna ait en iyi doğrunun eğimlerinden yola çıkarak fosil ve fosil olmayan yakıtlardan atmosfere salınan emisyonların TC konsantrasyonuna katkısının sırasıyla % 49 ve % 51 olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 42. Fossil (TC_f) ve fosil olmayan (TC_{nf}) toplam karbonun örneklerde belirlenen toplam karbon arasındaki korelasyon (hata çizgileri toplam karbon analizlerine ait belirsizlik değerlerini göstermektedir)

Fosil olmayan karbonu atmosfere salan kaynaklar arasında biyojenik emisyonlar, orman yangınları ve biyojenik ve orman yangınları sonucu atmosfere salınan uçucu organik bileşiklerinden oluşan ikincil organik aerosol bulunmaktadır. Fosil olan karbon ise birincil fosil yakıtların yakılmasından ve bu yakıtların yanması sonucu atmosfere salınan uçucu organik

bileşiklerin atmosferde halihazırda bulunan aerosollerin üzerine yoğunlaşarak ikincil organik aerosolü oluşturmalarından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada fosil olmayan kaynaklardan salınan karbonun toplam karbona katkısının fosil yakıtlardan kaynaklanan karbonun toplam karbona katkısı ile hemen hemen aynı olması her iki kaynaktan salınan emisyonların atmosferik karbon üzerinde eşit derecede etkili olduğunu göstermektedir.

4.4 Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi

4.4.1 Deterministik Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi

Bu çalışmada, Dilovası'nda seçilen 23 farklı örnekleme noktasında aylık olarak ölçülen her bir Σ_{16}PAH ve Σ_{41}PCB derişim için maruziyet ve sağlık riski hesaplaması ve aktif örnekleme noktasından yıl boyunca toplanan örneklerden elde edilen kanserojen metal derişim değerleri için maruziyet ve sağlık riski hesaplaması yapılmıştır. Hesaplamalar esnasında IR ve BW ihtimal dağılımlarının ortalama değerleri kullanılmıştır. Buna göre hesaplanan Σ_{16}PAH ve Σ_{41} PCB aylık maruziyet ve sağlık riski seviyeleri Tablo 27, 28, 29 ve 30'da tablolanmıştır. Buradaki Set 1 - 12 örneklemenin başladığı 06.02.2015 (Set 1) ve bittiği 12.02.2016 (Set 12) tarih aralığında sırasıyla yaklaşık 1 aylık her bir örnekleme setini göstermektedir. Hedef kanserojen metaller için aylık maruziyet ve sağlık riski hesaplaması da Tablo 31 ve 32'de sunulmuştur. ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA), kabul edilebilir kanserojen risk değerini milyonda bir (10^{-6}) olarak tanımlamıştır. Tablo 29'da Σ_{16}PAH için bulunan ortalama sağlık riski değerlerine bakıldığında, kabul edilebilir kanserojen risk değerinin sadece Ekim-Ocak ayları arasında (Set 9-12) aşıldığı görülmektedir. Tablo 30'da ise Σ_{41}PCB için hesaplanan ortalama sağlık riski değerlerinin çoğunun mevsimlik değişimi gözetmeksizin kabul edilebilir kanserojen risk değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Kanserojen metallere bakıldığında ise Cd, Co, Ni ve Pb için herhangi bir ayda risk söz konusu değil iken As için risk Nisan (1.34×10^{-6}) ve Aralık (1.25×10^{-6}) aylarında kabul edilebilir kanserojen risk değerinin üzerinde bulunmuştur. Cr için hesaplanan aylık ortalama sağlık riskleri 1.59×10^{-5} ile 2.66×10^{-5} arasında değişmektedir. Bulunan risk değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Burada göz önünde bulundurulması gereken husus, hesaplamada SF değeri olarak Cr(VI) için önerilen değerin kullanılmasıdır. Dolayısıyla tespit edilen toplam kromun, hepsinin kanserojen olan Cr(VI) türevinde olduğu düşünülerek hesap yapılmış ve en kötü senaryo uygulanmıştır. Ancak, gerçeğe daha yakın bir risk tahmini yapılabilmesi için Cr(VI)'nın toplam içindeki oranının bilinmesi gerekir.

Tablo 27. Σ_{15}PAH için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (ng/kg/gün)

	Set1*	Set2	Set3	Set4	Set5	Set6	Set7	Set8	Set9	Set10	Set11	Set12
DIL1 P1	$1,19\times10^{-1}$	$7,01\times10^{-2}$	$2,32\times10^{-1}$	$5,61\times10^{-2}$	$2,73\times10^{-2}$	$1,27\times10^{-1}$	$1,69\times10^{-1}$	$1,35\times10^{-1}$	$2,97\times10^{-1}$	$3,12\times10^{-1}$	$3,55\times10^{-1}$	$1,92\times10^{-1}$
DIL1 P2	$2,28\times10^{-2}$	$1,54\times10^{-2}$	$1,40\times10^{-2}$	$8,10\times10^{-3}$	$3,42\times10^{-3}$	$1,17\times10^{-2}$	$1,73\times10^{-2}$	$1,06\times10^{-2}$	$4,36\times10^{-2}$	$6,96\times10^{-2}$	$1,06\times10^{-1}$	$1,25\times10^{-1}$
DIL1 P3	$1,46\times10^{-2}$	$9,60\times10^{-3}$	$4,14\times10^{-3}$	$7,56\times10^{-3}$	$7,36\times10^{-3}$	$1,28\times10^{-2}$	$7,48\times10^{-3}$	$5,94\times10^{-3}$	$2,63\times10^{-2}$	$1,91\times10^{-2}$	$6,35\times10^{-2}$	$4,28\times10^{-2}$
DIL1 P4	$2,18\times10^{-2}$	$1,00\times10^{-1}$	$1,57\times10^{-2}$	$1,61\times10^{-2}$	$4,57\times10^{-3}$	$6,78\times10^{-3}$	$6,37\times10^{-3}$	$8,00\times10^{-3}$	$2,25\times10^{-2}$	0,00	$9,02\times10^{-2}$	$8,42\times10^{-2}$
DIL1 P5	$1,65\times10^{-1}$	$1,07\times10^{-1}$	$2,57\times10^{-2}$	$1,99\times10^{-2}$	$1,47\times10^{-2}$	$2,37\times10^{-2}$	$2,92\times10^{-2}$	$3,04\times10^{-2}$	$1,65\times10^{-1}$	$1,52\times10^{-1}$	$3,00\times10^{-1}$	$2,83\times10^{-1}$
DIL1 P6	$6,87\times10^{-3}$	0,00	$3,15\times10^{-3}$	$3,79\times10^{-3}$	$6,67\times10^{-3}$	$7,92\times10^{-3}$	$4,92\times10^{-3}$	$4,96\times10^{-3}$	$9,56\times10^{-3}$	$6,38\times10^{-3}$	$3,51\times10^{-2}$	$3,18\times10^{-2}$
DIL1 P7	$1,13\times10^{-2}$	$1,00\times10^{-2}$	$6,38\times10^{-3}$	$9,20\times10^{-3}$	$4,68\times10^{-3}$	$4,37\times10^{-3}$	$6,37\times10^{-3}$	$5,13\times10^{-3}$	$9,14\times10^{-3}$	$1,65\times10^{-2}$	$1,24\times10^{-1}$	$4,86\times10^{-2}$
DIL1 P8	$4,47\times10^{-2}$	$2,88\times10^{-2}$	$1,46\times10^{-2}$	$1,44\times10^{-2}$	$5,79\times10^{-3}$	$1,04\times10^{-2}$	$1,26\times10^{-2}$	$1,18\times10^{-2}$	$3,31\times10^{-2}$	$6,21\times10^{-2}$	0,00	$6,37\times10^{-2}$
DIL1 P9	$1,24\times10^{-1}$	$8,31\times10^{-2}$	$3,35\times10^{-2}$	$2,13\times10^{-2}$	$1,24\times10^{-2}$	$1,73\times10^{-2}$	$2,40\times10^{-2}$	$4,63\times10^{-2}$	$1,61\times10^{-1}$	$1,71\times10^{-1}$	$2,65\times10^{-1}$	$3,57\times10^{-1}$
DIL1 P10	$3,93\times10^{-2}$	$7,06\times10^{-2}$	$1,95\times10^{-2}$	$2,38\times10^{-2}$	$1,20\times10^{-2}$	$2,81\times10^{-2}$	$2,42\times10^{-2}$	$3,50\times10^{-2}$	0,00	$1,09\times10^{-1}$	$2,03\times10^{-1}$	$2,19\times10^{-1}$
DIL1 P11	$7,19\times10^{-2}$	$4,43\times10^{-2}$	$2,89\times10^{-2}$	$1,59\times10^{-2}$	$1,95\times10^{-2}$	$2,38\times10^{-2}$	$2,01\times10^{-2}$	$1,80\times10^{-2}$	$1,15\times10^{-1}$	0,00	$2,76\times10^{-1}$	$2,60\times10^{-1}$
DIL1 P12	$1,74\times10^{-1}$	$1,34\times10^{-1}$	$3,63\times10^{-2}$	$2,68\times10^{-2}$	$1,76\times10^{-2}$	$2,00\times10^{-2}$	$1,87\times10^{-2}$	$2,88\times10^{-2}$	$1,58\times10^{-1}$	0,00	$5,63\times10^{-1}$	$7,36\times10^{-1}$
DIL1 P13	$9,63\times10^{-2}$	$7,59\times10^{-2}$	$1,56\times10^{-2}$	0,00	$1,78\times10^{-2}$	$1,43\times10^{-2}$	$1,97\times10^{-2}$	$2,68\times10^{-2}$	$9,37\times10^{-2}$	$1,27\times10^{-1}$	$1,75\times10^{-1}$	$2,29\times10^{-1}$
DIL1 P14	$6,08\times10^{-2}$	$5,16\times10^{-2}$	$2,09\times10^{-2}$	$1,21\times10^{-2}$	$1,53\times10^{-2}$	$1,36\times10^{-2}$	$1,57\times10^{-2}$	$1,52\times10^{-2}$	$1,17\times10^{-1}$	$1,68\times10^{-1}$	$2,29\times10^{-1}$	$1,75\times10^{-1}$
DIL1 P15	$5,52\times10^{-2}$	$6,07\times10^{-2}$	$2,33\times10^{-2}$	$1,76\times10^{-2}$	$5,85\times10^{-3}$	$1,25\times10^{-2}$	$1,70\times10^{-2}$	$1,99\times10^{-2}$	$7,12\times10^{-2}$	$1,08\times10^{-1}$	$1,73\times10^{-1}$	$1,79\times10^{-1}$
DIL1 P16	$3,79\times10^{-2}$	$4,29\times10^{-2}$	$2,18\times10^{-2}$	$3,16\times10^{-2}$	$2,05\times10^{-2}$	$1,35\times10^{-2}$	$3,21\times10^{-2}$	$2,49\times10^{-2}$	$1,05\times10^{-1}$	$1,01\times10^{-1}$	$1,17\times10^{-1}$	$1,46\times10^{-1}$
DIL1 P17	$6,98\times10^{-2}$	$5,29\times10^{-2}$	8,58E-03	$1,09\times10^{-2}$	$2,65\times10^{-2}$	$1,54\times10^{-2}$	$4,12\times10^{-2}$	$2,09\times10^{-2}$	$1,02\times10^{-1}$	$8,39\times10^{-2}$	$1,99\times10^{-1}$	$1,89\times10^{-1}$
DIL1 P18	$6,73\times10^{-2}$	$4,40\times10^{-2}$	$2,06\times10^{-2}$	$1,56\times10^{-2}$	$7,77\times10^{-3}$	$2,10\times10^{-2}$	$2,76\times10^{-2}$	$2,01\times10^{-2}$	$1,08\times10^{-1}$	$1,22\times10^{-1}$	$1,95\times10^{-1}$	$2,72\times10^{-1}$
DIL1 P19	$3,88\times10^{-2}$	$2,50\times10^{-2}$	$1,17\times10^{-2}$	$1,34\times10^{-2}$	$7,40\times10^{-3}$	$1,16\times10^{-2}$	$1,03\times10^{-2}$	$8,84\times10^{-3}$	$3,09\times10^{-2}$	$4,18\times10^{-2}$	$8,59\times10^{-2}$	$9,10\times10^{-2}$
DIL1 P20	$9,73\times10^{-2}$	$4,62\times10^{-2}$	$2,02\times10^{-2}$	$1,25\times10^{-2}$	$1,07\times10^{-2}$	$1,09\times10^{-2}$	$2,12\times10^{-2}$	$1,62\times10^{-2}$	$7,52\times10^{-2}$	$6,76\times10^{-2}$	$1,17\times10^{-1}$	$1,04\times10^{-1}$
DIL1 P21	$5,15\times10^{-2}$	$4,22\times10^{-2}$	$2,39\times10^{-2}$	$1,05\times10^{-2}$								
DIL1 P22	$3,41\times10^{-2}$	$3,11\times10^{-2}$	$1,90\times10^{-2}$	$1,85\times10^{-2}$	$4,07\times10^{-2}$	$1,97\times10^{-2}$	$4,25\times10^{-2}$	$1,74\times10^{-2}$	$8,84\times10^{-2}$	$7,23\times10^{-2}$	$1,24\times10^{-1}$	$1,08\times10^{-1}$
DIL1 P23	$5,37\times10^{-2}$	$1,65\times10^{-2}$	$1,75\times10^{-2}$	$1,53\times10^{-2}$	$4,75\times10^{-2}$	$1,48\times10^{-2}$	$2,12\times10^{-2}$	$1,01\times10^{-2}$	$2,77\times10^{-2}$	$2,84\times10^{-2}$	$5,95\times10^{-2}$	$8,67\times10^{-2}$

*Buradaki Set 1 - 12 örneklemenin başladığı 06.02.2015 (Set 1) ve bittiği 12.02.2016 (Set 12) tarih aralığında sırasıyla yaklaşık 1 aylık her bir örnekleme setini göstermektedir.

Tablo 28. Σ_{41}PCB için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (pg/kg/gün)

	Set1	Set2	Set3	Set4	Set5	Set6	Set7	Set8	Set9	Set10	Set11	Set12
DIL1 P1	6,34	10,63	13,48	14,96	17,77	25,22	24,83	20,71	8,12	8,21	10,45	10,13
DIL1 P2	5,30	5,40	5,96	0,00	8,68	12,54	10,02	10,74	6,60	3,94	9,32	8,24
DIL1 P3	7,71	15,94	12,14	0,00	17,70	24,82	12,81	20,35	8,23	0,00	23,37	23,42
DIL1 P4	22,53	32,84	49,82	42,56	72,48	69,99	50,18	48,94	27,09	18,59	29,85	31,33
DIL1 P5	5,42	12,65	18,41	15,21	17,85	29,10	18,54	17,02	13,49	7,76	16,09	14,42
DIL1 P6	9,51	15,76	20,64	13,98	25,02	30,68	20,44	26,22	13,98	12,27	0,00	20,61
DIL1 P7	18,63	26,21	30,87	34,56	41,73	55,09	48,91	44,31	23,10	18,58	20,08	17,81
DIL1 P8	18,57	30,96	33,77	31,92	75,07	91,37	61,79	50,05	23,28	21,41	30,34	24,65
DIL1 P9	115,30	219,26	402,58	314,73	299,00	532,69	317,15	353,60	164,35	96,14	152,09	105,20
DIL1 P10	96,47	121,65	147,48	150,14	429,75	527,90	506,57	432,08	253,85	119,72	137,97	129,65
DIL1 P11	88,90	93,23	77,22	96,97	196,45	429,40	304,43	397,85	94,12	0,00	121,07	77,51
DIL1 P12	130,34	145,07	360,59	0,00	576,60	675,65	367,42	499,36	179,51	92,61	199,47	143,57
DIL1 P13	82,51	93,62	107,72	123,03	293,95	347,94	200,80	253,43	189,75	127,46	223,13	87,67
DIL1 P14	13,51	16,79	23,41	20,78	52,50	53,44	33,38	33,26	14,23	14,20	17,25	12,84
DIL1 P15	23,20	53,81	80,49	96,32	154,58	107,68	130,58	119,01	52,67	22,18	24,25	17,10
DIL1 P16	9,93	20,24	23,15	22,81	46,32	57,55	43,38	32,78	22,67	18,24	26,66	18,84
DIL1 P17	11,81	27,32	33,17	25,80	39,33	50,11	41,87	41,92	26,39	25,35	34,02	39,28
DIL1 P18	10,94	21,12	35,48	29,86	43,52	66,30	35,62	46,82	17,66	12,37	18,49	15,90
DIL1 P19	13,34	27,99	28,48	22,91	50,30	55,68	38,87	40,42	26,31	18,75	32,87	21,42
DIL1 P20	8,91	12,20	21,20	23,30								
DIL1 P21	126,46	128,05	210,85	172,73	611,50	995,66	468,54	512,45	197,20	116,12	124,07	101,06
DIL1 P22	243,78	180,45	161,97	161,13	573,41	687,22	317,12	409,48	127,90	73,31	87,82	121,36
DIL1 P23	6,34	10,63	13,48	14,96	17,77	25,22	24,83	20,71	8,12	8,21	10,45	10,13

Tablo 29. Σ_{15}PAH için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski

	Set1	**Set2**	**Set3**	**Set4**	**Set5**	**Set6**	**Set7**	**Set8**	**Set9**	**Set10**	**Set11**	**Set12**
DIL1 P1	$4{,}66\times10^{-7}$	$2{,}73\times10^{-7}$	$9{,}05\times10^{-7}$	$2{,}19\times10^{-7}$	$1{,}06\times10^{-7}$	$4{,}94\times10^{-7}$	$6{,}59\times10^{-7}$	$5{,}26\times10^{-7}$	$1{,}16\times10^{-6}$	$1{,}22\times10^{-6}$	$1{,}38\times10^{-6}$	$7{,}49\times10^{-7}$
DIL1 P2	$8{,}9\times10^{-8}$	$6{,}01\times10^{-8}$	$5{,}47\times10^{-8}$	$3{,}16\times10^{-8}$	$1{,}33\times10^{-8}$	$4{,}58\times10^{-8}$	$6{,}75\times10^{-8}$	$4{,}14\times10^{-8}$	$1{,}70\times10^{-7}$	$2{,}71\times10^{-7}$	$4{,}13\times10^{-7}$	$4{,}86\times10^{-7}$
DIL1 P3	$5{,}68\times10^{-8}$	$3{,}74\times10^{-8}$	$1{,}61\times10^{-8}$	$2{,}95\times10^{-8}$	$2{,}87\times10^{-8}$	$4{,}99\times10^{-8}$	$2{,}92\times10^{-8}$	$2{,}32\times10^{-8}$	$1{,}03\times10^{-7}$	$7{,}46\times10^{-8}$	$2{,}47\times10^{-7}$	$1{,}67\times10^{-7}$
DIL1 P4	$8{,}50\times10^{-8}$	$3{,}91\times10^{-7}$	$6{,}13\times10^{-8}$	$6{,}29\times10^{-8}$	$1{,}78\times10^{-8}$	$2{,}65\times10^{-8}$	$2{,}48\times10^{-8}$	$3{,}12\times10^{-8}$	$8{,}77\times10^{-8}$	0,00	$3{,}52\times10^{-7}$	$3{,}28\times10^{-7}$
DIL1 P5	$6{,}44\times10^{-7}$	$4{,}18\times10^{-7}$	$1{,}00\times10^{-7}$	$7{,}77\times10^{-8}$	$5{,}72\times10^{-8}$	$9{,}25\times10^{-8}$	$1{,}14\times10^{-7}$	$1{,}19\times10^{-7}$	$6{,}43\times10^{-7}$	$5{,}91\times10^{-7}$	$1{,}17\times10^{-6}$	$1{,}10\times10^{-6}$
DIL1 P6	$2{,}68\times10^{-8}$	0,00	$1{,}23\times10^{-8}$	$1{,}48\times10^{-8}$	$2{,}60\times10^{-8}$	$3{,}09\times10^{-8}$	$1{,}92\times10^{-8}$	$1{,}94\times10^{-8}$	$3{,}73\times10^{-8}$	$2{,}49\times10^{-8}$	$1{,}37\times10^{-7}$	$1{,}24\times10^{-7}$
DIL1 P7	$4{,}41\times10^{-8}$	$3{,}92\times10^{-8}$	$2{,}49\times10^{-8}$	$3{,}59\times10^{-8}$	$1{,}82\times10^{-8}$	$1{,}70\times10^{-8}$	$2{,}48\times10^{-8}$	$2{,}00\times10^{-8}$	$3{,}56\times10^{-8}$	$6{,}45\times10^{-8}$	$4{,}82\times10^{-7}$	$1{,}90\times10^{-7}$
DIL1 P8	$1{,}74\times10^{-7}$	$1{,}12\times10^{-7}$	$5{,}68\times10^{-8}$	$5{,}61\times10^{-8}$	$2{,}26\times10^{-8}$	$4{,}04\times10^{-8}$	$4{,}92\times10^{-8}$	$4{,}61\times10^{-8}$	$1{,}29\times10^{-7}$	$2{,}42\times10^{-7}$	0,00	$2{,}48\times10^{-7}$
DIL1 P9	$4{,}85\times10^{-7}$	$3{,}24\times10^{-7}$	$1{,}30\times10^{-7}$	$8{,}32\times10^{-8}$	$4{,}83\times10^{-8}$	$6{,}73\times10^{-8}$	$9{,}35\times10^{-8}$	$1{,}81\times10^{-7}$	$6{,}30\times10^{-7}$	$6{,}66\times10^{-7}$	$1{,}03\times10^{-6}$	$1{,}39\times10^{-6}$
DIL1 P10	$1{,}53\times10^{-7}$	$2{,}75\times10^{-7}$	$7{,}61\times10^{-8}$	$9{,}28\times10^{-8}$	$4{,}69\times10^{-8}$	$1{,}10\times10^{-7}$	$9{,}43\times10^{-8}$	$1{,}37\times10^{-7}$	0,00	$4{,}26\times10^{-7}$	$7{,}91\times10^{-7}$	$8{,}56\times10^{-7}$
DIL1 P11	$2{,}81\times10^{-7}$	$1{,}73\times10^{-7}$	$1{,}13\times10^{-7}$	$6{,}20\times10^{-8}$	$7{,}60\times10^{-8}$	$9{,}28\times10^{-8}$	$7{,}85\times10^{-8}$	$7{,}04\times10^{-8}$	$4{,}48\times10^{-7}$	0,00	$1{,}08\times10^{-6}$	$1{,}02\times10^{-6}$
DIL1 P12	$6{,}80\times10^{-7}$	$5{,}21\times10^{-7}$	$1{,}42\times10^{-7}$	$1{,}04\times10^{-7}$	$6{,}85\times10^{-8}$	$7{,}79\times10^{-8}$	$7{,}30\times10^{-8}$	$1{,}12\times10^{-7}$	$6{,}18\times10^{-7}$	0,00	$2{,}20\times10^{-6}$	$2{,}87\times10^{-6}$
DIL1 P13	$3{,}76\times10^{-7}$	$2{,}96\times10^{-7}$	$6{,}10\times10^{-8}$	0,00	$6{,}93\times10^{-8}$	$5{,}58\times10^{-8}$	$7{,}67\times10^{-8}$	$1{,}04\times10^{-7}$	$3{,}65\times10^{-7}$	$4{,}96\times10^{-7}$	$6{,}81\times10^{-7}$	$8{,}92\times10^{-7}$
DIL1 P14	$2{,}37\times10^{-7}$	$2{,}01\times10^{-7}$	$8{,}15\times10^{-8}$	$4{,}73\times10^{-8}$	$5{,}97\times10^{-8}$	$5{,}30\times10^{-8}$	$6{,}11\times10^{-8}$	$5{,}91\times10^{-8}$	$4{,}57\times10^{-7}$	$6{,}54\times10^{-7}$	$8{,}92\times10^{-7}$	$6{,}82\times10^{-7}$
DIL1 P15	$2{,}15\times10^{-7}$	$2{,}37\times10^{-7}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$6{,}87\times10^{-8}$	$2{,}28\times10^{-8}$	$4{,}87\times10^{-8}$	$6{,}62\times10^{-8}$	$7{,}77\times10^{-8}$	$2{,}78\times10^{-7}$	$4{,}23\times10^{-7}$	$6{,}76\times10^{-7}$	$6{,}98\times10^{-7}$
DIL1 P16	$1{,}48\times10^{-7}$	$1{,}67\times10^{-7}$	$8{,}49\times10^{-8}$	$1{,}23\times10^{-7}$	$7{,}99\times10^{-8}$	$5{,}28\times10^{-8}$	$1{,}25\times10^{-7}$	$9{,}70\times10^{-8}$	$4{,}11\times10^{-7}$	$3{,}93\times10^{-7}$	$4{,}56\times10^{-7}$	$5{,}69\times10^{-7}$
DIL1 P17	$2{,}72\times10^{-7}$	$2{,}06\times10^{-7}$	$3{,}35\times10^{-8}$	$4{,}24\times10^{-8}$	$1{,}03\times10^{-7}$	$6{,}02\times10^{-8}$	$1{,}61\times10^{-7}$	$8{,}14\times10^{-8}$	$4{,}00\times10^{-7}$	$3{,}27\times10^{-7}$	$7{,}77\times10^{-7}$	$7{,}38\times10^{-7}$
DIL1 P18	$2{,}62\times10^{-7}$	$1{,}72\times10^{-7}$	$8{,}04\times10^{-8}$	$6{,}10\times10^{-8}$	$3{,}03\times10^{-8}$	$8{,}18\times10^{-8}$	$1{,}08\times10^{-7}$	$7{,}86\times10^{-8}$	$4{,}23\times10^{-7}$	$4{,}77\times10^{-7}$	$7{,}62\times10^{-7}$	$1{,}06\times10^{-6}$
DIL1 P19	$1{,}51\times10^{-7}$	$9{,}74\times10^{-8}$	$4{,}55\times10^{-8}$	$5{,}23\times10^{-8}$	$2{,}89\times10^{-8}$	$4{,}53\times10^{-8}$	$4{,}01\times10^{-8}$	$3{,}45\times10^{-8}$	$1{,}21\times10^{-7}$	$1{,}63\times10^{-7}$	$3{,}35\times10^{-7}$	$3{,}55\times10^{-7}$
DIL1 P20	$3{,}80\times10^{-7}$	$1{,}80\times10^{-7}$	$7{,}89\times10^{-8}$	$4{,}87\times10^{-8}$	$4{,}16\times10^{-8}$	$4{,}24\times10^{-8}$	$8{,}27\times10^{-8}$	$6{,}30\times10^{-8}$	$2{,}93\times10^{-7}$	$2{,}64\times10^{-7}$	$4{,}56\times10^{-7}$	$4{,}07\times10^{-7}$
DIL1 P21	$2{,}01\times10^{-7}$	$1{,}65\times10^{-7}$	$9{,}32\times10^{-8}$	$4{,}10\times10^{-8}$								
DIL1 P22	$1{,}33\times10^{-7}$	$1{,}21\times10^{-7}$	$7{,}39\times10^{-8}$	$7{,}22\times10^{-8}$	$1{,}59\times10^{-7}$	$7{,}67\times10^{-8}$	$1{,}66\times10^{-7}$	$6{,}79\times10^{-8}$	$3{,}45\times10^{-7}$	$2{,}82\times10^{-7}$	$4{,}82\times10^{-7}$	$4{,}22\times10^{-7}$
DIL1 P23	$2{,}09\times10^{-7}$	$6{,}43\times10^{-8}$	$6{,}81\times10^{-8}$	$5{,}95\times10^{-8}$	$1{,}85\times10^{-7}$	$5{,}77\times10^{-8}$	$8{,}28\times10^{-8}$	$3{,}93\times10^{-8}$	$1{,}08\times10^{-7}$	$1{,}11\times10^{-7}$	$2{,}32\times10^{-7}$	$3{,}38\times10^{-7}$

Tablo 30. Σ_{41}PCB için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski

	Set1	**Set2**	**Set3**	**Set4**	**Set5**	**Set6**	**Set7**	**Set8**	**Set9**	**Set10**	**Set11**	**Set12**
DIL1 P1	$2{,}04\times10^{-6}$	$2{,}60\times10^{-6}$	$1{,}94\times10^{-6}$	$9{,}33\times10^{-7}$	$1{,}17\times10^{-6}$	$3{,}14\times10^{-6}$	$2{,}19\times10^{-6}$	$2{,}09\times10^{-6}$	0,00	$2{,}54\times10^{-6}$	$2{,}97\times10^{-6}$	$4{,}70\times10^{-8}$
DIL1 P2	$7{,}01\times10^{-7}$	$2{,}21\times10^{-8}$	$1{,}39\times10^{-6}$	$1{,}22\times10^{-6}$	$1{,}20\times10^{-6}$	$5{,}74\times10^{-8}$	$3{,}02\times10^{-6}$	$1{,}36\times10^{-6}$	$5{,}54\times10^{-7}$	$1{,}37\times10^{-6}$	$1{,}56\times10^{-6}$	$1{,}17\times10^{-6}$
DIL1 P3	$1{,}96\times10^{-6}$	$9{,}06\times10^{-7}$	$1{,}29\times10^{-8}$	0,00	$1{,}61\times10^{-6}$	$2{,}85\times10^{-8}$	$2{,}25\times10^{-8}$	$8{,}58\times10^{-7}$	$1{,}04\times10^{-6}$	$6{,}60\times10^{-7}$	$1{,}21\times10^{-6}$	$6{,}24\times10^{-7}$
DIL1 P4	$1{,}76\times10^{-8}$	$1{,}02\times10^{-6}$	$5{,}48\times10^{-7}$	0,00	$7{,}65\times10^{-7}$	$1{,}77\times10^{-6}$	$1{,}23\times10^{-6}$	$5{,}18\times10^{-7}$	$7{,}63\times10^{-7}$	0,00	$3{,}01\times10^{-6}$	$1{,}04\times10^{-6}$
DIL1 P5	$2{,}28\times10^{-6}$	$1{,}57\times10^{-6}$	$1{,}01\times10^{-6}$	$8{,}41\times10^{-7}$	$2{,}60\times10^{-6}$	$2{,}28\times10^{-6}$	$1{,}83\times10^{-6}$	$1{,}40\times10^{-6}$	$1{,}51\times10^{-6}$	$1{,}81\times10^{-6}$	$1{,}78\times10^{-6}$	$2{,}39\times10^{-6}$
DIL1 P6	$5{,}34\times10^{-7}$	$6{,}77\times10^{-7}$	$4{,}01\times10^{-7}$	$5{,}48\times10^{-7}$	$2{,}19\times10^{-6}$	$2{,}81\times10^{-6}$	$1{,}88\times10^{-6}$	$1{,}07\times10^{-6}$	$9{,}58\times10^{-7}$	$9{,}54\times10^{-7}$	$1{,}56\times10^{-6}$	$1{,}89\times10^{-6}$
DIL1 P7	$1{,}36\times10^{-6}$	$1{,}31\times10^{-6}$	$1{,}12\times10^{-6}$	$7{,}24\times10^{-7}$	$1{,}97\times10^{-6}$	$1{,}50\times10^{-6}$	$1{,}48\times10^{-6}$	$1{,}40\times10^{-6}$	$1{,}43\times10^{-6}$	$1{,}24\times10^{-6}$	0,00	$2{,}43\times10^{-6}$
DIL1 P8	$1{,}41\times10^{-6}$	$1{,}36\times10^{-6}$	$5{,}70\times10^{-7}$	$1{,}20\times10^{-6}$	$2{,}80\times10^{-6}$	$3{,}44\times10^{-6}$	$1{,}11\times10^{-7}$	$2{,}12\times10^{-6}$	$1{,}97\times10^{-6}$	$1{,}97\times10^{-6}$	$1{,}22\times10^{-6}$	$1{,}68\times10^{-6}$
DIL1 P9	$1{,}70\times10^{-6}$	$1{,}47\times10^{-6}$	$1{,}20\times10^{-6}$	$1{,}16\times10^{-6}$	$2{,}77\times10^{-6}$	$3{,}36\times10^{-6}$	$2{,}63\times10^{-6}$	$2{,}08\times10^{-6}$	$2{,}65\times10^{-6}$	$1{,}28\times10^{-6}$	$2{,}88\times10^{-6}$	$3{,}40\times10^{-6}$
DIL1 P10	$3{,}35\times10^{-6}$	$3{,}00\times10^{-6}$	$2{,}56\times10^{-6}$	$4{,}43\times10^{-6}$	$3{,}79\times10^{-6}$	$3{,}13\times10^{-6}$	$3{,}38\times10^{-6}$	$2{,}91\times10^{-6}$	$4{,}67\times10^{-6}$	$2{,}72\times10^{-6}$	$2{,}71\times10^{-6}$	$2{,}78\times10^{-6}$
DIL1 P11	$2{,}55\times10^{-6}$	$3{,}05\times10^{-6}$	$2{,}05\times10^{-6}$	$1{,}62\times10^{-6}$	$4{,}09\times10^{-6}$	$4{,}52\times10^{-6}$	$4{,}15\times10^{-6}$	$3{,}33\times10^{-6}$	$4{,}57\times10^{-6}$	$3{,}32\times10^{-6}$	$2{,}97\times10^{-6}$	$5{,}00\times10^{-6}$
DIL1 P12	$3{,}25\times10^{-6}$	$1{,}32\times10^{-6}$	$1{,}12\times10^{-6}$	$1{,}57\times10^{-6}$	$2{,}16\times10^{-6}$	$4{,}79\times10^{-6}$	$5{,}05\times10^{-6}$	$5{,}67\times10^{-6}$	$3{,}01\times10^{-6}$	0,00	$2{,}85\times10^{-6}$	$3{,}13\times10^{-6}$
DIL1 P13	$3{,}73\times10^{-6}$	$2{,}75\times10^{-6}$	$2{,}55\times10^{-6}$	0,00	$4{,}12\times10^{-6}$	$6{,}91\times10^{-6}$	$4{,}13\times10^{-6}$	$4{,}94\times10^{-6}$	$4{,}00\times10^{-6}$	$2{,}83\times10^{-6}$	$3{,}88\times10^{-6}$	$3{,}00\times10^{-6}$
DIL1 P14	$1{,}71\times10^{-7}$	$1{,}86\times10^{-6}$	$2{,}39\times10^{-6}$	$1{,}03\times10^{-6}$	$2{,}45\times10^{-6}$	$3{,}79\times10^{-6}$	$2{,}09\times10^{-6}$	$3{,}24\times10^{-6}$	$2{,}48\times10^{-6}$	$2{,}81\times10^{-6}$	$3{,}85\times10^{-6}$	$1{,}70\times10^{-6}$
DIL1 P15	$1{,}83\times10^{-6}$	$1{,}73\times10^{-6}$	$9{,}90\times10^{-7}$	$1{,}00\times10^{-6}$	$2{,}49\times10^{-6}$	$3{,}24\times10^{-6}$	$1{,}82\times10^{-6}$	$1{,}54\times10^{-6}$	$1{,}18\times10^{-6}$	$1{,}90\times10^{-6}$	$1{,}48\times10^{-6}$	$1{,}29\times10^{-6}$
DIL1 P16	$2{,}34\times10^{-6}$	$1{,}91\times10^{-6}$	$1{,}81\times10^{-6}$	$1{,}29\times10^{-6}$	$2{,}45\times10^{-6}$	$2{,}37\times10^{-7}$	$2{,}45\times10^{-6}$	$2{,}87\times10^{-6}$	$3{,}04\times10^{-6}$	$1{,}52\times10^{-6}$	$1{,}08\times10^{-6}$	$1{,}41\times10^{-6}$
DIL1 P17	$1{,}42\times10^{-6}$	$1{,}43\times10^{-6}$	$9{,}59\times10^{-7}$	$1{,}03\times10^{-6}$	$2{,}58\times10^{-6}$	$3{,}27\times10^{-6}$	$1{,}31\times10^{-6}$	$1{,}27\times10^{-6}$	$2{,}32\times10^{-6}$	$1{,}50\times10^{-6}$	$1{,}58\times10^{-6}$	$1{,}68\times10^{-6}$
DIL1 P18	$1{,}80\times10^{-6}$	$1{,}05\times10^{-6}$	$1{,}91\times10^{-6}$	$1{,}87\times10^{-6}$	$2{,}37\times10^{-6}$	$5{,}34\times10^{-6}$	$1{,}51\times10^{-6}$	$1{,}66\times10^{-6}$	$1{,}20\times10^{-6}$	$2{,}68\times10^{-6}$	$1{,}95\times10^{-6}$	$3{,}26\times10^{-6}$
DIL1 P19	$2{,}46\times10^{-8}$	$1{,}43\times10^{-6}$	$1{,}45\times10^{-6}$	$9{,}37\times10^{-7}$	$1{,}98\times10^{-6}$	$1{,}45\times10^{-7}$	$1{,}12\times10^{-6}$	$1{,}24\times10^{-6}$	$7{,}98\times10^{-7}$	$1{,}74\times10^{-6}$	$9{,}64\times10^{-7}$	$1{,}24\times10^{-6}$
DIL1 P20	$1{,}66\times10^{-6}$	$5{,}69\times10^{-8}$	$8{,}11\times10^{-7}$	$1{,}39\times10^{-6}$	$1{,}96\times10^{-6}$	$2{,}05\times10^{-6}$	$1{,}30\times10^{-6}$	$1{,}62\times10^{-6}$	$2{,}73\times10^{-6}$	$2{,}36\times10^{-6}$	$1{,}96\times10^{-6}$	$1{,}41\times10^{-6}$
DIL1 P21	$1{,}27\times10^{-6}$	$9{,}01\times10^{-7}$	$9{,}18\times10^{-7}$	$1{,}31\times10^{-6}$								
DIL1 P22	$2{,}98\times10^{-6}$	$2{,}74\times10^{-6}$	$2{,}32\times10^{-6}$	$3{,}12\times10^{-6}$	$9{,}13\times10^{-6}$	$7{,}48\times10^{-6}$	$5{,}69\times10^{-6}$	$5{,}84\times10^{-6}$	$4{,}84\times10^{-6}$	$3{,}09\times10^{-6}$	$3{,}75\times10^{-6}$	$2{,}77\times10^{-6}$
DIL1 P23	$3{,}39\times10^{-6}$	$2{,}10\times10^{-6}$	$1{,}77\times10^{-6}$	$2{,}01\times10^{-6}$	$9{,}53\times10^{-6}$	$8{,}28\times10^{-6}$	$4{,}42\times10^{-6}$	$3{,}66\times10^{-6}$	$4{,}34\times10^{-6}$	$1{,}87\times10^{-6}$	$3{,}62\times10^{-6}$	$4{,}07\times10^{-6}$

Tablo 31. Kanserojen metaller için hesaplanan aylık ortalama kronik günlük doz miktarları (ng/kg/gün)

	Set1	**Set2**	**Set3**	**Set4**	**Set5**	**Set6**	**Set7**	**Set8**	**Set9**	**Set10**	**Set11**
As	0.045	0.064	0.089	0.051	0.030	0.037	0.012	0.043	0.047	0.092	0.083
Cd	0.024	0.021	0.024	0.016	0.030	0.008	0.007	0.006	0.020	0.024	0.020
Co	0.024	0.017	0.006	0.007	0.008	0.003	0.004	0.003	0.022	0.008	0.005
Cr	0.650	0.576	0.615	0.546	0.528	0.581	0.577	0.569	0.494	0.388	0.548
Ni	0.140	0.095	0.094	0.133	0.057	0.048	0.050	0.059	0.102	0.080	0.063
Pb	1.210	0.961	1.002	0.641	0.373	0.246	0.271	0.246	0.582	0.766	0.732

Tablo 32. Kanserojen metaller için hesaplanan aylık ortalama sağlık riski

	Set1	**Set2**	**Set3**	**Set4**	**Set5**	**Set6**	**Set7**	**Set8**	**Set9**	**Set10**	**Set11**
As	6.78×10^{-7}	9.72×10^{-7}	1.34×10^{-6}	7.63×10^{-7}	4.46×10^{-7}	5.52×10^{-7}	1.80×10^{-7}	6.53×10^{-7}	7.10×10^{-7}	1.38×10^{-6}	1.25×10^{-6}
Cd	1.49×10^{-7}	1.32×10^{-7}	1.51×10^{-7}	1.03×10^{-7}	1.90×10^{-7}	5.29×10^{-8}	4.71×10^{-8}	3.75×10^{-8}	1.28×10^{-7}	1.54×10^{-7}	1.25×10^{-7}
Co	7.41×10^{-7}	5.45×10^{-7}	2.03×10^{-7}	2.23×10^{-7}	2.47×10^{-7}	1.09×10^{-7}	1.11×10^{-7}	8.66×10^{-8}	6.87×10^{-7}	2.65×10^{-7}	1.61×10^{-7}
Cr	2.66×10^{-5}	2.36×10^{-5}	2.52×10^{-5}	2.24×10^{-5}	2.16×10^{-5}	2.38×10^{-5}	2.37×10^{-5}	2.33×10^{-5}	2.02×10^{-5}	1.59×10^{-5}	2.25×10^{-5}
Ni	1.18×10^{-7}	7.95×10^{-8}	7.94×10^{-8}	1.11×10^{-7}	4.81×10^{-8}	4.00×10^{-8}	4.16×10^{-8}	4.99×10^{-8}	8.60×10^{-8}	6.76×10^{-8}	5.27×10^{-8}
Pb	5.08×10^{-8}	4.04×10^{-8}	4.21×10^{-8}	2.69×10^{-8}	1.57×10^{-8}	1.04×10^{-8}	1.14×10^{-8}	1.03×10^{-8}	2.44×10^{-8}	3.22×10^{-8}	3.08×10^{-8}

4.4.2 Kitlesel Maruziyet ve Sağlık Riski Değerlendirmesi

Dilovası'nda seçilen 23 örnekleme noktasının yaklaşık 50 km^2'lik büyük sayılamayacak bir bölge içinde yer alması sebebi ile Σ_{16}PAH, Σ_{41}PCB ve metaller için kitlesel maruziyet ve risk hesabı sırasında yıllık/mevsimsel farklılıklar gözetilerek yapılmıştır. Kitlesel maruziyet-risk dağılımları Monte-Carlo simulasyonu uygulanmak suretiyle oluşturulmuştur. Solunum yoluyla maruziyet (CDI) denkleminde yer alan girdi parametrelerinin (solunum hızı, vücut ağırlığı ve konsantrasyonlar) literatürde yer alan ankete dayalı ve bu projede yapılan ölçümlere dayalı gerçek verileri kullanılarak ihtimal dağılımları oluşturulmuştur. Ardından, istatistiksel tekniğe dayalı Monte Carlo simülasyonu ile, bu dağılımlar CDI denklemi içerisinde girdi parametresi olarak tanımlanmış ve sonucunda maruziyet-risk ihtimal dağılım çıktılarına ulaşılmıştır. Tablo 33'te yer alan dağılım tipi ve parametreleri sütunları ihtimal dağılımlarının hangi şekle sahip olduğunu göstermektedir. Bu dağılımların, verilerle olan uyumu ise Kolmogorov-Smirnov (KS) ve Anderson-Darling (AD) testleri uygulanarak belirlenmiştir. KS ve AD değerlerinin sırasıyla <0.05 ve <0,5 olması tercih edilen uyumluluk göstergesidir. KS daha çok dağılımın merkezindeki uyumun, AD ise kuyruklardaki uyumun göstergesidir. En uygun dağılım bu iki istatistiğin birlikte değerlendirilmesi yoluyla belirlenmiştir. Hesaplamalar esnasında oluşturulan derişim ve maruziyet (CDI) dağılımları Tablo 33'te yer almaktadır.

Tablo 33. Kirletici derişimleri ve CDI için tanımlayıcı ihtimal dağılımları

	Dağılım Tipi	**Dağılım Parametreleri**	**KS[a]**	**AD[b]**
Solunum Hızı (m^3/day)	Uç değer	Mod=17,68 Ölçek=4,71	0,0110	0,1413
Vücut Ağırlığı (kg)	Beta	Alpha=12,76 Beta=8,15 Ölçek=111,15	0,0170	0,2424
Yıllık Yıllık Σ_{15}PAHs derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=2,68 SD=4,33	0,0956	4,5175
Yıllık dioksin-benzeri Σ_4PCB derişimi (pg/m^3)	Uç değer	Mod=0,39 Ölçek=0,26	0,0401	0,7677
Yıllık dioksin-benzeri olmayan Σ_{37}PCB derişimi (pg/m^3)	Gamma	Loc=213,66 Ölçek=3949,72 Şekil=0,43	0,1794	0,6100
Yıllık As derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,06 Ölçek=2.87	0,4391	0,4391

		Şekil=1.47		
Yıllık Cd derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=0,53 Ölçek=0,46	0,0651	1,8340
Yıllık Co derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=0,40 SD=0,57	0,0548	4,6394
Yıllık Cr derişimi (ng/m^3)	Normal	Ortalama=21,5 SD=11,09	0,0574	1,2413
Yıllık Ni derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=2,23 Ölçek=1,98	0,0499	0,9336
Yıllık Pb derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,21 Ölçek=30,15 Şekil=1.18	0,0452	0,6863
Yıllık Σ_{15}PAHs CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0,91 SD=1,70	0,0210	0,3836
Yıllık Σ_{41}PCB CDI (pg/kg/day)	Weibull	Loc=0,03 Ölçek=0,44 Şekil=0,67	0,0869	9,1702
Yıllık As CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=0,00 Ölçek=0,22 Şekil=1,28	0,0207	0,9817
Yıllık Cd CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mod=0,04 Ölçek=0,04	0,0277	1,5139
Yıllık Co CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0,03 SD=0,05	0,0162	0,2651
Yıllık Cr CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mod=1,15 Ölçek=0,85	0,0383	1,8242
Yıllık Ni CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mod=0,16 Ölçek=0,16	0,0280	0,6244
Yıllık Pb CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,02 Ölçek=2,27 Şekil=1,09	0,0240	0,6442
Kış				
Kış Σ_{15}PAHs derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=3,85 Ölçek=3,36	0,0858	0,3362
Kış dioksin-benzeri Σ_4PCB derişimi (pg/m^3)	Uç değer	Mod=0,44 Ölçek=0,22	0,1018	0,5517
Kış dioksin-benzeri olmayan Σ_{37}PCB derişimi (pg/m^3)	Lognormal	Ortalama=2092 SD=2601	0,1566	2,2577
Kış As derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,98	0,0724	0,3095

		Ölçek=5,01 Şekil=2,62		
Kış Cd derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=0,65 Ölçek=0,40	0,0612	0,2760
Kış Co derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,02 Ölçek=0,32 Şekil=1,36	0,0804	0,4031
Kış Cr derişimi (ng/m^3)	Beta	Alfa=1.16 Beta=1.11 Ölçek=35.73	0,0908	0,6103
Kış Ni derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,14 Ölçek=3,14 Şekil=1,31	0,0899	0,4360
Kış Pb derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=22,12 Ölçek=12,95	0,0739	0,2221
Kış Σ_{15}PAHs CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,27 Ölçek=0,26	0,0339	1,7312
Kış Σ_{41}PCB CDI (pg/kg/day)	Lognormal	Ortalama=162 SD=218	0,0171	0,4782
Kış As CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,19 Ölçek=0,13	0,0243	0,4593
Kış Cd CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,05 Ölçek=0,03	0,0445	4,0197
Kış Co CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=0,00 Ölçek=0,02 Şekil=1,26	0,0308	1,5392
Kış Cr CDI (ng/kg/day)	Beta	Alfa=1.47 Beta=4.42 Ölçek=2.29×10^{-4}	0,0356	1.5728
Kış Ni CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,01 Ölçek=0,24 Şekil=1,18	0,0271	1,7087
Kış Pb CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=1,64 Ölçek=1,14	0,0400	3,3738
İlkbahar				
İlkbahar Σ_{15}PAHs derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=2,01 SD=2,24	0,0476	0,3574
İlkbahar dioksin-benzeri Σ_4PCB derişimi (pg/m^3)	Logistic	Ortalama=0,39 Ölçek=0,13	0,0512	0,2853

İlkbahar dioksin-benzeri olmayan Σ_{37}PCB derişimi (pg/m^3)	Weibull	Loc=200 Ölçek=1966 Şekil=0,74	0,1164	0,7755
İlkbahar As derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mode=2,20 Ölçek=1,19	0,0819	0,4801
İlkbahar Cd derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mode=0,63 Ölçek=0,41	0,0760	0,4515
İlkbahar Co derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=0,50 SD=0,60	0,0945	1,3807
İlkbahar Cr derişimi (ng/m^3)	Normal	Ortalama=23,53 SD=9,84	0,0573	0,2835
İlkbahar Ni derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mode=2,56 Ölçek=2,15	0,0677	0,3184
İlkbahar Pb derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-2,61 Ölçek=47,07 Şekil=1,50	0,0799	0,6355
İlkbahar Σ_{15}PAHs CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0,15 SD=0,20	0,0207	0,3045
İlkbahar Σ_{41}PCB CDI (pg/kg/day)	Lognormal	Ortalama=191 SD=318	0,0501	4,0716
İlkbahar As CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,16 Ölçek=0,10	0,0391	3,9801
İlkbahar Cd CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,05 Ölçek=0,03	0,0349	2,5961
İlkbahar Co CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0,04 SD=0,05	0,0067	0,3351
İlkbahar Cr CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=1,33 Ölçek=0,81	0,0176	6,6835
İlkbahar Ni CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mode=0,19 Ölçek=0,17	0,0319	2,5622
İlkbahar Pb CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,41 Ölçek=3,77 Şekil=1,36	0,0450	5,8401
Yaz				
Yaz Σ_{15}PAHs derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=0,77 SD=0,59	0,0794	0,7308
Yaz dioksin-benzeri Σ_4PCB derişimi (pg/m^3)	Uç değer	Mod=0,42 Ölçek=0,31	0,0480	0,4135
Yaz dioksin-benzeri	Lognormal	Ortalama=6116	0,1346	1,8525

olmayan Σ_{37}PCB derişimi (pg/m^3)		SD=11178		
Yaz As derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,07 Ölçek=2,47 Şekil=1,28	0,0575	0,2841
Yaz Cd derişimi (ng/m^3)	Exponential	Oran=1.07	0,0512	0,7768
Yaz Co derişimi (ng/m^3)	Lognormal	Ortalama=0,27 SD=0,31	0,0704	0,6755
Yaz Cr derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-11,16 Ölçek=36,78 Şekil=4,12	0,0482	0,3007
Yaz Ni derişimi (ng/m^3)	Uç değer	Mod=2,46 Ölçek=2,08	0,0695	0,4155
Yaz Pb derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,35 Ölçek=27,43 Şekil=1,04	0,0936	0,6847
Yaz Σ_{15}PAHs CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0,06 SD=0,05	0,0171	0,3187
Yaz Σ_{41}PCB CDI (pg/kg/day)	Lognormal	Ortalama=512 SD=1077	0,0127	0,1595
Yaz As CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,01 Ölçek=0,19 Şekil=1,13	0,0332	2,3025
Yaz Cd CDI (ng/kg/day)	Gamma	Loc=0.00 Ölçek=0,08 Şekil=0.92	6,3014	0,0199
Yaz Co CDI (ng/kg/day)	Lognormal	Ortalama=0.02 SD=0.03	0,0054	0,2692
Yaz Cr CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mod=1,27 Ölçek=0,75	0,0105	2,0016
Yaz Ni CDI (ng/kg/day)	Uç değer	Mod=0,18 Ölçek=0,16	0,0300	2,4789
Yaz Pb CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,05 Ölçek=2,05 Şekil=0,96	0,0222	2,6569
Sonbahar				
Sonbahar Σ_{15}PAHs derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,04 Ölçek=2,12 Şekil=0,91	0,1284	0,8097

Sonbahar dioksin-benzeri Σ_4PCB derişimi (pg/m^3)	Gamma	Loc=0,11 Ölçek=0,26 Şekil=1,82	0,0658	0,2650
Sonbahar dioksin-benzeri olmayan Σ_{37}PCB derişimi (pg/m^3)	Lognormal	Ortalama=4699 SD=9156	0,1619	1,3053
Sonbahar As derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,08 Ölçek=2,04 Şekil=1,32	0,0691	0,2983
Sonbahar Cd derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,01 Ölçek=0,56 Şekil=1,08	0,0785	0,5932
Sonbahar Co derişimi (ng/m^3)	Logistic	Ortalama=0,42 Ölçek=0,29	0,1891	3,0695
Sonbahar Cr derişimi (ng/m^3)	Triangular	Minimum=-1,97 En uygun=3,90 Maksimum=65,1	0,1379	0,9362
Sonbahar Ni derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,12 Ölçek=3,49 Şekil=1,25	0,0752	0,4018
Sonbahar Pb derişimi (ng/m^3)	Weibull	Loc=-0,82 Ölçek=19,01 Şekil=1,33	0,0635	0,2648
Sonbahar Σ_{15}PAHs CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,00 Ölçek=0,16 Şekil=0,86	0,0270	1,1892
Sonbahar Σ_{41}PCB CDI (pg/kg/day)	Lognormal	Ortalama=330 SD=658	0,0222	0,4804
Sonbahar As CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,01 Ölçek=0,15 Şekil=1.15	0,0345	3,6426
Sonbahar Cd CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=0,00 Ölçek=0,04 Şekil=0,98	4,4401	0,0425
Sonbahar Co CDI (ng/kg/day)	Logistic	Ortalama=0,03 Ölçek=0,02	0,0262	2,4389
Sonbahar Cr CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,18 Ölçek=2,09 Şekil=1,38	0,0338	1,1935
Sonbahar Ni CDI (ng/kg/day)	Weibull	Loc=-0,01 Ölçek=0,26	0,0331	2,0732

				Şekil=1,12		
Sonbahar (ng/kg/day)	Pb	CDI	Weibull	Loc=-0,10 Ölçek=1,44 Şekil=1,18	0,0330	2,1330

[a] KS: Kolmogorov-Smirnov
[b] AD: Anderson-Darling

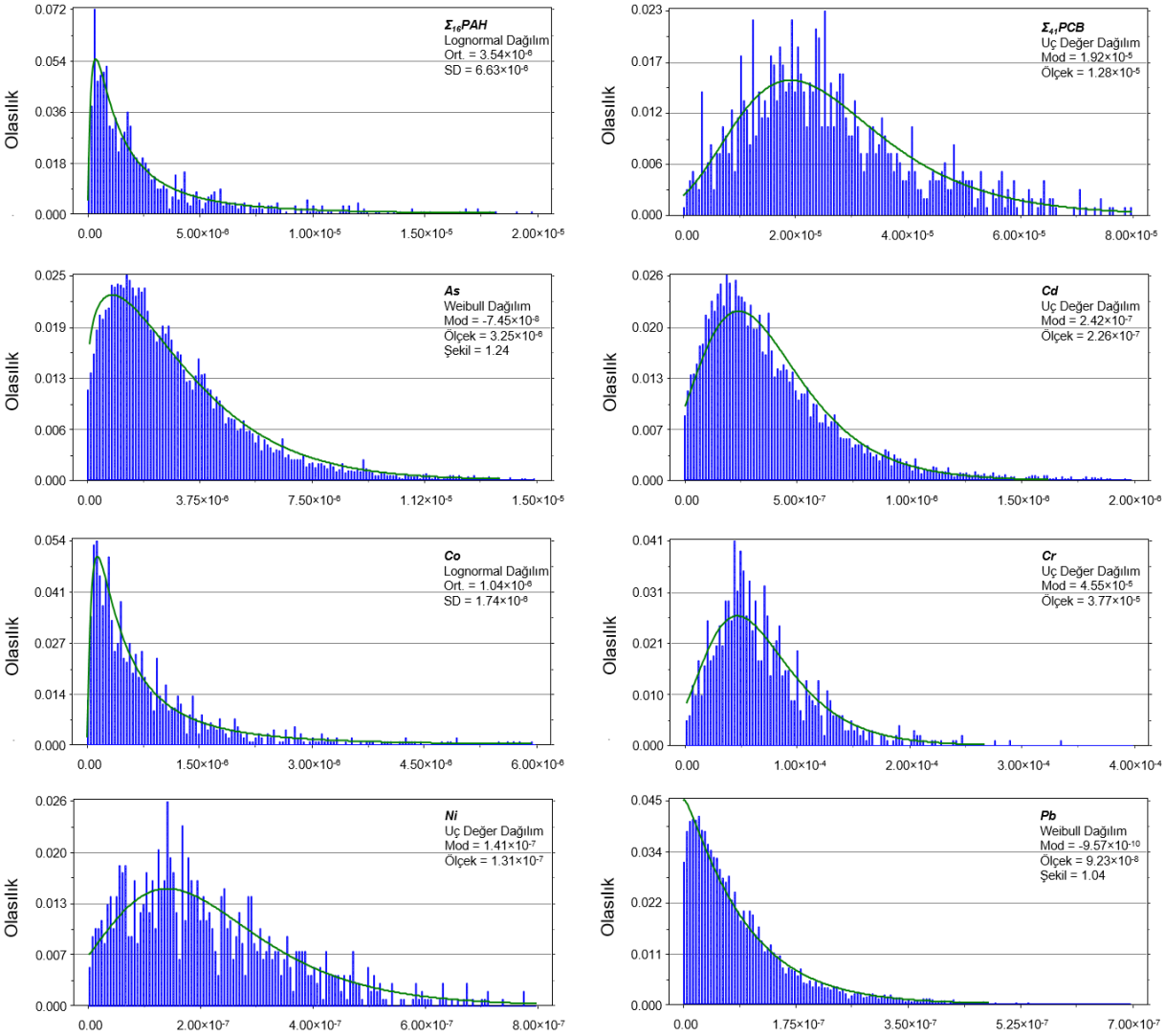
Kirleticiler için yıllık ve mevsimlik olarak hesaplanan tahmini ortalama ve 95. yüzdelik maruziyet-risk seviyeleri Tablo 34'te sunulmuştur. Σ_{16}PAH ve Σ_{41}PCB için tahmini kitlesel 95. yüzdelik maruziyet-risk seviyelerinin hepsi ve ortalama maruziyet-risk seviyelerinin çoğu kabul edilebilir kanserojen risk değerinin (10^{-6}) üzerinde bulunmuştur. En yüksek maruziyet-risk seviyeleri Σ_{16}PAH ve Σ_{41}PCB için sırasıyla kış ve yaz döneminde tespit edilmiştir. Hedeflenen kanserojen metallere bakıldığında ise Ni ve Pb için risk söz konusu değildir. As için hesaplanan tahmini risk değerleri, bütün mevsimlerde kabul edilebilir risk değerinin üzerinde bulunurken, en yüksek risk değeri (ortalama: $4{,}03\times10^{-6}$ ve 95.yüzdelik: $8{,}87\times10^{-6}$) kış mevsimi için tahmin edilmiştir. Cd ve Co için hesaplanan tahmini 95. yüzdelik risk değerlerinin bazıları kabul edilebilir değerin üzerinde bulunmuştur. Cd için en yüksek tahmini 95. yüzdelik risk değeri 1.44×10^{-6} olarak yazın görülürken, Co için bu değer 3.83×10^{-6} olarak ilkbahar mevsimi için görülmüştür. Cr için hesaplanan mevsimlik ve yıllık ortalama riskler 5.56×10^{-5} ile 7.30×10^{-5} arasında değişirken, 95. yüzdelik riskler 1.23×10^{-4} ile 1.76×10^{-4} arasında değişmektedir. Bulunan risk değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Deterministik maruziyet ve sağlık riski değerlendirmesi bölümünde yapılan açıklama bu hesap içinde geçerlidir. Hesaplamada kullanılan SF değeri, Cr(VI) için önerilen değerdir. Dolayısıyla tespit edilen toplam kromun, hepsinin kanserojen olan Cr(VI) türevinde olduğu düşünülerek hesap yapılmış ve en kötü senaryo uygulanmıştır. Ancak, bunun makul bir senaryo olup olmadığına karar verilebilmesi için Cr(VI)'nın toplam içindeki oranının tespit edilmesi gerekir. Genel olarak varılan sonuç, Dilovası havasının insanlar için potansiyel sağlık riski taşıyor olmasıdır. Mevsimlik ve yıllık risk ihtimal dağılımları Şekil 43-52'de verilmiştir. Türkiye'de havada bulunan metal solunumu ile oluşabilecek risk değerlendirmesi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. PAH ve PCB kirleticileri için ise yapılmış olan ilgili çalışmalarda, tahmin edilen risk değerleri çoğunlukla kabul edilebilir kanserojen risk değerinin altında bulunmuştur (Balıkesir, Gungormus vd., 2014; İzmir, Ugranli vd., 2016). Ancak, Kocaeli'nde yapılan bir çalışmada (Gaga vd., 2012) bildirilen toplam PAH ortalama kanser riski düzeyleri bu çalışmada hesaplananlardan da yüksektir ($>1.0\times10^{-3}$). Dolayısıyla, Dilovası bölgesinde ölçülen hedef kirletici derişimlerinin oldukça yüksek oluşu, bu durumun kuvvetle muhtemel sebebi olarak gösterilebilir.

Tablo 34. Tahmini ortalama ve 95. yüzdelik maruziyet ve sağlık riski seviyeleri

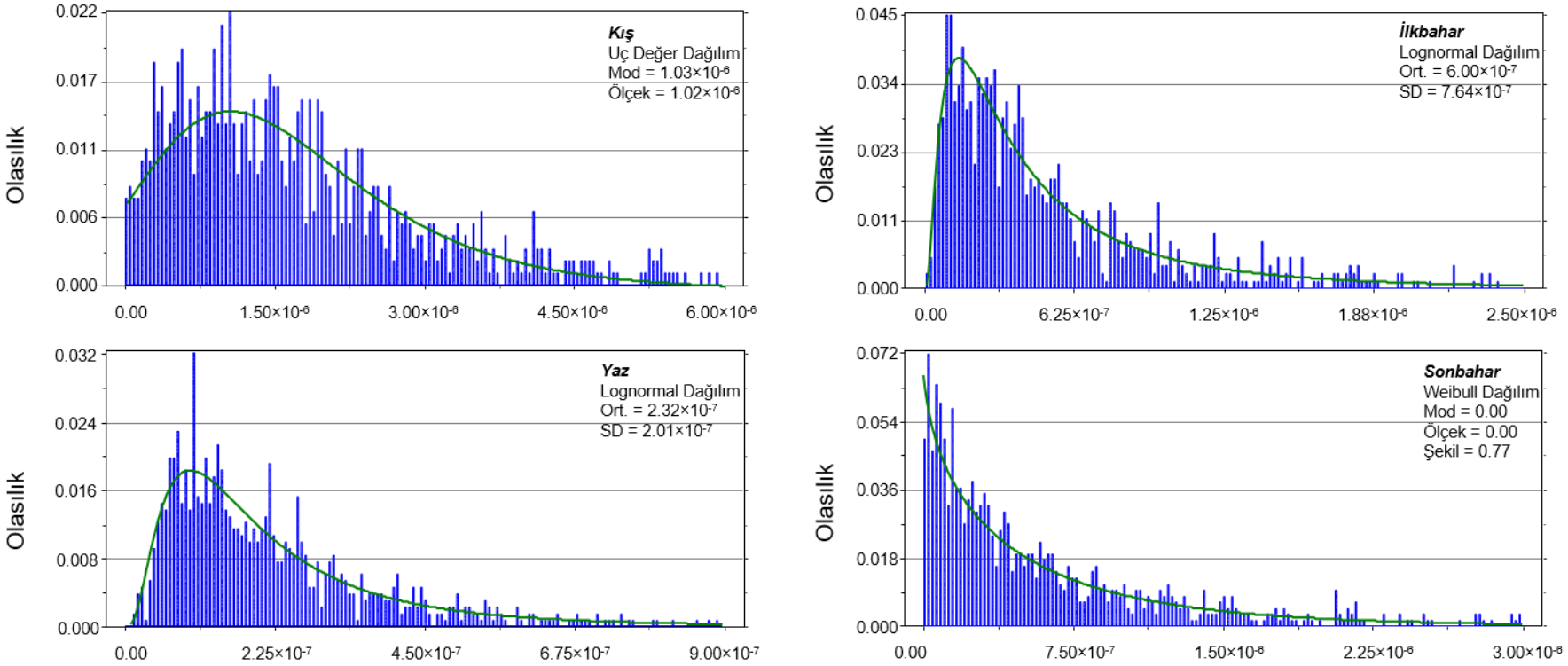
	Ortalama		**95. yüzdelik**	
	CDI	**Risk**	**CDI**	**Risk**
Σ_{16}PAH[a]				
Yıllık	0,94	$3,66\times10^{-6}$	3,13	$1,22\times10^{-5}$
Kış	0,42	$1,65\times10^{-6}$	1,14	$4,46\times10^{-6}$
İlkbahar	0,15	$6,00\times10^{-7}$	0,46	$1,78\times10^{-6}$
Yaz	0,06	$2,32\times10^{-7}$	0,15	$2,01\times10^{-7}$
Sonbahar	0,17	$6,04\times10^{-7}$	0,56	$2,07\times10^{-6}$
Σ_{41}PCB[b]				
Yıllık	597	$2,70\times10^{-5}$	2371	$5,92\times10^{-5}$
Kış	165	$6,74\times10^{-6}$	562	$1,38\times10^{-5}$
İlkbahar	186	$4,90\times10^{-6}$	628	$1,09\times10^{-5}$
Yaz	509	$8,24\times10^{-6}$	1978	$1,98\times10^{-5}$
Sonbahar	330	$7,07\times10^{-6}$	1158	$1,61\times10^{-5}$
As[a]				
Yıllık	0,19	$2,87\times10^{-6}$	0,49	$7,32\times10^{-6}$
Kış	0,27	$4,03\times10^{-6}$	0,59	$8,87\times10^{-6}$
İlkbahar	0,22	$3,35\times10^{-6}$	0,50	$7,60\times10^{-6}$
Yaz	0,17	$2,60\times10^{-6}$	0,48	$7,22\times10^{-6}$
Sonbahar	0,14	$2,05\times10^{-6}$	0,38	$5,17\times10^{-6}$
Cd[a]				
Yıllık	0,06	$3,83\times10^{-7}$	0,16	$9,83\times10^{-7}$
Kış	0,07	$4,30\times10^{-7}$	0,16	$1,04\times10^{-6}$
İlkbahar	0,07	$4,25\times10^{-7}$	0,16	$1,00\times10^{-6}$
Yaz	0,07	$4,48\times10^{-7}$	0,23	$1,44\times10^{-6}$
Sonbahar	0,04	$2,42\times10^{-7}$	0,12	$7,59\times10^{-7}$
Co[a]				
Yıllık	0,03	$9,82\times10^{-7}$	0,10	$3,23\times10^{-6}$
Kış	0,02	$6,61\times10^{-7}$	0,06	$1,86\times10^{-6}$
İlkbahar	0,04	$1,22\times10^{-6}$	0,12	$3,83\times10^{-6}$
Yaz	0,02	$6,49\times10^{-7}$	0,07	$2,09\times10^{-6}$
Sonbahar	0,03	$1,06\times10^{-6}$	0,11	$3,33\times10^{-6}$
Cr[a]				
Yıllık	1,64	$6,73\times10^{-5}$	3,54	$1,45\times10^{-4}$

Kış	1,36	$5,56\times10^{-5}$	3,01	$1,23\times10^{-4}$
İlkbahar	1,78	$7,30\times10^{-5}$	3,64	$1,49\times10^{-4}$
Yaz	1,73	$7,10\times10^{-5}$	3,60	$1,48\times10^{-4}$
Sonbahar	1,72	$7,06\times10^{-5}$	4,29	$1,76\times10^{-4}$
Ni[a]				
Yıllık	0,26	$2,16\times10^{-7}$	0,66	$5,55\times10^{-7}$
Kış	0,21	$1,73\times10^{-7}$	0,59	$4,93\times10^{-7}$
İlkbahar	0,29	$2,45\times10^{-7}$	0,76	$6,40\times10^{-7}$
Yaz	0,28	$2,32\times10^{-7}$	0,71	$5,98\times10^{-7}$
Sonbahar	0,24	$2,01\times10^{-7}$	0,66	$5,56\times10^{-7}$
Pb[a]				
Yıllık	2,26	$9,48\times10^{-8}$	6,27	$2,63\times10^{-7}$
Kış	2,28	$9,58\times10^{-8}$	5,48	$2,30\times10^{-7}$
İlkbahar	3,04	$1,28\times10^{-7}$	8,02	$3,37\times10^{-7}$
Yaz	2,01	$8,42\times10^{-8}$	6,19	$2,60\times10^{-7}$
Sonbahar	1,21	$5,08\times10^{-8}$	3,29	$1,38\times10^{-7}$

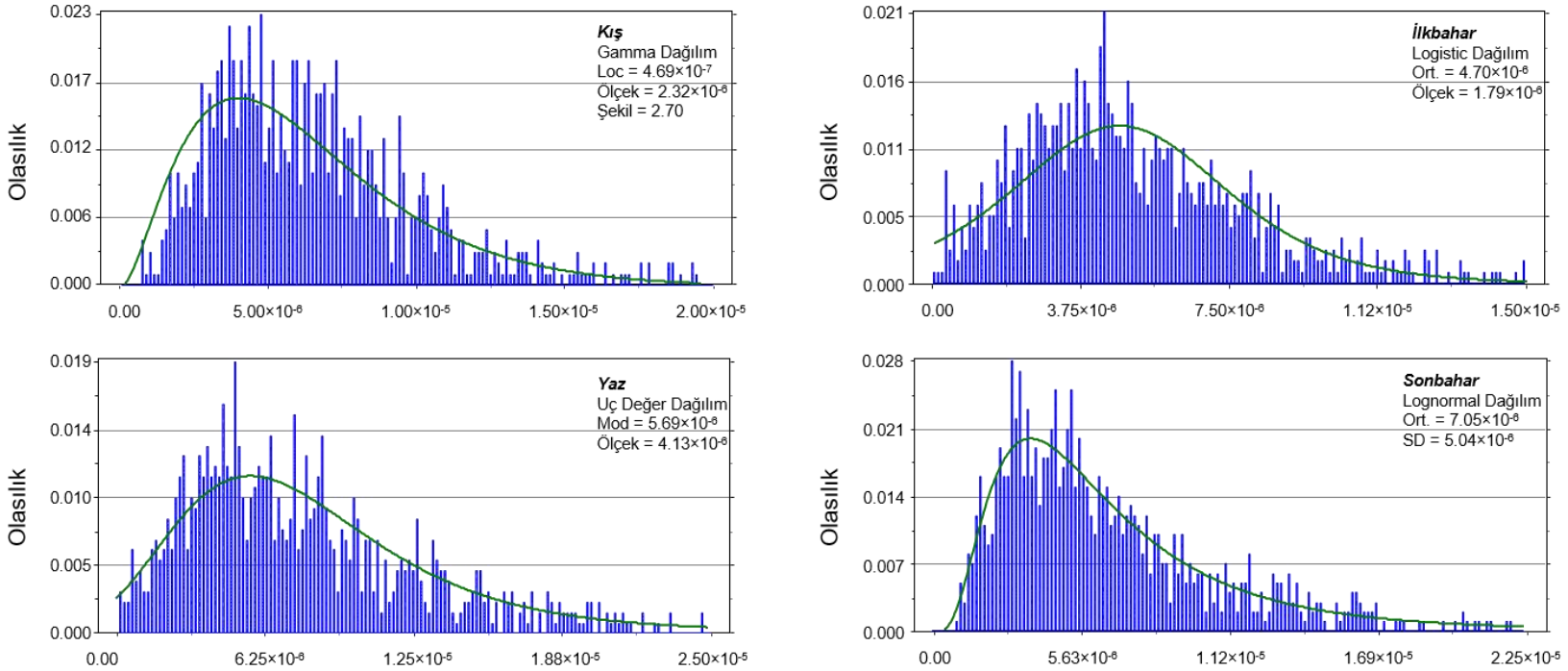
[a] CDI: ng/kg/gün
[b] CDI: pg/kg/gün



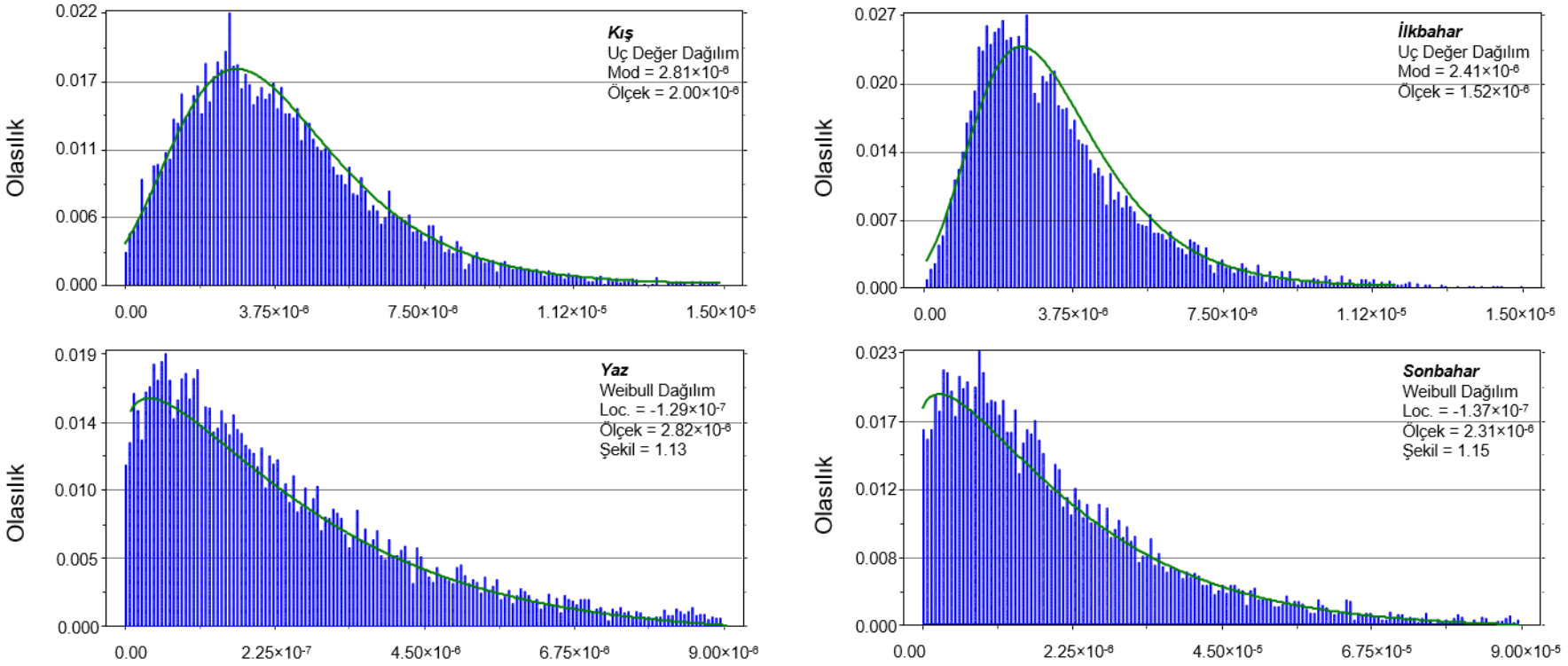
Şekil 43. Kirleticiler için hesaplanan tahmini yıllık risk dağılımı



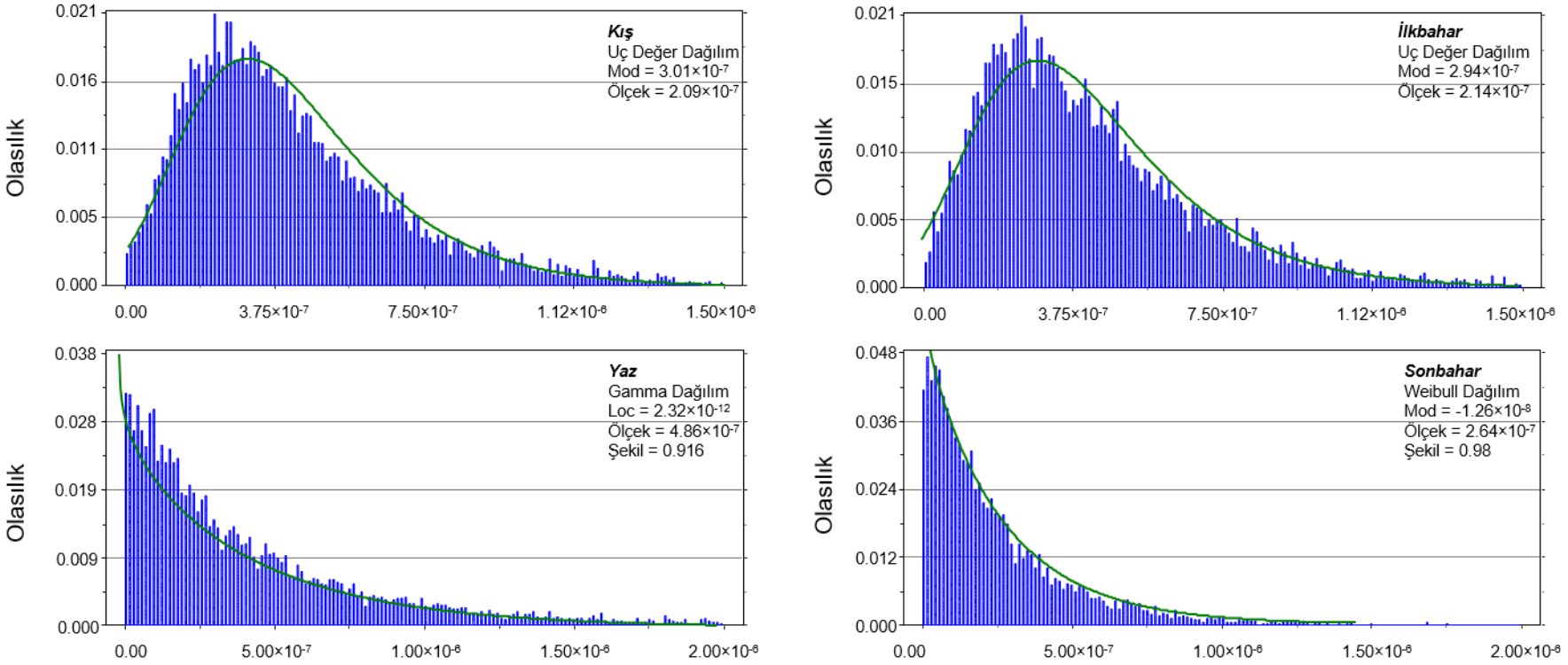
Şekil 44. Σ_{16}PAH için tahmini mevsimlik risk dağılımı



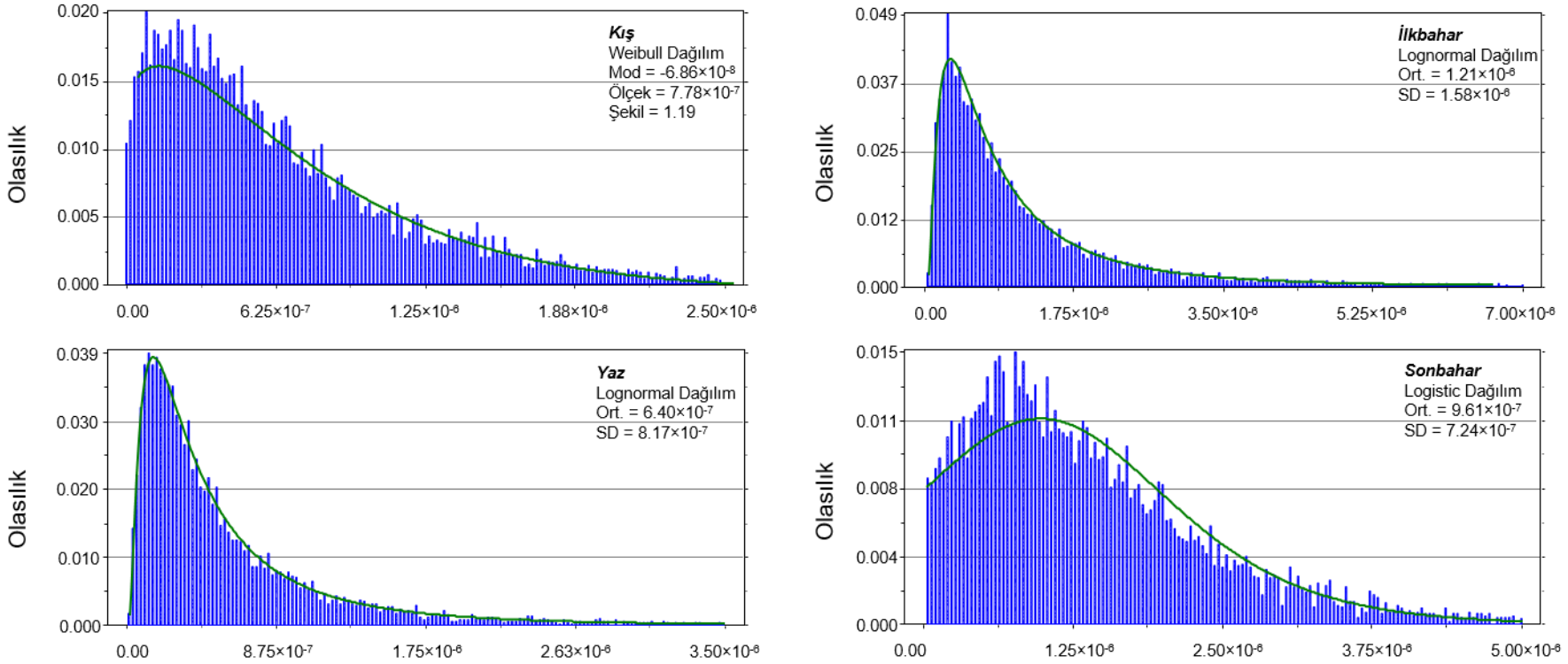
Şekil 45. Σ_{41}PCB için tahmini mevsimlik risk dağılımı



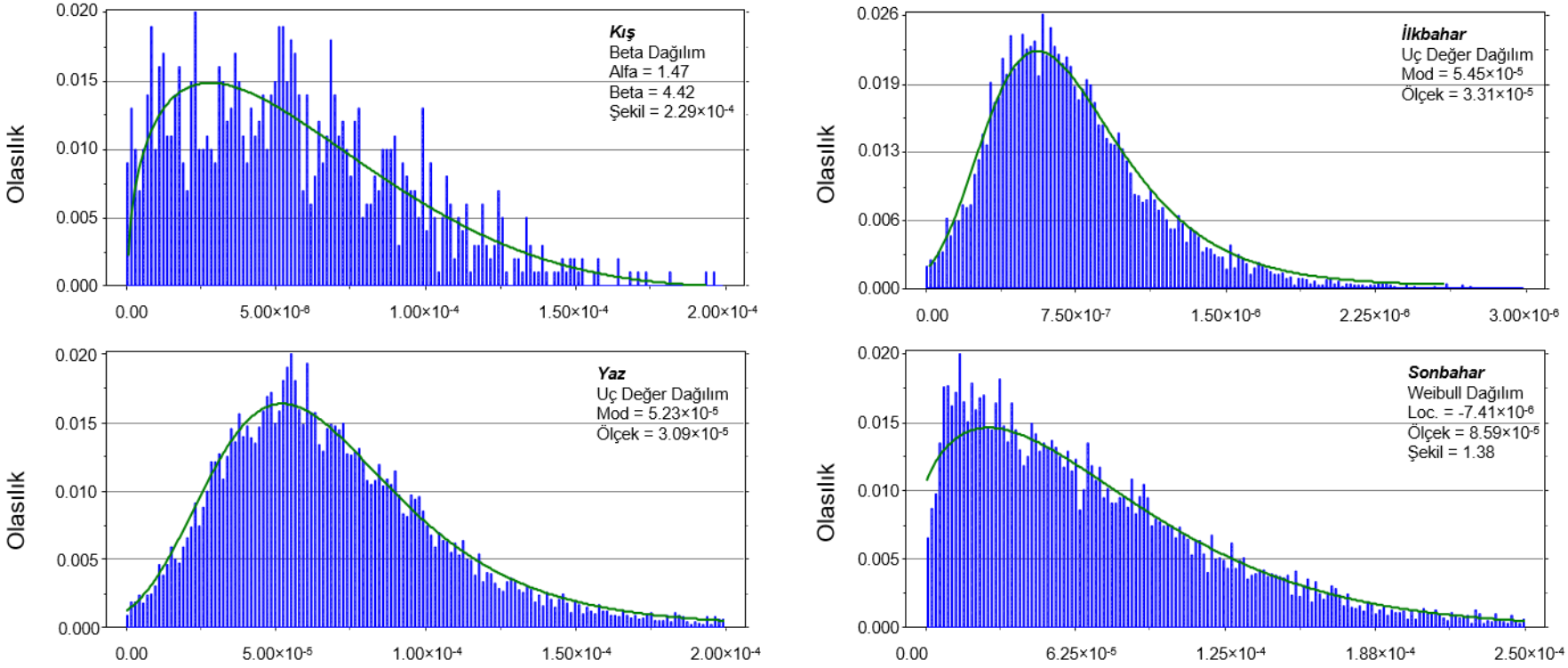
Şekil 46. Arsenik için tahmini mevsimlik risk dağılımı



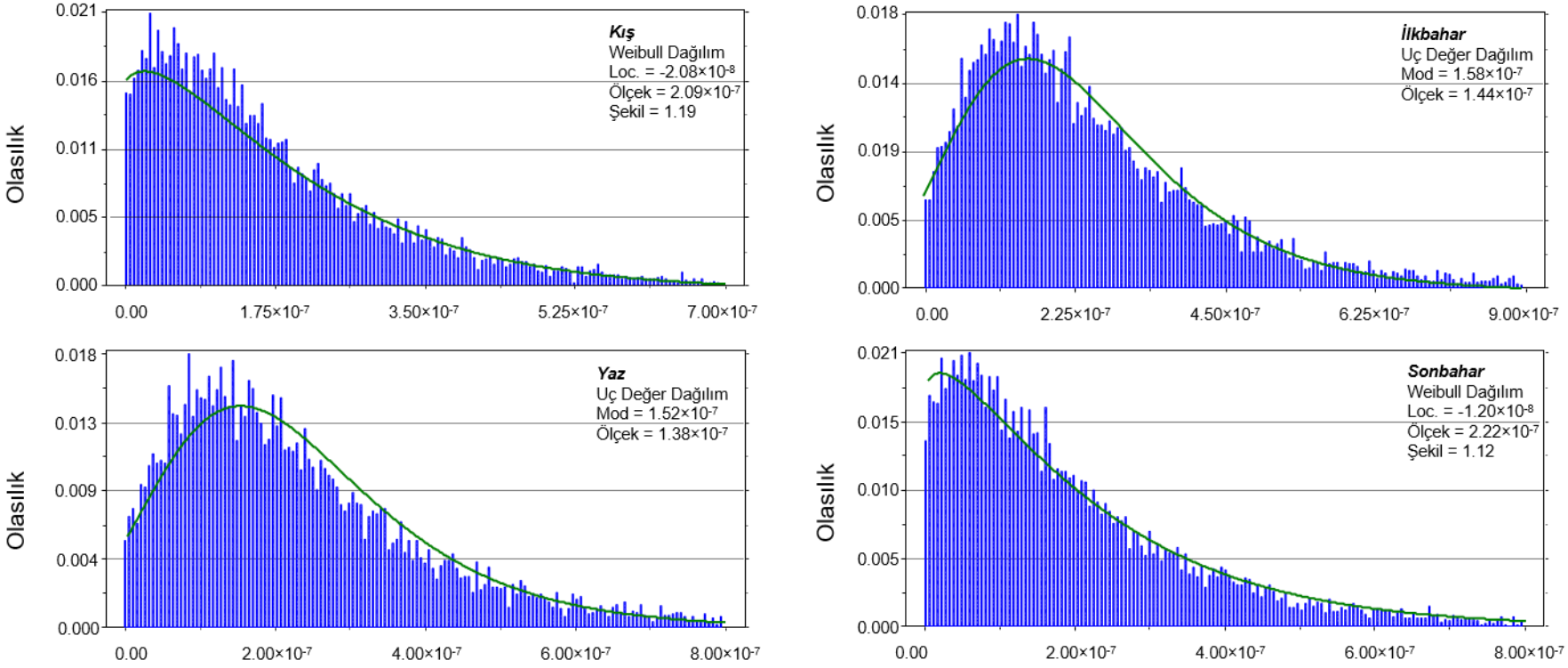
Şekil 47. Kadmiyum için tahmini mevsimlik risk dağılımı



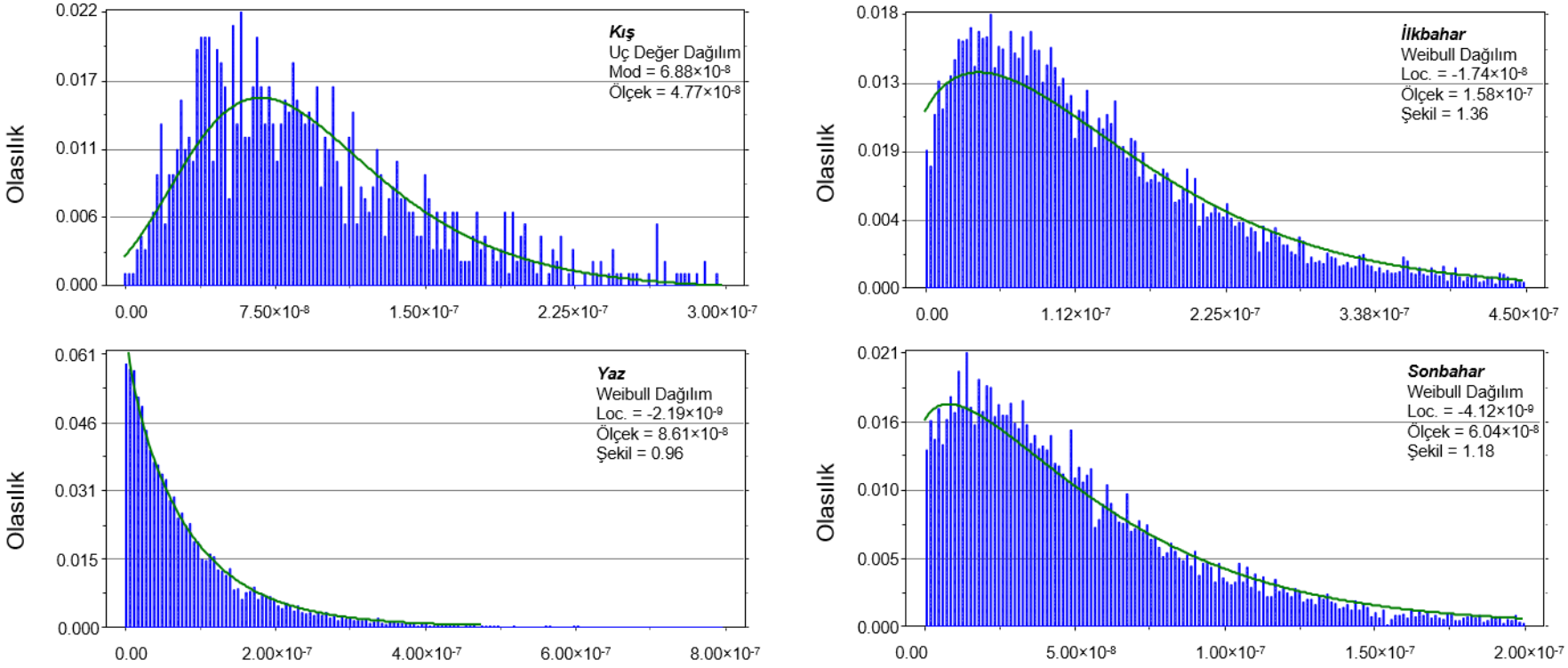
Şekil 48. Kobalt için tahmini mevsimlik risk dağılımı



Şekil 49. Krom için tahmini mevsimlik risk dağılımı



Şekil 50. Nikel için tahmini mevsimlik risk dağılımı



Şekil 51. Kurşun için tahmini mevsimlik risk dağılımı

4.4.3 Belirsizlik Analizi

Tahmini yıllık ortalama ve yüzdelik maruziyet seviyeleri için yapılan belirsizlik analiz sonuçları Tablo 35'de verilmiştir. Σ_{16}PAH ve Σ_{41}PCB kirleticileri için değişkenlik katsayıları sırasıyla; ortalama için % 7,3 ve % 4,5; ortanca için % 3,8 ve % 6,7; 95. yüzdelik için % 6,3 ve % 6,4 olarak bulunmuştur. Kanserojen metallerde ise ortalama için değişkenlik katsayıları % 0,61 (Cr) ile 3,23 (Co) arasında; ortanca için % 0,81 (Cr) ile % 1,39 (Co) arasında; 95. Yüzdelik için % 1,01 (Cr) ile % 2,04 (Pb) arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar, Monte Carlo simülasyonundan kaynaklanan belirsizliklerin düşük yüzdelerde kaldığını göstermektedir.

Tablo 35. Tahmini ortalama ve yüzdelik maruziyet seviyelerinde (ng/kg/day) belirsizlikler

	Statistik	5. yüzdelik	Ortanca	Ortalama	95. yüzdelik
Σ_{16}PAH	Minimum	0,048	0,370	0,717	2,451
	Maksimum	0,075	0,455	1,065	3,907
	Ortanca	0,060	0,425	0,859	3,072
	Ortalama	0,060	0,422	0,864	3,114
	SD	0,005	0,016	0,063	0,197
Σ_{41}PCB	Minimum	0,047	0,196	0,531	1,829
	Maksimum	0,058	0,304	0,668	2,563
	Ortanca	0,053	0,252	0,592	2,200
	Ortalama	0,052	0,252	0,594	2,158
	SD	0,002	0,017	0,027	0,138
As	Minimum	0,019	0,148	0,192	0,483
	Maksimum	0,023	0,157	0,201	0,523
	Ortanca	0,021	0,152	0,195	0,506
	Ortalama	0,021	0,152	0,195	0,505
	SD	$7,6\times10^{-4}$	$1,60\times10^{-3}$	0,002	0,007
Cd	Minimum	$5,45\times10^{-4}$	0,047	0,059	0,152
	Maksimum	$2,76\times10^{-3}$	0,050	0,062	0,165
	Ortanca	$1,57\times10^{-3}$	0,049	0,061	0,158
	Ortalama	$1,53\times10^{-3}$	0,049	0,061	0,159
	SD	$4,28\times10^{-4}$	$5,07\times10^{-4}$	$5,60\times10^{-4}$	0,002
Co	Minimum	$2,56\times10^{-3}$	0,015	0,027	0,096
	Maksimum	$2,85\times10^{-3}$	0,017	0,035	0,108

	Ortanca	$2{,}70\times10^{-3}$	0,016	0,031	0,102
	Ortalama	$2{,}71\times10^{-3}$	0,016	0,031	0,102
	SD	$5{,}37\times10^{-5}$	$2{,}22\times10^{-4}$	0,001	0,002
Cr	Minimum	0,177	1,455	1,626	3,483
	Maksimum	0,241	1,518	1,674	3,650
	Ortanca	0,210	1,484	1,649	3,562
	Ortalama	0,209	1,485	1,648	3,566
	SD	0,013	0,012	0,010	0,036
Ni	Minimum	0,000	0,201	0,253	0,662
	Maksimum	0,010	0,212	0,266	0,705
	Ortanca	0,003	0,206	0,259	0,677
	Ortalama	0,003	0,206	0,259	0,679
	SD	0,002	0,002	0,002	0,009
Pb	Minimum	0,145	1,499	2,229	5,950
	Maksimum	0,181	1,598	2,122	6,499
	Ortanca	0,161	1,545	2,177	6,182
	Ortalama	0,160	1,546	2,178	6,189
	SD	0,006	0,018	0,022	0,126

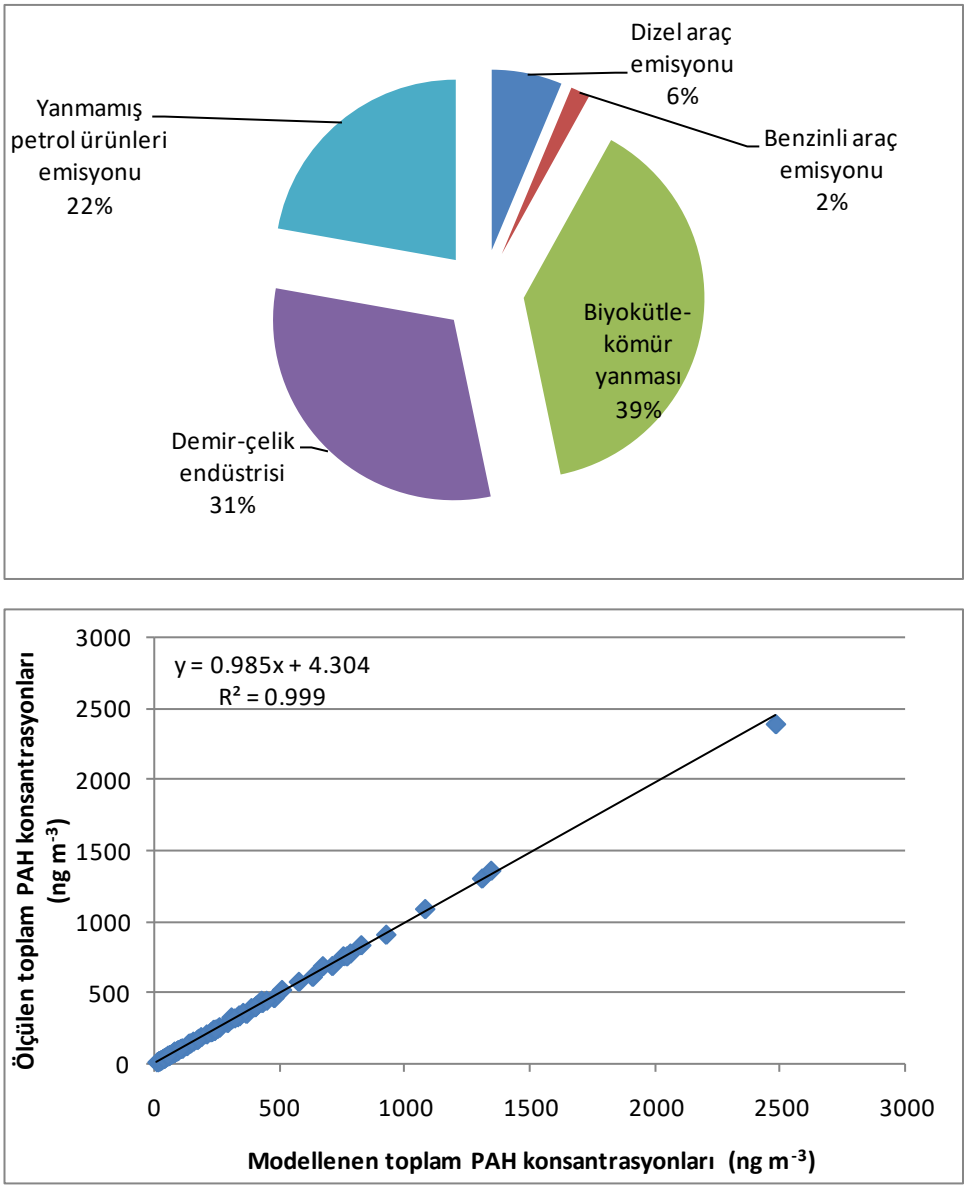
4.5 Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada PAH ve PCBler için kaynak belirleme çalışması pozitif matriks faktorizasyon (PMF) kullanılarak yapılmıştır.

4.5.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)

Çalışmada PMF analizi sonucunda Dilovası atmosferinde ölçülen PAHlar için 5 adet kaynak elde edilmiştir (Şekil 52). Bunlar dizel ve benzinli araç emisyonları, biyokütle ve kömür yanması, demir-çelik endüstrisi emisyonları ve yanmamış petrol/petrol ürünleri emisyonları olarak belirlenmiştir. Çalışmada en önemli PAH kaynağı toplam PAH konsantrasyonuna yaptığı %39'luk katkıyla biyokütle ve kömürün yakıldığı prosesler oluşturmaktadır. Böyokütle ve kömürün yakılmasını sırasıyla demir-çelik endüstrisi (%31), yanmamış petrol ürünlerinin emisyonları (%22), dizel araç (%6) ve benzinli araç emisyonları (%2) izlemektedir. PMF

analizi sonucu modellenen ve gerçek ölçüm sonuçları arasında oldukça iyi bir korelasyon elde edilmiştir. Ölçülen PAH konsantrasyonlarının PMF analizi sonucuna göre oluşturulan kaynak profilleri Şekil 53'te verilmektedir.



Şekil 52. Sırasıyla kaynakların toplam PAH konsantrasyonuna yaptığı katkılar ve ölçülen ve modellenen PAH konsatrasyonları arasındaki ilişki

İlk iki faktör trafikle ilişkilendirilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonunun % 6,3'nü açıklayan ilk faktör ACT, CHR, BbF ve BkF açısından zengin olarak bulunmakla birlikte ACY, PY, BaA, BaP ve BghiP'nin bu faktör üzerinde orta seviyede katkıları bulunmuştur. Literatürde CHR'nin dizel araç egzosu ile ilişkili olduğu, BkF'nin ise trafik emisyonlarını gösteren bir bileşik olduğu

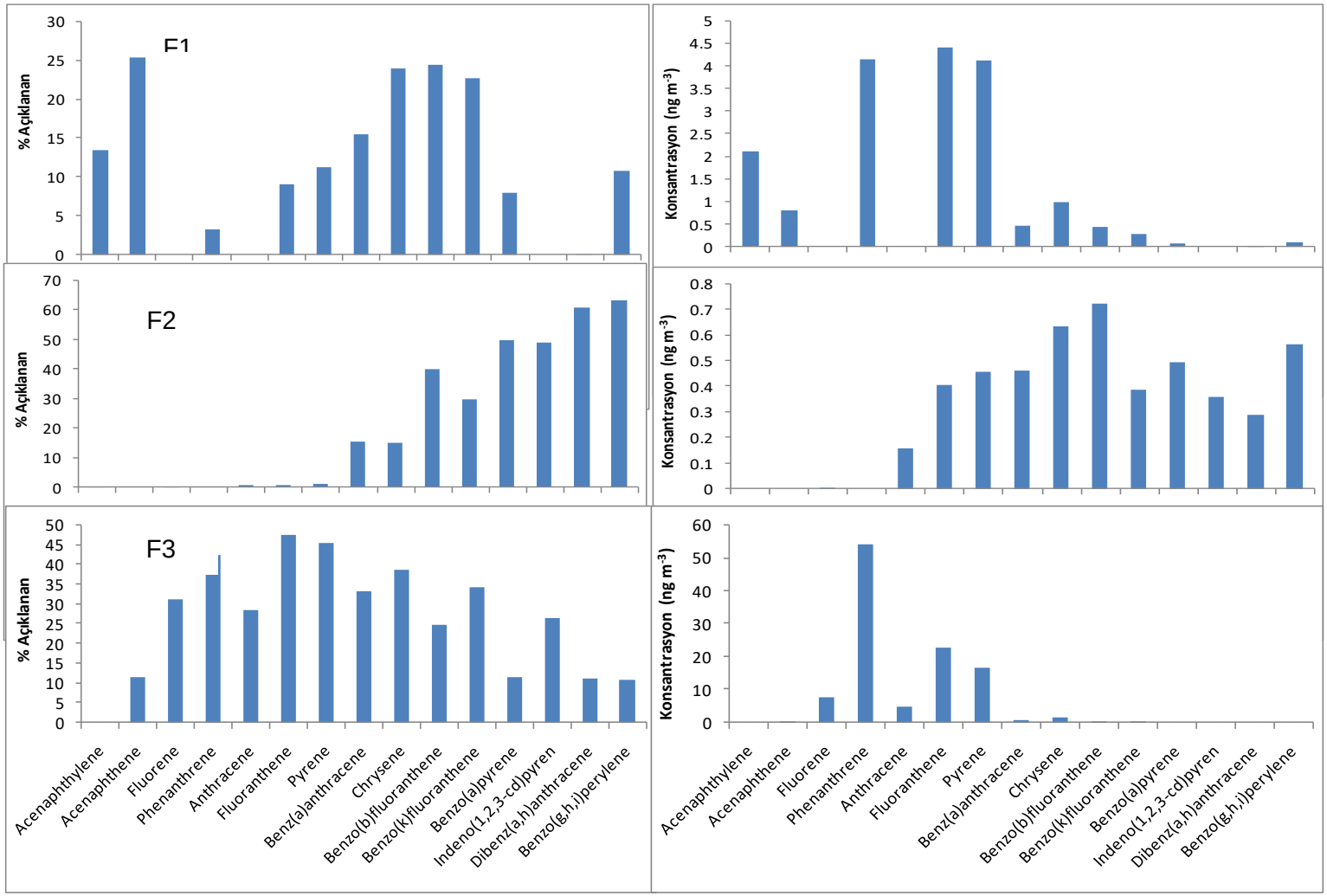
belirtilmektedir (Rajput ve Lakhani, 2010). Yüksek molekül ağırlığına sahip PAHlar; özellikle indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[g,h,i]perilen ve dibenz[a,h]antrazen, benzinli araç egzos emisyonlarıyla ilişkilendirilmişlerdir (Motelay-Massei vd., 2005; Amador-Munoz vd., 2010; Li vd., 2011). Ayrıca indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[g,h,i]perilen ve benzo[a]piren petrol yanması kaynağı için belirteç olarak kullanılmaktadır (Sadiktsis vd., 2012). PY dizel ve benzinli araç emisyonları arasındaki farkı anlıyabilmek için kullanılan bir dizel göstergesidir (Alsberg vd., 1989; Larsen ve Baker, 2003). Dolayısıyla birinci faktörün dizel araç emisyonlarından, toplam konsantrasyonunun %1,73'nü açıklayan ikinci faktörün ise benzinli araç emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Üçüncü faktör PHE, FL, PY ve CHR açısından zengin bulunmuştur. PHE'nin yaklaşık %45'i bu faktörde açıklanmıştır. Literatürde gerçekleştirilmiş çeşitli çalışmalarda PHE'nin yüksek katkısı kömür yanmasıyla veya araçlardan kaynaklanan evaporatif kökenli yanmamış benzinle açıklanmaktadır (Kavouras vd., 2001; Zuo vd., 2007). FL ve PY çoğunlukla kömürün yanmasından kaynaklanan emisyonların göstergesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca CHR evsel kömür yanmasının, kok fırın ve biyokütle/kömür kaynaklı emisyonların göstergesi olarak da kullanılmaktadır (Aydın vd., 2014). Ayrıca üçüncü faktörün kaynak katkısı mevsimsel değişimi incelendiğinde en yüksek katkının kış mevsiminde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 54). Bu yüzden toplam PAH konatrasyonunun %38,68'ni açıklayan Faktör 3'ün biyokütle ve kömür yanması sonucu oluşan emisyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

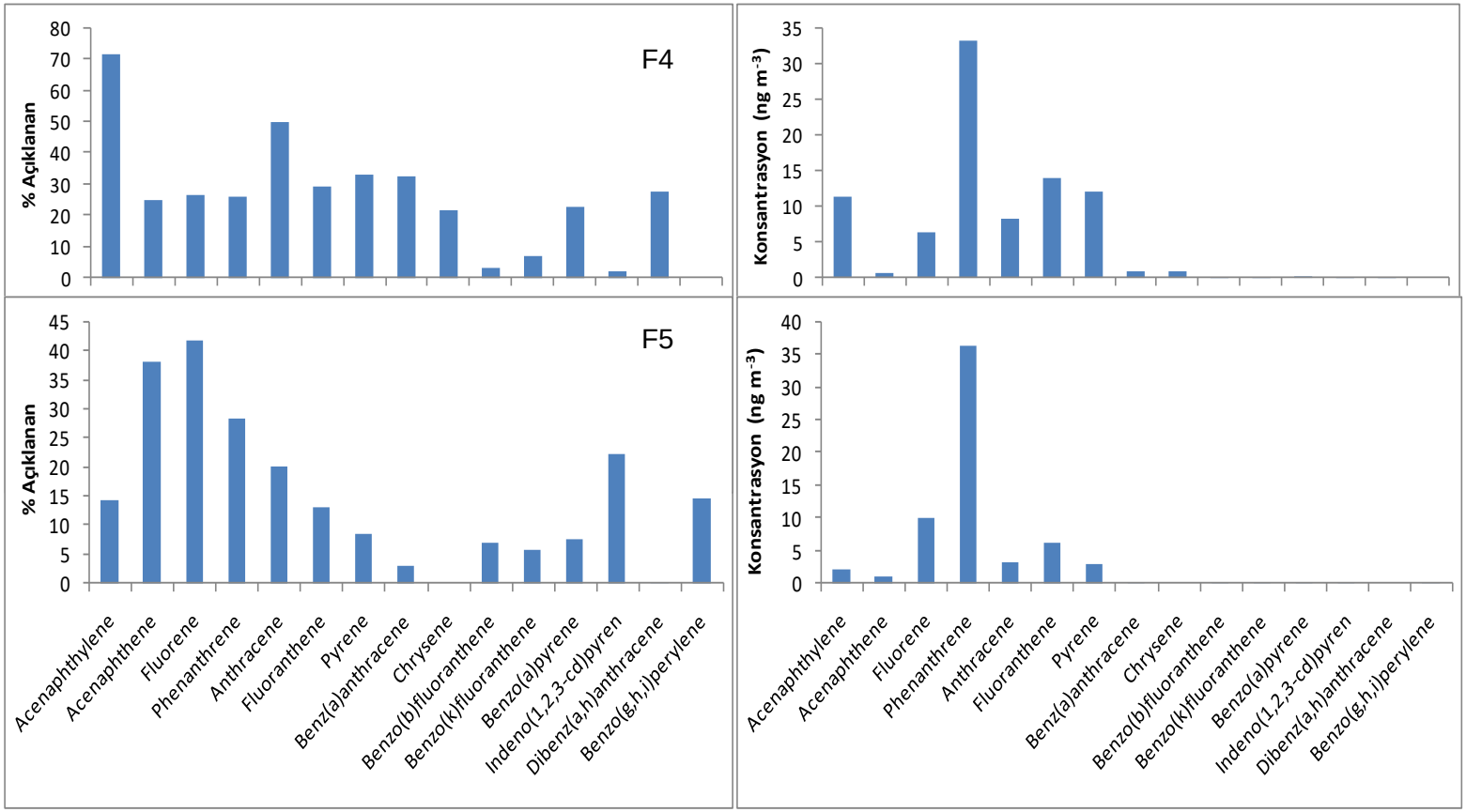
Dördüncü faktör ise ACY, ANT ve BaA bakımından zengin bulunmuştur. Ayrıca FLN, PY, PHE, DahA'nın da bu faktör üzerinde orta seviyede yüklendiği görülmektedir. İzmir'de Odabaşı vd. (2009) ve Aydın vd. (2014) tarafından yapılan çalışmalarda ACY, ANT, FLN, PHE, PY, BaA'nın bölgede atık metalden demir-çelik üretimi sırasında oluşan PAH emisyonlarının göstergeleri olduğu belirtilmektedir. Ayrıca ANT'nin en yüksek oranda açıklandığı (%50) faktör olması ve BaA ve PY'nin türevlerinin de orta derece bu faktörde yüklenmesi Faktör 4'ün demir-çelik endüstrisi kaynaklı olduğunu düşündürmektedir (Aydın vd., 2014; Odabaşı vd., 2009; Jang vd., 2013). Bu bilgiler ışığında Faktör 4 demir-çelik endüstrisi olarak tanımlanmıştır.

ACT ve FL son faktöre en fazla yüklenen bileşikler olarak bulunmuştur. PHE, ANT ve IcdP ise bu faktöre orta seviyede yüklenen bileşiklerdir. İki ve üç halkalı PAHların bu faktörde yüklenmiş olması, Aydın vd. (2014) tarafından gerçekleştirilen PMF analizinde ACT ve FL bakımından oldukça zengin olan faktörün yanmamış petrolden kaynaklandığı, PHE'nin

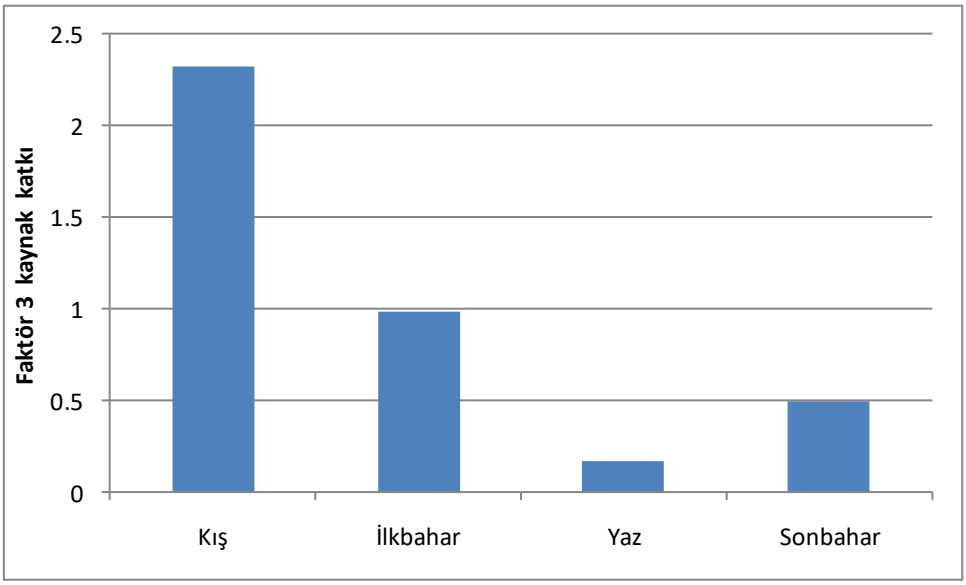
yanmamış petrol ürünlerinden/kömür yanmasından kaynaklandığı yorumu da göz önüne alındığında bu faktörün yanmamış petrol ürünlerine ait emisyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 53. PAHların kaynak profilleri



Şekil 53. PAHların kaynak profilleri (devam)



Şekil 54. Faktör 3'ün toplam PAH konsantrasyonuna olan kaynak katkısının mevsimsel değişimi

4.5.2 Poliklorlu Bifeniller (PCBler)

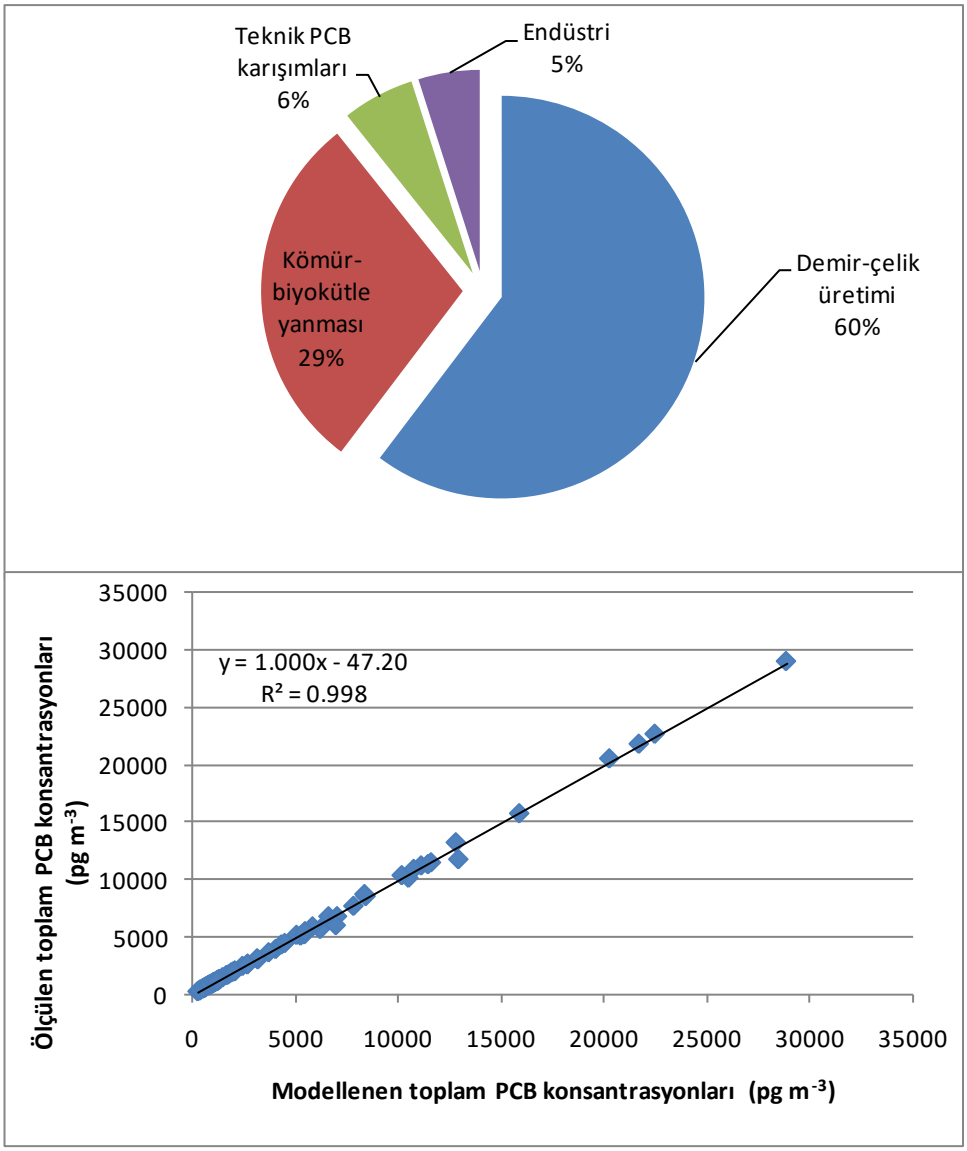
Çalışmada PMF analizi sonucunda Dilovası atmosferinde ölçülen PCBler içinse 4 adet kaynak elde edilmiştir (Şekil 55): Demir-çelik üretimi, kömür ve biyokütle yanması, teknik PCB karışımları ve endüstri. Çalışmada en önemli PCB kaynağı toplam PCB konsantrasyonuna yaptığı %60'lık katkıyla demir-çelik üretimi oluşturmaktadır. Demir-çelik üretimini sırasıyla kömür ve biyokütle yakılması (%29), teknik PCB karışımları (%6) ve endüstri (%4) izlemektedir. PMF analizi sonucu modellenen ve gerçek ölçüm sonuçları arasında oldukça iyi bir korelasyon elde edilmiştir. Ölçülen PCB konsantrasyonlarının PMF analizi sonucuna göre bulunan kaynaklardaki kirleticilerin % açıklandığı ve her bir kaynağa ait hedef PCBlerin konsantrasyonlarının verildiği şekiller sırasıyla Şekil 56'da verilmektedir.

Birinci faktör hem PCB-118, -128,- 132, -138, -149,-153 hem de çok klorlu PCBler (-180 ve -170) bakımından zengin bulunmuştur. Lee vd. (2005) yaptıkları çalışmada hem ev tipi kömürün hem de odunun PCB -22, -28/31, -41/64, -49, -118, -110 ve -153/132 bakımından zengin olduğunu belirtmişlerdir. Kim vd. (2004) ise PCB-128, -170, -171 ve -206'nın kömür yanması için gösterge olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak bu faktör kömür-biyokütle yanması olarak belirlenmiştir.

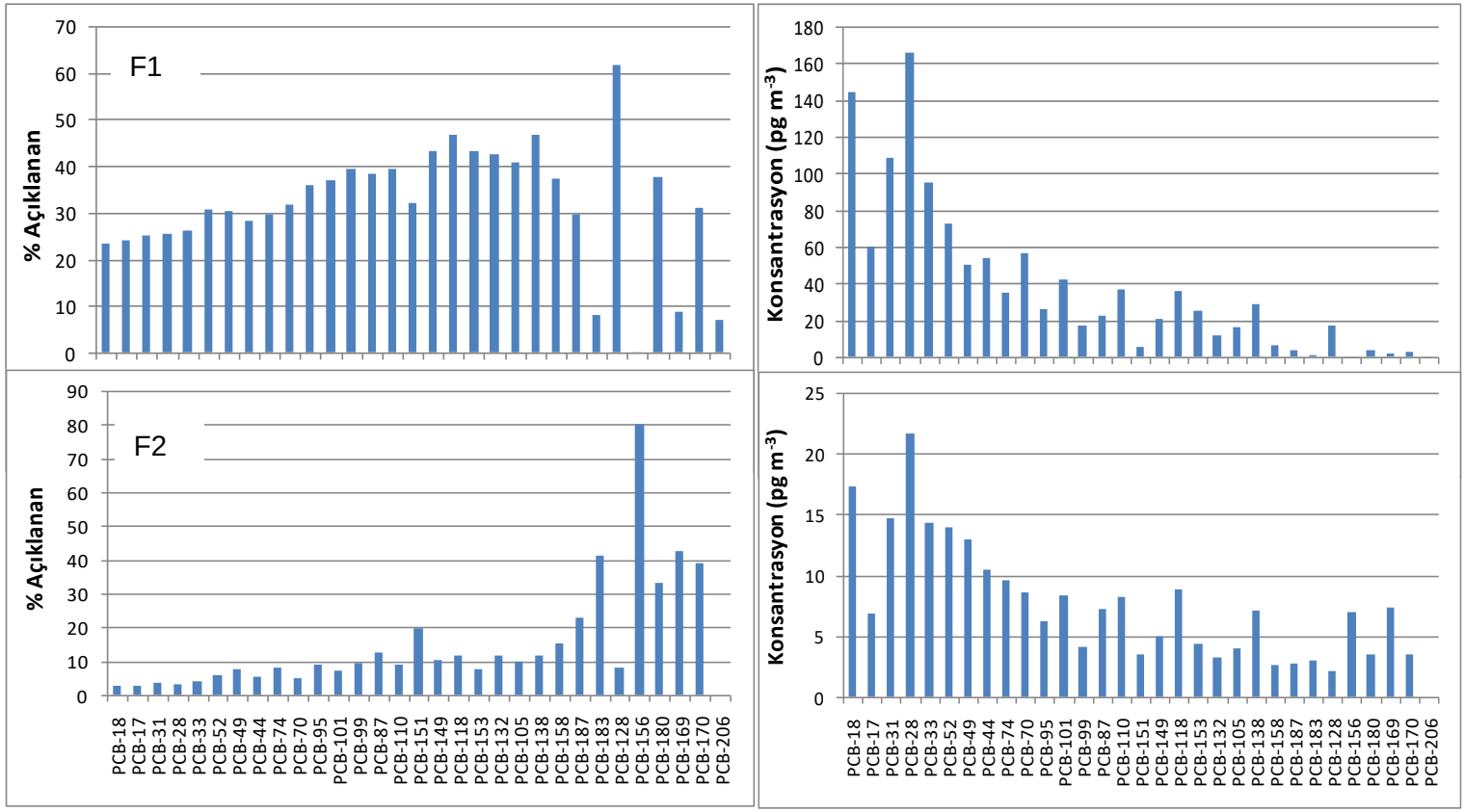
İkinci faktör ise daha çok orta ve ağır molekül ağırlığı olan PCBleri (PCB-151, -156, -158, -169, -170, -180, -183 ve -187 gibi) içermektedir ve toplam varyansın % 5,8'ini açıklamaktadır. Bu PCBlerin çoğu Aroklor 1254, Aroklor 1260 ve Kaneklor 600 gibi teknik PCB karışımlarının temel bileşenleridir (Takasuga vd., 2006; Jin vd., 2012). Dolayısıyla bu faktör teknik PCB karışımlarına bağlanmıştır.

Üçüncü faktör toplam varyansın % 60'ını açıklamaktadır ve düşük molekül ağırlıklı PCBler daha baskındır (PCB-17, -18, -28, -31, -44, -49, -52, -70, -74, -82, -87, -95, -99, -101 ve -110 gibi). Daha önce Odabaşı vd. (2009) ve Aydın vd. (2014)'nin yaptıkları çalışmada düşük molekül ağırlıklı PCBlerin demir-çelik fabrikası emisyonlarını domine ettiğini ve özellikle -18, -28, -31 ve -33'ün demir-çelik üretimi için gösterge olduğunu rapor etmişlerdir. Dolayısıyla bu faktörün kaynağı demir-çelik üretimi olarak kabul edilmiştir.

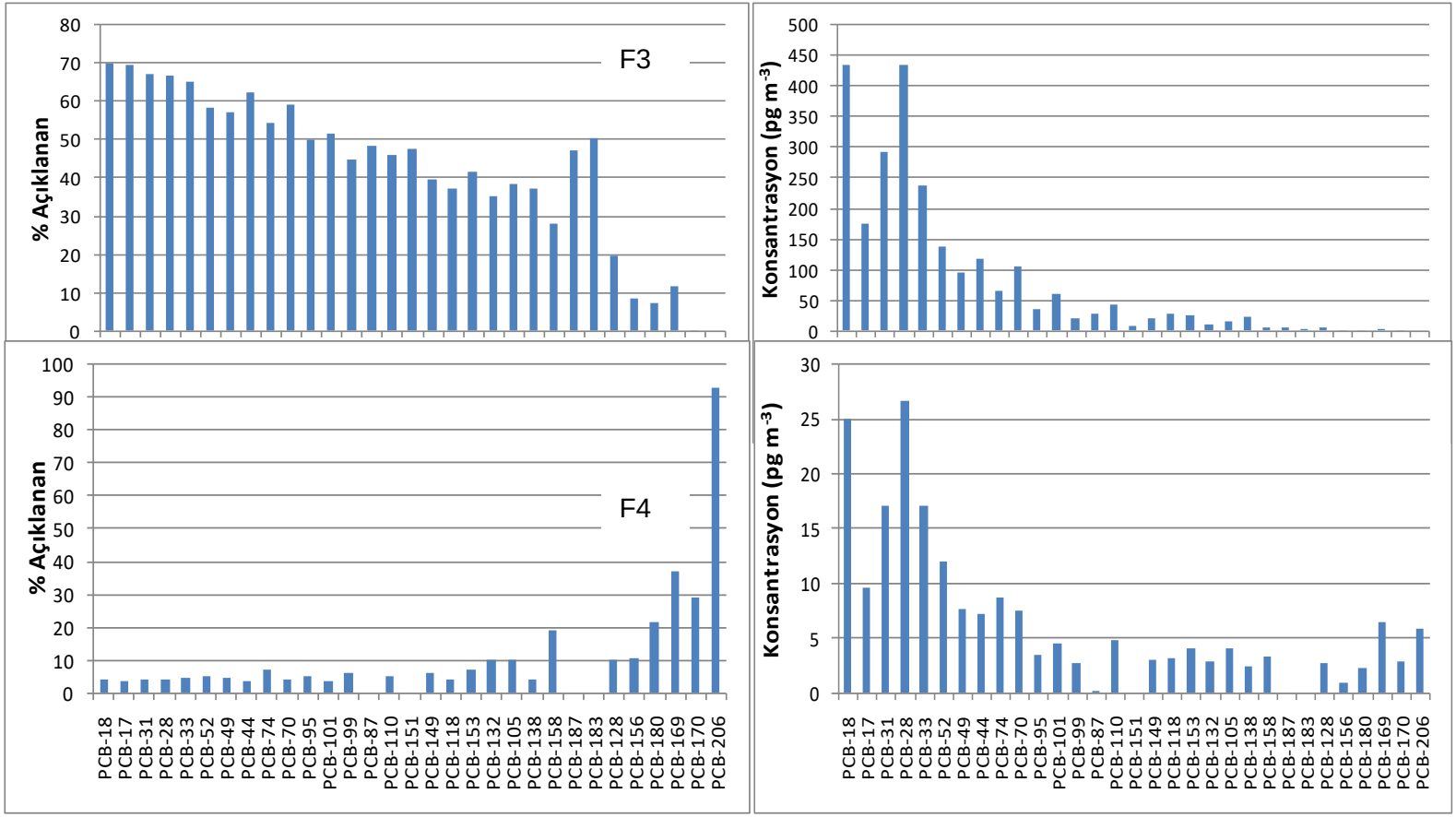
Son faktör ise PCB-158, -169, -170, -180 ve -206 gibi ağır molekül ağırlıklı PCBleri içermektedir. Özellikle PCB-206'nın bu faktör üzerindeki katkısı %90'nın üzerindedir. Yüksek klorlu PCBler 206-209 aynı zamanda çeşitli pigmentlerde (azo and fitolaktin pigmentleri) (Davies ve Delistraty, 2016) ve bazı boya pigmentlerinin üretimi sırasında yüksek klorlu bileşikler oluşabilmektedir (Ho ve Hornbuckle, 2010). Ayrıca literatürde yüksek klorlu PCBlerin (PCB-206, PCB-208, PCB-209) titanyum dioksit üretiminde de ortaya çıktığı belirtilmektedir (Davies ve Delistraty, 2016). Sonuç olarak bu faktör de endüstriyel aktivitelere bağlanmıştır.



Şekil 55. Sırasıyla kaynakların toplam PCB konsantrasyonuna yaptığı katkılar ve ölçülen ve modellenen PCB konsatrasyonları arasındaki ilişki



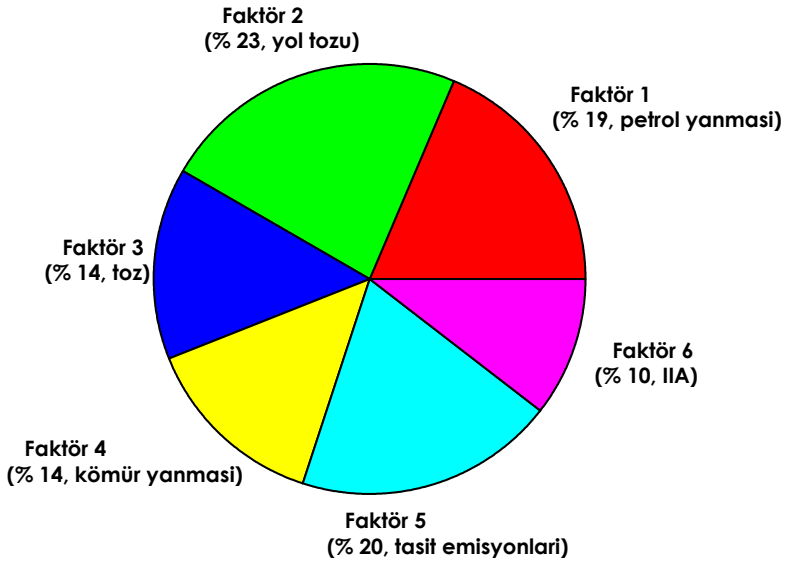
Şekil 56. PCBlerin kaynak profilleri



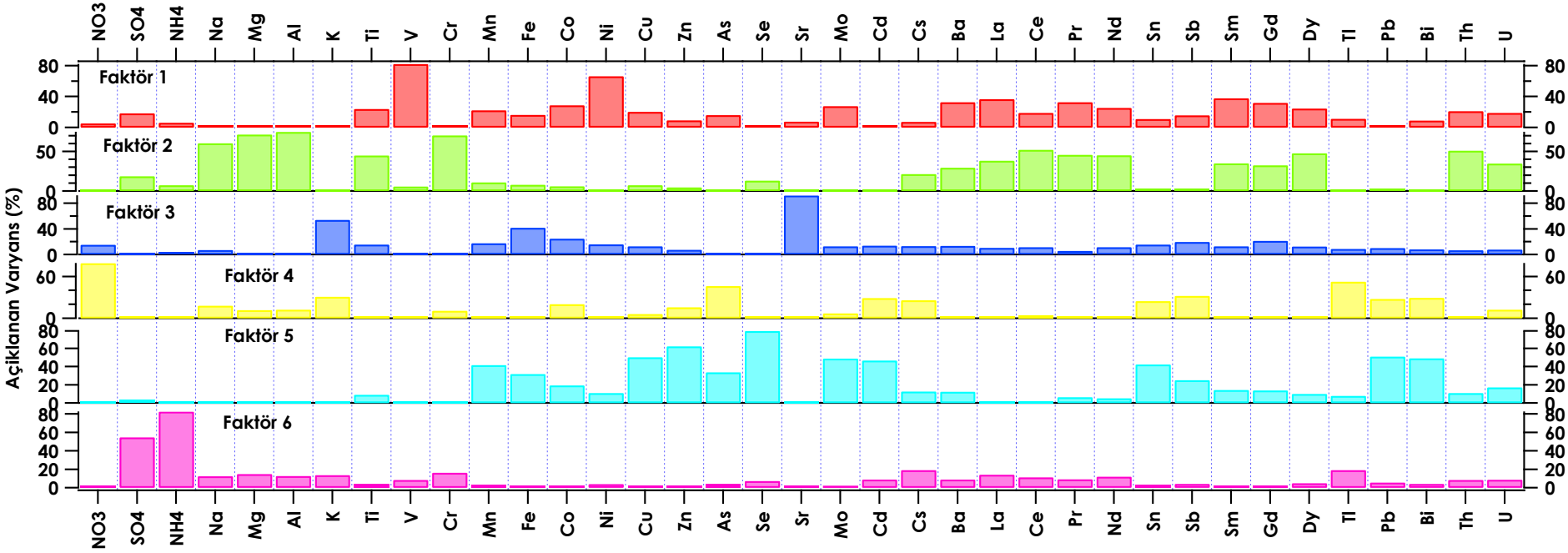
Şekil 56. PCBlerin kaynak profilleri (devam)

4.5.3 $PM_{2.5}$ Kompozisyonunu Etkileyen Kaynaklar

Bu çalışmada $PM_{2.5}$ kompozisyonunu etkileyen ana kaynakları belirlemek amacıyla EPA PMF 5.0 modeli çalıştırılmıştır. Modele girdi olarak verilen dosyaların hazırlanma yöntemleri detaylı olarak Öztürk vd. (2012)'de verilmiştir. Şekil 57'de PMF ile çözülen kaynakların toplam $PM_{2.5}$ kütlesine katkısı sunulmuştur. Şekil 58'de ise her faktör için % açıklanan varyans değerleri verilmiştir. Model sonuçlarına göre $PM_{2.5}$ kompozisyonunu etkileyen başlıca altı kaynak (faktör) bulunmaktadır. Birinci faktöre katkısı en fazla olan parametreler V ve Ni olup bu iki parametre petrolün yanması sonucunda atmosfere salınmaktadır (Watson ve Chow, 2015). İkinci faktörü belirleyen parametreler arasında toprak kökenli parametreler (Na, Mg, Al, Ti, Cr ve diğer nadir toprak elementleri) bulunmaktadır. Dolayısı ile bu faktör yol tozu faktörü olarak adlandırılmıştır. Üçüncü faktöre katkısı en fazla olan parametre K, Sr ve Fe olup, bu elementler toprağın yapısında bulunmaktadır. Demir Sahra tozunun yapısında bulunan bir iz (marker) metal olup, Vasilatou vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada Sahra tozunun $PM_{2.5}$ kütlesine katkısının olduğu bulunmuş ve Fe'in ise Sahra tozunun önemli bir iz metali olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle bu faktör toz faktörü olarak adlandırılmıştır. Beşinci faktöre önemli katkısı olan parametreler arasında Cu, Zn, Se ve Pb bulunmaktadır. Ülkemizde araçlarda yakıt olarak kurşunsuz benzin kullanılmasına rağmen Pb hala arabaların lastiklerinde hammadde olarak kullanılmaya devam etmektedir. Yine Zn motorlu taşıtların egzoslarından atmosfere salınan parametreler arasında bulunmaktadır (Pacyna ve Pacyna, 2001). Bu nedenle bu faktör trafik faktörü olarak adlandırılmıştır. Son faktörde ise amonyum ve sülfat iyonlarının katkısının diğer parametrelere kıyasla oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu faktör bu nedenle ikincil inorganik aerosol ya da ikincil amonyum sülfat faktörü olarak adlandırılmıştır.



Şekil 57. Herbir faktörün toplam $PM_{2.5}$ kütlesine katkısı



Şekil 58. PMF ile belirlenen faktör profilleri

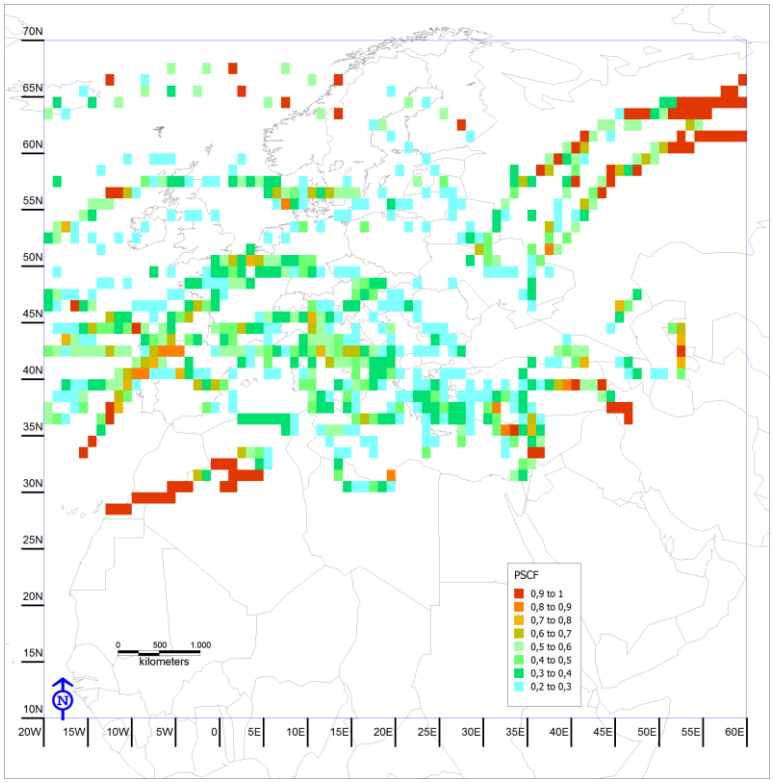
4.5.4 Potansiyel Kaynak Katkı Fonksiyonu (PSCF) ile Kirletici Kaynak Alanlarının Belirlenmesi

Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (Potential Source Contribution Function), alıcı ortamda belirlenmiş belirli bir eşik konsantrasyon değerinden daha yüksek olan konsantrasyona sahip örnekler için temin edilen geri yörüngelerin incelenmekte olan bölgede gridlerdeki bekleme süreleri dikkate alınarak hesaplanır. Bu hesaplama için HYSPLIT modeline ait geri yörüngeler kullanılmıştır. Potansiyel kaynak katkı fonksiyonu bize topladığımız örneklerin kimyasal kompozisyonunu etkileyen uzun mesafeli kaynaklar hakkında bilgi sağlamaktadır. Plaisance vd. (1997) potansiyel kaynak katkı fonksiyonunun hesaplanma yöntemini ayrıntılı bir biçimde anlatmıştır. Bu hesabın yapılabilmesi için çalışma alanının gridlere (örneğin 1°x1° büyüklüğünde alt alanlar) ayrılması gerekmektedir. Daha sonra her bir grid hücresi için potansiyel kaynak katkı fonksiyonu aşağıda Eşitlik (1)'de verilen koşullu olasılık fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır:

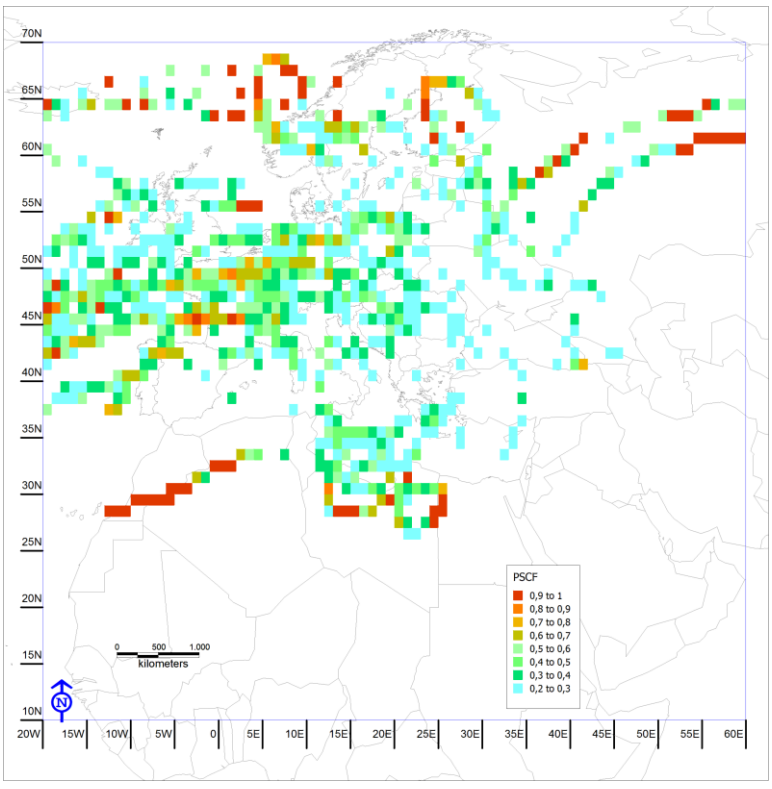
$$PSCF_{ij} = \frac{\sum m_{ij}}{\sum n_{ij}}$$

Bu eşitlikte $PSCF_{ij}$ 'ij' grid hücresi için hesaplanan potansiyel kaynak fonksiyon değerini, 'm_{ij}' ilgili grid hücresindeki kirli geri yörüngelere ait segment sayısını ve 'n_{ij}' ise o griddeki toplam geri yörünge segment sayısını göstermektedir. Burada segment olarak kastedilen terim geri yörüngelere ait saatlik 'x' ve 'y' koordinatlarının gridler içinde oluşturduğu fiziksel noktalar olarak tanımlanabilir. Bu hesapta öncelikle hangi günlere ait geri yörüngelerin kirli olarak tanımlanacağına karar vermek gerekmektedir. PMF'den elde edilen değerler kullanılarak hangi örneklerin ve dolayısı ile bunlara karşılık gelen geri yörüngelerin kirli olacağına karar verilmiştir.

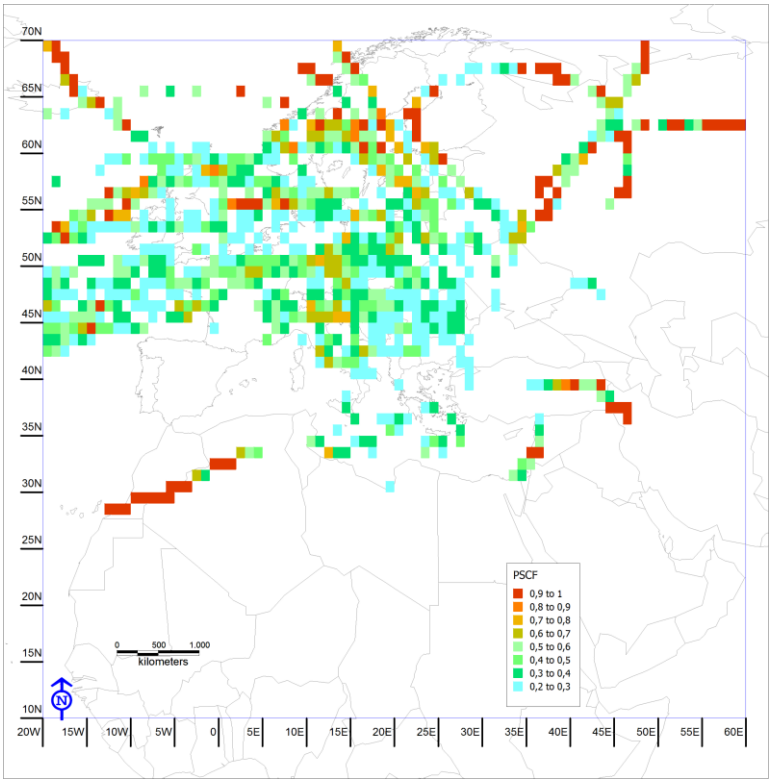
PMF ile belirlenen yol tozu faktörü daha çok lokal kaynaklardan atmosfere taşındığı için bu çalışmada sadece petrol yanması, uzun mesafeli olarak örnekleme noktasına taşınan toz, kömür yanması, ve ikincil inorganik aerosol faktörü için kirlilik haritaları çizilmiş ve elde edilen bulgular Şekil 59-62'de sunulmuştur.



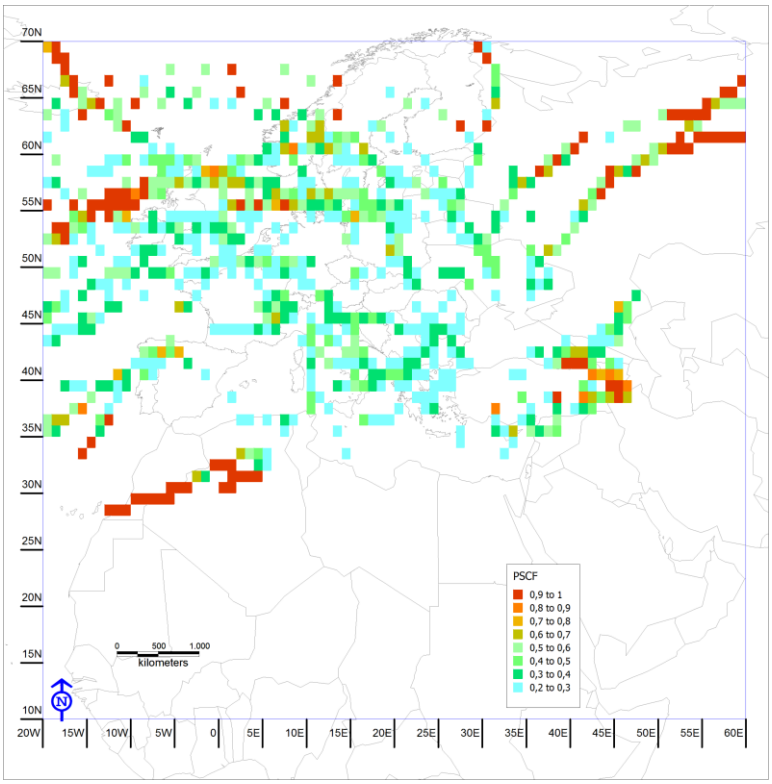
Şekil 59. Petrol yanma faktörü (Faktör 1) için oluşturulan kirlilik haritası



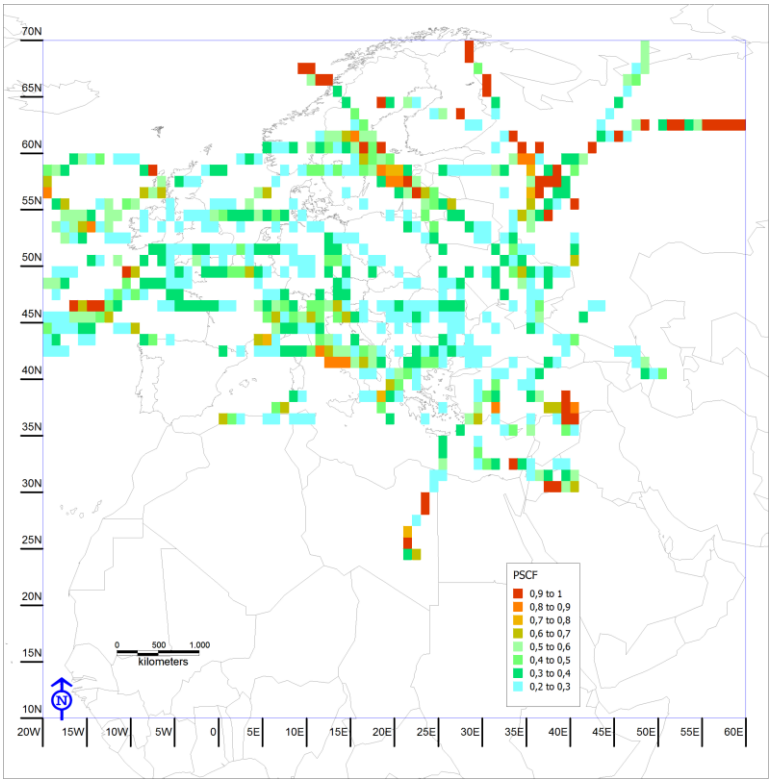
Şekil 60. Sahra tozu faktörü (Faktör 3) için oluşturulan kirlilik haritası



Şekil 61. Kömür yanma faktörü (Faktör 4) için oluşturulan kirlilik haritası



Şekil 62. Trafik faktörü (Faktör 5) için oluşturulan kirlilik haritası



Şekil 63. İkincil İnorganik Aerosol (İİA) faktörü (Faktör 6) için oluşturulan kirlilik haritası

Faktör 1'i etkileyen uzun mesafeli kaynaklar arasında Cezayir, Batı Sahra ve Rusya ve Lübnan bulunmaktadır (Şekil 59). Cezayir, Libya ve Mısır Faktör 3'ü etkileyen kaynak alanları olarak bulunmuştur (Şekil 60). Faktör 4'ün kimyasal kompozisyonunu belirleyen kaynaklar arasında Lübnan, İran, Cezayir, Rusya ve Türkiye'nin Doğu Anadolu bölgesi bulunmaktadır. Faktör 5'i etkileyen kaynak bölgeleri arasında ise ülkemizin Doğu ve Kuzey Doğu Anadolu bölgesi, Cezayir ve Rusya yer almaktadır. Son faktörü etkileyen ana kaynak alanlarını Suriye, Ürdün, Rusya ve Kuzey Avrupa ülkeleri bulunmaktadır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma Mayıs 2014'te başlamış ve Kasım 2016 tarihinde tamamlanmıştır. Bu süreçte Şubat 2015-2016 tarihleri arasında arazi çalışması gerçekleştirilmiştir. Arazi çalışmasında pasif örnekleyicilerle PAH ve PCBlerin zamansal ve mekânsal dağılımları incelenmiştir. Sonuç olarak PAHlar için kış aylarında daha yüksek değerler elde edilmiştir. Sanayinin yoğun olduğu ve otobanın yakınındaki noktalarda en yüksek seviyelere ulaşmıştır. Kış aylarında endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma ve trafiğe ek olarak, kışın meydana gelen düşük karışma yüksekliği ve enverziyon gibi ardışık etkiler de bu artışa destek olmaktadır. Dilovası'nda organize sanayi bölgeleri ve yerleşim yerleri çanak benzeri topoğrafyada bulunur ve bu topografya kirliliği tutan bir etki yaratarak özellikle kış aylarında kirlilik artışını desteklemektedir. Yaz aylarında ise yine yoğun yerleşimin olduğu İstanbul, Bursa gibi şehirlerden çok daha yoğun PAH kirliliğinin elde edilmiş olması, Dilovası'ndaki yoğun sanayinin etkisini göstermektedir. PCBler ise daha çok yaz aylarında yüksek değerlere ulaşılmıştır. Demir-çelik fabrikaları başta olmak üzere endüstriyel faaliyetler en temel PCB kaynağıdır. Kalıcı Organik Kirleticiler üzerine düzenlenen Stokholm Sözleşmesi ile yasaklanmasına rağmen, kayda değer miktarlarda PCBlerin insineratörler (yakma fırınları), endüstriyel faaliyetler ve su yüzeyi ya da topraktan buharlaşma gibi çeşitli kaynaklardan atmosfere salındığı bilinmektedir. Dolayısıyla yaz aylarında elde edilen daha yüksek PCB konsantrasyonu, yüksek sıcaklıklarda PCBlerin kaynaklarından buharlaşmasına bağlanabilir.

PAH ve PCBlerin muhtemel kaynaklarını belirlemek amacıyla PMF analizi yapılmıştır. Sonuç olarak PAHlar için 5 farklı kaynak elde edilmiştir: Bunlar dizel ve benzinli araç emisyonları, biyokütle ve kömür yanması, demir-çelik endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı emisyonlar ve yanmamış petrol/petrol ürünleri emisyonları olarak belirlenmiştir. PCBler içinse 4 farklı kaynak elde edilmiştir: Bunlar demir-çelik üretimi, kömür ve biyokütle yanması, teknik PCB karışımları ve endüstri olarak belirlenmiştir. Çalışmada en önemli PCB kaynağı toplam PCB konsantrasyonuna yaptığı %60'lık katkıyla demir-çelik üretimi oluşturmaktadır.

Pasif örnekleme ile aynı noktalarda gerçekleştirilen kuru çökelme çalışmasında ise; her iki tür kirletici için endüstriyel bölgelerde ve trafiğin yoğun olduğu yerlerde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Kırsal alanlarda ise yine en düşük değerler bulunmuştur. Yaz aylarında nispeten daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bunun muhtemel sebebi ise yaz aylarının daha kuru geçmesi sebebiyle partikül madde miktarındaki artış olabilir. Endüstriyel bölgelerde PAH ve PCBler yönünden kirlenmiş toprağın rüzgar vb. ile havalanarak atmosfere karışması sonucu da bu değerler artış göstermiş olabilir. Kuru çökelme örneklemesinde,

antropojen özellikli metaller mevsimsel olarak çok fazla değişmemiştir. Dolayısıyla daha çok trafik ve endüstrilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kış aylarında örnek alınamamasından dolayı evsel ısınma kaynaklı olabilecek metallerin gözlenmesi mümkün olamamıştır.

Ayrıca Dilovası Belediyesi bahçesinde kurulan sabit bir istasyonda gaz fazlı kirleticiler (Ozon, NOx) ile $PM_{2.5}$ örneklerinde EC/OC ve metal analizleri yapılmıştır. Gaz fazlı kirleticilerden NO, NO_2 ve NO_x konsantrasyonlarının yaz aylarında azaldığı ve Ağustos ayında minimum değere ulaştığı görülmüştür. Eylül ayından itibaren bu parametrelerin konsantrasyonlarında tekrar bir artışın olduğu belirlenmiştir. Yaz aylarında düşük NOx emisyonlarının görülmesi artan sıcaklığa bağlı olarak karışım yüksekliğinin artması ile açıklanabilir. Ozon ise tam tersi olarak güneş ışınlarının da etkisiyle yaz aylarında en yüksek değerlerde kaydedilmiştir. OC, EC ve TC konsantrasyonlarının özellikle Kasım ayının ortasından başlayarak önemli derecede artış gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuç Kasım ayından itibaren sıcaklığın düşmesine bağlı olarak örnekleme kabininin bulunduğu noktada evsel ısınma faaliyetlerinin artmasıyla ve buna bağlı olarak da karbon emisyonlarının artmasıyla açıklanabilir. Buna ek olarak, yine sıcaklığın düşmesine bağlı olarak atmosferik karışım yüksekliğinin düşmesi ve emisyonların atmosferde dağılmayıp, konsantrasyon değerlerinin artmasıyla da açıklanabilir. Sabit istasyondan elde edilen $PM_{2,5}$ kütlesini etkileyen faktörler yine PMF kullanılarak incelenmiştir. Buna göre 6 faktör bulunmuş, bunlar yol tozu (%23 katkı), taşıt emisyonları (%20), petrol yanması (%19), kömür yanması (%14), toz (%14), ikincil inorganik aerosol (%10) olarak belirlenmiştir. Bölgeyi etkileyen uzun mesafeli kaynakları tanımlamak amacıyla PMF kullanılarak elde edilen kaynaklar arasından petrol yanması, uzun mesafeli olarak örnekleme noktasına taşınan toz, kömür yanması ve ikincil inorganik aerosol faktörleri kullanılmıştır. Yol tozu daha çok local kaynaklardan atmosphere taşındığı için dikkate alınmamıştır. Bunun için potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (PKKF) kullanılarak uzun mesafeli kaynaklar incelenmiş ve Cezayir, Batı Sahra, Rusya, İran ve Lübnan örnekleme bölgesini etkileyen ülkeler olarak bulunmuştur.

PAHlar, PCBler ve metaller için sağlık riski değerlendirmesi yapılmıştır. En yüksek maruziyet-risk seviyeleri Σ_{15}PAH ve Σ_{41}PCB için sırasıyla kış ve yaz döneminde tespit edilmiştir. Atmosferik konsantrasyonların bu mevsimlerde en yüksek seviyeye çıktığı düşünülürse bu beklenen bir durumdur. Σ_{15}PAH ve Σ_{41}PCB için tahmini kitlesel maruziyet-risk seviyelerinin hepsi ve ortalama maruziyet-risk seviyelerinin çoğu kabul edilebilir kanserojen risk değerinin (10^{-6}) üzerinde bulunmuştur. Hedeflenen kanserojen metallere bakıldığında ise Ni ve Pb için risk söz konusu değildir. As için hesaplanan tahmini risk

değerleri, bütün mevsimlerde kabul edilebilir risk değerinin üzerinde bulunurken, en yüksek risk değeri kış mevsimi için tahmin edilmiştir. Cd ve Co için hesaplanan tahmini risk değerlerinin bazıları kabul edilebilir değerin üzerinde bulunmuştur. Cd için en yüksek risk değeri yazın görülürken, Co için ilkbahar mevsimi için görülmüştür. Bulunan risk değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Bu sonuçlar ile Dilovası havasının mevcut kirleticiler açısından insan sağlığı için yüksek risk içerdiğini söylemek mümkündür. Umut ediyoruz ki bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bölgede hava kalitesinin geliştirilebilmesi için yapılması gerekenler ve alınması gereken kontrol önlemleri adına yetkili organlara yol gösterecektir.

Kaynaklar

Akcha, F. vd., 2003, PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Metabolic Activation of PAHs: Role of DNA Adduct Formation in Induced Carcinogenesis, P.E.T Douben 65–79.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L. 2008. "Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning." Atmospheric Environment 42, 43–54.

Alsberg, T., Håkansson, S., Strandell, M., Westerholm, R., 1989. "Profile analysis of urban air pollution." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 7, 143-152.

Amador-Munoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Agapito-Nadales, M.C., Munive-Colin, Z., Hernandez-Mena, L., Sanchez-Sandoval, M., Gomez-Arroyo, S., Bravo- Cabrera, J.L., Guzman-Rincon, J., 2010. "Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of Mexico City: seasonal behavior and human exposure." Atmospheric Environment 44, 122-130.

ATSDR, 2000, "Toxicological profile for polychlorinated biphenyls. U.S. Department of Health and Human Services." Public Health Service, Atlanta, GA.

ATSDR, 2007. "Toxicological profile for arsenic, Department of Health and Human Services." Public Health Service, Atlanta, GA.

ATSDR, 2005. "Toxicological profile for nickel, Department of Health and Human Services." Public Health Service, Atlanta, GA.

Aydin, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., Elbir, T. 2014. "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey." Atmospheric Environment 97, 271-285.

Birch, M., Cary, R. 1996. "Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust", Aerosol Science and Technology, 25(3), 221-241.

Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M. 2008a. "Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey." Journal of Hazardous Materials 153, 1093–1102.

Bozlaker, A., Odabasi, M., Muezzinoglu, A. 2008b. "Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area". Environmental Pollution 156, 784–793.

Brown S.G., Frankel A., Hafner H.R., 2007. "Source apportionment of VOCs in the L.A. area using positive matrix factorization", Atmospheric Environment, 41, 227-237.

CalEPA, 2005. "Air toxics hot spots program risk assessment guidelines. Part2: Technical support document for describing available cancer potency factors." Office of Environmental Health Hazard Assessment, Oakland, CA.

Carpenter, D. O., 1998, “Polychlorinated biphenyls and human health.” International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health no. 11 (4):291-303.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., and Putaud J.P. 2010. “Toward a standardised thermal-optical protocol for measuringatmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol”, Atmospheric Measurement Techniques, 3, 79–89.

Cempel, M., Nikel, G., 2006, “Nickel: A review of its sources and environmental toxicology.” Polish J. Environ. Stud. 15, 375-382.

Chueinta, W., Hopke, P.K., Paatero, P. 2000. “Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization”. Atmospheric Environment, 34, 3319–3329.

Çetin, B. Öztürk, F., Keleş, M. Yurdakul, S. 2017. “PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean Megacity, Istanbul: Their Spatial and Temporal Distributions, Air-Soil Exchange and Toxicological Effects.” Environmental Pollution, 220, 1322-1332.

Çetin, B. 2016. “Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and potential health risks. Science of the Total Environment 560-561, 160-169.

Çetin, B. 2014. “Soil Concentrations and Source Apportionment of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Trace Elements around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey.” Environmental Science and Pollution Research 21, 8284-8293.

Çetin, B., Odabasi, M. 2007. “Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey.” Environmental Science and Technology, 41, 4986-4992.

Çetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., Odabasi, M. 2007. “Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey.” Chemosphere, 69 1267-1277.

Chaemfa, C., Barber J. L., Gocht T., Harner T., Holoubek I., Klanova J., Jones K. C. 2008. “Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides”. Environmental Pollution, 156, 1290-1297.

Chow, J., Watson J. 2002. “PM2.5 carbonate concentrations at regionally representative interagency monitoring of protected visual environment sites.” Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 107(D21), 8344.

Christofanelli, P., Calzolari F., Bonafe U., Lanconell C., Lupi A., Busetto M., Vitale V., Colombo T., Bonasoni P. 2011. “Five-year analysis of background carbon dioxide and ozone variations during summer seasons at the Mario Zucchelli station (Antartica).” Tellus, 63B, 831-842.

Christofanelli, P., Bonasoni P. 2009. “Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area:Influence of the transport processes.” Environmental Pollution 157, 1399-1406.

Cindoruk, S. S., Tasdemir, Y. 2010. “Ambient air levels and trends of polychlorinated biphenyls at four different sites.” Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 59, 542–554

Davies, H., Delistraty, D. 2016. “Evaluation of PCB sources and releases for identifying priorities to reduce PCBs in Washington State (USA)”, Environmental Science and Pollution Research, 23 (3), 2033–2041.

Demiray, AD., Yolcubal I., Akyol N.H., Çobanoğlu G. 2012. “Biomonitoring of airborne metals using Lichen Xanthoria parietina in Kocaeli Province, Turkey.” Ecological Indicators 18, 632-643.

Doğruparmak, SÇ., Özbay, B. Investigating Correlations and Variations of AİR Pollutant Concentrations under Conditions of Rapid Industrialization – Kocaeli (1987-2009). Clean-Soil, Air, Water, 39, 597-604, (2011).

EPA PMF 3.0 Fundamentals and User Guide, 2008.US EPA Office of Research and Development Washington, DC 20460.

Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N. 2008. “Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey”. Atmospheric Research 88, 243-255.

Evci, Y. M. Esen, F. Tasdemir, Y., 2016. “Monitoring of Long-Term Outdoor Concentrations of PAHs with Passive Air Samplers and Comparison with Meteorological Data.” Archieves of Environmental Contamination and Toxicology 71, 246-256.

Fan, X., Brook, J.R., Mabury, S.A. 2004. “Measurement of organic and elemental carbon associated with PM2.5 during Pacific 2001 study using an integrated organic gas and particle sampler.” Atmosperic Environment 38, 5801-5810.

Farrar, N. J., Harner T., Shoeib M., Sweetman A., Jones K. C. 2005. “Field deployment of thin film passive air samplers for persistent organic pollutants: a study in the urban atmospheric boundary layer.” Environmental Science and Technology, 39, 42–48.

Fraser, M.P., Yue, Z.W., Tropp, R.J., Kohl, S.D., Chow, J.C. 2002. “Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX.” Atmospheric Environment 36, 5751– 5758.

Gaga, EO., Ari A., Döğeroğlu T., Çakırca EE., Machin NE. 2012. “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation.” Journal of Environmental Monitoring 14, 2219-2229.

Gioia, R., Steinnes E., Thomas G. O., Meijer S. N., Jones K. C. 2006. “Persistent organic pollutants in European background air: derivation of temporal and latitudinal trends.” Journal of Environmental Monitoring, 8, 700–710.

Gouin, T., Harner T., Blanchard P., Mackay D. 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin, Environmental Science and Technology, 39, 9115–9122.

Gregoris, E., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Pieri, SD., Donateo, A., Continit, D., Piazza, R., barbante, C., Gambaro, A. 2014. “Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols.” Science of the Total Environment 476-477, 393-405.

Güngörmüş, E., Tuncel, S., Tecer, L.H., Sofuoglu, S.C. 2014. “Inhalation and dermal exposure to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and associated carcinogenic risks in a relatively small city.” Ecotoxicology and Environmental Safety 108, 106-113.

Hamzaoğlu, O, Etiler, N., Yavuz, C.I., Cağlayan, Ç. 2011. “The causes of deaths in an industry-dense area: example of Dilovası (Kocaeli)”. Turkish Journal of Medical Sciences, 41, 369-375.

Harner, T., Farrar N.J., Shoeib M., Jones K.C., Gobas F.A.P.C. 2003. “Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants.” Environmental Science and Technology 37, 2486-2493.

Harner, T., Pozo K., Gouin T., Macdonald A.-M., Hung H., Cainey J., Peters A. 2006. “Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers.” Environment Pollution, 144, 445–452.

He, Z., Kim, Y.J., Ogunjobi, K.O., Kim, J.E., Ryu, S.Y. 2004. “Carbonaceous aerosol characteristics of PM2.5 particles in Northeastern Asia in summer 2002.” Atmospheric Environment 38, 1795–1800.

Hogarh, J.N., Seike, N., Kobara, Y., Habib, A., Nam, J-J., Lee, J-S., Li, Q., Liu, X., Li, J., Zhang, G., Masunaga, S. 2012. “Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization.” Chemosphere 86, 718-726.

http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/traj. “The Air Resources Laboratory, U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration (ARL, NOAA)”.

Hu, D., Hornbuckle, K.C. 2010. “Inadvertent Polychlorinated Biphenyls in Commercial Paint Pigments”, Environmental Science and Technolgy, 15, 44(8), 2822–2827.

IARC, 2004, “Tobacco smoke and involuntary smoking, In: IARC, (Ed.), Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of humans.” Lyon, France, pp. 1-1438.

Jang, E., Alam, M.S., Harrison, R.M. 2011. “Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis.” Atmospheric Environment 79, 271-285.

Jeong, C.-H., Lee, D.-H., Kim, E., Hopke, F.K. 2004. “Measurement of real-time PM2.5 mass, sulfate, and carbonaceous aerosols at the multiple monitoring sites.” Atmospheric Environment 38, 5247–5256.

Johnson, B.L., Hicks, H.E., Cibulas, W., Faroon, O., Ashizawa, A.E., De Rosa, C.T., Cogliano, V.J.; Clark, M. 1999, “Public health implications of exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs).” Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Jin, R.H., Park, S.U., Park, J.E., Kim, J.G. 2012. “Polychlorinated Biphenyl Congeners in River Sediments: Distribution and Source Identification Using Multivariate Factor Analysis.” Archieves of Environmental Contamination and Toxicology, 62, 411-423.

Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyola, P., 2001. “Source apportionment of urban particulate Aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods.” Environmental Science and Technology, 35, 2288-2294.

Keyte, I.J., Harrison, R.M., Lammel, G. 2013. “Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review.” Chemical Society Reviews 42, 9333-9391.

Kim, K.S., Hirai, Y., Kato, M., Urano,K., Masunaga, S., 2004. “Detailed PCB congener petterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor).” Chemosphere 55, 539-553.

Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. “Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods.” Environmental Science and Technology 37, 1873-1881.

Lauwerys, R., Lison, D., 1994. “Health risks associated with cobalt exposure-an overview.” Science of the Total Environment 150, 1-6.

Lee, R.G.M., Coleman, P., Jones, J.L., Jones, K.C., Lohmann, R. 2005. “Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K.” Environmental Science and Technology 39, 1436-1447.
Li, W., Peng, Y., Shi, J., Qiu, W., Wang, J., Bai, Z., 2011. “Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: profiles, distributions and sources.” Atmospheric Environment, 45, 7664-7671.

Li, Y.M., Jiang, G.B., Wang, Y.W., Wang, P., Zhang, Q.H. 2008. “Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China.” Chinese Science Bulletin 53, 521-528.

Liu, W., Hopke, P.K., Han, Y., Yi, S.M., Holsen, T.M., Cybart, S., Kozlowski, K., Milligan, M., 2003. “Application of receptor modeling to atmospheric constituents at Potsdam and Stockton, NY.” Atmospheric Environment, 37, 4997-5007.

Luch, A., Baird, W.M., 2010. “Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: A. M. Editor-in-Chief: Charlene, (Ed.), Comprehensive Toxicology (Second Edition).” Elsevier, Oxford, pp. 19-96.

İmamoğlu, İ., Gedik K., Demircioğlu F., Akduman N. 2009. “Türkiye’nin Poliklorlu Bifeniller Kaynaklı Kirlilik Durumuyla İlgili Çalışmalar.” Çevre Bilim ve Teknoloji, 3 (2), 15-38.

Kanakidou, M., Seinfeld J., Pandis S., Barnes I., Dentener F., Facchini M., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes, A., Nielsen C. 2005. “Organic aerosol and global climate modeling: a review.” Atmospheric Chemistry and Physics 5(4), 1053-1123.

Karademir, A. 2004. “Health risk assessment of PCDD/F emissions from a hazardous and medical waste incinerator in Turkey.” Environment International, 30, 1027-1038.

Kavcar, P. Odabasi, M., Kitis, M., İnal, F., Sofuoglu, S.C. 2006. “Occurrence, oral exposure and risk assessment of volatile organic compounds in drinking water for Izmir.” Water Research 40(17), 3219-3230.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabaşı, M. 2012. "Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region." Atmospheric Pollution Research, 3, 435-449.

Khairy, M.A., LohmannR. 2013. "Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt." Chemosphere 91, 895–903.

Lee, H.S., Kang, B.W. 2001. "Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Chongju, South Korea." Atmospheric Environment 35, 739–746.

Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. 2009. "Origin and source regions of PM_{10} in the Eastern Mediterranean atmosphere", Atmospheric Research, 92, 464-474.

Kuzu, SL., Saral, A., Demir, S., Coltu, H., Can, M., Beyaz, T. 2013. "Estimation of atmospheric PCB releases from industrial facilities in Turkey." Atmospheric Pollution Research, 4, 420-426.

Lewis, C.W., Klouda, G.A., Ellenson, W.D. 2000. "Radiocarbon measurements on PM2.5 ambient air", presented at NARSTO 2000 Conference: Tropospheric Aerosols: Science and Decisions in an International Community, Quereto, Mexico, 23-26.

Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsa, D., Samara, C., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk. Environ. Sci. Poll. Res. 23, 3556-3568.

Min, Y., Lee, M., kim, D., Heo, J. 2013. "Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003–2009." Atmospheric Environment 77, 222-230.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M., 2007. "PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy." Chemosphere 67, 312-321.

Mari, M., Schuhmacher M., Feliubadalo J. Domingo J. L. 2008. "Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers." Chemosphere, 70, 1637-1643.

Nisbet, I.C., LaGoy, P.K. 1992. "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." Regulatory Toxicology and Pharmacology 16, 290-300.

OEHHA, 1996. "Toxic Air Contaminant document: Lead, Office of Environmental Health Hazard Assessment."

Ockenden, W.A., Corrigan B., Howsam M., Jones K.C. 2001. "Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: application to PCBs." Environmental Science and Technology 35, 4536-4543.

Odabasi, M., Muezzinoglu, A., Bozlaker, A. 2002. "Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir, Turkey." Atmospheric Environment 36, 5841-5851.

Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioglu, H., Altiok, H., Yatkin, S., Cetin, B. 2009. “Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants.” Environmental Science and Technology 43, 5205-5211.

Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Falay, E.Ö., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2016. “Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components.” Chemosphere 160, 114-125.

Öztürk, F., Zararsız, A., Dutkiewicz, V.A., Husain, L., Hopke, P.K., Tuncel, G. 2012. “Temporal Variations and Sources of Eastern Mediterranean Aerosols Based on 9-Year Long Observation.” Atmospheric Environment 61, 463-75.

Öztürk F, Keles M. 2016. “Wintertime Chemical Compositions of Coarse and Fine Fractions of Particulate Matter in Bolu, Turkey, Environmental Science and Pollution Research (ESPR) 23, 14157-14172.”

Öztürk, F., Bahreini, R., Wagner, N., Dubé, W., Young, C., Brown, S.S., Brock, C, Ulbrich, I.M., Jimenez, J.L., Cooper, O.R., Middlebrook, A.M., 2013. “Vertically Resolved Chemical Characteristics and Sources of Sub-micron Aerosols in a Suburban Area near Denver, Colorado, in winter”, Journal of Geophysical Research, 118(24), 13591, 13605.

Paatero P., Tapper U. 1994. “Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data value”, Environmetrics, 5, 111-126.

Paatero, P., 2000. “User’s guide for positive matrix factorization programs PMF2 and PMF3, Part 1: tutorial.”

Pacyna J, Pacyna E. 2001. “An assessment of global and regional emissions of tracemetals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide.” Environmental Reviews 9, 269-298.

Park, S.S., Kim, Y.J., Fung, K. 2002. “PM2.5 carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea.” Atmospheric Environment 36, 1287–1297.

Plaisance, H., Galloo J.C., Guillermo R. 1997. “Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France, Science of the Total Environment, 206, 79-93.”

Polissar, A.V., Hopke, P.K. and Poirot, R.L., 2001. “Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources.” Environmental Science and Technology 35, 4604–4621.

Pekey, B. ve Özaslan, U. 2013. “Spatial Distribution of SO_2, NO_2, and O_3 Concentrations in an Industrial City of Turkey Using a Passive Sampling Method”. Clean-Soil Air Water 41, 423-428.

Pekey, B. Karakaş, D. Ayberk, S. 2007. “Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey”. Chemosphere 67, 537-547.

Pozo, K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K.C., Barrie L.A. 2006. “Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study.” Environmental Science and Technology, 40, 4867–4873.

Pozo, K., Harner T., Rudolph A., Oyala G., Estellano V.H., Ahumada-Rudolph R., Garrido M., Pozo K., Mabilia R., Focardi S. 2012. “Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers”. Atmospheric Pollution Research, 3, 426-434.

Pozo, K., palmeri, M., Estellano, V.H., Mulder, M.D., Efstathiou, C.I., Sara, G.L., Romeo, T., Lammel, G., Focardi, S. 2016. “Assessing persistent organic pollutants (POPs) in the Sicily Island atmosphere, Mediterranean, using PUF disk passive air samplers.” Environmental Science and Pollution Research 23(20), 20796-20804.

Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H. 2004. “A dual site study of PM2.5 and PM10 aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria.” Atmospheric Environment 38,3949–3958.

Rajput, N., Lakhani, A., 2010. “Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere of Agra, India.” Atmosfera 23, 165-183

Reddy, C.M., Pearson, A., Xu, L., McNichol, A.P., Benner, B.A., Jr., Wise, S.A., Louda, G.A., Currie, L.A., Eglinton, T.I. 2002. “Radiocarbon as a tool to apportion the sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Environmental Samples”. Environmental Science and Technology 36, 1774-1782.

Rockne, K., Granberg, K., Thai, L., Miller, J., Willoughby, T. 2011. “Receptor modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in a contaminated harbor airshed.” In ACS National Meeting Book of Abstracts

Ruge, Z., Muir, D., Helm, P., Lohmann, R. 2015. “Concentrations, Trends, and Air–Water Exchange of PAHs and PBDEs Derived from Passive Samplers in Lake Superior in 2011.” Environmental Science and Technology, 49 (23), 13777–13786.

Sadiktsis, I., Bergvall, C., Johansson, C., Westerholm, R. 2012. “Automobile tires-a potential source of highly carcinogenic dibenzopyrenes to the environment.” Environmental Science and Technology 46, 3326–3334.

Saraga D.E. , Sfetsos A Andronopoulos S, Chronis A., Maggos T., Vlachogiannis D., Bartzis J.G., 2009. “An investigation of the parameters influencing the determination of the number of particulate matter sources and their contribution to the air quality of an indoor residential environment.” Environmental Science and Engineering, Part 2, 453-464.

Seinfeld, J., Pandis S. 2006. “Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.” John Wiley & Sons, New York.

Shen, L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D.CG., Bidleman T.F. 2004. “Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere.” Environmental Science and Technology, 38, 965-975.

Shoeib, M., Harner T. 2002. “Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants,” Environmental Science and Technology, 36, 4142–4151.

Simcik M.F., Basu, I. Sweet, C.W. Hites, R.A. 1999. “Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes atmosphere.” Environmental Science and Technology 33, 1991–1995.

Sivaslıgil, A. 2007. “Gebze-Dilovası’nda Partikül Madde Kirliliği; Kirletici Kaynakların Dökümü Ve Partikül Madde Kanserojenik PAH Analizi.” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

Stone E.A., Lough G.C., Schauer J.J., Praveen P.S., Corrigan C.E., Ramanathan V., 2007. “Understanding the origin of black carbon in the atmospheric brown cloud over the Indian Ocean”, Journal of Geophysical Research, 112, D22S23.

Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K., Sakai, S.I. 2006. “Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry”, Chemosphere 62, 469-484.

Tanner, R.L., Parkhurst, W.J., McNichol, A.P. 2004. “Fossil Sources of Ambient Aerosol Carbon Based on ^{14}C Measurements”. Aerosol Science and Technology, 38(S1), 133-139.

Telli-Karakoç, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K.W. 2002. “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: İzmit Bay”. Environmental Pollution, 119, 383-397.

Tolun, L.G., Okay, O.S., Gaines, A.F., Tolay, M., Tüfekçi, H., Kıratlı, N. 2001. “The pollution status and the toxicity of surface sediments in İzmit Bay (Marmara Sea), Turkey”. Environment International, 26, 163-168.

Tsapakis, M., Stephanou, E.G. 2005a. “Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution.” Environmental Pollution 133, 147-156.

Tsapakis, M., Stephanou, E.G. (2005b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. Environmental Science and Technology 39, 6584-6590.

Ugranli, T. Gungormus, E., Kavcar, P., Demircioğlu, E., Odabasi, M., Sofuoglu, S.C., Lammel, G., Sofuoglu, A. 2016. “POPs in a major conurbation in Turkey: ambient air concentrations, seasonal variation, inhalation and dermal exposure, and associated carcinogenic risks.” Environmental Science and Pollution Research 23(22), 22500-22512.

USEPA, 1996. “PCBs: Cancer dose-response assessment and application to environmental mixtures,” US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 1997. Exposure factors handbook, EPA/600/P-95/002Fa. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development National Center for Environmental Assessment.

USEPA, 1998, Integrated risk information system (IRIS) on arsenic, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 1999, Integrated risk information system (IRIS) on nickel refinery dust, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2006, Air quality criteria for lead: Volume I of II, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA-600/R-5/144aF.

USEPA, 2005, Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2006, Integrated Risk Information System: Cobalt, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2007, Slope factors (SF) for carcinogens. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2008. Health Effects of PCBs. Retrieved on 20.12.2008. Available from: http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-soc/pcbs.html.

USEPA, 2008, National ambient air quality standards for lead; Final rule, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2010, Development of a relative potency factor (RPF) approach for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures (external review draft), US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2010, Recommended toxicity equivalence factors (TEFs) for human health risk assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and dioxin-Like Compounds. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Vardar, N. Esen, F. Tasdemir, Y. 2008. "Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey". Environmental Pollution, 155, 298–307.

Vasilakos, C., Levi, N., Maggos, T., Hatzianestis, J. Michopoulos, J., Helmis, C. 2007. "Gas–particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece." Journal of Hazardous Materials 140, 45-51.

Vasilatou, V., Diapoli, E., Abatzoglou, D., Bakeas, E.B., Scoullos, M., Eleftheriadis, K. 2017. "Characterization of PM2.5 chemical composition at the Demokritos suburban station, in Athens Greece. The influence of Saharan dust." Environmental Science and Pollution Research, 10.1007/s11356-017-8684-3.

Vilavert, L., vd., 2014, Seasonal surveillance of airborne PCDD/Fs, PCBs and PCNs using passive samplers to assess human health risks, Science of The Total Environment no. 466–467 (0):733-740.

Volkamer, R., Ziemann P., Molina, M. 2009. "Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C_2H_2): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase." Atmospheric Chemistry and Physics, 9(6), 1907-1928.

Vu, V., Lee, B., Kim, J., Lee,C., Kim, I. 2011. "Assessment of carcinogenic risk due to inhalation of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} from an industrial city: A Korean case-study." Journal of Hazardous Materials, 189, 349–356.

Wada O., 2004, "What are trace elements?" J. Jpn. Med. Assoc. 47, 351-358.

Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J., Lu, X. 2011. "Atmospheric concentrations and air–soil gas exchange of

polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing–Tianjin region, North China." Science of the Total Environment 409, 2942-2950.

Wania, F., Shen L., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D. 2003. "Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere." Environmental Science and Technology, 37, 1352–1359.

Watson, JG., Chow, J.C. 2015 "Receptor Models and Measurements for Identifying and Quantifying Air Pollution Sources." Introduction to Environmental Forensic.

Ye, B., Ji, X., Yang, H., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A. 2003. "Concentration and chemical composition of PM2.5 in Shangai for a 1-year period." Atmospheric Environment 37, 99– 510.

Yılmaz Civan, M., 2010, Spatial distribution of organic pollutants in Bursa atmosphere: seasonality and health effects, Çevre Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Tez).

Yılmaz Civan, M., Elbir, T., Seyfioglu, R., Oguz Kuntasal, O., Bayram, A., Dogan, G., Yurdakul, S. v.d. 2015. "Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO_2, SO_2, and O_3 derişims at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene." Atmospheric Environment 103, 102-113.

Yolcubal, I., Gunduz, OC., Sonmez, F. (2016). "Assessment of impact of environmental pollution on groundwater and surface water qualities in a heavily industrialized district of Kocaeli (Dilovasi), Turkey." Environmental Earth Sciences 75, 170-193.

Zhou, S., Wang Z., Gao R., Xue L., Yuan C., Wang T., Gao X., Wang X., Nie W., Xu Z., Zhang Q., Wang W. 2012. "Formation of secondary organic carbon and long-range transport of carbonaceous aerosols at Mount Heng in South China." Atmospheric Environment, 63, 203-212.

Zuo, Q., Duan, Y.H., Yang, Y., Wang, X.J., Tao, S., 2007. "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China." Environmental Pollution 147, 303-310.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. BANU ÇETİN
Proje No:	113Y500
Proje Başlığı:	Dilovası Endüstri Bölgesi Ve Çevresinde Hava Kirliliğine Neden Olan Organik Ve İnorganik Kirleticilerin Düzeylerinin Ve Kaynaklarının Belirlenmesi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	FATMA ÖZTÜRK, SEMA YURDAKUL
Danışmanlar:	SAİT CEMİL SOFUOĞLU, MUSTAFA ODABAŞI
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GEBZE TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/05/2014 - 15/11/2016
Onaylanan Bütçe:	375625.0
Harcanan Bütçe:	348114.93

TÜBİTAK

Öz:	Dilovası Türkiye?nin en büyük endüstriyel bölgelerinden biridir. İlçede endüstriyel bölgeler ve yerleşim yerleri iç içe bulunmakta, aynı zamanda ilçe yoğun bir trafiğin etkisi altındadır. Bunun sonucu olarak bölgede kanser yüksek yoğunlukla ölüm nedenlerinin başında gelmektedir. Bu çalışma ile havadaki organik ve inorganik kirleticilerin seviyeleri, kaynakları ve muhtemel sağlık etkileri incelenmiştir. Arazi çalışması Şubat 2015 tarihinde başlamış ve Şubat 2016?de sonlandırılmış ve PAHlar ve PCBler zamansal ve mekânsal olarak incelenmiştir. Ayrıca Dilovası Belediyesi?nin bahçesinde kurulan sabit bir istasyonda sıralı PM2,5 örnekleyici kullanılarak EC/OC, 14C, metaller, çeşitli anyon ve katyon derişimleri ve aynı istasyonda O3 ve NOx miktarlarının zamansal değişimleri incelenmiştir. Arazi çalışması 23 noktada PUF disk pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonu 4,2 ile 3842 ng m-3 aralığında değişmektedir (ORT±SS; 285 ± 431 ng m-3). Fenantren en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu floranten ve piren izlemektedir. Toplam PCB konsantrasyonu 177 ile 41781 pg m-3 aralığında değişmektedir (ORT±SS; 4152 ± 6072 pg m-3). PCB-28, -18, -31 ve -33 en fazla elde edilen PCBlerdir. PMF sonuçlarına gör PAHlar için 5, PCBler içinse 4 farklı kaynak belirlenmiştir. Bunlar PAHlar için dizel ve benzinli araç emisyonları, biyokütle ve kömür yanması, demir-çelik endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı emisyonlar ve yanmamış petrol/petrol ürünleri emisyonları olarak belirlenmiştir. PCBler içinse kaynaklar demir-çelik üretimi, kömür ve biyokütle yanması, teknik PCB karışımları ve endüstri olarak belirlenmiştir. Sabit istasyondan elde edilen PM2,5 kütlesini etkileyen faktörler yine PMF kullanılarak incelenmiştir. Buna göre 6 faktör bulunmuş, bunlar yol tozu (%23), taşıt emisyonları (%20), petrol yanması (%19), kömür yanması (%14), toz (%14), ikincil inorganik aerosol (%10) olarak belirlenmiştir. Aynı sonuçlar kullanılarak bölgeyi etkileyen uzun mesafeli kaynaklar potansiyel kaynak katkı fonksiyonu (PKKF) kullanılarak incelenmiş ve Cezayir, Batı Sahra, Rusya, İran ve Lübnan örnekleme bölgesini etkileyen ülkeler olarak bulunmuştur. Aynı noktalarda kuru çökelme örneklemesi de yapılmış ve PAHlar için hesaplanan kuru çökelme akısı değerlerinin 829 ile 7424 ng m?2 gün?1 aralığında (2950 ± 1349 ng m?2 gün?1) değiştiği gözlenmiştir. PCBler içinse bu değerler 47,9 ile 535 ng m?2 gün?1 aralığında değişmektedir (191 ± 102 ng m?2 gün?1). Sabit istasyonda ortalama EC, OC ve TC konsantrasyonları sırasıyla 15,8±17,7, 2,8±2,3 ve 19,2±18,9 µg m-3 olarak bulunmuştur. EC/OC konsantrasyonları özellikle kasım ayının ortasından başlayarak önemli derecede artış göstermektedir. Bu sonuç sıcaklığın düşmesine bağlı olarak evsel ısınma faaliyetlerinin ve buna bağlı olarak da karbon emisyonlarının artmasıyla, ayrıca karışım yüksekliğinin düşmesi ve emisyonların atmosferde dağılamaması ile açıklanabilir. PAHlar, PCBler ve metaller için sağlık riski değerlendirmesi yapılmıştır. En yüksek maruziyet-risk seviyeleri konsantrasyon değerleriyle paralel olarak PAHlar ve PCBler için sırasıyla kış ve yaz döneminde tespit edilmiştir. Tahmini kitlesel maruziyet-risk seviyelerinin hepsi ve ortalama maruziyet-risk seviyelerinin çoğu kabul edilebilir kanserojen risk değerinin (10-6) üzerinde bulunmuştur. Hedeflenen kanserojen metallere bakıldığında ise Ni ve Pb için risk söz konusu değildir. As için hesaplanan tahmini risk değerleri, bütün mevsimlerde kabul edilebilir risk değerinin üzerinde bulunurken, Cd ve Co için hesaplanan tahmini risk değerlerinin bazıları kabul edilebilir değerin üzerinde bulunmuştur. Bulunan risk değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Bu sonuçlar ile Dilovası havasının mevcut kirleticiler açısından insan sağlığı için yüksek risk içerdiğini söylemek mümkündür.
Anahtar Kelimeler:	Dilovası, PAHlar, PCBler, Pasif Örnekleme, EC/OC, metaller, İyonlar, Ozon, NOx, PMF
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean megacity, Istanbul: Their spatial and temporal distributions, air-soil exchange and toxicological effects (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Investigation of Spatial and Temporal Distributions of PAHs in the atmosphere of Dilovasi. (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TUBITAK