

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İSTANBUL ATMOSFERİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK KİRLİLİĞİNİN
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ: YTÜ DAVUTPAŞA KAMPÜSÜ ÖRNEĞİ**

SELAMİ DEMİR

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İSTANBUL ATMOSFERİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK KİRLİLİĞİNİN
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ: YTÜ DAVUTPAŞA KAMPÜSÜ ÖRNEĞİ**

Selami DEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 17.10.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. ARSLAN SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Tayfun KINDAP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Türkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 110Y163 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Herşeyden önce, bu tez çalışmasının başlamasından bitimine kadar her konuda bana yardımcı olan, karar mekanizmasında en önemli rolü üstelenen, aldığım bütün kararlarda desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a,

Tez çalışmamı başından sonuna kadar izleyen ve her ihtiyacım olduğunda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleriyle bana ışık tutan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Kadir ALP ve çok değerli hocam, büyüğüm merhum Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e,

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde şüphesiz en çok emeği geçen, çalışmalarım boyunca gösterdiği sabır ve manevi desteklerinden ötürü biricik eşim Arş. Grv. Neslihan MANAV DEMİR'e,

Bütün akademik hayatımda desteğini esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bestami ÖZKAYA'ya,

Tez çalışmamın başından sonuna kadar başarılı olabilmem için desteklerini esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR, Sayın Doç Dr. Eyüp DEBİK ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hürrem BAYHAN'a,

Tez çalışmamda kullandığım metodolojiyi bana öğreten, çalışma alanımda beni yeni konularla tanıştıran hocam Sayın Doç. Dr. Sinan KESKİN'e,

Çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğum malzeme ve ekipmanın tasarımı ve imalatı aşamalarında belki de en çok vakit harcayan, yardımlarını asla esirgemeyen kayınpederim Makine Müh. Hayrettin MANAV ve tabi ki eşi Öğr. Nebahat MANAV ile beni okutan, eğitim hayatım boyunca her daim yanımda olan, bugünüme gelmem için en büyük emeği harcayan ve beni hiç kırmayan, ihtiyaç duyduğum ekipmanların

tasarım ve imalatını gerçekleştiren çok değerli ağabeyim Elektronik Müh. İlhami DEMİR'e,

Deneysel çalışmalarım ve tez yazımı sırasında yardımlarını esirgemeyen, beni hiç kırmayan çalışma arkadaşlarım Arş. Grv. S. Levent KUZU ile Servet MERT ve özellikle Demet IşIK ile Ayře AKYILDIZ'a,

Herşeyden önemlisi beni bu yaşıma kadar büyüten, koşulsuz maddi ve manevi destekleri hayatımın her alanında bana g veren annem ve babam şkriye – Abdulkadir DEMİR ifti ve ağabeyim Rahmi DEMİR ile ablalarım Nesibe GEVZE ve Asiye TATLI'ya,

Bana akademik çalışmalarım için destek veren değerli hocalarım ve bütün araştırma görevlisi arkadaşlarıma

sonsuz teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Aralık, 2011

Selami DEMİR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Uçucu Organik Bileşiklerin Çevresel Etkileri	2
1.1.1.1 Troposferik Ozon ve İkincil Aerosol Oluşumu	2
1.1.1.2 Sağlık Etkileri	6
1.1.1.3 Estetik Etkileri	7
1.1.2 Uçucu Organik Bileşiklerin Atmosferik Seviyeleri	8
1.1.3 Uçucu Organik Bileşik Kaynakları.....	10
1.1.3.1 Antropojenik Kaynaklar	11
1.1.3.2 Doğal Kaynaklar	13
1.1.3.3 Yerel Ölçekte Uçucu Organik Bileşik Kaynakları	14
1.1.4 Yasal Düzenlemeler.....	18
1.2 Tezin Amacı	19
1.3 Orijinal Katkı.....	20
BÖLÜM 2	
ÇALIŞMA ALANI, ÖLÇÜM VE MODELLEME YÖNTEMİ	22
2.1 Çalışma Alanı.....	22
2.2 Örneklem Yöntemi.....	22
2.2.1 Adsorpsiyon Tüpü	23
2.2.2 Dolgu Malzemesi.....	24
2.2.3 Tüplerin Doldurulması	28
2.2.4 Önşartlandırma	30

2.2.5	Örnekleme	31
2.3	Analiz Yöntemi	35
2.3.1	Termal Desorpsiyon Metodu	36
2.3.2	Gaz Kromatografi Metodu	37
2.3.3	Kütle Spektroskopi Metodu	38
2.3.4	Hedef Analitler ve Kromatogram	39
2.3.5	Kalibrasyon.....	42
2.3.6	Performans Testleri.....	42
2.3.7	Metot Algılama Limitleri (MAL)	43
2.4	Modelleme Yöntemi	45
2.4.1	Kimyasal Kütle Dengesi	45
2.4.2	Asal Bileşen Analizi.....	46
2.4.3	Pozitif Matris Faktörizasyonu	47
2.5	Meteoroloji	47
BÖLÜM 3		
BULGULAR VE TARTIŞMA.....		48
3.1	Kaynak Tespiti	67
3.1.1	Asal Bileşen Analizi Sonuçları.....	68
3.1.2	Pozitif Matris Faktörizasyonu Sonuçları.....	79
3.1.3	Kimyasal Kütle Dengesi Sonuçları	90
3.1.4	Modellerin Performans Açısından Değerlendirilmesi.....	97
3.2	Model Sonuçlarının Meteorolojik Verilerle Teyidi.....	101
BÖLÜM 4		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		104
KAYNAKLAR		109
EK A		122
KALİBRASYON EĞRİLERİ		122
EK B		129
KİMYASAL KÜTLE DENGESİ		129
EK C		140
ASAL BİLEŞEN ANALİZİ.....		140
EK D		147
POZİTİF MATRİS FAKTÖRİZASYONU		147
EK E.....		153
ÖLÇÜM SONUÇLARI		153
ÖZGEÇMİŞ		162

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
BTEX	Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler
CMB	Kimyasal kütle dengesi (Chemical mass balance)
CMS	Karbon moleküler elek (Carbon molecular sieve)
GC	Gaz kromatografi (Gas chromatography)
GÖH	Güvenli örnekleme hacmi
KH	Kırılma hacmi
MAL	Metot algılama limiti
MLR	Çoklu lineer regresyon (Multiple linear regression)
MS	Kütle spektrometri (Mass spectrometry)
NMHC	Metan harici hidrokarbonlar (Non-methane hydrocarbons)
NOx	Azot oksitleri (Nitrogen oxides)
PAH	Çok halkalı aromatik hidrokarbon (Polycyclic aromatic hydrocarbon)
PCA	Asal bileşen analizi (Principal component analysis)
PCB	Çok klorlu bifenil (Polychlorinated biphenyl)
PMF	Pozitif matris faktörizasyonu (Positive matrix faktörization)
QC	Kalite kontrol (Quality control)
SIR	Seçimli iyon tarama (Single ion recording)
TD	Termal desorpsiyon (thermal desorption)
UOB	Uçucu organik bileşik (Volatile organic compounds)
USEPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	UOB ve NO _x konsantrasyonlarına bağlı olarak oluşan troposferik ozon konsantrasyon eğrileri 5
Şekil 1.2	UOBlerin atmosferik döngüleri 6
Şekil 2.1	YTÜ Davutpaşa Kampüsü ve civar bölgesi 23
Şekil 2.2	Tüp boyut ve yapısı. 24
Şekil 2.3	Adsorpsiyon tüpleri..... 28
Şekil 2.4	Ultrasonik banyo 29
Şekil 2.5	Tüp konteyneri 30
Şekil 2.6	Dolu tüp şematiği 30
Şekil 2.7	Kırılma hacmi deney düzeneği 34
Şekil 2.8	GC-MS sisteminin görünümü 36
Şekil 2.9	Kolon sıcaklık programı (GC metodu) 38
Şekil 2.10	Örnek kromatogram 41
Şekil 3.1	Seçilen türlerin hafta günlerinde öğleden önce ve öğleden sonra konsantrasyonları. a) benzen, b) toluen, c) etilbenzen, d) m&p-ksilen, e) stiren, f) o-ksilen, g) hekzan. 55
Şekil 3.2	Toplam UOB konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 57
Şekil 3.3	Benzen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 58
Şekil 3.4	Toluen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 59
Şekil 3.5	Etilbenzen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 60
Şekil 3.6	m&p-ksilen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 61
Şekil 3.7	Stiren konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması 62
Şekil 3.8	o-ksilen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 63
Şekil 3.9	Hekzan konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması..... 64
Şekil 3.10	Benzen:toluen (a), benzen:etilbenzen (b), benzen:ksilen (c) ve 2-metilbütan:benzen (d) oranları..... 66
Şekil 3.11	Tüm gün ölçüm sonuçları için PCA faktörleri 69

Şekil 3.12	Gündüz ölçüm sonuçları için PCA faktörleri.....	72
Şekil 3.13	Gece ölçüm sonuçları için PCA faktörleri	73
Şekil 3.14	Kaynakların, (a) tüm gün ölçümleri için, (b) gündüz ölçümleri için, (c) gece ölçümleri için dış ortam konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkıları.....	74
Şekil 3.15	Kaynakların dış ortam konsantrasyonlarına katkı değerleri	75
Şekil 3.16	Ölçülen ve hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları (a) tüm gün ölçümleri, (b) gündüz ölçümleri, (c) gece ölçümleri	77
Şekil 3.17	Tüm gün ölçüm sonuçları için PMF faktörleri	82
Şekil 3.18	Gündüz ölçüm sonuçları için PMF faktörleri.....	83
Şekil 3.19	Gece ölçüm sonuçları için PMF faktörleri	85
Şekil 3.20	Kaynakların, (a) tüm gün ölçümleri için, (b) gündüz ölçümleri için, (c) gece ölçümleri için dış ortam konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkıları.....	86
Şekil 3.21	Kaynakların dış ortam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri.....	86
Şekil 3.22	Ölçülen ve hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları (a) tüm gün ölçümleri, (b) gündüz ölçümleri, (c) gece ölçümleri	88
Şekil 3.23	Tüm gün veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri	91
Şekil 3.24	Gündüz veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri	91
Şekil 3.25	Gece veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri .	92
Şekil 3.26	Tüm gün veri setinin PMF faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri.....	92
Şekil 3.27	Gündüz veri setinin PMF faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri	93
Şekil 3.28	Gece veri setinin PMF faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri	93
Şekil 3.29	Tüm gün veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri	95
Şekil 3.30	Gündüz veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri	96
Şekil 3.31	Gece veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri	97

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1	Dünyada troposferik ozon seviyeleri..... 3
Çizelge 1.2	Bazı UOBlerin inkremental reaktiviteleri 5
Çizelge 1.3	Dünyada bazı şehirlerde ölçülen UOB konsantrasyonları..... 9
Çizelge 1.4	HKDYY’nde izlenmesi öngörülen ozon öncül maddeleri listesi 19
Çizelge 1.5	USEPA ozon öncül maddeleri listesi 19
Çizelge 2.1	Kırılma hacmi testi..... 35
Çizelge 2.2	Hedef analitler ve bekleme süreleri 40
Çizelge 2.3	Performans testleri 44
Çizelge 3.1	Bütün ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri 49
Çizelge 3.2	Gündüz ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri 51
Çizelge 3.3	Gece ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri..... 53
Çizelge 3.4	Türlerin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki korelasyon katsayıları 78
Çizelge 3.5	PCA faktör uzayında yükler arasındaki korelasyon katsayıları..... 79
Çizelge 3.6	Türlerin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki korelasyon katsayıları 89
Çizelge 3.7	PMF faktör uzayında yükler arasındaki korelasyon katsayıları 90
Çizelge 4.1	Kaynak katkı değerlerinin gün içindeki salınımlarının diğer çalışmalarla kıyaslanması 106

İSTANBUL ATMOSFERİNDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK KİRLİLİĞİNİN KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ: YTÜ DAVUTPAŞA KAMPÜSÜ ÖRNEĞİ

Selami DEMİR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan SARAL

Yüksek miktarlarda yakıt tüketimi ve endüstriyel amaçlı solvent kullanımına ek olarak giderek yoğunlaşan motorlu taşıt emisyonları nedeniyle özellikle şehir atmosferinde ortam konsantrasyonları artan uçucu organik bileşikler (UOBler), bu alanda çalışan mühendisler için en önemli çalışma alanlarından biri olmuştur. UOBler, halk sağlığı ve refahı üzerinde bir dizi olumsuz etkiye sahiptir. Bunlardan en göze çarpanı şüphesiz atmosferik ortamda bir dizi fotokimyasal reaksiyonlara girerek troposferik ozon seviyelerinde artışa neden olmalarıdır. Bununla birlikte, bazı UOBlerin kanserojen ve hatta mutajen oldukları bilinmektedir.

Kentsel alanlarda atmosferik UOBlerin çoğu trafik kaynaklı emisyonlar ve solventlerle fosil yakıtlarının endüstriyel kullanımlarından doğan emisyonlar gibi antropojenik kaynaklar olmaktadır. Öyle ki evlerde kullanılan solvent bazlı maddeler ve hatta evlerde yemek pişirilmesi bile bazı UOB türlerinin atmosferik konsantrasyonlarının artmasına katkı sağlayabilmektedir. Antropojenik kaynaklara ek olarak bazı UOB türleri biyogenik kaynaklardan da atmosfere atılmaktadır.

Geçen yıllarda atmosferik UOBlerle ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bazı araştırmacılar bunların kaynaklarını tespit etmeye çalışırken bazıları atmosferik UOB kirliliğinin seviyelerini tespit etmeye yoğunlaşmışlardır. Ayrıca bir çok araştırmacı, atmosferik UOB türlerinin toksik, kanserojen ve hatta kokulu etkilerinden ötürü halk sağlığı ve refahı üzerindeki olumsuz etkilerini incelemişlerdir. Bütün bu çalışmalara rağmen ülkemizde UOBlerle ilgili çalışmalar oldukça yeni ve malesef kısıtlıdır.

UOBlerin atmosferik profillerinin karakterizasyonu ve bunların özellikle kentsel alanlarda kaynaklarının tespit edilmesi, yönetim stratejilerinin geliştirilmesi ve uygulanması açısından bu konuda çalışan araştırmacıların en önemli görevlerindendir. Bu çalışmada Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Davutpaşa Kampüsü'nde uçucu organik bileşiklerin atmosferik konsantrasyonları ölçülmüş ve bunların kaynakları ile bu kaynakların atmosferik konsantrasyonlara katkı değerleri ve kaynak katkı değerlerinin gün içindeki değişimleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Kaynak ve katkı değerlerinin tahmininde Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF), Asal Bileşen Analizi – Çoklu Lineer Regresyon (PCA-MLR) ve Kimyasal Kütle Dengesi (CMB) olmak üzere üç adet reseptör uyumlu model kullanılmış; ayrıca bu modellerin performansları da değerlendirilmiştir.

Performans değerlendirmesi için modellerin performans kriterleri kullanılmış olup, PMF'nin en iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Elde edilen PMF sonuçlarına göre YTÜ Davutpaşa Kampüsü'nde hava kalitesini etkileyen altı temel kaynak mevcuttur: solvent kullanımı ve genel endüstriyel boya kullanımına dayalı emisyonlar, benzinli ve dizel araç emisyonları, evaporatif emisyonlar ve biyogenik emisyonlar. PMF sonuçlarına göre bu kaynaklardan ortalama bazda en etkin olanı solvent kullanımıdır. Solvent kullanımından kaynaklanan emisyonların kampüs içindeki UOB kirliliğine katkı değeri gündüz saatlerinde $21,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ iken gece saatlerinde $14,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'tür. Bunu takiben boya kullanımı ile ilgili emisyonların katkı değeri gece ve gündüz saatlerinde $10,4$ ila $27,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ arasında değişmekte; benzinli araç emisyonlarının katkı değeri gündüz saatlerinde $10,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ ve gece saatlerinde $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ olurken, evaporatif emisyonların katkı değeri gündüz saatlerinde $7,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ ve gece saatlerinde $4,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'tür. PMF, dizel araç emisyonları ve biyogenik emisyonları birbirinden ayıramamış; bu iki kaynak, kaynak profillerinin incelenmesi ile ayrılabilmiştir. Buna göre dizel araç emisyonlarının katkı değerleri gündüz saatlerinde $7,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ ve gece saatlerinde $6,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak hesaplanırken biyogenik emisyonların katkı değerleri gece ve gündüz saatleri için $0,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ ila $1,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ arasında değişmiştir. Elde edilen sonuçlar meteorolojik verilerle karşılaştırılmış ve doğruluğu teyit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu organik bileşikler, İstanbul, Kaynak tahmini, Kaynak katkı değerleri, Günlük değişimler

SOURCE IDENTIFICATION AND APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN ISTANBUL ATMOSPHERE: YTU DAVUTPASA CAMPUS CASE

Selami DEMİR

Department of Environmental Engineering

PhD Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Arslan SARAL

Because of their elevated concentrations in the atmosphere due to the intensive use of fossil fuels and industrial solvents as well as motor vehicle emissions, volatile organic compounds (VOCs) are one of the most pressing concerns to air pollution engineers in especially urban areas. VOCs may have a number of adverse effects on public health and welfare. First of all, they participate in atmospheric photochemical reactions leading to the elevated tropospheric ozone concentrations. Besides, some of them are known to be human carcinogens and even mutagens.

Most of the ambient VOCs in urban atmospheres originate from anthropogenic sources including traffic emissions, and industrial use of solvents as well as fossil fuels. Even domestic use of solvent-based household products and cooking contribute to the ambient levels of certain VOC species. In addition to the anthropogenic sources, VOCs are also emitted by biogenic sources.

A great number of research papers have been dedicated to ambient VOCs in the past years. Several researchers estimated sources of these pollutants while several others focused on the assessment of levels of ambient VOC pollution. In addition, ambient VOCs have been investigated by several researchers due to the fact that they possess deep impacts associated with their toxic and carcinogenic as well as odorous effects. In contrast, the papers dedicated to ambient VOC pollution in Turkey is very limited.

Characterization of ambient levels and sources of volatile organic compounds especially in urban atmospheres is an important task for air pollution engineers for implementation of management strategies. This study focuses on the identification and apportionment of sources of ambient volatile organic compounds in Davutpasa campus of Yildiz Technical University (YTU) and on the prediction of diurnal changes of source contributions. Three receptor models, Positive Matrix Factorization (PMF), Principal Component Analysis – Multiple Linear Regression (PCA-MLR) and Chemical Mass Balance (CMB), were used for source identification and apportionment purposes. The performances of three models were also assessed.

The performance of each model was evaluated with respect to its own performance criteria and PMF was found to be more successful than others in explaining the pollution sources. According to PMF results, there are six distinct sources that are effective on ambient air quality in YTU Davutpasa Campus as solvent use, general industrial paint use, gasoline and diesel vehicle exhaust, evaporative emissions, and biogenic emissions. Emissions related with solvent use was the most effective source according to PMF results. Their contribution to VOC pollution within the campus was $21.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ during daytimes and $14.4 \mu\text{g.m}^{-3}$ during nighttimes. The contribution of emissions related with paint use ranged from 10.4 to $27.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ while gasoline vehicle exhaust contributed $10.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ during daytimes and $5.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ during nighttimes. Evaporative emissions contributed $7.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ during daytimes and $4.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ during nighttimes. PMF was unable to separate diesel vehicle exhaust and biogenic emissions. These two sources were separated by examining the source profiles. The results suggested that diesel vehicle exhaust contribution was calculated as $7.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ during daytimes and $6.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ during nighttimes. The contribution of biogenic emissions ranged from $0.7 \mu\text{g.m}^{-3}$ to $1.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ during nighttimes and daytimes, respectively. The results were compared with meteorological data to confirm them.

Key words: Volatile organic compounds; Istanbul, Source identification, Source apportionment, Diurnal variations

1.1 Literatür Özeti

Atmosferik ortamda bulunan organik bileşiklerin kimyasal çeşitliliği ve binlerle ifade edilebilen sayıları nedeniyle, atmosferik organik bileşikler için uygun izleme–kontrol stratejilerinin geliştirilmesi ve uygulanması oldukça zor olmaktadır. Strateji geliştirme açısından bu organik bileşiklerin sınıflandırılması hayati önem arz etmektedir. Bu noktadan hareketle, atmosferik organik bileşikleri sınıflandırmak için bazı tanımlar ortaya atılmıştır [1]. İlk ortaya atılan kavramlardan biri, “Metan Harici HidroKarbonlar (NMHC)” olarak kabul görmüş ve atmosferik metanı (CH_4), etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), bütan (C_4H_{10}) gibi daha büyük moleküllü hidrokarbonlardan ayırt etmek için birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Ne var ki, NMHC kavramı, hidrojen (H) ve karbon (C) atomlarının yanısıra oksijen (O), kükürt (S) ve azot (N) gibi diğer atomları da içeren organik bileşikler tanımlarında bırakılmaktadır. Atmosferdeki davranışları açısından önem arz eden bu gibi diğer organik bileşiklerin de tanım içine alınması maksadıyla ABD Federal Düzenlemeler Kitabı’nın (CFR) 51. bölümünde önerilen “Uçucu Organik Bileşikler (UOBler)” tanımı şöyledir: “*Uçucu organik bileşikler karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), metalik karbitler veya karbonatlar ve amonyum karbonat haricinde, atmosferik fotokimyasal reaksiyonlarda rol oynayan karbonlu bileşiklerdir* [2].” Aynı bölümün ilerleyen maddelerinde fotokimyasal reaktivitelerinin ihmal edilebilir düzeyde olmaları nedeniyle metan ve etanla birlikte bir dizi halojenli organik bu tanımdan hariç tutulmuştur. Bu bağlamda UOBler, nispeten düşük kaynama noktaları nedeniyle buhar basıncı yüksek, normal şartlarda gaz faza geçmeye eğilimli

bileşiklerdir. Kaynama noktaları 50 ila 100 °C'lerden 240 ila 260 °C'lere kadar değişir [3].

1.1.1 Uçucu Organik Bileşiklerin Çevresel Etkileri

1.1.1.1 Troposferik Ozon ve İkincil Aerosol Oluşumu

Muhtelif kaynaklardan atmosfere atılan UOBlerin, bazı atmosferik fotokimyasal reaksiyonlara girerek troposferik ozon oluşumuna neden oldukları bilinmektedir [4]. Özellikle yoğun nüfuslu bölgelerde, azot oksitler (NO_x) varlığında UOBler muhtelif reaksiyonlarla troposferik ozon seviyelerinde artışa neden olmaktadır. Şehir atmosferindeki azot oksitlerin kaynağı genellikle fosil yakıtlarının kullanımıdır. Fosil yakıtlarının yanması sonucu atmosfere atılan azot oksitlerin %90-95 kadarı azot monoksit (NO) formunda olup, çok küçük bir fraksiyonu azot dioksit (NO₂) formundadır [4]. Troposferdeki bu azot dioksit molekülleri, stratosferi aşp, yeryüzüne ulaşan görünür aralığa yakın güneş ışınlarını absorbe ederek, oksijen molekülü varlığında ozon oluşumuna neden olurlar:



Oluşan troposferik ozon, stabil olmayan yapısı nedeniyle kolayca bozunarak oksijen molekülü ve oksijen radikali oluşturur. Oluşan oksijen radikali ise atmosferik nemle birlikte hidroksil radikallerini oluşturur [5]:



Bununla birlikte oluşan troposferik ozon, atmosferdeki azot monoksiti doğrudan oksiteleyerek de bozunabilir. Bu şartlar altında, düşük seviyede troposferik ozon konsantrasyonları gözlemlenir.

Ancak, azot oksitler varlığında, atmosfere atılan organik maddeler de bu reaksiyonlara katılarak troposferik ozon seviyelerini yukarılara çekmektedir. Atmosferik UOBler hidroksil radikali ile tepkime vererek peroksi radikali oluştururlar:



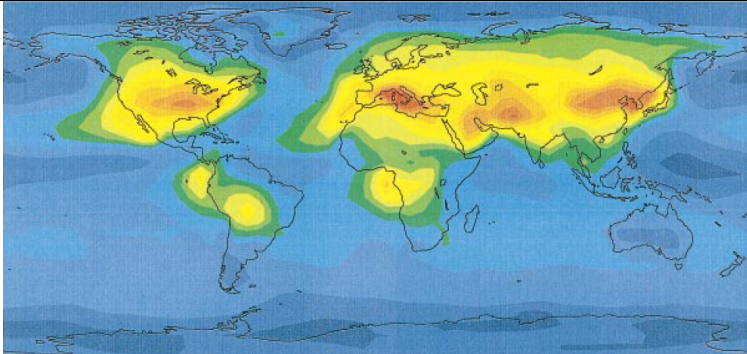
Oluşan bu peroksi radikalleri ise atmosferik azot monoksiti azot dioksite yükseltirler:



Bu tepkime sayesinde, azot monoksit molekülleri, ozon molekülleri yerine peroksi radikalleri tarafından oksitlenirken, troposferdeki ozon seviyeleri yükselmeye başlar. Bazı şehirlerdeki troposferik ozon seviyeleri önceki çalışmalardan derlenmiş ve Çizelge 1.1’de sunulmuştur.

Çizelge 1.1 Dünyada troposferik ozon seviyeleri

Şehir	Değer (ppb)	Ortalama periyodu
Chongqing (Çin) [6]	16–93	Maks. saatlik
Pearl River Delta (Çin) [7]	36–70	Maks. Saatlik (2006)
	37–88	Maks. Saatlik (2007)
Mace Head (İrlanda) [8]	11–72	Günlük
Voss (Norveç) [8]	17–78	Günlük
Noia (İspanya) [8]	19–88	Günlük
Yarner Wood (İngiltere) [8]	2–95	Günlük
Temmuz ayı ortalama yer seviyesi ozon konsantrasyonları (ppb) [8].		



10 17 24 31 38 45 52 58 65 72 79 86 93 114

Genel olarak UOB türleri atmosferde farklı reaktif türlerle de tepkime verirler. UOB türlerinin birincil ve ikincil mekanizmalarla reaksiyonlarının hepsini birden anlayıp simüle etmek imkansızdır, zira bazı UOB reaksiyon mekanizmaları henüz bilinmemektedir [9]. Bu tepkimeleri Carter [10] en basit haliyle şu şekilde özetlemektedir:



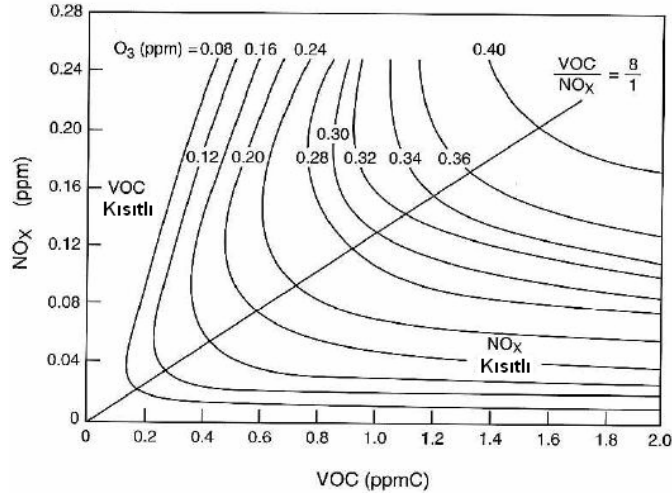


Doymuş ve doymamış alifatiklerin ortam havasındaki OH· ile tepkimeleri terminal uçtaki C-H bağlarının kırılmasıyla oluşur. Kırılan bağla birlikte alkil radikalleri oluşur. Bu tepkimeler, doymamış alifatikler için C=C bağlarında da gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar neticesinde, kırılan bağ yerine hidroksil grubu bağlanarak alkol oluşur. Carter [10]'a göre, bazı halkalı bileşiklerin OH· ile tepkimeleri alifatiklerin tepkimelerinde benzer. Mesela, metilbenzenin OH· ile tepkimesi sonucu benzaldehit ve tolualdehit gibi aromatik aldehitler oluşur. Ayrıca, bazı alkilbenzenlerin atmosferde fotoayrıştığı da bilinmektedir.

UOBlerin ortam havasındaki NO₃· ile tepkimeleri de OH· ile tepkimelerine benzerdir. Bu reaksiyonlar iki sınıfta toplanabilir: terminal uçtaki C-H bağının kırılması – ki bu reaksiyonlarla alkil radikalleri oluşur – ve C=C bağının kırılması – ki bu reaksiyonlarla RONO₂-R radikalleri oluşur.

UOBler aynı zamanda atmosferdeki ozonla da tepkime verirler. Carter [10]'un varsayımına göre, ozonla gerçekleşen tepkime C=C bağlarının kırılmasından ibarettir ve R=CO oluşumuyla sonuçlanır. Bu reaksiyonlarla birlikte birincil ve ikincil mekanizmalar ve reaksiyon hızları Carter [10, 11, 12], Carter ve Pierce [13] ve Carl ve Crowley [14] 'te ayrıntılarıyla verilmektedir.

Şekil 1.1'de azot oksitler ve UOBler varlığında troposferik ozon oluşumu gösterilmektedir. Buna göre UOB ya da azot oksit konsantrasyonlarından birinin daha düşük olması durumunda ozon oluşumu yavaşlamakta, gerekli seviyelerde bulunmaları durumunda ise troposferik ozon seviyeleri oldukça artmaktadır. Yine aynı şekilde, UOB:NO_x konsantrasyon oranlarının 8:1 olması durumunda ozon oluşumunun asgari düzeyde olduğu görülmekte; bu da iyi bir kontrol stratejisi için bir temel sağlamaktadır. UOB:NO_x konsantrasyon oranının 8:1'den küçük olması durumunda ortam UOB kısıtlı, büyük olması durumunda ise ortam NO_x kısıtlı olarak telakki edilir, ki bu durumlarda troposferik ozon oluşumu daha düşük seviyelerde kalır.

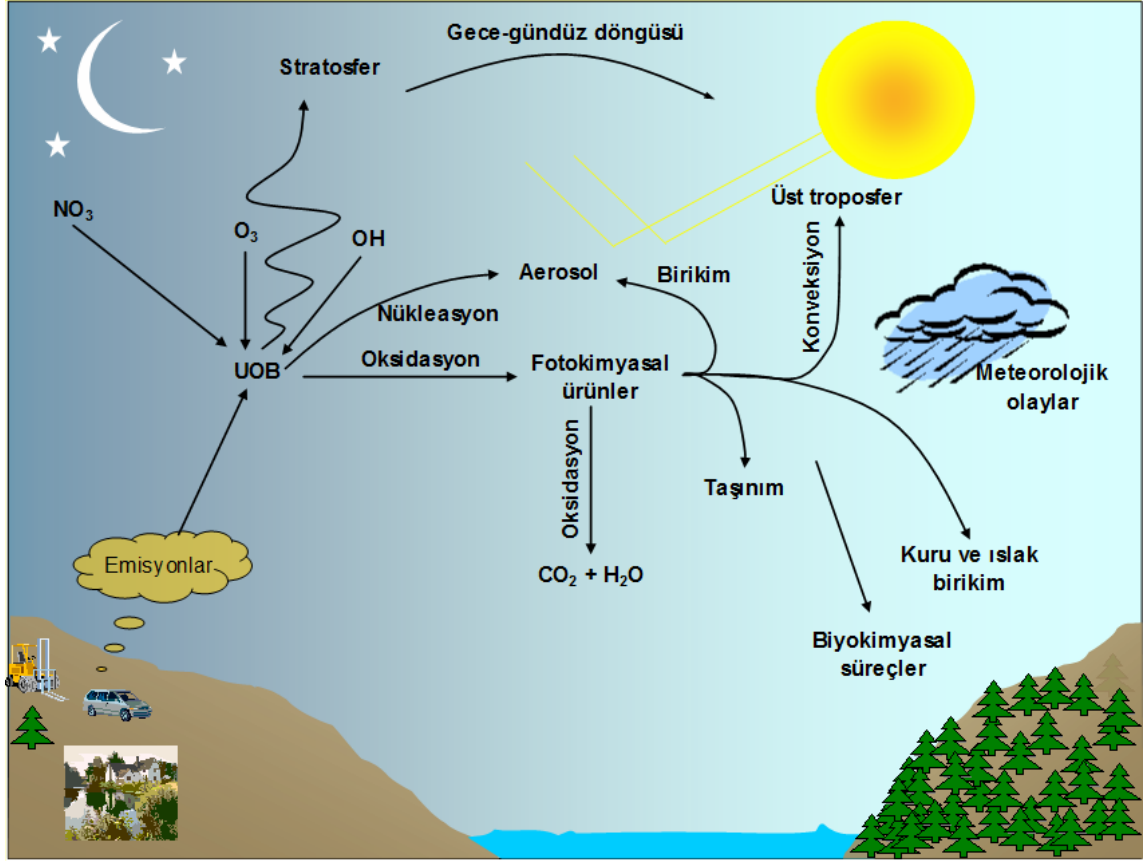


Şekil 1.1 UOB ve NOx konsantrasyonlarına bağlı olarak oluşan troposferik ozon konsantrasyon eğrileri (Wark vd. [4]'ten adapte edilmiştir.)

UOBlerin troposferik ozon oluşumundaki bağıl etkilerini belirlemek için geliştirilen bir metot inkremental reaktivitedir. Inkremental reaktivite, ortamdaki UOB konsantrasyonundaki birim artışa karşılık oluşan ozon konsantrasyonundaki değişimin birim artışa oranı olarak tanımlanır [4]. Bazı UOBlerin farklı UOB:NOx oranlarındaki inkremental reaktiviteleri Çizelge 1.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.2 Bazı UOBlerin inkremental reaktiviteleri (Wark vd. [4])

Bileşik	UOB:NOx oranı			
	4:1	8:1	16:1	40:1
Etan	0,024	0,041	0,018	0,007
n-bütan	0,100	0,160	0,069	0,019
n-oktan	0,068	0,120	0,027	-0,031
Etilen	0,850	0,900	0,330	0,140
Propilen	1,280	1,030	0,390	0,140
t-2-büten	1,420	0,970	0,310	0,054
Benzen	0,038	0,330	-0,002	-0,002
Toluen	0,260	0,160	-0,036	-0,051
m-ksilen	0,980	0,630	0,091	-0,025
Formaldehit	2,420	1,200	0,320	0,051
Asetaldehit	1,340	0,830	0,290	0,098
Benzaldehit	-0,110	-0,270	-0,400	-0,400
Metanol	0,120	0,170	0,066	0,029
Etanol	0,180	0,220	0,065	0,006
Kentsel karışım	0,410	0,320	0,088	0,011



Şekil 1.2 UOBlerin atmosferik döngüleri (Williams ve Koppmann [1]'den adapte edilmiştir)

Williams ve Koppmann [1], UOBlerin atmosferik döngülerinden bahsetmişlerdir (Şekil 1.2). Buna göre atmosfere atılan UOBler, atmosferik reaktif türlerle etkileşime girerek ikincil ürünler oluştururlar. Özellikle gece boyunca atmosferik nitrat radikali de UOBlerle tepkime verir. Atmosfere atılan UOBlerin bir kısmı stratosfere kadar yükselirlerken bir kısmı ikincil aerosol oluşumuna yol açarlar. UOBlerin atmosferik döngüleri bu çalışmanın kapsamı dışında olup, Williams ve Koppmann [1]'de özetlenmiştir.

1.1.1.2 Sağlık Etkileri

Atmosfer kimyası açısından göze çarpan etkilerinin yanı sıra UOBlerin, maruz kalındığında bazı olumsuz sağlık etkileri olduğu bilinmektedir. Atmosferik UOBlerin halk sağlığı açısından olumsuz etkileri Yu [3]'te anlatılmış olup, burada kısaca özetlenmiştir.

Petrol kaynaklı hidrokarbonlardan alkanlar düşük konsantrasyonlarda, deride enflamasyon, kızarma, kaşınma ve şişmelerle birlikte burun, nefes borusu ve

bronşiyollerde iritasyonla neden olabilmektedir. Ayrıca sinir sistemi üzerindeki etkilerinden ötürü algı kaybı ve uyuşmalara yol açarlar. Bunların yüksek konsantrasyonları ise deride egzema, bilinç kaybı ve hatta ölüme bile neden olabilir. Alkenlerin cis- izomerlerinin ise halsizlik, mide bulantısı ve kusma yanında, yine sinir sistemi üzerindeki etkilerinden ötürü titreme ve kramplara neden oldukları bilinmektedir. Aromatik türlerin sağlık açısından olumsuz etkileri daha da dikkat çekicidir. Mesela benzenin 64 g.m^{-3} konsantrasyonlarında birkaç dakika içinde ölüme yol açabileceği; bu konsantrasyonun onda birinde ise kısa sürede akut zehirlenmeye yol açacağı vurgulanmıştır [3]. Benzen maruziyeti temel olarak iritasyon, edema, eksitasyon, depresyon ve hatta akciğer fonksiyonlarının durması sonucu ölüme neden olabilir. Bununla birlikte toluenin yüksek konsantrasyonları karaciğer ve böbreklerde sorunlara yol açarken daha düşük konsantrasyonlarda deride iritasyona ve uyuşukluğa neden olur.

1.1.1.3 Estetik Etkileri

Uçucu organik bileşiklerin çevre üzerindeki bütün bu zararlı etkilerine ek olarak aynı zamanda estetik açıdan olumsuz etkileri de mevcuttur. UOBlerin estetik etkilerinden bahsederken, bazı kötü kokuları işlemek gerekir. Bazı UOBlerin halk refahını tehdit eden kötü kokuları olduğu bilinmektedir. Xie vd. [15], çalıştıkları petrokimya sanayi atıksuyunda kötü kokunun temel bileşeni olarak UOBler, hidrojen sülfür ve amonyak saymışlardır. Munoz ve çalışma arkadaşları [16] atıksu operasyonları sonucunda gerçekleşen koku emisyonlarının karakterini, kokunun içindeki bileşenlerden aldıklarını ifade etmişlerdir. Buna göre atıksu operasyonlarında ortaya çıkan en önemli koku bileşenleri arasında merkaptanlar ve diğer alkil sülfürler, uçucu yağ asitleri (asetik, propiyonik, bütirik asit), aldehitler ve ketonlarla birlikte amonyak sayılabilir.

UOBlerin kokulu etkileri ile ilgili olarak yapılan çalışmalar genel olarak hayvan çiftlikleri üzerine yoğunlaşmaktadır [17, 18, 19]. Bunlardan başka, katı atık depo sahaları ve muhtelif endüstriyel proseslerden atmosfere atılan UOBlerin kokulu etkileri ile ilgili çalışmalar mevcut olsa da [20, 21, 22, 23, 24] bu tez çalışmasının konusu olmadığından detaylarına yer verilmemiştir.

1.1.2 Uçucu Organik Bileşiklerin Atmosferik Seviyeleri

Son yıllarda bazı UOBlerin toksik ve kanserojen etkilerinin tespit edilmesiyle birlikte, birçok ülkede hava kirliliği konusundaki araştırmalar UOBler üzerine yoğunlaşmış, toplumların muhtelif UOB türlerine maruziyet seviyeleri belirlenmeye çalışılmıştır. Maruziyet seviyelerinin belirlenmesi amacıyla ilk adım, alıcı ortamlarda muhtelif UOB türlerinin konsantrasyonlarının belirlenmesidir. Wang ve Zhao [25] yaptıkları bir çalışmada, Nanjing (Çin) şehrinde atmosferik UOB konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, beş farklı noktada 10 adet UOB üzerine yoğunlaşmışlar, sonuçları daha önceki çalışmalarla kıyaslamışlardır. Elde edilen ortalama konsantrasyonlar bazında atmosferde en yoğun olarak bulunan tür toluendir ($19,8 \pm 10,3 \mu\text{g.m}^{-3}$). Bunu $6,4 \pm 3,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'le benzen takip etmektedir. Toplam ksilenler (m-, p-, o-) $5,5 \pm 3,6 \mu\text{g.m}^{-3}$, etilbenzen konsantrasyonu ise ortalama $2,9 \pm 2,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada Kim ve çalışma arkadaşları [26] Birmingham (İngiltere)'da farklı noktalarda iç ve dış ortamda numuneler toplamış ve 13 UOB türünü analiz etmişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre dış ortamlarda en yüksek konsantrasyonlu bileşenler sırasıyla toluen ($15,1 \pm 12,7 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve benzen ($7,3 \pm 6,0 \mu\text{g.m}^{-3}$) olmuştur. Toplam ksilenler $6,6 \pm 4,1 \mu\text{g.m}^{-3}$, etilbenzen konsantrasyonu ise ortalama $1,6 \pm 1,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. İki çalışma kıyaslandığında, ortalama bazda Nanjing şehrinin toluen açısından Birmingham'a göre daha kirli olduğu görülmektedir. Buna karşılık Birmingham'da ortalama benzen konsantrasyonları daha yüksektir. Aynı çalışmalarda ölçülen trimetilbenzen (1,2,4- ve 1,3,5-) konsantrasyonları kıyaslandığında Nanjing'de ($4,1 \pm 1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$) Birmingham'dan ($1,4 \pm 0,9 \mu\text{g.m}^{-3}$) daha yüksek olduğu görülmekte olup, Nanjing'deki ölçümlerin trafikle ilgili kaynaklardan daha çok etkilendiği ortaya çıkmaktadır.

Ohura vd. [27] tarafından Shizuoka (Japonya) şehrinde deniz ürünleri sektöründeki endüstriyel tesislerin yoğunlukta olduğu bir liman kentinde, yaz ve kış aylarında dış ortam ölçümleri yapılmıştır. Çalışma sonuçları, yaz ve kış aylarındaki asgari ve azami dış ortam konsantrasyonları olarak Çizelge 1.3'te özetlenmiştir. Elde edilen verilerdeki düşük B:T (benzen/toluen) ve düşük trimetilbenzen konsantrasyonları bu alanda araç emisyonlarından ziyade endüstriyel kaynakların etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışma sonuçlarına göre Shizuoka, özellikle benzen açısından dünyadaki en temiz kent

olarak öne çıkmakta olup, Çizelge 1.3’de özetlenen kirleticiler açısından da dünyadaki en temiz kentlerden biri olmaktadır.

Atmosferik UOB konsantrasyonlarının belirlenmesiyle ilgili dünyada çok sayıda çalışma yapılmış [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37], ancak sadece bazıları burada özetlenmiştir. Çizelge 1.3’de, yapılan bazı çalışmalarda elde edilen bulgular gösterilmektedir.

Çizelge 1.3 Dünyada bazı şehirlerde ölçülen UOB konsantrasyonları

Şehir	UOB türleri					
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m-&p-ksilen	o-ksilen	Hekzan
Nanjing, Çin [25]	15,8	38,2	7,0	9,3	7,1	–
Birmingham, İngiltere [26]	7,3±6,0	15,1±12,7	1,6±1,4	5,2±5,0	1,4±1,3	–
Shizuoka, Japonya [27]	0,2-1,6	1,5-24,2	0,2-11,0	0,3-10,0	0,1-3,3	–
Kahire, Mısır [36]	87,2±10,0	213,8±34,8	43,3±7,4	140,8±21,8	73,8±12,5	–
Detroit, ABD [31]	4,5±3,0	10,2±7,9	2,0±1,4	6,8±4,7	2,2±1,6	–
Ulsan, Kore [30]	5,9±2,1	16,0±2,9	3,8±1,4	6,6±3,8	4,7±1,9	–
Caracas, Venezuela [28]	14,2±10,1	28,9±11,5	5,0±2,0	16,4±5,6	5,7±2,5	18,8±17,2
Quito, Ekvador [28]	5,0±3,1	15,2±22,1	2,2±2,2	6,4±3,1	2,0±1,3	–
Santiago, Şili [28]	14,8±10,8	29,8±13,7	6,5±2,7	25,2±14,9	8,9±5,6	23,0±25,9
Saopaulo, Brezilya [28]	16,7±10,1	28,1±17,9	6,0±3,2	18,5±15,7	6,2±3,6	–
Bangkok, Tayland [28]	18,2±13,7	186±198	36,6±55,2	81,0±90,2	28,9±27,6	29,7±33,6
Manila, Filipinler [28]	12,6±15,9	168±268	21,9±25,5	55,8±56,9	16,8±16,9	9,5±8,0
Seul, Kore [38]	0,84±0,72	39,8±35,1	4,35±3,38	5,25±4,68	2,08±1,84	3,30±2,37
Atina, Yunanistan [29]	5,0	14,3	2,8	15,8	–	1,6
Roma, İtalya [29]	11,1	15,6	3,7	10,3	–	4,5
Paris, Fransa [29]	1,9-5,0	6,4-15,2	1,1-2,3	2,8-7,1	0,9-2,3	–
İzmir, Türkiye [29]	11,6±3,2	26,7±2,9	4,9±2,5	21,1±5,4	21,9±4,1	8,1±3,4
Brisbane, Avustralya [39]	3,3	10,6	1,4	4,9	1,9	18,6
İzmir, Türkiye [34]	10,4±9,0	13,5±8,4	1,6±1,0	2,87±1,81	3,58±2,38	–

Atina’nın (Yunanistan) kırsal ve kentsel bölgelerinde Giakoumi vd. [40] tarafından yapılan bir çalışmada atmosferik benzen, toluen ve m-, p-, o-ksilen analiz edilmiş olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 1.3’de verilen ve Müezzinoğlu vd. [29] tarafından rapor edilen sonuçlarla oldukça farklılık arz etmektedir. 2009 yılındaki çalışmaya göre benzen konsantrasyonları değişen rüzgar yönlerine bağlı olarak kentsel kesimde 1 saatlik ortalamalar olarak 18,6 ila 39,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ arasında, kırsal kesimde ise 1,37 ila 3,27 $\mu\text{g.m}^{-3}$ arasında değişmektedir. Aynı çalışmada toluen konsantrasyonları kentsel kesimde 184, kırsal kesimde 12,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ’e kadar çıkmakta olup, toluen en yüksek konsantrasyona

sahip türdür. 1 saatlik ortalama bazında toplam ksilen konsantrasyonları ise kırsal ve kentsel kesimlerde sırasıyla 7,89 ila 159 $\mu\text{g.m}^{-3}$ arasında değişmektedir. Buna karşılık, Tokyo'da (Japonya) Laowagul ve Yoshizumi [41] tarafından 2008 yılında yayınlanan ve biri yol kenarında, diğeri evsel bir bölgede olmak üzere iki farklı noktada BTEX ölçümleri yapılan bir çalışmanın sonuçlarına göre BTEX konsantrasyonları ortalama bazda 2,5-3,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (benzen), 20,2-22,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (toluen), 3,4-3,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (etilbenzen), 4,6-6,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (m-, p-ksilen) ve 1,7-2,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (o-ksilen) arasında değişmektedir. Her bir türün atmosferik konsantrasyonu evsel bölgede daha düşük ölçülmüştür. Çizelge 1.3'de özetlenen verilerle kıyaslandığında, Tokyo'da yapılan ölçüm sonuçlarına göre Tokyo da dünyadaki en temiz şehirlerden biri olarak ön plana çıkmaktadır.

Kerbachi ve çalışma arkadaşlarının [42] 2006 yılında Cezayir'de üç farklı istasyonda yaptıkları analiz sonuçlarına göre kentsel Cezayir atmosferinde ortalama BTEX konsantrasyonları 9,6:15,2:0,9:3,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (o-ksilen hariç) olarak tespit edilirken, Delhi'de (Hindistan) Hoque vd. [43] tarafından dört farklı istasyonda yapılan ölçümlerde, şehrin iki büyük hastanesine yakın olması yönüyle en çok önem arz eden kentsel alanda ortalama BTEX konsantrasyonları 110:191:24:90:41 olarak bulunmuştur. Bu yönüyle Delhi'deki ölçüm istasyonunun bulunduğu bölge, Çizelge 1.3'de verilen diğer çalışmalarla kıyaslandığında BTEX açısından en kirli bölgelerden biri olarak göze çarpmaktadır. UOBlerin atmosferik konsantrasyonlarının belirlenmesine dair sayısız çalışma mevcut olup [44, 45, 46, 47, 48], burada fikir vermek amacıyla sadece bazılarından bahsedilmiştir.

1.1.3 Uçucu Organik Bileşik Kaynakları

UOBler hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan atmosfere atılabilmektedirler. Motorlu taşıtların kullanımı [49, 50, 51], badana yapmak [52], ateş yakmak [53], yemek pişirmek [54, 55, 56], çim biçmek ve ağaç budamak [57, 58], bazıları için sigara içmek [59, 60] ve hatta nefes alıp vermek [61, 62] gibi günlük aktiviteler sonucunda bile farklı karakteristiğe sahip UOB emisyonları oluşmaktadır. UOB emisyonları bunlarla sınırlı kalmayıp, endüstriyel prosesler [63] ve hatta bitkilerin metabolizmaları [64, 65] sonucunda da atmosfere atılmaktadır. Atmosferik UOBlerin kimyasal yapıları ve

kaynaklarının çeşitliliği nedeniyle bu kaynakların ayrı ayrı ele alınıp incelenmesi bir gerekliliktir.

1.1.3.1 Antropojenik Kaynaklar

Reimann ve Lewis [66], küresel antropojenik UOB emisyonlarının 1990 yılında 153 Tg iken 2000 yılında 186 Tg'a kadar arttığını rapor ederlerken; antropojenik UOB emisyonlarında en büyük payın %41,7 ile fosil yakıtlarının üretimi ve kullanımı olduğunu; bunu %26,3 ile biyokütle yakılması (tarlaların hasattan sonra yakılması) ve sırasıyla biyoyakıt kullanımı (%16,2), endüstriyel prosesler (%14,4) ve atık yönetim aktivitelerinin (%1,45) takip ettiğini belirtmişlerdir. Klimont vd. [67], 2020 yılına kadar Çin'deki antropojenik UOB (metan hariç) emisyonlarının toplamda 18,2 Tg'a çıkacağını rapor etmişlerdir. Yaptıkları projeksiyona göre bu emisyonlarda en büyük paylar sabit yanma kaynakları (%25,0), ulaşım (%19,5) ve boya kullanımına (%16,7) aittir. Bir başka çalışmada Zhang vd. [68], 2006 yılında Asya kıtasındaki toplam UOB (metan hariç) emisyonlarını 54,6 Tg olarak tahmin etmişlerdir. Bu tahminde de göze çarpan en büyük paylar %32,7 ve %28,5 ile evsel emisyonlar ve ulaşım kaynaklı emisyonlardır. Farklı bölgeler ve kıtalar için benzer çalışmalar yapılmış ve bunların bazılarında emisyonların spesifikasyonları da gerçekleştirilmiştir [69, 70, 71].

UOBlerin antropojenik kaynakları arasında en önemli olanı şüphesiz fosil yakıtların üretimi ve kullanımıdır. Bunlardan başka son kullanıcı ürünlerinin üretimini de içeren endüstriyel prosesler de önemli bir paya sahiptirler. Özellikle kırsal kesimlerde biyokütle yakılması (hasattan sonra tarlaların yakılması) da yine antropojenik kaynaklar arasındadır.

Fosil yakıtların üretimi ve kullanımı ile ilgili üç temel kategori sabit ve hareketli kaynaklarda fosil yakıt kullanımı ile fosil yakıtlar ve bunlarla ilgili ürünlerin üretimi ve depolanması sırasında ortaya çıkan evaporatif emisyonlar olarak sayılabilir [72]. Bu tip kaynaklardan atmosfere atılan UOBler arasında etan düşük reaktivitesi nedeniyle atmosferik konsantrasyonları en yüksek olan bileşenlerden biridir. Doğalgaz kullanımı, araç emisyonları ve biyokütle yakılması kaynakları arasında sayılabilir. Fosil yakıt kullanımı kategorisinde incelenebilecek bir diğer bileşen propandır. Propan da genellikle doğalgaz kullanımı ve petrokimya sanayilerinin emisyonları arasında yer alır.

Dört ve beş karbonlu alkanlar genellikle evaporatif emisyonlar arasında sayılırlar [73]. Altı karbon ve daha az uçuculuğa sahip alkanlar özellikle dizel emisyonlarında bulunurlar. Fosil yakıtlarla ilgili emisyonlarda alkenler ve alkinler de çok önemli paya sahiptirler [74]. Etilen ve propilen ile birlikte daha yüksek yapılı bütün ve pentenler özellikle araç emisyonları arasında bulunurlarken, fosil yakıtlar yapılarında bunları içermediklerinden evaporatif emisyonlarda bunlara rastlanmaz. Fosil yakıtların kullanımı sırasında ortaya çıkan bir diğer önemli bileşen de 1,3-bütadiendir. Alkinler arasında asetilen (etin) fosil yakıtların eksik yanması sonucu atmosfere atılırken, propin ve bütün bu kaynaklarda çok daha düşük seviyelerdedirler. Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan en önemli emisyonlar, bunların yapılarında bulunduklarından, aromatiklerdir. Özellikle araç emisyonlarında bulunurlar. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler ve trimetilbenzenlerle birlikte diğer alkil benzenler araç emisyonlarında bol miktarlarda bulunurlar [75]. Bunlardan başka formaldehit, asetaldehit, ve aseton gibi oksijenli UOBler de araç emisyonları ve fosil yakıt yakılmasını içeren diğer yanma proseslerinin emisyonlarında önemli paya sahiptirler [76, 77].

Dünya çapında ihmal edilemeyecek bir paya sahip olan biyokütle yakılması da önemli antropojenik UOB kaynaklarındandır. Biyokütle yakılmasından kasıt esas olarak hasattan sonra tarlaların yakılması olup, ısınma amaçlı odun yakılması da (biyoyakıt) bu sınıfa dahil edilebilir. Bu proseslerin emisyonları arasında alkenler, alkinler oksijenli UOBler sayılabilir [78]. Ayrıca Reimann ve Lewis [66], biyoyakıtların yakılması sırasında benzen oluşumunun gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Yine yemek pişirme aktiviteleri de kullanılan yakıt ve hatta kullanılan yağa bağlı olarak farklı UOB emisyonlarına neden olmaktadır [79].

Endüstriyel UOB kaynakları küresel UOB emisyonları arasında çok önemli bir paya sahip olup, bu kaynakların emisyonları prosese göre oldukça değişiklik gösterirler. Endüstriyel proseslerden atmosfere atılan en önemli bileşenler, solvent özellikleri nedeniyle altı ve daha çok karbonlu alkanlar, toluen ve ksilenlerle birlikte stiren, diğer alkilbenzenler ve oksijenli UOBlerdir.

1.1.3.2 Doğal Kaynaklar

Antropojenik kaynaklara ek olarak UOBler doğal kaynaklardan da atmosfere atılmaktadır. Doğal kaynaklar arasında toprak ve denizlerle birlikte en önemlisi bitkisel emisyonlar sayılır [80]. Bunların arasında en önemli paya sahip olan bitkisel (biyojenik) UOB emisyonları doğal emisyonların yaklaşık %75'ini teşkil etmektedir [81]. Owen vd. [82], UOBlerin %40'ının biyojenik kaynaklardan atmosfere atıldığını ifade etmişlerdir.

İzoprenoidler ve terpenoidler, biyojenik emisyonlar olarak başı çekmekte olup, bunlarla birlikte bazı oksijenli UOBler de atmosfere atılmaktadır. En iyi bilinen biyojenik UOB türü şüphesiz izoprendir (2-metil-1,3-bütadien). Bir diğer önemli biyojenik grup terpenler olup, bunlar izoprenoid yapıların kombinasyonlarıdır. En ön plana çıkan terpenlerden bazıları α -pinen ve β -pinen'dir. Kesselmeier ve arkadaşları [83] Brezilya, Balbina'da, Amazon ormanlarında aralarında izopren, α -pinen, β -pinen ve limonenin de bulunduğu 32 adet UOB türünü ölçmüşlerdir. Tsui ve arkadaşlarının Hong Kong (Çin)'de, 13 farklı yerel ağaç türü ile yaptıkları bir çalışmada elde edilen bulgular isoprenin, biyojenik emisyonların %30 kadarını teşkil ettiğini ortaya koymuşlardır [84]. Bununla birlikte monoterpenler %40 paya sahipken emisyonların %30'unun diğer UOB türleri olduğu bulunmuştur. Tsui ve çalışma arkadaşlarının elde ettikleri sonuçların aksine, Street ve arkadaşları, 1997 yılında yaptıkları bir başka çalışmada birer çam ve meşe türünden atmosfere atılan biyojenik emisyonları incelemiş olup [85], çalışma sonunda elde edilen verilere göre, incelenen iki türden atmosfere atılan UOBlerden α -pinen, β -pinen ve sabinenin toplamı, toplam emisyonun %75 ila %96'sını teşkil etmiş; izopren emisyonuna rastlanmamıştır. Song vd. [86] tarafından Beijing (Çin)'de yapılan bir çalışmada, atmosferik UOB kirliliğinin kaynakları araştırılmış ve biyojenik emisyonların katkısının %2 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Biyojenik emisyonlarla ilgili olarak Kuzey Teksas (ABD)'ta Wiedinmyer vd. [87] ve Doğu Asya'yı kapsayan geniş bir alanda Steiner vd. [88] tarafından yapılan çalışmalar da örnek verilebilir. Wiedinmyer vd. [87] ile Steiner vd. [88], yaptıkları çalışmalarda, arazi kullanımına dayalı modeller çalıştırarak biyojenik UOB emisyonlarını tahmin etmeye çalışmışlardır.

Biyojenik emisyonların miktarları ve karakterleri özellikle ışık ve sıcaklık olmak üzere çevresel şartlara güçlü bir şekilde bağlıdır. Steiner ve Goldstein [80], biyojenik izopren emisyonunun görünür aralıktaki ışık şiddetine bağlı olmasına karşın monoterpen

emisyollarının ışık şiddetinden nispeten daha bağımsız olduklarını rapor etmişlerdir. Buna karşın, izopren ve monoterpen emisyonları sıcaklığa bağılı olup, izoprenlerin emisyonları 35-45 °C arasında azami seviyeye ulaştığı ve daha yüksek sıcaklıklarda artan sıcaklıkla emisyon hızının ters orantılı olduğu rapor edilmiştir [80].

1.1.3.3 Yerel Ölçekte Uçucu Organik Bileşik Kaynakları

Global ölçekte UOB kaynakları genel ortalamalar olarak verilmekte olup, yerel ölçekte, önceki bölümlerde anlatılanlardan çok daha farklı UOB kaynaklarına rastlamak mümkündür. Yerel ölçekte UOB kaynaklarını ve bu kaynakların atmosferik UOB konsantrasyonlarına etkilerini belirlemek amacıyla genellikle reseptör modelleri kullanılır. Bu reseptör modellerinin en geniş kullanım alanına sahip, en iyi bilineni şüphesiz “Kimyasal Kütle Dengesi (CMB)” modelidir. Diğer bütün reseptör modelleri bu modelin temelleri üzerine kurulu olup, genel anlamda teorileri benzerdir. Bu modellerin detaylarına Başlık 2.4’te yer verilmiş olup, bu bölümde, bu modeller kullanılarak yapılan kaynak tespit çalışmalarından bahsedilmiştir.

Ülkemizde reseptör modellerinin kullanımı ile ilgili bir örnek çalışmada Elbir vd. [34], İzmir’de kırsal ve kentsel alandaki atmosferik UOBlerin kaynaklarını araştırmışlardır. Çalışmada, 28 UOB türünün kaynakları kabul edilebilir hata sınırları içinde belirlenmiştir. Kırsal kesimde yapılan 10 adet ölçümün sonuçları ile Pozitif Matris Faktörizasyonu (PMF) çalıştırılmış ve atmosferik konsantrasyonları etkileyen iki ana kaynak belirlenmiştir: trafik (%66) ve boya üretimi/kullanımı (%34). Kentsel alanda ise 28 UOB türünün toplamda 18 ölçüm sonucuyla çalıştırılan model, 5 farklı kaynak önermiştir: trafik + ısınma (%38), gres giderme (%7), boya üretimi/kullanımı (%22) ve kuru temizleme (%21). Diğer kaynak (%12) ise malesef tanımlanamamıştır. Bir başka çalışmada Hanedar vd. [89], İstanbul’da çok halkalı aromatik hidrokarbonların (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) atmosferik konsantrasyonlarını ve bunların kaynaklarını tespit etmişlerdir. Çalışmada 15 PAH türü için CMB modeli kullanılmış olup, kaynak profilleri literatürde mevcut profillerden derlenmiştir. İstanbul’da farklı arkaplan dağılımlarını temsil eden üç farklı noktada yapılan 326 ölçüm sonucunun çoğu kaynak tahmininde kullanılmış olup, dört farklı kaynağın atmosferik PAH konsantrasyonlarına katkı değerleri tahmin edilmiştir. Sonuçlara göre kentsel alanda

trafik kaynaklı emisyonlar baskın olurken, kırsal alanda herhangi bir kaynak baskın olamamıştır. Çalışmada performans kriterleri açısından model sonuçları değerlendirilmiş olup, sonuçlar tatmin edici düzeydedir. Yine İzmir’de yapılan bir başka çalışmada Çetin vd. [90], Asal Bileşen Analizi (Principal Component Analysis, PCA) ve CMB modellerini kullanarak atmosferik çok klorlu bifenillerin (PolyChlorinated Biphenyl, PCB) kaynaklarını ve bu kaynakların atmosferik konsantrasyonlara katkılarını tahmin etmişlerdir. Çalışmada PCBlerin kaynakları PCA ile belirlenmiş ve CMB modeli ile kaynak katkıları tahmin edilmiştir. Benzer bir çalışma Demir vd. [91] tarafından simülasyon verileri ile yapılmış ve PCA-CMB kombinasyonunun kaynak tahmini ve kaynak katkı değerlerinin belirlenmesinde başarılı olduğu görülmüştür.

Reseptör modelleri sadece ülkemizde değil, bütün dünyada kabul görmüş ve geniş bir kullanıma sahip olmuştur. CMB modeli kullanılarak yapılan bir çalışmada Vega vd. [92], Mexico City (Meksika)’de atmosferik hidrokarbonların kaynaklarını tespit etmişlerdir. Çalışmada üç farklı noktada eş zamanlı 45 numune toplanmış ve ölçüm sonuçları, tahmin edilen beş kaynağın atmosferik konsantrasyonlara katkı değerlerini CMB modeliyle belirlemek için kullanılmıştır. Model sonuçları, trafik emisyonlarının bütün ölçüm noktalarında en etkin kaynak olduğuna işaret etmiştir. Benzer bir çalışma Lawrimore ve Aneja tarafından 1997 yılında yapılmış olup, bu çalışmada, ölçümü yapılan 22 UOB türünden 11’i kullanılarak beş kaynağın katkı değerleri tahmin edilmiştir [93]. 2003 yılında Hellen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, kaynak katkı değerlerinin tahmini CMB modeli ile yapılarak UNMIX modeli ile sonuçlar teyit edilmiştir [94]. Bir başka örnek çalışma, Abu-Allaban vd. [95] tarafından gerçekleştirilmiş olup, Kahire (Mısır)’da altı farklı noktada UOB ölçümleri yapılarak atmosferik UOB kirliliğinin kaynakları CMB modeliyle belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, ölçüm yapılan bütün noktalarda UOB kirliliğine katkı yapan en önemli kaynaklar trafik emisyonları, kurşun ergitme prosesleri ve LPG emisyonları olarak ortaya çıkarılmıştır.

Anderson vd. [96] tarafından UOB maruziyetinin kaynakları araştırılmıştır. Yapılan çalışmada New Jersey ve California (ABD)’da ölçümü yapılan 14 ila 17 toksik UOB’nin kaynakları ve bunların katkı değerleri PMF modeli kullanılarak tahmin edilmiştir. Brown vd. [97], PMF modelini Los Angeles’ta iki noktada yapılan hidrokarbon ölçümlerinin

sonuçlarına uygulamış; trafik kaynaklı ve evaporatif emisyonların en büyük paya sahip olduklarını bulmuşlardır.

PCA modelinin uygulanmasına yönelik verilebilecek bir örnek çalışma Villarrenaga ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yayınlanmıştır [98]. Yapılan çalışmada, 46 UOB çeşidi üzerine yoğunlaştırılmış; bir sanayi kompleksine, bir rafineriye, gaz istasyonuna ve limana yakın bir noktada örnekleme yapılmış ve ölçümlerde, bu 46 UOB çeşidinden 26 tanesinin kantifikasyonu tam ve sürekli olarak yapılabilmektedir. Ölçülebilen UOB çeşitlerinden aromatikler, toplamın %62'sini temsil ederken, alifatik ve biyojenik bileşikler sadece %5 kadarını teşkil etmişlerdir. En yüksek konsantrasyonlar toluen, m/p/o-ksilen ve 1,2,4-trimetilbenzen için ölçülmüştür. Elde edilen 36 bileşenli 109 adet veri setine PCA uygulanmış ve sonuçta 3 adet asal bileşen bulunmuş olup, bunlar toplam varyansın sadece %51.5'ini açıklayabilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre trafik kaynaklı emisyonlar en büyük paya sahiptir. Poissant vd. [99] tarafından yapılan bir başka çalışmada, Güney Ontario'da 1992 yılının Ağustos ayında yapılan ve her biri 12 kirletici türünden oluşan 233 adet veri seti kullanılmıştır. Bu veri seti ile, toplam varyansın %65 ila %76'sı açıklanabilmiş, 2 adet asal bileşen elde edilmiştir. Sonuçlara göre, en etkin faktör kentsel emisyonlar olarak yorumlanmıştır.

Guo vd. [100], yaptıkları bir çalışmada, Hong Kong atmosferinde NMHC kaynaklarını tespit etmeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, iki farklı örnekleme noktasının birinden 55 numune, diğerinden 59 numune olmak üzere 21 adet UOB türünden oluşan bir veri seti kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları, bazı ön elemelerden geçirildikten sonra PCA uygulanmıştır. PCA sonucu, ilk örnekleme noktası için 4 adet, ikinci örnekleme noktası için ise 5 adet asal bileşen bulunmuştur. Yine, trafik kaynaklı emisyonlar, ortam havasını etkileyen en önemli faktör olarak ortaya çıkmıştır.

Abdul-Wahab ve arkadaşları tarafından 2005 yılında Kuveyt'te yapılan bir başka çalışmada, 7 adet kirletici türü ve bunlara ek olarak 4 adet meteorolojik parametre kullanılarak, ölçüm sonuçlarına PCA uygulanmıştır [101]. Toplamda 11 değişken kullanılmış ve 12 adet faktör elde edilmiştir. Malesef, böyle bir çalışmada değişken sayısından daha fazla asal bileşen elde edilemez. Araştırmacılar, 12 faktörü birden listelemiş; ancak hepsini birden değerlendirememişlerdir.

Daha yeni bir çalışmada Santarsiero ve Fuselli, iç ve dış ortam havasında 40 numunede ölçtükleri 24 kirletici türü için PCA uygulamışlar ve iç/dış ortam havasında karbonil bileşiklerinin kaynaklarını belirlemeye çalışmışlardır [102]. Yapılan çalışmada iç ve dış ortam numuneleri ayrı ayrı ve birarada analiz edilmiş; sonuçta, iç ve dış ortam havasını etkileyen 6 adet faktör bulunmuştur. Kalan 4 faktör için sinyal/gürültü oranı yüksek bulunmuş ve bunlar analizden elenmişlerdir.

Jorquera ve Rappenglück tarafından 2004 yılında yayımlanan bir çalışmada, Santiago (Şili)'da 46 adet UOB türü için yapılan hava ölçüm sonuçlarıyla PMF kullanılarak atmosferik UOB kirliliğinin kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır [103]. Yapılan çalışmada, C₁₀'dan daha uçucu 46 adet UOB türü için biri şehir merkezinde, diğeri şehirden uzak bir yerleşim yerinde olmak üzere iki farklı bölgeye ait ortam konsantrasyonları kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, atmosferik UOB kirliliğinde en etkin kaynak hareketli kaynaklar olarak ortaya çıkmış, dizel ve benzinli araç emisyonları %70'e yakın katkı paylarıyla göze çarpmıştır. Buharlaşma ve biyojenik emisyonlar da küçük de olsa göz ardı edilemeyecek bir paya sahiptir. Buharlaşma ve biyolojik emisyonların katkı payları toplamı %18 ila %19.4 arasında tahmin edilmiştir.

Logue ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir başka kaynak belirleme çalışmasında yine PMF modeli kullanılmış; hava toksiklerinin neden olduğu kanser risklerinin kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır [104]. Çalışmada, Pittsburg'da 3 farklı noktada 35 adet kirletici tür için yapılan ölçüm sonuçları kullanılmış ve her biri için PMF ayrı ayrı uygulanmıştır. Elde edilen faktörler mevcut meteorolojik verilerle birleştirilerek kirletici kaynaklarıyla ilişkilendirilmiştir. Kaynak profilleri, daha önce yayınlanmış çalışmalardan alınmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, kanser risklerine en çok katkıda bulunan kaynaklar sabit kaynaklar olarak belirlenmiştir. Bölgede, kok ve kimyasal madde üretimi yapan tesisler en göze çarpan kanser riski katkılarına sahip olmakla birlikte, kuru temizleme gibi küçük noktasal kaynaklar da göz ardı edilemeyecek kanser riski katkılarına sahiptirler.

PMF kullanımına bir başka örnek çalışma Song ve arkadaşları tarafından 2005 yılında Beijing (Çin)'de gerçekleştirilmiştir [86]. Çalışmada, 2005 yılı içinde 31 adet kirletici türü için ortam havasında 1257 adet ölçüm yapılmış; bu ölçüm sonuçları kullanılarak UOB kirliliğinin kaynakları tespit edilmeye çalışılmıştır. PMF sonuçları, en etkin kaynağın

benzinli araçlar ve yakıt buharları olduğunu ortaya koymuştur. Buna göre, benzin ve türevleri %50, petrokimya sanayileri %20 ve LPG kullanımı %11 oranında ortam konsantrasyonlarına katkıda bulunmuşlardır. Doğalgaz ve boya kullanımı ile dizel ve biyogenik emisyonların toplam katkıları %15 civarındadır.

Atmosferik UOB, PAH ve PCBlerin, reseptör modellerinde kullanılmak üzere kaynak profillerinin [50, 105, 106, 107, 108, 109] ve atmosferik ortamda kaynaklarının tahmini amacıyla CMB modeli ve diğer reseptör modelleri çok geniş bir kullanım alanına sahip olup [51, 98, 110, 111, 112, 113, 114, 115], burada sadece birkaç örnek uygulamadan bahsedilmiştir.

1.1.4 Yasal Düzenlemeler

UOBler denince, çok sayıda organik madde, bu kirletici grubun içine dahil edilebilir. En genel haliyle UOBler grubunda alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, alkoller, esterler ve aldehytler sayılabilir. Bundan başka, organik asitler, aminler, sülfürlü organikler, terpenler, ketonlar, akrilatlar ve daha nicelerini UOBler grubuna dahil etmek mümkündür [116]. Bu kadar çok sayıda kaynak ve bu kadar geniş bir kimyasal grubu olması nedeniyle UOBler için kapsamlı yönetim, izleme ve değerlendirme çalışmaları tamamen kullanışsız kalmaktadır. Bu nedenle, UOBler için getirilen yönetim sistemleri, belirli alt gruplar üzerinde yoğunlaşmakta, bu alt gruplarla ilgili düzenlemeler getirmektedir. İlgili yönetim sistemlerinde en çok işlenen alt grup ozon öncül maddeleridir.

UOBlerin bütün bu etkilerinden ötürü, atmosferik konsantrasyonlarının sürekli olarak izlenmesi bir gereklilik halini almıştır. Nitekim, 6 Haziran 2008 tarih ve 26898 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren “Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY)”nde, ozon öncül maddelerinin ölçümleri önerilmekte ve bu ölçümlerin ana hedefleri *“kirlilik konsantrasyonlarına sebep olan emisyon kaynaklarını saptamaya yardım etmek, emisyon envanterlerinin tutarlılığını kontrol etmek, emisyon azaltım stratejilerinin verimliliğini kontrol etmek ve ozon öncül maddelerindeki herhangi bir eğilimi analiz etmek”* olarak tanımlanmaktadır [117]. Aynı yönetmelikte, ozon öncül maddelerinin izlenmesi sırasında ölçümleri yapılacak olan UOBlerin bir listesi de verilmekte olup, bunlar Çizelge 1.4’te gösterilmektedir.

Çizelge 1.4 HKDYY'nde izlenmesi öngörülen ozon öncül maddeleri listesi

No	İsim	No	İsim
1	i-oktan	16	i-bütan
2	1,2,3-Trimetil benzen	17	i-hekzan
3	1,2,4-Trimetil benzen	18	i-pentan
4	1,3,5-Trimetil benzen	19	İzopiren
5	1.3-Bütadien	20	m&p-ksilen
6	1-büten	21	n-bütan
7	1-penten	22	n-hekzan
8	2-penten	23	n-heptan
9	Asetilen	24	n-oktan
10	Benzen	25	n-pentan
11	c-2-büten	26	o-ksilen
12	Etan	27	Propan
13	Etil benzen	28	Propen
14	Etilen	29	Tolüen
15	Formaldehit	30	t-2-büten

Diğer yandan, ozon öncül maddeleri olarak USEPA tarafından belirlenen liste daha fazla UOB barındırmakta olup, bu liste de Çizelge 1.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 1.5 USEPA ozon öncül maddeleri listesi

No	İsim	No	İsim	No	İsim
1	Etilen	21	4-metil-1-penten	41	n-heptan
2	Etan	22	Siklopentan	42	Metilsikloheksan
3	Asetilen	23	2,3-dimetilbütan	43	2,3,4-trimetilpentan
4	Propilen	24	2-metilpentan	44	Tolüen
5	Propan	25	3-metilpentan	45	2-metilheptan
6	İzobütan	26	2-metil-1-penten	46	3-metilheptan
7	1-büten	27	n-hekzan	47	n-oktan
8	n-büten	28	Kloroform	48	Perkloroetilen
9	t-2-büten	29	t-2-hekzen	49	Etilbenzen
10	c-2-büten	30	c-2-hekzen	50	m-ksilen
11	3-betil-1-büten	31	Metilsiklopentan	51	p- ksilen
12	İzopentan	32	2,4-dimetilpentan	52	Stiren
13	1-penten	33	1,1,1-trikloroetan	53	o- ksilen
14	n-pentan	34	Benzen	54	n-nonan
15	İzopren	35	Sikloheksan	55	İzopropilbenzen
16	t-2-penten	36	2-metilhekzan	56	α-pinen
17	c-2-penten	37	2,3-dimetilpentan	57	n-propilbenzen
18	2-metil-2-büten	38	3-metilhekzan	58	1,3,5-trimetilbenzen
19	2,2-dimetilbütan	39	Trikloroetilen	59	β-pinen
20	Siklopenten	40	2,2,4-trimetilpentan	60	1,2,4-trimetilbenzen

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda, hava kirliliğinde uçucu organik bileşikler (UOBler), toksik ve kanserojen, hatta kötü kokulu etkileri nedeniyle önemli bir araştırma konusu haline almıştır. Derin ve çok çeşitli etkileri ve çok sayıda kaynakları nedeniyle UOBler bugün en önemli hava

kirleticilerinden biridir. 1998 yılında, karbon monoksit, kükürt oksitler, azot oksitler, UOBler ve partiküler maddeler ABD'deki toplam kirletici emisyonlarının %98'ini teşkil ederken, bunların içinde UOBler tek başına toplam emisyonun %14'lük bir kısmını oluşturmaktadır [3]. Bu sebeple, ülkemizde ve tüm dünyada UOBler için izleme ve kontrol stratejileri geliştirmek ve uygulamaya koymak bir gereklilik halini almıştır. Bu tezin amacı, atmosferik UOB konsantrasyonlarının izlenmesi ve söz konusu hedef bileşiklerle ilgili daha sonraki çalışmalara temel teşkil edecek mahiyette bir kontrol stratejisi geliştirmek üzere UOBlerin bir pilot ölçekli alanda kaynaklarının tespit edilmesi ile ilgili olarak kullanılagelen reseptör modellerinin denenmesi ve performanslarının test edilmesidir.

1.3 Orijinal Katkı

Hava kirliliğinde önemli parametreler olan UOBlerin ortam havası konsantrasyonlarının analizi ve belirlenmesi yöntemiyle, bu kirleticilerin kaynaklarına gidilmesi ve farklı kaynakların katkıları ile beraber tespiti önem arz etmektedir. Özellikle, çevresi çok sayıda ve farklı karakteristik özelliklere sahip kirlilik kaynakları ile çevrilmiş kentsel bölgelerde, kentsel hava kalitesini hangi kaynakların ne oranda etkilediğinin belirlenmesi, kaynaklar noktasından yaklaşıldığında (kaynak-uyumlu modellerle), çok yönlü araştırma gerektiren, pahalı ve zaman alan bir süreçtir.

Reseptör-uyumlu modeller ise, ortam havası konsantrasyonlarının gerçek ölçümleri ile çalıştığı için, ölçüm süreci ile hem ortam havası gerçek UOB konsantrasyonlarının tespiti mümkün olmakta hem de bu veriler kullanılarak muhtemel kirlilik kaynakları ve bu kaynakların ortam havası kirliliğine katkıları ortaya konulabilmektedir.

Diğer taraftan ülkemiz için nispeten yeni araştırma konuları içinde yer alan UOB kirliliği alanında da, hem ortam hava kalitesi değerleri olarak hem de muhtemel kaynaklar ve kaynak profilleri bakımından değerli bir veri tabanının oluşumu ile bu konuda literatüre önemli bir katkı sağlanması amaçlanmıştır. Özellikle İstanbul gibi, birçok kirlilik kaynağının bir arada ve iç içe bulunduğu, metropol şehirlerde bu yöndeki araştırmalar diğer konvansiyonel kirleticilere nazaran daha yeni olduğu için, hava kalitesinin bu yönde (UOB kirliliği) değerlendirmesinin yapılabilmesinde, ülkemiz için kayda değer ilerleme ve katkı sağlanması da amaçlanmıştır. Ülkemizde yürürlükte olan “Hava

Kalitesinin Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği” incelendiğinde, hava kalitesinin UOBler bakımından değerlendirilmesinin geleceğe dönük ciddi hedefler arasında yer aldığı da görülmektedir. Bu noktada, çok önemli diğer bir husus da, ülkemizde UOB örnekleme ve analiz eden laboratuvarların ve uzman personelin ülke geneline hitap edecek yeterlikte olmayışıdır. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar ile bu alanda da ülkemiz bilgi birikimi ve yetişmiş insan gücüne katkı sağlanması amaçlanmıştır.

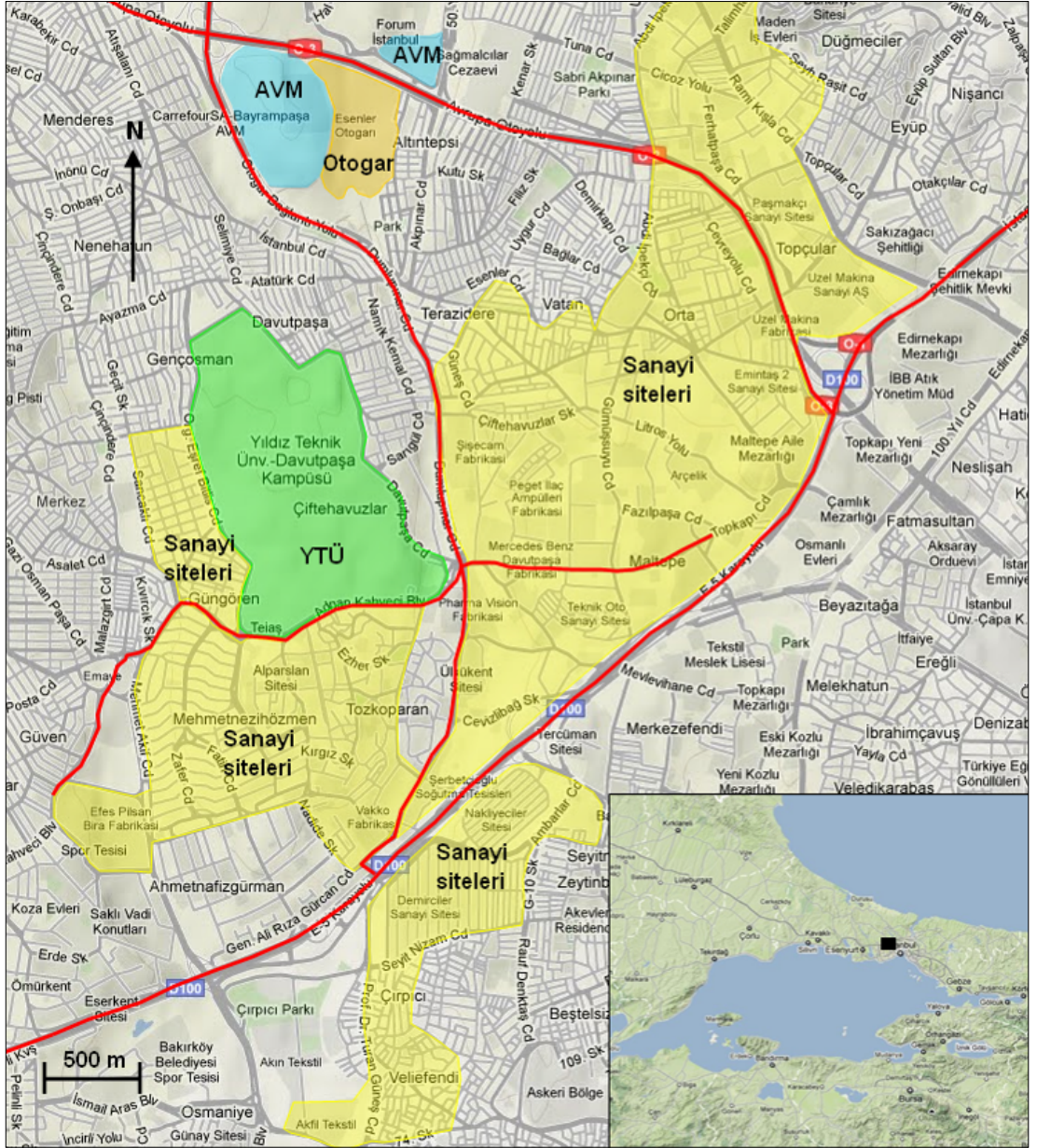
ÇALIŞMA ALANI, ÖLÇÜM VE MODELLEME YÖNTEMİ

2.1 Çalışma Alanı

Proje kapsamında, bir pilot bölge olarak seçilen Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü'nde atmosferik UOB ölçümleri yapılmıştır. YTÜ Davutpaşa Kampüsünün pilot bölge olarak seçilmesinde, büyük ve küçük sanayi sitelerine, Büyük İstanbul Otogarı'na ve muhtelif işlek caddelerle otoyollara yakınlığı en önemli rolü üstlenmektedir. Şekil 2.1'de YTÜ Davutpaşa Kampüsü'nün yerleşimi gösterilmektedir. Açıkça görüldüğü gibi kampüs, doğu, batı ve güneyde büyük ve küçük sanayi siteleri, kuzeyde ise Büyük İstanbul Otogarı ile çevrelenmiştir. Ayrıca, kampüsün kuzey, doğu ve güney cephelerinde, çok da uzak olmayan mesafelerde işlek cadde ve otoyollarla otoyol bağlantıları yer almaktadır. Bununla birlikte, kampüsün çevresinde trafiğimiz oldukça yoğun olduğu caddeler de yer almaktadır. Bütün bu yönleriyle birlikte, YTÜ Davutpaşa Kampüsü'nde sanayi ve trafik kaynaklı atmosferik UOB konsantrasyonlarının yüksek olması beklenmekte; seçilen pilot bölgenin UOB ölçümleri açısından öncelik taşıdığı düşünülmektedir.

2.2 Örnekleme Yöntemi

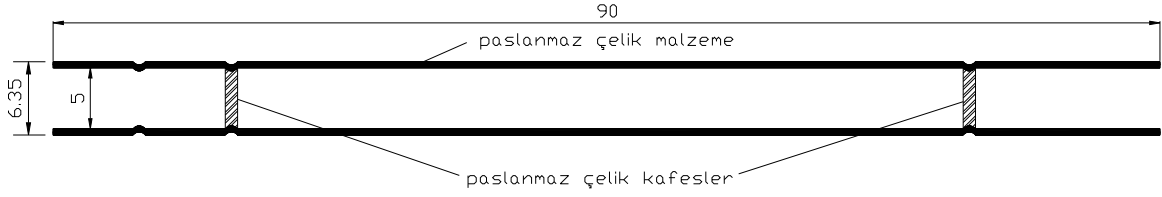
USEPA Metot TO-17 ortam havasında UOB ölçümleri için adsorbant üzerine örnekleme, termal desorpsiyon ve gaz kromatografi yöntemlerini kullanan bir metot önermektedir [118]. Metot TO-17, genel hatlarıyla bir prosedür tarif etmekte olup, detaylarından bahsetmemektedir. Bu bölümde metodun bir özeti verilmiştir.



Şekil 2.1 YTÜ Davutpaşa Kampüsü ve civar bölgesi

2.2.1 Adsorpsiyon Tüpü

USEPA Metot TO-17'nin uygulanmaya karar verilmesinden sonra yapılacak ilk iş, kullanılacak tüpün seçimidir. Yayınlanan dökümanda iki farklı tip tüp malzemesi önerilmektedir: Cam tüpler ve çelik tüpler. Her iki tüp için de standart boyutlar verilmiştir. Cam tüpler için önerilen iç çap 4 mm, dış çap 6,35 mm ve boy 90 mm iken paslanmaz çelik tüpler için önerilen iç çap 5 mm, dış çap 6,35 mm ve boy 90 mm'dir. Önerilen tüplerden paslanmaz çelik malzeme seçilmiş olup, planlanan boyut ve yapı, Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Tüp boyut ve yapısı. Boyutlar mm cinsinden verilmiştir.

2.2.2 Dolgu Malzemesi

Tüp seçiminden sonra, ilk olarak, tüplere doldurulacak olan dolgu malzemesi, yani adsorbanta karar verilmelidir. Bunun için ise öncelikle adsorbant türlerine bakmak gerekir. Bugün ticari olarak piyasaya sürülen onlarca dolgu malzemesi mevcuttur. Bunlardan en sık kullanılanları arasında Carbopack™, Carbosieve™, Carboxen™, Chromosorb™ ve Tenax™ sayılabilir.

Temel olarak sorbent malzemesi seçiminde sorbentin gücü ve boyutu, çalışma şartları, hidrofobik ya da hidrofilik olması ve etkili olduğu UOB aralığı önem arz etmektedir. Bunlardan sorbent gücü, sorbentin spesifik yüzey alanı ile ilgilidir. Spesifik yüzey alanı arttıkça, adsorpsiyon yüzeyi artacağından, birim adsorbant kütlesi ile daha fazla UOB tutmak mümkün olmaktadır. Ortam UOB konsantrasyonlarının sabit olduğu varsayımı ile, daha güçlü adsorbant kullanarak daha büyük hacimlerin örneklenebileceği sonucuna ulaşmak çok kolaydır. Bu sayede örnekleme hacmi ile ilgili olarak meydana gelebilecek hatalar asgari düzeye indirgenmiş olur. Genel olarak, spesifik yüzey alanı $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'dan küçük olan malzemeler zayıf, 100-500 arasındakiler orta ve 1000 üzerindeki güçlü olarak sınıflandırılırlar [118].

Sorbent seçiminde dikkat edilecek bir başka husus da dane boyutudur. Sorbent boyutu, tüp boyunca gerçekleşen basınç kaybının çok fazla olmaması açısından önem arz etmektedir. Eğer sorbent daneleri çok küçük olursa, basınç kaybı çok yüksek seviyelere ulaşacağından tavsiye edilmemektedir. Bu sebeple, 20-80 mesh boyutlu sorbentlerin kullanımı önerilmektedir.

Çalışma şartları içerisinde örnekleme sıcaklığı, örnekleme sırasındaki bağıl nem ve termal desorpsiyon sıcaklığı sayılabilir. Muhtelif adsorbantlar farklı çalışma şartları altında daha iyi performans göstermektedir.

Bu temel bilgiler göz önüne alınarak, farklı adsorbantların bazı özellikleri araştırılmış ve elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

Sık olarak kullanılan dolgu malzemelerinden biri Carbotrap™'dir. Ticari olarak Carbotrap™ B, Carbotrap™ C ve Carbotrap™ olarak bulunmaktadır. Spesifik yüzey alanları sırasıyla yaklaşık 10 ve 100 m².g⁻¹ seviyelerinde olup, hidrofobiktirler [118, 119]. Carbotrap™ C, C₁₂-C₂₀ arası organikler için geliştirilmiş olsa da, genellikle C₈-C₂₀ arası organikler için de kullanılmaktadır. En verimli oldukları gruplar alkil benzenler ve verilen aralıktaki alifatiklerdir. Carbotrap™ B sınıfı dolgu malzemesi ise C₅-C₁₂ arası organikler için geliştirilmiş olup, genel olarak Carbopack™ B ile benzer hedef UOBler için kullanılabilir.

Adsorpsiyon tüplerinde sıkça kullanılan bir diğer dolgu malzemesi ise, poroz bir polimer olan Tenax™'dir [120]. İki farklı alt grubu vardır: Tenax™ TA ve Tenax™ GR. Spesifik yüzey alanları yaklaşık 35 m².g⁻¹ seviyelerindedir. Tenax™ TA, benzen haricindeki C₇-C₂₆ arası aromatikler, aminler ve alkoller için uygun iken Tenax™ GR alkil benzenler, PAH ve PCB'ler de dahil olmak üzere C₇-C₃₀ arası aromatikler için uygundur [118, 119].

Bunlardan başka, karbon moleküler elek (Carbon molecular Sieve, CMS) tipi adsorbantlar da ticari olarak bulunmaktadır. Carbosieve™ ve Carboxen™ bu grupta yer almaktadır. Carbosieve™ SIII yaklaşık 975 m².g⁻¹ spesifik yüzey alanına sahipken, Carboxen™ 1000'in spesifik yüzey alanı 1200 m².g⁻¹ seviyelerindedir. CMS tipi sorbentler hidrofilitirler. C₂-C₅ arası çok uçucu olan organikler için idealdirler.

Chromosorb™ 102 ve 106, kullanılan başka sorbent çeşitleridir. Spesifik yüzey alanları sırasıyla 300-400 ve 700-800 m².g⁻¹'dir. Kaynama noktaları 50-200 °C arasında olan UOBler ve bunlardan oksitli bileşiklerin ölçümü için uygundur. Chromosorb™'un 104, 105, 106, G, P, T, W gibi değişen spesifik yüzey alanlarına sahip farklı varyasyonları da mevcuttur.

Carbopack™ poroz yapılı, siyah renkli bir karbon polimeri olup, 500 °C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir [119]. Tamamı hidrofobik özelliğe sahip olan Carbopack, ticari olarak Carbopack™ B, Carbopack™ C, Carbopack™ X, Carbopack™ Y ve Carbopack™ Z alt gruplarıyla mevcuttur. 40-60, 60-80 ve 120-400 mesh boyutlarında toz halinde bulunabilmektedir. Bunlardan Carbopack™ B'nin spesifik yüzey alanı yaklaşık 100 m².g⁻¹

olup, C₅-C₁₂ arası hidrokarbonları iyi derecede tutabilmektedir [119]. Yapılan çalışmalar, Carbopack™ B sınıfının C₄-C₁₄ arasında, kaynama noktası 75 °C'den büyük aldehitler, ketonlar ve alkolleri de kapsayan çok geniş bir UOB aralığında başarılı olduğunu ortaya koymuştur [118]. Carbopack™ C sınıfı, yaklaşık 12 m².g⁻¹'la daha düşük bir spesifik yüzey alanına sahip olup, hafif hidrokarbonlar için idealdir. Carbopack™ X sınıfı, yine hafif hidrokarbonlar için uygun olup, Martin vd. [121] tarafından yapılan bir çalışmada, kontrollü atmosfer ortamında bu polimerin benzen için güvenli örnekleme hacmi (GÖH) indirekt metotla ölçülmüştür. Yapılan testlerde, aktif ve pasif örnekleyiciler kullanılarak, farklı benzen konsantrasyonlarında ve farklı atmosferik koşullarda örnekleme yapılmış ve numuneler GC'de ölçülmüştür. Daha önce Brown ve Purnell [122] tarafından yapılmış bir çalışmaya atıfta bulunulmuş ve bu çalışmadaki kırılma hacmi (KH) hesap yöntemi (indirekt metot) ile birlikte yapılan ölçüm sonuçları kullanılarak, KH değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, adsorbant olarak Carbopack X kullanıldığında benzen için KH değeri 10800 ± 1480 L.g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. GÖH ise, gerçek şartlarda sıcaklık, konsantrasyon ve bağıl nem gibi parametrelerde oluşacak dalgalanmalar göz önüne alınarak, KH değerinin yarısı kadar kabul edilmiştir. Bulunan GÖH, 5400 ± 740 L.g⁻¹'dir. Bu ise Tenax GR, Chromosorb 106, Carbopack B ve Carbotrap ile elde edilen GÖH'lerin yaklaşık iki katıdır. Elde edilen test sonuçları kullanılarak bir performans analizi de yapılmış, buna göre en doğru sonuçlar %50 bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bağıl nemdeki artışla birlikte adsorbantın verimi de düşmüş, %90 bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta %25'lere varan sapmalar elde edilmiştir. Carbopack™ grubunun diğer iki alt sınıfı Carbopack™ Y ve Carbopack™ Z ise genellikle C₁₂-C₂₀ arası hidrokarbon ölçümlerinde iyi sonuçlar vermektedir [119].

Yapılan bir başka çalışmada, Wideqvist ve arkadaşları benzen ve toluen ölçüm metotlarını kıyaslamışlardır [123]. Bu amaçla, otomatik taşınabilir bir GC ile birlikte pasif ve aktif örnekleyiciler kullanmışlardır. Aktif örnekleyicilerden birinde Tenax™ TA, diğerinde ise Tenax™ TA ve Carbopack™ B kullanmışlardır. Aktif örnekleyicilerde, adsorpsiyon tüpleri bir karosel üzerine yerleştirilmiş; karosel 12 saatte bir otomatik olarak döndürülmüş ve 12 saatlik ortalamalar örneklenmiştir. Aktif örnekleyicilerden biri kaldırım kenarına, diğeri ise bir çatıya yerleştirilmiş; kaldırım kenarındaki aktif

örnekleyicide, tüp başına 10 L, çatı katına yerleştirilende ise 30 L hava numunesi bir pompa yardımıyla çekilmiştir. Bazı zamanlarda Tenax™ TA ve Carbopack™ B kullanılarak birden fazla seri numune toplanmış ve bu sorbentler için kırılma hacmi ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Laboratuvar ortamında Tenax™ TA ile yapılan çalışmada, belirlenen örnekleme hacmi ve 10-400 ng arasında değişen kirlenici miktarları için %0.5-%10 arasında benzen ve %0.2-%8 arasında toluen ikinci tüpe geçmiştir. Aynı testler Carbopack™ B için de aynı şartlarda gerçekleştirilmiş ve kırılmanın benzen için %2, toluen için %1 seviyelerinde olduğu görülmüştür. Sahada ise, daha düşük kırılma hacimleri gözlemlenmiştir. Belirlenen hacimlerde numuneler toplanmış ve Tenax™ TA için %3-%11 arasında benzen ile %1-%5 arasında toluen ikinci tüpte ölçülürken, Carbopack™ B için %10-%20 benzen ikinci tüpte ölçülmüştür.

Martin vd. [124] tarafından yapılan bir başka çalışmada, atmosferik 1,3-bütadien ve benzen örneklemesinde Carbopack™ X kullanılmıştır. Kontrollü ortamda 14 gün boyunca örnekleme yapılmış ve 1,3-bütadien ile benzenin Carbopack™ X kullanılarak örneklenmesi durumunda kırılma hacimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 40/60 mesh boyutunda 300 mg Carbopack™ X içeren bir tüp için 1,3-bütadien GÖH değeri 8.2 L/g'dır. Aynı çalışmada, numune tüplerinin saklanması sonucu ortaya çıkabilecek kayıplar da araştırılmış ve buzdolabında saklanan numune tüplerinde %100 geri kazanım sağlanmıştır.

Martin vd. [121, 124] tarafından yapılan çalışmaların bir devamı olarak Quincey vd. [125] tarafından yapılan bir başka çalışmada, kullanılan metotlar hiç değiştirilmeden ortam havasında örnekleme yapılmış ve AB tarafından belirlenen 29 adet ozon öncül maddesi ölçülmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, metotlarda hiçbir değişiklik yapılmaksızın, bu listede bulunan 21 adet UOB'nin ölçümünün yapılabileceğini göstermiştir.

Coeur vd. [126] tarafından yapılan bir başka çalışmada, biyogenik UOB emisyonlarının (α -pinen ve sabinen) ölçümü sırasında kullanılan sorbentlerin performanslarına değinilmiştir. Yapılan çalışmada, kontrollü ortamda, 60/80 mesh boyutunda 200 mg Tenax™ TA ve 100 mg Carboxen™ 569 içeren tüpler kullanılmış ve bunların geri kazanım performansları değerlendirilmiştir. Çalışmada, aynı zamanda, saklama süresi, termal desorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin oluşan parçalanma ürünlerine etkisi

izlenmiştir. Termal desorpsiyon sıcaklığı 200-300 °C arasında, saklama süresi ise birkaç dakika ile 48 saat arasında değiştirilmiştir. Buna göre, Tenax™ TA kullanılarak yapılan α -pinen ölçümlerinde 95.9 ± 0.5 oranında geri kazanım sağlanmıştır. Oluşan yan ürünler arasında kamfen, limonen, β -pinen ve sabinen listelenmiştir. Sabinen ölçümlerinde ise 28.3 ± 2.9 geri kazanım oranları gözlemlenmiştir. Burada oluşan yan ürünler ise p-simen, α -terpinen, γ -terpinen, limonen ve β -pinen olarak sayılmıştır.

Bu bilgiler ışığında, adsorbant olarak Carboxpack™ B kullanılması uygun görülmektedir. USEPA Metot TO-17'de önerilen ise bu adsorbantın 60-80 mesh boyutunda ve 60 mm kalınlığında tüpe doldurulmasıdır. Bu sayede, tüplerde oluşan basınç kayıplarının asgari düzeye indirilmesi amaçlanmaktadır. Bu şekilde tasarlanan bir tüp için, ön şartlandırmanın (preconditioning) 350 °C ve 100 mL/dk azot (ya da helyum) debisi ile yapılması önerilmektedir. Desorpsiyon sıcaklığı ve minimum gaz debisi ise sırasıyla 325 °C ve 30 mL/dk olarak verilmektedir. Kullanılacak olan dolu tüplerin bir görünümü Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Adsorpsiyon tüpleri

2.2.3 Tüplerin Doldurulması

Tüpler doldurulmadan önce, iç çeperlerinde tutunmuş olması muhtemel yağları gidermek için, evvela, GC-dereceli petrol eter (PE, n-hekzan) ve diklorometan karışımı kullanılarak, ultrasonik cihazda (Elma S 80 H Elmasonic, Şekil 2.4) yıkanmıştır. Proje

kapsamında belirlenen hedef UOBler arasında hekzan da bulunuyor olsa bile, iyi bir çözücü olması ve önşartlandırma sırasında yağlardan daha kolay uçacağı nedeniyle, yıkamada hekzan kullanılmıştır. Yıkama tamamlandıktan sonra tüpler, ağzı açık bir kaba konularak 300 °C'de 1 saat süreyle kurutulmuş ve akabinde bir desikatörde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu zaman zarfında tüplerin ağızları açık bırakılmış olup, tüp malzemesinin (316 çelik) UOBlere karşı inert olması nedeniyle bir kirlenme olmadığı; oluşabilecek herhangi bir hedef UOB kirliliğinin de ön şartlandırma sırasında önüne geçilebileceği bilinmektedir.



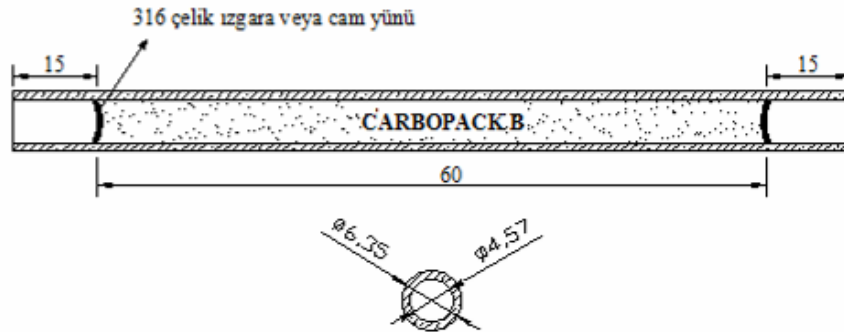
Şekil 2.4 Ultrasonik banyo

İyi havalandırılmış bir ortamda tüpün bir ucu cam yünü ya da çelik ızgara ile kapatılarak açık olan diğer ucundan reçine doldurulmaya başlanmış ve dolum çubuğuyla sürekli kontrol edilerek yatak kalınlığı 60 mm oluncaya kadar doluma devam edilmiştir. Tüpün açık olan ucu da cam yünü ya da çelik ızgara ile kapatılarak dolum tamamlanmıştır. Son olarak tüpte herhangi bir reçine kaçağı olup olmadığı kontrol edilmiş ve emin olunduktan sonra tüpün kapağı kapatılarak önşartlandırma yapmak üzere saklamaya alınmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Tüp konteyneri

Adsorpsiyon tüplerinin ve adsorbant yataklarının şematik çizimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Dolu tüp şematığı

2.2.4 Önşartlandırma

Adsorpsiyon tüplerinin ön şartlandırması, Metot TO-17'de önerilen şartlarda, termal desorpsiyon cihazında (Perkin Elmer Turbomatrix 350, Şekil 2.8) yapılmıştır. Ön şartlandırması tamamlanan tüpler analize kadar saklama kabında saklanmıştır. Önşartlandırma işlemi, 350 °C sıcaklık ve 100 mL.dk⁻¹ debide yüksek saflıkta helyum kullanılarak 2 saat süreyle yapılmıştır.

2.2.5 Örnekleme

Dış ortam havasında UOB örnekleme yaparken düşünülmesi gereken oldukça fazla sayıda parametre mevcut olup, bu parametrelerin birçoğu kendi aralarında ve diğerleriyle yoğun bir şekilde ilişkilidir. Bu nedenle her bir parametrenin tek başına değil, bütün parametrelerin örnekleme şartları üzerindeki ortak etkisinin düşünülmesi şarttır. Örnekleme ve ölçüm aşamasında en etkin rol oynayan parametreler; örnekleme periyodu ve zamanı, örnekleme hacmi, örnekleme debisi, örneklenen UOBlerin ortam havasındaki konsantrasyon aralıkları, atmosferik sıcaklık ve nem ile numunelerin saklanma süre ve koşulları olarak sayılabilir. Bütün bu parametrelerden birçoğu arasında karşılıklı ilişkiler olduğundan, öncelikle örnekleme zamanına karar vermek en doğrusudur.

Bu çalışmada atmosferik konsantrasyonlarının izlenmesi planlanan UOB türleri USEPA tarafından önerilen ozon öncülleri olduğundan, örnekleme zamanının kararında, UOBlerin atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlarının dikkate alınması gerekmektedir. Literatüre bakıldığında, benzer çalışmalarda, örnekleme zamanının günün farklı bölümlerine yayıldığı görülmektedir. Bu dağılımdan amaç, günlük fotokimyasal reaksiyonların başlamasından bitişine ve hatta sonrasına kadar geniş bir zaman aralığında UOB konsantrasyonlarını izlemektir. Ho ve arkadaşlarının 2004 yılında Hong Kong (Çin)'da yaptıkları bir çalışma, örnekleme zamanı ile ilgili bir temel teşkil eder niteliktedir [33]. Yapılan çalışmada araştırmacılar, 3 adet örnekleme noktası tespit etmiş olup, bu noktalar sırasıyla kentsel trafik emisyonları, sanayi ve ticari emisyonların kombinasyonu ve kırsal arkaplan emisyonlarını temsil etmektedir. Seçilen noktalarda UOB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerini izlemek amacıyla kış ve yaz aylarında 24 saatlik numuneler toplanmış ve bütün numunelerde belirlenen UOB türleri analiz edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları UOB konsantrasyonlarının yıl içindeki değişimlerini temsil eder niteliktedir. Bununla birlikte, UOB konsantrasyonlarının gün içindeki salınımlarını görebilmek için araştırmacılar, haftada bir kez olmak üzere gün içerisinde 3'er saatlik ortalamalarla numune toplamışlardır. Numuneler 9⁰⁰ -21⁰⁰ saatleri arasında toplanmış olup, 9⁰⁰-12⁰⁰ arasında toplanan numuneler, atmosferik fotokimyasal reaksiyonlar başlamadan önce, yoğun trafik etkisiyle şekillenen dış ortam UOB konsantrasyonlarını temsil ederken, 12:⁰⁰-15:⁰⁰

arasında toplanan numuneler, güneşin yükselmesi ve fotokimyasal reaksiyonların hat safhaya ulaşması durumunda düşük trafik kaynaklı emisyonların etkisi altındaki dış ortam konsantrasyonlarının değişimleri hakkında fikir vermektedir. Bunlardan başka, 15⁰⁰-18⁰⁰ ve 18⁰⁰-21⁰⁰ saatleri arasında da numuneler toplanmış olup, bunlar da sırasıyla yoğun trafik ve düşük fotokimyasal reaksiyon ve fotokimyasal reaksiyonlar olmaksızın düşük trafik emisyonlarını temsil etmektedir. Ölçüm programı sonunda elde edilen verilerle Hong Kong atmosferinde UOB konsantrasyonlarının gün içindeki ve mevsimsel değişimleri hakkında geniş bilgiler edinilmiştir. Bu çalışmayı örnek alarak, yapılacak olan çalışmada da gün içerisindeki değişimleri temsil eder nitelikte günde 4 ya da 5 numune toplanması planlanmıştır. Bunlar sırasıyla sabah, öğlen, öğleden sonra, akşam ve gece saatlerinde gerçekleştirilecek olup, alınan numunelerin gün içindeki eğilimleri açıklamaya fazlasıyla yeteceği düşünülmüştür.

Örnekleme aşamasında karar verilmesi gereken bir başka etkin parametre de örnekleme süresidir. Örnekleme süresi, çekilen debi, toplam numune hacmi, dış ortam konsantrasyonu ve hatta kullanılan adsorbantın türü, yatak kalınlığı ve tüp içindeki miktarı gibi birçok değişkenden etkilenebilir. Ayrıca, UOB türlerinin gün içindeki değişimlerini etkin bir şekilde izleyebilmek için örnekleme süresinin çok da uzun olmaması gerekmektedir. Literatüre bakıldığında, UOB örnekleme ile ilgili çalışmalarda farklı ortalama sürelerinin kullanıldığı görülmektedir. Mesela, Çetin vd. [32], İzmir Aliğa'da yaptıkları bir çalışmada, çift yataklı, 150 mg aktif karbon içeren adsorbant tüplerinde, 0.6-2.3 L.dk⁻¹ örnekleme debileri için 130 ila 1658 dakika (2-28 saat) arasında değişen örnekleme süresi denemişlerdir. Yine İzmir'de, Müezzinoğlu vd. [29] tarafından yapılan bir başka çalışmada, aynı adsorbant tüpler için 1 saatlik örnekleme süresi kullanılmıştır. Bir başka çalışmada Kalabokas ve arkadaşları, Yunanistan'da bir rafineri yakınında, Tenax TA ile doldurulmuş cam tüplerde 100 ml/dk debide 20 dakikalık ortalamalar halinde önekleme yapmışlardır [127]. Örnek teşkil edebilecek diğer çalışmalarda da numune toplama süreleri 3 ila 24 saat aralığında değişmektedir [30, 94, 128, 129]. Bütün bu bilgiler ışığında bu çalışmada 3 ila 8 saatlik ortalamalar kullanılması planlanmış; çalışmanın ilk aşamasında 3 saatlik numunler toplanmasına rağmen örnekleme pompalarından birinin arızalanması ve tamir süresinin uzun olması; ayrıca kısa süreli numunelerde bazı kirletici türlere

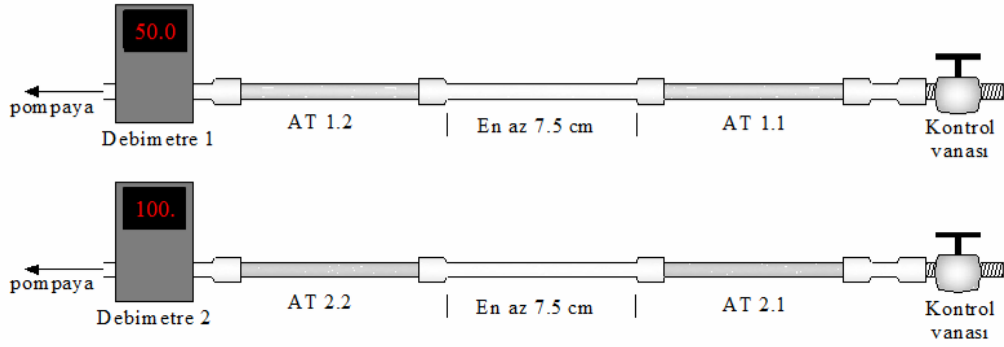
rastlanamaması nedeniyle 6 ila 12 saatlik ortalama numuneler toplanarak çalışmaya devam edilmiştir. Buna göre numuneler 09⁰⁰-15⁰⁰, 15⁰⁰-21⁰⁰ ve 21⁰⁰-09⁰⁰ arasında 40 ila 70 mL.dk⁻¹ debilerle toplanmış olup, toplam numune hacimleri 25,2 ila 28,8 L arasında değişmiştir.

Toplam numune hacimleri ile ilgili bir diğer kısıtlama da kırılma ve güvenli örnekleme hacimleridir. Desorpsiyon tüplerinin, kullanılan dolgu malzemesine bağlı olarak adsorbe edebileceği analit miktarının bir üst sınırı bulunmaktadır. Bu miktar, sıcaklık, basınç ve nem gibi çevresel şartlara büyük ölçüde bağımlı olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan olan tüplere doldurulan adsorbant miktarları Metot TO-17’de belirtildiği üzere sadece birkaç yüz nanogram kirleticiyi tutabilmektedir. Ne var ki hedef UOBlerin değişen atmosferik konsantrasyonları nedeniyle bu miktarları içeren hava hacimleri de değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, ölçümlere başlamadan evvel numune tüplerinden geçirilecek hava hacimlerinin belirlenmesi bir zorunluluk halini almıştır. Belirli bir tüp için belirli bir bölgede tespit edilen kırılma hacimleri örnekleme hacmi için bir fikir vermekte olup, sadece çalışılan bölge ve şartlar için geçerli olmaktadır. Örnekleme sırasında kırılma hacminin aşılmasıyla birlikte hedef UOBler tutunmadan tüpten geçebilmekte ve bu da analiz sonuçlarını yanlış değerlere götürebilmektedir. Tam tersi olarak, çok küçük örnekleme hacimleri içinse toplanan UOB miktarı tespit edilemeyecek kadar küçük olabilmektedir.

Kırılma hacminin belirlenmesi için iki yaklaşım kullanılabilir: Saha testi ve laboratuvar testi. Tüplerin sahadaki performanslarını değerlendirmek ve kırılma hacmini çalışılan bölgeye özel olacak şekilde belirlemek amacıyla ilk yaklaşım benimsenmiştir.

Sahada KH tayini için birbirine seri bağlı en az üç çift numune tüpü kullanılır (Şekil 2.7). Her bir seri çift için belirli, farklı birer debide (mesela 30, 50 ve 70 mL.dk⁻¹), belirli bir süreyle örnekleme yapılarak her bir çiftle örneklenen toplam hacim belirlenir. Daha sonra numune tüpleri, her bir hedef UOB için analiz edilir ve serilerin önündeki – x.1 no.lu – tüplerde okunan UOB miktarları ile aynı serilerin ikinci – x.2 no.lu – tüplerinde okunan UOB miktarları kıyaslanır. Hangi çift için ikinci tüpteki herhangi bir hedef UOB miktarı, ilkindeki miktarın %5’i kadarsa o çiftle örneklenen toplam hava hacmi kırılma hacmi olarak belirlenir. Eğer oranlar %5’in üzerinde ya da çok daha altında kalıyorsa, deneyi farklı debilerle tekrarlamak gerekir. Bu deneyle birlikte, örnekleme yapılan

sahaya ve çalışma şartlarına özel bir kırılma hacmi belirlenmiş olmaktadır. Ne var ki, adsorpsiyon prosesi sıcaklık ve bağıl nem gibi meteorolojik parametrelere bağlı olduğundan, kırılma hacminin tayin edildiği çalışma şartları dikkatle takip edilmelidir. Bu çalışmada, dolgu malzemesi olarak hidrofobik olduğu bilinen Carbopack B kullanılmış ve yüksek bağıl nem oranlarının ortaya çıkarabileceği girişimler önlenmiştir. Ancak, sıcaklığın da kırılma hacmini büyük oranda etkilediği; sıcaklıktaki 10 °C'lık bir artışla kırılma hacminin yarı yarıya düştüğü bilinmektedir [118]. Bu nedenle, kırılma hacmi deneylerinin belirli aralıklarla – özellikle hava sıcaklığı önemli seviyede arttığında – tekrarlanması gerekebileceği görülmüş; ancak bulunan çok yüksek kırılma hacimleri tekrar deney yapılması gereğini ortadan kaldırmıştır.



Şekil 2.7 Kırılma hacmi deney düzeneği

Kırılma hacmi deneyi için Şekil 2.7'de gösterildiği gibi seri bağlı iki çift numune tüpü hazırlanmıştır. 29 Mart 2011 Salı günü saat 12:00'de başlayarak 30 Mart 2011 Çarşamba günü saat 12:00'a kadar her bir çiftle, sırasıyla 50 ve 100 mL.dk⁻¹ debilerde 24 saatlik numuneler toplanmıştır. Bu durumda, 1 ve 2 no.lu serilerde sırasıyla 72 L ve 144 L toplam örnekleme hacimleri denenmiştir. Örnekleme süresince dış ortam ortalama sıcaklığı 14,6 °C, ortalama bağıl nemi %76,8 olarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 2.1'de verilmiş olup, sonuçta 144 L'lik numunede kırılma hacmine ulaşılmadığı görülmüştür. Yani kırılma hacmi 144 L'den büyüktür. USEPA metot TO-17'de tavsiye edildiği gibi, GÖH = $\frac{2}{3}$ KH olarak alınabilir. Bu durumda yaklaşık olarak GÖH > 96 L olmaktadır ki, toplanan numunelerde hacim 25-30 L arasında tutulmuş olup, daima güvenli kısımda kalınmıştır.

Çizelge 2.1 Kırılma hacmi testi

Tür	1. Tüp*	2. Tüp*	Bağlı Hata (%)	Tür	1. Tüp*	2. Tüp*	Bağlı Hata (%)
2-metilbütan	328	684	5,53	2-metilheptan	9,60	18,5	4,98
1-penten	12,2	25,8	7,37	3-metilheptan	7,96	15,8	1,01
Pentan	236	452	5,81	Oktan	19,0	39,4	4,79
İzopren	23,1	50,4	11,4	Etilbenzen	66,4	120	13,7
t-2-penten	19,0	35,1	10,7	m&p-ksilen	163	313	5,46
c-2-penten	18,9	35,6	8,07	Stiren	53,2	112	6,78
Siklopentan	34,6	64,0	10,6	o-ksilen	65,2	135	4,60
2,3-dimetilbütan	40,8	82,4	1,30	Nonan	43,6	78,8	13,7
2-metilpentan	9,60	18,4	5,71	İzopropilbenzen	11,2	22,4	0,00
3-metilpentan	7,96	15,3	5,33	α-pinen	33,6	63,6	7,41
Hekzan	288	612	8,00	Propilbenzen	10,8	22,8	7,14
Metilsiklopentan	119	259	11,1	p-etiltoluen	32,3	63,6	2,09
2,4-dimetilpentan	13,5	27,6	2,92	m-etiltoluen	20,5	42,0	3,20
Benzen	273	520	6,56	o-etiltoluen	20,1	41,6	4,54
Sikloheksan	43,6	79,2	13,0	1,2,4-trimetilbenzen	22,7	46,0	1,75
2-metilheksan	10,4	22,2	8,59	β-pinen	19,6	42,0	9,09
2,3-dimetilpentan	13,1	28,1	9,22	1,2,3-trimetilbenzen	45,2	82,0	13,2
3-metilheksan	19,6	39,0	0,68	Dekan	18,1	38,7	8,80
2,2,4-trimetilpentan	8,5	16,8	1,58	1,3,5-trimetilbenzen	25,2	52,0	4,15
Heptan	22,3	47,6	8,58	1,3-dietilbenzen	4,76	8,64	13,1
Metilsikloheksan	15,5	32,6	6,65	1,4-dietilbenzen	14,7	27,2	10,5
2,3,4-trimetilpentan	2,32	4,44	5,92	Undekan	24,1	52,4	11,0
Toluen	1064	1920	13,9				

* 1. tüp 50 mL.dk⁻¹, 2. tüp 100 mL.dk⁻¹ debide çalıştırılan serilerin ilk tüpleridir. Her iki seride de ikinci tüplerde türlerle rastlanmamış ya da metot algılama limitinin altında kalmıştır. Ölçüm sonuçları tüpte biriken ng UOB cinsinden verilmiştir.

2.3 Analiz Yöntemi

Toplanan numunelerin analizleri YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda Termal Desorpsiyon (TD, Perkin Elmer ATD350) cihazı, Gaz Kromatografi (GC, Perkin Elmer Clarus 500) cihazı ve Kütle Spektroskopisi (MS, Perkin Elmer Clarus 560 S) cihazından oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir. TD-GC-MS sistemi ile UOB analizinde her bir bileşen için ayrı bir işletme programı yazılmış olup, bunlar ilerleyen paragraflarda anlatılmıştır. Sistemin bir resmi Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8 GC-MS sisteminin görünümü (Soldan sağa: Termal desorpsiyon, Kütle spektroskopisi, Gaz kromatografi ve Headspace cihazları)

2.3.1 Termal Desorpsiyon Metodu

Termal desorpsiyon cihazı, adsorpsiyon tüplerinde toplanmış olan numunelerin yüksek sıcaklık ve ultra saf helyum gazı ile birlikte desorplanması ve GC kolonuna enjeksiyonu için tasarlanmıştır. Cihaz, bir otomatik örnekleyici ile donatılmış olup, 50 tüpe kadar otomatik enjeksiyon yapabilmektedir.

Desorpsiyonu yapılan tüp, cihaz tarafından otomatik olarak alınmakta; kapağı açılmakta; ve cihazın iç bölmesine yerleştirilmektedir. Analiz sırasında kolon ve dedektördeki aşırı yüklemelerin önüne geçebilmek için cihaza bir tuzak konulmuştur. Desorpsiyonu gerçekleştiren adsorpsiyon tüpünden çıkan helyum debisi bu tuzaktan geçirilmekte olup, kirletici türler bu tuzakta odaklanmakta ve buradan kolona enjekte edilmektedir. Bu tuzak, “*Perkin Elmer Air Monitoring Trap*” olarak piyasaya sürülmekte olup, özellikle Metot TO-14’te verilen 41 toksik ve ozon öncülleri olarak bilinen bileşenlerden 55 adet hidrokarbonun odaklanması için tasarlanmıştır.

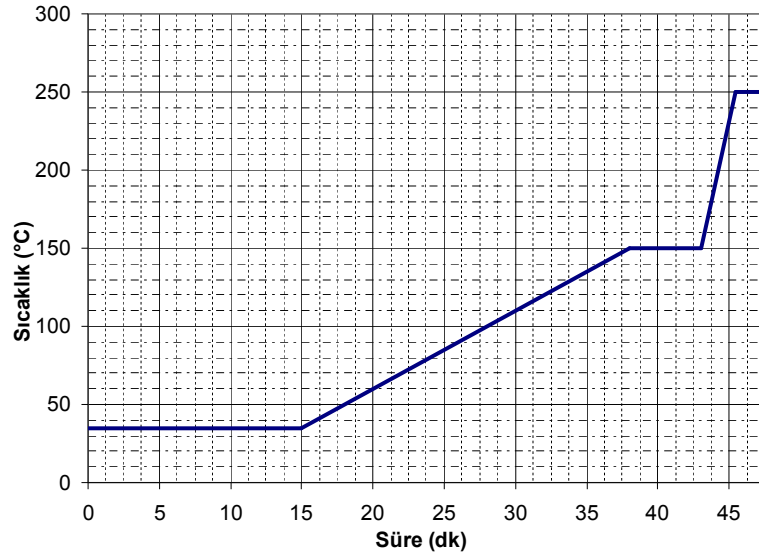
Cihazda, bazı desorpsiyon seçeneklerinin belirlenmesi kullanıcıya bırakılmıştır. Bunlardan enjeksiyonla ilgili en önemlileri desorpsiyon debisi, ön seyreltme (Inlet split), son seyreltme (Outlet split), desorpsiyon sıcaklığı, tuzak sıcaklığı ve tuzak rampası

olarak sayılabilir. Mevcut projede numunelerin enjeksiyonu için kullanılan metotta desorpsiyon debisi 30 mL.dk⁻¹ ve sıcaklığı 325 °C'dir. Desorpsiyon süresi 10 dakikadır. Desorpsiyon sırasında tuzak sıcaklığı -30 °C'de tutulmakta olup, enjeksiyon sırasında sıcaklık 40 °C.sn⁻¹ hızla 325 °C'ye çıkarılmaktadır (yaklaşık 8,9 sn). Tuzak desorpsiyonu 1,0 mL.dk⁻¹ helyum debisi ile 1 dakika boyunca gerçekleştirilmekte ve tuzak, desorpsiyondan sonra 15 dk boyunca 325 °C'de tutulmaktadır. Aşırı yüklemeleri önlemek için ön seyreltme ve son seyreltme seçenekleri de kullanılmaktadır. Kullanılan ön ve son seyreltme debileri sırasıyla 120 ve 24 mL.dk⁻¹ olup bu şartlar altında kolona enjekte edilen kirletici miktarı, tüpteki kirletici miktarının %0,8'ine tekabül etmektedir. Bundan başka, cihaz içindeki transferler sırasında kaynama noktası daha yüksek olan türlerin yoğunlaşmalarını engellemek için cihaz içindeki valf ve transfer hattı sıcaklıkları sürekli olarak 200 °C'de tutulmaktadır.

2.3.2 Gaz Kromatografi Metodu

Gaz kromatografide Perkin Elmer Elite 5 model kolon kullanılmakta olup, iç çapı 250 µ, uzunluğu 60 m'dir. Bu sistemde en önemli iki işletme parametresi kolon debisi ve sıcaklık programıdır. Proje çalışması için geliştirilen kolon programında debi, etkin ayırma için 1.0 mL.dk⁻¹'de tutulmaktadır. Proje kapsamında belirlenen uçucu organiklerin sayısının çok olması ve bunların kolonda benzer özellikler göstermesi nedeniyle sıcaklık programı geliştirilmesinde bazı zorluklarla karşılaşmıştır. Herşeyden önce, cihazda bir özel soğutucu sistemin bulunmaması ve soğutmanın dış ortam havası ile yapılması nedeniyle kolon sıcaklığı 35 °C'nin altına düşürülememektedir. Zira sıcak havalarda daha düşük sıcaklıklara inmek çok zor olmaktadır. Ne var ki, hedef analitlerin arasında çok uçucu olan etilen, propan ve bütan gibi 2, 3 ve 4 karbonlu, küçük moleküllü bileşenler de mevcut olup, bunlar, 35 °C sıcaklıkta hızlı bir şekilde kolonu terketmektedirler. Bu nedenle başlangıç sıcaklığının mümkün olan en düşük seviyede, yani 35 °C'de tutulması gerekmektedir. Kolondan daha uzun sürede çıkan büyük moleküllü bileşenleri etkin bir biçimde ayırabilmek içinse kolonun bir süre daha düşük sıcaklıkta tutulması gereği hasil olmuştur. Aksi taktirde bu bileşenler de hızla hareket edip ayrılamamakta ve hemen hemen aynı sürelerde kolonu terketmektedirler. Bu nedenle, kolon sıcaklığı 15 dakika boyunca 35 °C'de tutulmuş, sonra 5.0 °C/dk hızla sıcaklık 150 °C'ye çıkarılmış ve burada 5 dk bekletildikten sonra 40 °C.dk⁻¹ hızla 250

°C'ye çıkarılıp 2dk bekletilerek kolon programı sonlandırılmıştır. Kolon programı toplamda 47,5 dakika sürmekte olup, en son bileşen (undekan) yaklaşık 41,2 dakikada kolondan çıkmaktadır. Kalan süre, kolonda kalabilecek daha büyük moleküllü muhtemel kirleticilerin kolonu terketmesini sağlamak ve kolon ömrünü uzatmak için verilmiştir. Kolon sıcaklık programı Şekil 2.9'da verilmiştir. Bu şartlar altında kolonda teorik bekleme süresi (başlangıç için) 4,3 dakikadır.



Şekil 2.9 Kolon sıcaklık programı (GC metodu)

2.3.3 Kütle Spektroskopi Metodu

Hedef analitlerin atmosferdeki konsantrasyonları çok farklılık göstermekte olup, en yüksek konsantrasyonlu analitle en düşük konsantrasyonlu analitin konsantrasyonları arasında 200 kata varan farklılık beklenmektedir. Bu nedenle, her bir hedef analiti mümkün olan en hassas şekilde ölçebilmek amacıyla kütle spektroskopi cihazı seçimli iyon tarama (Single Ion Recording, SIR) modunda çalıştırılmış ve tarama süresi üçe bölünmüştür. İlk SIR kanalı 6,00-8,75 dakikalar arasında kullanılmakta olup, bu kanalda 42, 43, 55, 67 ve 70 amu (atomik kütle birimi) iyonlarına bakılmaktadır. Bu kanalda tarama süresi 0,05 sn, bekleme süresi 0,015 sn olup, bakılan iyonların hepsi için bir tarama toplamda 0,195 sn sürmektedir. Bu kanalda bakılan hedef analitler sırasıyla 2-metilbütan, 1-penten, pentan, t-2-penten, izopren ve c-2-penten'dir.

İkinci SIR kanalı 10,50 ila 24,50 dakikalar arasında kullanılmakta olup, bu kanalda 41, 42, 43, 55, 56, 57, 69, 70, 71, 78, 83, 84 ve 85 amu iyonlarına bakılmaktadır. Bu kanalda

da her bir iyon için tarama süresi 0,05 sn, bekleme süresi 0,015 sn'dir. Bu 13 iyon için toplam tarama süresi 0,845 sn'dir. Bu kanalda aranan hedef analitler sırasıyla 2,3-dimetilbütan (izopentan), siklopentan, 2-metilpentan, 3-metilpentan, hekzan, metilsiklopentan, 2,4-dimetilpentan, benzen, sikloheksan, 2-metilheksan, 2,3-dimetilpentan, 3-metilheksan, 2,2,4-trimetilpentan, heptan ve metilsikloheksan'dır.

Üçüncü ve son SIR kanalı 25,00 ila 42,00 dakikalar arasında çalıştırılmakta olup, bu kanalda 43, 57, 91, 93, 104 ve 105 amu iyonlarına bakılmaktadır. Bu kanaldaki tarama ve bekleme süreleri de diğerleri ile aynı olup, bütün iyonlar için toplam tarama süresi 0,390 sn'dir. Bu kanalda taranan hedef analitler sırasıyla 2,3,4-trimetilpentan, toluen, 2-metilheptan, 3-metilheptan, oktan, etilbenzen, m&p-ksilen, stiren, o-ksilen, nonan, izopropilbenzen, α -pinen, propilbenzen, p-etiltoluen, m-etiltoluen, o-etiltoluen, 1,2,4-trimetilbenzen, β -pinen, 1,2,3-trimetilbenzen, dekan, 1,3,5-trimetilbenzen, 1,3-dietilbenzen, 1,4-dietilbenzen ve undekan'dır.

2.3.4 Hedef Analitler ve Kromatogram

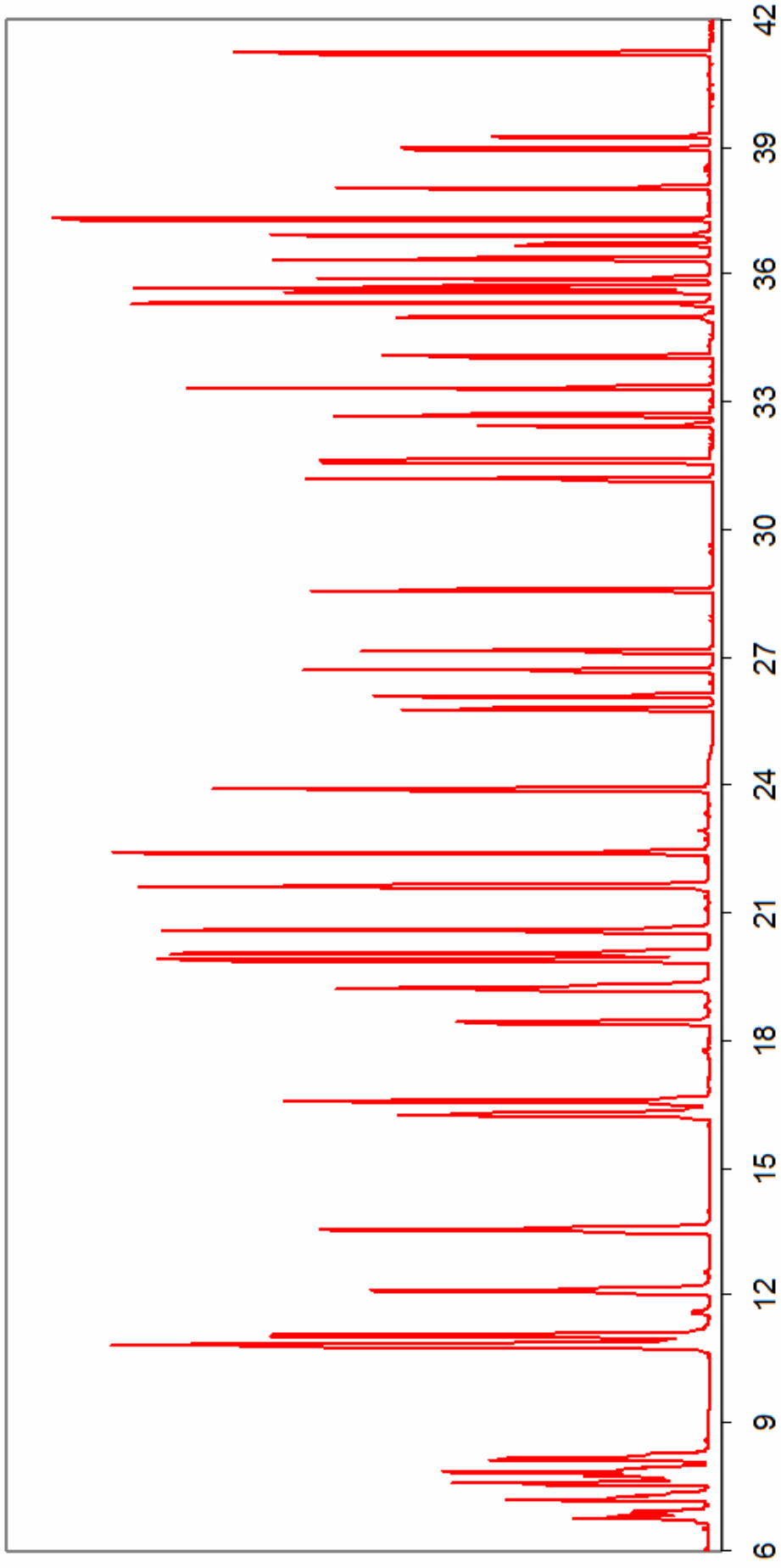
Çalışma kapsamında USEPA ozon öncülleri listesinde bulunan ve Çizelge 1.5'te verilen 60 adet UOB türü hedeflenmiş olup, bunlardan etan ve asetilenin tamamen gaz formda olması ve bu nedenle sıvı fazda standardının hazırlanamaması dolayısıyla bunlar hedef listeden çıkarılmıştır. Listede bulunan 3 adet klorlu bileşik de hedef listeye dahil edilmemiş olduğundan hedef listedeki UOB türleri 55 adet olmuştur. Başlık 2.2.2'de verilen bilgiler ışığında, bazı ön denemeler yapılmış ve sonuçta, ozon, nem ve sıcaklık açısından en uygun dolgu malzemesi olarak Carbopack B seçilmiştir. Ne var ki, Carbopack B'nin sadece C₅-C₁₂ arası UOBler için başarılı olduğu görülmüş; bu nedenle C₂-C₄ arası hidrokarbonlar (etilen, propan, propilen, bütan, 1-büten, t-2-büten, c-2-büten ve izobütan) hedef listeden çıkarılmıştır. Zira bu bileşenlerin kaynama noktaları çok düşük olduğundan bunların analiz edilebilmesi için özel ekipman gerekmektedir. Bu amaçla kullanılabilecek özel bir sistem Broadway ve Tipler [130]'da verilmektedir. Verilen TD-GC-MS metotları kombinasyonu için bileşenlerin kolonda bekleme süreleri Çizelge 2.2'de verilmiş olup, örnek bir kromatogram Şekil 2.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Hedef analitler ve bekleme süreleri

Tür	Kısaltma	BS*	BSS*	Tür	Kısaltma	BS*	BSS*
2-metilbütan	2MBÜT	6,79	% 0,74	2-metilheptan	2MHPTN	26,73	% 0,15
1-penten	1PNTEN	7,23	% 0,61	3-metilheptan	3MHPTN	27,17	% 0,07
Pentan	PENTAN	7,61	% 0,60	Oktan	OKTAN	28,60	% 0,06
İzopren	İZOPRN	7,79	% 0,51	Etilbenzen	ETBNZN	31,23	% 0,05
t-2-penten	T2PNTN	7,87	% 0,50	m&p-ksilen	MPKSLN	31,65	% 0,11
c-2-penten	C2PNTN	8,19	% 0,50	Stiren	STİREN	32,47	% 0,05
Siklopentan	SKLPTN	10,83	% 0,41	o-ksilen	OKSLEN	32,71	% 0,05
2,3-dimetilbütan	23DMBT	10,85	% 0,51	Nonan	NONAN	33,36	% 0,05
2-metilpentan	2MPNTN	11,07	% 0,43	İzopropilbenzen	İPBNZN	34,11	% 0,05
3-metilpentan	3MPNTN	12,15	% 0,52	α-pinen	APİNEN	35,03	% 0,05
Hekzan	HEKZAN	13,57	% 0,38	Propilbenzen	PRBNZN	35,35	% 0,05
Metilsiklopentan	MSPNTN	16,28	% 0,32	p-etiltoluen	PETOLN	35,62	% 0,05
2,4-dimetilpentan	24DMPT	16,60	% 0,31	m-etiltoluen	METOLN	35,72	% 0,04
Benzen	BENZEN	18,44	% 0,16	o-etiltoluen	OETOLN	35,92	% 0,05
Sikloheksan	SKLHKZ	19,25	% 0,20	1,2,4-trimetil benzen	124TMB	36,38	% 0,04
2-metilheksan	2MHKZN	19,91	% 0,18	β-pinen	BPİNEN	36,72	% 0,04
2,3-dimetilpentan	23DMPT	20,07	% 0,18	1,2,3-trimetil benzen	123TMB	36,95	% 0,05
3-metilheksan	3MHKZN	20,62	% 0,17	Dekan	DEKAN	37,33	% 0,04
2,2,4-trimetil pentan	224TMP	21,64	% 0,15	1,3,5-trimetil benzen	135TMB	38,06	% 0,04
Heptan	HEPTAN	22,43	% 0,10	1,3-dietilbenzen	13DEBN	38,99	% 0,07
Metilsikloheksan	MSHKZN	23,93	% 0,10	1,4-dietilbenzen	14DEBN	39,25	% 0,10
2,3,4-trimetil pentan	234TMP	25,81	% 0,08	Undekan	UNDKN	41,24	% 0,06
Toluen	TOLUEN	26,11	% 0,07				

* BS: Kolonda bekleme süresi (dk)

BSS: Kolonda bekleme süresinin bağıl standart sapması. Bekleme süresi standart sapmasının bekleme süresine oranı olarak bulunmuştur. 80 denemeyle elde edilen değerlerdir.



Şekil 2.10 Örnek kromatogram (yatay eksen dakika cinsinden bekleme süresidir)

2.3.5 Kalibrasyon

Daha önce de bahsedildiği gibi atmosferde konsantrasyonu en yüksek olan hedef analitle en düşük olan hedef analit arasında 200 kata varan bir fark beklenmektedir. Bu nedenle, kalibrasyon için izlenen metodoloji, bu farka yaklaşık şekilde düzenlenmiştir. Bu amaçla, satın alınan ve her bir bileşenden 100 ng.µL⁻¹ içeren stok standart kullanılarak her bileşenden sırasıyla 75, 50, 25, 10, 5, 2.5 ve 1 ng.µL⁻¹ içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standartlar, metal bir kapta derin dondurucuda soğutulan viallerde GC dereceli metanolle seyreltilmiştir. Seyreltme işlemi boyunca, metal kabın sıcaklığı kontrol edilmiş ve oda sıcaklığına çıkmamasına dikkat edilmiştir. Bu şekilde, seyreltme esnasında, uçma nedeniyle gerçekleşebilecek bozulmaların önüne geçilmiştir. Hazırlanan standartlar, içine 0.5-1.0 g Tenax doldurulmuş hava sızdırmaz bir kapta, 4°C'nin altında saklanmaktadır.

Kalibrasyon amacıyla önceden 350 °C ve 100 mL.dk⁻¹ ultra saf helyum debisinde 2 saat süreyle önşartlandırılmış tüpler kullanılmıştır. 10 µL (0.1 µL dereceli) hava sızdırmaz bir şırınga kullanılarak her bir standarttan, farklı tüplere 4'er µL enjekte edilmiş ve tüpler tarif edilen TD-GC-MS metotlarıyla analiz edilmiştir. Her bir bileşen için hazırlanan kalibrasyon eğrileri EK A'da verilmiştir.

2.3.6 Performans Testleri

Sistemin performansını test etmek amacıyla kalibrasyon yapıldıktan sonra kalite kontrol (QC) denemeleri yapılmıştır. Kalibrasyon aralığının alt düzey, orta düzey ve üst düzeylerinde kalite kontrol standartları ölçülerek kalibrasyon performansı incelenmiştir. Ölçümler sırasında da her gün kalibrasyon aralığının orta düzeylerine denk gelen kalite kontrol standartları analiz edilmiş ve kalibrasyon performansı kontrol edilmiştir. Ayrıca ayda 1 defa olmak üzere alt, orta ve üst düzey kalite kontrol denemeleri yapılmıştır. Kalite kontrol standartlarının analizinde, USEPA Metot TO-17'de öngörülen kabul edilebilir hata payı %30 olarak tanımlanmıştır. Kalite kontrol standartlarında hatanın %30'u geçmesi durumunda yeniden kalibrasyon önerilmektedir. Yapılan QC denemeleri için elde edilen sonuçlar ve hata payları Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Bir diğ er performans testi  l   mlerle ilgilidir. Ortam havasında e  zamanlı ve e  hacimli olarak toplanan numunelerde  l   len her bir bile  en i in kabul edilebilir bağılı hata USEPA Metot TO-17’de %25 olarak belirtilmi  tir. Haftada bir kez olmak  zere aynı anda  ift numune toplanarak  l   m sonu  larının kaliteleri s rekli olarak kontrol altında tutulmu  tur. Yapılan  l   mlerde bağılı hatalar %20’nin  zerine  ıkmamı  tır.

USEPA Metot TO-17’de belirtilen bir diğ er performans kriteri ise e  zamanlı ve farklı hacimli numunelerle ilgilidir. E  zamanlı ve farklı hacimli numunelerin analiz sonu  ları arasında tanımlanan kabul edilebilir bağılı hata %25’tir. Ayda 1 kez olmak  zere e  zamanlı ve farklı hacimli numuneler toplanmı   olup, bu kriter de belirli aralıklarla takip edilmi  tir.

Son bir performans kriteri ise saha  ahitleridir. USEPA Metot-TO-17’de her bir hedef analit i in belirlenen kabul edilebilir  ahit t p  miktarları, numune t p ndeki miktarın %10’udur. Aksi halinde numune ge ersiz sayılır. Ancak numunenin ge ersiz sayılması i in numune ve  ahit t plerindeki UOB profilleri aynı olmalıdır. Her bir numune i in 1 adet de saha  ahidi toplanmı   olup, bu kriter de s rekli olarak kontrol edilmi  tir.

2.3.7 Metot Algılama Limitleri (MAL)

Metot algılama limitleri USEPA Metot TO-17’de bahsedilen y ntemle tahmin edilmi  tir. Bu y nteme g re kullanıcı, kendi tahmin ettiğı MAL değıerindeki kirletici miktarını en az 7 farklı t pe enjekte ederek herbirini ayrı ayrı analiz eder. Her bir kirletici t r  i in elde edilen analiz sonu  larının standart sapmasını hesaplar ve bulduğı sonucu 3,14 ile  arp ar. Bu değıer, 6 bağımsız değı    en i in %99’luk bir g ven seviyesinde  ğrenci t değıeridir.  arpım sonucu her bir kirletici t r  i in ayrı ayrı metot algılama limiti olarak kabul edilir. Bu y ntemle hesaplanan k tlesel MAL değıerleri (t pte biriken miktar cinsinden) 30 L numune hacmi varsayılarak dı  ortam havasında algılanabilen en d    k kirletici k tlesel konsantrasyonu cinsinden ifade edilmi   ve  izelge 2.3’te g sterilmi  tir.

Çizelge 2.3 Performans testleri

Bileşim	MAL (µg/g)	QC seviyeleri						Bileşim	MAL (µg/g)	QC seviyeleri					
		Alt düzey (10 g)		Orta düzey (100 ng)		Üst düzey (300 ng)				Alt düzey (10 g)		Orta düzey (100 ng)		Üst düzey (300 ng)	
		Sonuç (ng)	Hata (%)	Sonuç (ng)	Hata (%)	Sonuç (ng)	Hata (%)			Sonuç (ng)	Hata (%)	Sonuç (ng)	Hata (%)	Sonuç (ng)	Hata (%)
2MBÜT	0,563	13,1	31,0	95,6	-4,4	355,0	18,3	2MHPTN	0,020	10,2	2,0	100,3	0,3	305,4	1,8
1PNTEN	0,053	10,8	8,0	97,8	-2,2	323,0	7,7	3MHPTN	0,021	10,5	5,0	101,0	1,0	302,4	0,8
PENTAN	0,041	10,1	1,0	93,3	-6,7	345,4	15,1	OKTAN	0,022	10,8	8,0	101,0	1,0	294,6	-1,8
İZOPRN	0,289	7,45	-25,5	119,2	19,2	362,0	20,7	ETBNZN	0,024	10,1	1,0	103,8	3,8	299,5	0,2
T2PNTN	0,050	10,2	2,0	95,0	-5,0	353,2	17,7	MPKSLN	0,127	20,1	0,5	205,5	5,5	386,5	3,4
C2PNTN	0,039	10,5	5,0	88,4	-11,6	368,0	22,7	STİREN	0,031	10,3	3,0	104,3	4,3	302,5	0,8
SKLPTN	0,057	8,25	-17,5	123,7	23,7	354,4	18,1	OKSLEN	0,031	9,94	-0,6	105,5	5,5	305,1	1,7
23DMBT	0,026	12,1	21,0	78,2	-21,8	278,6	7,1	NONAN	0,031	9,82	-1,8	103,4	3,4	310,2	3,4
2MPNTN	0,088	9,63	-3,7	100,2	0,2	312,5	4,2	İPBNZN	0,019	10,3	3,0	102,4	2,4	304,4	1,5
3MPNTN	0,106	9,47	-5,3	113,2	13,2	322,8	7,6	APİNEN	0,044	10,2	2,0	109,7	9,7	315,4	5,1
HEKZAN	0,224	12,4	24,0	108,7	8,7	290,5	-3,2	PRBNZN	0,022	10,1	1,0	103,1	3,1	294,3	-1,9
MSPNTN	0,084	11,4	14,0	119,6	19,6	288,1	-4,0	PETOLN	0,021	10,1	1,0	103,0	3,0	304,3	1,4
24DMPT	0,024	12,6	26,0	99,1	-0,9	315,0	5,0	METOLN	0,017	9,95	-0,5	103,0	3,0	305,2	1,7
BENZEN	0,179	10,1	1,0	98,4	-1,6	312,0	4,0	OETOLN	0,016	9,95	-0,5	103,9	3,9	303,8	1,3
SKLHKZ	0,027	13,5	35,0	124,9	24,9	275,4	-8,2	124TMB	0,020	10,2	2,0	103,8	3,8	306,7	2,2
2MHKZN	0,073	9,81	-1,9	101,0	1,0	328,6	9,5	BİNEN	0,045	8,75	-12,5	113,1	13,1	313,4	4,5
23DMPT	0,026	10,2	2,0	98,1	-1,9	332,1	10,7	123TMB	0,025	10,2	2,0	106,0	6,0	307,8	2,6
3MHKZN	0,021	10,5	5,0	99,6	-0,4	305,0	1,7	DEKAN	0,069	10,1	1,0	109,4	9,4	321,2	7,1
224TMP	0,019	10,4	4,0	100,2	0,2	298,0	-0,7	135TMB	0,018	10,2	2,0	105,6	5,6	306,4	2,1
HEPTAN	0,026	11,0	10,0	100,8	0,8	295,4	-1,5	13DEBN	0,019	10,1	1,0	108,8	8,8	304,6	1,5
MSHKZN	0,021	10,8	8,0	98,5	-1,5	298,0	-0,7	14DEBN	0,026	10,1	1,0	109,1	9,1	303,8	1,3
234TMP	0,021	10,2	2,0	100,8	0,8	302,4	0,8	UNDKN	0,048	10,3	3,0	113,2	13,2	314,4	4,8
TOLUEN	0,273	10,1	1,0	101,4	1,4	295,0	-1,7	* 30 L numune hacmi varsayılarak hesaplanmıştır.							

2.4 Modelleme Yöntemi

Hava kalitesi modellemesinde, model girdi verisi bakımından, kullanılan iki temel yöntem mevcuttur: Kaynak-uyumlu modelleme (dispersiyon modelleri) ve reseptör-uyumlu modelleme (reseptör modelleri). Dispersiyon modellerinde temel hedef, model alanında hava kalitesini etkileyen, bütün kirleticiler için kütleli emisyon hızları ve fiziki özellikleri bilinen kaynak ya da kaynaklardan atmosfere atılan kirleticilerin, rüzgar hızı ve yönü, sıcaklık, yağış gibi meteorolojik parametreler ve gerekli hallerde model alanının topografik özellikleri ile birlikte, model alanı içinde hava kalitesi üzerindeki etkilerini belirlemek, kısa ve uzun vadeli ortalama atmosferik konsantrasyonlarını tahmin etmektir. Bu yönüyle dispersiyon modelleri mevcut ya da planlanan emisyon kaynaklarının sebep oldukları ya da olacakları atmosferik kirlilik seviyelerini tahmin etmek için kullanılır.

Reseptör modelleri, model alanına etki eden kaynak ya da kaynakların kütleli emisyon hızları ve fiziki özellikleri ve/veya model alanında etkili olan meteorolojik ve topografik şartlar bilinmediği durumlarda kullanılır. Reseptör modellerinin çıktıları kullanılan modele göre değişiklik göstermektedir. Bu modellerin temel hedefi, bir alıcı noktada bütün kirleticiler için saatlik ya da 24 saatlik ölçümlerdeki kirletici konsantrasyonlarında belirlenebilecek eğilimleri saptamaktır. Bu sayede kirleticilerin kaynakları ve hatta bu kaynakların alıcı ortam kirletici konsantrasyonlarına katkıları da belirlenebilmektedir. En yaygın olarak kullanılan reseptör modelleri, asal bileşen faktör analizi (Principal Component Analysis – PCA), kimyasal kütle dengesi analizi (Chemical Mass Balance – CMB), pozitif matris faktörizasyonu (Positive Matrix Factorization – PMF) olarak sayılabilir. Bundan başka Unmix reseptör modeli de USEPA tarafından geliştirilmiş ve dağıtılmaktadır. Bunların arasından seçilen üç reseptör modelinin teorileri ilerleyen başlıklarda kısaca anlatılmıştır.

2.4.1 Kimyasal Kütle Dengesi

CMB modelinin teorisi EK B’de verilmiştir. CMB modelinin uygulanabilmesi için bilinmesi gereken en önemli parametre, şüphesiz kaynak profillerinin doğru tahminleridir. Kaynak profillerinin ölçüm süresince bile değiştiği, ancak modelin, belirli bir seviyeye kadar bu sapmaları tolere edebildiği bilinmektedir [51, 131]. Buna rağmen,

farklı zamanlarda, farklı mekanlar ve farklı emisyon kaynakları için geliştirilen kaynak profillerini incelemek gerekir. Kaynak profilleri ile ilgili olarak yapılan en önemli çalışma, USEPA tarafından yürütülen ve 1990 yılında tamamlanarak yayınlanan UOB emisyon profili çalışmasıdır [156]. Yayınlanan raporda 400'e yakın kaynak profiline yer verilmiştir. Bu kaynaklar arasında, karbon siyahı üretimi, boya ve vernik üretimi, gıda sektörü, tekstil sektörü, organik kimyasal üretimi gibi kaynaklar mevcuttur. Ne var ki, yayınlanan raporda verilen emisyon profillerinin bugün, geçerliliğini ne kadar koruduğu tartışmalıdır. Zira, geçen 20 yılda teknoloji ve kullanılan yakıtlarda değişiklikler mevcuttur [10]. Yapılan daha yeni bir çalışmada, Na ve arkadaşları, Seul atmosferinde etkili 5 büyük VOC kaynağı için emisyon profili oluşturmuşlardır [132]. Bu kaynaklar, trafik, benzin buharlaşması, boya solventleri kullanımı, doğal gaz ve LPG kullanımı olarak sayılmıştır. Na tarafından yapılan bir başka çalışmada, trafik kaynaklı VOC emisyonları üzerine yoğunlaşmış, Seul için trafik emisyon profili oluşturulmuştur [50]. Elde edilen sonuçlara göre, n-bütan, toluen, etilen, m/p-ksilen ve 1,2,4-trimetilbenzen, trafik kaynaklı emisyonlarda en baskın türler olarak ortaya çıkmıştır. Bunlardan başka, çok sayıda araştırmacı tarafından farklı kaynakların emisyon profilleri araştırılmış ve muhtelif bölgeler ve kaynaklar için çok sayıda emisyon profili geliştirilmiştir [105, 106, 107, 108, 109].

Emisyon profilleri ile ilgili daha yeni bir çalışma, yine USEPA tarafından yürütülmüş ve sonuçlar Speciate v4.2 isimli bir programla yayınlanmıştır [63]. Oluşturulan veritabanında 8700'ün üzerinde kaynak profili bulunmaktadır.

2.4.2 Asal Bileşen Analizi

Asal bileşen faktör analizinin (Principal Component Analysis – PCA) temel hedefi ölçümler yapılan alıcı noktadaki atmosferik kirletici konsantrasyonlarını etkileyen muhtemel kaynakları ortaya koymaktır [133]. PCA, kirletici türlerin alıcı ortam konsantrasyonlarındaki değişimler üzerine kurulu olup, kaynak tanımlaması için kullanılır [134]. PCA metodunun kullanımı için bir alıcı noktada, belirli bir ortalama periyodunda, belirli kirleticilerin belirli bir zaman diliminde ölçülmüş konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulur ki böyle bir veri setinde sonuçlar, kirletici tipleri satırlarda, ölçüm sonuçları kolonlarda olmak üzere boyutu kirletici sayısı ve ölçüm

sayısına bağılı olan bir matris formunda elde edilir. PCA teorisine göre, bir alıcı noktada farklı kirleticiler için belirli ortalama periyodunda uzun bir zaman dilimi için alınmış ölçüm sonuçları, bu alıcı noktadaki kirliliği etkileyen kaynakların parmak izlerini (fingerprints) yani karakterlerini taşımaktadır [135]. Asal bileşen analizinin detayları EK C’de verilmiştir.

2.4.3 Pozitif Matris Faktörizasyonu

Pozitif matris faktörizasyonu bir faktör analitik metot olup, farklı kirletici türlerin farklı ölçümlerdeki ortam konsantrasyonlarını içeren bir konsantrasyon matrisini faktör profilleri ve faktör katkıları olmak üzere iki farklı matrise ayırır. Bu faktör profilleri matrisi kullanıcı tarafından yorumlanmalıdır. PMF modelinin detaylarına EK D’de yer verilmiştir.

2.5 Meteoroloji

YTÜ Davutpaşa Kampüsü’ne ait meteorolojik veriler, İnşaat Fakültesi çatısına kurulan Davis Marka bir meteoroloji istasyonu ile 10 dakika aralıklarda toplanmıştır. Toplanan meteorolojik veriler sıcaklık, yağış, rüzgar hızı ve yönünü içermekte olup, bu meteorolojik veriler modelde/modellerde kullanılmamış; sadece model sonuçlarının tutarlı olduğunu teyit etmek amacıyla değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında 24 Mart 2011 ve 9 Haziran 2011 tarihleri arasında, ayrı ayrı gece ve gündüz saatlerini temsil eden toplam 207 adet dış ortam UOB örnekleme ve ölçümü yapılmış olup, bütün ölçümlerin sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Analizi yapılan türler arasında ortalama konsantrasyonu en büyük olan tür toluen ($24,7 \pm 25,4 \mu\text{g.m}^{-3}$) olarak göze çarpmaktadır. Bunu sırasıyla hekzan ($8,76 \pm 15,6 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 2-metilpentan ($3,89 \pm 6,29 \mu\text{g.m}^{-3}$) ile 3-metilpentan ($3,59 \pm 6,00 \mu\text{g.m}^{-3}$) izlemektedir. Toluene konsantrasyonları, izlenen diğer hedef türlerin ortam konsantrasyonlarından oldukça yüksektir. Bütün türler ortalama konsantrasyonlarına göre büyükten küçüğe doğru sıralandığında toluenden başlayarak hızlı bir düşüş görülmekte; diğer türlerin konsantrasyonları arasında çok büyük farklar olmadığı göze çarpmaktadır. İzlenen türler arasında 2,3,4-trimetilpentan, 1,3-dietilbenzen ve izoprene analizlerin çoğunda rastlanamamış, sadece istatistiki değerlendirmeler amacıyla Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Bunların MAL altında kalan ölçüm sonuçları MAL değeri ile doldurulmuştur. Bunların haricinde ölçümü yapılan hedef türler arasında ortam konsantrasyonları en düşük olan türler sırasıyla izopropilbenzen ($0,07 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$), 2,2,4-trimetilpentan ($0,07 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 3-metilheptandır ($0,09 \pm 0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$). Buna göre ölçümü yapılan bütün türler arasında en yüksek ve en düşük konsantrasyonların oranı (toluen:izopropilbenzen) 123 ile 521 kat arasında değişmektedir.

Çizelge 3.1’de analizleri yapılan türlerin en düşük ve en yüksek dış ortam konsantrasyonları da verilmiştir. Toluene, ölçülen en yüksek ve en düşük konsantrasyonları sırasıyla 133 ve $1,42 \mu\text{g.m}^{-3}$ olurken hekzan konsantrasyonları 0,22 ila $116 \mu\text{g.m}^{-3}$ arasında; 2-metilpentan konsantrasyonları ise 0,17 ila $44,9 \mu\text{g.m}^{-3}$

arasında değişmiştir. Ölçülen 3-metilpentan ve metilsiklopentan konsantrasyonları sırasıyla 0,12–44 ve 0,08–39,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ arasında seyretmiştir.

Çizelge 3.1 Bütün ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	En düşük*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	En yüksek*
2MBÜT	3,17	2,24	0,61	1,67	2,52	3,81	12,2
1PNTEN	0,12	0,05	0,05	0,09	0,12	0,14	0,31
PENTAN	1,72	1,08	0,33	0,87	1,53	2,23	6,75
İZOPRN	0,32	0,07	0,29	0,29	0,29	0,30	0,76
T2PNTN	0,13	0,07	0,05	0,09	0,10	0,16	0,39
C2PNTN	0,11	0,05	0,04	0,08	0,09	0,11	0,32
SKLPTN	0,32	0,27	0,08	0,19	0,24	0,32	2,08
23DMBT	0,73	0,95	0,08	0,21	0,31	0,92	6,29
2MPNTN	3,89	6,29	0,17	0,62	1,36	4,71	44,9
3MPNTN	3,59	6,00	0,12	0,50	1,25	4,24	44,0
HEKZAN	8,76	15,6	0,22	1,02	2,61	9,96	116
MSPNTN	3,12	5,35	0,08	0,41	1,06	3,84	39,4
24DMPT	0,18	0,22	0,02	0,06	0,10	0,21	1,52
BENZEN	1,86	1,02	0,35	1,12	1,64	2,22	6,73
SKLHKZ	0,83	1,14	0,06	0,21	0,37	1,10	7,78
2MHKZN	0,21	0,18	0,07	0,08	0,14	0,30	0,86
23DMPT	0,11	0,08	0,04	0,06	0,08	0,14	0,43
3MHKZN	0,28	0,18	0,07	0,14	0,22	0,35	1,01
224TMP	0,07	0,04	0,02	0,04	0,06	0,09	0,27
HEPTAN	0,25	0,15	0,06	0,13	0,20	0,34	0,75
MSHKZN	0,13	0,11	0,02	0,05	0,10	0,20	0,51
234TMP	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07
TOLUEN	24,7	25,4	1,42	7,01	12,7	40,5	133
2MHPTN	0,09	0,05	0,02	0,05	0,07	0,12	0,26
3MHPTN	0,07	0,05	0,02	0,04	0,06	0,09	0,30
OKTAN	0,16	0,13	0,02	0,06	0,12	0,22	0,68
ETBNZN	0,76	0,62	0,11	0,31	0,50	1,04	2,96
MPKSLN	2,46	1,95	0,34	1,06	1,72	3,38	9,56
STİREN	1,28	1,73	0,03	0,23	0,53	1,42	8,31
OKSLEN	0,77	0,62	0,03	0,32	0,52	1,13	2,94
NONAN	0,47	0,42	0,05	0,15	0,31	0,67	2,03
İPBNZN	0,07	0,04	0,02	0,04	0,05	0,09	0,23
APİNEN	0,29	0,34	0,04	0,08	0,21	0,34	2,31
PRBNZN	0,09	0,08	0,02	0,04	0,05	0,13	0,36
PETOLN	0,36	0,30	0,05	0,15	0,23	0,48	1,41
METOLN	0,18	0,12	0,04	0,09	0,13	0,24	0,57
OETOLN	0,18	0,13	0,04	0,09	0,12	0,25	0,67
124TMB	0,20	0,16	0,03	0,09	0,13	0,29	0,77
BPİNEN	0,15	0,17	0,05	0,07	0,10	0,19	1,31
123TMB	0,55	0,45	0,08	0,22	0,34	0,76	2,12
DEKAN	0,51	0,64	0,07	0,07	0,19	0,85	3,54
135TMB	0,23	0,16	0,04	0,10	0,15	0,31	0,79
13DEBN	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,49
14DEBN	0,14	0,13	0,03	0,05	0,09	0,19	0,59

Çizelge 3.1 Devamı

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	En düşük*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	En yüksek*
UNDKN	0,26	0,25	0,05	0,06	0,16	0,35	1,36
* Ortalama: Bütün ölçüm sonuçlarının ortalaması ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
Standart sapma: Bütün ölçüm sonuçlarının standart sapması							
En düşük: Ölçülen en küçük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
Birinci çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %25'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
Medyan: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının ortasına karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
Üçüncü çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %75'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
En yüksek: Ölçülen en büyük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)							
n = 207 ölçüm							

Ölçülen türlerin en yüksek ve en düşük ortam konsantrasyonları arasındaki oranlar incelendiğinde, YTÜ Davutpaşa Kampüsü içinde dış ortam UOB konsantrasyonlarının sırasıyla hekzan (527), metilsiklopentan (493) ve 3-metilpentan (367) gölgesinde şekillendiğini söylemek mümkündür. Bunlardan başka, stiren (277), 2-metilpentan (264) ve sikloheksanın da (130) dış ortam konsantrasyonlarının şekillenmesinde etkin rol oynadıkları görülebilmektedir. Buna karşılık yanma proseslerinde yakıtın eksik yanmasından kaynaklandığı bilinen, doymamış hidrokarbonlar olan pentenlerin (1-penten, t-2-penten ve c-2-penten) en yüksek ortam konsantrasyonlarının en düşük ortam konsantrasyonlarına oranları 10'dan daha küçük olup, bunların bütün ölçümlerde bir arkaplan parametresi olduklarını düşünmek hiç de yanıltıcı olmaz. Zira kampüs, işlek caddeler ve otoyollarla çevrili olup, bunlara ek olarak civarda ısı ihtiyacını fosil yakıtların yakılmasıyla karşılayan sanayi tesisleri olduğu bilinmektedir.

Çizelge 3.2, gündüz saatlerine karşılık gelen numunelerin analiz sonuçlarını özetlemektedir. Gündüz ölçümlerinde de dış ortam konsantrasyonu en yüksek olan türler sırasıyla tolueen ($28,9 \pm 28,3 \mu\text{g.m}^{-3}$), hekzan ($11,4 \pm 18,4 \mu\text{g.m}^{-3}$), 2-metilpentan ($4,93 \pm 7,40 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 3-metilpentan ($4,6 \pm 7,08 \mu\text{g.m}^{-3}$) olurken bu türlerin hepsi için gündüz ortalama konsantrasyonların, tüm gün ortalama konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Yani bu türlerin gündüz saatlerinde atmosfere atıldığı sonucuna ulaşılabilir. Gündüz ölçümlerinde de en düşük konsantrasyonlar

izopropilbenzen ($0,07 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$), 3-metilheptan ($0,08 \pm 0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 2,2,4-trimetilpentana ($0,08 \pm 0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$) aittir.

Ölçümü yapılan hedef türlerin arasında en yüksek konsantrasyonun en düşük konsantrasyona oranı en büyük olan tür yine hekzandır (400). Bu durum, hekzan emisyonlarının gündüz saatlerinde de büyük değişimler gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu oran, stiren (277) , metilsiklopentan (263), 3-metilpentan (231), 2-metilpentan (195) ve siklohekzan (111) için de oldukça yüksektir. Bu durum, özellikle solvent olarak kullanılan bu türlerin emisyonlarının gündüz saatleri dahilinde de oldukça değişken olduğu ve kaynaklarının sürekli değil, kesikli olduğu yönünde de yorumlanabilir. En yüksek – en düşük konsantrasyon oranı için en küçük değerler, gündüz ölçümleri için de pentenlerle göze çarpmaktadır.

Çizelge 3.2 Gündüz ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	Minimum*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	Maksimum*
2MBÜT	3,26	2,13	0,61	1,70	2,72	4,37	11,5
1PNTEN	0,14	0,04	0,05	0,11	0,13	0,16	0,31
PENTAN	1,57	0,89	0,33	0,84	1,38	2,10	4,58
İZOPRN	0,32	0,07	0,29	0,29	0,29	0,32	0,76
T2PNTN	0,13	0,07	0,06	0,09	0,11	0,16	0,39
C2PNTN	0,11	0,06	0,05	0,08	0,09	0,11	0,32
SKLPTN	0,37	0,31	0,09	0,22	0,27	0,40	2,08
23DMBT	0,90	1,09	0,11	0,25	0,34	1,15	6,29
2MPNTN	4,93	7,40	0,23	0,83	1,55	6,04	44,9
3MPNTN	4,60	7,08	0,19	0,74	1,43	5,55	44,0
HEKZAN	11,4	18,4	0,29	1,53	3,74	14,2	116
MSPNTN	4,01	6,31	0,15	0,60	1,34	4,77	39,4
24DMPT	0,22	0,26	0,03	0,07	0,11	0,26	1,52
BENZEN	1,85	0,98	0,35	1,18	1,69	2,21	6,73
SKLHKZ	1,01	1,33	0,07	0,23	0,40	1,34	7,78
2MHKZN	0,24	0,19	0,07	0,1	0,15	0,35	0,86
23DMPT	0,12	0,08	0,04	0,07	0,08	0,16	0,43
3MHKZN	0,30	0,20	0,09	0,17	0,23	0,45	1,01
224TMP	0,08	0,05	0,02	0,04	0,06	0,09	0,27
HEPTAN	0,26	0,15	0,06	0,15	0,21	0,36	0,75
MSHKZN	0,14	0,11	0,02	0,05	0,09	0,21	0,51
234TMP	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07
TOLUEN	28,9	28,3	1,84	9,42	13,3	50,5	133
2MHPTN	0,09	0,05	0,02	0,05	0,07	0,12	0,26
3MHPTN	0,08	0,05	0,02	0,04	0,06	0,1	0,3
OKTAN	0,17	0,14	0,02	0,06	0,14	0,21	0,68
ETBNZN	0,86	0,65	0,11	0,34	0,61	1,21	2,96
MPKSLN	2,78	2,05	0,36	1,11	2,08	4,02	9,56

Çizelge 3.2 Devamı

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	Minimum*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	Maksimum*
STİREN	1,47	2,00	0,03	0,20	0,51	1,70	8,31
OKSLEN	0,87	0,64	0,03	0,36	0,64	1,28	2,94
NONAN	0,49	0,43	0,05	0,16	0,35	0,68	2,03
İPBNZN	0,07	0,04	0,02	0,04	0,05	0,09	0,23
APİNEN	0,22	0,22	0,04	0,05	0,16	0,31	1,34
PRBNZN	0,09	0,08	0,02	0,04	0,05	0,14	0,36
PETOLN	0,37	0,30	0,05	0,15	0,23	0,55	1,41
METOLN	0,18	0,12	0,04	0,10	0,13	0,25	0,57
OETOLN	0,19	0,14	0,04	0,09	0,12	0,26	0,67
124TMB	0,21	0,16	0,03	0,09	0,13	0,30	0,77
BPİNEN	0,12	0,10	0,05	0,06	0,09	0,16	0,58
123TMB	0,56	0,46	0,08	0,22	0,33	0,84	2,12
DEKAN	0,50	0,58	0,07	0,07	0,17	0,86	2,36
135TMB	0,23	0,16	0,04	0,10	0,15	0,32	0,79
13DEBN	0,04	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,49
14DEBN	0,14	0,12	0,03	0,05	0,09	0,19	0,54
UNDKN	0,25	0,23	0,05	0,06	0,16	0,36	0,99

* Ortalama: Bütün ölçüm sonuçlarının ortalaması ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Standart sapma: Bütün ölçüm sonuçlarının standart sapması

En düşük: Ölçülen en küçük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Birinci çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %25'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Medyan: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının ortasına karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Üçüncü çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %75'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

En yüksek: Ölçülen en büyük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

n = 207 ölçüm

Gece ölçümlerinde de en yüksek dış ortam konsantrasyonları $17,3 \pm 17,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ ile yine toluene aittir (Çizelge 3.3). Toluene, sırasıyla hekzan ($4,16 \pm 6,62 \mu\text{g.m}^{-3}$), 2-metilbütan ($3,02 \pm 2,42 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 2-metilpentan ($2,05 \pm 2,81 \mu\text{g.m}^{-3}$) takip etmektedir. Gece konsantrasyonlarının gündüz konsantrasyonlarından en temel farkı bu sıralamada ortaya çıkmaktadır. Zira, 2-metilbütanın gece konsantrasyonları, gündüz ölçümlerindeki duruma göre büyük farklılık göstermemiş olmasına rağmen sıralamada ön plana çıkmıştır. Bu durum, özellikle park halindeki araçlardan atmosfere atılan evaporatif emisyonların gece saatlerinde daha etkin olmasıyla açıklanmıştır. Gece saatlerinde de en düşük konsantrasyonlar sırasıyla 3-metilheptan ($0,06 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$), izopropilbenzen ($0,06 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve 2,2,4-trimetilpentana ($0,07 \pm 0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$) aittir.

Gece ölçümlerinde bir başka dikkat çekici husus da en yüksek – en düşük konsantrasyon oranlarıdır. En yüksek oranlar hekzan (142), metilsiklopentan (139), metilsikloheksan (139) ve 3-metilpentan (99) için elde edilmiş olup, bu oranlar gündüz ölçümlerindeki değerlere nazaran çok daha düşüktür. Bu durum, emisyonların gündüz gerçekleşip, akşamları durması ve gece saatlerinde etkilerinin giderek azalmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 3.3 Gece ölçüm sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	Minimum*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	Maksimum*
2MBÜT	3,02	2,42	0,65	1,69	2,36	3,27	12,2
1PNTEN	0,10	0,05	0,05	0,07	0,10	0,11	0,29
PENTAN	1,98	1,33	0,47	0,94	1,67	2,41	6,75
İZOPRN	0,31	0,05	0,29	0,29	0,29	0,29	0,53
T2PNTN	0,12	0,07	0,05	0,08	0,09	0,15	0,31
C2PNTN	0,09	0,05	0,04	0,07	0,08	0,09	0,25
SKLPTN	0,22	0,14	0,08	0,15	0,19	0,27	0,84
23DMBT	0,45	0,50	0,08	0,15	0,25	0,48	2,34
2MPNTN	2,05	2,81	0,17	0,41	0,79	1,83	13,5
3MPNTN	1,81	2,54	0,12	0,35	0,67	1,57	11,9
HEKZAN	4,16	6,62	0,22	0,65	1,50	3,08	31,2
MSPNTN	1,56	2,32	0,08	0,29	0,62	1,20	11,1
24DMPT	0,11	0,10	0,02	0,04	0,07	0,14	0,53
BENZEN	1,88	1,1	0,52	1,09	1,60	2,19	5,92
SKLHKZ	0,22	0,14	0,08	0,15	0,19	0,27	0,84
2MHKZN	0,17	0,15	0,07	0,07	0,11	0,21	0,75
23DMPT	0,08	0,05	0,04	0,05	0,07	0,10	0,27
3MHKZN	0,23	0,15	0,07	0,12	0,19	0,28	0,78
224TMP	0,07	0,04	0,03	0,04	0,06	0,10	0,20
HEPTAN	0,22	0,14	0,06	0,12	0,19	0,26	0,68
MSHKZN	1,56	2,32	0,08	0,29	0,62	1,20	11,1
234TMP	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07
TOLUEN	17,3	17,1	1,42	4,4	9,73	21,4	64,9
2MHPTN	0,08	0,05	0,03	0,04	0,06	0,12	0,21
3MHPTN	0,06	0,04	0,02	0,04	0,05	0,08	0,16
OKTAN	0,15	0,11	0,03	0,06	0,10	0,22	0,45
ETBNZN	0,58	0,51	0,11	0,27	0,37	0,67	2,45
MPKSLN	1,89	1,62	0,34	0,95	1,26	2,17	8,34
STİREN	0,93	1,04	0,12	0,28	0,54	1,09	4,31
OKSLEN	0,59	0,53	0,12	0,28	0,39	0,71	2,55
NONAN	0,45	0,40	0,07	0,15	0,28	0,60	1,81
İPBNZN	0,06	0,04	0,02	0,03	0,05	0,09	0,19
APİNEN	0,41	0,46	0,04	0,17	0,27	0,39	2,31
PRBNZN	0,08	0,07	0,02	0,04	0,06	0,11	0,34
PETOLN	0,34	0,29	0,09	0,15	0,29	0,43	1,31
METOLN	0,17	0,11	0,06	0,09	0,14	0,23	0,51
OETOLN	0,18	0,13	0,05	0,08	0,15	0,23	0,57

Çizelge 3.3 Devamı

Tür	Ortalama*	Standard Sapma*	Minimum*	Birinci Çeyrek*	Medyan*	Üçüncü Çeyrek*	Maksimum*
124TMB	0,20	0,15	0,05	0,08	0,16	0,25	0,71
BPİNEN	0,20	0,24	0,05	0,09	0,11	0,21	1,31
123TMB	0,52	0,45	0,12	0,21	0,43	0,67	2,03
DEKAN	0,55	0,75	0,07	0,07	0,29	0,64	3,54
135TMB	0,23	0,17	0,06	0,10	0,18	0,30	0,77
13DEBN	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,09
14DEBN	0,15	0,14	0,03	0,05	0,08	0,18	0,59
UNDKN	0,55	0,75	0,07	0,07	0,29	0,64	3,54

* Ortalama: Bütün ölçüm sonuçlarının ortalaması ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Standart sapma: Bütün ölçüm sonuçlarının standart sapması

En düşük: Ölçülen en küçük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Birinci çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %25'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Medyan: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının ortasına karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

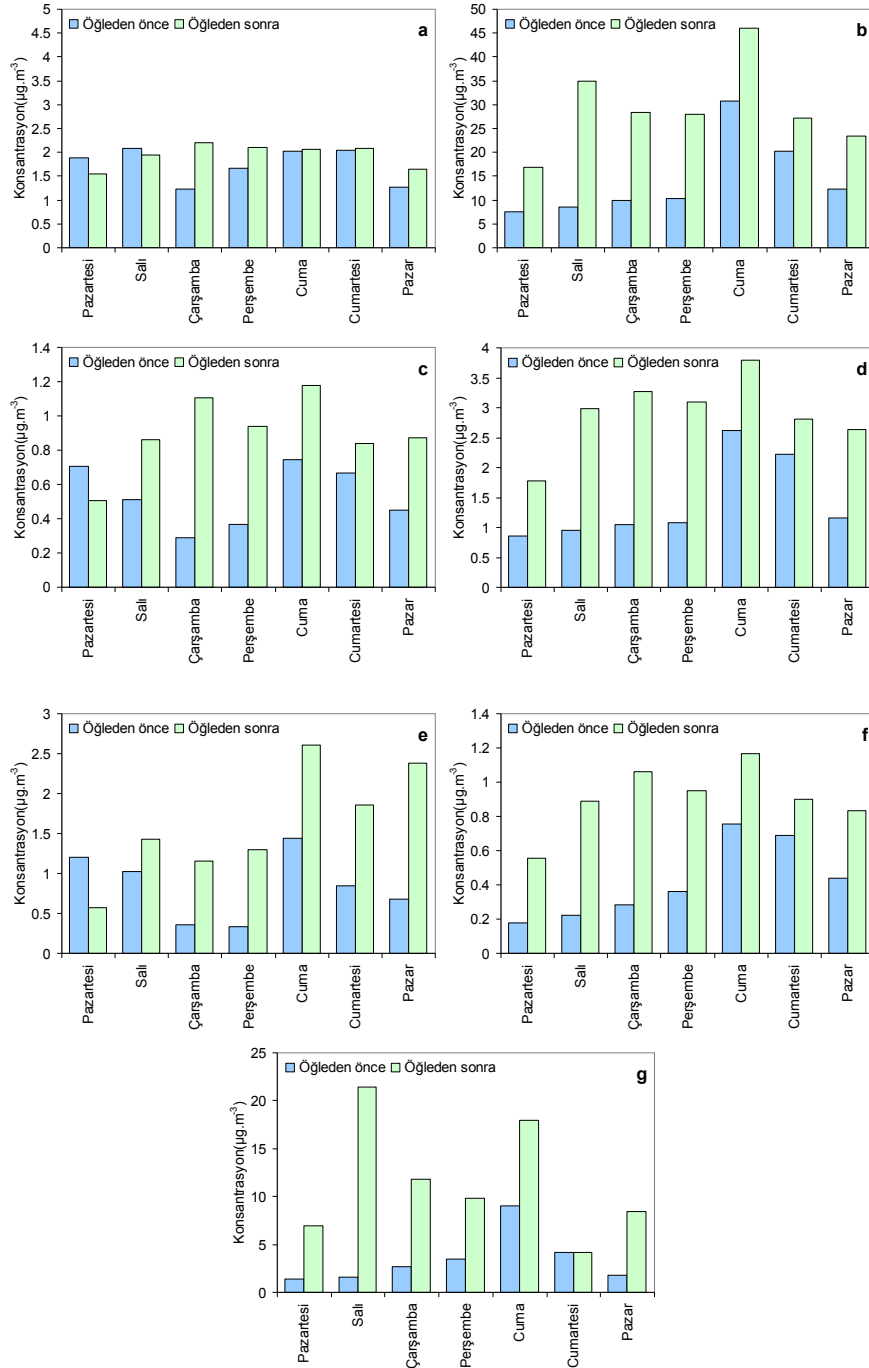
Üçüncü çeyrek: Ölçüm sonuçları küçükten büyüğe dizildiğinde ölçüm sayısının %75'ine karşılık gelen ölçüm sonucu ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

En yüksek: Ölçülen en büyük değer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Özellikle solvent olarak kullanılan bazı türlerin gece konsantrasyonları, gündüz konsantrasyonlarına göre daha düşük olup, bu da gündüz gerçekleşen emisyonların gece saatlerinde mevcut olmamalarına karşın etkilerinin azalarak devam ettiğinin bir göstergesidir. Gece saatleri için elde edilen en yüksek – en düşük konsantrasyon oranlarının, emisyonların azalmasına karşın yüksek değerlerini koruması da bu durumla açıklanabilir.

Diğer çalışmalarla kıyaslanabilirlik açısından atmosferik ölçümleri yapılan UOB türlerinden yedi tanesi (benzen, toluen, etilbenzen, m&p-ksilen, o-ksilen, stiren ve hekzan) seçilerek bunların günlük salınımları grafiklendirilmiştir (Şekil 3.1). Şekilde, benzenin sabah saatlerindeki ortalama konsantrasyonlarının Pazartesi ve Salı günleri daha yüksek olup, Çarşamba daha düşük seviyede seyrettiği; hafta ortasından itibaren sabah saatleri konsantrasyonlarının tekrar yükselmeye başladığı ve hafta sonu tekrar çok düşük seviyelere döndüğü görülmüştür. Bu durum, hafta başında trafiğin daha yoğun, hafta ortasında trafiğin açık ve haftanın son günlerinde trafiğin tekrar yoğun olması ile açıklanmıştır. Pazar sabahları benzen konsantrasyonları en düşük seviyededir. Öğleden sonraları ise benzen konsantrasyonları hafta başından itibaren

yükselmekte; ve hafta sonuna doğru tekrar azalışa geçmektedir. Pazar günleri öğleden sonra benzen konsantrasyonları öğleden önce gözlemlenen konsantrasyonlardan daha yüksektir zira tatil günlerinde sabah saatlerinde trafik olmamakta; öğleden sonraları halk alışveriş merkezlerine akın etmektedir.

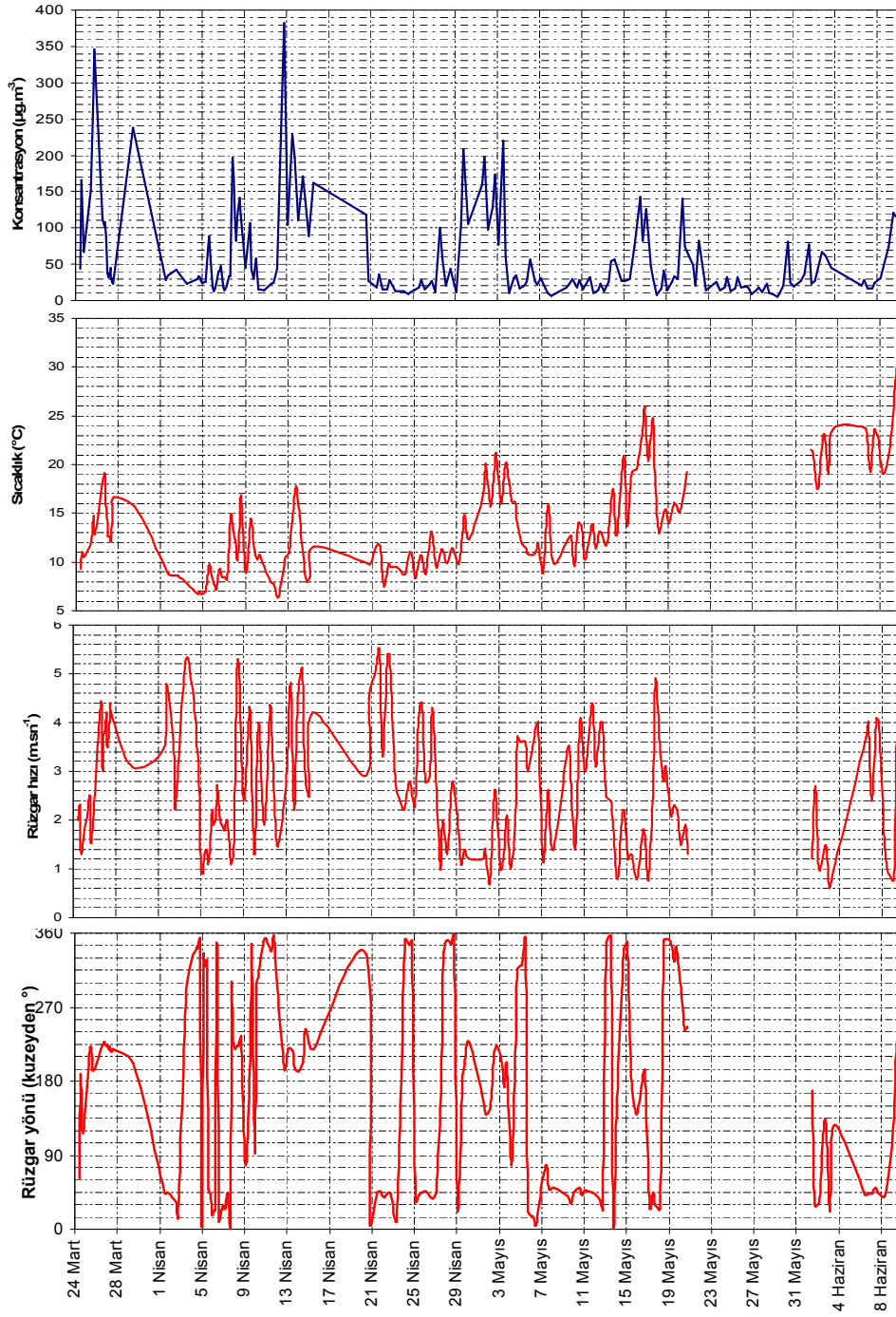


Şekil 3.1 Seçilen türlerin hafta günlerinde öğleden önce ve öğleden sonra konsantrasyonları. a) benzen, b) toluen, c) etilbenzen, d) m&p-ksilen, e) stiren, f) o-ksilen, g) hekzan.

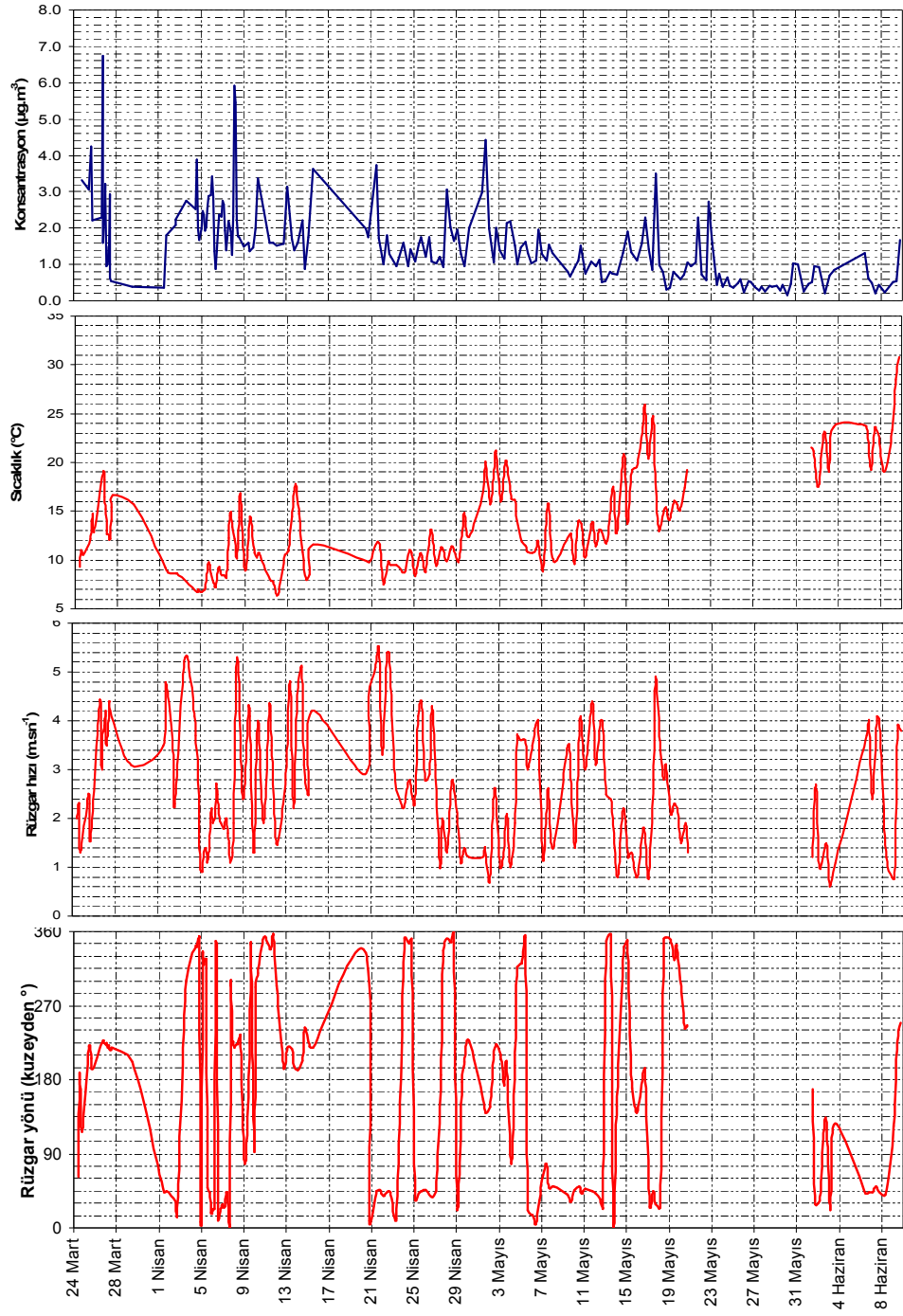
Ölçüm yapılan bölgedeki atmosferik konsantrasyonları çoğunlukla sanayi kaynaklı olduğu tahmin edilen diğer türlerden toluen, ksilenler ve hekzan konsantrasyonları Pazartesi günlerinden itibaren artışa geçmekte; hafta sonuna kadar artan bir eğilim göstererek hafta sonları ve tatil günlerinde en düşük seviyelerine kadar azalmaktadır. Bu türler için Pazar günlerindeki konsantrasyonlar en düşük değerlerini almaktadır.

Sanayi kaynaklı türlerin sabah saatlerindeki konsantrasyonları rahatlıkla saptanabilecek eğilimler gösterirlerken öğleden sonraki konsantrasyonları için genel bir eğilim olduğunu söylemek bu kadar kolay değildir. En genel haliyle bu türlerin konsantrasyonları hafta başında artışa geçmekte; hafta ortasında en yüksek değerlerine ulaşmakta ve hafta sonuna doğru azalan bir eğilim göstermektedirler. Bunun en temel açıklaması, kampüs çevresindeki küçük endüstriyel işletmelerin sürekli değil, çoğunlukla kesikli proseslerle çalıştıklarıdır.

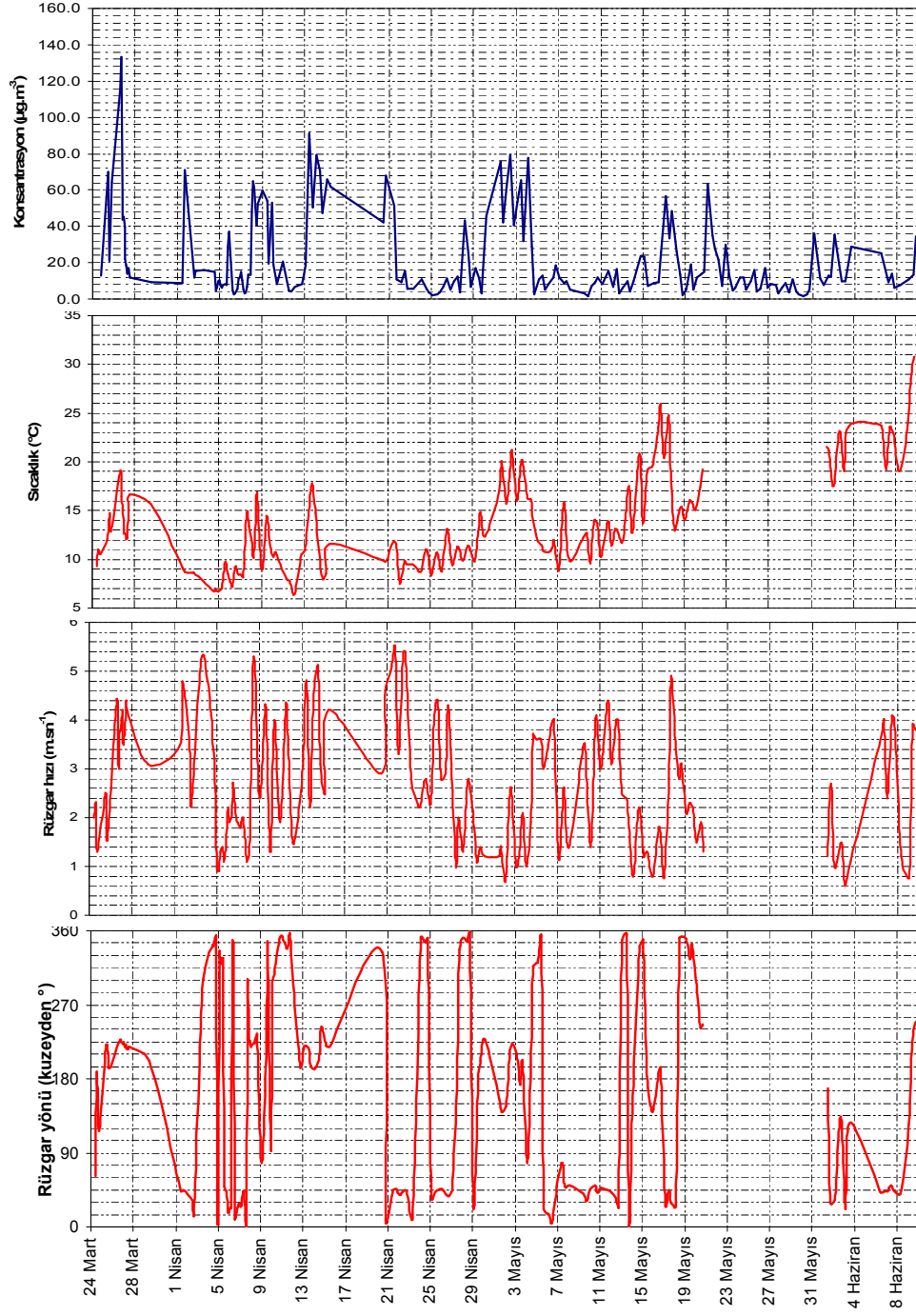
Şekil 3.2 ile Şekil 3.9'da toplam UOB konsantrasyonları ile seçilen türlerin (benzen, toluen, etilbenzen, m&p-ksilen, stiren, o-ksilen ve hekzan) ortam konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Bununla birlikte şekillerde ölçüm periyotlarına ait sıcaklık ile rüzgar hız ve yönlerine de yer verilmiş ve türlerin ortam konsantrasyonlarında meteorolojik verilere bağlı bir eğilim olup olmadığı saptanmaya çalışılmıştır. 20 Mayıs 2011 ile 1 Haziran 2011 tarihleri arasında meteorolojik veriler toplanamamış olduklarından bu tarihlere denk gelen ölçüm sonuçları için meteorolojik veriler gösterilmemiştir. Seçilen hiç bir tür için sıcaklık, rüzgar hızı ya da rüzgar yönüne bağlı bir eğilim görülememiş olup, bu durum, kampüsün her yönden endüstriyel kaynaklar ve işlek caddelerle çevrili olmasıyla açıklanmıştır. Böyle bir ortamda yapılan çok kısa vadeli ölçümlerde (1 saat gibi) belirli eğilimler gözlenmesi beklenebilir. Ancak daha uzun vadeli ölçümlerde – ki bu çalışmada 3 ila 12 saatlik numuneler toplanmıştır - rüzgarın yönü nasıl değişirse değişsin, benzer kaynaklar benzer mesafelerden etkin olduklarından ortam konsantrasyonlarında bir eğilim görmek imkansızdır.



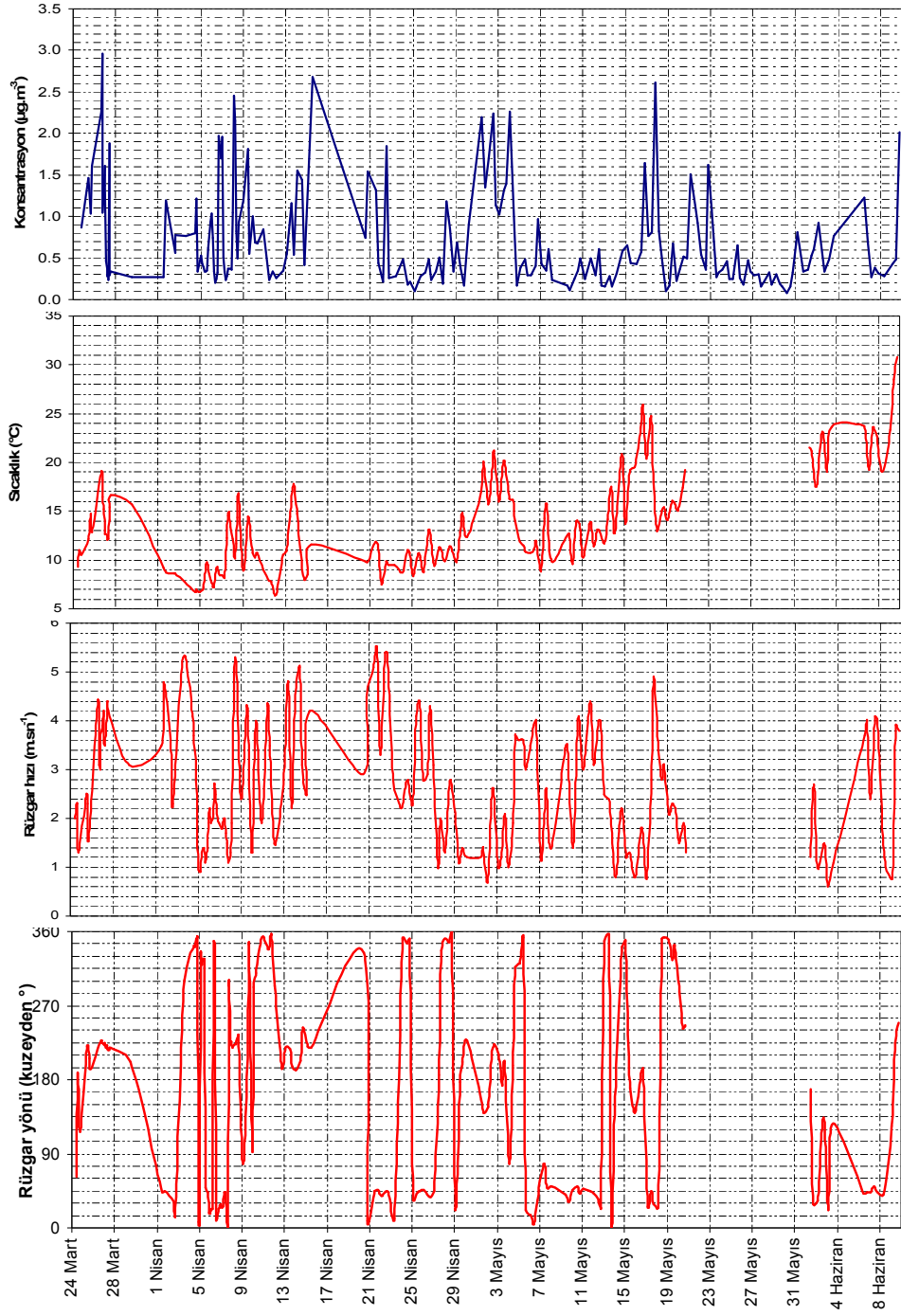
Şekil 3.2 Toplam UOB konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



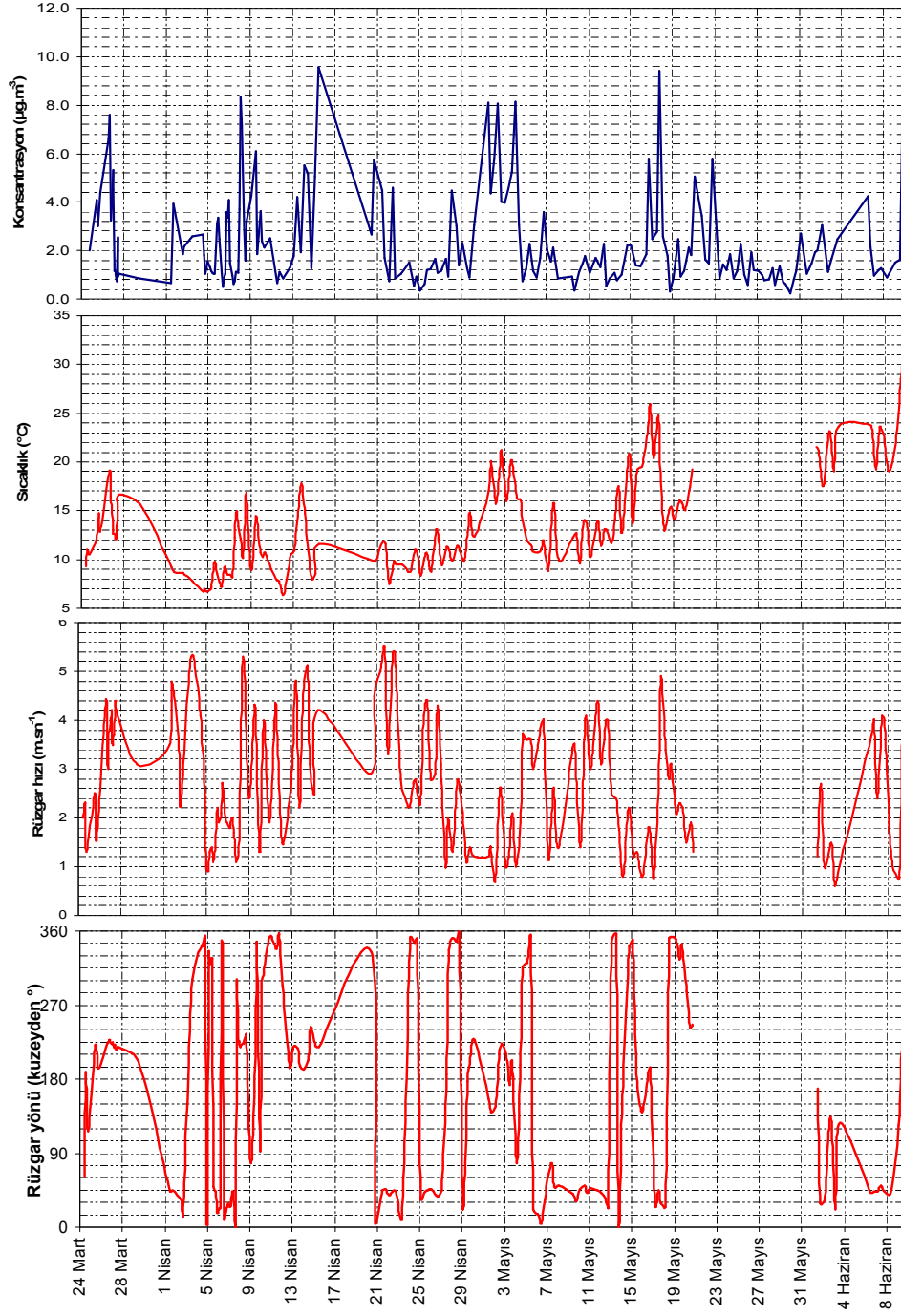
Şekil 3.3 Benzen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



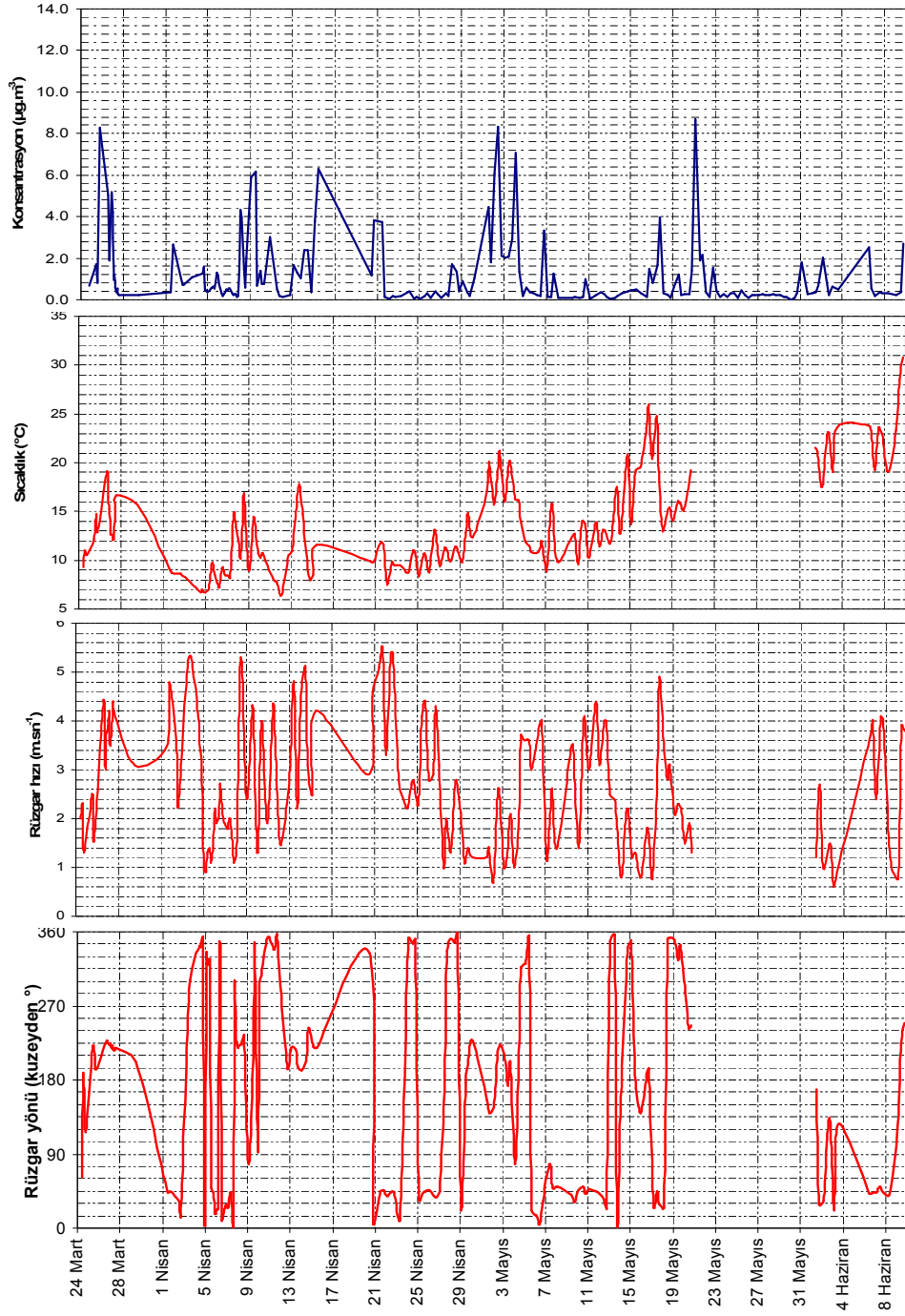
Şekil 3.4 Toluen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



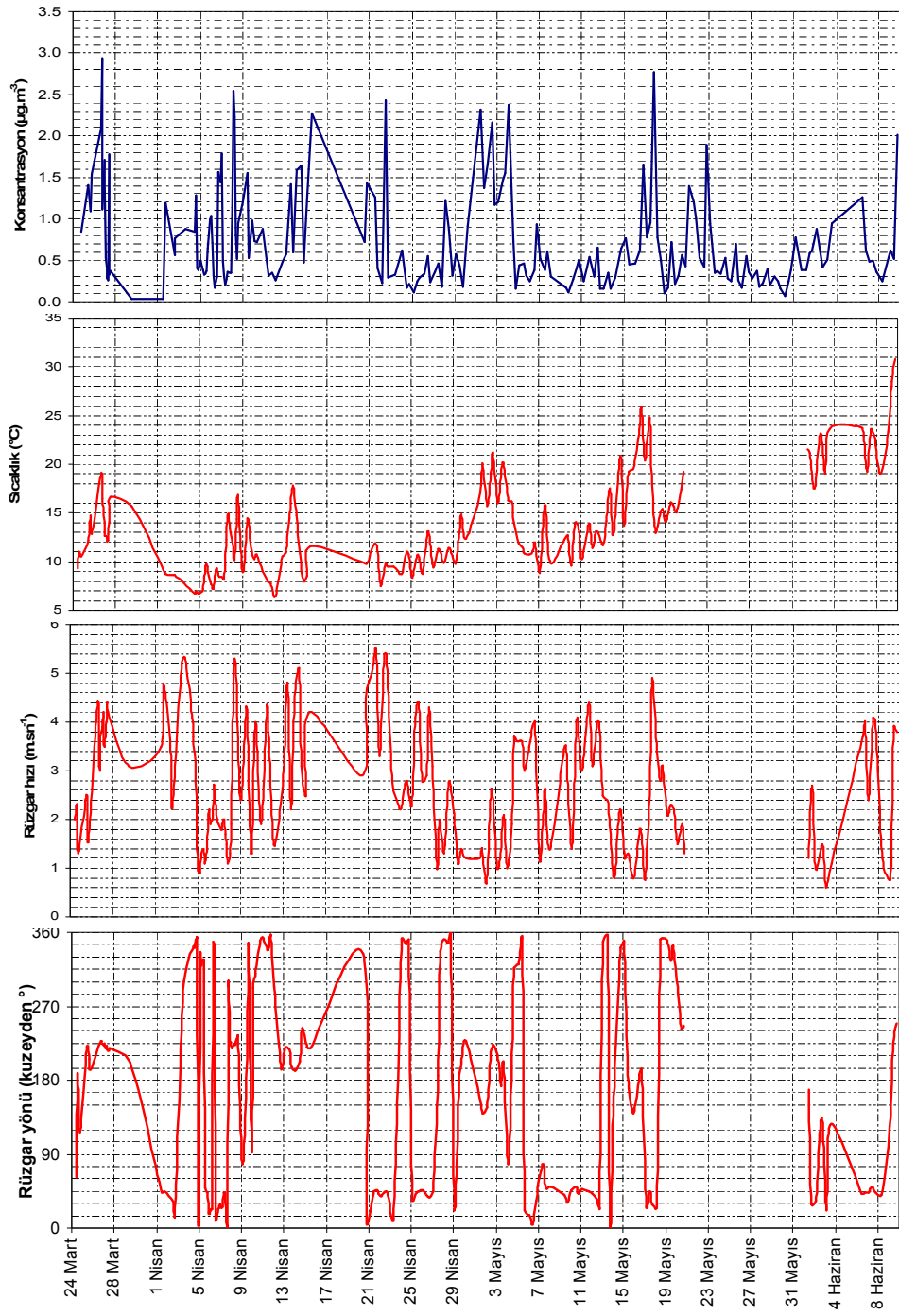
Şekil 3.5 Etilbenzen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



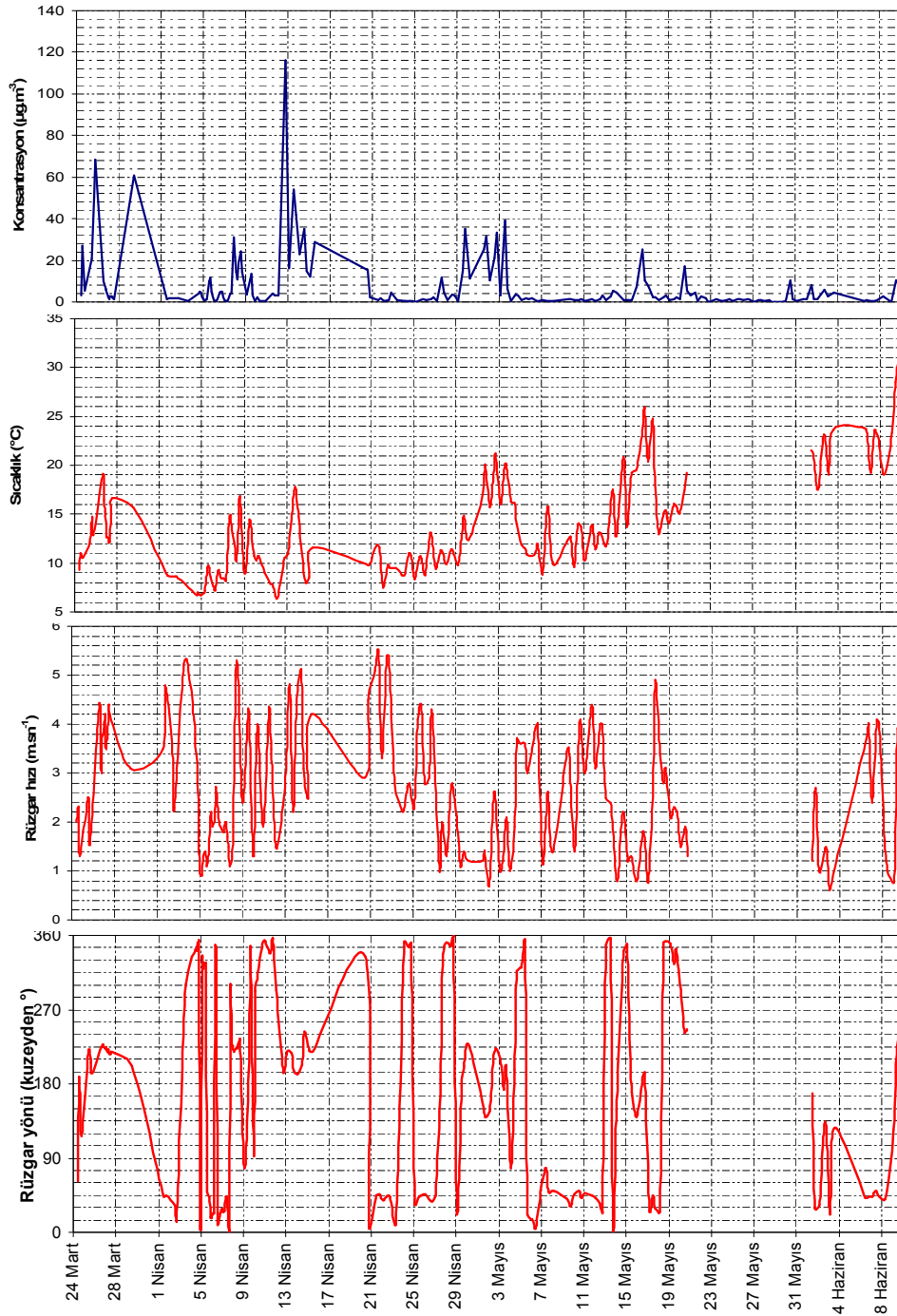
Şekil 3.6 m&p-konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



Şekil 3.7 Stiren konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



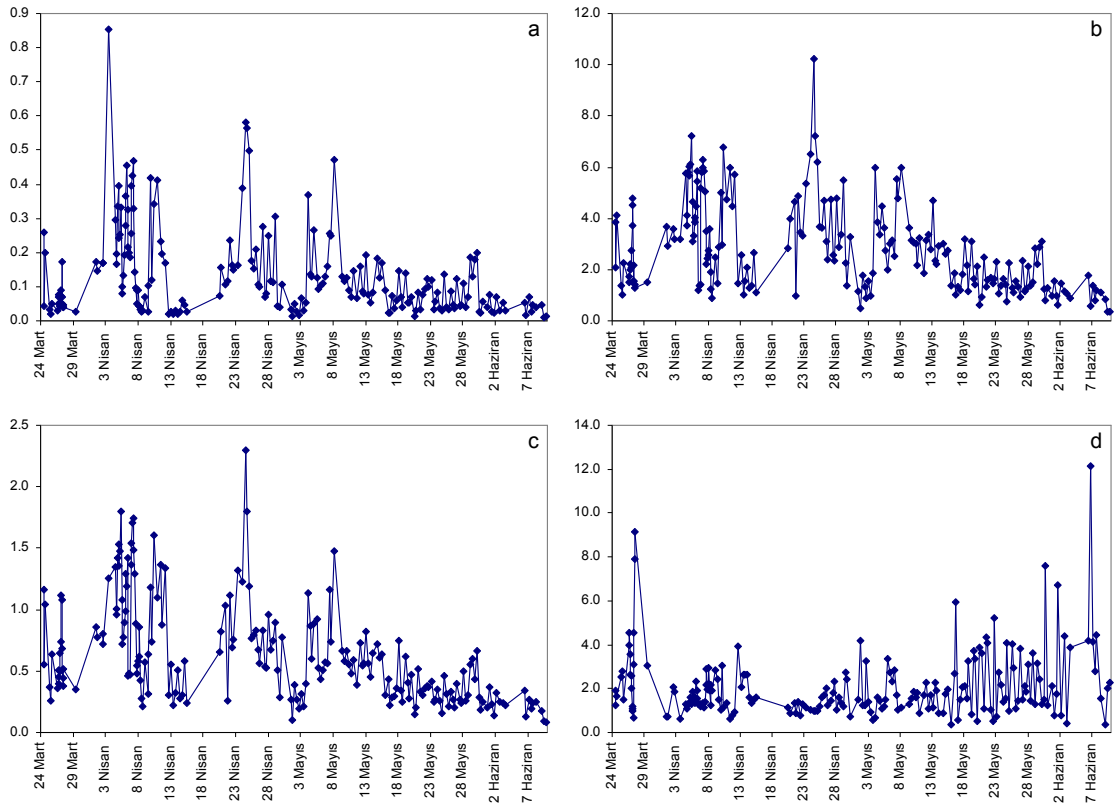
Şekil 3.8 o-ksilen konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması



Şekil 3.9 Hekzan konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve meteorolojik verilerle kıyaslanması

Atmosferik UOB kirliliğinin kaynakları ile ilgili yorum yapmak için sıkça kullanılan bir parametre de B:T oranlarıdır. B:T oranlarının 0,33 ile 0,50 arasındaki değerleri için atmosferik UOB kirliliğinin trafik emisyonları etkisinde şekillendiğini söylemek mümkündür (Müezzinoğlu vd., 2001). Kırsal alanlarda B:T oranları 0,15 – 1,00 arasında değişmektedir. Bu çalışma boyunca alınan numunelerden bazıları hafta sonu ve tatil günlerine denk gelmiş olup, tatil günlerinden bazılarında da YTÜ Davutpaşa

Kampüsü'nde ÖSYM ve Açıköğretim Fakültesi sınavları gerçekleştirilmiştir. BTEX türleri için konsantrasyon oranlarının ölçümler boyunca değişimleri Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Ölçümler boyunca 27 Mart, 3 Nisan, 10 Nisan, 17 Nisan, 24 Nisan, 1 Mayıs, 8 Mayıs, 15 Mayıs, 22 Mayıs, 29 Mayıs ve 5 Haziran günleri Pazar günlerine denk gelmiş olup, bunlardan 27 Mart 2011 Pazar günü YTÜ Davutpaşa Kampüsü'nde YGS sınavı, 3 Nisan 2011 Pazar günü Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi sınavları ve 24 Nisan 2011 Pazar günü ALES sınavı gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10.a'da açıkça görüleceği gibi bu tarihlerde kampüs içinde ölçülen atmosferik konsantrasyonlarda B:T oranları gözle görülür şekilde artmaktadır. 27 Mart 2011 tarihinde, gece saatlerinde 0,05 ila 0,09 seviyelerinde seyreden B:T oranları sabah saatlerinde çok hızlı bir şekilde 0,17 seviyelerine çıkmış olup, kampüs içinde motorlu taşıt emisyonlarının bu tarihte sabah saatlerinde arttığına işaret etmektedir. Daha sonraki hafta (3 Nisan 2011) Pazar günü B:T oranları yine hızlı bir şekilde yükselerek o gün kampüs içinde görülen trafik yoğunluğunun etkisini ortaya koymuştur. 10 Nisan 2011 tarihinde kampüste bir sınav yapılmamış olup, o gün havanın güneşli ve sıcak olması cihetiyle insanların alışveriş merkezlerine akın ettikleri varsayılmıştır. Sözü geçen haftasonunda Cumartesi gününden itibaren B:T oranları yükselmeye başlamış ve Pazar günü sabah 0,34, öğleden sonra ise 0,41 seviyelerine ulaşmıştır. Pazar akşamından itibaren B:T oranları tekrar düşüşe geçmiş ve Pazartesi sabahı 0,23 seviyelerinden hafta sonuna kadar 0,05 seviyelerine gerilemiştir. 17 Nisan 2011 tarihinde kampüste elektrik kesintisi nedeniyle 20 Nisan 2011 tarihine kadar ölçüm yapılamamış olup, 17 Nisan Pazar günü ile ilgili bir veri mevcut değildir. Buna karşılık 24 Nisan 2011 Pazar günü de kampüste ALES sınavı gerçekleştirilmiş olup, bu Pazar günü de B:T oranlarının sabah saatlerinde 0,58 seviyelerine çıkıp, öğleden sonra 0,56, takip eden gecenin ilk saatlerinde 0,50 ve ertesi sabah 0,18 seviyelerine inerek azalışa geçtiği görülmüştür.



Şekil 3.10 Benzen:toluen (a), benzen:etilbenzen (b), benzen:ksilen (c) ve 2-metilbütan:benzen (d) oranları

1 Mayıs 2011 tarihinde de kampüste bir sınav gerçekleştirilmemiş olup, halk, 1 Mayıs kutlamalarına gitmek için toplu taşıma araçlarını tercih etmiş; kutlamalara katılmamayı tercih edenlerin ise evlerini terketmedikleri düşünülmüştür. Bu durum 1 Mayıs tarihinde görülen çok düşük B:T (0,01-0,05) oranlarının nedeni olarak ölçüm sonuçlarının doğruluğunu teyit etmektedir. Bu konuda daha kesin bir yargıya varabilmek için 1 Mayıs tarihinde 2-metilbütan ve benzen konsantrasyon oranlarına bakılmıştır. 1 Mayıs tarihindeki oranlar bu durumu daha kesin olarak açıklamaktadır. Zira 2-metilbütan, özellikle park halindeki motorlu taşıtlardan evaporatif yolla atmosfere atılan emisyonların bir indikatörüdür. 1 Mayıs 2011 tarihinde 2-metilbütan konsantrasyonlarının oranı yakın tarihlerde gerçekleşenlerden daha yüksek olmuştur. Aynı durum YGS sınavının yapıldığı 27 Mart 2011 tarihinde gözlemlenmiş olup, öğrencilerin YGS sınavına velileri tarafından özel araçlarla getirilmesi ve öğrencilerin salonlara alınması ile sınav evrakını teslim etmesi dahil 5-6 saat kadar süren sınav süresi boyunca velilerin özel araçlarında beklemeleri süresince gerçekleşen evaporatif emisyonları açıklamaktadır. Benzer bir durum 3 Nisan 2011 tarihinde

gözlemlenmemiştir. Zira bu tarihteki sınav Açıköğretim Fakültesi sınavı olup, çok daha kısa sürmüştür; farklı oturumlara gelen farklı öğrenciler sürekli olarak kampüse giriş çıkış yapmışlardır.

Bütün bu bilgiler ışığında, Pazar günleri kampüs içindeki hava kalitesinin daha çok trafik ağırlıklı kaynaklarla şekillendiği düşünülmekte olup, bu tarihlerdeki B:T, B:E ve B:X oranları İstanbul'da trafik kaynaklı emisyonların parmak izleri hakkında fikir verebilmektedir. Söz konusu tarihlerde B:T oranları $0,52 \pm 0,25$, B:E oranları $6,00 \pm 3,00$, B:X oranları ise $1,42 \pm 0,64$ olarak hesaplanmış olup, İstanbul'da trafik kaynaklı emisyonları temsil edebilecek niteliktedir.

3.1 Kaynak Tespiti

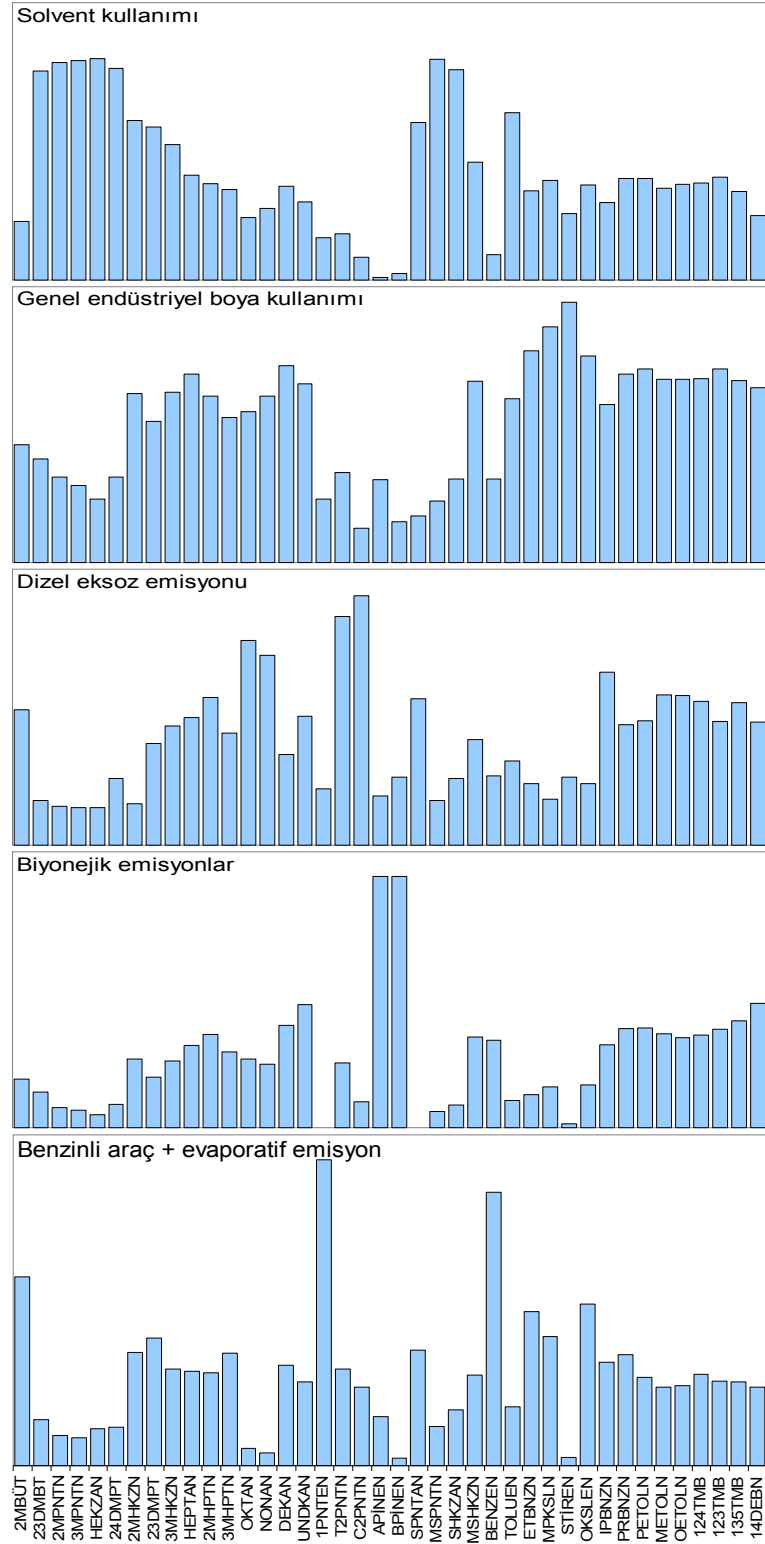
Kaynak tespiti ve kaynak katkı değerlerinin belirlenmesi amacıyla faktör analitik yöntemler kullanılmış olup, bu yöntemlerin kullanımı için öncelikle veri setinin hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla, 45 bileşen ve gece-gündüz ölçümleriyle toplamda 207 ölçüm sonucundan oluşan veri seti kullanılarak tüm gün ölçümleri (207 adet), gündüz ölçümleri (133 adet) ve gece ölçümleri (74 adet) olmak üzere 3 farklı veri seti hazırlanmıştır. Bu veri setlerinde istatistiki analizler gerçekleştirilmiş olup, ortalama, standart sapma, minimum, ilk çeyrek, medyan, üçüncü çeyrek ve maksimum değerler belirlenmiş ve sonuçlar önceki paragraflarda incelenmiştir. Bu kısımda, veri setleri her bir kirletici tür için MAL değeri ile kıyaslanmıştır. Veri setlerinde kirletici türlerin MAL değerinden daha düşük olan konsantrasyonları MAL değeri ile değiştirilmiştir. Bu işlemten sonra, hemen hemen bütün ölçümlerde MAL değerinden daha düşük okunan 2,3,4-trimetilpentan, izopren ve 1,3-dietilbenzen her bir veri setinden çıkarılmıştır. Zira bunların veri setlerindeki konsantrasyon değerleri MAL değerlerine eşit olup bir varyans içermemekte; bu şekilde bir faktör olarak değerlendirilmesi mümkün olmamaktadır. Bunlara ek olarak, kirletici türlerin ortam konsantrasyonları arasında korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Elde edilen en büyük korelasyon katsayıları sırasıyla 2-metilpentanla 3-metilpentan (0,999), metilsiklopentanla hekzan (0,999), 1,2,3-trimetilbenzenle p-etiltoluen (0,997), 3-metilpentanla hekzan (0,995) ve 3-metilpentanla metilsiklopentan (0,994) arasında olurken en küçük korelasyon katsayıları sırasıyla 1-pentenle β -pinen (0,090), c-2-

pentenle pentan (0,096), 2,2,4-trimetilpentanla α - ve β -pinen (0,120, 0,124) ve hekzanla β -pinen (0,130) arasında görülmüştür. Korelasyon katsayıları da dikkate alınarak son durumda pentan, 2,2,4-trimetilpentan, 2,3,4-trimetilpentan, izopren ve 1,3-dietilbenzen analizlere dahil edilmemiştir.

3.1.1 Asal Bileşen Analizi Sonuçları

Elemelerden sonra kalan, 40 bileşenli veri setleri (tüm gün, gündüz, gece) ayrı ayrı PCA modeli ile analiz edilmiş olup, bu bölümde sonuçlar özetlenmiştir. PCA analizlerinde ekstraksiyon matrisi olarak korelasyon matrisi kullanılmış ve çıkarılan bileşenlerden öz değeri 1'den daha küçük olan bileşenler analizden elenmişlerdir. Faktör rotasyonu için Varimax yöntemi kullanılmış olup, 5 ila 6 iterasyonda yakınsama sağlanmıştır.

Bütün analiz sonuçları (tüm gün) kullanıldığında PCA ile elde edilen kaynak parmak izleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Özdeğeri 1'den daha küçük olan bileşenlerin analizden elenmesinden sonra PCA, 5 adet faktör çıkarabilmiştir. Bu faktörler veri setindeki varyansın Şekil 3.11'deki sıralarıyla %73,1, %10,0, %3,7, %3,4 ve %2,5 olmak üzere toplamda %92,6'sını açıklayabilmiştir. Bu faktörlerin özdeğerleri sırasıyla 29,26, 3,99, 1,47, 1,34 ve 1,00'dır.



Şekil 3.11 Tüm gün ölçüm sonuçları için PCA faktörleri

PCA ile elde edilen faktörlerin kaynaklara atanabilmesi için indikatör bileşenlerin yorumlanması gerekir. Elde edilen faktörlerin ilkinde hekzan, metilsiklopentan, 2-metilpentan ve 3-metilpentan başta olmak üzere 2,3-dimetilbütan, 2,4-dimetilpentan, sikloheksan, toluen, siklopentan, 3-metilhekzan, 2,3-dimetilpentan ve 2-metilhekzan

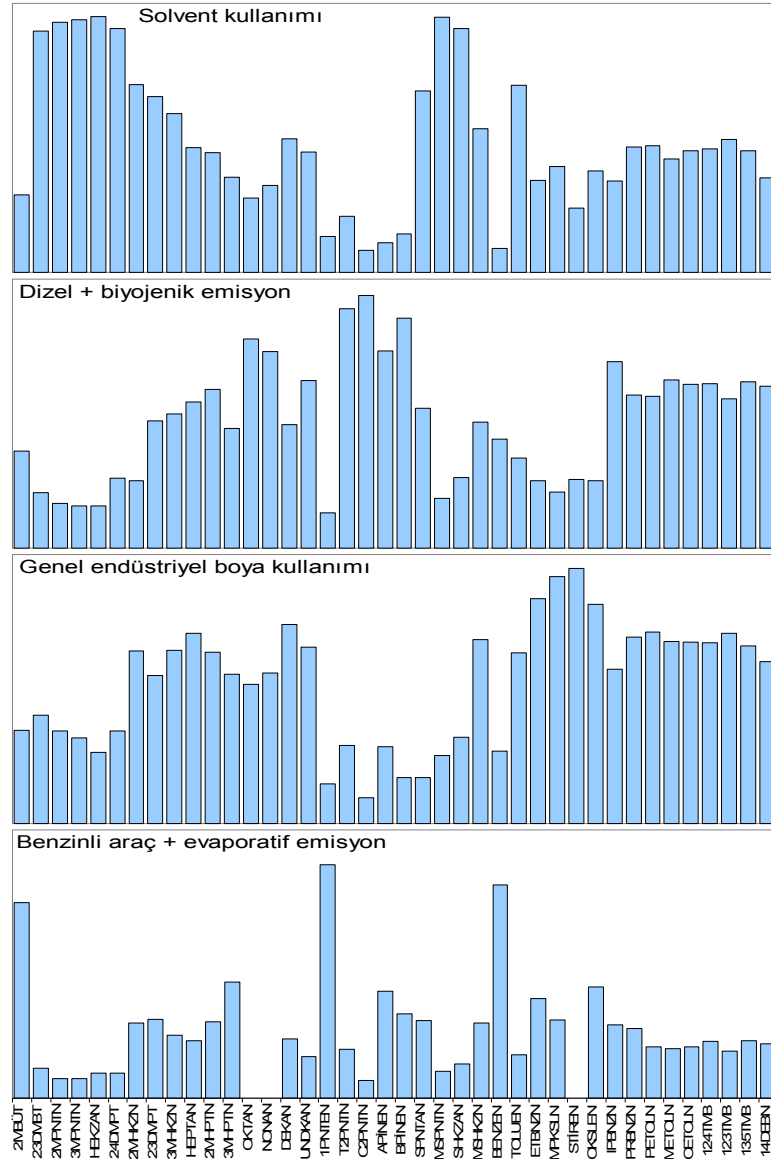
ön plana çıkmaktadır. Bu türlerin solvent olarak kullanılmaları cihetiyle bu faktör “*Solvent Kullanımı*”ndan kaynaklanan emisyonlar olarak tanımlanmıştır. İkinci faktörde özellikle stiren, dekan, ksilenler ve diğer alkil benzenler bulunmaktadır. Boya üretiminde dekan ve diğer solventlerin kullanıldığı bilinmekte olup bu faktör de “*Genel Endüstriyel Boya Kullanımı*”ndan kaynaklanan emisyonlara atfedilmiştir. Üçüncü faktör özellikle undekan olmak üzere yüksek yapılı doymuş hidrokarbonlar ve yakıtın tam yanmamasından kaynaklandığı bilinen pentenlerle birlikte izopropilbenzen ve trimetilbenzenler gibi diğer alkil benzenlerle karakterize edilmiş olduğundan bu faktör “*Dizel Eksoz Emisyonu*” olarak belirlenmiştir. Dördüncü faktörde göze çarpan bileşenler α -pinen ve β -pinen olup, bunların çam ağaçlarına kokusunu veren türler oldukları bilinmektedir. Bu faktör de “*Biyojenik Emisyonlar*” olarak adlandırılmıştır. Son olarak, beşinci faktör benzen ve 1-pentenle birlikte az miktarlarda etilbenzen ve ksilenlerle şekillenmiştir. Bu bileşenler benzinli araç emisyonu olarak yorumlanabilir. Ayrıca bu faktörde 2-metilbütan’ın (izopentan) faktör yükü de göze çarpmakta olup, bunun da evaporatif emisyonların indikatörü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle beşinci faktör “*Benzinli Araç+Evaporatif Emisyon*” olarak atanmıştır.

Bu kaynakların dış ortam konsantrasyonlarına katkı değerlerini tespit etmek amacıyla toplam UOB konsantrasyonu üzerinde çoklu lineer regresyon (Multiple Linear Regression, MLR) yapılmış olup, MLR sonuçlarına göre dış ortam konsantrasyonlarının şekillenmesinde en etkin kaynağın solvent kullanımı (%55,5) olduğu görülmüştür. Bunu sırasıyla genel endüstriyel boya kullanımı (%18,5), benzinli araç+evaporatif emisyonlar (%13,5), biyojenik emisyonlar (%8,6) ve dizel eksoz emisyonları (%3,9) takip etmiştir. Kaynak katkılarının yüzde değerleri ve mutlak kaynak katkıları sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de verilmiştir.

Gündüz saatlerine karşılık gelen analiz sonuçlarına da PCA uygulanmış ve yine özdeğeri 1’den daha büyük olan faktörler değerlendirmede kullanılmıştır. Gündüz analiz sonuçları için PCA 4 faktör çıkarabilmiştir. Bu faktörlerin parmak izleri Şekil 3.12’de gösterilmekte olup, faktörler veri setindeki varyansın sırasıyla % 74,8, %9,4, %3,9 ve %3,4’ünü açıklayabilmiştir. Faktörlerin özdeğerleri sırasıyla 29,91, 3,74, 1,58 ve 1,34’tür.

Şekil 3.12’de gösterilen, gündüz ölçümlerine ait faktörlerden ilki, yine başta hekzan, 2-metilpentan, 3-metilpentan, metilsiklopentan, ve siklohekzan olmak üzere toluen ve solvent amaçlı kullanılan türlere işaret etmekte olup, bu faktör de “*Solvent Kullanımı*”ndan kaynaklanan emisyonlara atfedilmiştir. İkinci faktörde oktan, nonan ve undekanla birlikte pentenler ve alkil benzenler ön plana çıkmaktadır. Bu faktörde ayrıca biyogenik türler (α -pinen ve β -pinen) göze çarpmaktadır. Bu kapsamda ikinci faktörün içinde dizel emisyonları ve biyogenik emisyonların etkisi görülmekte olup, bu kaynakları PCA’nın ayıramadığı görülmektedir. Bu faktör “*Dizel+Biyogenik Emisyon*” olarak atanmıştır. Üçüncü faktördeki ayırtedici türler ksilenler, stiren ve dekanla birlikte bazı diğer alkil benzenlerdir. Bu faktör de “*Genel Endüstriyel Boya Kullanımı*” olarak belirlenmiştir. Dördüncü faktörde benzen ve 1-pentenin faktör yükleri ile izopentanin faktör yükü göze çarpmaktadır. Bu faktör “*Benzinli Araç + Evaporatif Emisyon*”lara atfedilmiştir.

PCA ile elde edilen kaynakların, MLR yöntemi ile belirlenen, dış ortam konsantrasyonlarına yüzde cinsinden ve mutlak katkı değerleri Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de gösterilmektedir. Bu kaynakların gündüz ölçümlerine katkı değerleri büyükten küçüğe doğru solvent kullanımı (%50,3), benzinli araç+evaporatif emisyonu (%21,2), boya kullanımı (%16,5) ve dizel+biyogenik emisyonlar (%11,7) olarak sıralanmıştır.

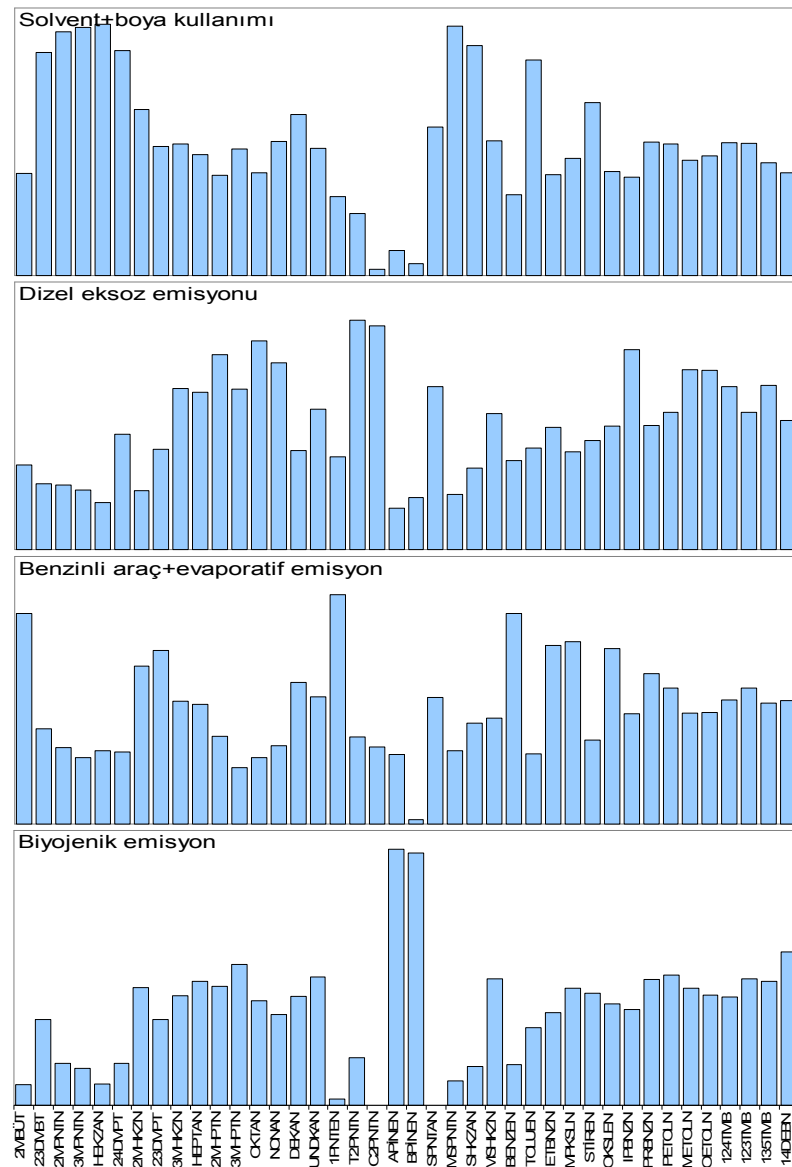


Şekil 3.12 Gündüz ölçüm sonuçları için PCA faktörleri

Gece saatlerine denk gelen 74 ölçüm sonucuna PCA uygulanarak elde edilen 4 faktör Şekil 3.13'te gösterilmekte olup, veri setindeki varyansın sırasıyla %79,0, %7,4, %4,5 ve %3,5'i olmak üzere toplamda %94,3'ünü açıklayabilmektedir. Faktörlerin özdeğerleri sırasıyla 31,59, 2,96, 1,79 ve 1,39'dur.

Gece ölçüm sonuçları için elde edilen ilk faktör yine solvent amaçlı kullanılan türler açısından zengin olup, bunların yanında düşük seviyelerde boya kullanımı ile ilgili türler (özellikle dekan ve stiren) barındırmaktadır. Bu faktör "*Solvent+Boya Kullanımı*"ndan kaynaklanan emisyonlara atfedilmiştir. İkinci faktör, özellikle oktan, nonan, undekan ve pentenler açısından zengin olup, bunların yanında bazı diğer alkil benzenleri barındırmaktadır. Bu faktör "*Dizel Eksoz Emisyonu*" olarak değerlendirilmiştir. Üçüncü

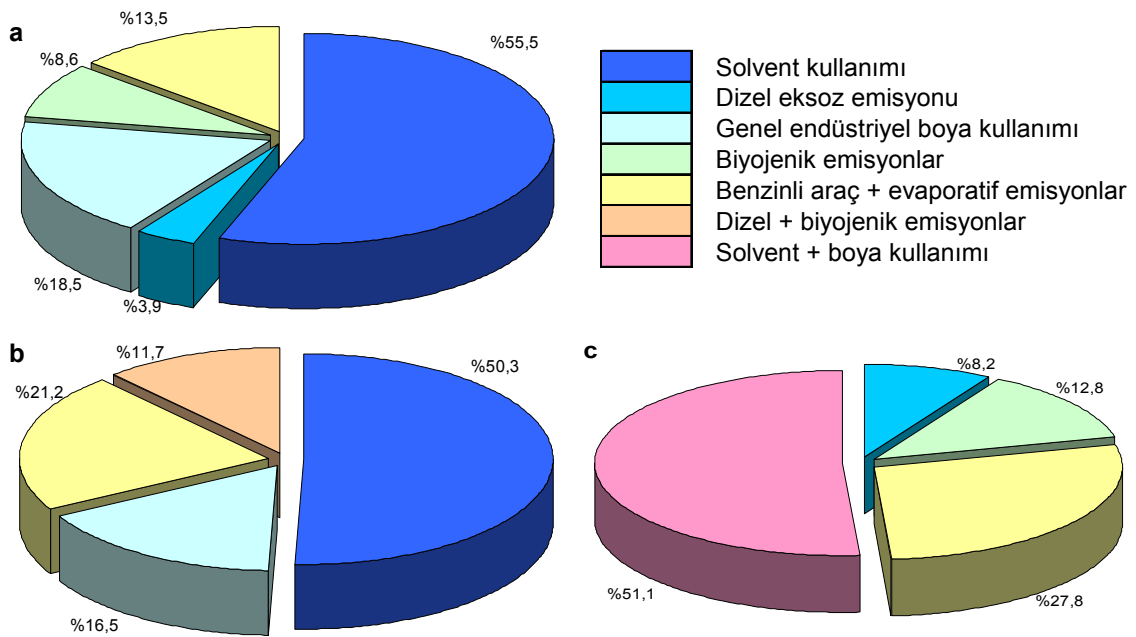
faktörde benzen, 1-penten ve 2-metilbütanın faktör yükleri ön plana çıkmış olup, bu faktör “Benzinli araç+Evaporatif Emisyon” olarak atanmıştır. Sonuncu faktörde iki önemli bileşen α -pinen ve β -pinen olup bu faktörün “Biyojenik Emisyon”ları temsil ettiği düşünülmüştür.



Şekil 3.13 Gece ölçüm sonuçları için PCA faktörleri

Gece saatlerine denk gelen ölçüm sonuçları için kaynakların dış ortam konsantrasyonlarına katkı değerleri Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de verilmiş olup, büyükten küçüğe doğru solvent+boya kullanımı (%51,1), benzinli araç+evaporatif emisyonlar (%27,8), biyojenik emisyonlar (%12,8) ve dizel eksoz emisyonu (%8,2) olarak sıralanmaktadır.

Kaynakların tüm gün, gündüz ve gece saatlerindeki dış ortam UOB konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkı değerleri Şekil 3.14’de verilmiştir. PCA-MLR sonuçlarına göre YTÜ Davutpaşa Kampüsü’nde 24 Mart – 9 Haziran 2011 tarihleri arasında dış ortam UOB konsantrasyonlarını etkileyen 6 temel kaynak bulunmuştur: Solvent kullanımı, genel boya kullanımı, biyogenik emisyonlar, benzinli ve dizel araç emisyonları ile bunlardan kaynaklanan evaporatif emisyonlar. Elde edilen bilgiler ışığında, dış ortam konsantrasyonlarının şekillenmesinde rol oynayan en önemli kaynağın solvent kullanımı olduğu görülmektedir (tüm gün için %55,5). Bunu %18,5 ile genel endüstriyel boya kullanımı takip etmektedir. Bu durum, daha önceki paragraflarda bahsedildiği gibi, dış ortam konsantrasyonlarının özellikle hekzan, metilsiklopentan ve 3-metilpentanla birlikte stiren ve siklohekzan gölgesinde şekillendiğini doğrulamaktadır. Zira bu türler, bu iki kaynaktan atmosfere atılan en önemli bileşenlerden bazılarıdır.

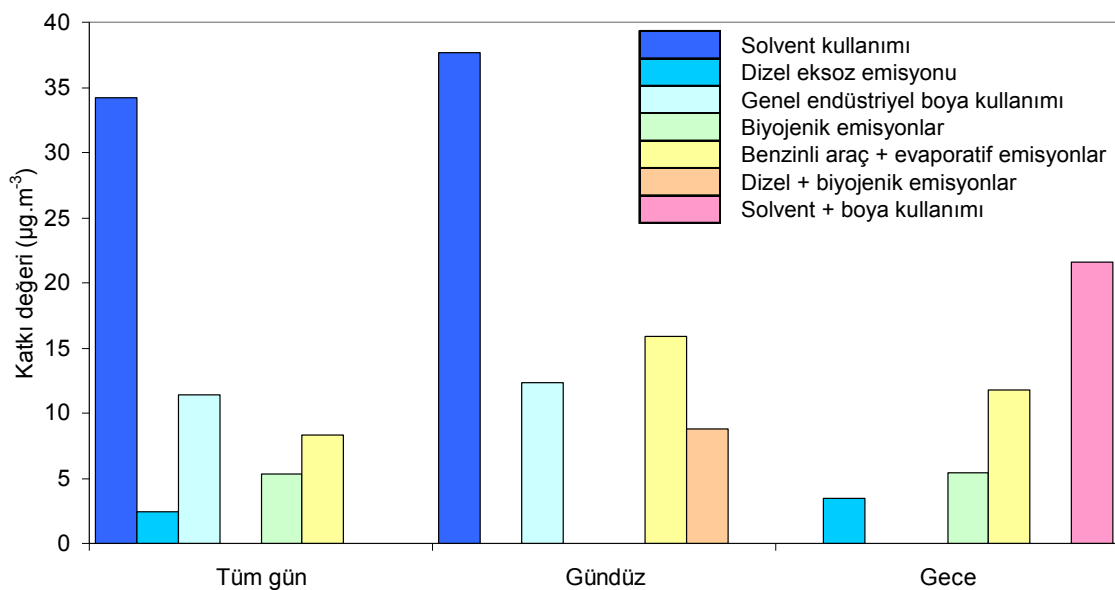


Şekil 3.14 Kaynakların, (a) tüm gün ölçümleri için, (b) gündüz ölçümleri için, (c) gece ölçümleri için dış ortam konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkıları

Gündüz saatlerine denk gelen ölçümlerde solvent (%50,3) ve boya (%16,5) kullanımının ortam konsantrasyonlarına katkı değerleri toplamda %66,8 olurken, bunların gece konsantrasyonlarına katkı değerleri toplamda %51,1’e düşmektedir. Gündüz saatlerinde benzinli araç ve evaporatif emisyonların katkı değeri %21,2 olurken, gece saatlerinde %27,8’e yükselmektedir. Sadece yüzde cinsinden katkı değerleri incelendiğinde bu durumun çok da tatmin edici olmadığı görülmektedir. Zira benzinli

araç emisyonlarının gece saatlerinde en düşük seviyelerde olması beklenmektedir. Buna ek olarak gece saatlerinde katkı değeri %8,2 seviyelerine ulaşan dizel emisyonlarının gündüz saatlerinde biyogenik emisyonlarla birlikte toplamda %11,7'e çıktıkları görülmüştür.

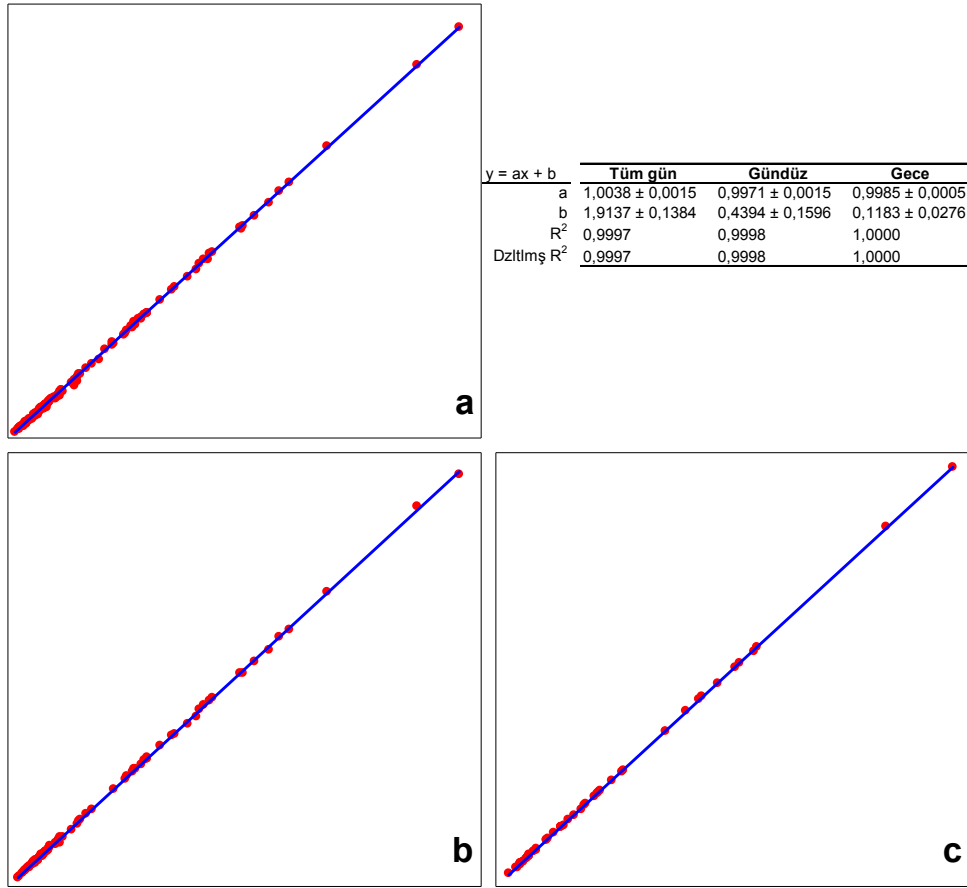
Kaynakların mutlak katkı değerleri incelendiğinde (Şekil 3.15), kaynak katkılarının gün içindeki değişimlerini daha iyi anlamak mümkün olmaktadır. Gündüz katkı değerleri toplamda $49,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ olan solvent ($37,7 \mu\text{g.m}^{-3}$) ve boya ($12,3 \mu\text{g.m}^{-3}$) kullanımından kaynaklanan emisyonların katkı değerleri gece saatlerinde toplamda $21,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e kadar düşmektedir. Aslında bunların toplam katkı değerlerinin gece saatlerinde daha düşük olması beklenmekte olsa da, gece ölçümleri olarak sınıflandırılan grubun içinde akşam saatlerine denk gelen numuneler de kullanılmış olup, bu numuneler, uzun örnekleme süresi nedeniyle öğleden sonranın çok kısa bir bölümünü de kapsayabilmektedir. Gece konsantrasyonlarında bu seviyede kaynak katkılarının görülmesinin temel nedeni, gündüz saatlerinde gerçekleşen emisyonların etkilerinin akşam geç saatlere kadar görülebilmesidir. Tüm gün ölçümlerinde bulunan kaynak katkı değerleri bu iki kaynağın gece ve gündüz katkı değerlerinin ortalaması olarak görülebilir ki bu ortalama değer de $46,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ olup, gündüz katkı değerlerine daha yakındır. Zira gündüz veri setinde ölçüm sayısı gece veri setindeki yaklaşık 2 katıdır ve gece veri setinin bir kısmında, bu kaynaklardan gündüz saatlerinde gerçekleşen emisyonların bir etkisi hissedilmektedir.



Şekil 3.15 Kaynakların dış ortam konsantrasyonlarına katkı değerleri

Kampüs içinde benzinli araç ve evaporatif emisyonların gündüz saatlerindeki katkı değeri $15,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ olurken, gece saatlerinde bu değer $11,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e gerilemiştir. Bunun nedeni, gece saatlerinde kampüs içinde araç trafiği olmaması ve civar bölgede park halindeki araç sayısının artarak gerçekleşen evaporatif emisyonların artmasıdır. Yani, gece saatlerinde benzinli araç emisyonlarının katkıları ihmal edilebilir boyuttayken evaporatif emisyonlar bu durumu dengeleyici yönde artış sergilemektedir. Biyogenik ve dizel araç emisyonlarının katkı değerleri bir arada düşünülmektedir. Biyogenik emisyonların katkı değerleri tüm gün ölçümleri için $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ iken gece ölçümleri için $5,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Tüm gün ölçümleri için bulunan katkı değeri gündüz ve gece ölçümleri için bulunan değerlerin ortalaması olmalıdır. Bu sebeple, biyogenik emisyonların gündüz ölçümlerine katkı değeri yaklaşık $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak varsayılabilir. Gündüz saatlerinde dizel ve biyogenik emisyonların toplam katkı değeri yaklaşık $8,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ olduğundan gündüz saatlerindeki ortam konsantrasyonlarına dizel emisyonların katkı değeri yaklaşık $3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak kabul edilebilir. Buna karşılık dizel emisyonların gece saatlerinde de $3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'lük bir katkı değeri olduğu bulunmuştur. Gece saatlerinde kampüs içinde dizel araç aktivitesi olmayıp, gece saatlerinde ölçülen dizel emisyonla ilgili UOBlerin, kampüsün kuzeyinde yer alan Büyük İstanbul Otogarı'ndan kaynaklandığını düşünmek mümkündür. Gündüz saatlerindeki dizel kaynakları yoğun olmayıp ölçüm noktasına yakın olmasına karşın gece saatlerinde otogardaki yoğunluk, ölçüm noktası ile emisyon noktası arasındaki mesafenin etkisine baskın gelmekte ve gece saatlerindeki dizel emisyon katkı değerleri gündüz saatlerindeki ile aynı mertebelere ulaşmaktadır.

PCA-MLR ile elde edilen kaynak katkı değerlerinin güvenilirliğini test etmek amacıyla, ölçülen ve modelle hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları grafiklendirilmiş ve Şekil 3.16'da verilmiştir. MLR yaklaşımı ile PCA analizinde elde edilen faktörler kullanılarak sadece toplam UOB konsantrasyonları üzerinde regresyon yapılabilen olduğu, hedef türlerin ölçülen ve hesaplanan konsantrasyonları arasında uygunluk söz konusu olmayabilir. Toplam UOB konsantrasyonları için ölçülen ve hesaplanan değerlerin tüm gün ($R^2 = 0,9997$), gündüz ($R^2 = 0,9998$) ve gece ($R^2 = 1,0000$) veri setleri için kabul edilebilir doğrulukta olduğu görülmüştür (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 Ölçülen ve hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları (a) tüm gün ölçümleri, (b) gündüz ölçümleri, (c) gece ölçümleri

Hedef türlerin ölçülen ve modelle hesaplanan değerleri arasında korelasyon katsayıları hesaplanmış olup, sonuçlar tüm gün, gündüz ve gece ölçümleri için Çizelge 3.4'te gösterilmektedir. PCA-MLR kombinasyonunun dış ortam konsantrasyonlarını en iyi açıklayabildiği türler hekzan (0,883, 0,969, 0,953), 2-metilpentan (0,876, 0,977, 0,973), 3-metilpentan (0,874, 0,973, 0,966), 2,4-dimetilpentan (0,881, 0,984, 0,972), metilsiklopentan (0,889, 0,971, 0,960), siklohekzan (0,912, 0,986, 0,986) olarak görülmüştür. Bu türler solvent kullanımı ile ilgili emisyonlar olarak belirlenmiş olup, modelin solvent kullanımını çok iyi temsil ettiği söylenebilir. Modelin motorlu taşıt emisyonlarını temsil yeteneği için benzen ve pentenler değerlendirilmiş olup, bunlar için korelasyon katsayıları düşük olduğundan modelin araç emisyonlarını çok iyi temsil edemediği söylenebilir.

Çizelge 3.4 Türlerin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki korelasyon katsayıları

Hedef Tür	Tüm gün ölçümleri	Gündüz ölçümleri	Gece ölçümleri	Hedef Tür	Tüm gün ölçümleri	Gündüz ölçümleri	Gece ölçümleri
2MBÜT	0,597	0,638	0,771	BPİNEN	0,451	0,504	0,415
23DMBT	0,884	0,983	0,977	SPNTAN	0,774	0,825	0,820
2MPNTN	0,876	0,977	0,973	MSPNTN	0,889	0,971	0,960
3MPNTN	0,874	0,973	0,966	SHKZAN	0,912	0,986	0,986
HEKZAN	0,883	0,969	0,953	MSHKZN	0,771	0,885	0,866
24DMPT	0,881	0,984	0,972	BENZEN	0,491	0,472	0,717
2MHKZN	0,830	0,937	0,909	TOLUEN	0,884	0,963	0,982
23DMPT	0,820	0,928	0,865	ETBNZN	0,685	0,763	0,825
3MHKZN	0,811	0,915	0,892	MPKSLN	0,719	0,812	0,867
HEPTAN	0,756	0,851	0,865	STİREN	0,579	0,67	0,761
2MHPTN	0,719	0,826	0,810	OKSLEN	0,700	0,782	0,840
3MHPTN	0,645	0,709	0,814	IPBNZN	0,686	0,759	0,825
OKTAN	0,628	0,67	0,792	PRBNZN	0,770	0,863	0,913
NONAN	0,648	0,702	0,850	PETOLN	0,764	0,863	0,907
DEKAN	0,732	0,869	0,923	METOLN	0,727	0,827	0,868
UNDKAN	0,709	0,835	0,879	OETOLN	0,744	0,847	0,876
1PNTEN	0,417	0,345	0,725	124TMB	0,758	0,856	0,906
T2PNTN	0,538	0,596	0,675	123TMB	0,770	0,875	0,910
C2PNTN	0,399	0,432	0,469	135TMB	0,735	0,846	0,869
APİNEN	0,436	0,502	0,528	14DEBN	0,650	0,732	0,828

Biyojenik türler için de korelasyon katsayıları yine daha düşüktür. Model, evaporatif emisyonları iyi temsil etmemiştir. Boya kullanımı için dekan ve stiren korelasyon katsayıları baz alınmış olup, modelin boya kullanımı ile ilgili emisyonları temsil etmede başarılı olduğu görülmüştür.

Son olarak, PCA ile bütün veri setleri için elde edilen faktörler bir araya getirilerek faktör uzayı yük dağılımları arasındaki ilişkiler aranmıştır. PCA faktör uzayında yükler arasında çıkarılan korelasyon katsayıları Çizelge 3.5'te gösterilmektedir. Solvent kullanımı ile ilgili emisyonlara atfedilen faktörler arasındaki korelasyon katsayıları 0,99 (tüm gün-gündüz) ve 0,93 (tüm gün-gece)'tür. Yüksek korelasyon katsayıları bu faktörün kararlılığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, gece ölçümleri ile gündüz ölçümleri içindeki solvent kullanımı faktörleri arasında da yüksek bir korelasyon bulunmuştur.

Genel endüstriyel boya kullanımı ile ilgili emisyonlara atfedilen faktörler arasındaki korelasyon katsayısı da oldukça yüksektir. Tüm gün-gündüz ölçümleri arasında önemli bir benzerlik olduğu görülmektedir (0,99). Ancak gündüz ölçümleri ile gece ölçümlerinde elde edilen boya kullanımı ile ilgili faktörler arasında güçlü bir korelasyon

görülememiştir. Zira PCA, gece ölçümleri için solvent ve boya kullanımı ile ilgili emisyonları birbirlerinden ayıramamıştır.

Dizel eksoz emisyonları için tüm gün-gündüz ve tüm gün-gece korelasyonları sırasıyla 0,83 ve 0,91'dir. Tüm gün-gündüz korelasyonu tüm gün-gece korelasyonundan daha yüksektir, zira PCA gündüz ölçümleri için dizel ve biyogenik emisyonları ortak bir faktörde toplamıştır. Ayrıca, biyogenik emisyonlar için çıkarılan korelasyon katsayıları tüm gün-gece ölçümlerinde yüksek olup (0,86), tüm gün-gündüz ölçümlerinde aynı sebepten ötürü daha düşüktür (0,60). Benzinli araç + evaporatif emisyonların korelasyon katsayıları tüm gün-gündüz ve tüm gün-gece ölçümleri için sırasıyla 0,89 ve 0,86 olup, yine bu faktörün kararlılığını ispat etmektedir.

Çizelge 3.5 PCA faktör uzayında yükler arasındaki korelasyon katsayıları

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
F1	1,00												
F2	-0,18	1,00											
F3	-0,47	0,08	1,00										
F4	-0,56	0,08	0,11	1,00									
F5	-0,33	0,02	-0,06	-0,17	1,00								
F6	0,99	-0,18	-0,46	-0,45	-0,39	1,00							
F7	-0,68	-0,02	0,83	0,60	-0,15	-0,62	1,00						
F8	-0,08	0,99	0,00	0,07	-0,03	-0,08	-0,09	1,00					
F9	-0,36	-0,15	-0,25	0,14	0,89	-0,39	-0,13	-0,17	1,00				
F10	0,93	-0,05	-0,51	-0,57	-0,36	0,92	-0,73	0,02	-0,42	1,00			
F11	-0,39	0,27	0,91	-0,02	0,00	-0,41	0,64	0,22	-0,20	-0,43	1,00		
F12	-0,18	0,30	-0,11	-0,23	0,86	-0,22	-0,24	0,25	0,63	-0,18	-0,07	1,00	
F13	-0,44	0,42	-0,07	0,86	-0,27	-0,36	0,35	0,43	0,01	-0,41	-0,06	-0,24	1,00

F1: Tüm gün ölçümleri, solvent kullanımı

F2: Tüm gün ölçümleri, genel endüstriyel boya kullanımı

F3: Tüm gün ölçümleri, dizel eksoz emisyonu

F4: Tüm gün ölçümleri, biyogenik emisyonlar

F5: Tüm gün ölçümleri, benzinli araç + evaporatif emisyon

F6: Gündüz ölçümleri, solvent kullanımı

F7: Gündüz ölçümleri, dizel + biyogenik + evaporatif emisyonlar

F8: Gündüz ölçümleri, genel endüstriyel boya kullanımı

F9: Gündüz ölçümleri, benzinli araç emisyonu

F10: Gece ölçümleri, solvent + genel endüstriyel boya kullanımı

F11: Gece ölçümleri, dizel eksoz emisyonu

F12: Gece ölçümleri, benzinli araç + evaporatif emisyon

F13: Gece ölçümleri, biyogenik emisyonlar

3.1.2 Pozitif Matris Faktörizasyonu Sonuçları

PCA analizlerinde kullanılan 40 bileşenli veri setleri (tüm gün, gündüz, gece) PMF analizlerinde de aynen kullanılmış olup, bu bölümde PMF sonuçları özetlenmiştir. PMF

analizleri, her bir veri seti için aynı varsayılan parametrelerle çalıştırılmıştır. Her bir veri seti için analizler, rastgele değerlerle 20 defa çalıştırılarak 5 adet kaynak çözümlemesi istenmiştir. 20 deneme arasında maliyet fonksiyonu (Q) değeri en küçük olan çözüm, baz çözüm olarak alınmış ve bu çözüm üzerinde “bootstrap” denemeleri yapılmıştır. Bootstrap denemelerinin her birinde EPA PMF 3.0’daki varsayılan parametreler kullanılmıştır. Her bir veri seti için seçilen bootstrap sayısı 100, minimum korelasyon katsayısı 0,8’dir. Bootstrap denemelerinde de rastgele değerlerle analize başlanmıştır. Elde edilen faktörlerin kararlılıkları bootstrap denemeleri ile tespit edildikten sonra, son olarak F-peak denemeleri yapılmıştır. F-peak denemelerinde 5 ayrı çözümleme istenmiş olup faktör güçleri sırasıyla -2, -1, 0, 1 ve 2 olarak seçilmiştir. F-peak denemeleri ile kararlı faktörlerin kaynak yorumlaması açısından ne kadar tutarlı oldukları tayin edilmiştir.

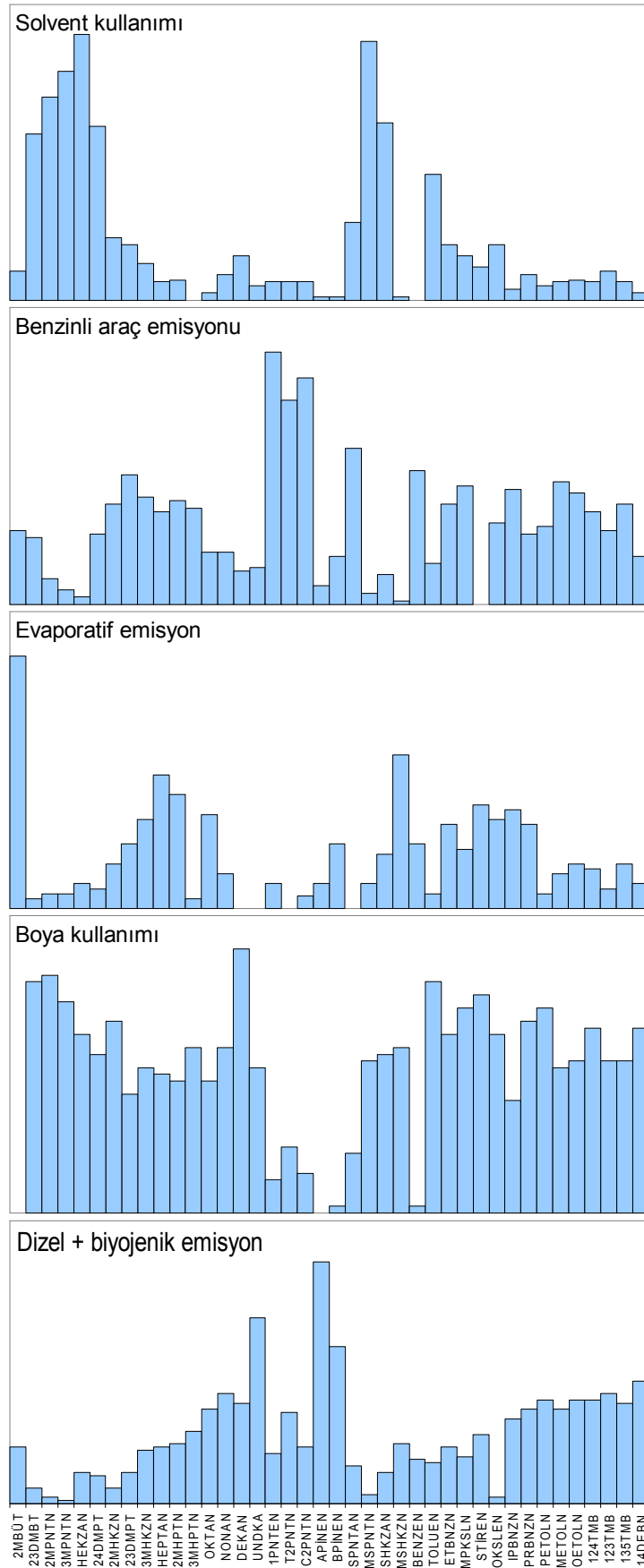
Bütün analiz sonuçlarının (tüm gün veri seti) PMF’de kullanılmasıyla elde edilen faktör profilleri Şekil 3.17’de gösterilmektedir. Bu denemede, yakınsayan sonuçlar arasında elde edilen en küçük maliyet fonksiyonu (Q) değeri 49.300’dür. Elde edilen faktörlerin ilki solvent olarak kullanılan altı karbonlu alkanlarla birlikte metilsiklopentan, sikloheksan ve toluen gibi türler açısından oldukça zengin olup, bu kaynak “*Solvent Kullanımı*” olarak yorumlanmıştır. İkinci faktör, yetersiz yanmadan kaynaklandığı bilinen pentenler, benzen, ksilenler ve diğer alkilbenzenler açısından zengin olup, bu kaynak da “*Benzinli Araç Emisyonu*” olarak atanmıştır. Üçüncü faktör özellikle 2-metilbütan (izopentan) açısından zengin olup, izopentanın evaporatif emisyonların indikatörü olduğu bilinmektedir. Bu kaynak “*Evaporatif Emisyonlar*” olarak adlandırılmıştır. Dördüncü faktörde dekan, heptan ve oktan izomerleri ile stiren ve solvent olarak kullanılabilen diğer alkil benzenlerin mevcudiyeti göze çarpmaktadır. Bu nedenle bu faktör “*Genel Endüstriyel Boya Kullanımı*” olarak yorumlanmıştır [136]. Son faktörü tanımlayan indikatör bileşenlerin başında α -pinen ve β -pinen gelmekte olup, bunlar biyogenik emisyonlara; bunlardan başka ise faktör, undekan ve diğer daha yüksek yapıli alkanlar ile trimetilbenzenler ve pentenler açısından zengin olduğundan dizel yanmasına işaret etmektedir. Bu kaynak “*Dizel + biyogenik Emisyonlar*” olarak adlandırılmıştır.

Elde edilen faktörler için yapılan bootstrap denemelerinde “mapping” oranı kaynaklar için sırasıyla %82, %82, %84, %89 ve %86 olup, kaynakların kararlılıklarını ispatlayacak düzeydedir. Bootstrap denemelerinde elde edilen en küçük Q değeri 34465 olup, sonuçların gerçek ölçümlerle daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, bootstrap denemeleri sonucunda, baz faktörlerin indikatör bileşenler için faktör yüklerinin ilk ve üçüncü çeyrekler arasında kaldığı görülmüş ve kaynak yorumlamasının değiştirilmesine gerek kalmamıştır.

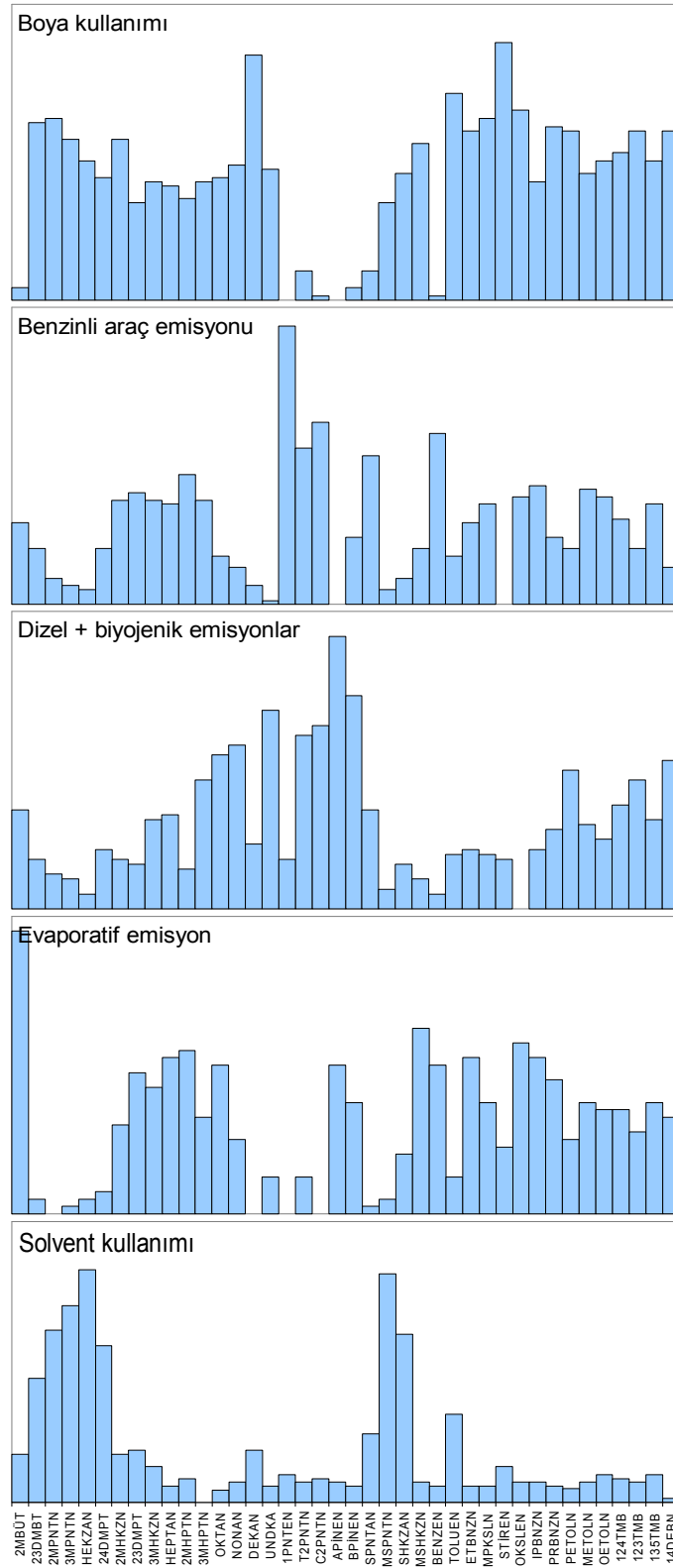
Elde edilen kaynakların kampüs içindeki toplam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en büyük pay, %33,4 ile solvent kullanımından kaynaklanan emisyonlara ait olup, bunu sırasıyla boya kullanımı (%28,1), dizel + biyogenik emisyonlar (%14,2), benzinli araç emisyonları (%14,1) ve evaporatif emisyonlar (%10,3) takip etmiştir.

Gündüz ölçümleri ile PMF ayrı olarak çalıştırılmış ve yine 5 adet kaynak çözümlemesi istenmiştir. Gündüz ölçüm sonuçlarının analizinde de aynı PMF parametreleri kullanılmıştır. Elde edilen faktörler Şekil 3.18’de gösterilmektedir.

Elde edilen faktörler tüm gün ölçümleri ile benzer olup, solvent kullanımı, genel endüstriyel boya kullanımı, benzinli araç emisyonu, dizel araç emisyonu, biyogenik ve evaporatif emisyonlar olarak adlandırılmıştır. Baz sonuçlar alındıktan sonra bootstrap denemeleri yapılmış ve Şekil 3.11’de gösterilen kaynaklar için mapping oranları sırasıyla %84, %80, %80, %78 ve %92 olmuştur. Elde edilen kaynakların kampüs içindeki toplam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de verilmiştir. Buna göre kaynakların gündüz ölçüm sonuçlarına katkı değerleri boya kullanımı için %36,8, solvent kullanımı için %28,2, benzinli araç emisyonları için %14,4, dizel+biyogenik emisyonlar için %11,0 ve evaporatif emisyonlar için %9,6 olmuştur.



Şekil 3.17 Tüm gün ölçüm sonuçları için PMF faktörleri

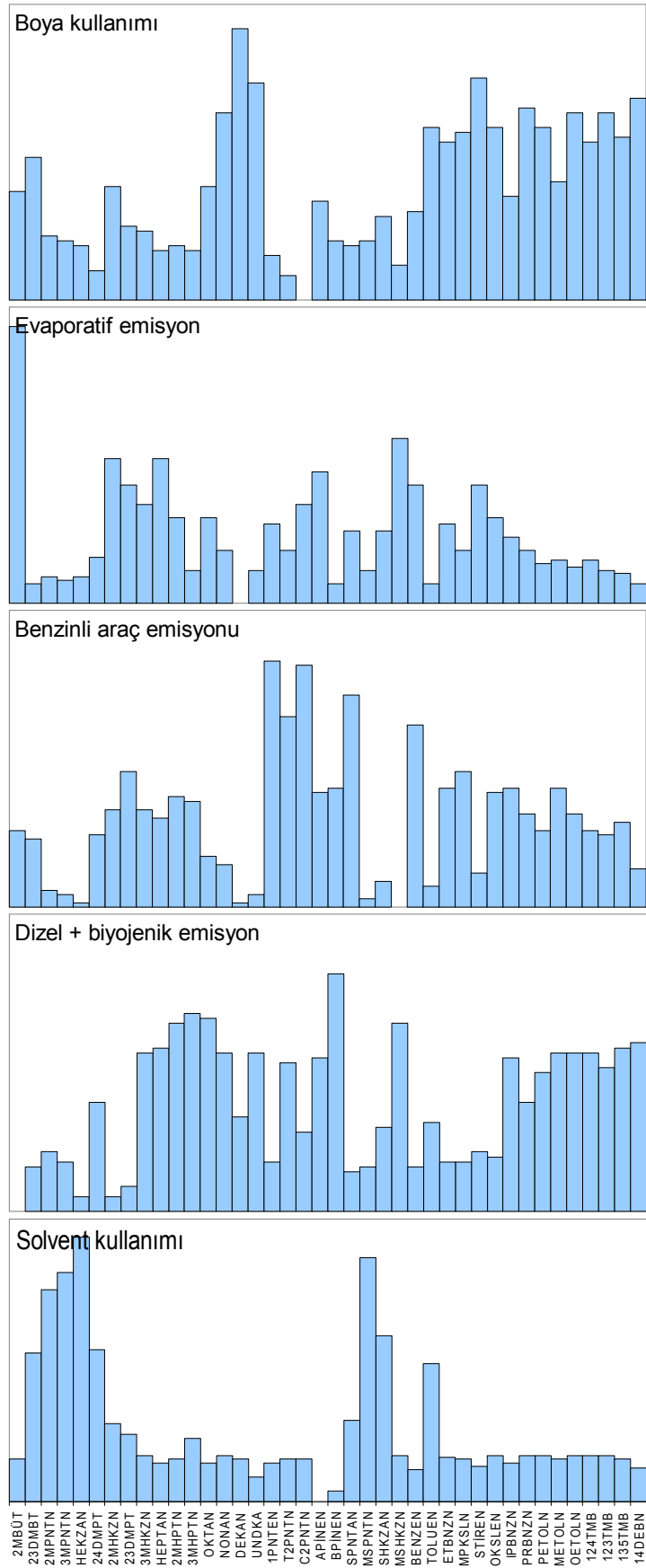


Şekil 3.18 Gündüz ölçüm sonuçları için PMF faktörleri

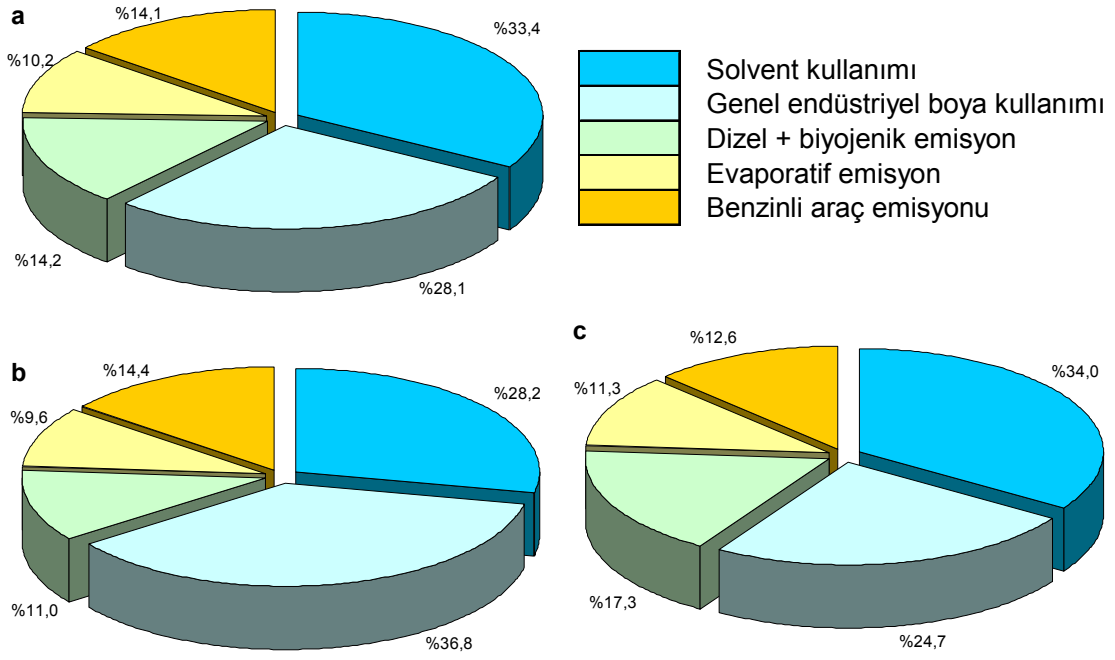
Gece ölçüm sonuçlarıyla yapılan PMF analizinde de 5 adet kaynak çözümlemesi, aynı PMF parametreleri ile çıkarılmıştır. Elde edilen faktörler Şekil 3.19’da gösterilmektedir. Elde edilen faktörler tüm gün ve gündüz ölçüm sonuçları için elde edilen faktörlerle

benzer olup, gece ölçüm sonuçları için de solvent kullanımı, genel endüstriyel boya kullanımı, benzinli ve dizel araç emisyonu, biyogenik ve evaporatif emisyonlar göze çarpmaktadır. Bootstrap denemelerinde Şekil 3.19'da gösterilen kaynaklar için mapping oranı sırasıyla %94, %90, %88, %91 ve %95'tir. Bulunan kaynakların katkı değerleri ise solvent kullanımı ile ilgili emisyonlar için %34,0, boya kullanımı ile ilgili emisyonlar için %24,7, dizel + biyogenik emisyonlar için %17,3, benzinli araç emisyonları için %12,6 ve evaporatif emisyonlar için %11,3'tür. Gece ölçüm sonuçları için tahmin edilen kaynak katkıları Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de gösterilmektedir.

Şekil 3.20, etkin oldukları tahmin edilen kaynakların kampüs içindeki UOB konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkı değerlerini ve bu değerlerin gece ve gündüz saatlerindeki değişimlerini göstermektedir. PMF sonuçlarına göre solvent kullanımı ile ilgili emisyonların katkı değeri gündüz saatlerinde %28,2, gece saatlerinde %34,0, tüm gün ölçümleri için ise %33,4 olmaktadır. Aslında beklenen, solvent kullanımı ile ilgili emisyonların gündüz saatlerinde artıp, gece saatlerinde daha düşük olmasıdır. Bu oranlara bakıldığında ise tam tersi görülmektedir. Bu durum, gece ve gündüz saatlerinde ölçülen UOB konsantrasyonlarının farklı olması ile açıklanabilir. Şekil 3.21'de gösterilen kütleli katkı değerleri bu duruma açıklık getirmektedir. Boya kullanımı ile ilgili emisyonların katkı değerleri gündüz %36,8 seviyesine çıkarken gece saatlerinde %24,7 seviyelerinde kalmakta; tüm gün ortalamasında ise %28,1 olmaktadır.

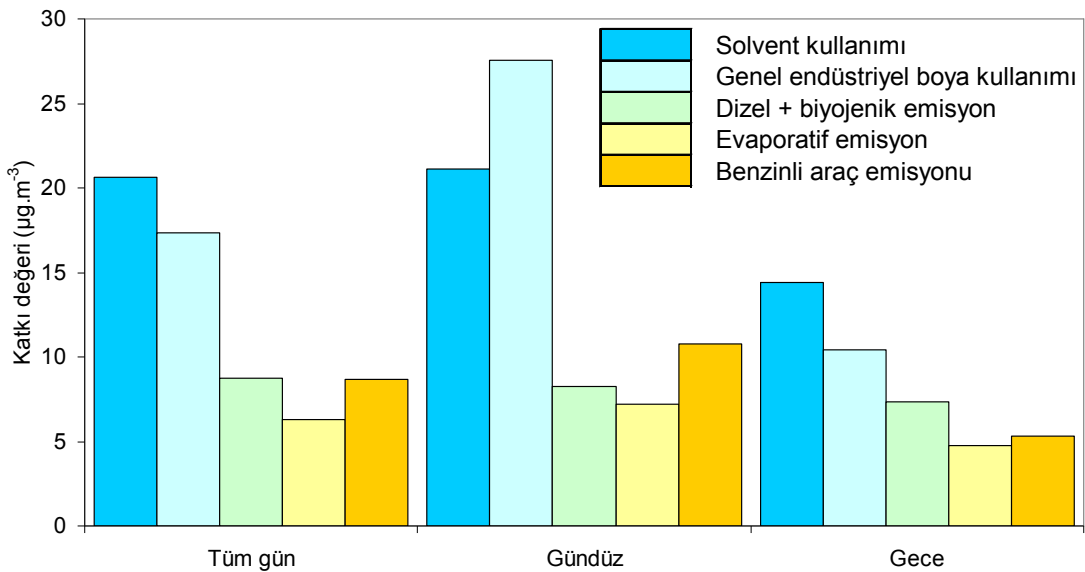


Şekil 3.19 Gece ölçüm sonuçları için PMF faktörleri



Şekil 3.20 Kaynakların, (a) tüm gün ölçümleri için, (b) gündüz ölçümleri için, (c) gece ölçümleri için dış ortam konsantrasyonlarına yüzde cinsinden katkıları

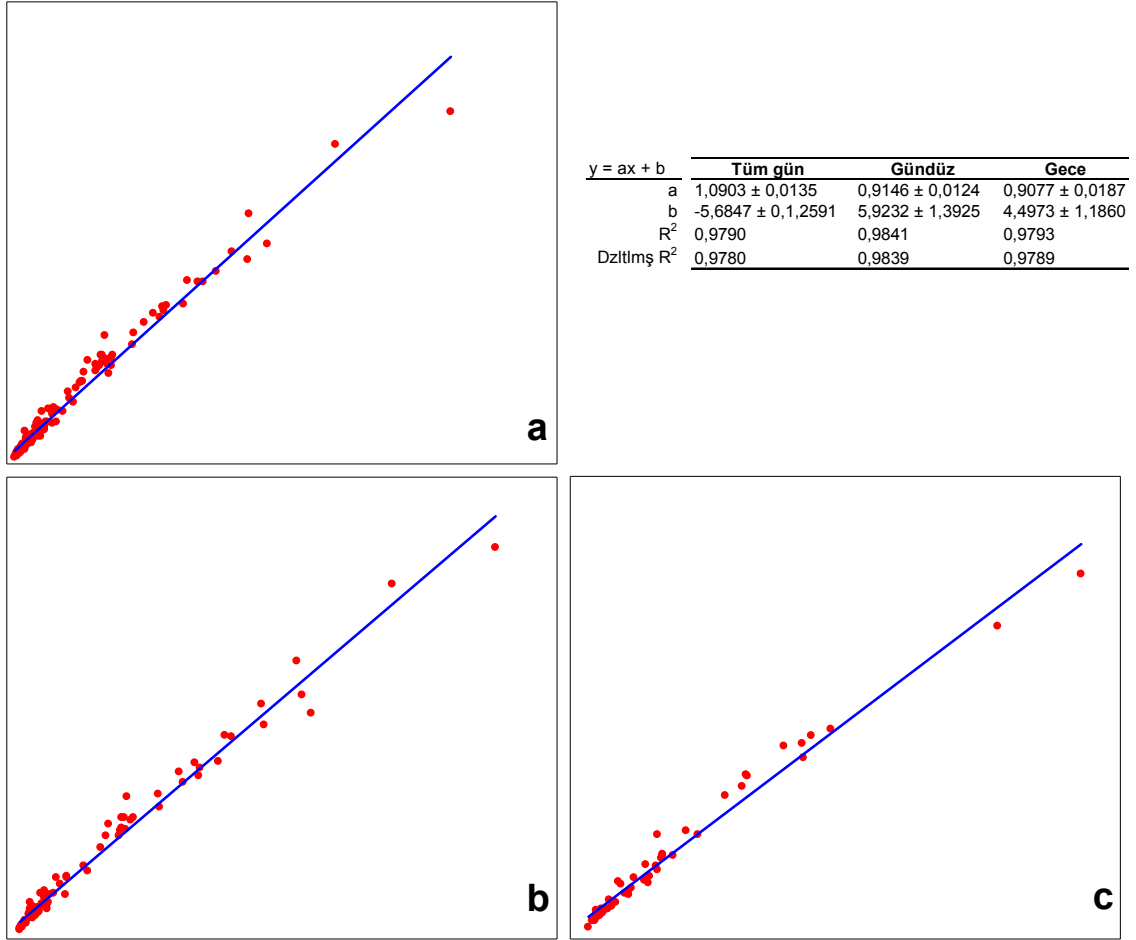
Dizel ve biyogenik emisyonların toplamı gece ve gündüz saatlerinde nispeten sabit değerler almakta olup gece saatlerinde katkı payları artmaktadır. Bu durum, kampüs yakınındaki Büyük İstanbul Otogarı'nda gece saatlerinde aktivitenin artmasıyla açıklanmıştır. Evaporatif emisyonlar da gece ve gündüz saatlerinde hemen hemen aynı katkı paylarına sahiptir. Benzinli araç emisyonlarının katkı değerleri gece saatlerinde daha düşük (%12,6) olurken gündüz saatlerinde daha yüksek oldukları (%14,4) görülmektedir.



Şekil 3.21 Kaynakların dış ortam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri

Son olarak, kaynakların gece ve gündüz saatlerinde kampüs içindeki dış ortam UOB konsantrasyonlarına kütleli katkı değeri de incelenmiş ve dağılımları Şekil 3.21’de verilmiştir. Burada, solvent kullanımı ile ilgili emisyonların katkı değeri gündüz saatlerinde, gece saatlerine nazaran daha yüksek olduğu, tüm gün sonuçlarında ise gündüz sonuçlarına yakın, orta bir değeri aldığı görülmektedir. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, gündüz saatlerine denk gelen ölçüm sonuçlarının sayıca daha fazla olması, ki bu nedenle ortalama değeri, gündüz sonuçlarına daha yakındır. İkinci neden ise, bu emisyonların gündüz saatleri boyunca birikip, gece saatlerinde de etkisinin bir süre devam etmesidir. Boya kullanımı ile ilgili emisyonların gündüz saatlerinde daha yüksek, gece saatlerinde daha düşük olması beklenen bir durumdur. Dizel ve biyogenik emisyonların toplam kütleli katkı değeri gece ve gündüz saatlerinde sabit kalmakta olup, daha önce de bahsedildiği gibi, biyogenik emisyonlar olarak nitelendirilen pınarların emisyon hızları sıcaklığa bağlıdır. Gece saatlerinde sıcaklığın düşmesi ile birlikte bu türlerin emisyon hızlarının da azaldığı; buna karşılık gece saatlerinde Büyük İstanbul Otogarı’nda aktivitenin artması ile bu değişimi dengelediği düşünülmektedir. Evaporatif emisyonların gündüz saatlerinde daha yüksek olmasının nedeni olarak, kampüse araçlarıyla gelen öğrenci ve personelin araçlarını bütün gün park halinde bırakmaları söylenebilir. Son olarak, benzinli araç emisyonlarının da beklendiği gibi gündüz saatlerinde daha yüksek olduğu görülmüştür.

PMF ile elde edilen kaynak katkı değeri’nin güvenilirliğini test etmek amacıyla, ölçülen ve modelle hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları grafiklendirilmiş ve Şekil 3.22’de verilmiştir. Toplam UOB konsantrasyonları için ölçülen ve hesaplanan değeri’nin tüm gün ($R^2 = 0,9790$), gündüz ($R^2 = 0,9841$) ve gece ($R^2 = 0,9793$) veri setleri için kabul edilebilir doğrulukta olduğu görülmüştür (Şekil 3.22).



Şekil 3.22 Ölçülen ve hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları (a) tüm gün ölçümleri, (b) gündüz ölçümleri, (c) gece ölçümleri

Hedef türlerin ölçülen ve modelle hesaplanan değerleri arasında korelasyon katsayıları hesaplanmış olup, sonuçlar tüm gün, gündüz ve gece ölçümleri için Çizelge 3.6'da gösterilmektedir. PMF'nin dış ortam konsantrasyonlarını en iyi açıklayabildiği türler metilsiklopentan (1,000, 1,000, 1,000), metilsikloheksan (0,998, 1,000, 1,000) ve sikloheksan (0,996, 0,996, 0,997) olarak görülmüştür. Bu türler genellikle solvent kullanımı ile ilgili emisyonlar olarak belirlenmiş olup, modelin solvent kullanımını çok iyi temsil ettiği söylenebilir. Modelin evaporatif emisyonları temsil yeteneği 2-metilbütan için hesaplanan korelasyon katsayısı (0,841, 0,922, 0,947) ile tayin edilmiş olup, evaporatif emisyonların da çok iyi açıklandığı söylenebilir. Undekan için hesaplanan korelasyon katsayısı (0,989, 0,990, 0,988), dizel emisyonları için tahmin edilen değerlerin gerçek durumu çok iyi temsil ettiğini göstermektedir. Pentenler için hesaplanan korelasyon katsayıları da çok yüksektir. Özellikle gece ölçümleri için

benzinli araç emisyonları oldukça iyi açıklanabilmektedir. Biyojenik türler için korelasyon katsayıları daha düşük olsa da kabul edilebilir düzeydedir.

Çizelge 3.6 Türlerin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki korelasyon katsayıları

Hedef Tür	Tüm gün ölçümleri	Gündüz ölçümleri	Gece ölçümleri	Hedef Tür	Tüm gün ölçümleri	Gündüz ölçümleri	Gece ölçümleri
2MBÜT	0,841	0,922	0,947	BPİNEN	0,593	0,792	0,706
23DMBT	0,995	0,995	0,973	SPNTAN	0,854	0,897	0,85
2MPNTN	0,998	0,997	0,999	MSPNTN	1,000	1,000	1,000
3MPNTN	0,998	0,997	0,998	SHKZAN	0,996	0,996	0,997
HEKZAN	0,999	0,999	0,999	MSHKZN	0,998	1,000	1,000
24DMPT	0,993	0,996	0,989	BENZEN	0,850	0,832	0,913
2MHKZN	0,954	0,974	0,908	TOLUEN	0,932	0,943	0,950
23DMPT	0,961	0,983	0,901	ETBNZN	0,834	0,826	0,906
3MHKZN	0,977	0,986	0,978	MPKSLN	0,893	0,888	0,954
HEPTAN	0,972	0,974	0,983	STİREN	0,770	0,773	0,879
2MHPTN	0,952	0,954	0,973	OKSLEN	0,801	0,831	0,922
3MHPTN	0,837	0,829	0,946	IPBNZN	0,925	0,910	0,952
OKTAN	0,871	0,895	0,932	PRBNZN	0,972	0,972	0,983
NONAN	0,883	0,894	0,936	PETOLN	0,976	0,980	0,982
DEKAN	0,920	0,909	0,990	METOLN	0,962	0,951	0,977
UNDKAN	0,989	0,990	0,988	OETOLN	0,956	0,936	0,966
1PNTEN	0,846	0,830	0,988	124TMB	0,974	0,967	0,983
T2PNTN	0,817	0,907	0,889	123TMB	0,972	0,976	0,979
C2PNTN	0,602	0,811	0,675	135TMB	0,958	0,950	0,961
APİNEN	0,716	0,706	0,691	14DEBN	0,903	0,891	0,934

Son olarak, PMF analizleri ile her bir veri seti için elde edilen faktör uzayında faktör yüklerinin ve faktörlerin benzerliği, yani sonuçların kararlılığı değerlendirilmiştir. En yüksek korelasyon katsayıları (0,98) solvent kullanımı ile ilgili emisyonlar için hesaplanmış olup, solvent emisyonuna karşılık gelen faktörlerin çok kararlı oldukları söylenebilir. Benzinli araç emisyonları için de yüksek korelasyon katsayıları (0,92 ve 0,94) elde edilmiş olup bu faktörün de oldukça kararlı olduğunu söylemek mümkündür. Evaporatif emisyonların korelasyon katsayıları (0,79 ve 0,84) nispeten daha düşük olsa da kabul edilebilir düzeydedir. Boya kullanımı ile ilgili emisyonlara atfedilen faktörler için hesaplanan korelasyon katsayıları (0,95 ve 0,50) nispeten daha düşük olup, bunların kararlılığı tartışmaya açıktır. Son olarak, dizel ve biyojenik emisyonların korelasyon katsayıları (0,83 ve 0,65) düşük olduğundan bu kaynakların kararlılığı da nispeten daha zayıftır. Ancak bu kaynakların bir bileşke kaynak olduğu ve emisyon hızlarının gece ve gündüz saatlerinde değişmesi neticesinde faktör yüklerinin de

değişkenlik gösterebileceği düşünüldüğünde bu kaynakların da aslında kararlı oldukları düşünülebilir.

Çizelge 3.7 PMF faktör uzayında yükler arasındaki korelasyon katsayıları

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
F1	1,00														
F2	-0,41	1,00													
F3	-0,28	-0,11	1,00												
F4	0,37	-0,48	-0,24	1,00											
F5	-0,60	-0,11	-0,11	-0,31	1,00										
F6	0,22	-0,53	-0,08	0,95	-0,19	1,00									
F7	-0,40	0,94	0,06	-0,51	-0,21	-0,54	1,00								
F8	-0,50	0,08	-0,20	-0,43	0,83	-0,40	-0,10	1,00							
F9	-0,54	-0,04	0,84	-0,30	0,19	-0,14	0,09	0,03	1,00						
F10	0,98	-0,41	-0,25	0,28	-0,55	0,13	-0,40	-0,46	-0,53	1,00					
F11	-0,24	-0,33	-0,07	0,50	0,35	0,65	-0,40	0,05	0,06	-0,30	1,00				
F12	-0,30	0,12	0,79	-0,48	-0,09	-0,37	0,21	-0,03	0,66	-0,25	-0,27	1,00			
F13	-0,44	0,92	-0,06	-0,65	0,00	-0,66	0,88	0,18	0,06	-0,45	-0,38	0,21	1,00		
F14	-0,54	-0,07	-0,01	-0,08	0,65	-0,04	-0,07	0,56	0,22	-0,50	0,04	-0,24	-0,09	1,00	
F15	0,98	-0,39	-0,29	0,38	-0,61	0,21	-0,36	-0,51	-0,54	0,97	-0,30	-0,31	-0,45	-0,48	1,00

F1: Tüm gün ölçümleri, solvent kullanımı

F2: Tüm gün ölçümleri, benzinli araç emisyonu

F3: Tüm gün ölçümleri, evaporatif emisyon

F4: Tüm gün ölçümleri, genel endüstriyel boya kullanımı

F5: Tüm gün ölçümleri, dizel + biyogenik emisyon

F6: Gündüz ölçümleri, genel endüstriyel boya kullanımı

F7: Gündüz ölçümleri, benzinli araç emisyonu

F8: Gündüz ölçümleri, dizel + biyogenik emisyon

F9: Gündüz ölçümleri, evaporatif emisyon

F10: Gece ölçümleri, solvent kullanımı

F11: Gece ölçümleri, genel endüstriyel boya kullanımı

F12: Gece ölçümleri, evaporatif emisyon

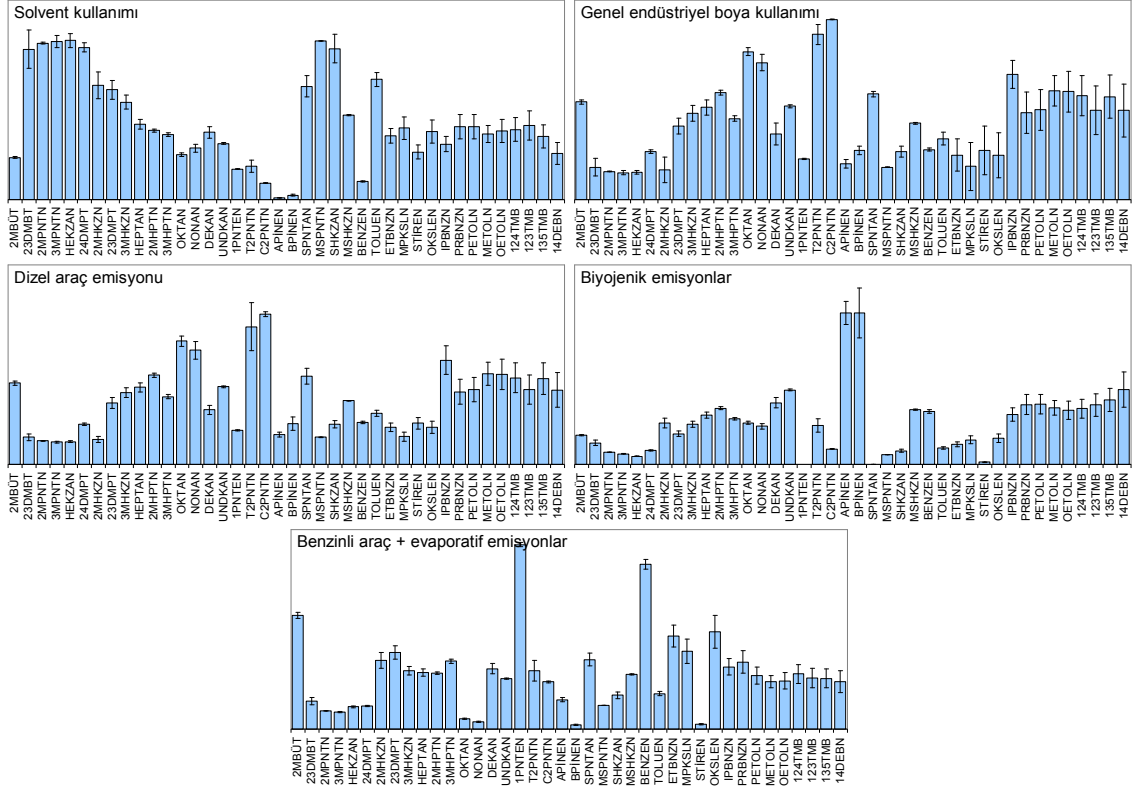
F13: Gece ölçümleri, benzinli araç emisyonu

F14: Gece ölçümleri, dizel + biyogenik emisyon

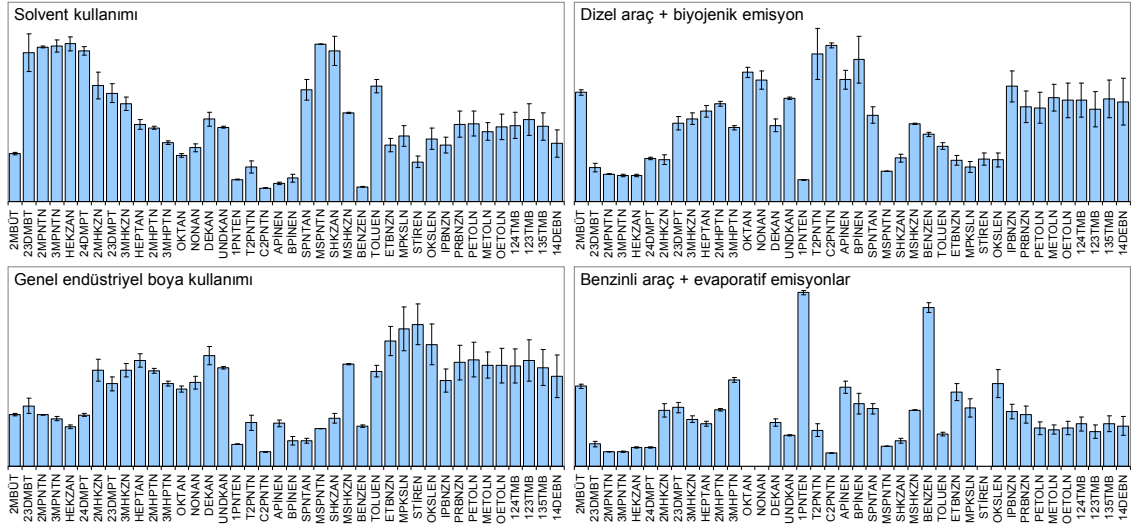
F15: Gece ölçümleri, solvent kullanımı

3.1.3 Kimyasal Kütle Dengesi Sonuçları

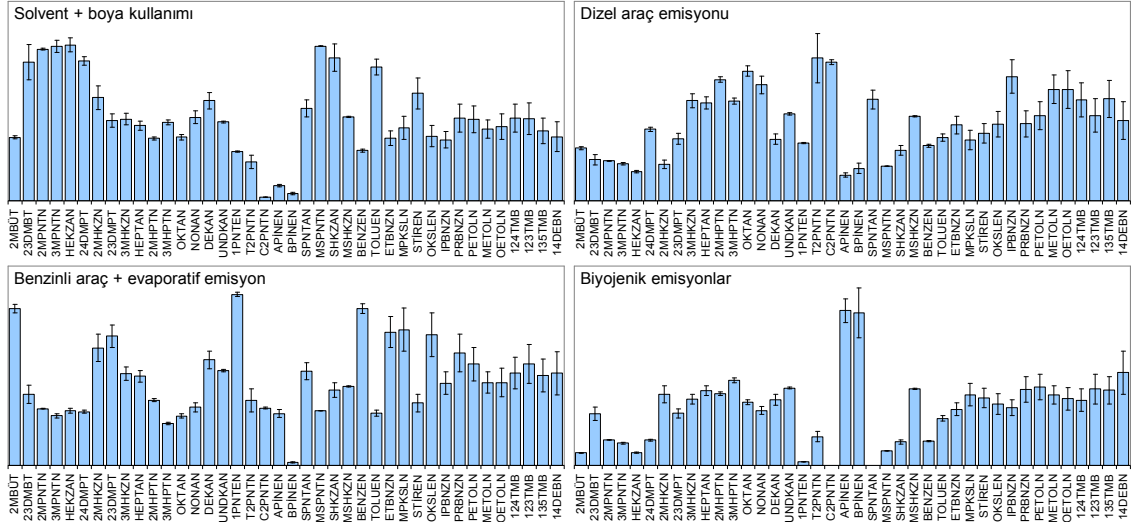
CMB analizlerinde PCA ve PMF analizleriyle elde edilen faktörler kaynak profilleri olarak ayrı ayrı kullanılmıştır. Her bir veri setinde kaynak katkı değerlerini tahmin etmek amacıyla ilgili veri seti için PCA ve PMF kullanılarak çıkarılan kaynak profilleri kullanılmıştır. PCA kullanımı ile elde edilen kaynak emisyon profilleri Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de; PMF kullanımı ile elde edilen kaynak emisyon profilleri ise Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de gösterilmiştir.



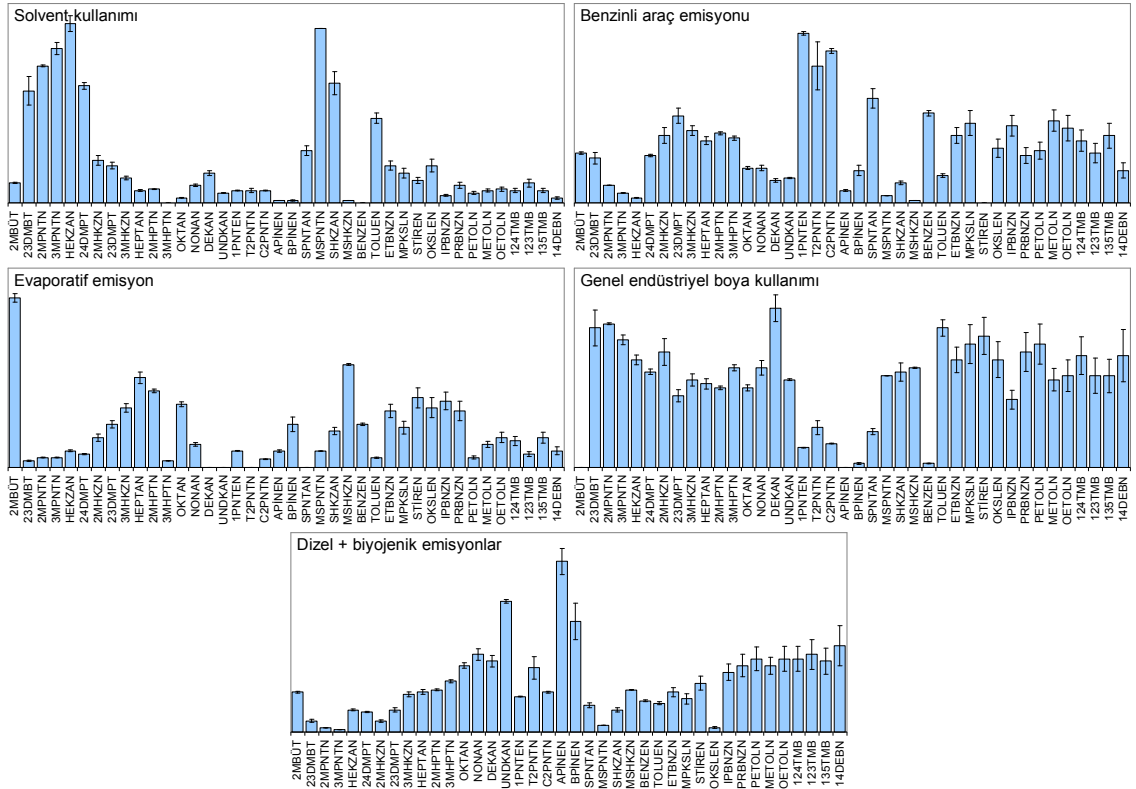
Şekil 3.23 Tüm gün veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri



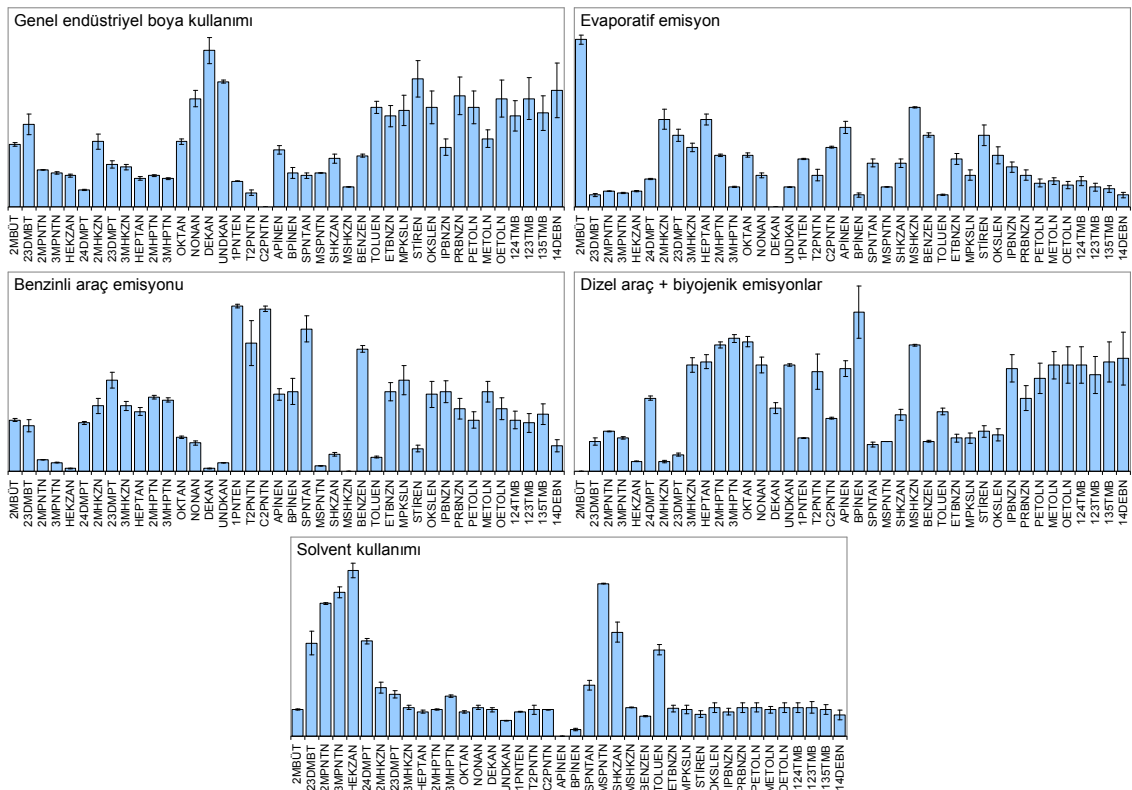
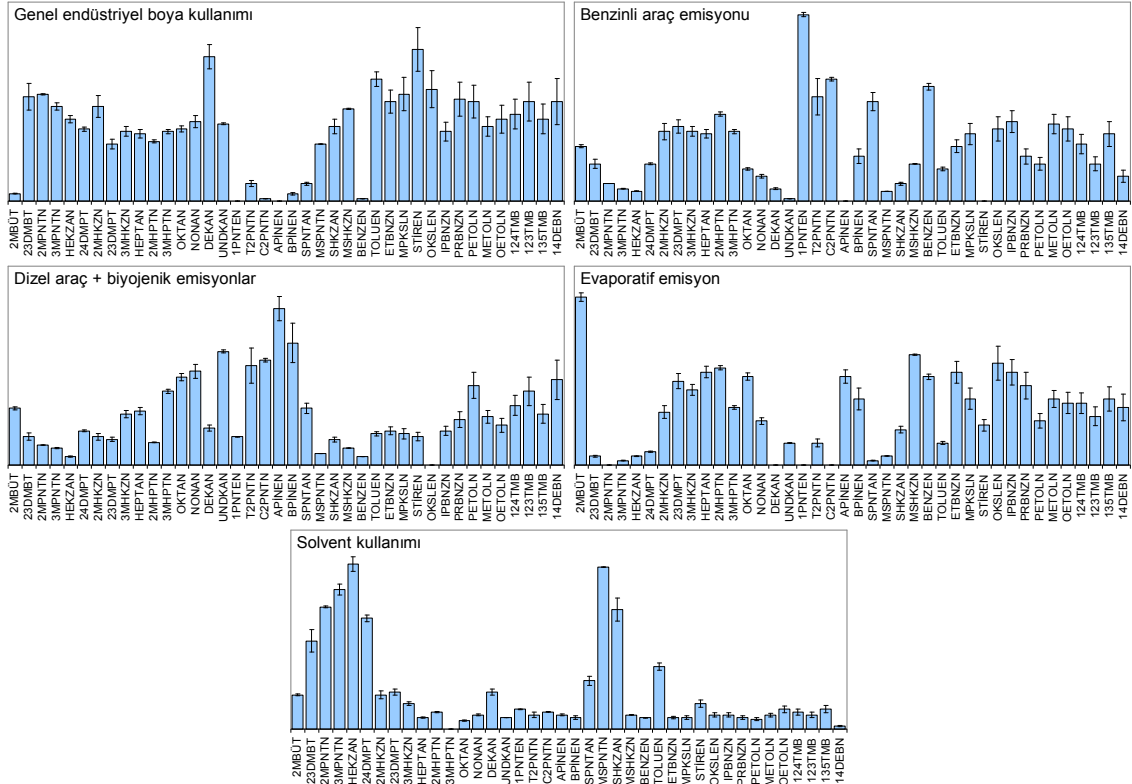
Şekil 3.24 Gündüz veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri



Şekil 3.25 Gece veri setinin PCA faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri



Şekil 3.26 Tüm gün veri setinin PMF faktörleri ile analizi için kullanılan kaynak profilleri

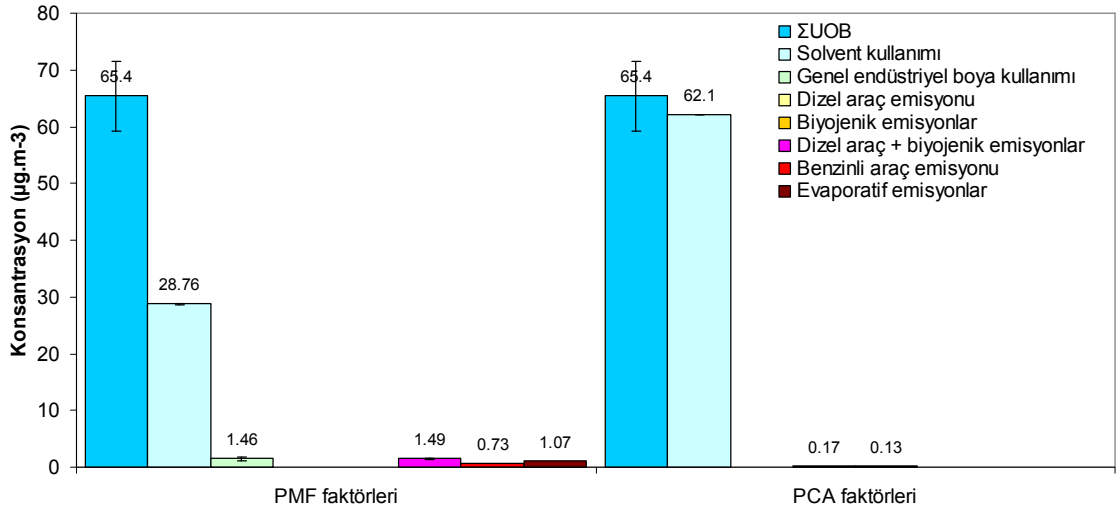


CMB analizlerinde azami iterasyon sayısı 20 olarak belirlenmiştir. Maksimum kaynak belirsizliği %20, minimum kaynak projeksiyonu 0.95'tir. Bütün analizlerde negatif kaynak katkısı bulunan kaynaklar analizden elenmiştir.

PMF ile elde edilen faktörler kullanılarak tüm gün veri seti için yapılan CMB analizinde ortalama kaynak katkı değerleri dağıtımı %51,2 olurken, bu değer %19,3 ila %92,6 arasında değişmiştir. Ortalama bazda solvent kullanımı için katkı değeri $30,5 \pm 0,11$ (%6 - %92), benzinli araç emisyonu için $1,1 \pm 0,2$ (0 - %9,3), evaporatif emisyonlar için $1,8 \pm 0,2$ (0 - %13,3), boya kullanımı için $1,0 \pm 0,3$ (0 - %6,9) ve dizel+biyogenik emisyonlar için $3,6 \pm 0,3$ (0 - %10,9) olarak bulunmuştur. Bu analizde ortalama R^2 değeri 0,9996, χ^2 ise 18,5 olarak bulunmuştur. χ^2 6,8 ila 66,1 arasında değişmiştir. Bu sonuçlara göre, kullanılan faktörlerin veri setini çok iyi düzeyde temsil etmediği görülmüştür.

Aynı veri setinin PCA ile elde edilen faktörler kullanılarak yapılan CMB analizinde ortalama kaynak katkı değerleri %66,0 olurken, bu değer %16,5 ila %194,9 arasında değişmiştir. Ortalama R^2 değeri 0,9990, ortalama χ^2 ise 68,9 olarak bulunmuştur. En düşük χ^2 değeri 14,3 iken en yüksek χ^2 değeri 127,9'dur. Kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri ise solvent kullanımı için $65,9 \pm 0,1$ (%15,6 - %194,9), dizel araç emisyonu için $0,01 \pm 0,01$ (0 - %0,8) ve biyogenik emisyonlar için $0,16 \pm 0,06$ (0 - %1,9). Genel endüstriyel boya kullanımı ve benzinli araç emisyonları için katkı değerleri negatif olarak hesaplanmış ve bunlar analizden elenmişlerdir.

Tüm gün ölçüm sonuçları için ortalama kaynak katkı değerleri bazında, PCA faktörleri için elde edilen sonuçlar (%66,0) PMF faktörleri için elde edilen sonuçlardan (%51,2) daha iyi olsa da, CMB analizlerinde en önemli performans kriteri olarak χ^2 değerleri göz önüne alındığında PMF faktörleri ile elde edilen sonuçların ($\chi^2 = 18,5$) PCA faktörleri ile elde edilen sonuçlardan ($\chi^2 = 68,9$) çok daha güvenilir olduğu görülmektedir. PCA ve PMF faktörleri ile elde edilen kaynak katkı değerleri Şekil 3.29'da gösterilmiştir.

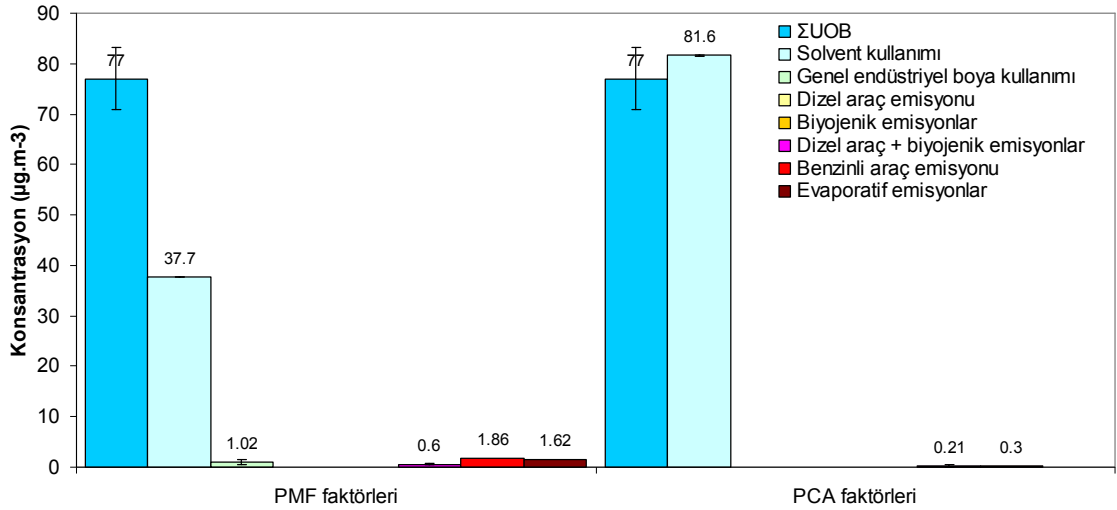


Şekil 3.29 Tüm gün veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri

Gündüz veri seti için PMF faktörleri kullanılarak yapılan CMB analizinde bulunan ortalama R^2 değeri 0,9984, ortalama χ^2 değeri ise 24,3 (9,5 – 70,5)'tür. Ortalama bazda kaynak katkı değerleri toplamı %40,2 değerini alırken, bu değer %15,9 ila %94,2 arasında değişmiştir. Kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri ise boya kullanımı için $0,8 \pm 0,3$ (0 - %8,4), benzinli araç emisyonu için $2,2 \pm 0,2$ (0 - %9,5), dizel ve biyojenik emisyonlar için $0,8 \pm 0,2$ (0 - %8,8), evaporatif emisyonlar için $1,1 \pm 0,2$ (0 - %10,5) ve solvent kullanımı için $35,3 \pm 0,1$ (%7,2 - %93,7) olarak bulunmuştur.

Aynı veri seti PCA ile elde edilen faktörler kullanılarak da CMB analizine tabi tutulmuş olup, bu durumda ortalama R^2 değeri 0,9948, ortalama χ^2 değeri ise 72,9 (13,4 – 130,9) olarak bulunmuştur. Ortalama bazda kaynak katkı değerleri toplamı %76,6 iken bu değer %17,4 ila %201,7 arasında değişmiştir. Kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri ise solvent kullanımı için $76,6 \pm 0,1$ iken diğer bütün kaynaklar için ihmal edilebilir düzeydedir.

Gündüz veri seti için PMF faktörleri kullanılarak elde edilen sonuçlar PCA faktörleri kullanılarak elde edilen sonuçlara nazaran daha iyidir (ortalama dağıtılan yüzde, R^2 değeri ve χ^2 değeri açısından). PCA ve PMF faktörleri kullanılarak gündüz veri seti için elde edilen kaynak katkı değerleri Şekil 3.30'da gösterilmiştir.

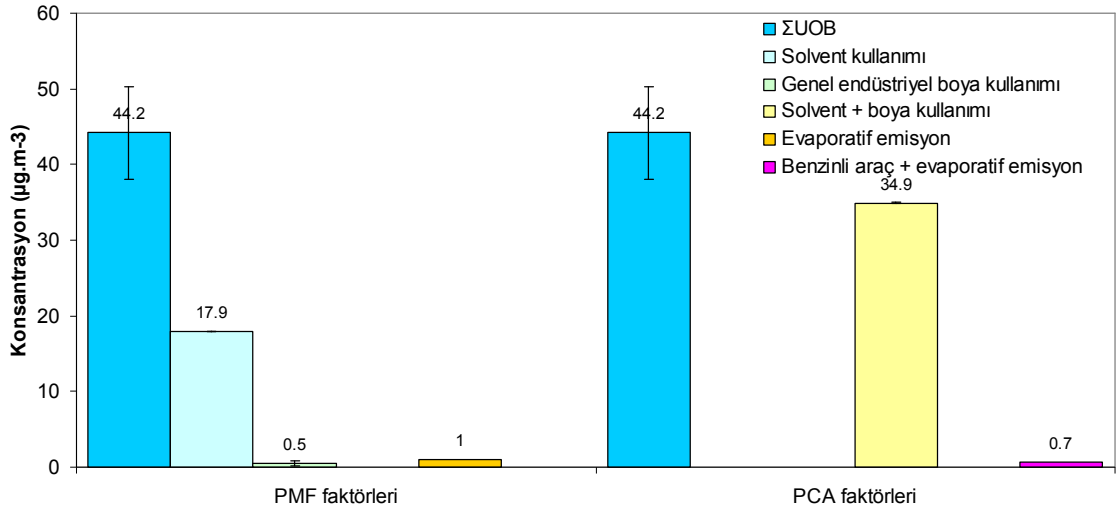


Şekil 3.30 Gündüz veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri

Gece veri seti için PMF ile elde edilen faktörler kullanılarak yapılan CMB analizinde bulunan ortalama R^2 değeri 0,9969, ortalama χ^2 değeri ise 45,9 (17,1 – 110,6)'dur. Ortalama bazda kaynak katkı değerleri toplamı %33,9 değerini alırken, bu değer %18,1 ila %83,0 arasında değişmiştir. Kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri ise boya kullanımı için %0,5±0,2 (0 - %4,9), evaporatif emisyonlar için %3,4±0,5 (0 - %8,5), ve solvent kullanımı için %30,0±0,1 (%10,4 - %83,0) olarak bulunmuştur. Benzinli araç emisyonları ile dizel araç emisyonu ve biyojenik emisyonlar için kaynak katkı değerleri negatif olmuş ve bunlar analizden elenmiştir.

Gece veri seti için PCA ile elde edilen faktörler kullanıldığında ortalama R^2 değeri 0,9959, ortalama χ^2 değeri ise 58,4 (25,9 – 123,9) olarak bulunmuştur. Kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri ise solvent ve boya kullanımı için %56,7±0,1 (%20,5 - %149,6) ve benzinli araç emisyonları ile biyojenik emisyonlar için %0,3±0,1 (0 - %5,2) olarak bulunmuştur. Dizel araç emisyonları ile biyojenik emisyonlar için kaynak katkı değerleri negatif olmuş ve bunlar analizden elenmiştir.

Gece veri seti için PMF faktörleri kullanılarak elde edilen sonuçlar PCA faktörleri kullanılarak elde edilen sonuçlara nazaran daha iyidir (ortalama dağıtılan yüzde, R^2 değeri ve χ^2 değeri açısından). PCA ve PMF faktörleri kullanılarak gece veri seti için elde edilen kaynak katkı değerleri Şekil 3.31'de gösterilmiştir.



Şekil 3.31 Gece veri seti için PMF ve PCA faktörleri kullanılarak CMB ile elde edilen kaynak katkı değerleri

3.1.4 Modellerin Performans Açısından Değerlendirilmesi

Tüm gün, gündüz ve gece veri setlerinin PCA, PMF ve CMB modelleriyle analizleri sonucu elde edilen kaynaklar ve bu kaynakların katkı değerleri, modellerin performans kriterleri kullanılarak değerlendirilmiş ve modellerin performansları değerlendirilmiştir.

PCA modeli tüm gün veri seti için 6 adet farklı kaynağı 5 adet faktörle açıklayabilmiş; ancak gündüz ve gece veri setleri için aynı sayıda kaynağı sadece dört faktörle ayırabilmiştir. PCA modeli ile, tüm gün, gündüz ve gece veri setlerindeki varyansın sırasıyla %92,6, %91,5 ve %94,3'ü açıklanabilmiş olup bu değerler oldukça iyi düzeydedir. PCA modeli ile elde edilen faktör sayılarının gündüz ve gece veri setleri için daha az olmasının en muhtemel nedeni çıkarılan kaynaklarının bazılarının sadece gündüz saatlerinde emisyon yapması ve gece saatlerinde bu kaynaklarla ilgili türlerin konsantrasyonlarının ortak değişim göstermesidir. PCA ile elde edilen faktörler kullanılarak toplam UOB konsantrasyonları üzerinde regresyonlar yapılmış ve kaynakların katkı değerleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemde regresyon sadece toplam UOB konsantrasyonları kullanılarak yapıldığından türlerin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasında uyumluluk olmaması son derece doğaldır. Regresyon sonucunda tüm gün, gündüz ve gece veri setleri için elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0,9997, 0,9998 ve 1,0000 olarak bulunmuş olup, çıkarılan faktörlerin toplam UOB konsantrasyonlarını çok iyi seviyede temsil ettiği sonucuna ulaşmak mümkündür. Buna karşın, veri setinde ölçülen ve modelle hesaplanan konsantrasyonlar arasındaki

uyumluluk kirletici türler bazında incelendiğinde aynı durum görülememektedir. Türler bazında ölçülen ve hesaplanan konsantrasyonlar arasındaki ortalama korelasyon katsayıları tüm gün veri seti için 0,714 (0,399 – 0,884), gündüz veri seti için 0,794 (0,345 – 0,984) ve gece veri seti 0,839 (0,469 – 0,977) olarak bulunmuştur. Bu değerler, PCA-MLR kombinasyonu ile simüle edilen sonuçların ölçüm sonuçlarını, toplam UOB konsantrasyonları kadar iyi temsil edemediğini göstermektedir. Yine de, PCA-MLR kombinasyonunun bazı kaynakları ve bunların davranışlarını iyi temsil ettiği önceki bölümlerde anlatılmıştır. Son olarak, elde edilen faktörlerin gece ve gündüz saatlerindeki kararlılıklarını tayin etmek amacıyla PCA faktör uzayında korelasyon katsayıları hesaplanmış olup, faktör kararlılıkları kabul edilebilir düzeyde olsa da, gece ve gündüz saatlerinde farklılıklar gösterdikleri görülmüştür.

Aynı veri setleri, PMF kullanılarak da analiz edilmiş olup, PMF analizleri sonucunda bütün veri setleri için 5 adet faktör çıkarılmıştır. Bu faktörler, YTÜ Davutpaşa Kampüsü'nde etkin oldukları düşünülen 6 adet kaynağın hepsini açıklamaktadır. PMF analizlerinin hepsinde çıkarılan faktörler aynı kaynaklara atfedilmiştir. Her bir analizde çıkarılan faktörler için bootstrap denemeleri de yapılmış olup, elde edilen en düşük ve en yüksek mapping oranları sırasıyla %78 ve %95'tir. Bu değerler, 100 defa, rastgele değerlerle başlatılan faktörizasyon işleminin, her bir analizde nispeten aynı sonuçlara, yani aynı kaynak çözümlemesine yakınsadığını göstermektedir. Bu değerler, PMF analiz sonuçlarının ne kadar kararlı olduklarının bir ölçütüdür. Yine, PMF analizlerinde Fpeak denemeleri de yapılmış olup, her bir analizde faktör güçleri olarak sırasıyla -2, -1, 0, 1 ve 2 değerleri kullanılmıştır. Fpeak analizleri ile elde edilen faktörlerin kaynaklar açısından yorumları ilgili faktöre atfedilen kaynaktan farklı ise analizlerin tekrarlanması öngörülmektedir. Fpeak analizlerinin hiçbirinde faktörlere atfedilen kaynaklar değişmemiştir. PCA analiz sonuçlarına benzer şekilde, ölçülen ve modelle hesaplanan toplam UOB konsantrasyonları karşılaştırılmış olup elde edilen R^2 değerleri tüm gün, gündüz ve gece veri setleri için sırasıyla 0,9790, 0,9841 ve 0,9793'tür. Toplam UOB konsantrasyonları için bulunan R^2 değerleri PCA ile bulunanlardan daha düşük olsa da, PMF analizlerinin PCA analizlerinden en önemli farkı, regresyonun sadece toplam UOB konsantrasyonları değil, bütün kirletici türlerin konsantrasyonları üzerinde yapılmasıdır. Bu sayede model, kirletici türlerin ortam konsantrasyonlarını daha iyi

açıklayabilmektedir. Nitekim bütün kirletici türlerin ölçülen ve modelle hesaplanan konsantrasyonları dikkate alındığında, elde edilen korelasyon katsayıları – tüm gün veri seti için ortalama 0,906 (0,602 – 0,999), gündüz veri seti için ortalama 0,921 (0,706 – 0,999) ve gece veri seti için ortalama 0,937 (0,675 – 0,999) – PCA ile elde edilenlerden çok daha yüksek olup, oldukça tatmin edici seviyededir. Yani, PMF modelinin, ölçüm sonuçlarını PCA-MLR kombinasyonundan çok daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Ayrıca, PMF faktörleri kullanılarak faktör uzayındaki korelasyon katsayıları da PCA faktörleri için hesaplanan değerlerden çok daha yüksektir. Bu da PMF ile gece ve gündüz saatleri için çıkarılan kaynakların ve profillerinin PCA ile çıkarılanlardan daha kararlı olduklarını göstermektedir.

YTÜ Davutpaşa Kampüsü ve civar bölgesinden önceki bölümlerde bahsedilmişti. Trafik, evsel ve endüstriyel kaynaklardan atmosfere atılan UOBlerin reseptör modelleri ile çözümlenmesi açısından çok karmaşık bir yapıya sahip olan, özellikle farklı endüstriyel proseslerin küçük bir alanda içiçe yerleştiği bu bölgede, UOB kaynakları ve bu kaynakların katkılarını belirlemek oldukça zor olmaktadır. Zira, ölçüm alanının her tarafının benzer ve içiçe girmiş farklı kaynaklarla çevrilmiş olması sonucu, değişen rüzgar yönüne rağmen ortam konsantrasyonlarının benzer kaynak kombinasyonlarıyla şekillenmesinden ötürü bu kaynakları ayırmak ve katkı değerlerini belirlemek bazen de imkansız olabilmektedir. Reseptör modellerinden, bu çalışmada kullanılacak olan PCA ve PMF'ye ek olarak, CMB modeli de kullanılmıştır. Ne var ki, CMB modelinin ihtiyaç duyduğu veriler arasında kaynak profilleri de yer almakta; böyle karmaşık bir bölgede kaynak profillerinin tahmini çok zor olmaktadır. Bu nedenle, CMB analizlerinde kaynak profilleri olarak PCA ve PMF ile elde edilen faktörler kullanılmıştır. Her bir veri seti için, PCA ve PMF faktörleri denenmiş ve sonuçlar CMB performans kriterleri açısından değerlendirilmiştir. CMB model sonuçları için en önemli performans kriterleri şüphesiz kaynak katkı değerleri toplamı (mass apportioned, MA), R^2 değeri ve χ^2 değeridir. Tüm gün ölçüm sonuçları için PCA faktörleri ile elde edilen değerler, sırasıyla %66,0 (%16,5 - %194,9), 0,999 (0,995 – 1,000) ve 68,9 (14,3-127,9)'dur. Aynı veri seti için PMF faktörleri ile elde edilen değerler ise sırasıyla %51,2 (%19,3 - %92,6), 1,000 (0,998 – 1,000) ve 18,5 (6,8 – 66,1)'tur. Bu sonuçlara göre, ortam konsantrasyonlarının modelle açıklanabilen fraksiyonları PMF faktörleri için, PCA faktörlerinden daha düşük olsa da,

daha önemli bir performans kriteri olan χ^2 değerleri açısından PMF faktörleri daha iyi sonuçlar vermiştir. PMF faktörleri kullanılarak elde edilen CMB sonuçlarına göre ortalama bazda katkı değerleri solvent kullanımı için $30,5 \pm 0,11$ (%6 - %92), benzinli araç emisyonu için $1,1 \pm 0,2$ (0 - %9,3), evaporatif emisyonlar için $1,8 \pm 0,2$ (0 - %13,3), boya kullanımı için $1,0 \pm 0,3$ (0 - %6,9) ve dizel+biyojenik emisyonlar için $3,6 \pm 0,3$ (0 - %10,9) olarak bulunmuştur.

Gündüz veri setinin analizi sonucunda elde edilen kaynak katkı değerleri toplamı, R^2 değerleri ve χ^2 değerleri PCA faktörleri için sırasıyla %76,6 (%17,4 – %201,7), 0,995 (0,990 – 1,000) ve 72,9 (13,4 – 130,9) olurken, PMF faktörleri için sırasıyla %40,2 (%15,9 - %94,2), 0,998 (0,990 – 1,000) ve 24,3 (9,5 – 70,5)'tür. Gündüz veri seti için de PMF faktörleri ile elde edilen sonuçların, PCA faktörleri ile elde edilen sonuçlara nispeten daha iyi olduğunu söylemek mümkündür. Buna göre gündüz UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri boya kullanımı için $0,8 \pm 0,3$ (0 - %8,4), benzinli araç emisyonu için $2,2 \pm 0,2$ (0 - %9,5), dizel ve biyojenik emisyonlar için $0,8 \pm 0,2$ (0 - %8,8), evaporatif emisyonlar için $1,1 \pm 0,2$ (0 - %10,5) ve solvent kullanımı için $35,3 \pm 0,1$ (%7,2 - %93,7) olarak hesaplanmıştır.

Gece veri seti için CMB analizleri gece faktörleri kullanılarak yapılmış olup, bahsi geçen performans kriterleri için PCA faktörleriyle bulunan değerler sırasıyla %56,9 (%23,9 - %149,6), 0,996 (0,991 – 0,998) ve 58,4 (25,9 – 123,9) iken PMF faktörleriyle bulunan değerler sırasıyla %33,9 (%18,1 - %83,0), 0,997 (0,990 – 1,000) ve 45,9 (17,1 – 110,6)'dur. Gece ölçümleri için de PMF faktörleri ile elde edilen sonuçların PCA faktörleriyle elde edilen sonuçlara nazaran daha iyi olduğu görülmüştür. Buna göre kaynakların gece ölçüm sonuçlarına bireysel katkı değerleri boya kullanımı için $0,5 \pm 0,2$ (0 - %4,9), evaporatif emisyonlar için $3,4 \pm 0,5$ (0 - %8,5), ve solvent kullanımı için $30,0 \pm 0,1$ (%10,4 - %83,0) olarak bulunmuştur. Benzinli araç emisyonları ile dizel araç emisyonu ve biyojenik emisyonlar için kaynak katkı değerleri negatif olmuş ve bunlar analizden elenmiştir.

Bütün model sonuçları performans kriterleri açısından kıyaslandıklarında PMF sonuçlarının performans açısından en tatmin edici sonuçlar olduğu görülmektedir. Bu nedenle, kaynak tespiti çalışmalarında PMF modeli ile elde edilen sonuçların doğruya en yakın olan sonuçlar olduğu kabul edilmiştir. Buna göre, gözlemlenen dış ortam UOB

konsantrasyonlarına kaynakların ortalama bazda bireysel katkı değerleri solvent kullanımı için gündüz saatlerinde $21,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%28,2) olurken gece saatlerinde bu değer $14,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e (%34,0) düşmekte; genel endüstriyel boya kullanımı için ise gündüz saatlerinde $27,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%36,8) iken gece saatlerinde $10,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%24,7) olmaktadır. Benzinli araç emisyonları için de solvent ve boya kullanımı için gözlemlenen duruma benzer bir eğilim görülmüştür. Benzinli araç emisyonlarının ortalama katkı değeri gündüz saatlerinde $10,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%14,4) iken gece saatlerinde bu değer $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e (%12,6) düşmektedir. Evaporatif emisyonlar olarak tanımlanan kaynağın katkı değerlerinin, araçların geceleri daha çok park halinde bulunmalarından ötürü, gece saatlerinde daha fazla olmaları beklenirken aksi bir durum gözlemlenmiştir. Gündüz saatlerinde ortalama katkı değeri $7,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%9,6) iken gece saatlerinde ortalama katkı değeri $4,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e (%11,3) düşmektedir. Bunun temel nedeni, gündüz saatlerinde park halindeki araçların kampüs içinde, yani örnekleme noktasına daha yakın mesafede daha fazla ve gece saatlerinde kampüs dışında daha fazla olmasıdır. Son olarak, dizel araç ve biyogenik emisyonların ortalama katkı değeri gündüz saatlerinde $8,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%11,0) iken gece saatlerinde bu değer $7,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ (%17,3) olarak bulunmuştur. Bu kaynakların toplam katkı değerleri gece gündüz saatlerinde nispeten sabit kalmaktadır. Kampüs içinde gündüz saatlerinde dizel araç aktivitesi bulunmasına rağmen, gece saatlerinde hiç bir aktivite gözlemlenmemektedir. Ne var ki, gündüz saatlerindeki dizel aktivite yüksek ve örnekleme noktasına yakın olmasına rağmen, gece saatlerinde kampüsün yakınında bulunan Büyük İstanbul Otogarı'nda dizel aktivite daha yoğun olmakta ve aradaki mesafeden ötürü kaynak katkı değeri gündüz değerlerine nispeten daha düşük olmaktadır.

3.2 Model Sonuçlarının Meteorolojik Verilerle Teyidi

Herhangi bir reseptör modeli çalışmasında son adım, elde edilen sonuçların meteorolojik verilerle teyit edilmesidir. Bu tez çalışmasında kullanılan reseptör modellerinin hiç biri analiz sırasında meteorolojik (rüzgar yönü) verilere ihtiyaç duymuyor olsa da, model sonuçlarının meteorolojik verilerle kıyaslanması ve atfedilen kaynakların söz konusu örnekleme süresi boyunca etkin olduklarının teyit edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada PMF modeli ile çıkarılan kaynaklar ve kampüsün yerleşimi dikkate alındığında, solvent ve genel endüstriyel boya kullanımı ile ilgili emisyonlar,

benzinli araç emisyonları, biyogenik ve evaporatif emisyonlar için bir yön belirlemek imkansızdır. Zira kampüs, tüm yönlerden endüstriyel ve evsel yanma kaynakları yanında üç yönden (batı, güney, doğu) endüstriyel proseslerin yoğun olduğu alanlarla çevrilidir. Buna ek olarak, kampüs tüm yönlerde işlek caddeler ve otoyollarla çevrili olduğundan trafik ile ilgili emisyonlar için de bir yön atamak imkansız hale gelmektedir. Biyogenik türlerin (pinenler) çoğunlukla kampüs içindeki ağaçlandırılmış alanlardan geliyor oldukları düşünülmesine rağmen, bu alanlarla örnekleme noktası arasındaki kısa mesafe ve yapılar nedeniyle bu bölgede oluşabilecek karmaşık hava hareketleri neticesinde biyogenik emisyonlar için de bir yön tanımlamak doğru olmayacaktır. Bütün bunlar arasında, civar bölgede dikkat çekici bir alan, Büyük İstanbul Otogarı olmaktadır. Kampüsün kuzeyinde bulunan otogarda, sabah saatlerinde ve özellikle akşam saatlerinden itibaren gece yarısına kadar yoğunluk artmakta olup, buradaki aktivitelerin dizel araç emisyonlarını temsil ettiğini varsaymak çok isabetli olacaktır. Bu bağlamda, model sonuçlarının rüzgar verileriyle kıyaslanması amacıyla Büyük İstanbul Otogarı baz alınmıştır.

2 Nisan 2011 Cumartesi günü saat 13:40 – 18:10 arasında örnekleme yapılmış ve PMF sonuçlarına göre bu numunenin toplandığı zaman zarfı boyunca dizel araç ve biyogenik emisyonların toplam katkısı yaklaşık $18,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e ulaşmıştır. Meteorolojik veriler incelendiğinde bu zaman zarfında rüzgarın çoğunlukla kuzeydoğu – kuzey arasından estiği görülmüştür. Meteorolojik veriler, model sonuçlarını teyit etmektedir. Yine, 9 Nisan 2011 Cumartesi günü saat 21:00 – 24:00 arasında toplanan numune için hesaplanan katkı değeri $17,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e ulaşmış olup, bu zaman zarfında da kuzey doğulu rüzgarlar hakimdir. 29 Nisan 2011 Cuma günü saat 15:00 – 21:00 arasında toplanan numune için katkı değeri yaklaşık $28,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak hesaplanmış olup, bu tarih ve saatlerde güneyli ve kuzeyli rüzgarlar (çoğunlukla kuzeyli) hakimdir. 1 Mayıs 2011 21:00 ile 2 Mayıs 2011 09:00 arasında toplanan numune için hesaplanan katkı değeri $38,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'e ulaşmış olup, bu zaman zarfında da kuzey doğulu rüzgarlar hakim olmuştur. Dizel araç emisyonlarının bu saatlerde çok yüksek seviyelere ulaşmasının nedeni, 1 Mayıs kutlamalarına şehir dışından gelenlerin gece saatlerinde geri dönmeleri olarak düşünülmektedir. Meteorolojik veriler, verilen tarihlerle birlikte ayırtedici birçok numune için hesaplanan dizel araç emisyonları katkı değerlerini teyit eder niteliktedir.

Son olarak, 7 Nisan 2011 18:00 ile 8 Nisan 2011 03:00 arasında iki adet numune toplanmış olup, dizel ve biyogenik emisyonların bu numunelere katkı değerleri 55,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ile 58,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ olarak tahmin edilmiştir. Meteorolojik verilerle kıyaslandığında, bu saatlerde güney batılı rüzgarların hakim olduğu görülmüş; tahmin edilen yüksek konsantrasyonların, kampüsün güney batısında bulunan alışveriş merkezi civarında akşam saatlerinde oluşan yoğun trafikten kaynaklandığı düşünülmüştür. Zira aynı saatlerde benzinli araç emisyonları için tahmin edilen katkı değerleri de 10,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ile 7,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ 'e ulaşmıştır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bazı diğer çalışmalarda, dış ortamda ölçülen bazı UOB türlerinin konsantrasyonları Çizelge 1.3’de verilmişti. Birmingham (İngiltere)’de farklı noktalarda yapılan dış ortam ölçümlerinde elde edilen ortalama benzen konsantrasyonları $7,3\pm6,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ iken bu çalışmada $1,86\pm1,02 \mu\text{g.m}^{-3}$ olarak bulunmuş olup, Birmingham’da ölçülen benzen konsantrasyonlarına göre çok daha düşüktür. Buna karşın toluen konsantrasyonları bu çalışmada Birmingham’a nazaran çok daha yüksek olmuş; ksilenler ve etilbenzen konsantrasyonları da yine daha düşük olarak ölçülmüştür (Çizelge 1.3 ve Çizelge 3.1). İki çalışmada elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, özellikle toluenin bu çalışmada bulunan daha yüksek konsantrasyonlarına karşın Birmingham’da ölçülen benzen, ksilenler, etilbenzen ve trimetilbenzen konsantrasyonlarının bu çalışmada ölçülenlerden daha yüksek olması cihetiyle Birmingham’daki ölçüm noktalarının daha çok trafikten etkilenirken YTÜ Davutpaşa kampüsü’nde UOB kirliliğinin endüstriyel kaynaklarla şekillendiği sonucuna varılabilir. Çizelge 1.3 ve Çizelge 3.1 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, bahsi geçen bütün şehirler arasında benzen açısından en temiz şehir Shizuoka (Japonya) ve İstanbul olurken en yüksek konsantrasyonlar Kahire (Mısır) ve Bangkok (Tayland)’da ölçülmüştür. Toluene açısından bakıldığında bu çalışmada elde edilen konsantrasyonlar dünyadaki en düşük değerler olmasa da nispeten daha düşük konsantrasyonlar ölçüldüğü; Kahire, Bangkok, Manila (Filipinler) ve Seul (Kore)’un toluen açısından çok daha kirli olduğu görülmektedir. Benzer şekilde etilbenzen, ksilenler ve hekzan açısından da bu şehirler İstanbul’a nazaran çok daha kirli görünmekte olup; İstanbul en düşük konsantrasyonların ölçüldüğü şehirlerden biri olmaktadır.

Ölçümleri yapılan UOB türlerinin kaynakları açısından bakıldığında bu çalışmada tahmin edilen kaynak dağılımı solvent kullanımı (gündüz 21,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$, gece 14,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$), genel endüstriyel boya kullanımı (gündüz 27,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$, gece 10,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$), benzinli araç emisyonu (gündüz 10, 8 $\mu\text{g.m}^{-3}$, gece 5,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$), evaporatif emisyonlar (gündüz 7,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$, gece 4,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$) ve dizel ve biyojenik emisyonlar (gündüz 8,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$, gece 7,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) şeklindedir. Açıkça görüldüğü gibi, PMF dizel ve biyojenik emisyonları birbirlerinden ayıramamıştır. Bunların, kaynak tipleri açısından antropojenik ve doğal kaynaklar oldukları bilinmekte olduğundan birbirlerinden ayrılması ve ayrı olarak değerlendirilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19’da verilen, PMF ile dizel ve biyojenik emisyonlar için belirlenen kaynak profilleri kullanılarak bir yaklaşım geliştirilmiştir. Herşeyden önce, ölçümü yapılan türler arasında biyojenik emisyonlarla ilgili türlerin sadece pinenler oldukları varsayılmıştır. Kaynak profilleri, her bir UOB türünün toplam emisyondaki fraksiyonlarını verdiklerinden, bu kaynak profillerindeki pinenlerin toplam fraksiyonları, dizel ve biyojenik emisyonların toplam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri içindeki biyojenik fraksiyona eşit olacaktır. Gündüz ve gece veri setleri için elde edilen dizel ve biyojenik emisyon profilleri içinde pinenlerin toplam fraksiyonları sırasıyla yaklaşık 0.137 ve 0.090’dır. Gündüz ve gece veri setleri için hesaplanan dizel ve biyojenik emisyon katkı değerlerinin bu fraksiyonlarla çarpımları biyojenik emisyonların bireysel katkı değerlerine; kalan kısım ise dizel emisyonlarının katkı değerlerine eşit olacaktır. Şu halde biyojenik emisyonların Davutpaşa Kampüsü içindeki toplam UOB konsantrasyonlarına katkı değerleri gündüz ve gece için sırasıyla yaklaşık olarak 1.1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ve 0.7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ seviyesinde olurken dizel emisyonların katkı değerleri de gündüz ve gece için sırasıyla 7.2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ve 6.6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ olarak hesaplanabilir. Son durumda elde edilen kaynak katkı değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Genel itibarıyla bakıldığında ölçüm yapılan alanda en etkin UOB kaynakları solvent ve boya kullanımına dayalı emisyonlar olarak görülmektedir. Literatürde kaynak şiddetlerinin günlük değişimleri sıklıkla ele alınmamış olup, burada sadece 3 adet çalışma rapor edilebilebilmiştir. Bunlardan ilki Leuchner ve Rappenglück tarafından Teksas (ABD)’da yapılan bir çalışmadır [157]. Yaptıkları çalışmada araştırmacılar biyojenik, evaporatif ve araç emisyonların katkı değerlerinin gün içindeki salınımlarını göstermişlerdir. Çalışmada, gece (21:00 – 06:00 arası) ve gündüz (06:00 – 21:00 arası) saatleri sabit olarak tanımlanmış olup, kaynakların gündüz katkı

değerlerinin gece katkı değerlerine oranı biyogenik emisyonlar için 1,91, evaporatif emisyonlar için 1,15, araç emisyonları için ise 0,77 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada hesaplanan oranlar ise solvent kullanımı için 1,47, genel endüstriyel boya kullanımı için 2,64, benzinli araç emisyonları için 2,04, dizel araç emisyonları için 1.09, evaporatif emisyonlar için 1,5 biyogenik emisyonlar için 1,57 olmuştur. Bunların arasında benzinli ve dizel araç emisyonlarının toplam katkı değerleri gündüz ve gece için sırasıyla 18.0 ve 11.9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ olurken gündüz:gece oranları 1.51 olarak hesaplanmıştır. Biyogenik emisyonlar ve evaporatif emisyonlar kıyaslandığında iki çalışmada elde edilen sonuçların benzer oldukları görülebilir.

Çizelge 4.1 Kaynak katkı değerlerinin gün içindeki salınımlarının diğer çalışmalarla kıyaslanması

Kaynaklar	Bu çalışma					Gündüz-Gece oranı, ABD ^a	Katkı değerleri (%), Fransa ^b
	Katkı değerleri (µg.m ⁻³)			Katkı değerleri (%)			
	Gündüz	Gece	Oran	Gündüz	Gece		
Dizel araç emisyonları	7.2	6.6	1.09	9.6	15.6		
Benzinli araç emisyonları	10.8	5.3	2.04	14.4	12.6		
Araç emisyonları	18.0	11.9	1,51	24.0	28.2	0.77	40-55
Evaporatif emisyonlar	7.2	4.8	1.5	9.6	11.3	1.15	12-27
Solvent kullanımı	21.1	14.4	1.47	28.2	34.0		5-10
Boya kullanımı	27.5	10.4	2.64	36.8	24.7		
Doğalgaz kullanımı							14-40
Biyojenik emisyonlar	1.1	0.7	1.57	1.5	1.7	1.91	

^a Leuchner ve Rappenglück [157]

^b Badol vd. [112]

^a Leuchner ve Rappenglück [157]

^b Badol vd. [112]

Kaynak katkı değerlerinin günlük salınımlarına dair yapılan bir diğer çalışmada Badol ve çalışma arkadaşları [112] solvent ve doğalgaz kullanımına dayalı emisyonlar ile evaporatif ve benzinli araç emisyonlarının günlük değişimlerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre benzinli araç emisyonlarının katkı değerleri gün içinde %40 ila %55 arasında değişmekte olup, en yüksek konsantrasyonlar sabah ve akşam saatlerindeki yoğun trafiğe denk gelmektedir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir. Bu konudaki son bir çalışma ise Jorquera ve Rappenglück [103] tarafından yürütülmüştür. Çalışmada benzinli araç emisyonları, evaporatif ve biyogenik emisyonlar, evaporatif emisyonlar ve dizel emisyonlarının günlük salınımları incelenmiş olup, bütün kaynakların katkı değerleri

sabah 7:00 – 10:00 arasında en yüksek seviyelerine ulaşmış ve bundan sonra akşam saatlerinde en düşük değerlerini almıştır. Buna karşın evaporatif ve biyogenik emisyonların katkı değerleri diğer kaynaklara benzer bir eğilim göstermemiş; gün içinde oldukça dalgalı seyretmiştir.

Ülkemizde UOBlerin kaynaklarının tespitine yönelik çalışmalar oldukça kısıtlı olup İzmir ve İstanbul illeriyle sınırlıdır. Elbir vd. [34] tarafından İzmir’de kırsal ve kentsel alandaki atmosferik UOBlerin kaynakları araştırılmıştır. Kırsal alanda atmosferik UOB konsantrasyonlarının %66’sı trafik kaynaklı iken boya üretimi/kullanımı ile ilgili emisyonların katkı değeri %34’tür. Kentsel alanda ise UOBlerin %38’i trafik ve ısınma kaynaklı iken %22’si boya üretimi/kullanımı, %21’i kuru temizleme, %7’si ise gres giderme proseslerinden kaynaklanmaktadır. Ortalama katkı değeri %12 seviyelerinde olan bir kaynağı tanımlamak mümkün olmamıştır. Bu çalışmada ise solvent ve boya kullanımına dayalı emisyonların tüm gün ortalama katkı değerleri toplamda %61,5 olurken benzinli araç emisyonları atmosferik UOB konsantrasyonlarının %14,1’ini, dizel ve biyogenik emisyonlar %14,2’sini ve evaporatif emisyonlar %10,2’sini teşkil etmektedir. Trafik kaynaklı emisyonların toplam katkı değeri bu çalışma için yaklaşık %38,5’tir (biyogenik ve evaporatif emisyonlar dahil). Buna göre İzmir’de yapılan çalışmadaki ölçüm noktalarının daha çok trafik kaynaklı emisyonlardan, bu çalışmadaki ölçüm noktasının ise daha çok endüstriyel kaynaklı emisyonlardan etkilendiği düşünülebilir.

Malesef ülkemizde ve dünyadaki yasal düzenlemeler UOBler için hava kalitesi sınır değerleri getirmemektedir. Bu nedenle elde edilen ölçüm sonuçlarının herhangi bir yasal düzenlemeye kıyasen irdelenmesi mümkün olamamaktadır. Ne var ki, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, UOBlerin atmosferik kaynakları ile ilgili fikir vermekte olup, ölçüm yapılan bölgede atmosferik UOB kirliliğinin %98.3 ila %98.5’inin antropojenik kaynaklı olduğunu söylemek mümkündür. Doğal UOB emisyonlarının katkı değerleri ise sadece %1.5 ila %1.7 seviyelerinde kalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar kullanılarak, bazı azaltım stratejileri önermek mümkün olabilir. UOBlerin ilk bölümde anlatılan çevresel etkileri de göz önüne alınarak YTÜ Davutpaşa Kampüsü çevresinde etkin kaynaklar olarak öne çıkan endüstriyel proseslerin (solvent kullanımı ve boya kullanımı) kapalı ortamlarda gerçekleştirilmesi ve iç ortamın iyi şekilde havalandırılması

sonucu, bu tip proseslerden kaynaklanan kaçak emisyonların önüne geçmek ve bir baca yoluyla atmosfere atılan emisyonları muhtelif arıtım üniteleri ile kontrol altına almak mümkün olabilir. UOB emisyonlarının bir kısmı da araç trafiğinden öte gelmektedir. Araç emisyonlarının azaltılması maksadıyla toplu taşıma araçlarının tercih edilmesi ve İstanbul'daki araç filosunun gençleştirilmesi; çevre dostu yeni teknolojilerin daha da yaygınlaştırılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Williams, J. ve Koppmann, R., (2007). "Volatile organic compounds in the atmosphere: An overview"; Derleyen: Koppmann, R., (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Blackwell Publishing Ltd., Singapur.
- [2] United States National Archives and Records Administration (USNARA), (2011). Electronic Code of Federal Regulations (40CFR Part 51), ecfr.gpoaccess.gov, 26 Nisan 2011.
- [3] Yu, M.H., (2005). Environmental toxicology: Biological and health effects of pollutants, 2. baskı, CRC Press, ABD.
- [4] Wark, K., Warner, C.F. ve Davis, W.T., (1998). Air Pollution: Its origin and control, 3. baskı, Addison-Wesley Longman, Inc., ABD.
- [5] Jacob, D.J., (1999). Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, NJ, ABD.
- [6] Zheng, J., Zhong, L., Wang, T., Louie, P.K.K. ve Li, Z., (2010). "Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network", Atmospheric Environment, 44: 814-823.
- [7] Zheng, Y., Stevenson, K.J., Barrowcliffe, R., Chen, S., Wang, H. ve Barnes, J.D., (1998). "Ozone levels in Chongqing: a potential threat to crop plants commonly grown in the region?", Environmental Pollution, 99: 299-308.
- [8] Jonson, J.E., Sundet, J.K. ve Tarrason, L., (2001). "Model calculations of present and future levels of ozone and ozone precursors with a global and regional model", Atmospheric Environment, 35: 525-537.
- [9] Carter, W.P.L., (2009). "Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales", Final report to the California Air Resources Board. Contract No. 03-318. June 22, 2009.
- [10] Watson, J.G., Chow, J.C. ve Fujita, E.M., (2001). "Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance", Atmospheric Environment, 35: 1567-1584.
- [11] Carter, W.P.L., (1994). "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds", Journal of the Air and Waste Management Association, 44: 881-899.

- [12] Carter, W.P.L., (1995). "Computer modelling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atmospheric Environment*, 29 (18): 2513-2527.
- [13] Carter, W.P.L. ve Pierce, J.A., (1995). "Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atmospheric Environment*, 29(18): 2499-2511.
- [14] Carl, S.A. ve Crowley, J.N., (2001). "298 K rate coefficients for the reactions of OH with i-C₃H₇I, n-C₃H₇I and C₃H₈", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1: 1-7.
- [15] Xie, B., Liang, S.B., Tang, Y., Mi, W.X. ve Xu, Y., (2009). "Petrochemical wastewater odor treatment by biofiltration", *Bioresource Technology*, 100:2204-2209.
- [16] Munoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X., Suffet, I.H. ve Stuetz, R.M., (2010). "Monitoring techniques for odour abatement assessment", *Water Research*, 44:512-5149.
- [17] Janes, K.R., Yang, S.X. ve Hacker, R.R., (2003). "Pork farm odour modeling using multiple-component multiple factor analysis and neural networks", *Applied Soft Computing*, 6:53-61.
- [18] Hayes, E.T., Curran T.P. ve Dodd, V.A., (2006). "Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland", *Bioresource Technology*, 97: 940-948.
- [19] Liang, H.M. ve Liao, C.M., (2007). "Modeling VOC-odor exposure risk in livestock buildings", *Chemosphere*, 68: 781-789.
- [20] Dinçer, F. ve Müezzinoğlu, A., (2006). "Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 40:4210-4219.
- [21] Demir, S., (2007). Katı atık düzenli depo sahalarından kaynaklanan VOC emisyonlarının dağılımının modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] Demir, S., Saral, A., Erten, H., Yıldız, Ş., Hoşoğlu, F. ve Saltabaş, F., (2007). "İSTAÇ Odayeri depo sahasından kaynaklanan VOC'lerin tespiti", TÜRKAY 2007: Türkiye Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul, 2007.
- [23] Demir, S., Saral, A. ve Erten H., (2008). "Katı atık depo sahalarından kaynaklanan koku emisyonlarının dispersiyon modellemesinde farklı yaklaşımların kıyaslanması", İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 2008.
- [24] Saral, A., Demir, S. ve Yıldız, Ş., (2009). "Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modeling approach", *Journal of Hazardous Materials*, 168:338-345.
- [25] Wang, P. ve Zhao, W., (2008). "Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China", *Atmospheric Research*, 89:289-297.

- [26] Kim, Y.M., Harrad, S. ve Harrison, R.M., (2001). "Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments", *Environmental Science and Technology*, 35:997-1004.
- [27] Ohura, T., Amagai, T. ve Fusava, M., (2006). "Regional assessment of ambient volatile organic compounds in an industrial harbor area, Shizuoka, Japan", *Atmospheric Environment*, 40:238-248.
- [28] Gee, I.L. ve Sollars, C.J., (1998). "Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities", *Chemosphere*, 36(11): 2497-2506.
- [29] Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M. ve Onat, L., (2001). "Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 35:753-760.
- [30] Na, K., Kim, Y.P., Moon, K.C., Moon, I. ve Fund, K., (2001). "Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea", *Atmospheric Environment*, 35:2747-2756.
- [31] Batterman, S.A., Peng, C.Y. ve Braun, J., (2002). "Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes", *Atmospheric Environment*, 36:6015-6030.
- [32] Çetin, E., Odabaşı, M. ve Seyfioğlu, R., (2003). "Ambient volatile organic (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery", *The Science of the Total Environment*, 312: 103-112.
- [33] Ho, K.F., Lee, S.C., Guo, H. ve Tsai, W.Y., (2004). "Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong", *Science of the Total Environment*, 322:155-166.
- [34] Elbir, T., Çetin, B., Çetin, E., Bayram, A. ve Odabaşı, M., (2007). "Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey", *Environmental Monitoring and Assessment*, 133:149-160.
- [35] Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S. ve Blake, D.R., (2007). "C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment", *Atmospheric Environment*, 41: 1456-1472.
- [36] Khoder, M.I., (2007). "Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo", *Atmospheric Environment*, 41:554-566.
- [37] Baker, A.K., Beyersdorf, A.J., Doeze, L.A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I.J., Blake, D.R. ve Rowland, F.S., (2008). "Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities", *Atmospheric Environment*, 42: 170-182.
- [38] Nguyen, H., T., Kim, K.H. ve Kim, M.Y., (2009). "Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea", *Journal of Hazardous Materials*, 161:163-174.
- [39] Hawas, O., Hawker, D., Chan, A., Cohen, D., Christensen, E., Golding, G. ve Vowles, P., (2002). Characterization and identification of sources of volatile

organic compounds in an industrial area in Brisbane. Australian Nuclear Science and Technology Organization, www.ansto.gov.au, 29 Nisan 2011.

- [40] Giakoumi, A., Maggos, T.H., Michopoulos, J., Helmis, C. ve Vasilakos, C.H., (2009). "PM_{2.5} and volatile organic compounds (VOCs) in ambient air: a focus on the effect of meteorology", *Environmental Monitoring and Assessment*, 152:83-95.
- [41] Laogawagul, W. ve Yoshizumi, K., (2008). "Characterization of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene concentrations in the ambient atmosphere of Tokyo, Japan", *Seikatsu Eisei*, 52:290-299.
- [42] Kerbach, R., Boughedaoui, M., Bounoua, L. ve Keddou, M., (2006). "Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers", *Atmospheric Environment*, 40:3995-4003.
- [43] Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V. ve Balachandran, S., (2008). "Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India", *Science of the Total Environment*, 392:30-40.
- [44] Chan, C.Y., Chan, L.Y., Wang, X.M., Liu, Y.M., Lee, S.C., Zou, S.C., Sheng, G.Y. ve Fu, J.M., (2002). "Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong", *Atmospheric Environment*, 36:2039-2047.
- [45] Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingsworth, J.S., Chen, C., Asher, W.E. ve Zogorski, J.S., (2003). "Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States", *Atmospheric Environment*, 37: 5023-5046.
- [46] Huang, M.C. ve Lin, J.J., (2007). "Characteristics of major volatile organic hazardous air pollutants in the urban air of Kaohsiung city", *Environmental Geochemistry and Health*, 29:447-455.
- [47] Kume, K., Ohura, T., Amagai, T. ve Fusaya, M., (2008). "Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan", *Environmental Pollution* 153:649-657.
- [48] Parra, M.A., Elustonda, D., Bermejo, R. ve Santamaria, J.M., (2009). "Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain", *Science of the Total Environment*, 407:999-1009.
- [49] Fraser, M.P., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (1998). "Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel", *Environmental Science and Technology*, 32: 2051-2060.
- [50] Na, K., (2006). "Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel", *Journal of Environmental Management*, 81:392-398.
- [51] Na, K. ve Kim, Y.P., (2007). "Chemical mass balance receptor model applied to ambient C₂–C₉ VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses", *Atmospheric Environment*, 41:6715-6728.

- [52] Sparks, L.E., Guo, Z., Chang, J.C. ve Tichenor, B.A., (1999). "Volatile organic compound emissions from latex paint – Part 1. Chamber experiments and source model development", *Indoor Air*, 9:10-17.
- [53] Gupta, P.K, Prasad, V.K., Kant, Y., Sharma, C., Ghosh, A.B., Sharma, M.C., Sarkar, A.K., Jain, S.L., Tripathi, O.P., Sharma, R.C., Badarinath, K.V.S. ve Mitra, A.P., (2001). "Study of trace gases and aerosol emissions due to biomass burning at shifting cultivation sites in east Godavari District (Andhra Pradesh) during INDOEX IFP-99", *Current Science*, 80:186-196.
- [54] Overton, S.V. ve Manura, J.J., (1995). "Analysis of volatile organic in cooking oils by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43:1314-1320.
- [55] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (1999). "Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling", *Environmental Science and Technology*, 33:1566-1577.
- [56] Pandit, G.G., Srivastava, P.K., ve Rao, A.M.M, (2001). "Monitoring of indoor volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons arising from kerosene cooking fuel", *The Science of the Total Environment*, 279: 159-165.
- [57] Fall, R., Karl, T., Hansel, A., Jordan, A. ve Lindinger, W., (1999). "Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry", *Journal of Geophysical Research*, 104(13): 963-974.
- [58] Kirstine, W., Galbally, I. ve Hooper, M., Air pollution and the smell of cut grass, www.northcountrynotes.org , 26 Nisan 2011.
- [59] Polzin, G.M., Kosa-Maines, R.E., Ashley, D.L. ve Watson, C.H., (2007). "Analysis of volatile organic compounds in mainstream cigarette smoke", *Environmental Science and Technology*, 41:1297-1302.
- [60] Charles, S.M., Jia, C., Batterman, S.A. ve Godwin, C., (2008). "VOC and particulate emissions from commercial cigarettes: Analysis of 2,5-DMF as an ETS tracer", *Environmental Science and Technology*, 42:1324-1331.
- [61] Wallace, L., Buckley, T., Pellizzari, E. ve Gordon, S., (1996). "Breath measurement as volatile organic compound biomarkers", *Environmental Health Perspectives*, 104(5): 861-869.
- [62] Phillips, M., Herrera, J., Krishnan, S., Zain, M., Greenberg, J. ve Cataneo, R.N., (1999). "Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans", *Journal of Chromatography B*, 729: 75-88.
- [63] USEPA, (2009). Speciate 4.2. Speciation database development documentation. U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600-R-09/038, June 2009.
- [64] Guenther, A., (2002). "The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems", *Chemosphere*, 49: 837-844.

- [65] Filella, I., Penuelas, J. ve Seco, R., (2009). "Short-chained oxygenated VOC emissions in *Pinus Halepensis* in response to changes in water availability", *Acta Physiologiae Plantarum*, 31: 311-318.
- [66] Reimann, S. ve Lewis, A.C., (2007). "Anthropogenic VOCs"; Derleyen: Koppmann, R., (2007). *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd., Singapur.
- [67] Klimont, Z., Streets, D.G., Gupta, S., Cofala, J., Lixin, F. ve Ichikawa, Y., (2002). "Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China", *Atmospheric Environment*, 36:1309-1322.
- [68] Zhang, Q., Streets, D.G., Carmichael, G.R., He, K.B., Huo, H., Kannari, A., Klimont, Z., Park, I.S., Reddy, J.S., Chen, D., Duan, L., Lei, Y., Wang, L.T. ve Yao, Z.L., (2009). "Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:5131-5153.
- [69] Watson, J.J., Probert, J.A. ve Piccot, S.D., (1991). Global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. USEPA Report no. EPA/600/S8-91/002, Mayıs 1991.
- [70] Theloke, J. ve Friedrich, R., (2007). "Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe", *Atmospheric Environment*, 41: 4148-4160.
- [71] Huang, C., Chen, C.H., Li, L., Cheng, Z., Wang, H.L., Huang, H.Y., Streets, D.G. ve Wang, Y.J., (2011). "The study of emission inventory on anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11: 951-983.
- [72] Quigley, C.J., (2007). Refueling and evaporative emissions of volatile organic compounds from asoline powered motor vehicles, Doktora Tezi, Faculty of the Graduate School of the University of Austin of Texas, Texas.
- [73] Rubin, J.I., Kean, A.J., Harley, R.A., Millet, D.B. ve Goldstein, A.H., (2006). "Temperature dependence of volatile organic compound evaporative emissions from motor vehicles", *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/2005JD006458.
- [74] Schmitz, T., Hassel, D., Weber, F.J., (2000). "Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars", *Atmospheric Environment*, 34: 4639-4647.
- [75] Mugica, V., Vega, E., Sanchez, G., Reyes, E., Arriaga, J.L., Chow, J., Watson, J. ve Egami, R., (2001). "Volatile organic compounds emissions from gasoline and diesel powered vehicle", *Atmosfera*, 14: 29-37.
- [76] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (1999). "Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks", *Environmental Science and Technology*, 33:1578-1587.
- [77] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (2002). "Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 through C32

- organic compounds from medium gasoline-powered motor vehicles”, *Environmental Science and Technology*, 36:1169-1180.
- [78] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (2001). “Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1 through C29 organic compounds from fireplace combustion of woods”, *Environmental Science and Technology*, 35:1716-1728.
- [79] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (2002b). “Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1 through C27 organic compounds from cooking with seed oils”, *Environmental Science and Technology*, 36:567-575.
- [80] Steiner, A.H. ve Goldstein, A.L., (2007). “Biogenic VOCs”; Derleyen: Koppmann, R., (2007). *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd., Singapur.
- [81] Wiedinmyer, C., Guenther, A., Harley, P.C. vd., (2004). “Global organic emissions from vegetation”; Derleyen: C. Granier, P. Artaxo and C. Reeves (Eds) *Emissions of Atmospheric Trace Compounds*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. (Temel Kaynak: Steiner, A.H. ve Goldstein, A.L., (2007). “Biogenic VOCs”; Derleyen: Koppmann, R., (2007). *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd., Singapur).
- [82] Owen, S.M., MacKenzie, A.R., Stewart, H., Donovan, R., Hewitt, C.N., (2003). “Biogenic volatile organic compound (VOC) emission estimates from an urban tree canopy”, *Ecological Applications*, 13(4): 927-938.
- [83] Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., Vasconcellos, P.D.C., Oliva, T.D., Tavares, T. ve Artaxo, P., (2000). “Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia”, *Atmospheric Environment*, 34: 4063-4072.
- [84] Tsui, J.K.Y., Guenther, A., Yip, W.K. ve Chen, F., (2009). “A biogenic volatile organic compound emission inventory for Hong Kong”, *Atmospheric Environment*, 43: 6442-6448.
- [85] Street, R.A., Owen, S., Duckham, S.C., Boissard, C. ve Hewitt, C.N., (1997). “Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from *Quercus Ilex* and *Pinus Pinea*”, *Atmospheric Environment*, 31: 89-100.
- [86] Song, Y., Shao, M., Liu, M., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P. ve Xie, S., (2007). “Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing”, *Environmental Science and Technology*, 41:4348-4353.
- [87] Wiedinmyer C., Strange, I.W., Estes, M., Yarwood, G. ve Allen, D.T., (2000). “Biogenic hydrocarbon emission estimates for North Central Texas”, *Atmospheric Environment*, 34: 3419-3435.

- [88] Steiner, A., Luo, C., Huang, Y. ve Chamedies, W.L., (2002). "Past and present-day biogenic volatile organic compound emissions in East Asia", *Atmospheric Environment*, 36: 4895-4905.
- [89] Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E. ve Odman, M.T., (2011). "Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey", *Atmospheric Research*, 99: 391-399.
- [90] Çetin, B., Yatkın, S., Bayram, A. ve Odabaşı, M., (2007). "Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey", *Chemosphere*, 69:1267-1277.
- [91] Demir, S., Saral, A., Ertürk, F. ve Kuzu, L., (2010). "Combined use of principal component analysis (PCA) and chemical mass balance (CMB) for source identification and source apportionment in air pollution modeling studies", *Water, Air, Soil Pollution*, 212:429-439.
- [92] Vega, E., Mugica, V., Carmona, R. ve Valencia, E., (2000). "Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model", *Atmospheric Environment*, 34: 4121-4129.
- [93] Lawrimore J.H. ve Aneja, V.P., (1997). "A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina", *Chemosphere*, 35(11): 2751-2765.
- [94] Hellen, H., Hakola, H. ve Laurila, T., (2003). "Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60 °N, 25 °E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models", *Atmospheric Environment*, 37:1413-1424.
- [95] Abu-Allaban, M., Gertler, A.W. ve Lowenthal, D.H., (2002). "A preliminary apportionment of sources of ambient PM₁₀, PM_{2.5}, and VOCs in Cairo", *Atmospheric Environment*, 36:5549-5557.
- [96] Anderson, M.J., Miller, S.L. ve Milford, J.B., (2001). "Source apportionment of exposure to toxic volatile organic compounds using positive matrix factorization", *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11: 295-307.
- [97] Brown, S.G., Frankel, A. Hafner, H.R, (2007). "Source apportionment of VOCs in the Los Angeles Area using positive matrix factorization", *Atmospheric Environment*, "41:227-237.
- [98] Villarrenaga, V.F., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., Fernandez, E.F. ve Tomas, X., (2004). "C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air", *Science of the Total Environment*, 334: 167-176.
- [99] Poissant, L., Bottenheim, J.W., Roussel, P., Reid, N.W. ve Niki, H., (1996). "Multivariate analysis of a 1992 sonetos data subset", *Atmospheric Environment*, 30(12): 2133-2144.
- [100] Guo, H., Wang, T. ve Louie, P.K.K., (2004). "Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal

- component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model”, *Environmental Pollution*, 129: 489-498.
- [101] Abdul-wahab, S.A., Bakheit, C.S. ve Al-Alawi, S.M., (2005). “Principal component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations”, *Environmental Modelling and Software*, 20: 1263-1271.
 - [102] Santarsiero, A. ve Fuselli, S., (2008). “Indoor and outdoor air carbonyl compounds correlation elucidated by principal component analysis”, *Environmental Research*, 106: 139-147.
 - [103] Jorquera, H. ve Rappenglück, B., (2004). “Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile”, *Atmospheric Environment*, 38: 4243-4263.
 - [104] Logue, J. M., Small, M.J. ve Robinson, A.L., (2009). “Identifying priority pollutant sources: Apportioning air toxics risks using positive matrix factorization”, *Environmental Science and Technology*, 43: 9439-9444.
 - [105] Benjamin, M.T., Sudol, M., Vorsatz, D. ve Winer, A.M., (1997). “A spatially and temporally resolved biogenic hydrocarbon emissions inventory for the California South Coast Air Basin”, *Atmospheric Environment*, 31: 3087-3100.
 - [106] Guo, Z., Sparks, L.E., Tichenor, B.A. ve Chang, J.C.S., (1998). “Predicting the emissions of individual VOCs from petroleum-based indoor coatings”, *Atmospheric Environment*, 32: 231-238.
 - [107] Guo, Z., Chang, J.C.S., Sparks, L.E. ve Fortmann, R.C., (1999). “Estimation of the rate of VOC emissions from solvent-based indoor coating materials based on product formulation”, *Atmospheric Environment*, 33: 1205-1216.
 - [108] Siegl, W.O., Hammerle, R.H., Herrmann, H.M., Wenclawiak, B.W. ve Luers-Jongen, B., (1999). “Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle”, *Atmospheric Environment* 33: 797-806.
 - [109] Hays, M.D.; Geron, C.D.; Linna, K.J.; Smith, N.D. ve Schauer, J.J., (2002). “Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels”, *Environmental Science and Technology*, 36(11): 2281-2295.
 - [110] Buzcu, B. ve Fraser, M.P., (2006). “Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX”, *Atmospheric Environment*, 40:2385-2400.
 - [111] Buzcu-Güven, B. ve Fraser, M.P., (2008). “Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX”, *Atmospheric Environment*, 42:5032-5043.
 - [112] Badol, C., Locoge, N. ve Galloo, J.C., (2008). “Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part II: Source contribution assessment using chemical mass balance (CMB) model”, *Science of the Total Environment*, 389: 429-440.
 - [113] Miller, S.L., Anderson, M.J., Daly, E.P. ve Milford, J.B., (2002). “Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of

- receptor models using simulated exposure data”, *Atmospheric Environment*, 36:3629-3641.
- [114] Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W. ve Goldan, P., (2008). “Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China”, *Environmental Pollution*, 156:174-183.
 - [115] Srivastava, A., Sengupta, B. ve Dutta, S.A., (2005). “Source apportionment of ambient VOCs in Delhi City”, *Science of the Total Environment*, “343:207-220.
 - [116] Haug, R.T., (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Florida, ABD.
 - [117] T.C. Resmi Gazete, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. (26898), 06.06.2008.
 - [118] USEPA, (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-17*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, January 1999.
 - [119] Sigma Aldrich web sitesi, (2011). Product information and material safety data sheets (MSDS) for adsorbents, www.sigmaaldrich.com, 26 Nisan 2011.
 - [120] MDHS 72, (1993). *Volatile organic compounds in air, Methods for the determination of hazardous substances (MDHS)*, Health and Safety Laboratory, Health and Safety Executive, Sheffield, UK.
 - [121] Martin, N.A., Marlow, D.J., Henderson, M.H., Goody, B.A. ve Quincey, P.G., (2003). “Studies using the sorbent Carboxpack X for measuring environmental benzene with Perkin–Elmer-type pumped and diffusive samplers”, *Atmospheric Environment*, 37: 871-879.
 - [122] Brown, R.H. ve Purnell, C.J., (1979). “Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube”, *Journal of Chromatography*, 178: 79–90. (Temel Kaynak: Martin, N.A., Marlow, D.J., Henderson, M.H., Goody, B.A. ve Quincey, P.G., (2003). “Studies using the sorbent Carboxpack X for measuring environmental benzene with Perkin–Elmer-type pumped and diffusive samplers”, *Atmospheric Environment*, 37: 871-879).
 - [123] Wideqvist, U., Vesely, V., Johansson, C., Potter, A., Brorström-Lunden, E., Sjöberg, K. ve Jonsson, T., (2003). “Comparison of measurement methods for benzene and toluene”, *Atmospheric Environment*, 37: 1963-1973.
 - [124] Martin, N.A., Duckworth, P., Henderson, M.H., Swann, N.R.W., Granshaw, S.T., Lipscombe, R.P. ve Goody, B.A., (2005). “Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carboxpack X”, *Atmospheric Environment*, 39: 1069-1077.
 - [125] Quincey, P., Butterfield, D., D’Souza, H. ve Henderson, M., (2007). “Monitoring of ozone precursors in ambient air using pumped and diffusive sampling on the sorbent Carboxpack X”, *Atmospheric Environment*, 41: 7865-7873.

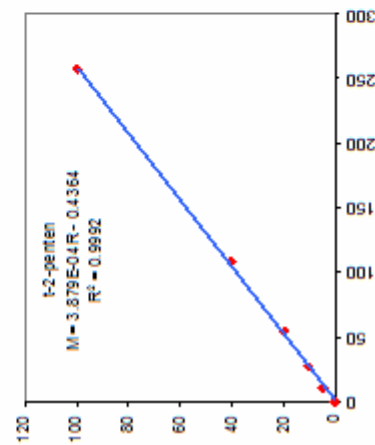
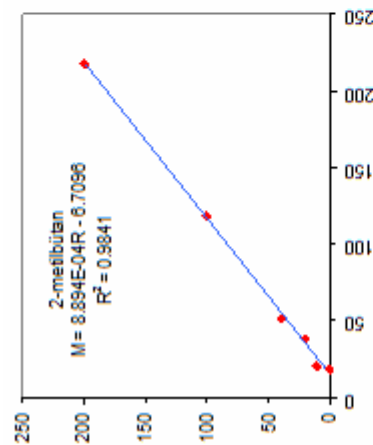
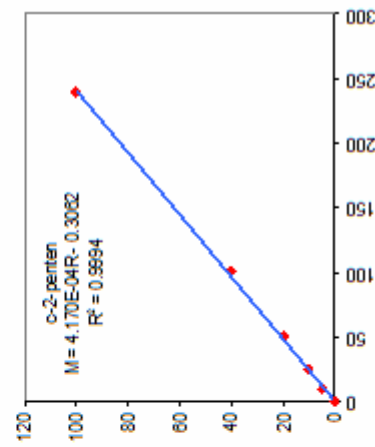
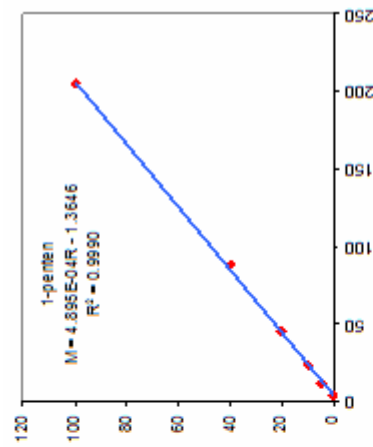
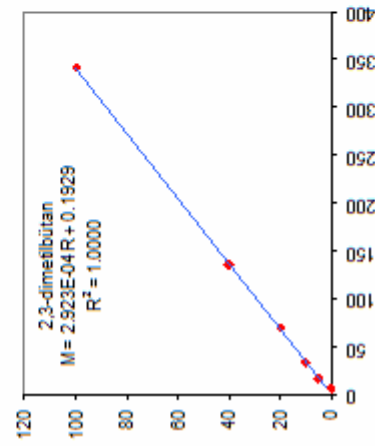
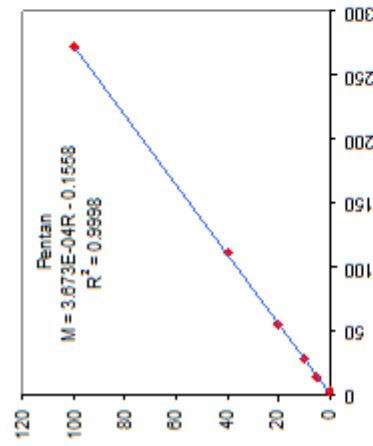
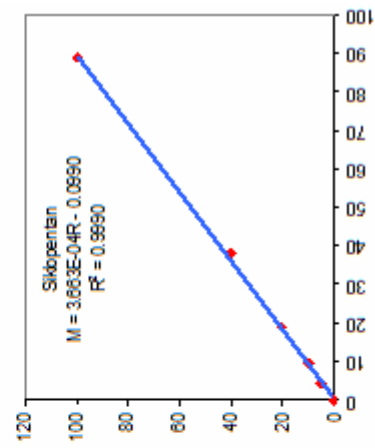
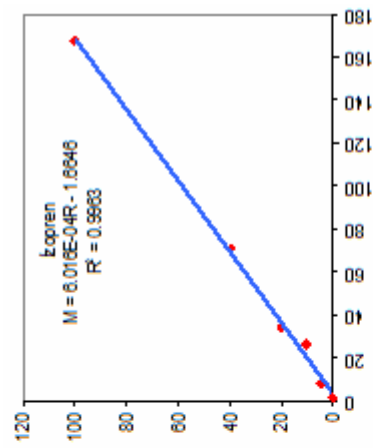
- [126] Coeur, C., Jacob, V., Denis, I. ve Foster, P., (1997). "Decomposition of α -pinene and sabinene on solid sorbents, Tenax TA and Carboxen", *Journal of Chromatography A*, 786: 185-187.
- [127] Kalabokas, P.D., Hatzianestis, J., Bartzis, J.G. ve Papagiannakopoulos, P., (2001). "Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery", *Atmospheric Environment*, 35: 2545-2555.
- [128] Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I.J., Khwaja, H.A., Blake, D.R. ve Rowland, F.S., (2002). "Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan", *Atmospheric Environment*, 36: 3429-3443.
- [129] Colina, J.L.A., West, J.J., Sosa, G., Escalona, S.S., Ordunez, R.M. ve Cervantes, A.D.M., (2004). "Measurements of VOCs in Mexico City (1992-2001) and evaluation of VOCs and CO in the emissions inventory", *Atmospheric Environment*, 38:2523-2533.
- [130] Broadway, G. ve Tipler, A., Perkin Elmer White Paper: Ozone precursor analysis using a thermal desorption-GC system. www.perkinelmer.com, 16 Nisan 2011.
- [131] Christensen, W.F. ve Gunst, R.F., (2004). "Measurement error models in chemical mass balance analysis of air quality data", *Atmospheric Environment*, 38: 733-744.
- [132] Na, K., Yong, P.K. ve Moon, K.C., (2003). "Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere", *Atmospheric Environment*, 37: 733-742.
- [133] Guo, H., Wang, T.R., Blake, D.R., Simpson, I.J., Kwok, Y.H. ve Li, Y.S., (2006). "Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China", *Atmospheric Environment*, 40: 2345-2359.
- [134] Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J.I. ve Menendez, M., (2006). "Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data", *Chemosphere*, 65: 2411-2418.
- [135] Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, NY.
- [136] Passant, N.R., (2002). "Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds", AEAT/ENV/0545, Şubat 2002.
- [137] Pasquill, F., (1974). *Atmospheric Diffusion*. Ellis Horwood, Chichester, England.
- [138] Hopke, P.K., (1991). *Receptor Modeling for Air Quality Management*. Elsevier, NY.
- [139] Watson, J.G., Cooper, J.A. ve Huntzicker, J.J., (1984). "The Effective Variance Weighting for Least Squares Calculations Applied to the Mass Balance Receptor Model", *Atmospheric Environment*, 18: 1347-1355. (Temel Kaynak: Hopke, P.K., (1991). *Receptor Modeling for Air Quality Management*. Elsevier, NY).

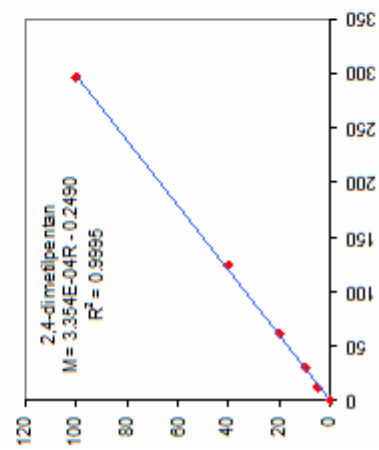
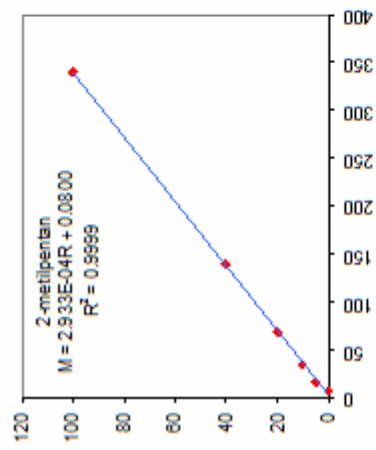
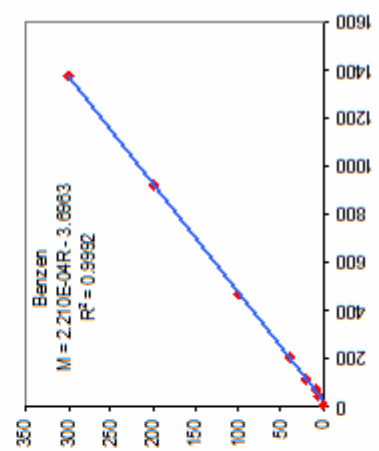
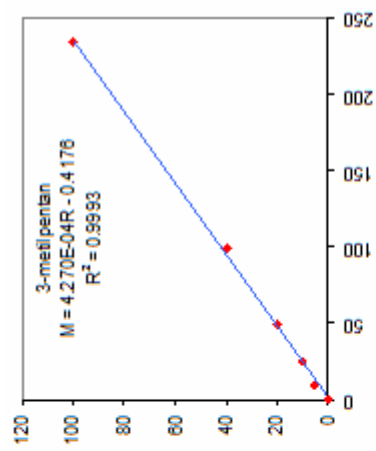
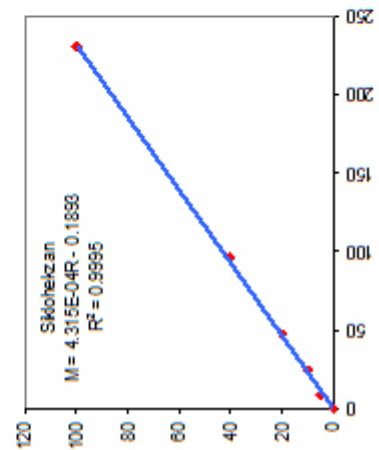
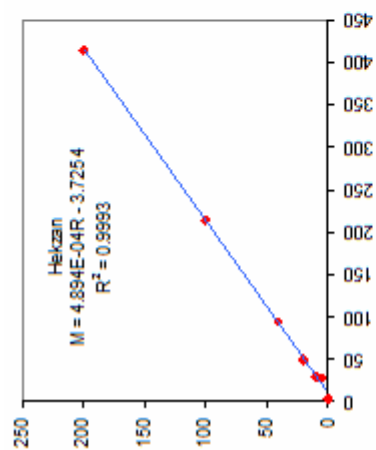
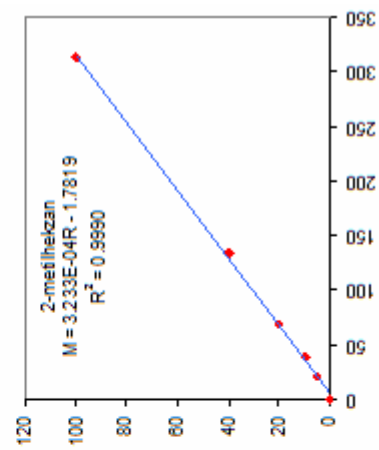
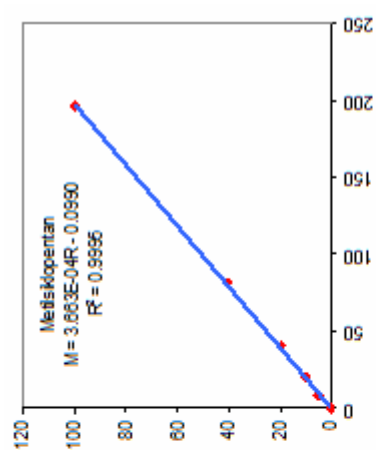
- [140] Britt, H.I. ve Luecke R.H., (1973). "The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models" *Technometrics*, 15: 233-233. (Temel Kaynak: Hopke, P.K., (1991). *Receptor Modeling for Air Quality Management*. Elsevier, NY).
- [141] Henry, R.C., (1992). "Dealing with Near Collinearity in Chemical Mass Balance Receptor Models", *Atmospheric Environment*, 26A: 933-938. (Temel Kaynak: Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, NY).
- [142] Harley, R.A. ve Cass, G.R., (1995). "Modeling the atmospheric concentrations of volatile organic compounds", *Atmospheric Environment*, 29: 905-922. (Temel Kaynak: Na, K. ve Kim, Y.P., (2007). "Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses", *Atmospheric Environment*, 41:6715-6728).
- [143] Coulter, C.T., (2004). *EPA-CMB8.2 Users Manual*. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- [144] Kim, B.M. ve Henry, R.C., (1999). "Diagnostics for Determining Influential Species in the Chemical Mass Balance Receptor Model", *Journal of Air and Waste Management Association*, 49:1449-1455.
- [145] Cleve, M., (2009). *Numerical computing with Matlab*. Online edition. Available at http://www.mathworks.com/moler/index_ncm.html, 2009.
- [146] Wall, M.E., Rechtsteiner, A. Ve Luis, M.R., (2003). "Singular value decomposition and principal component analysis in a practical approach to microarray data analysis"; Berrar, D.P., Dubitzky, W. Ve Granzow, M. p. 91-109, Kluwer: Norwell, MA, LANL LA-UR-02-4001.
- [147] Broersen, A., Liere, R.V. ve Heeren, R.M.A., (2005). "Comparing three PCA-based methods for the 3D visualization of imaging spectroscopy data". *Proceedings of VIIP 2005. Symposium on Visualization, Imaging and Image Processing*. 09.07.-09.09.2005. Edited by Villanueva, J. J. ISBN: 0-88986-528-0.
- [148] Norris, G. ve Vedentham, R., (2008). "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 fundamentals & user guide", *EPA Report No: EPA 600/R-08/108*.
- [149] Berry, M.W., Browne, M., Langville, A. N., Pauca, P.V. ve Plemmons, R.J., (2007). "Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization", *Computational Statistics & Data Analysis*, 52: 155-173.
- [150] Lee, D. D. ve Seund, H. S., (1999). "Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization", *Nature*, 401: 788-791.
- [151] Lee, D. D. ve Seund, H. S., (2001). "Algorithms for non-negative matrix factorization", *Advanced Neural Information Processing Systems*, 13: 556-562.
- [152] Hoyer, P.O., (2004). "Non-negative matrix factorization with sparseness constraints", *Journal of Machine Learning Research*, 5: 1457-1469.
- [153] Lingwall, J.W., (2006). *Bayesian and positive matrix factorization approaches to pollution source apportionment*. Yüksek Lisans Tezi, Brigham Young University.

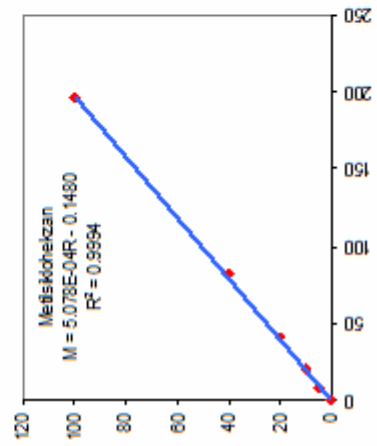
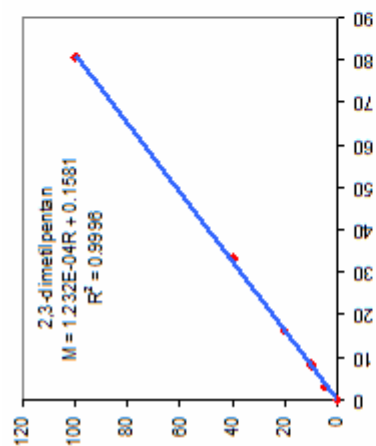
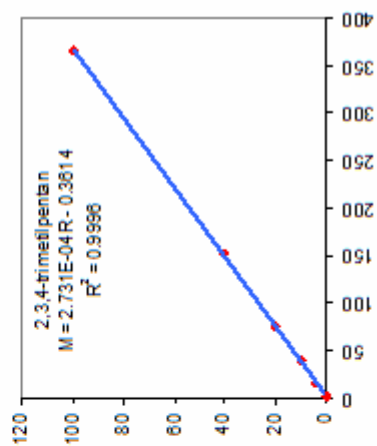
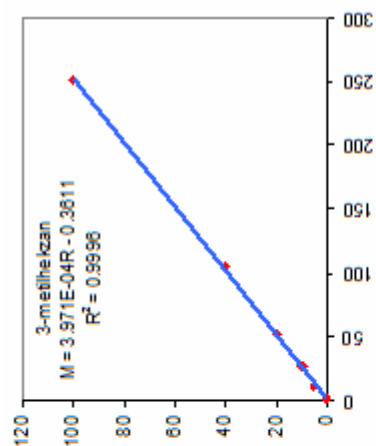
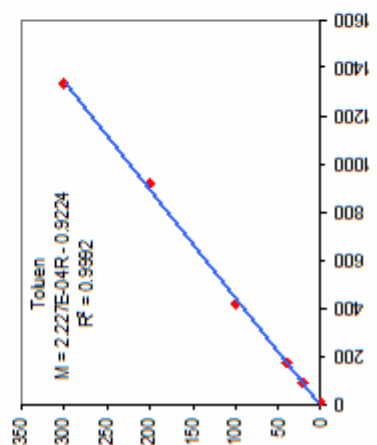
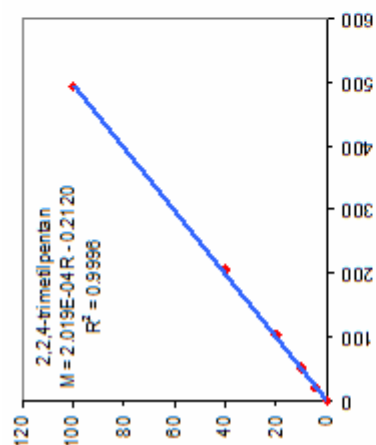
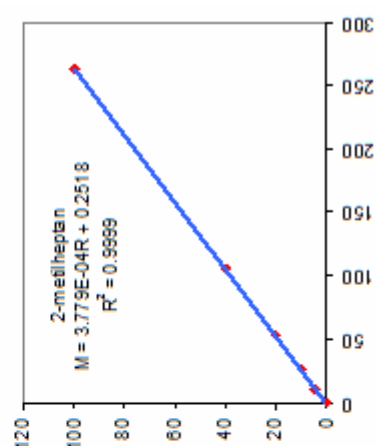
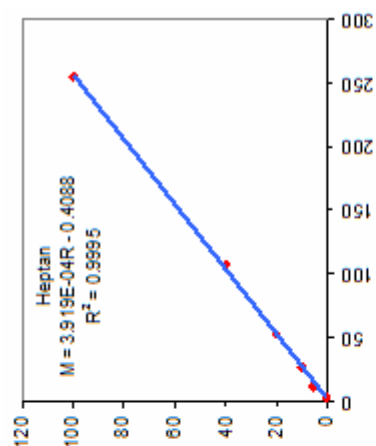
- [154] Paatero P., (2000). User's guide for the multilinear engine program "ME2" for fitting multilinear and quasimultilinear models.
- [155] Paatero, P., (2007). End User's Guide to Multilinear Engine Applications.
- [156] USEPA, (1990). Air Emissions Species Manual Volume I: *Volatile Organic Compound Source Profiles*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-450/2-90-001a, January 1990.
- [157] Leuchner, M. ve Rappenglück, B., (2010). "VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II", *Atmospheric Environment*, 44(33): 4056-4067.

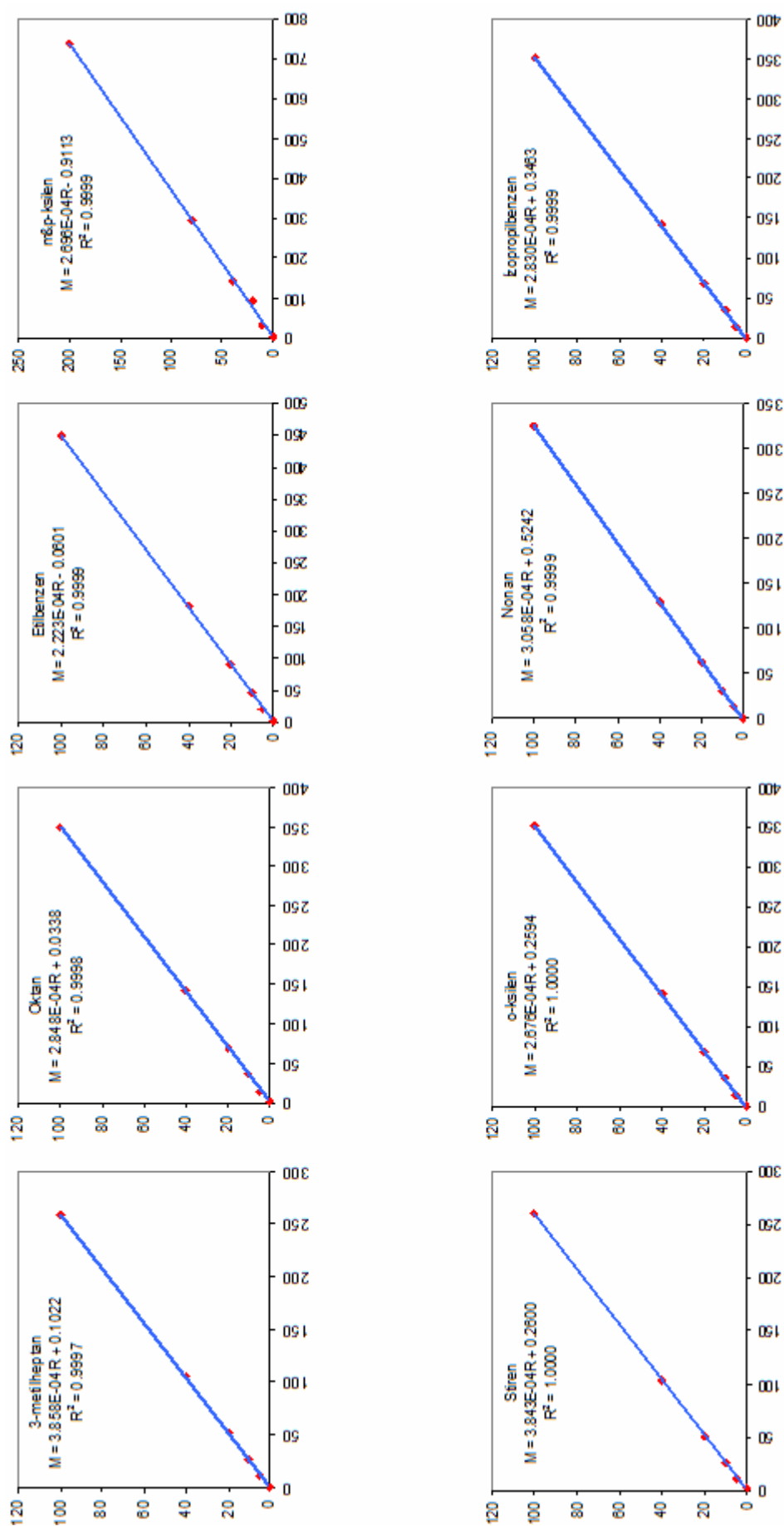
KALİBRASYON EĞRİLERİ

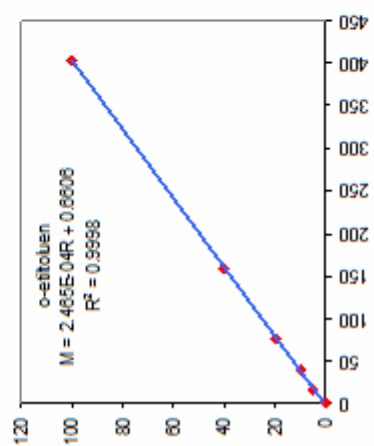
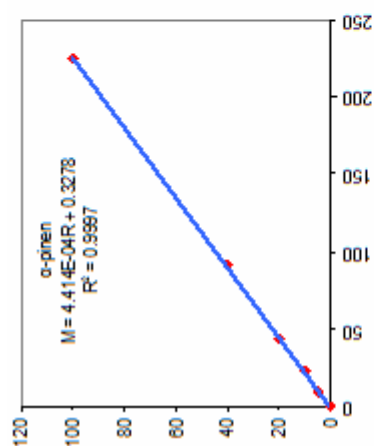
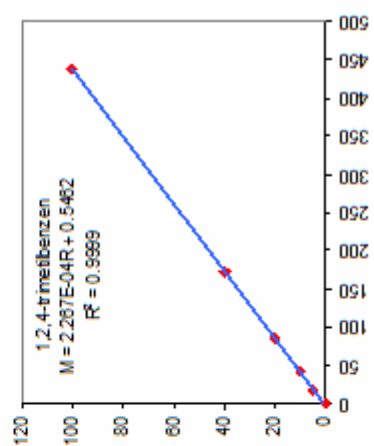
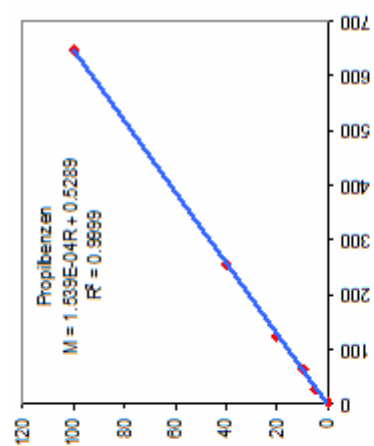
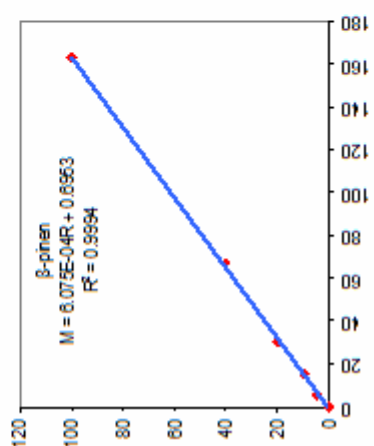
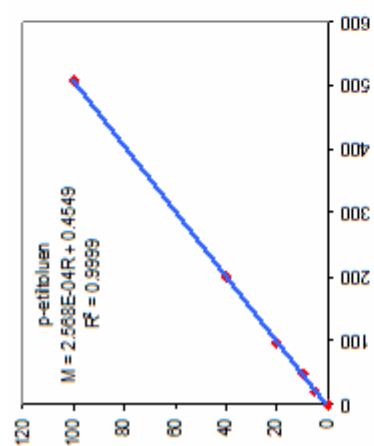
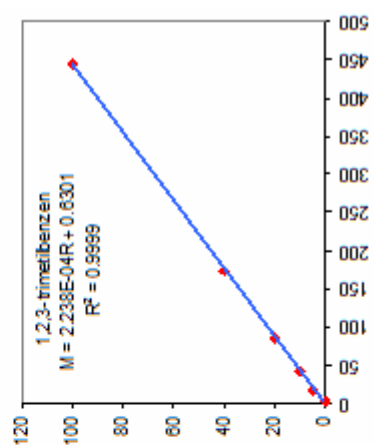
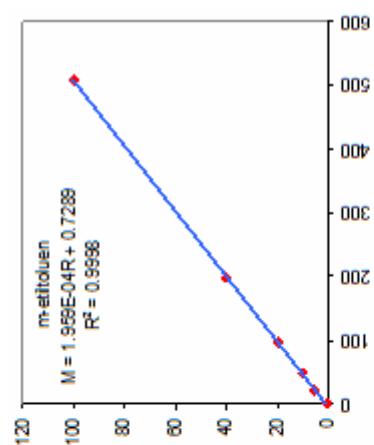
Her bir bileşen için kalibrasyon denklemi grafik üzerinde verilmiştir. Denklemlerde R cihazın binler mertebesinde tepkisini (bileşenin alan sayımı/1000), M ise ng cinsinden tüpte biriken analit miktarını temsil eder. Grafiklerde x eksenleri cihazın binler mertebesinde tepkisi, y eksenleri ise ng cinsinden tüpte biriken analit miktarıdır.

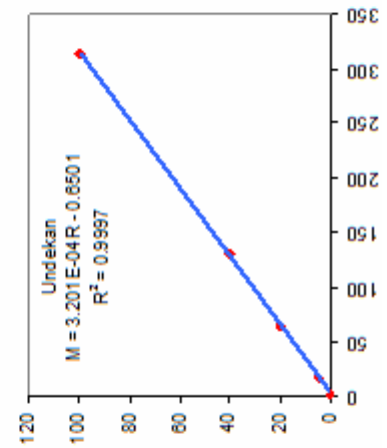
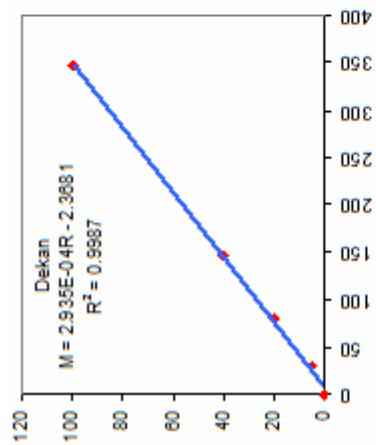
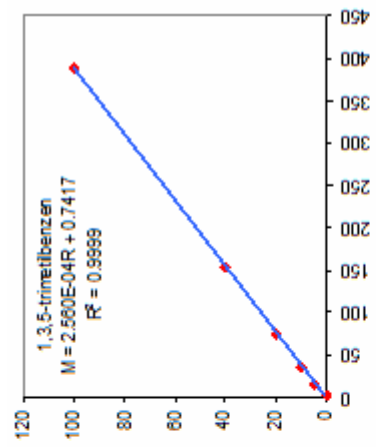
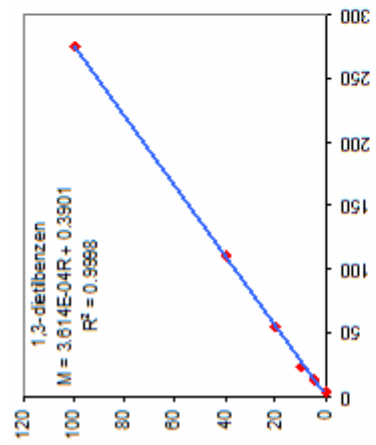
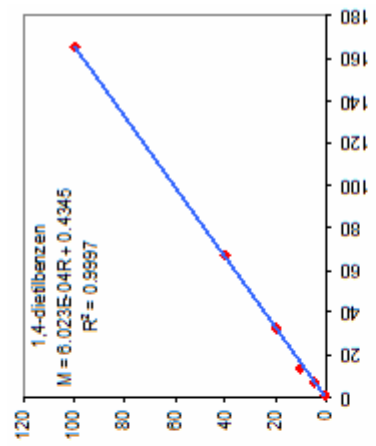












KİMYASAL KÜTLE DENGESİ

B.1 Model Teorisi

Bir alıcı noktadaki T süreli ortalama UOB konsantrasyonunu etkileyen n adet kaynak, bu kaynakların herbirinin UOB emisyon hızı E_j ($j=1, 2, \dots, n$) ve bunların herbirinin alıcı nokta konsantrasyonuna etkisi S_j ($j=1, 2, \dots, n$) olsun. Bu durumda her bir kaynağın alıcı noktadaki UOB konsantrasyonuna etkisi (S_j) şu şekilde ifade edilebilir:

$$S_j = D_j E_j \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{B.1})$$

Alıcı noktadaki toplam UOB konsantrasyonu ise

$$C = \sum_{j=1}^n (D_j E_j) = \sum_{j=1}^n S_j = S_1 + S_2 + \dots + S_n \quad (\text{B.2})$$

olarak yazılabilir. (B.1) no.lu denklemde D_j dispersiyon faktörü olup, bu dispersiyon faktörü rüzgar hızı (u – vektörel), atmosferik kararlılık (K) ve kaynağın değişen rüzgar hızı ve yönünde alıcı noktaya göre konumuna (X_j – vektörel) bağlı bir katsayıdır. Ne var ki rüzgar hızı, rüzgar yönü ve atmosferik kararlılık herhangi bir T süreli ortalama UOB ölçümü sırasında değişkenlik gösterebilmekte; rüzgar yönünün değişmesi neticesinde ise kaynağın alıcı noktaya göre konumu vektörel olarak değişmektedir. Bu nedenledir ki, alıcı noktadaki UOB konsantrasyonunun T süreli ortalamasını hesaplamak için zamana bağlı olarak değişen anlık dispersiyon faktörlerinin ortalamasını kullanmak gerekir. T zaman zarfı boyunca (ölçüm periyodu boyunca) ortalama dispersiyon faktörü şu şekilde yazılabilir:

$$D_j = \int_0^T d_j dt = \int_0^T d[\bar{u}(t), K(t), X_j] dt \quad (\text{B.3})$$

Burada dj , alıcı noktadaki UOB konsantrasyonunu etkileyen j no.lu kaynak için anlık dispersiyon faktörüdür.

Dispersiyon faktörü (Dj) için bugüne kadar farklı yaklaşımlar sunulmuştur [135, 137]. Hatta bu yaklaşımlardan bazıları, yukarıda sayılan rüzgar hız ve yönü, atmosferik kararlılık ve kaynağın alıcı noktaya göre konumuna ek olarak, kimyasal reaksiyonlar neticesindeki konsantrasyon değişimi, kuru ve yaş birikim ve etkin topografik koşulları bile kapsamaktadır [138]. Ancak, bunlardan hiç biri atmosferdeki dispersiyonun rastgele, karmaşık doğasını tam olarak açıklayamamaktadır. CMB modelinin avantajı, dispersiyon faktörünün ortalama ya da anlık değerine ihtiyaç duymamasıdır.

n adet birbirinden bağımsız kaynaktan atmosfere atılan UOBlerin alıcı noktada oluşturdukları toplam UOB konsantrasyonu (T süreli ortalama değer) Denklem (B.2)'deki gibi verilmişti.

Alıcı noktada T zaman zarfında farklı UOB türleri ölçülebilmektedir. Bu halde, her bir türün konsantrasyonu şu şekilde ifade edilebilir:

$$c_i = \sum_{j=1}^n (f_{ij} S_j) + e_i \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (B.4)$$

Burada m , kirletici tür sayısı; f_{ij} , j no.lu kaynaktan atmosfere atılan i no.lu türün toplam emisyonundaki fraksiyonu; e_i ise i no.lu tür için ölçüm sonuçları ile hesaplanan değer arasındaki hatadır.

Bir alıcı noktada UOB örnekleme yapılmış ve m adet UOB türü tayin edilmiş olsun. Bu ölçüme paralel olarak alıcı noktadaki UOB konsantrasyonunu etkileyen n adet kaynağın her birinde de aynı UOB türleri ölçülmüş olsun. Bütün bu veriler Denklem (B.4)'te yerine konulduğunda Denklem (B.5) elde edilir.

$$\underline{C} = \underline{F}\underline{S} + \underline{e} \quad (B.5)$$

Burada $\underline{C}$, UOB tür konsantrasyonlarından oluşan $m \times 1$ boyutunda konsantrasyon vektörü; $\underline{F}$, UOB türlerinin kaynaklardan atılan toplam UOB emisyonlarındaki fraksiyonlarından oluşan $m \times n$ boyutunda kaynak profili matrisi; $\underline{S}$, her bir kaynağın alıcı noktadaki toplam UOB konsantrasyonundan oluşan $n \times 1$ boyutunda kaynak etkisi

vektörü; $\underline{e}$ ise yapılan ölçümlerle hesaplanan kirlетici konsantrasyonları arasındaki hatalardan oluşan $m \times 1$ boyutunda hata vektörüdür.

Böyle n bilinmeyenli m denklemden oluşan bir denklem sisteminin matematiksel olarak çözülmesi için en temel şart $m \geq n$ olmasıdır. Bu denklem sistemi CMB denklemleri olarak bilinmekte olup, çözümünü için farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan şüphesiz en iyi sonuçlar vereni Etkin Varyans En Küçük Kareler (Effective Variance Least Squares – EVLS) metodudur.

EVLS metodu Watson ve arkadaşları tarafından 1984 yılında geliştirilmiş ve kapsamlı performans testlerine tabi tutulmuştur [139]. Bu metotla kaynak etkisi belirsizlikleri için daha gerçekçi değerler hesaplanabilmektedir. Zira bu metot, hem konsantrasyon vektörü belirsizliklerini hem de kaynak profili matrisi belirsizliklerini bir arada kullanabilmektedir. Buna ek olarak, EVLS metodu, hem kaynakta hem de alıcı noktada yapılan ölçümlerden, belirsizlikleri daha küçük olanlara daha büyük ağırlık vermektedir.

EVLS metodu, ölçülen ve hesaplanan alıcı nokta konsantrasyonları arasındaki farkların kareleri toplamının minimizasyonuna dayanır [139, 140]. Çözüm algoritması aşağıda özetlenmiştir.

1. $n \times 1$ boyutundaki kaynak etkisi vektörünün ($\underline{S}$) başlangıç değeri sifıra eşitlenir:

$$\underline{S}^t = \underline{0} \quad (\text{B.6})$$

2. $m \times m$ boyutundaki etkin varyans matrisinin ($\underline{V}$) köşegen elemanları (V_{ii}) hesaplanır. Bu matrisin diğer bütün elemanları sifıra eşittir:

$$V_{ii}^t = \sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^n \left[(S_j^t)^2 \sigma_{F_{ij}}^2 \right] \quad (\text{B.7})$$

3. Kaynak etkisi vektörünün bir sonraki iterasyon değeri hesaplanır:

$$\underline{S}^{t+1} = \left[\underline{F}^T (\underline{V}^0)^{-1} \underline{F} \right]^{-1} \underline{F}^T (\underline{V}^0)^{-1} \underline{C} \quad (\text{B.8})$$

4. Kaynak etkisi vektörünün her bir elemanı için t ve $t+1$ no.lu iterasyon sonuçları kıyaslanır. Her bir kaynak etkisi için, bir önceki iterasyonda bulunan değerle son iterasyonda bulunan değer

arasındaki farkın %1'den daha küçük olması beklenir. Bu şart sağlanırsa iterasyon sonlandırılıp 5 no.lu basamağa geçilir. Aksi takdirde 2 no.lu basamağa dönerek bir sonraki iterasyon kademesine geçilir.

5. Son iterasyonda bulunan kaynak etkisi vektörü kullanılarak kaynak etkisi belirsizlikleri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\underline{\sigma}_{S_j}^2 = \left[\underline{F}^T (\underline{V}^{t+1})^{-1} \underline{F}_{jj} \right]^{-1} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{B.9})$$

Bu denklemlerde kullanılan değişkenler şu şekildedir:

t = İterasyon sayacı

$\underline{C} = (c_1, c_2, \dots, c_m)^T$ = Konsantrasyon vektörü

$\underline{S}_j = (S_1, S_2, \dots, S_n)^T$ = Kaynak etkisi vektörü

$\underline{\sigma}_{S_j} = (\sigma_{S_1}, \sigma_{S_2}, \dots, \sigma_{S_n})^T$ = Kaynak etkisi belirsizlik vektörü

$\underline{F}$ = Kaynak profili matrisi ($n \times m$)

σ_{C_i} = i no.lu kirletici türünün ölçüm belirsizliği (1 standart sapma kadar)

$\sigma_{F_{ij}}$ = j no.lu kaynaktaki i no.lu kirletici türünün belirsizliği (1 standart sapma kadar)

$\underline{V}$ = Efektif varyans matrisi (köşegen matris)

CMB modelinin, mevcut bir yerel probleme uygulanabilmesi için modelin temel varsayımlarının göz önüne alınması gerekmektedir. CMB modelinin temel varsayımları şöyle sıralanabilir:

1. Alıcı nokta ve kaynaklarda yapılan ölçüm periyodu boyunca kaynaklardaki emisyonların karakteri sabit kalmaktadır.
2. Kirletici türler birbirleriyle reaksiyon vermemekte olup, konsantrasyonları toplamı toplam kirletici konsantrasyonuna eşittir.

3. Alıcı noktadaki kirletici konsantrasyonuna etkisi ihmal edilemeyecek kadar büyük olan bütün kaynaklar hesaba katılmış ve bunların emisyonları karakterize edilmiştir.
4. Kaynak profilleri lineer olarak birbirlerinden bağımsızdır.
5. Kirletici tür sayısı kaynak sayısına eşit ya da kaynak sayısından daha büyüktür.
6. Ölçüm hataları rastgele, ilişkisiz ve normal dağılıma sahiptir.

Bu sayılan varsayımlar esasen modelin uygulamasını büyük ölçüde kısıtlıyor olsalar ve gerçek şartlarda bu varsayımların sağlanması imkansız olsa da CMB modeli bu varsayımlar üzerinden bazı sapmaları tolere edebilecek niteliktedir. Ne var ki, bu varsayımlardan sapmalar ne kadar büyükse kaynak katkılarındaki belirsizlikler de o kadar büyük olur.

İlk varsayıma karşılık gerçek durumda, alıcı noktada gözlemlenen kaynak profilleri kayanaktan kaynağa hatta tek bir kaynak için bile belirli bir zaman aralığında büyük oranda değişebilmektedir. Bu değişimler sistematik ya da rastgele olabilir ve üç temel nedenden kaynaklanır: (1) emisyon noktası ile alıcı nokta arasında gerçekleşen dönüşüm ve birikim aktiviteleri, (2) benzer kaynaklar ve hatta tek bir kaynak içinde yakıt tipi ve proseslerin zaman içinde değişiklik göstermesi ve (3) kaynak profili ölçümlerinde kullanılan metotların belirsizlikleri ve farkları.

Değerlendirme çalışmalarında, rastgele veriler kullanılarak CMB modelinden elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Bu çalışmalardan çıkarılan genel sonuçlar şöyledir: (1) kaynak etkisi tahminlerindeki, her bir kaynak profili ölçümlerindeki sapmalardan (bias) kaynaklanan hatalar sapmaların boyutu ile doğru orantılıdır ve (2) Rastgele hatalar olması durumunda, kirletici tür sayısı ile kaynak sayısı arasındaki fark arttıkça kaynak etkisi tahminlerindeki hataların boyutu azalmaktadır. Bu varsayımlarla ilgili ayrıntılı açıklamalar Henry [141]'de verilmektedir. Na ve Kim [51] tarafından yapılan daha yeni bir çalışmada, 2 no.lu varsayımın CMB performansı ve sonuçların gerçekçiliği ile ilgili bir konuya değinilmiştir. Çalışmada, kirleticilerin atmosferik OH radikalleri ile verdikleri reaksiyonlar üzerine yoğunlaşmış; emisyon noktasından alıcı noktaya kadar geçen sürede kaynak emisyon profillerinde bu reaksiyonlarla meydana gelen değişiklikler

incelenmiştir. Harley ve Cass [142] tarafından önerilen reaksiyon modeli de CMB modeline entegre edilerek daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kinetik modelin CMB modeline entegrasyonu Na ve Kim [51]'de ayrıntılarıyla açıklanmaktadır. Bir başka hassasiyet analizi ise Christensen ve Gunst [131] tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada, kaynak profillerindeki hatalara, ölçüm hatalarına ve model hatalarına değinilmiş; 1,4, ve 6 no.lu varsayımların gerçekliği ve bu varsayımlardan sapmaların model sonuçlarına etkisini belirlemek için hassasiyet analizi yapılmıştır. Buna göre, kaynak profillerindeki sapmalar arttıkça modelin hata oranı da artmakta olup, en iyi sonuçlar ağırlıklı en küçük kareler metodu ve etkin varyans en küçük kareler metodu ile elde edilmiştir. Uygulanan metodun ayrıntıları Christensen ve Gunst [131]'de ayrıntılarıyla verilmektedir. Ayrıca Demir vd. [91] tarafından yapılan bir çalışmada, CMB modelinin Asal Bileşen Analizi çıktıları ile kullanılması ile ilgili olarak bazı performans testleri gerçekleştirilmiştir.

B.2 Performans Ölçütleri

Kaynak etkisi vektörü ve kaynak etkisi belirsizlik vektörü hesaplandıktan sonra bazı performans parametreleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar performans açısından değerlendirilebilir. CMB modelinde kullanılan performans parametreleri standart hata, $Tstat$, χ^2 , R^2 , dağıtılan yüzde ve modifiye yalancı-ters normalize matristir (Modified Pseudo-Inverse Normalized Matrix – *MPIN*). Bu performans ölçütleri ilerleyen paragraflarda açıklanmıştır.

En önemli performans ölçütü şüphesiz χ^2 değeridir. χ^2 değeri, kirletici türlerinin hesaplanan ve ölçülen konsantrasyonları arasındaki farkın karelerinin ağırlıklı toplamıdır. Ağırlıklı toplamda ölçülen ve hesaplanan değerlerin belirsizlikleri kullanılır. Ağırlık, belirsizlikle ters orantılıdır. χ^2 değeri aşağıda verilen iki farklı denklemle hesaplanabilir:

$$\chi^2 = \frac{1}{m-n} \sum_{i=1}^m \left[\frac{\left(c_i - \sum_{j=1}^n f_{ij} S_j \right)^2}{V_{ii}} \right] \quad (B.10)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left[\frac{\left(c_i - \sum_{j=1}^n f_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{c_i}^2 + \sum_{j=1}^n \sigma_{f_{ij}}^2 S_j^2} \right] \quad (\text{B.11})$$

İdeal olarak beklenen, kirlетici türlerinin alıcı noktadaki ölçülen ve hesaplanan konsantrasyonlarının birbirlerine eşit olmalarıdır. Bu durumda, Denklem (B.10) ve (B.11)'de de açıkça görüleceği gibi χ^2 değeri sıfıra eşit olacaktır. Buna göre, 1'den küçük χ^2 değerleri için çok iyi bir kaynak etkisi dağıtımı yapıldığını söylemek mümkün olmaktadır. Eğer χ^2 değeri 1–2 arasındaysa kabul edilebilirken 4'den daha büyük χ^2 değerleri yapılan dağıtımın ölçüm sonuçlarını iyi açıklamadığını ortaya koyar [51, 143].

Bunlara ek olarak, χ^2 değeri ile bağımsız değişken sayısı (degrees of freedom, *df*) birlikte kullanılarak ölçülen ve hesaplanan değerlerin istatistiki açıdan birbirlerinden farklı olup olmadıkları belirlenebilir. Bunun için öncelikle *df* değerinin $m-n$ (= analizde kullanılan tür sayısı – analizde kullanılan kaynak sayısı) olarak hesaplanması gerekir. Tipik olarak, *df* değeri 13 ile 20 arasında ve $\chi^2/df < 3$ ise, ölçülen değerlerle hesaplanan değerlerin %99 olasılıkla (güven aralığı) aynı olduğu, yani yapılan dağıtımın çok iyi seviyede olduğu anlaşılır. Daha büyük *df* değerleri için χ^2/df değeri 2'nin altına düşebilir.

Bir diğer performans ölçütü standart hatadır (σ_s). Standart hata, ölçüm sonuçları, kaynak profilleri ve kaynak benzerliklerini yansıtan bir değerdir. Her bir kaynak etkisi tahmini ile birlikte bir standart hata verilmelidir. Standart hata, 1 standart sapma boyutu olarak verilir. Bu nedenle, gerçek kaynak etkisi %66 olasılıkla hesaplanan değerden 1 standart sapma boyutu kadar alt ve üst limit arasında kalmaktadır. Bu olasılık %95'e çıkarıldığında (kaynak etkisi tahmini – 2 standart sapma) < (gerçek kaynak etkisi) < (kaynak katkısı tahmini + 2 standart sapma) şartı sağlanmış olur.

Bir diğer performans ölçütü ise *Tstat* (T-statistic) değeridir. *Tstat* değeri, her bir kaynak katkısı tahmini için, kaynak katkısı tahmininin standart hataya oranı olarak hesaplanır. *Tstat* değeri her bir kaynak için Denklem (B.12)'de gösterildiği gibi hesaplanabilir. Eğer *Tstat* değeri 2'den küçükse tahmini kaynak etkisinin algılama limitine eşit ya da algılama limitinden daha düşük olduğunu vurgulamak gerekir. Aynı veri setinde birden

fazla kaynak için çok düşük *Tstat* değerleri bulunuyorsa, bu durum kaynaklar arasında bir benzerlik olduğuna işaret eder.

$$Tstat_j = \frac{S_j}{\sigma_{S_j}} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (B.12)$$

R2 değeri bir başka performans ölçütü olarak kullanılabilir. *R2* değeri, ölçülen konsantrasyonlardaki varyansın, hesaplanan konsantrasyonlardaki varyansla açıklanabilen fraksiyonu olarak hesaplanabilir. *R2* değeri 0–1 arasında değişir. Hesaplanan değer 1'e ne kadar yakınsa hesaplanan değerler, ölçülen değerleri o kadar iyi açıklayabilmektedir denir. 0.8'den daha küçük *R2* değerlerinin bulunması durumunda ölçüm sonuçlarının iyi açıklanmadığı kanaatine varılması gerekir. Bu durumda, farklı kaynaklar ve türler denenerek yeniden analiz yapılmalıdır. Yapılan bir kaynak etkisi analizi için *R2* değeri şu şekilde hesaplanabilir:

$$R^2 = 1 - \frac{[(m-n)\chi^2]}{\left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{c_i^2}{V_{ii}} \right) \right]} \quad (B.13)$$

Dağıtılan yüzde (*MA*) bir diğer önemli performans ölçütüdür. Dağıtılan yüzde, modelle hesaplanan kaynak etkisi tahminlerinin toplamının ölçülen değerlere yüzde oranı olup, bu değer %80–%120 arasında olması beklenir. Aksi halde iyi bir tahmin yapılamamıştır. Dağıtılan yüzde değeri şu şekilde hesaplanabilir:

$$MA = \frac{\sum_{j=1}^n S_j}{c_i} \%100 \quad (B.14)$$

Hesaplanan kaynak katkıları ile birlikte mevcut kaynak profilleri kullanılarak her bir kirletici türü için ölçülen alıcı nokta konsantrasyonlarını etkileyen her bir kaynağın ağırlıkları hesaplanabilir. Bu sayede türlerin etkilendikleri kaynaklar da ortaya çıkarılabilir ve bulunan sonuçlar da bir performans ölçütü olarak değerlendirilebilir (*CbS*). Her bir kaynağın her bir türe katkısı aşağıdaki genel denklemle hesaplanabilir.

$$CbS_{ij} = \frac{f_{ij} S_j}{c_i} \quad (B.15)$$

Burada CbS_{ij} , i no.lu kirletici türünün alıcı noktadaki konsantrasyonunun j no.lu kaynaktan öte gelen fraksiyonunu ifade etmektedir. CbS_{ij} değerlerinin ($i=1,2,...,m$ ve $j=1,2,...,n$ aralığında) bir araya getirilmesiyle $\underline{\underline{CbS}}$ matrisi oluşturulur.

$MPIN$ matrisi de $\underline{\underline{CbS}}$ matrisi gibi, her bir kaynağın her bir kirletici türü için alıcı noktadaki konsantrasyonları üzerindeki etkisinin fraksiyonunu gösterir. $MPIN$ matrisi şu denklemle hesaplanabilir:

$$MPIN = \left[\underline{\underline{F}}^T (\underline{\underline{V}})^{-1} \underline{\underline{F}} \right]^{-1} \underline{\underline{F}}^T (\underline{\underline{V}})^{-1/2} \quad (B.16)$$

$MPIN$ değerleri -1 ile +1 arasında değişir. $MPIN$ mutlak değeri 0.5 ile 1.0 arasında olan türler etkin türler olarak düşünülür. Eğer bir tür için $MPIN$ mutlak değeri 0.3'ten daha küçükse o türün etkin tür olmadığı sonucuna varmak gerekir. $MPIN$ mutlak değeri 0.3 ile 0.5 arasında olan türler müphem olup, bunların etkin olmadıklarını düşünmek daha doğru olur. Etkin türlerin tanımlanması ile ilgili olarak birçok kaynak verilebilir [144].

Uygun aralık kısaca potansiyel kaynak benzerliği ve bazı kaynakların birleştirilmesi sonucu kaynak etkisi belirsizliklerin potansiyel olarak azaltılması yönünde bilgi verir. Temel olarak iki parametre kullanır: maksimum kaynak belirsizliği ve minimum kaynak projeksiyonu. Metodun ayrıntıları Henry [141]'de verilmiştir. Buna göre, maksimum kaynak belirsizliği öyle bir uzay tanımlar ki bu uzayın maksimum kaynak belirsizliğine eşit ya da daha küçük ters tekil bileşenlerinden (inverse singular) oluşan özvektörler tarafından taranabilir (spanning). Bu uzay uygun uzay (Eligible space) olarak adlandırılır. Bu performans kriterinin ayrıntıları Coulter [143]'de verilmektedir.

Daha önce de belirtildiği gibi, kaynaklarda ve alıcı noktalarda yapılan ölçümlerin tamamını ya da bir kısmını analizde kullanmak mümkündür. Analize başlamadan önce kullanılacak kaynak sayısı ve bu kaynakların hangileri olduğuna, ayrıca kullanılacak kirletici tür sayısı ve bu türlerin hangileri olduğuna karar vermek gerekir. Ancak bu kararı verirken uyulacak bazı kurallar ortaya konabilir. Mesela, en başta da belirtildiği gibi modelde kullanılacak kirletici tür sayısı (m) kaynak sayısından (n) daha büyük ya da en azından kaynak sayısına eşit olmalıdır. Zira, aksi halinde CMB denklemlerinin çözümü matematiksel açıdan mümkün olmayacaktır. Kullanılacak kaynak ve türlerin belirlenmesi sırasında dikkat edilecek bir diğer husus ise, kirletici tür ve kaynakların

birbirleri ile uyum içinde olmasıdır. Yani, kullanılacak türlerin seçilen kaynaklardan atmosfere atılıyor olmasıdır. Bunlardan başka, kullanılacak kaynakların birbirlerine benzememesi (kaynak paralelliği – Collinearity), kullanılacak türlerin atmosfere atıldıkları kaynaklarda belirgin türler olması gibi kaynak ve kirletici tür seçiminde dikkat edilmesi gereken bir dizi önemli karar basamakları sayılabilir. Seçilen kaynak ve kirletici tür sayıları ile bunların hangileri olduğunun model performansı üzerinde çok büyük etkileri mevcuttur. Kaynaklarda ve alıcı noktalarda ölçümler yapıldıktan sonra, bu veriler CMB modelinde ardarda farklı kaynak ve tür kombinasyonları ile denenmeli ve en iyi dağıtım sonuçları elde edilmeye çalışılmalıdır. Ne var ki, n kaynak ve m kirletici türden oluşan bir veri setinde her bir kaynak-kirletici kombinasyonunu denemek oldukça gereksizdir. Zira, böyle bir sistemde denenmesi gereken kombinasyon sayısı $(n-1)!(m-1)!$ 'dir. Bunun yerine, en iyi sonuçları tespit etmek için denenmesi gereken kombinasyon sayısı önsezi ve tahminlere dayalı olarak azaltılabilir. Ancak, bu durumda dahi modelde denenmesi gereken çok sayıda kombinasyon kurulabilir ve çok sayıda farklı performans ölçütü ile bunları değerlendirmek mümkün olmayabilir. Bu nedenle, en iyi sonuçları bulmak için, iş yükünü azaltacak bir metoda ihtiyaç duyulur. İşte bu noktada *BF* (Best Fit) ölçütü ortaya çıkmaktadır. *BF* ölçütü, dört temel performans ölçütünün ağırlıklı lineer bileşimidir. Bu prosedürle, her bir kaynak-kirletici tür kombinasyonu için sistem çözülerek, elde edilen performans ölçütleri bir ağırlıklı ortalamaya tabi tutulur ve her bir kombinasyon için bir *FM* (Fit Measure) faktörü hesaplanır. Bulunan *FM* faktörlerinden en büyüğüne sahip olan kombinasyon, ölçüm sonuçlarını en iyi açıklayan kaynak-kirletici kombinasyonu olarak kendini gösterir. Her bir kombinasyon için *FM* faktörü Denklem (B.17) ve (B.18)'de gösterildiği gibi hesaplanabilir. Eğer dağıtılan yüzde (*MA*) 100'e eşit ya da 100'den küçükse Denklem (B.17), aksi durumunda ise Denklem (B.18) kullanılmalıdır.

$$\frac{W_1 \left(\frac{1}{\chi^2} \right) + W_2 R^2 + W_3 \left(\frac{MA}{100} \right) + W_4 (FE)}{W_1 + W_2 + W_3 + W_4} \quad (B.17)$$

$$\frac{W_1 \left(\frac{1}{\chi^2} \right) + W_2 R^2 + W_3 \left(\frac{100}{MA} \right) + W_4 (FE)}{W_1 + W_2 + W_3 + W_4} \quad (B.18)$$

Burada $W1$, $W2$, $W3$ ve $W4$ sırasıyla χ^2 , R^2 , MA ve FE performans ölçütlerinin FM faktörü üzerindeki ağırlıkları olup, 0 ile 1 arasında bir değer alırlar. FE ise tahmin edilebilir kaynak sayısının toplam kaynak sayısına oranıdır.

ASAL BİLEŞEN ANALİZİ

Bir alıcı noktada n adet örnekleme yapılmış ve her bir numunede m adet kirletici türünün ortam konsantrasyonları ölçülmüş olsun. Elde edilen sonuçlar, kirletici türleri satırlarda, numuneler sütunlarda olmak üzere bir konsantrasyon matrisi, $\underline{\underline{C}}$, olarak Denklem (C.1)'deki gibi ifade edilebilir.

$$\underline{\underline{C}} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & \cdots & c_{mn} \end{bmatrix}_{m \times n} \quad (\text{C.1})$$

Burada m ve n sırasıyla kirletici tür sayısı ve numune sayısı, matris elemanlarından c_{ij} ise i no.lu elementin j no.lu numunede ölçülen konsantrasyon değeridir. Ölçülen kirleticilerin, atmosferde, kaynaklarından alıcı noktaya doğru taşınım ve dispersiyonları sırasında bir reaksiyon vermediği varsayılırsa, alıcı noktadaki toplam kirletici konsantrasyonları, Denklem (B.2)'de ifade edildiği gibi, bu alıcı noktadaki kirletici ortam konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların ortam konsantrasyonlarına katkılarının lineer toplamına eşit olacaktır. Asal bileşen analizinin temel hedefi, daha önce de belirtildiği gibi, kirleticilerin alıcı noktadaki ortam konsantrasyonlarında etkin olabilecek kaynaklar hakkında fikir edinmektir. Mevcut problemde kaynaklar bilinmemekte, ancak elde edilen ölçüm sonuçlarının, yani konsantrasyon matrisinin, bu kaynakların etkisinde biçimlendiği bilinmektedir. Matematiksel bir ifadeyle, alıcı ortam konsantrasyonlarını içeren konsantrasyon matrisi, $\underline{\underline{C}}$, bu matrisin değerlerinde etkin rol oynayan k adet kaynağın emisyon profillerinden, bağımsız ve lineer projeksiyonlar alınarak türetilmiş bir matris olarak görülebilir. Bu şartlar altında mevcut problem, bir özdeğer-özvektör

probleminden farksız olmaktadır. Yani, konsantrasyon matrisinin öz vektörlerinin, bu alıcı noktadaki ortam konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların emisyon profilleri hakkında bilgi verebileceği sonucuna varmak çok kolaydır.

Böyle bir özdeğer-özvektör problemi için, özellikle, eldeki matrisin bir vektör uzayından kendi üzerine transformasyonu olduğu durumlarda, matrisin özvektörleri, sistemin karakteristiğini açıklamakta çok önemli rol oynarlar [145]. Adi lineer diferansiyel denklem sistemlerinin özdeğer-özvektör yaklaşımı ile çözümleri bu duruma örnektir. Eğer matris, bir ya da daha çok vektör uzayının farklı bir vektör uzayı üzerindeki projeksiyonu/projeksiyonlarının lineer kombinasyonu ise, sistemin karakteristiğini açıklamak için matrisin özvektörleri kullanılabilir. Çok değişkenli lineer cebir denklem sistemleri böyle durumlara örnektir. Denklem sisteminin determinasyon açısından yeterli ya da yetersiz olması farka neden olmaz. Mevcut problem göz önüne alınırsa, yapılan ölçüm sayısı, n , ölçülen kirletici türlerin sayısından, m , fazla ise elde edilen konsantrasyon matrisini, determinasyon açısından yeterli, çok değişkenli bir lineer denklem sistemi olarak düşünmek mümkün olmaktadır. O halde, $n > m$ için, konsantrasyon matrisinin özvektörleri, ölçüm yapılan alıcı noktadaki ortam konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların emisyon profilleri hakkında, özdeğerleri ise bu kaynakların alıcı noktadaki toplam kirletici konsantrasyonlarına katkıları hakkında bilgi verecektir.

$\underline{A}$, $m \times m$ boyutunda bir kare matris olsun. Böyle bir matrisin özdeğer ve özvektörleri, sırasıyla skaler sayılar ve sıfırdan farklı vektörlerdir. Öyle ki, bu özdeğer ve özvektörler kullanılarak Denklem (C.2) yazılabilir.

$$\underline{A} \underline{x}_i = \lambda_i \underline{x}_i \quad (C.2)$$

Burada λ_i , $\underline{A}$ matrisinin i no.lu özdeğeri, $\underline{x}_i$ ise bu özdeğere karşılık gelen sıfırdan farklı özvektördür. Mevcut problemde, her bir özvektör, alıcı noktadaki ortam konsantrasyonlarını etkileyen bir kaynağın emisyon profili hakkında bilgi verirken, her bir özdeğer karşılık gelen özvektörün açıkladığı kaynağın, alıcı ortam toplam konsantrasyonlarına katkısı ile ilgili fikir verir.

Bu kare matrisin özdeğer ve özvektörleri için, özvektör sıfırdan farklı olmak üzere şu denklem yazılabilir:

$$(\underline{\underline{A}} - \lambda \underline{\underline{I}})\underline{\underline{x}} = 0 \quad (C.3)$$

Böyle bir durumda $(\underline{\underline{A}} - \lambda \underline{\underline{I}})$ tekil olup, $\underline{\underline{A}}$ matrisinin özdeğerleri, bu matrisin determinantı alınarak bulunabilir. $\underline{\underline{A}}$ matrisinin özvektörleri ise, her bir özdeğerin $(\underline{\underline{A}} - \lambda \underline{\underline{I}}) = 0$ denkleminde yerine konması ve çözülmesiyle elde edilebilir. Böyle bir denklemin çözümünde, en basit haliyle Gauss ya da Gauss-Jordan eliminasyon metodu kullanılabilir.

Özdeğer-özvektör yaklaşımının mevcut probleme uygulanabilmesi ve eldeki konsantrasyon matrisinin özdeğerleri ve bunlara karşılık gelen özvektörlerinin bulunabilmesi için öncelikle ölçüm sonuçları ile elde edilen bilginin bir kare matris olarak ifade edilmesi gerekir. Bunun için iki farklı yaklaşım kullanılabilir: Korelasyon matrisi, $\underline{\underline{\Psi}}$, ya da kovaryans matrisi, $\underline{\underline{\Theta}}$. Her iki matris de simetrik, kare matrisler olup, $m \times m$ boyutundadırlar. Korelasyon matrisi ve kovaryans matrisinin hesaplanması Denklem (C.4) – (C.7)'de gösterilmektedir.

$$\psi_i = \frac{1}{\sigma_i \sigma_j} \sum_{j=1}^n (c_{ij} - \bar{c}_i)^2 (c_{ji} - \bar{c}_j)^2 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (C.4)$$

$$\underline{\underline{\Theta}} = \underline{\underline{C}}_N \underline{\underline{C}}_N^T \quad (C.5)$$

$$(c_N)_{ij} = \frac{c_{ij} - \bar{c}_i}{\sigma_i} \quad i = 1, 2, \dots, m \ \& \ j = 1, 2, \dots, n \quad (C.6)$$

$$(c_N)_{ij} = \frac{c_{ij}}{\sigma_i} \quad i = 1, 2, \dots, m \ \& \ j = 1, 2, \dots, n \quad (C.7)$$

Burada, m ve n sırasıyla ölçülen kirletici tür sayısı ve numune sayısı, σ_i ve σ_j konsantrasyon matrisinin sırasıyla i ve j no.lu satırlarındaki değerlerin standard sapması, c_{ij} konsantrasyon matrisinin i no.lu satır ve j no.lu sütunundaki konsantrasyon değeri, $\bar{c}_i$ ve $\bar{c}_j$ konsantrasyon matrisinin sırasıyla i ve j no.lu satırlarındaki değerlerin aritmetik ortalaması ve $\underline{\underline{C}}_N$ ise i no.lu satır ve j no.lu sütunundaki değeri $(c_N)_{ij}$ olan normalize konsantrasyon matrisidir. Normalize matris Denklem (C.6)'daki gibi ortalama değer etrafında normalizasyon yoluyla ya da Denklem

(C.7)'deki gibi sıfır etrafında normalizasyon yoluyla yapılabilir. Eğer işlemlerde kovaryans matrisi kullanılacaksa, kovaryans matrisinin normalizasyonun yapılması da gerekmektedir. Bunun için, kovaryans matrisinin bütün elemanları $m-1$ değerine bölünür.

Bu noktadan sonra işlemlere ister korelasyon matrisi ile ister kovaryans matrisi ile devam etmek mümkündür. PCA metodunun bir sonraki aşaması, korelasyon matrisi ya da kovaryans matrisinin özdeğerleri ve bu özdeğerlere karşılık gelen özvektörlerinin hesaplanmasıdır. Bu matrislerin özdeğer ve özvektörleri Denklem (C.3)'te gösterildiği gibi hesaplanabilir. Ancak, tam ölçekli bir uygulamada, ölçüm sayısı ve kirlenici tür sayısı çok büyük olacağından, bu kadar büyük bir matrisin öz değer ve öz vektörlerinin analitik olarak hesaplanması imkansız olacaktır. Bu işlem için birçok nümerik yaklaşım önerilmiştir. Bu nümerik yaklaşımlar konsantrasyon ya da korelasyon matrisinin ayrıştırılmasını gerektirmektedir. Matrisin ayrıştırılması için en yaygın olarak kullanılan iki metot Spektral Ayrışma Teoremi (Spectral Decomposition Theorem – SD) ve Tekil Değer Ayrışma Teoremi'dir (Singular Value Decomposition Theorem – SVD). SVD teoreminin ayrıntıları ve PCA metodu ile ilişkileri Hopke [138] ve Wall vd. [146]'da verilmektedir.

Tekil değer ayrışımı $m \times n$ boyutundaki bir $\underline{\underline{A}}$ matrisinin diklik özelliği taşıyan üç ayrı matrise ayrıştırılması işlemidir. Bu üç matris şu eşitliği sağlamaktadır:

$$\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{V}}^T \quad (C.8)$$

Burada, $\underline{\underline{U}}$, kolonları n adet m boyutlu ortonormal vektörden oluşan $m \times n$ boyutunda bir ortogonal matris, $\underline{\underline{S}}$ $m \times m$ boyutunda köşegen matris, $\underline{\underline{V}}$ ise $n \times n$ boyutunda bir ortogonal matristir. $\underline{\underline{U}}$ matrisi ortogonal olup $\underline{\underline{U}} \underline{\underline{U}}^T = \underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{I}}$ eşitliğini sağlar. Yani, $\underline{\underline{U}}$ matrisinin tersi, transpozuna eşittir. Aynı zamanda, kolonları ortonormal olduğundan $\underline{\underline{u}}_i^T \underline{\underline{u}}_j = \underline{\underline{u}}_j^T \underline{\underline{u}}_i$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) çarpımları da farklı i ve j değerleri için 0, aynı i ve j değerleri için 1 değerini alır. $\underline{\underline{V}}$ matrisi de ortogonal olduğundan, cebirsel açıdan $\underline{\underline{U}}$ matrisi ile aynı özellikleri taşımaktadır.

Tekil değer ayrışımında $\underline{\underline{U}}$ matrisi sol tekil değerler, $\underline{\underline{V}}^T$ matrisi sağ tekil değerler ve $\underline{\underline{S}}$ matrisi ise tekil değerler olarak anılır. Burada, $\underline{\underline{S}}$ matrisinin köşegen elemanları $\underline{\underline{A}}$ matrisinin özdeğerlerine, $\underline{\underline{U}}$ matrisinin kolonları ise bu özdeğerlere karşılık gelen özvektörlere eşittir.

Alıcı noktada yapılan ölçüm sonuçları ile şekillendirilen kovaryans, $\underline{\underline{\Theta}}$, ya da korelasyon, $\underline{\underline{\Psi}}$, matrisi ile ilgili mevcut problem göz önüne alındığında, bu matrisin özvektörleri, yani $\underline{\underline{U}}$ matrisinin kolonları, bu alıcı noktadaki ortam konsantrasyonlarını etkileyen kaynakların emisyon profilleri hakkında bilgi verirken, $\underline{\underline{S}}$ matrisinin köşegen değerleri ise bu kaynakların alıcı noktadaki konsantrasyonlara katkıları hakkında kabaca fikir verebilir. Mevcut problemde matris boyutu mxm olacağından, $\underline{\underline{U}}$, $\underline{\underline{S}}$ ve $\underline{\underline{V}}$ matrislerinin hepsi de mxm boyutunda olacaktır.

Asal bileşen analizinde, kovaryans, $\underline{\underline{\Theta}}$, ya da korelasyon, $\underline{\underline{\Psi}}$, matrisinin her bir özdeğer-özvektör ikilisi asal bileşen olarak anılmaktadır. Asal bileşenler şu prosedürle bulunur:

1. $\underline{\underline{U}}$ matrisini oluşturan ortonormal vektörler kovaryans matrisi (korelasyon matrisi de kullanılabilir) üzerinden ortonormalizasyon yoluyla elde edilir. Bu işlem için, kovaryans matrisinin QR faktörizasyonu yapılmalıdır. QR faktörizasyonu için Gram-Schmidt algoritması kullanılabilir. Gram-Schmidt algoritması kullanılarak her bir ortonormal vektör iteratif olarak hesaplanabilir. Gram-Schmidt algoritması şu şekildedir:

$$\underline{u}_j = \frac{\underline{b}_j}{\sum_{i=1}^m b_{ji}} \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (C.9)$$

$$\underline{b}_j = \underline{a}_j - \sum_{i=1}^{j-1} (\underline{a}_j^T \underline{u}_i) \underline{u}_i \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (C.10)$$

Burada $\underline{a}_j$ kovaryans matrisinin j no.lu kolon vektörü, $\underline{u}_i$ ve $\underline{u}_j$ ise sırasıyla i ve j no.lu ortonormal kolon vektörleri olup, mxm

boyutundaki bir kovaryans matrisi için m adet ortonormal vektör biraraya getirilerek $\underline{\underline{U}}$ matrisi elde edilir. Ortonormal vektörlerin ortogonalite testi için her bir vektör ikilisi kullanılarak $\underline{u}_i^T \underline{u}_j = \underline{u}_j^T \underline{u}_i$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) eşitliği kontrol edilebilir. Her bir farklı i ve j ikilisi için çarpım sonucunun 0 olması durumunda bütün vektörlerin birbirlerine dik oldukları sonucuna ulaşılır. Aynı zamanda, bu prosedürle bulunan her bir vektörün şiddetinin de 1 olması gerekir. Bu şekilde, vektörlerin ortonormal oldukları sonucuna ulaşılır.

2. Kovaryans matrisinin özvektörlerine karşılık gelen tekil değerler matrisinin, $\underline{\underline{S}}$, hesaplanması için $\underline{\underline{G}}$ matrisi ve kovaryans matrisinin özdeğerleri şu şekilde hesaplanabilir:

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{\Theta}} \quad (\text{C.11})$$

$$\lambda_i^2 = \sum_{j=1}^m g_{ij}^2 \quad (\text{C.12})$$

$$s_{ii} = \lambda_i \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{C.13})$$

Burada λ_i i no.lu özdeğer, $\underline{\underline{I}}$ ise $m \times m$ boyutunda birim matristir. $\underline{\underline{G}}$ matrisi ise hesaplar için bir ara terminal olup, g_{ij} değerlerinden oluşan $m \times m$ boyutunda bir matristir. $\underline{\underline{S}}$ matrisi, köşegen değerleri s_{ii} , köşegen haricindeki değerleri 0 olan $m \times m$ boyutunda bir matristir.

3. Bulunan ortogonal ve köşegen matrislerin özellikleri kullanılarak $\underline{\underline{V}}$ matrisi şu şekilde hesaplanabilir:

$$\underline{\underline{V}} = \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{U}} \underline{\underline{S}}^{-1} \quad (\text{C.14})$$

Öz değerlerin hesaplanmasından sonra bu özdeğerler, karşılık gelen özvektörlerle birlikte büyükten küçüğe doğru sıralandığında, en büyük özdeğere karşılık gelen özvektörün, veri seti içindeki varyansın büyük bölümünü açıklayabildiği ve azalan

özdeğerlerin daha az varyansı ortaya koyduğu söylenebilir. Bu nedenle, özdeğeri büyük olan özvektörler daha çok önem arz etmektedir. Bu arada, en küçük değere sahip özdeğerlere karşılık gelen özvektörler veri setindeki varyansın çok daha az bir fraksiyonunu açıklayabilmekte; bu nedenle bunlar hesap tafsilatından başka bir öneme sahip olamamaktadırlar. Sonuçta, bunlar alıcı noktayı etkileyen kaynaklar hakkında bir ipucuna sahip olmadıklarından analizden elenmeleri gerekir. Bu tafsilatı elemanın bir yolu Ortalama Öz Değer Kriteri'dir (Average Eigenvalue Criterion). Bu metotta, özdeğeri, özdeğerler ortalamasından küçük olan özvektörler elimine edilir.

Bu işlemden sonra kalan özvektörler “Asal Bileşenler (Principal Components)” olarak adlandırılır ve muhtemel kaynak izleri için değerlendirilebilir. Değerlendirmede faktör yükleri (factor loadings) kullanılır. Faktör yükleri özvektörün elemanlarıdır. Eğer faktör yüklerinin değerleri birbirlerine çok yakınsa değerlendirme mümkün olmaz ve bir faktör rotasyonuna ihtiyaç duyulur. En sık kullanılan rotasyon metodu Kaiser tarafından 1959 yılında geliştirilen Varimax rotasyonudur [135]. Bu işlemde hedef, özvektör elemanlarının varyansını azami düzeye çıkarmaktır. Bu işlem sonunda elde edilen özvektörler muhtemel kaynak değerlendirmesi için kullanılabilir. Varimax rotasyonunun ayrıntıları ve farklı rotasyon tekniklerinin PCA ile ilişkileri Broersen vd. [147]'de anlatılmaktadır.

POZİTİF MATRİS FAKTÖRİZASYONU

Pozitif matris faktörizasyon yöntemi Dr. Pentti Paatero tarafından geliştirilmiş olup, bugün yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Pozitif matris faktörizasyon metodu bir çeşit faktör analizi metodu olup, verilen veri setini (konsantrasyon matrisi) muhtemel faktör katkıları ve faktör profillerini tahmin etmede kullanılır. Bir alıcı noktadaki kirlетici ortam konsantrasyonları şu şekilde ifade edilir:

$$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{GF}} + \underline{\underline{e}} \quad (D.1)$$

Burada, $\underline{\underline{C}}$, kirlетiciler sütunlarda, numuneler satırlarda olmak üzere ölçümü yapılan m adet kirlетici türün n adet numunedeki ortam konsantrasyonlarını içeren $n \times m$ boyutunda ölçüm sonuçları matrisi; $\underline{\underline{G}}$, etkin kaynak tahminleri için kaynaklar sütunlarda, numuneler satırlarda olmak üzere r adet kaynağın n adet numunede ölçülen değerlere katkılarını içeren $n \times r$ boyutunda kaynak etkileri matrisi; $\underline{\underline{F}}$, etkin kaynak profili tahminleri için kaynaklar satırlarda, kirlетici türleri sütunlarda olmak üzere, r adet kaynağın m adet kirlетici türünden oluşan $r \times m$ boyutunda kaynak profilleri matrisi; $\underline{\underline{e}}$ ise hesaplanan ve ölçülen ortam konsantrasyonları arasındaki farklardan oluşan $n \times m$ boyutunda hata matrisidir.

Daha önce bahsedilen CMB ve PCA modellerinin güçlü yönleri olduğu gibi, zayıf kaldıkları çok önemli bir nokta şöyledir: CMB modeli, sayısı ve emisyon profilleri bilinen kaynakların kaynak etkilerini en küçük kareler yöntemi hesaplayarak kaynak etkileri hakkında, etkilerin belirsizliklerini de içeren daha geniş bir çözüm sunarken, bazı kaynaklar için negatif kaynak katkıları hesaplayabilir, ki gerçek durumda bu fiziksel açıdan anlamsızdır. PCA modeli ise, bilinen ölçüm sonuçlarından hareketle, etkin olması

muhtemel kaynaklar hakkında kalitatif bilgi verirken, sonuçlarda yoruma açık olarak kaynak profillerinde negatif katsayılara yer vermektedir. Bu da fiziksel açıdan bir anlam ifade etmemektedir.

Elde edilen çözümün fiziksel açıdan anlamlı olabilmesi için, kaynak etkilerinin ve kaynak profillerinin negatif değerler içermemesi gerekmektedir. Bu amaçla, Denklem (D.1)'de gösterilen eşitliği sağlayan $\underline{G}$ ve $\underline{F}$ matrisleri için $\underline{G} > 0$ ve $\underline{F} > 0$ kısıtları getirilerek, sistemin çözümü fiziksel açıdan anlamlı hale getirilebilir [148]. Bu kısıtlarla birlikte, Denklem (D.1)'de verilen sistemin çözümü negatif olmayan matris faktörizasyonu (pozitif matris faktörizasyonu) ile sağlanabilir. İlerleyen paragraflarda bu metodun çözüm algoritması açıklanmış ve metodun detaylarına yer verilmiştir. Böyle bir denklem sistemini pozitif matris yaklaşımıyla çözmek için farklı başlangıç koşulları, iterasyon yaklaşımları ve konverjans koşulları önerilmiştir [149]. Bunlardan bazıları iteratif prosedür içinde ayrıntılarıyla anlatılmıştır. İteratif çözüm algoritması şöyledir.

1. Başlangıç koşulları belirlenir. Başlangıç koşullarının belirlenmesi, öncelikle çözümlenmesi istenen kaynak sayısının girilmesi (r değeri) ve $\underline{G}$ ya da $\underline{F}$ matrislerinden en az birine başlangıç değerleri verilmesinden ibarettir. Bu matrislerden hangisi ya da hangilerine başlangıç değeri verileceği, bir sonraki kademede anlatılan iterasyon prosedürüne bağlıdır. Bu işlem için en temel yaklaşım, $\underline{G} > 0$ ve $\underline{F} > 0$ kısıtlarını sağlayan rastgele değerler atanmasıdır.

2. Başlangıç atamalarından sonra, her bir iterasyon kademesinde yapılacak işlemler için üç temel yaklaşım önerilmiştir: Çarpımlı güncelleme (multiplicative update rules, MUR), gradyan azalma (gradient descent algorithm, GDA) ve değişen en küçük kareler (alternating least squares, ALS) metodu [150, 154]. Bunlardan en temel ve implementasyonu en kolay olanı şüphesiz çarpımlı güncelleme metodudur. Ancak en iyi sonuçların ALS tekniği ile alınabileceği iddia edilmiştir [149]. Bu bölümde MUR ve ALS teknikleri özetlenmiştir. İterasyon teknikleri şöyledir:

MUR:

$\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrislerinin her ikisine birden, $\underline{\underline{G}} > 0$ ve $\underline{\underline{F}} > 0$ kistaslarını sağlayan rastgele başlangıç değerleri verildikten sonra, her bir iterasyonda şu algoritma kullanılarak $\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrislerinin yeni değerleri hesaplanır:

$$(k_f)_{ij} = \frac{(\underline{\underline{G}}^T \underline{\underline{C}})_{ij}}{(\underline{\underline{G}}^T \underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}} + 10^{-10})_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, r \ \& \ j = 1, 2, \dots, m \quad (D.2)$$

$$f_{ij}^* = (k_f)_{ij} f_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, r \ \& \ j = 1, 2, \dots, m \quad (D.3)$$

$$(k_g)_{ij} = \frac{(\underline{\underline{C}} \underline{\underline{F}}^T)_{ij}}{(\underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{F}}^T + 10^{-10})_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n \ \& \ j = 1, 2, \dots, r \quad (D.4)$$

$$g_{ij}^* = (k_g)_{ij} g_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n \ \& \ j = 1, 2, \dots, r \quad (D.5)$$

Burada, $(k_g)_{ij}$ ve $(k_f)_{ij}$ sırasıyla $\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrisleri için MUR matrislerinin i no.lu satır ve j no.lu sütun elemanları, g_{ij} ve f_{ij} sırasıyla $\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrislerinin t no.lu iterasyondaki i no.lu satır ve j no.lu sütun elemanları, g_{ij}^* ve f_{ij}^* sırasıyla $\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrislerinin $t+1$ no.lu iterasyondaki i no.lu satır ve j no.lu sütun elemanları, $\underline{\underline{C}}$ ise orjinal konsantrasyon matrisidir.

ALS:

$\underline{\underline{G}}$ matrisine $\underline{\underline{G}} > 0$ kistasını sağlayan rastgele başlangıç değerleri verildikten sonra, her bir iterasyonda şu algoritma kullanılarak $\underline{\underline{G}}$ ve $\underline{\underline{F}}$ matrislerinin yeni değerleri hesaplanır:

$$\underline{\underline{F}}^* = (\underline{\underline{G}}^T \underline{\underline{G}})^{-1} \underline{\underline{G}}^T \underline{\underline{C}} \quad (D.6)$$

$t+1$ no.lu iterasyon için yeni hesaplanan $\underline{\underline{F}}^*$ matrisinin negatif elemanları sıfıra eşitlenir. Böylece faktörizasyon prosesine adını veren pozitif olma kriteri sağlanmış olur.

$$\underline{\underline{G}}^* = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{F}}^T \left[\left(\underline{\underline{F}} \underline{\underline{F}}^T \right)^{-1} \right]^T \quad (\text{D.7})$$

$t+1$ no.lu iterasyon için yeni hesaplanan $\underline{\underline{G}}^*$ matrisinin negatif elemanları sıfıra eşitlenir.

3. İterasyonlar için bir konverjans kriteri tanımlanır. Bu konverjans kriteri farklı kaynaklarda farklı şekilde tanımlanmaktadır [149, 151]. Hava kirliliği uygulamaları için bu konverjans kriteri, alıcı ortamdaki ölçüm belirsizliklerini de modele entegre etmek adına Denklem (D.1)'deki gibi tanımlanmaktadır [148].

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{c_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right] \quad (\text{D.8})$$

Burada Q , maliyet fonksiyonu olarak tanımlanmakta olup, konverjansın tespitinde kullanılır. Her bir iterasyon için Q değeri hesaplanır ve bu değerminimizasyonu amaçlanır. Minimum Q değeri elde edildiğinde iterasyondan çıkılır. Denklem 39'da u_{ij} alıcı noktadaki ölçüm belirsizlik matrisinin i no.lu satır ve j no.lu sütun elemanı, p ise kullanıcı tarafından çözümlenmesi istenen kaynak sayısıdır.

İterasyon prosedüründe dikkat edilmesi gereken bir önemli nokta da, kaynakların emisyon profilleridir. Kaynaklardan atmosfere atılan kirleticilerin kaynak emisyon katsayıları toplamı 1'den daha büyük olamaz. Zira, model yaklaşımında tanımlanan kaynak profilleri, bütün kirleticiler için ayrı ayrı belirtilmiş; toplam emisyon katsayısı ise bunların toplamı olarak tanımlanmıştır. Yani, bir kaynaktaki kirletici emisyon katsayıları toplamı 1'e eşit ya da 1'den küçük olmalıdır. İterasyon prosedürü içerisinde bu kısıt ihlal edilebilmekte; bu nedenle her bir iterasyon kademesinde kaynak profillerinin 1'e normalizasyonu şart olmaktadır.

Berry vd. [149], ALS metodunun MUR metoduna nazaran daha hızlı sonuçlar verdiğini iddia etmiştir. Buna göre, ALS metodu sadece birkaç iterasyonda sonuç vermekte ve kesinlikle konverjans sağlamakta; ancak MUR metodu, Lee ve Seund'un [150, 151] çalışmalarında anlatıldığı gibi kesin konverjans sağlamamakla birlikte iterasyon

prosedürü gereksiz derecede fazla işlem yoğunluğu barındırmakta ve iterasyon daha uzun sürmektedir. Bu iddiaları test etmek için, mevcut çalışmada, bu iki metodu da kullanan birer bilgisayar programı geliştirilmiş, iki yaklaşım da aynı verilerle denenerek MUR ve ALS metotları kıyaslanmıştır. Denemelerde, 10 adet kirletici türünden oluşan 250 adet ölçüm sonucu kullanılmıştır. Her iki metotta da 5 adet kaynak çözümlemesi istenmiş ve elde edilen kaynak profilleri ve kaynak katkıları kıyaslanmıştır. Her iki metotta da başlangıç değerleri için rastgele atamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, MUR metodunun daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. MUR iterasyonunun daha uzun sürmesine rağmen kaynak profillerinin tahmininde daha başarılı olduğu; aynı zamanda kaynak etkileri için daha gerçekçi sonuçlar ürettiği sonucuna varılmıştır. ALS metodunda, iterasyonun ikinci kademesinde gerçekleştirilen ve negatif olmama kısıtı için yapılan profil doğrulaması sonucu, elde edilen kaynak profilleri sıfır değerleri içermektedir. Bu nedenledir ki, kaynak etkisi tahminleri de ALS metoduyla gerçekten daha uzak olmuştur. Elbette yapılan testte, sadece bir adet veri seti kullanılmış olup, daha fazla kesinlik arzeden sonuçlar için daha çok test yapılmalıdır.

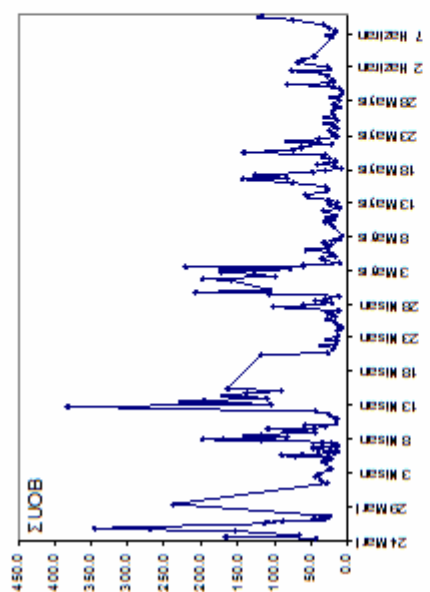
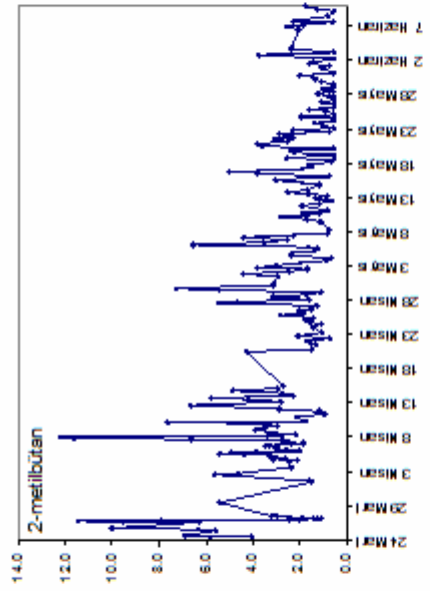
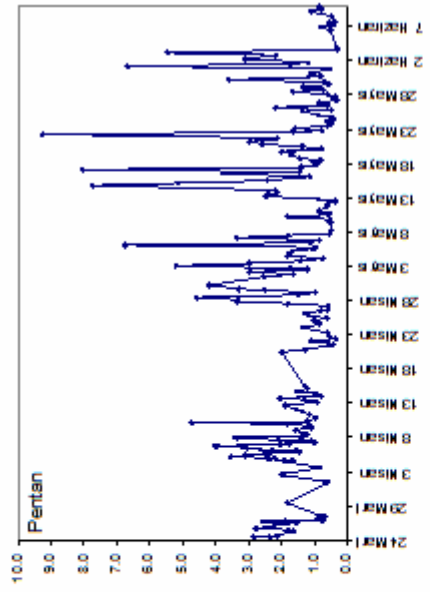
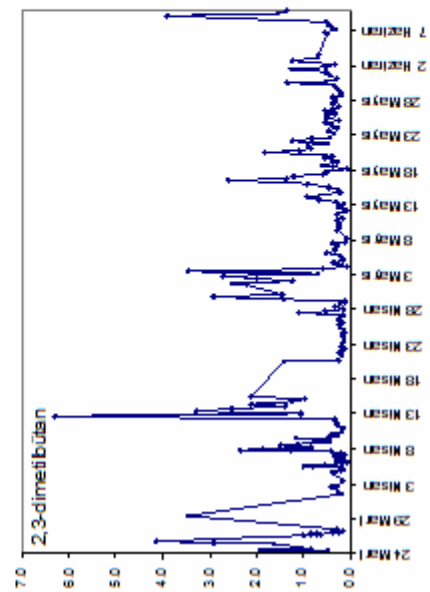
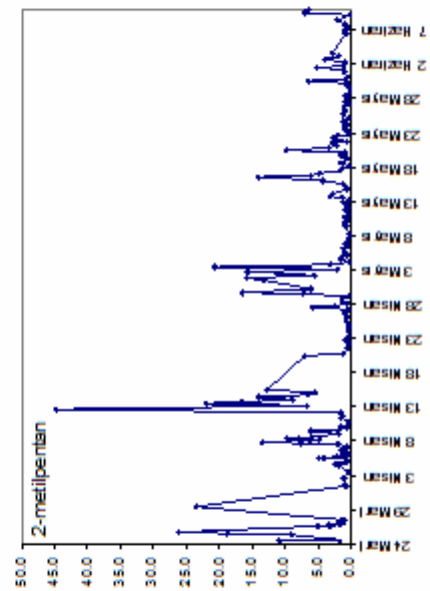
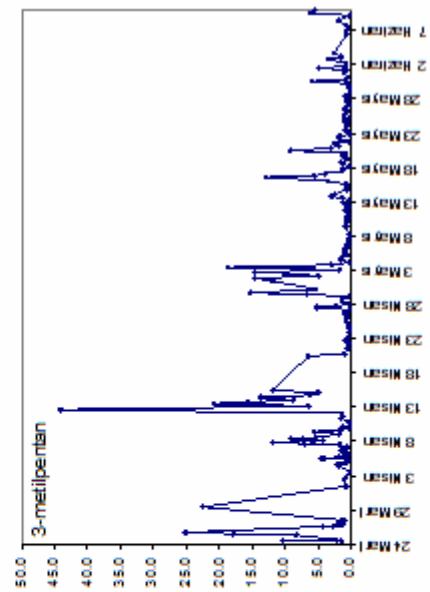
Hava kirliliği uygulamalarında pozitif matris faktörizasyonu kullanımında bir başka önemli mesele, farklı kaynakların emisyon profillerindeki oldukça yüksek seviyedeki değişikliklerdir. Mesela, tespit edilen kirleticiler tahmin edilen bütün kaynaklarda bulunmamakta; emisyon katsayıları bu nedenle bazı kaynaklarda sıfıra eşit olmaktadır. Böyle durumlarda, kaynak etkileri, kaynak profilleri ve ortam konsantrasyonlarını içeren matrislerden bir ya da daha fazlası spars matris olarak karşımıza çıkmaktadır. Spars matrislerin PMF metodu ile çözümlenmesi için Hoyer [152] tarafından yapılan bir çalışmada, metoda spars kısıtları entegre edilmiş ve metot, tanımlanan bir spars katsayısı ile modifiye edilerek bu tip durumlar için daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, Lingwall [153] tarafından PMF metodunun hava kirliliği uygulamalarında kullanımı ile ilgili model girdilerinin optimizasyonuna yönelik bir çalışma da yapılmıştır.

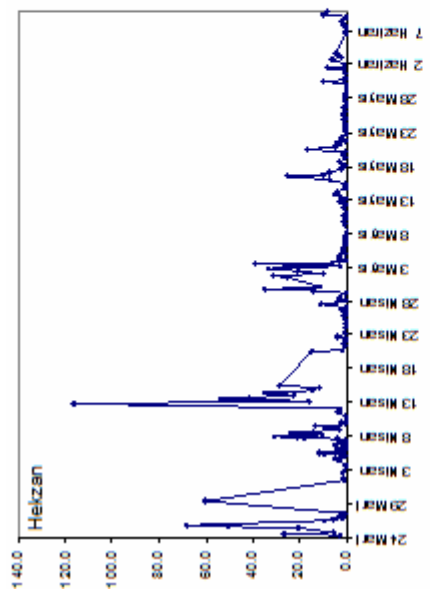
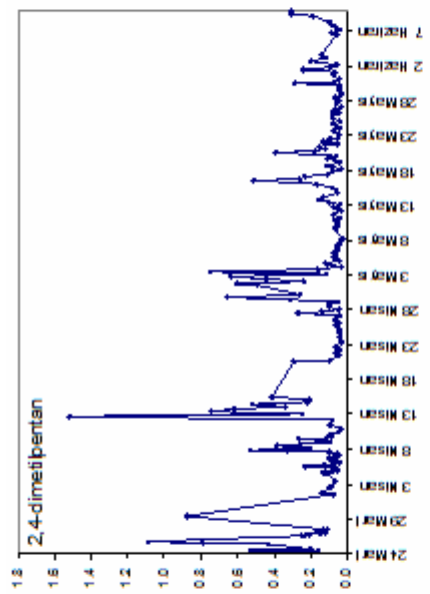
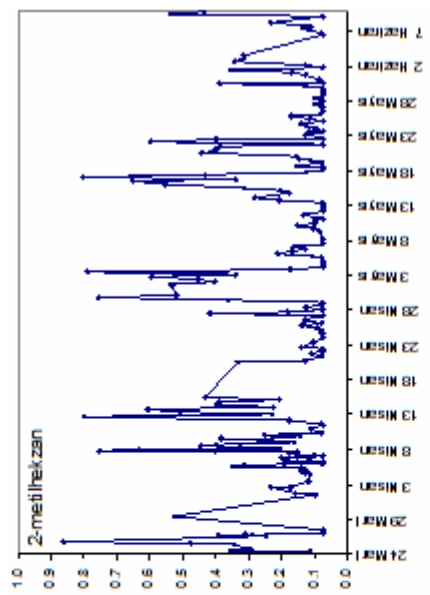
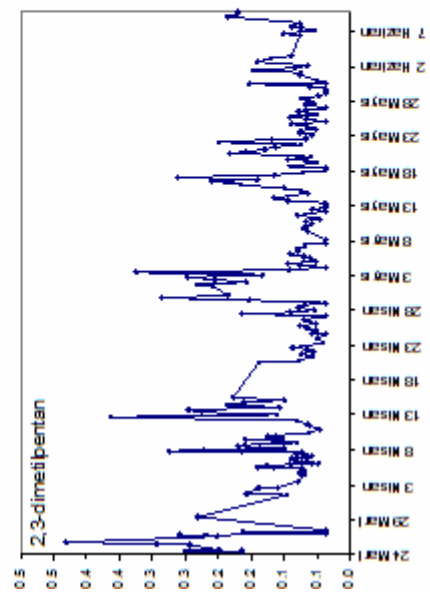
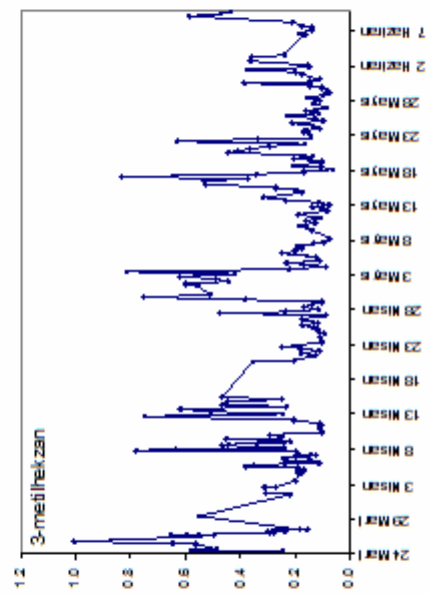
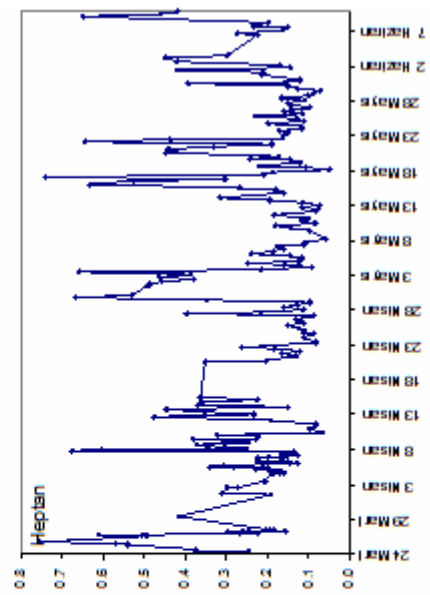
Bütün bu çalışmalarla birlikte, metodun mucidi olan Dr. Pentti Paatero, modelin implementasyonu üzerine yoğunlaşmış ve çalışmaları sonucunda, “ME2-Multilinear Engine v2” isimli bilgisayar programı ortaya çıkarmıştır [154, 155]. Bu program, verilen bir matrisin negatif olmayan faktörizasyonunu gerçekleştirmekte olup, bugün EPA

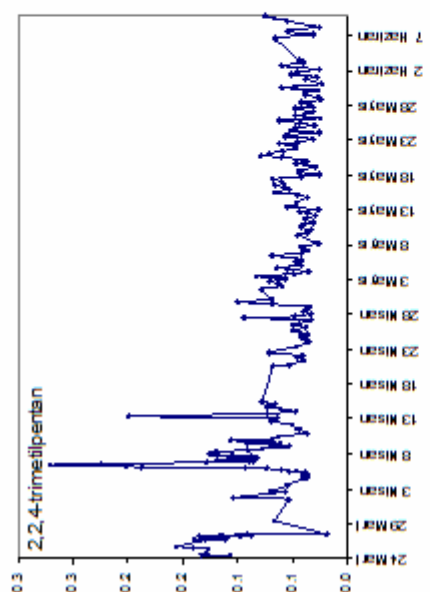
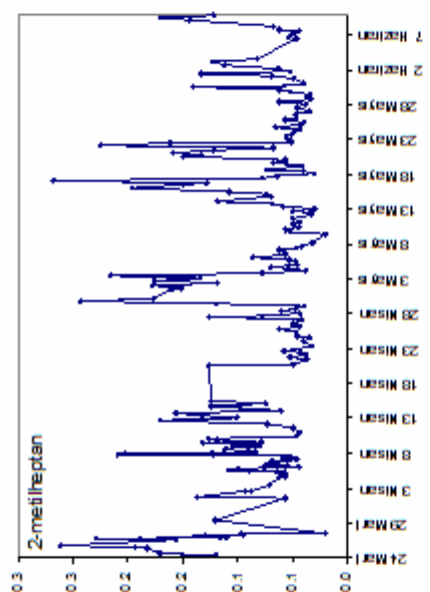
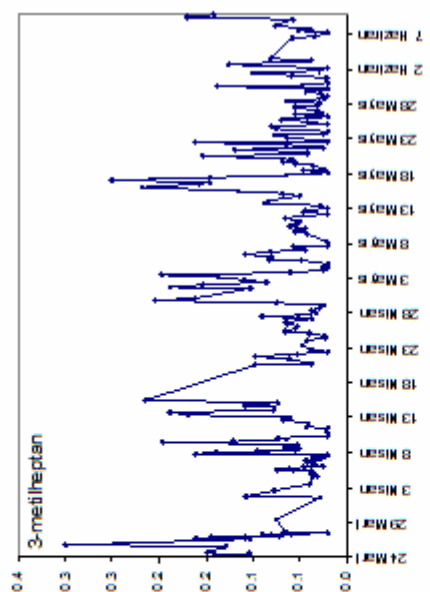
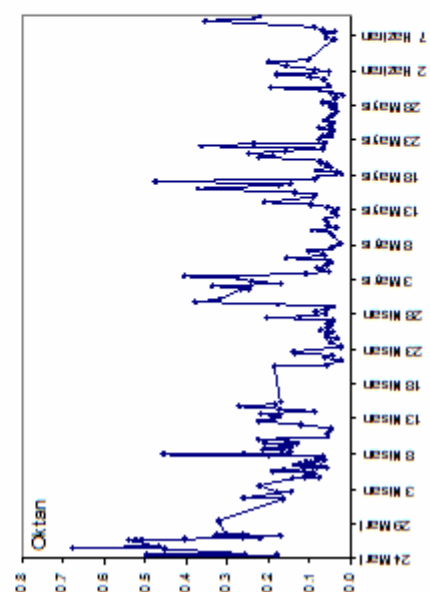
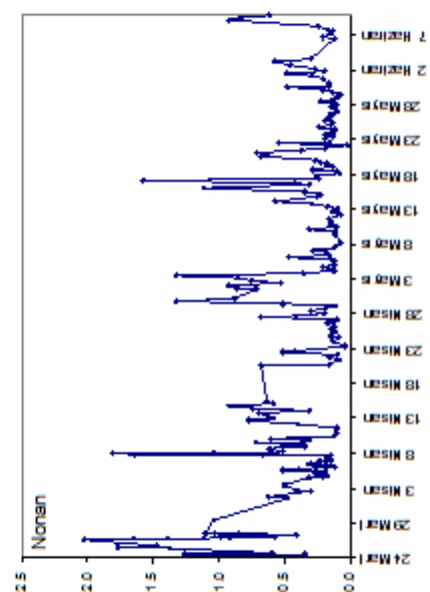
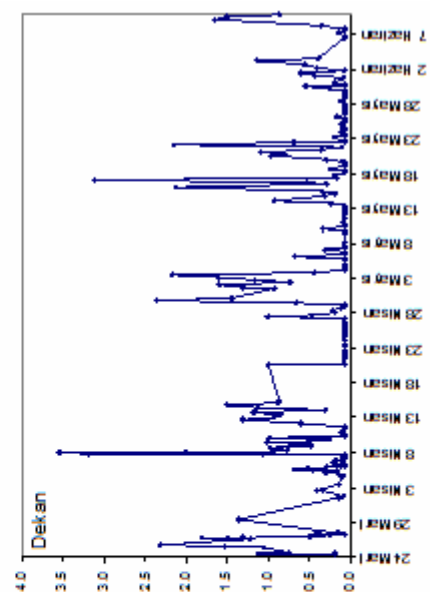
tarafından geliştirilen PMF 3.0 modelinde kullanılmakta ve bu programla birlikte dağıtılmaktadır.

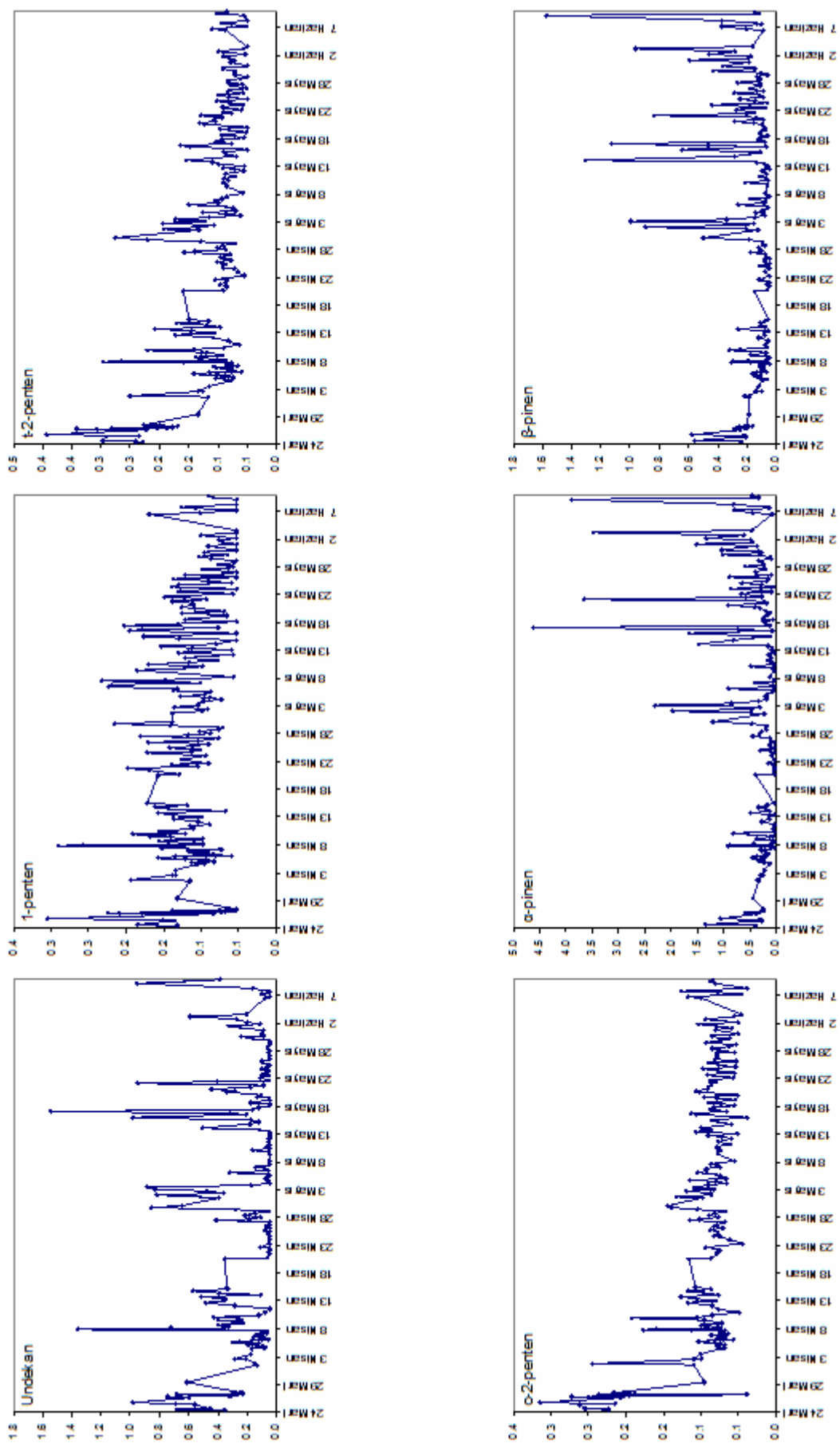
ÖLÇÜM SONUÇLARI

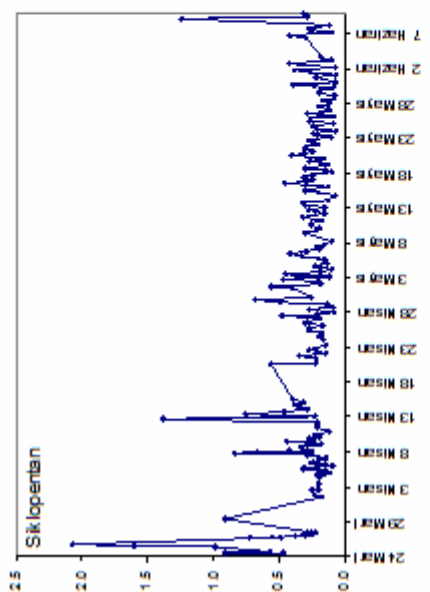
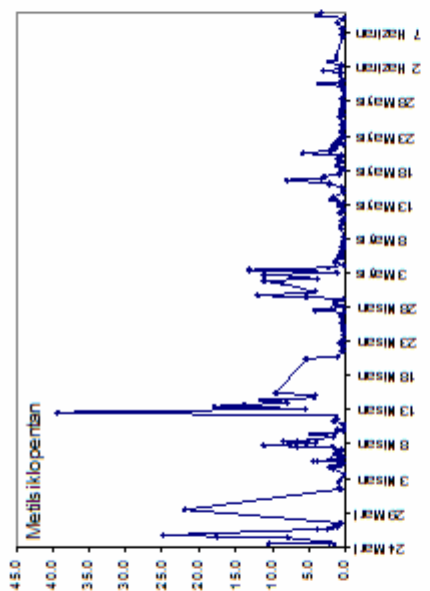
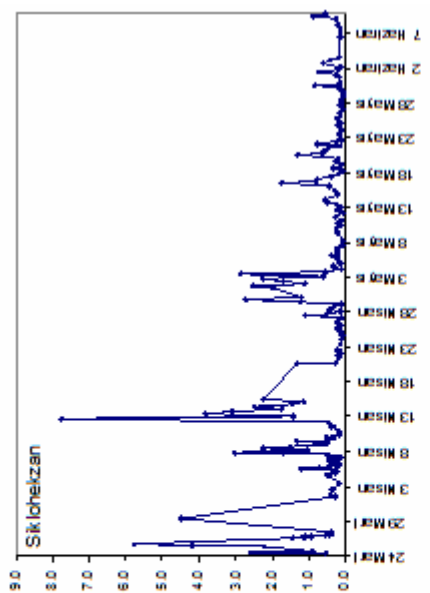
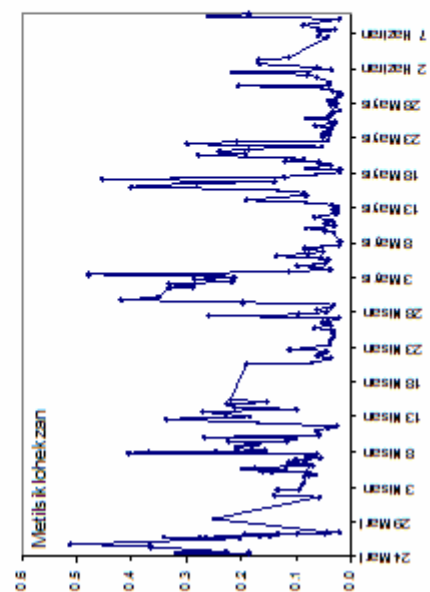
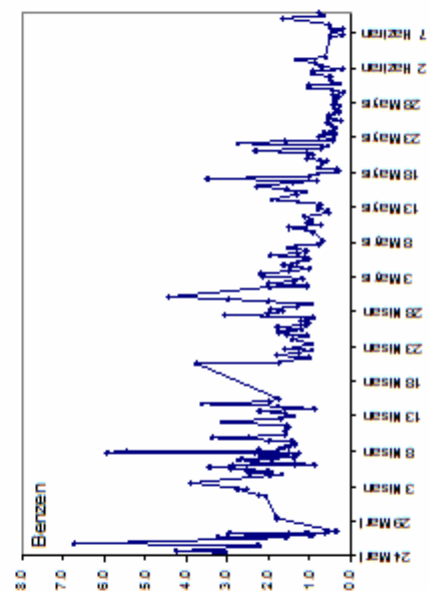
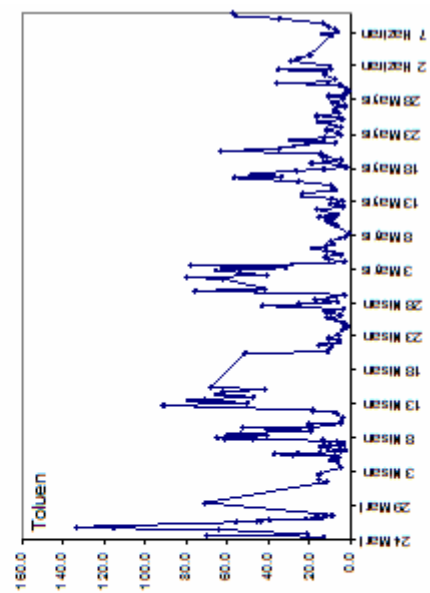
24 Mart 2011 – 9 Haziran 2011 tarihleri arasında yapılan ölçümlerin sonuçları ilerleyen paragraflarda verilmiştir. Grafiklerde x eksenleri tarih, y eksenleri UOBlerin ortam şartlarında $\mu\text{g.m}^{-3}$ cinsinden konsantrasyonlarıdır.

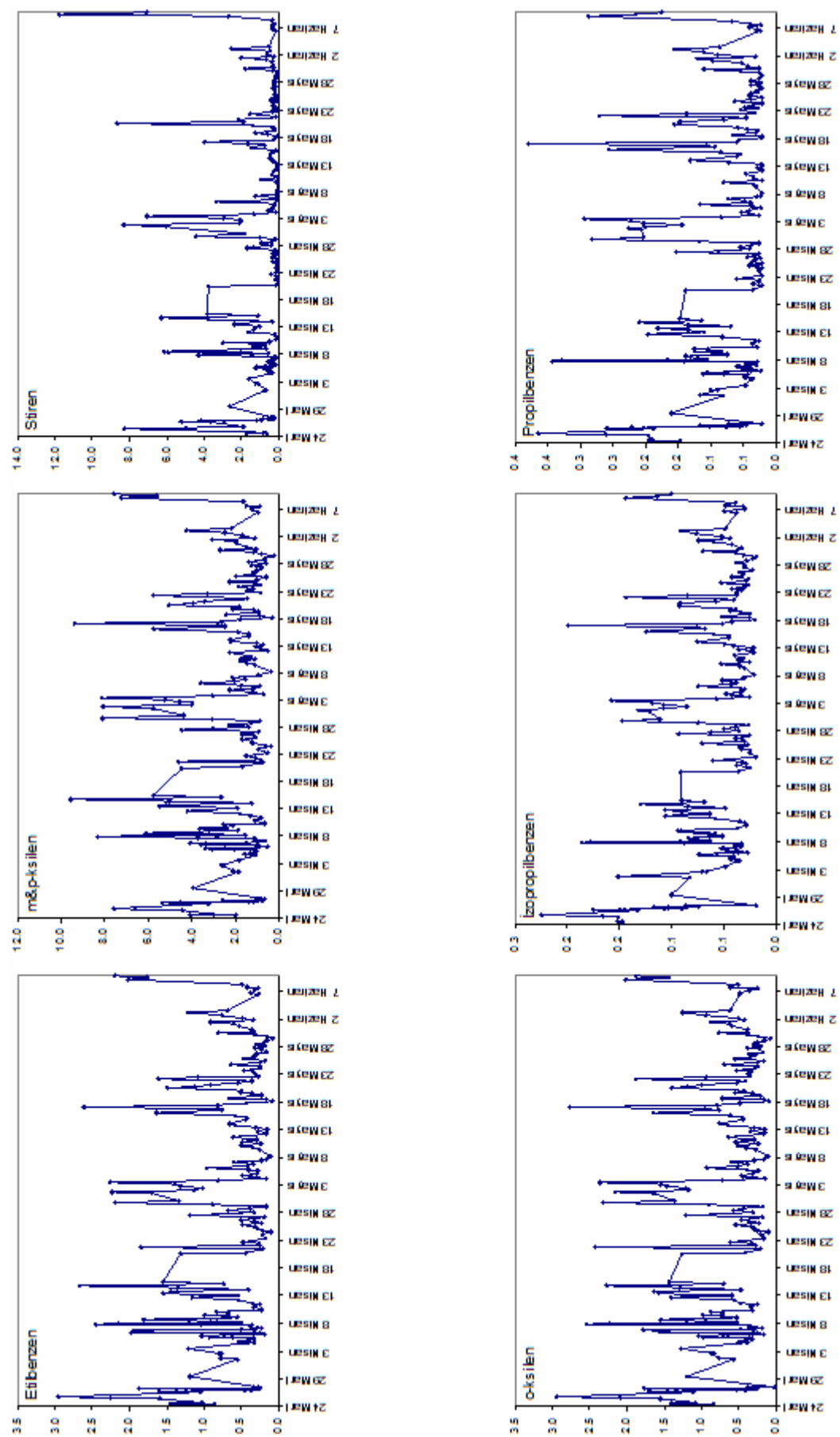


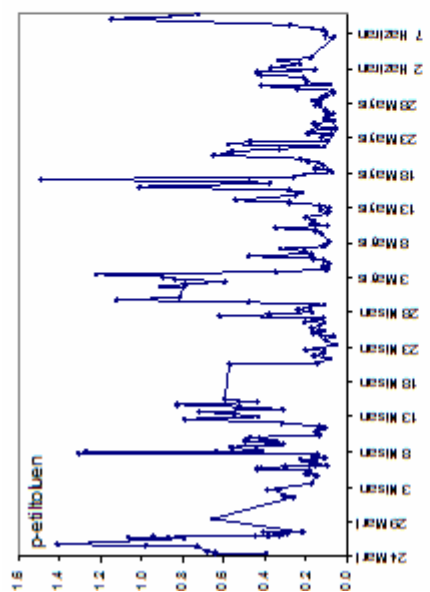
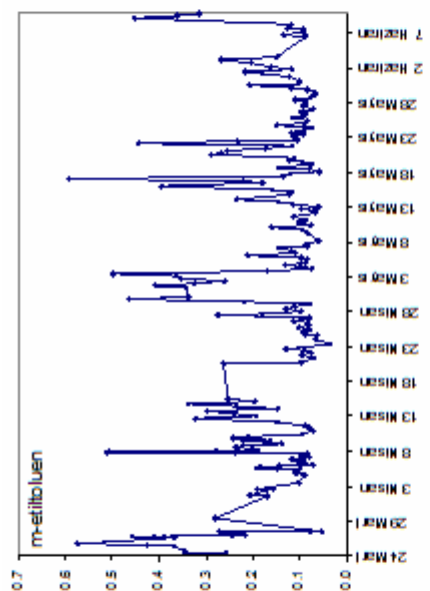
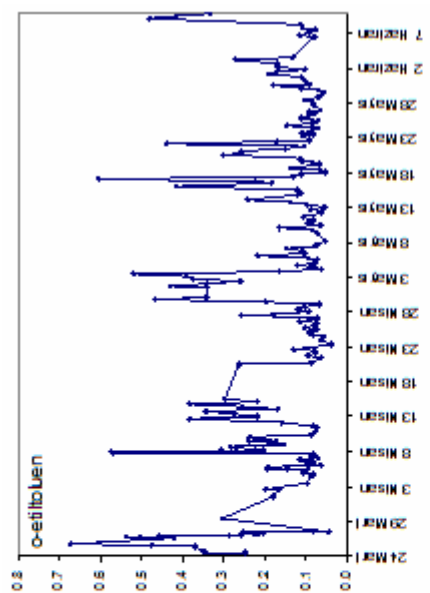
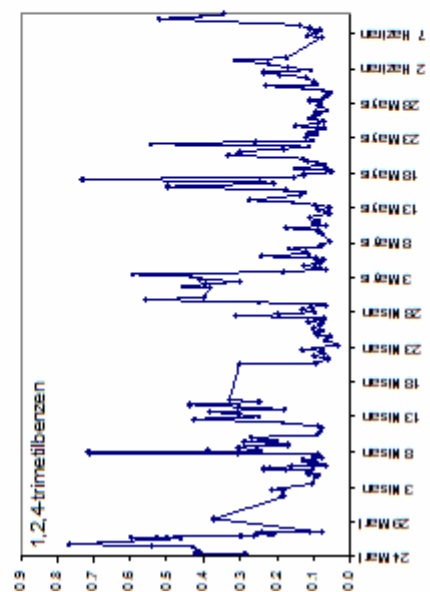
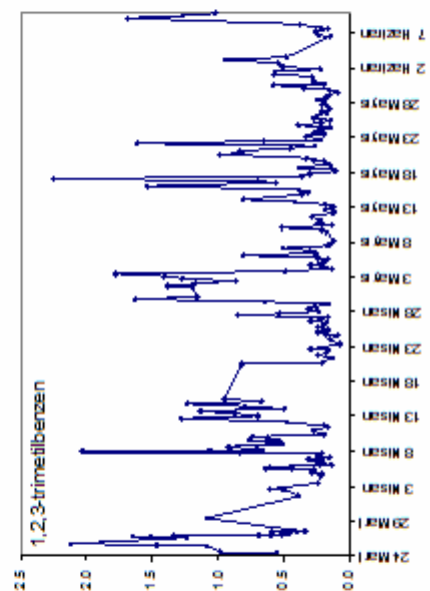
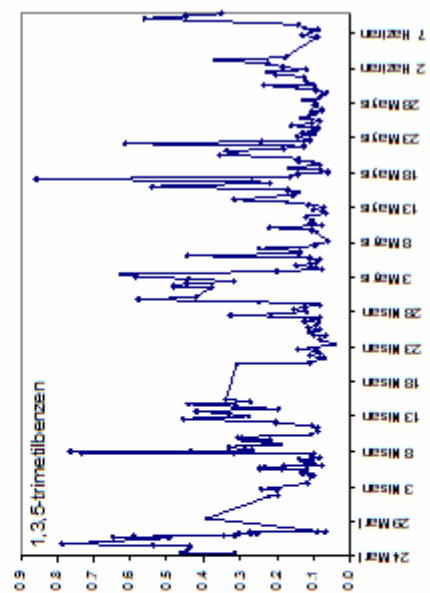


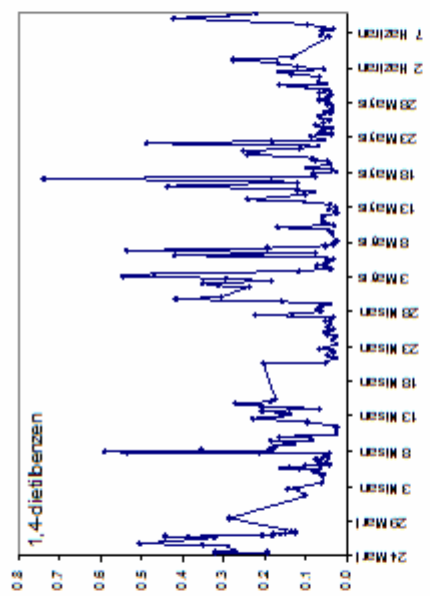












ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Selami DEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri	10 Haziran 1980, İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	seldemir@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Çevre mühendisliği	Marmara Üniversitesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2005-halen	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2005-2005	SNS Mühendislik & Müşavirlik Ltd. Şti.	Çevre Mühendisi

YAYINLARI

Makale

2011	Demir, S. , Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, S.L., Goncaloğlu, B.İ., Demir, G., (2011). "Effect of diurnal changes in VOC source strengths on performances of receptor models." <i>Environmental Science and Pollution Research</i> , basım aşamasında.
2011	Demir, S. , Saral, A., Kuzu, S.L., Işık, D., Akyıldız, A., Mert, S., Demir,

- G., Goncaloğlu, B.İ., (2011). "Characterization of ambient volatile organic compounds and their diurnal variations in Istanbul, Turkey." *Fresenius Environmental Bulletin* 20(11): 2951-2958.
- 2011 Saral, A., **Demir, S.**, Birpınar, M.E., (2011). "An air quality monitoring strategy for a shipyard region (Tuzla, Istanbul, Turkey) based on dispersion modeling and on-site ambient measurements." *Fresenius Environmental Bulletin*, basım aşamasında.
- 2011 **Demir, S.**, Saral, A., (2011). "A new modification to the chemical mass balance receptor model for volatile organic compound source apportionment." *Clean – Soil, Air, Water* 39(10):891-899.
- 2011 **Demir, S.**, Saral, A., Kuzu, S.L., (2011). "Assessment of levels and associated risks of exposure to VOCs released from MSW landfill sites." *Fresenius Environmental Bulletin*, basım aşamasında.
- 2010 **Demir, S.**, Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, S.L., (2010). "Combined use of principal component analysis (PCA) and chemical mass balance (CMB) for source identification and source apportionment in air pollution modeling studies." *Water, Air, and Soil Pollution* 212(1-4):429-439.
- 2009 Saral, A., **Demir, S.**, Yıldız, Ş., (2009). "Assessment of odorous effects of VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul." *Journal of Hazardous Materials* 168:338-345.
- 2008 **Demir, S.**, Yetilmezsoy, K., Manav, N., (2008). "Development of a modified hardy-cross algorithm for time-dependent simulations of water distribution networks." *Fresenius Environmental Bulletin*. 17(8a):1045-1053.
- Bildiri**
- 2011 Kuzu, S., L., Saral, A., **Demir, S.**, "Hurda Alüminyum Ergitme Tesisleri Emisyonlarının ve Baca Gazı Arıtım Sistemlerinin Değerlendirilmesi" 4th International Foundry and Environment Symposium, 17-18 Kasım 2011, İstanbul.
- 2011 Kocabıyık, E., O., Oktorvacı, G., **Demir, S.**, Kuzu, L., Saral, A., "Metal Döküm Sektörünün Çevresel Açından İncelenmesi ve Sektörel Bazda Yaşanılan Çevre Sorunları, Çevre Sorunları Hakkında Üretilen Çözümler" International Foundry and Environment Symposium, 17-18 Kasım 2011, İstanbul.
- 2009 Kuzu, S.L., **Demir, S.**, Saral, A., Alp, K., Ertürk, F., (2009), "Assessment of adverse effects on ambient air quality of a cement

manufacturing facility that is planned to be installed in Adapazarı, Turkey”, Internation Symposium on Environment, Kyrgyzstan-Turkey Manas University, Bishkek.

- 2008 Saral, A., Ertürk, F., **Demir, S.**, (2008), “Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğinin Hava Kalitesi Modellemesi Açısından Değerlendirilmesi”, İTÜ 11. End. Kirl. Kont. Semp., 2008.
- 2008 **Demir, S.**, Saral, A., Erten, H., (2008), “Katı Atık Depo Sahalarından Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Dispersiyon Modellemesinde Farklı Yaklaşımların Kıyaslanması”, İTÜ 11. End. Kirl. Kont. Semp., 2008.
- 2007 **Demir, S.**, Saral, A., Erten H., Yıldız, Ş., Hoşoğlu, F., Saltabaş, F., (2007), “İSTAÇ Odayeri Depo Sahasından Kaynaklanan VOC’lerin Tespiti”, Türkiye atık Yönetimi Sempozyumu, TÜRKAY 2007.
- 2007 Erten H., Saral A., **Demir S.**, (2007), “Katı Atık Depo Sahalarından Kaynaklanan Uçucu Organik Bileşik Emisyonlarının Matematik Modelle Tahmini”, Türkiye atık Yönetimi Sempozyumu, TÜRKAY 2007.

Proje

1. Saral, A., **Demir, S.**, (2011). “İstanbul’da atmosferik uçucu organik bileşik (VOC) kirliliğinin kaynaklarının belirlenmesi: Pilot ölçekli çalışma.” 110Y163 no.lu Tübitak Projesi.
2. Saral, A., Demir, G., Kuzu, S.L., Akçalı, Ö., **Demir, S.**, Kabuk, H.A., Özdemir, H., Borucu, G., (2010). “Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa kampüsünün hava kalitesinin çevredeki sanayi tesislerinden etkilenme potansiyelinin PM ve PM ile taşınabilen ağır metaller bazında araştırılması ve potansiyel radyoaktif kirliliğin incelenmesi.” 2010-05-02-ODAP02 no.lu YTÜ BAP projesi.