KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇ ORTAM HAVASINDA PARTİKÜL MADDELERİN BOYUT DAĞILIMININ VE ELEMENTEL KOMPOZİSYONUNUN İNCELENMESİ

SİMGE TANER

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇ ORTAM HAVASINDA PARTİKÜL MADDELERİN BOYUT DAĞILIMININ VE ELEMENTEL KOMPOZİSYONUNUN İNCELENMESİ

Simge TANER

Doç.Dr. Beyhan PEKEY
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. S. Sıddık CİNDORUK
Jüri Üyesi, Uludağ Üniv. .....

Yrd. Doç.Dr. Demet ARSLANBAŞ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 13.07.2012

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Nanometreden mikrometreye kadar değişen boyutları ve organik veya inorganik kompozisyonları nedeniyle, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan partikül maddeler, hava kirliliği ve insan sağlığı arasındaki ilişkinin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. İnsanların, zamanlarının büyük bir kısmını iç ortamlarda geçirdikleri ve genellikle iç ortamlardaki kirletici konsantrasyonunun, dış ortamlardaki konsantrasyonlardan daha yüksek olduğu düşünüldüğünde, iç ortam havasında oluşan partikül madde kirliliğinin araştırılmasının ve gerekli önlemlerin alınmasının ne denli önemli bir konu olduğu dikkat çekmektedir.

Bu çalışma, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı - İSGÜM Kocaeli Laboratuvarı ile Kocaeli Üniversitesinin ortak Araştırma Projesi olan "Farklı Mikro Çevrelerde İç Ortam Havasındaki Partikül Madde Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Maruziyet Risklerinin Değerlendirilmesi" isimli proje kapsamında hazırlanmıştır.

Tez konumun seçiminde ve her aşamasında, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, desteğini ve sabrını esirgemeyen, güleryüzlülüğünü, anlayışlılığını ve akademik yönünü örnek aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Beyhan PEKEY'e içtenlikle teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, verdiği destekle çalışmama büyük katkı sağlayan, ilgisini ve yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hakan PEKEY'e,

Örnekleme aşamasında bilgisini ve yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Demet ARSLANBAŞ'a,

Örneklerde ICP-MS analizlerini gerçekleştiren ve laboratuar çalışmalarımda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. İrfan YOLCUBAL'a,

Saha ve anket çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği A.B.D.'nda yüksek lisans eğitimime devam ettiğim sırada tanıştığım arkadaşım Burcu ÖZERKAN AYDIN'a,

Tez yazımım aşamasında karşılaştığım zorluklarda, ilgisi ve desteği ile yanımda olan, bana moral veren çalışma arkadaşım Arş. Gör. Utkan ÖZDEMİR'e,

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince daima yanımda olan, ilgisini ve desteğini eksik etmeyen çok değerli arkadaşım Selçuk ÇANKAYA'ya,

Son olarak, hayatta bu aşamaya gelmemde en büyük katkıya sahip olan, bana her zaman inanan, güvenen, maddi ve manevi destekleri ile daima yanımda olan, hayattaki en büyük şansım ailem, annem Aysel TANER ve babam Erdan TANER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran - 2012 Çevre Müh. Simge TANER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ...i
İÇİNDEKİLER ...iii
ŞEKİLLER DİZİNİ ...v
TABLOLAR DİZİNİ ...vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR ...vii
ÖZET ...xi
ABSTRACT ...xii
GİRİŞ ...1
1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ...4
1.1. Hava Kirliliği ...4
1.1.1. İç ortam hava kirliliği ...5
1.2. Atmosferik Partikül Madde ...8
1.2.1. Partikül maddelerin kaynakları ...13
1.2.2. Partikül maddelerin fiziksel karakteristikleri ...16
1.2.2.1. Partikül boyutu ...16
1.2.2.2. Boyut dağılımı ...20
1.2.2.3 Partikül boyutunun önemi ...25
1.2.3. Partikül maddelerin kimyasal kompozisyonu ...28
1.2.3.1. Partikül maddelerin elementel kompozisyonu ...31
1.3. Partikül Maddelerin Etkileri ...33
1.3.1. Çevresel etkileri ...33
1.3.1.1. Görüş mesafesine etkisi ...34
1.3.1.2. Işığın saçılması ve iklim üzerine etkisi ...35
1.3.1.3. Asit depolanmasına etkisi ...36
1.3.1.4. Bitkiler üzerine etkisi ...36
1.3.1.5. Eşyalar üzerine etkisi ...37
1.3.2. İnsan sağlığına etkileri ...37
1.4. İç Ortam Hava Kalitesi ile İlgili Ulusal ve Ulusararası Standartlar ...41
1.5. Konu ile İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar ...43
2. MALZEME VE YÖNTEM ...50
2.1. Örnekleme Bölgesinin Özellikleri ...50
2.2. Örneklemede Kullanılan Cihazlar ...53
2.2.1. Partikül madde örneklemeleri ...53
2.2.2. Sıcaklık, relatif nem, karbonmonoksit ve karbondioksit ölçümleri ...56
2.3. Elementel Analiz ...56
2.3.1. Mikrodalga asitle çözündürme ...56
2.3.2. ICP-MS analizleri ...59
2.4. Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi ...62
2.5. Hesaplamalar ve İstatistiksel Değerlendirmeler ...63
2.5.1. Hesaplamalar ...63
2.5.1.1. Partikül maddelerin kütle konsantrasyonlarının belirlenmesi ...63
2.5.1.2. Element konsantrasyonları ...63

2.5.1.3. Sağlık risklerinin değerlendirilmesi 64
2.5.2. İstatistiksel analizler 66
2.5.2.1. Tanımlayıcı istatistikler 66
2.5.2.2. Temel bileşen analizi (PCA) 66
2.5.2.3. Zenginleşme faktörü 67
2.5.2.4. Korelasyon katsayıları 68
2.6. Kalite Güvence Çalışmaları 69
2.6.1. Örnekleme ve mikrodalga asitle çözündürme 69
2.6.2. Elementel analiz 69
2.6.3. Anket çalışmaları 71
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 72
3.1. CO, CO_2, Sıcaklık ve Relatif Nem Ölçümleri 72
3.2. Partikül Maddelerin Kütle Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi 73
3.3. Partikül Maddelerin Element İçerikleri 78
3.4. Partikül Maddelerin Kaynaklarının Belirlenmesi 82
3.5. Elementler Arasındaki Korelasyon Katsayıları 88
3.6. Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi 94
3.7. Çalışma Kapsamında Bulunan Sonuçların Literatürdeki Çalışmalar ile Karşılaştırılması 97
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 100
KAYNAKLAR 104
EKLER 116
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 121
ÖZGEÇMİŞ 122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İnsanların farklı ortamlarda geçirdikleri zamanlar 6
Şekil 1.2. Partikül maddelerin atmosferdeki oluşum evrimi ve büyüklük dağılımı 12
Şekil 1.3. İç ortam hava kirliliğini etkileyen faktörler 15
Şekil 1.4. İnsan saçı ve partiküller arasındaki boyut karşılaştırması 19
Şekil 1.5. Partikül boyut dağılımının histogramı 21
Şekil 1.6. Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütlesel dağılımı 22
Şekil 1.7. Çekirdek, akümülasyon (birikme) ve kaba moddaki partiküllerin, partikül numarası (N), yüzey alanı (S) ve hacim dağılımı (V). 25
Şekil 1.8. Çeşitli kaynaklardan ve emisyon işlemlerinden kaynaklanan farklı boyutlardaki partiküller 26
Şekil 1.9. Partiküllerde ışık saçılımını oluşturan mekanizmalar 35
Şekil 1.10. Partikül maddelerin solunum sistemine giriş yolları ve büyüklüklerine göre etkiledikleri bölgeler 39
Şekil 2.1. Örnekleme bölgesi 50
Şekil 2.2. Filtrelerin örnekleme öncesi ve örnekleme sonrası görünümleri 53
Şekil 2.3. Sartorius CP225D model hassas terazi ve BIOS DryCal DC-2 model kalibratör 54
Şekil 2.4. Örneklemelerde kullanılan sıralı örnekleyici ve pompa 54
Şekil 2.5. Sioutas sıralı örnekleyicinin aşamaları 55
Şekil 2.6. Milestone Ethos D mikrodalga asitle çözündürme ünitesi 57
Şekil 2.7. Mikrodalga asitle çözündürme ünitesinde kullanılan çözündürme kaplarına ait kısımlar 57
Şekil 2.8. Çözündürme kaplarının mikrodalga asitle çözündürme işlemi için hazırlık aşamaları 58
Şekil 2.9. ICP-MS cihazının temel bileşenleri 60
Şekil 2.10. Sıvının, nebulizör yardımıyla aerosol haline gelişi ve plazmada bulunan farklı formlar 61
Şekil 2.11. Analizde kullanılan Perkin Elmer Elan DRC-e marka ICP-MS cihazı ve Cetax ADX-500 marka oto örnek yükleyici. 62
Şekil 3.1. Restoranlar bazında PM kütle konsantrasyonları 74
Şekil 3.2. Kaba ve ince partiküllerin toplam asılı partiküller içindeki yüzdesi 75
Şekil 3.3. Tüm restoranlarda ölçülen 5 farklı boyut aralığındaki PM yüzdeleri 75
Şekil 3.4. Partikül maddelerin ortalama ve sapma değerleri 77
Şekil 3.5. Belirlenen konsantrasyonların, mevcut standartlar ile karşılaştırılması 78
Şekil 3.6. Boyutlara göre toprak elementleri ve iz elementlerinin yüzdeleri 82
Şekil 3.7. İnce partiküllerde ($PM_{2.5}$) bulunan elementlerin EF değerleri. 85
Şekil 3.8. Kaba partiküllerde ($PM_{>2.5}$) bulunan elementlerin EF değerleri. 87
Şekil 3.9. Cu ve Ni elementlerine ait dağılım grafiği 89
Şekil 3.10. As, V ve Se elementlerine ait dağılım grafikleri 91
Şekil 3.11. Tahmin edilen hayat boyu kanser olma riski (ELCR). 96
Şekil 3.12. Tahmin edilen tehlike indeksleri (HQ) 96

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Temiz havanın bileşimi ..4
Tablo 1.2. Başlıca iç ortam hava kirleticilerinin kaynakları ve olası sağlık etkileri ..8
Tablo 1.3. Bazı partiküllerin büyüklükleri ..10
Tablo 1.4. Çeşitli yanma işlemlerinden kaynaklanan partikül maddeler ve boyutları arasındaki ilişki ..14
Tablo 1.5. Farklı şekillerdeki partiküllerin aerodinamik çapları ..18
Tablo 1.6. Benzer şekil ve farklı yoğunluğa sahip partiküllerin aerodinamik çapları ..18
Tablo 1.7. Partikül boyutları için EPA Terminolojisi ..19
Tablo 1.8. Yoğunluğu 1g/cm^3 olan küre biçimindeki parçacıkların çökelme hızları ..27
Tablo 1.9. Kıta partiküllerinde bulunan bazı bileşiklerin konsantrasyon oranları ..29
Tablo 1.10. Kentsel partiküllerin içerdikleri major bileşenler ve oluşum şekilleri ..30
Tablo 1.11. Çeşitli emisyon kaynaklarından ortama salınan karakteristik elementler ..32
Tablo 1.12. Kırsal ve kentsel alanlardaki partiküllerde bulunan tipik ağır metal konsantrasyonları ..33
Tablo 1.13. Partikül konsantrasyonunun görüş mesafesine etkisi ..34
Tablo 1.14. Partikül boyutu ile solunum sistemi arasındaki ilişki ..40
Tablo 1.15. Farklı ülkelerdeki TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, CO_2 ve CO limit değerlerinin karşılaştırılması ..42
Tablo 1.16. Türkiye'de ve İngiltere'de izin verilen metal konsantrasyonlarının karşılaştırılması ..43
Tablo 2.1. Örnekleme yapılan restoranların özellikleri ..52
Tablo 2.2. Mikrodalga asitle çözündürme programı ..59
Tablo 2.3. Bazı elementlerin ölçüm aralıkları ..60
Tablo 2.4. Elementler için metot belirleme limitleri ..70
Tablo 2.5. NIST SRM1648a Kentsel Partikül Madde Örneğinin Analiz Sonuçları ve Geri Kazanım Yüzdeleri ..71
Tablo 3.1. Örnekleme yapılan mikroçevrelere ait parametreler ..72
Tablo 3.2. Farklı boyut aralıklarında bulunan partiküllerin kütle konsantrasyonları ..74
Tablo 3.3. Tüm restoranlarda ölçülen, 5 farklı boyut aralığındaki partiküllere ait tanımlayıcı istatistikler ..76
Tablo 3.4. Farklı boyutlardaki partiküllerde bulunan element konsantrasyonları ..80
Tablo 3.5. Elementlere ait komünalite değerleri ..83
Tablo 3.6. İnce partiküllerin faktör yükleri ..83
Tablo 3.7. İnce partiküllerde bulunan elementlere ait korelasyon katsayıları ..90
Tablo 3.8. Kaba partiküllerde bulunan elementlere ait korelasyon katsayıları ..93
Tablo 3.9. Elementlerden kaynaklanan olası tehlike indeksleri ve kanser riskleri ..95
Tablo 3.10. Çalışma kapsamında bulunan sonuçların, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması ..98

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

Al : Alüminyum
Ag : Gümüş
AT_{iw} : Averaging time (Ortalama maruziyet zamanı)
As : Arsenik
Be : Berilyum
Bi : Bizmut
Ca : Kalsiyum
C_{air} : Kirletici konsantrasyonu
Cd : Kadmiyum
CDI : Chronic daily intake (Kronik günlük alım)
Ce : Seryum
Co : Kobalt
CO : Karbon monoksit
CO_2 : Karbon dioksit
CPF : Carcinogenic potency factor (Kanserojenlik potansiyel faktörü)
Cr : Krom
C_{ref} : Referans element konsantrasyonu
Cs : Sezyum
Cs, Ca : Cunningham kayma faktörü
Cu : Bakır
C_x : Element konsantrasyonu
D_a : Partikülün aerodinamik çapı
D_g : Geometrik çap
DGN : Geometric mean diameter by number (Sayıya göre geometrik ortalama çap)
DGS : Geometric mean diameter by surface (Yüzeye göre geometrik ortalama çap)
DGV : Geometric mean diameter by volume (Hacime göre geometrik ortalama çap)
D_p : Partikül çapı
Ds : Stokes çapı (μm),
EC : Elementel karbon
EF_{iw} : Exposure frequency (Maruziyet frekansı)
ED_{iw} : Exposure duration (Maruziyet süresi)
Fe : Demir
g/cm^3 : gram/santimetreküp
HCl : Hidroklorik asit
HF : Hidroflorik asit
HNO_3 : Nitrik asit
IUR : Inhalation unit risk (Solumaya bağlı birim risk)
k : Şekil faktörü
K : Şekil katsayısı
La : Lantan

M : Partikül konsantrasyonu
m_0 : Örnekleme öncesi tartım
m_1 : Örnekleme sonrası tartım
Mg : Magnezyum
Mn : Mangan
Mo : Molibden
µg/L : Mikrogram/litre
$\mu g/m^3$: Mikrogram/metreküp
µm : Mikrometre
N : Partikül numarası
ng/m^3 : Nanogram/metreküp
NH_3 : Amonyak
Ni : Nikel
nm : Nanometre
NO_x : Azot oksitler
OC : Organik karbon
PAH : Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
Pb : Kurşun
P_o : Referans yoğunluk
P_p : Partikülün yoğunluğu
ppb : Parts per billion (Milyarda bir parçacık)
ppm : Parts per million (Milyonda bir parçacık)
ppt : Parts per trillion (Trilyonda bir parçacık)
r : Korelasyon katsayısı
R^2 : Belirlilik katsayısı
Rb : Rubidyum
RfC : Reference concentration (Referans konsantrasyon)
RfD : Reference dose (Referans doz)
S : Yüzey alanı
Se : Selenyum
SO_x : Kükürt oksitler
Sr : Stronsiyum
V : Vanadyum
T : Görüş uzaklığı
UR : Unit risk (Birim risk)
V : Hacim dağılımı
$V_ö$: Örnekleme hacmi
Zn : Çinko

Kısaltmalar

AAS : Atomic Absorption Spectroscopy (Atomik absorpsiyon spektrometresi)
AB : Avrupa Birliği
ASHRAE : American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Amerikan Isıtma, Soğutma Ve Klima Mühendisleri Derneği)

ATSDR	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Toksik Maddeler ve Hastalıklar Bürosu)
Cal/EPA	: California Environmental Protection Agency (Kaliforniya Çevre Koruma Ajansı)
DRC	: Dinamik Reaksiyon Hücresi
ELCR	: Excess lifetime cancer risk (Hayat boyu kanser olma riski)
EF	: Enrichment factor (Zenginleşme faktörü)
EKHKKY	: Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
HKKY	: Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği
HKDYY	: Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
HSE	: The Health Service Executive
HQ	: Hazard Quotient (Tehlike İndeksi)
IARC	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
ICP-AES	: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (İndüktif eşleşmiş plazma - Atomik emisyon spektroskopisi)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (İndüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometre)
ICP-OES	: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (İndüktif eşleşmiş plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi)
İ/D	: İç ortam/ Dış ortam
IKHKKY	: Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
IRIS	: Integreated Risk Information System (Entegre Risk Bilgi Sistemi)
KMO	: Kaiser-Meğer-Olkin katsayısı
LPG	: Liquefied petroleum gas (Sıvılaştırılmış petrol gazı)
NAAQS	: National Ambient Air Quality Standards (Ulusal Hava Kalitesi Standardı)
NJDEP	: State of New Jersey Department of Environmental Protection (New Jersey Çevre Koruma Departmanı)
NRC	: National Research Council (Ulusal Araştırma Konseyi)
OSHA	: The United States Occupational Safety and Health Administration (A.B.D. İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresi)
PCA	: Principal Component Analysis (Temel bileşen analizi)
PEFR	: Pik ekspiratuar akım hızı
PIXE	: Particle induced x-ray emission (Parçacık bağlı X ışını emisyonu)
PM	: Partikül madde
PTEAM	: Particle Total Exposure Assessment Methodology (Partikül Toplam Maruziyet Değerlendirme Metodolojisi)
PTFE	: Politetrafloroetilen (teflon)
RAIS	: Risk Assessment Information System (Risk Değerlendirme Bilgi Sistemi)
SFT	: Solunum fonksiyon testi
SPSS	: Statistical Package for the Social Sciences (Sosyal Bilimler İçin İstatistiki Paket)
SRM	: Standard Reference Material (Standart referans madde)
SS	: Standart sapma
TSP	: Toplam askıda partiküller
US EPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)

WHO : World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRF : X-ray fluorescence (X-ray floresans)

İÇ ORTAM HAVASINDA PARTİKÜL MADDELERİN BOYUT DAĞILIMININ VE ELEMENTEL KOMPOZİSYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, partikül madde örneklemeleri, Kocaeli'nde, odun kömürü ile pişirme işlemi gerçekleştiren 14 restoranda, 5 aşamalı Sioutas sıralı örnekleyici kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklemeler sonucunda belirlenen partikül madde konsantrasyonları ve elementel kompozisyonları, 5 farklı boyut aralığı ($PM_{>2.5}$, $PM_{1.0-2.5}$, $PM_{0.5-1.0}$, $PM_{0.25-0..5}$ ve $PM_{<0.25}$) için değerlendirilmiştir. ICP-MS ile 24 elemente ait konsantrasyonlar ölçülmüş; analizler sonucunda, element konsantrasyonları kullanılarak; restoranlarda çalışan personelin, pişirme sırasında oluşan ince partiküllere ve içerdikleri toksik metallere soluma yolu ile maruziyeti sonucu olası sağlık riskleri hesaplanmıştır

Her bir boyut aralığındaki partiküllerin ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları sırasıyla 42,54 ± 1,74, 18,59 ± 9,87, 16,33 ± 9,48, 69,96 ± 50,73 ve 130,17 ± 101,95 $\mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. İnsan sağlığı açısından riskli grup olan ince partiküllerin ($PM_{2.5}$) %55'ini, 0,25 µm ve daha küçük boyutlu partiküllerin ($PM_{<0.25}$) oluşturduğu belirlenmiştir.

Elementel analiz sonucunda, $PM_{2.5}$ partikül boyutunda en yüksek konsantrasyonlarda bulunan iz elementler V, Se, Zn, Cr ve As olarak belirlenmiştir. Elementlerin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla temel bileşen analizi (PCA) gerçekleştirilmiş ve restoranlarda oluşan ince partiküllerin, 4 bileşenden etkilendiği sonucuna varılmıştır. Bu bileşenler sırasıyla; odun kömürü yakılması, iç ortam aktiviteleri (mutfak), toprak metalleri ve yol tozu olarak tanımlanmıştır. Olası sağlık riskleri ile ilgili yapılan değerlendirmeler sonucunda, toplam tehlike indeksinin, kabul edilebilir değerin (1,0) yaklaşık 4 katı olduğu belirlenmiştir. Hayat boyu kanser olma riskinin, sınır değerin oldukça üstünde olduğu; özellikle As ve Cr(VI) elementlerinden kaynaklanan, hayat boyu kanser olma risklerinin dikkate alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boyut Dağılımı, Elementel Kompozisyon, İç Ortam Hava Kirliliği, Partikül Madde.

DETERMINATION OF SIZE DISTRIBUTION AND ELEMENTAL COMPOSITION OF PARTICULATE MATTER IN INDOOR AIR

ABSTRACT

In this study, particulate matter samples were collected from 14 restaurants that cooked with charcoal in Kocaeli, the second most populated city in Turkey. A 5-stage Cascade Impactor was used for sampling, and a total of 24 elements were quantified with ICP-MS. Particulate matter concentrations and elemental compositions were evaluated for 5 different particle size ($PM_{>2.5}$, $PM_{1.0-2.5}$, $PM_{0.5-1.0}$, $PM_{0.25-0..5}$ ve $PM_{<0.25}$). The health risks of the individual metals were calculated to assess the potential health risks associated with inhaling the fine particles released during charbroil cooking.

The average concentrations and standard deviations of particles which are 5 different sizes were found as 42.54 ± 1.74, 18.59 ± 9.87, 16.33 ± 9.48, 69.96 ± 50.73 ve 130.17 ± 101.95 $\mu g/m^3$; respectively. It was concluded that $PM_{<0,25}$ particles which are smaller than 0,25 µm constituted 55% of fine particles ($PM_{2.5}$) which are hazardous for human health.

The major trace elements identified in the $PM_{2.5}$ particle size fraction were found as V, Se, Zn, Cr and As (in descending order). Principle component analysis (PCA) was used to determine the sources of $PM_{2.5}$ and four factors (charcoal combustion, indoor activities (kitchen), crustal metals and road dust) were identified by PCA. According to the health risk assessment, the total HQ was 4 times greater than the acceptable limit (1.0). ELCR was also found as higher than acceptable limit and among the carcinogenic elements, the cancer risks resulting from As and Cr exposure were the highest. Overall, these results indicated that the lifetime cancer risk that is associated with As and Cr(VI) exposure is significant at selected restaurants, which may cause adverse health effects for restaurant workers.

Keywords: Size Distribution, Elemental Composition, Indoor Air Pollution, Particulate Matter.

GİRİŞ

Günümüzde, hızla gelişen ve insan hayatını kolaylaştıran teknoloji, endüstri ve buna bağlı olarak artan enerji tüketimi, birçok çevre sorununu beraberinde getirmektedir. Hızlı nüfus artışı, halkın sosyal ve ekonomik durumlarındaki değişme ile birlikte mevcut kaynaklar yetersiz kalmaktadır. Bu duruma bağlı olarak oluşan plansız endüstrileşme ve kentleşme, çevre sorunlarındaki artışı önemli boyutlara taşımaktadır. İnsan sağlığı açısından düşünüldüğünde en önemli çevre sorunlarından biri olan hava kirliliği, günümüzde tüm insanlığın ve özellikle büyük yerleşim yerlerinin ciddi bir problemidir.

İnsanların zamanlarının büyük bir kısmını geçirdiği ve birçok kirleticiye maruz kaldığı iç ortamlar, son yıllarda daha fazla çalışma gerektiren bir konu haline gelmiştir. Birçok kişi, dış ortamlardaki hava kirliliğinin sağlığa zararları hakkında bilgi sahibi olmasına rağmen, iç ortam hava kirliliği ile insan sağlığı arasında doğrudan bir ilişki olduğunun bilincinde değildir. EPA (Amerikan Çevre Koruma Ajansı) tarafından yapılan çalışmalar ise, iç ortamdaki kirleticilerin seviyesinin dış ortamdaki kirleticilerden yaklaşık 2-5 kat, hatta zaman zaman 100 kat daha fazla olabildiğini göstermiştir (Taner ve diğ., 2011).

Değişen fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu açısından, çevre ve insan sağlığına önemli etkileri olan partikül maddeler, iç ortam havasında önemli kirleticilerden biridir. Dünya çapında, insanların maruz kaldığı partikül madde kirliliğinin yaklaşık %76'sının iç ortam kaynaklarından oluştuğu tahmin edilmektedir (Fullerton ve Bruce, 2008). Bu anlamda, literatürde yapılmış çalışmalarda, birçok iç ortam partikül madde kaynağı tanımlanmış ve bunlardan en önemlileri sigara, yemek pişirme, gaz yağı ile ısınma, odun sobası, hava nemlendirici cihazlar, elektrik motorları, insanlar ve evcil hayvanlar olarak belirlenmiştir (He, 2004). US EPA Partikül Toplam Maruziyet Değerlendirme Metodolojisi çalışmasında (PTEAM – Particle Total Exposure Assessment Methodology), yemek pişirme, iç ortam partikül

madde kaynağı olarak, 2. sırada yer almış ve bu çalışmada $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonunun %25'inin pişirme işlemi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (Lai ve Ho, 2008; Abt ve diğ., 2000).

Dünya çapında, yemek pişirme işlemi sırasında odun, odun kömürü gibi biyoyakıtlar ile kömür, doğal gaz, kerosen (gaz yağı), LPG, elektrik enerjisi gibi çok çeşitli kaynaklar kullanılmaktadır (İşler ve Karaosmanoğlu, 2008). Ülkemizde, ocak başı türündeki restoranlarda kullanılan odun kömürü; dünya çapında da ev ve restoranlarda ızgara amacıyla sıkça kullanılmakta ve çeşitli türde hidrokarbonlar, kükürt bileşikleri, organik ve inorganik kimyasallar, su, az miktarda oksijen ve hatta iz elementlerden (civa ve uranyum gibi.) meydana gelmektedir (Kabir ve diğ., 2011; Susaya ve diğ., 2010). Yapılan çalışmalarda, yakıt olarak odun kömürü kullanılan ocakların, iç ortam hava kalitesini azalttığı ve solunabilir partiküllerin (RSP – Respirable Suspended Particles) ortalama iç ortam konsantrasyonlarını arttırdığı belirtilmiştir (Baek ve diğ., 1997)

Yurt dışında ve ülkemizde, iç ortamlarda partikül madde kirliliği ile ilgili yapılmış birçok çalışma olmasına rağmen, ülkemize özgü olan ocak başı restoranlarda, bu konu ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu tezin amacı, ülkemize özgü olan ve insanlar tarafından sıkça tercih edilen ocak başı restoranlarda oluşan partikül maddelerin kütle konsantrasyonlarının, elementel kompozisyonlarının ve kaynaklarının belirlenmesi, ve bu restoranlarda çalışan personel üzerindeki olası sağlık risklerinin hesaplanmasıdır.

Tez kapsamında, Kocaeli'nin merkez ilçesi olan İzmit'te, 14 ocakbaşı restoranda iç ortam örneklemeleri gerçekleştirilmiştir. 5 bölümden oluşan tezin ilk bölümünde çalışmanın kapsamı, önemi ve amacından kısaca bahsedilmektedir. İkinci bölümde, çalışma konusu ile ilgili literatür araştırmasına ve benzer çalışmalara yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, örnekleme ve analiz sırasında kullanılan cihazların çalışma prensipleri ve teknik özelliklerinden bahsedilmiş, çalışma sırasında elde edilen veri setine uygulanan istatistiksel analiz yöntemleri açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, çalışma sonucunda elde edilen bulgular farklı yönleri ile ele alınmıştır. Partikül madde kütle konsantrasyonları, farklı boyut aralıkları ve restoranlar bazında

değerlendirilmiştir. Elementel analiz sonucunda, 24 elemente ait konsantrasyonlar belirlenmiş ve temel bileşen analizi (PCA), zenginleşme faktörleri ve korelasyon katsayıları yardımı ile elementlerin ortak kaynakları ve birbirleri ile ilişkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Restoranlarda çalışan personelin çalışma sürecince, insan sağlığı açısından daha zararlı olan ince partiküllere ($PM_{2.5}$) maruziyeti sonucu olası sağlık riskleri hesaplanmış ve konunun önemine dikkat çekilmiştir. Son bölümde, çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar derlenmiş ve öneriler sunulmuştur.

Bu çalışma, Türkiye'de, odun kömürü ile pişirme işlemi gerçekleştiren ocakbaşı restoranlarda, partikül madde kirliliğine yönelik olarak yapılan ilk çalışmadır. Ülkemizde, çeşitli mikroçevrelerde gerçekleştirilen çalışmalar mevcut olmakla birlikte, bu çalışma ile, ülkemize özgü ocakbaşı restoranlarda oluşan partikül maddelerin boyutları, elementel kompozisyonları ve insan sağlığına etkileri hakkında bilgi edinilmiştir.

1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Hava Kirliliği

Atmosferi meydana getiren gazların karışımlarından oluşan hava, canlı organizmanın yaşam sürecindeki en önemli öğelerden biridir. Bir insanın günde yaklaşık olarak, 10- 20 m^3 hava gereksinimi vardır (RSHM, 2004).

Atmosferde bulunan gazlar üç grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi; azot, oksijen ve asal gazlar gibi havada devamlı bulunan ve miktarları değişmeyen gazlardır. Bu gazlardan azot, havanın %78'ini; oksijen ise %21'ini oluşturmaktadır (URL-9). İkinci grupta; karbondioksit, su buharı, ozon gibi, havada devamlı bulunan ve miktarları azalıp çoğalan gazlar yer almaktadır. Bu gazların, iklimler üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Üçüncü olarak ise; havada her zaman bulunmayan ve kirletici olarak adlandırılan gazlar yer almaktadır (RSHM, 2004).

Temiz havanın çok açık bir tarifi olmadığı icin hava kirlenmesi üzerinde kantitatif olarak tartışmak oldukça zordur. Pek çok araştırmacı temiz havanın bileşimini Tablo 1.1' de verildiği gibi kabul etmektedir.

Tablo 1.1. Temiz havanın bileşimi (Baumbach, 1996)

Bileşen	Konsantrasyon, ppm
Azot	781000
Oksijen	209300
Argon	9325
Karbondioksit	300-400
Neon	18
Helyum	5
Kripton	1,0
Ozon	0,01 – 0,04

Hava kirliliği atmosferde toz, gaz, duman, koku, su buharı şeklinde bulunan bir veya daha fazla kirleticinin insan, bitki ve hayvan yaşamına, ekolojik dengeye ve eşyaya zarar veren miktar ve sürelerde bulunması olarak tanımlanabilir (İlhan ve diğ., 2006; Müezzinoğlu, 2005).

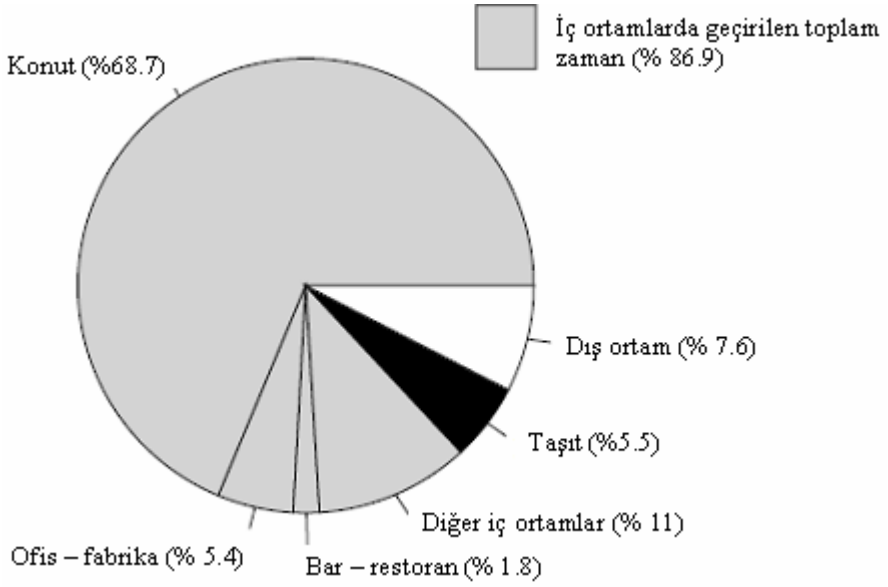
Hava kirliliğinde birçok faktörün etkisi söz konusudur. Bu faktörler içinde insan etkinlikleri ilk sırada yer almaktadır. Bu faaliyetler sonucu havaya çok miktarda SO_x, NO_x, CO ve PM karışmaktadır. Hava kirlenmesinde kirleticilere maruz kalma süresi de, oldukça büyük önem taşımaktadır (Çiçek ve diğ., 2004).

Hava kirliliği kaynakları, temel özellikleri göz önüne alındığında, doğal ve insan (antropojenik) kaynaklı olmak üzere 2 grupta sınıflandırılmaktadır. Volkanlar, bitki örtüsü yangınları, rüzgar etkisiyle oluşan tozlar, okyanuslar ve biyojenik kaynaklar doğal kaynaklar arasında yer alırken; motorlu taşıtlar, sanayi kuruluşları ve ısınma ise antropojenik kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır (Aydın, 2006).

Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerinde oldukça önemli etkileri (akciğer, kalp, damar ve nörolojik hastalıklar gibi) bulunmaktadır. Sağlık etkileri, kişiden kişiye değişmekle birlikte; yüksek risk grubunu yaşlılar, bebekler, kronik kalp ve akciğer rahatsızlığı olan kişiler oluşturmaktadır. (URL-9). Dünyada gelişmekte olan ülkelerde, hava kirliliğine bağlı solunum rahatsızlıkları sonucu, her yıl 0,5 – 1 milyon insan erken ölmektedir (Chaudhary, 2003).

1.1.1. İç ortam hava kirliliği

Konutlar, okullar, resmi binalar, endüstriyel ve endüstriyel olmayan işyerleri (güzellik salonları, hastaneler, kuru temizlemeciler, laboratuarlar, fotokopi merkezleri, restoranlar..vb), iç ortam olarak kabul edilmektedir. İnsanlar, belli kaynaklardan dış ortama verilen kirleticilerin yanı sıra, zamanlarının büyük bir kısmını geçirdikleri (yaklaşık %90) bu ortamlarda da, bazı hava kirleticilerine maruz kalmaktadır. Şekil 1.1' de, daha önce yapılmış bir çalışmada belirlenen, insanların 1 gün içinde, farklı iç ortamlarda geçirdikleri zamanlar, yüzde cinsinden verilmektedir.



Şekil 1.1. İnsanların farklı ortamlarda geçirdikleri zamanlar (Klepeis ve diğ., 2001)

Geçmiş yıllarda, uygun olmayan iklim koşulları ve dış ortam hava kirliliği nedeniyle, iç ortam havası, dış ortamdan daha güvenilir kabul edilirken; 1980'li yıllarda yapılan çalışmalar ile, iç ortamlarda kullanılan yapı, temizlik ve boya malzemelerinin insan sağlığını olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Soysal ve Demiral, 2007). Literatürde yapılmış bir çok çalışmada, iç ortamlardaki kirletici konsantrasyonlarının dış ortamdaki kirletici konsantrasyonlarından daha fazla olduğu dikkat çekmiş ve bu aşamada, "iç hava kalitesi" terimi önem kazanmıştır. ASHRAE 62-2001 Standardında kabul edilebilir iç hava kalitesi; "içinde, bilinen kirleticilerin, yetkili kuruluşlar tarafından belirlenmiş zararlı konsantrasyonlar seviyelerinde bulunmadığı ve bu hava içinde bulunan insanların %80 veya daha üzerindeki oranın havanın kalitesiyle ilgili herhangi bir memnuniyetsizlik hissetmediği hava" olarak tanımlanmaktadır (ASHRAE, 2001).

Günümüzde iç ortam hava kalitesi, tüm dünyada gittikçe artan bir öneme sahiptir. Fakat kabul edilebilir iç ortam hava kalitesini sağlamak ve sürdürmek için, 2 önemli nokta vardır. Bunlardan birincisi, sağlık risklerini en aza indirmek için kirletici seviyelerini mümkün olduğunca düşük seviyede tutmak; diğeri ise bunu gerçekleştirirken, endüstri için en uygun, pratik ve ekonomik çözümler sunmaktır (Tatlı, 2011).

Asbest, biyolojik ajanlar (bakteri, virüs gibi), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), azot dioksit, sülfür dioksit, formaldehit, radon, pestisit, ozon, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs), iz elementler (kurşun, kadmiyum, nikel..vb), uçucu organik bileşikler ve partikül maddeler, iç ortam havasında, insan sağlığını tehdit eden belli başlı kirleticiler arasında yer almaktadır (Cal/EPA, 2005; Bernstein ve diğ., 2008). Bu kirleticilerin türü ve konsantrasyonu, çeşitli iç ortam kaynaklarının (sigara içme, odun/kömür sobaları, elektrik süpürgesi ile süpürme, toz alma, mum kullanımı, yemek pişirme amacıyla kullanılan fırınlar, kerosenli ısıtıcılar, eşyalar ve yapı malzemeleri, evcil hayvanlar..gibi) yanısıra, dış ortam kaynaklarına (dış ortamdaki kirleticilerin iç ortam havasına nüfuz etmesi sonucu-), hava değişim hızına ve dış ortamdan iç ortama olan infiltrasyon oranına göre de değişiklik göstermektedir (Kurutaş, 2009; Ogulei ve diğ., 2006; He, 2004; Vallero ve diğ., 1973; Kılıç, 2010; Nevers, 1994). Partikül madde kirliliği ile ilgili yapılmış bazı çalışmalarda, dış ortam havası, belirgin bir iç ortam kaynağının olmadığı evlerde, ince partiküllerin önemli bir kaynağı olarak tanımlanmıştır (He, 2004).

İç ortamlarda bulunan kirleticilerin, başlıca iç ortam kaynakları ve insan sağlığı üzerine etkileri Tablo 1.2' de verilmiştir.

Tablo 1.2'de tanımlanan kirleticilere ek olarak, nem, sıcaklık gibi termal konfor şartları da, iç ortam hava kalitesini etkileyen önemli parametrelerdendir. İç ortamlar, insanların isteklerini karşılayabilecek nitelikte, uygun sıcaklık, nem, havalandırma ve aydınlatmaya sahip olmalıdır (Motör, 2011). Yetersiz havalandırma, iç ortam kirletici seviyelerinde artışa neden olabilmektedir. (Tatlı, 2011).

Tablo 1.2. Başlıca iç ortam hava kirleticilerinin kaynakları ve olası sağlık etkileri (Cal/EPA, 2005)

Kirletici	Başlıca iç ortam kaynakları	Olası sağlık etkileri
Asbest	Yapı ve izolasyon malzemeleri	Akciğer kanseri, asbestozis
Biyolojik ajanlar (bakteri, virüs..vb)	Zeminden kaynaklanan tozlar, bakımı iyi yapılmamış klimalar, nemlendirici cihazlar, evcil hayvanlar	Allerjik reaksiyonlar, astım, göz, burun ve boğazda tahriş,
Karbon monoksit	Sigara, odun sobası, şömine, garajlardaki taşıtlar	Baş ağrısı, mide bulantısı, faranjit. Yüksek konsantrasyonlarda öldürü.
Formaldehit ve diğer aldehitler	Mobilyalar, duvar kağıtları, boyalar, yakma cihazları, yalıtım malzemeleri	Kanser, göz, burun ve boğazda tahriş, baş ağrısı, allerjik reaksiyonlar, şiddetli astım, akciğer fonksiyonunda azalma
Kurşun	Boyalar, kirlenmiş toprak	Algıda bozukluk (learning impairment)
NO2	Yakıtların yanması	Şiddetli astım, akciğer fonksiyonunda azalma, göz, burun ve boğazda tahriş, çocuklarda solunum hastalıklarında artış
SO2	Yakıtların yanması	
Organik kimyasallar (benzen, kloroform..vb)	Solventler, yapıştırıcılar, temizlik malzemeleri, pestisitler, yapı malzemeleri, boyalar, kuru temizlenmiş elbiseler, oda spreyleri	Kanser, göz, burun ve deride tahriş, baş ağrısı, allerjik reaksiyonlar, şiddetli astım, akciğer fonsiyonunda azalma
Ozon	Dış ortam havasının infiltrasyonu, ozon yayan hava filtreleri, ofis makinaları	Akciğer iltihabı, şiddetli astım, öksürük, göğüs ağrısı
Partikül madde	Sigara, odun sobaları, şömine, yemek pişirme, mum yakma, böcek öldürücü spreyler, ev tozları (Yanma işlemleri)	Ölüm oranlarında artış, akciğer kanseri, sinüs ve solunum enfeksiyonlarına duyarlılık, bronşit, şiddetli astım, akciğer fonsiyonunda azalma
Pestisitler	İnsektisitler, herbisitler, iç ortamlarda kullanılan dezenfektanlar,	Mide bulantısı, baş ağrısı ve baş dönmesi, göz ve deride tahriş, hormonlarda bozulma
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	Sigara dumanı, yemek pişirme, odun yakma	Kanser, gen mutasyonu
Radon	Uranyum taşıyan topraklar, yapı malzemeleri	Akciğer kanseri (özellikle sigara kullananlarda)

1.2. Atmosferik Partikül Madde

Ortalama aerodinamik çapı yaklaşık 0,002 μm ile 100 μm arasında değişen, havada bir süre askıda (süspanse halde) kalabilen, katı veya sıvı fazda birbirlerinden ayrı bulunan taneciklere partikül madde (PM) denilmektedir. Atmosferik kimya ve sağlık etkileri açısından en önemli partiküller ise 0,002 μm - 10 μm boyut aralığındakilerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986).

Atmosferik partikül madde, elementel ve organik karbon, amonyum, nitratlar, sülfatlar, mineral toz, iz elementler ve suyun; kısacası, organik ve inorganik maddelerin kompleks bir karışımıdır (Süren, 2007).

Partiküller; kaynakları, boyut aralıkları, oluşum mekanizmaları, kimyasal kompozisyonları bakımından farklılık göstermekte ve çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleriyle nitelendirilmektedirler (Çoban, 2009). Atmosferik partiküllerin en önemli özelliği ise, onlarca mikrometreden nanometre boyutuna kadar değişebilen büyüklüğüdür. Atmosferik partikül madde ile ilgili oluşum, fiziksel ve kimyasal özellikler, dönüşüm, taşınım ve atmosferden uzaklaşma gibi tanımların yapılabilmesi için partikül madde büyüklüğünün tanımlanması büyük önem taşır (Vallius, 2005). Yapısının karmaşıklığı ve maruziyet tayinindeki partikül boyutunun önemi gibi bazı nedenlere bağlı olarak, partikül maddeler, çeşitli şekillerde tanımlanmaktadır. Örneğin, partikül maddeler, örnekleme ve analiz yöntemine asılı partikül madde, toplam asılı partikül madde veya siyah duman; solunum sistemindeki birikimlerine göre solunabilir partiküller veya torasik (thoracic) partiküller; hem fizyolojik hem örnekleme yöntemine göre ise PM_{10}, $PM_{2.5}$ şeklinde tanımlanmaktadır. (WHO, 2000). Partikül büyüklüğü, gerçek veya eşdeğer çap gibi çeşitli yollarla da tanımlanabilir. Eşdeğer çap hesabında küresel olmayan partiküller eşdeğer kürelerle tanımlanır ve bu eşdeğerlik eşit hacim, eşit kütle veya eşit çökme hızı cinsinden seçilebilir. Çapı 2,5 μm'den daha küçük olan partiküller genel olarak "ince" (fine) partiküller olarak, çapı 2,5 μm' den daha büyük olanlar ise "kaba" (coarse) partiküller olarak adlandırılırlar. Ancak ince ve kaba partiküller arasındaki bu eşdeger çap ayrımı kesin bir sınır değildir (Dilmaç, 2005). "Toplam askıda partikül (TSP)" terimi ise 40-50 μm'den küçük boyutlu partiküllerin kütle konsantrasyonlarını ifade etmektedir (Vallius, 2005).

Hava içerisindeki partiküller, farklı birimler ile ifade edilebilmektedir (Müezzinoğlu, 2005):

- Tanecik sayıları (N/cc)

- Kütlesel karışma oranı veya boyutsuz ppm (10^{-6}) (1 birim kütle partikül / 1 milyon birim kütle hava)
- Kütle/hacim boyutu ($\mu g/m^3$).

Partiküllerin büyüklüğü, kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesi, sağlık etkilerinin, iklim üzerindeki etkilerinin, atmosferdeki kalış sürelerinin ve atmosferden süpürülme mekanizmalarının anlaşılması yönünden çok önemlidir. Örneğin, yanma kaynaklı partiküllerin boyutları 0,003–1 mikrometre arasında değişirken, polen ve toprak gibi doğal kaynaklı partiküllerin boyutları genellikle 2 mikrometrenin üstündedir (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Çeşitli türdeki partiküllerin büyüklükleri Tablo 1.3' de verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı partiküllerin büyüklükleri (Müezzinoğlu, 2005)

Partikül	Boyutu (μm)
İnsan saçı (kalınlığı)	50-300
Çinko tozu	3-100
Sigara dumanı	0,01-1
Kömür tozu	1-100
Baca tozu	1-120
Oto egzoz dumanı	0,03–1,5
Virüsler	0.01
Bakteriler	0,5–40
Deniz tuzu partikülleri	0,04–0,8
Polenler	10–100

Sağlık etkileri açısından düşünüldüğünde ise 2,5 mikrometre ve daha küçük çaptaki partikül maddeler, solunum yoluyla direkt olarak insan vücuduna alındığından insan sağlığı açısından oldukça önem arz etmektedirler.

Hava kaynaklı partikül madde, partiküllerin kaynaklardan doğrudan emisyonundan oluşabileceği gibi (birincil), gazların partikül olarak yoğuşmasından veya kimyasal reaksiyon sonucu partikül olarak yoğuşabilen türlere dönüşümleri sonucu (ikincil) da oluşabilir. Yani, partiküller, oluşum mekanizmalarına göre 2'ye ayrılabilir:

- Birincil partiküller: Çeşitli doğal kaynaklardan (toprak, deniz ve okyanus yüzeyleri, volkanlar, orman yangınlar vs) veya insan faaliyetleri (ısıtma işlemleri, çöp yakma fırınları, buhar jeneratörleri, yangınlar, evsel ısınma işlemleri, trafik, tarım ve inşaat aktiviteleri gibi) sonucu atmosfere direkt olarak yayılan partiküllerdir (Dilmaç, 2005; Süren, 2007). Pek çok kaba partikülün orijini birincil partiküldür ve biyolojik partikülleri, tarım ve inşaat faaliyetleri sonucu oluşan partikülleri, deniz aerosollerini ve yollardan kaynaklı tozları içermektedir (Kurutaş, 2009).

- İkincil partiküller: Atmosferde bir takım kimyasal reaksiyonlar, yoğunlaşma, yüzeye adsorblama sonucu dolaylı olarak oluşan partiküllerdir (Çoban, 2009). Birincil partikül emisyonlarının atmosfere salınmasında etkili olan kaynaklar, örneğin motorlu taşıtlar, evsel ısınma, yakma işlemleri gibi pek çok emisyon kaynağı gaz fazında da çeşitli organik ve inorganik bileşenler oluşturur. Oluşan bazı gaz türleri örneğin, NO_x, SO_x, Nitrik asit (HNO_3) ve amonyak (NH_3) gaz fazından kimyasal reaksiyonlarla sülfat, nitrat ve amonyak içeren partikül fazına dönüşebilir. Sülfatlar ve nitratlar, yaygın ikincil partiküllerdir. Atmosferik gazlar absorpsiyon, çözünme ve yoğunlaşma ile de askıda partikül haline gelebilir (Süren, 2007). İkincil partiküller, genellikle ince boyutlu (2.5 μm'den küçük) partiküllerdir (Yatkın, 2006).

İnce ve kaba partiküller farklı mekanizmalarla hava ortamını terk ederler, farklı örnekleme gerektirirler ve farklı kimyasal kompozisyona sahiptirler. Partiküllerin hava ortamını terketmeleri 2 şekilde gerçekleşir:

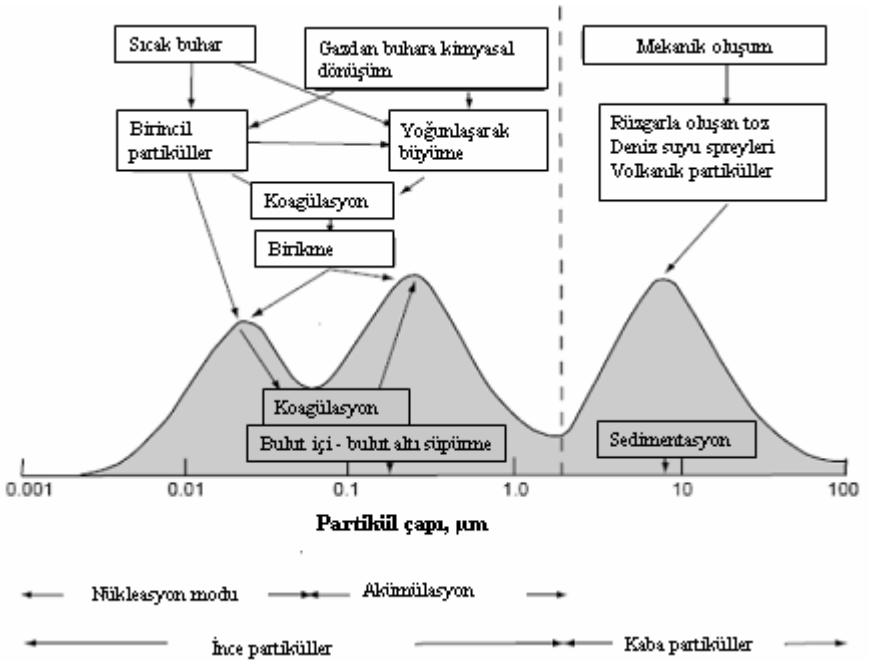
- Kuru çökelme,
- Yaş çökelme.

Kuru çökelme, partiküllerin yerçekimi etkisi altında yeryüzüne dönmeleridir. Bu olaya difüzyon ve çarpışma yardımcı olur. Çarpışma özellikle rüzgârla meydana gelen partiküllerin birbirine ve sert bir yüzeye çarpmaları sonucu gerçekleşir. Difüzyonda da benzer olaylar meydana gelir. Yapılan çalışmalar atmosferdeki partiküllerin ancak %20 sinin bu yolla yeryüzüne döndüğünü göstermektedir. Kalan

%80'i ise yaş olarak çökmektedir. Yaş olarak yeryüzüne çökme başlıca iki şekilde olur:

- Çekirdekleşme,
- Sürüklenme.

Partiküllerin çekirdekleşmeyle yeryüzüne dönmeleri olayında bulutlar arasında bulunan partiküller birer toplanma merkezi gibi davranırlar ve etraflarında su molekülleri veya mikro damlacıklar toplanır (yoğunlaşır). Bu şekilde toplanma veya yoğunlaşma belirli bir miktara gelince partikül etrafındaki suyla birlikte yeryüzüne düşer. Düşme esnasında yoluna rastlayan öteki partikülleri de birlikte sürükler ve onları da yeryüzüne indirir. Yaş yolla partiküllerin yeryüzüne inmesinde çekirdekleşme olayı çok daha etkilidir. Çünkü büyüklüğü 1 µm den küçük olan parçacıklar ancak bu yolla yeryüzüne dönerler (Şamlıoğlu, 2007).



Şekil 1.2. Partikül maddelerin atmosferdeki oluşum evrimi ve büyüklük dağılımı (Mathys ve diğ., 2002)

Şekil 1.2' de partikül maddelerin atmosferdeki oluşum evrimi ve büyüklük dağılımı gösterilmektedir. Görülen 3 farklı partikül boyutu; 0,08 µm'den küçük boyutlardaki partikülleri içeren çekirdekleşme modu (nükleasyon veya Aitken modu); 0,08 – 2 µm

arasındaki boyutlardaki partikülleri içeren akümülasyon (birikme) modu ve 2 μm'den daha büyük boyuttaki partikülleri içeren kaba moddur. Çekirdekleşme (Aitken) modundaki partiküller, genellikle "ultraince partiküller" olarak adlandırılırlar ve volkanik aktiviteler, odun veya fosil yakıt yanması ve diğer yüksek ısıl proseslerin oluşturduğu sıcak buharların yoğunlaşmasıyla atmosfere girerler. Atmosferde birkaç saat içinde moleküllerin yaptığı serbest brownian hareketlerine benzer hareketler ile veya gaz ortamındaki kinetik enerji etkisiyle birbirleriyle çarpışıp yapışma yoluyla büyürler ve akümülasyon (birikme) modu partikülleri oluştururlar. Bu nedenle, çekirdekleşme modundaki partiküller, birikme modundaki partiküllere dönüşmeden önce çok uzak mesafelere taşınamazlar. Bu demektir ki; çekirdekleşme modu partikülleri, daha büyük boyutlu ince partiküllerin aksine, genellikle yerel ölçeklidir (Molnar, 2007).

İnce partiküllerin (0,1–1 μm) bir kısmı atmosferdeki taneciklerin bağlanması; bir kısmı da kimyasal dönüşümle (gaz ve buharların kimyasal olarak partiküle dönüşümü) meydana gelir. Yeteri kadar büyüyen bu partiküller, bulutlardaki damlacıklar tarafından veya yere düşen yağmur damlaları tarafından yakalanarak atmosferden ayrılırlar. 2–100 μm arasındaki kaba partiküller ise genellikle doğal kaynaklıdır. Bunlar; ezme, öğütme, rüzgar, erozyon gibi mekanik işlemler ve bazen endüstriyel kaynaklar vasıtasıyla da atmosfere ulaşabilmektedir. Kaba partiküller, çoğunlukla yerçekimi kuvvetiyle atmosferden ayrılırlar. Bu partiküllerin çökelmesinde bazen bulut ve yağmur aktiviteleri de etkili olmaktadır (Baumbach, 1996; Ayvaz Kahramantekin, 2006).

1.2.1. Partikül maddelerin kaynakları

Atmosferik partikül madde kaynakları en genel şekliyle, doğal ve antropojenik kaynaklar olarak ele alınmaktadır (Yatkın, 2006). Doğal kaynaklar, global ölçekte baskın iken; antropojenik kaynaklar, endüstriyel bölgeler gibi küçük alanlarda daha baskındır (Munzur, 2008).

Doğal kaynaklar arasında; rüzgarlar vasıtasıyla savrulan tozlar ve çöl kumları, dalgalar vasıtasıyla atmosfere salınan deniz tuzu partikülleri, volkanik aktiviteler,

doğal yangınlar, bataklıklar, biyolojik ajanlar (protozoa, bakteriler, virüsler, mantarlar, sporlar, algler ve polenler gibi), bitki örtüsü tarafından atmosfere salınan uçucu organik bileşikler, ekosistemler tarafından yayılan gazlar bulunmaktadır (Yatkın, 2006).

Ulaşım, endüstri dışı yanma işlemleri, endüstri ve yapım ve yıkım aktiviteleri sonucu oluşan uçucu küller, duman, is, metalik oksit ve tuzları ve metal tozları ise partiküllerin antropojenik kaynakları arasında sayılmaktadır (Yollu, 2007). Özellikle yanma işlemleri, hem iç ortam için hem de dış ortam için önemli partikül madde kaynakları arasında yer almaktadır. Tablo 1.4' de, dış ortam havasında, farklı yanma işlemlerinden kaynaklanan, çeşitli boyutlardaki partiküller verilmektedir.

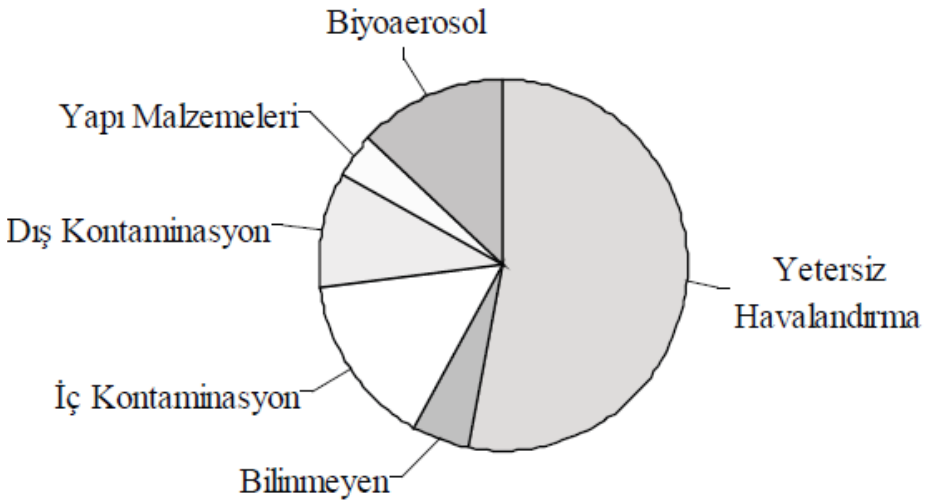
Tablo 1.4. Çeşitli yanma işlemlerinden kaynaklanan partikül maddeler ve boyutları arasındaki ilişki (Müezzinoğlu, 2005)

Yanma İşlemi	Partikül Boyutu
Havaya karışan yanmamış gaz ve buharların atmosferde yoğuşarak oluşturdukları ince toz ve aerosoller	<0,1 μm
Yanma işlemi sırasında oluşan kirlilik moleküllerinin atmosferde yoğuşarak oluşturdukları ince toz ve aerosoller	<0,1 μm
Yakıtların tam yanmamasından ileri gelen duman	1 μm ve civarı
Yanmadan artakalan kül ve yakıt zerreleri	1 μm ve üstü
Püskürtmeli yakma tesislerinden havaya saçılabilen yakıt zerreleri	10 μm ve üstü

Tablo 1.4' den de görüldüğü gibi, bir tek yanma prosesinden bile çok çeşitli boyutlarda partiküller ortama yayılabilmektedir. Bu durum, yanma işlemleri sonucu partikül madde oluşumunun; yakıt tipi (odun, kömür gibi katı yakıtlar; sıvı veya gaz yakıtlar..gibi), yanma koşulları (alevlenme sıcaklığı, hava-yakıt karışımı ve mevcut oksijen miktarı..vb) gibi farklı faktörlere bağlı olduğunu göstermektedir (Nevers, 1994; Wilson ve Karpukhin, 2008). Farklı yakıt türleri ile partikül boyutu arasındaki ilişkinin belirlenmesi için yapılmış bir çalışmada, doğal gaz yanması ile oluşan partiküllerin, kömür ve fuel oil yanması sonucu oluşan partiküllerden daha küçük boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Doğalgaz yanması sonucu oluşan partiküllerin boyutları 15-25 nm arasında değişirken; kömür yanması sonucu 40-50 nm, fuel oil yanması sonucu 70-100 nm arasındaki boyutlarda partikül maddelerin oluştuğu sonucuna varılmıştır (Chang ve diğ., 2004; Wilson ve Karpukhin, 2008).

İç ortamlardaki partikül madde seviyesi; dış ortam faaliyetleri (motorlu taşıtlar, yakıt kullanımı, kentsel atık oluşumu, çevredeki sanayi kuruluşları, tarımsal alanlar ve

hayvan barınakları gibi.), iç ortam faaliyetleri (yemek pişirme, toz alma, temizlik gibi insan faaliyetleri, yapı malzemeleri, hava nemlendirici cihazlar, odun sobası, ısınma ve havalandırma sistemleri gibi), resuspansiyon oranı ve hava değişim oranı gibi parametrelerin bir fonksiyonudur. İç ortamdaki partikül maddelerin diğer bir önemli kaynağı da, yapı kabuğundaki boşluklar ve havalandırma kanalları (aspiratör, kapı, pencere..vb) vasıtasıyla iç ortama giren, dış ortam havasıdır (Cal/EPA, 1999; Alptekin, 2007). Şekil 1.3'de, iç ortam hava kirliliğini etkileyen faktörlerin katkı payları gösterilmektedir.



Şekil 1.3. İç ortam hava kirliliğini etkileyen faktörler (Sağlık Bakanlığı, 2010)

Sigara, yemek pişirme, mum yakılması ve kuru temizlenmiş giysiler, iç ortamlarda, ultra ince partikül kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Wilson ve Karpukhin, 2008). Ultrainces partikül kaynaklarından biri olarak tanımlanan pişirme işlemleri, US EPA Partikül Toplam Maruziyet Değerlendirme Metodolojisi çalışmasında (PTEAM – Particle Total Exposure Assessment Methodology), iç ortam partikül madde kaynağı olarak, 2. sırada yer almıştır (Lai ve Ho, 2008). Pişirme işleminde oluşan partiküllerin büyüklüğü ve kimyasal kompozisyonları, pişirme türüne, pişirme süresine ve kullanılan fırın türüne göre, önemli ölçüde değişmektedir. Dış ortamlarda odun kömürü ile pişirme işlemi ile ilgili yapılmış bir çalışma sonucunda, oluşan partikül maddelerin yaklaşık %80'inin 2,5 μm' den küçük boyutlu partiküllerden ($PM_{2.5}$) kaynaklandığı tespit edilmiştir (Le, 1999).

Yapılan bir başka çalışmada ise, iç ortam faaliyetlerinden biri olan yemek pişirme işlemi sonucunda, boyutları 0,13 – 0,25 μm arasında değişen partiküller oluşurken (Abt ve diğ., 2000); temizlik ve insanların hareketleri sonucunda ise 3 – 4,3 μm çapları arasında partiküller oluştuğu saptanmıştır (Monn, 2001).

1.2.2. Partikül maddelerin fiziksel karakteristikleri

1.2.2.1. Partikül boyutu

Partikülün fiziksel karakteristiğinin temelini oluşturan "boyut" kavramı, çeşitli şekillere ve farklı yoğunluklara sahip olan parçacıkların çaplarını hesaplamak için verilen "equivalent" veya "aerodinamik" çapına bağlıdır. Partikülün taşınmasında, uzaklaştırılmasında, toplanmasında ve solunum yollarında çökelmesinde önemli olan ve partikülün yoğunluğuna bağlı olan aerodinamik çapı; söz konusu partikülle aynı çökme hızına sahip, birim özkütledeki kürenin çapıdır. Ancak, aynı şekil ve fiziksel boyuta sahip ama farklı yoğunluklardaki partiküllerin, aerodinamik çapı da farklıdır. Aerodinamik çapa bağlı olarak; küçük partiküller için (0,5 μm'den küçük) difüzyon olayı baskın iken; büyük partiküller yerçekimi etkisiyle kontrol edilmektedirler (Stakeeva, 2008; Grudzinski, 2007).

Aerodinamik çap, atmosferik partiküllerin; özelliklerinin ve etkilerinin incelenmesi, atmosferdeki çökme oranlarının ve kalma sürelerinin belirlenmesi, solunum sisteminin farklı organlarındaki birikme oranlarının tespit edilmesi ve ışık saçılımı yeteneklerinin karakterize edilmesi açısından çok önemlidir (Grudzinski, 2007; Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986). Çok çeşitli partikül madde ölçüm cihazları, direkt bu parametreyi ölçebilmektedir. Partikül maddelerin aerodinamik çapı ile ilgili bağıntı Denklem (1.1)' de verilmiştir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986);

$$D_a = D_g \times k\sqrt{\frac{P_p}{P_o}} \qquad (1.1)$$

Bu denklemde;

D_a: Partikülün aerodinamik çapı (μm),

D_g: Geometrik çap,
P_p: Partikülün yoğunluğu (g/cm^3),
P_o: Referans yoğunluk (1 g/cm^3),
k: Şekil faktörü (küre için 1,0 alınır) olarak tanımlanmıştır.

PM_x ifadesi, partikül maddenin çapının X μm' den küçük olduğu anlamına gelmektedir. Genellikle X olarak 10 μm, 2,5 μm veya 1 μm değerleri kullanılır (Vallius, 2005).

Stokes çapı, aynı yoğunluğa ve çökelme hızına ait olan kürenin çapıdır. Bu parametre, partikülün ve onun etrafını saran sıvının hızlarının arasındaki farklılık sebebiyle meydana gelen aerodinamik direnç gücüne dayanıklıdır.

Çoğu araştırmada, $PM_{2.5}$ ve PM_{10}, aerodinamik çap ile ifade edilmiştir. Aerodinamik çap ve stokes çapı arasındaki bağıntı Denklem (1.2)' de verilmektedir;

$$D_a = D_s \sqrt{\frac{P_p \times C_s}{C_a}} \qquad (1.2)$$

D_s: Stokes çapı (μm),
C_s, C_a: D_a ve D_s için hesaplanan Cunningham kayma faktörüdür.

Cunningham kayma faktörü, partikül çapı ve hava moleküllerinin ortalama yol uzunluğu arasındaki oranın bir fonksiyonudur.

Düz, küre şeklinde olan partiküller için Stokes çapı, fiziksel ya da gerçek partikül çapına eşittir. Farklı şekillerdeki partiküllerin aerodinamik çapları Tablo 1.5' de, benzer şekil ve farklı yoğunluğa sahip partiküllerin aerodinamik çapları ise Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.5. Farklı şekillerdeki partiküllerin aerodinamik çapları (URL-5)

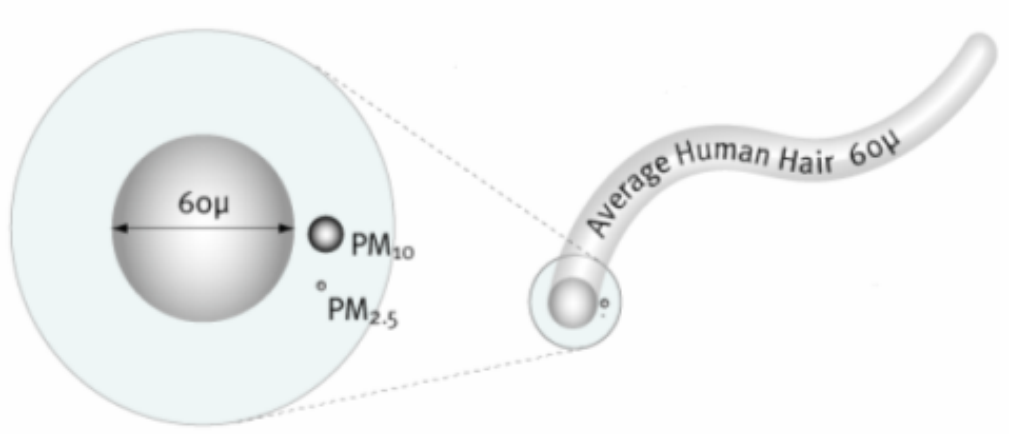
Şekil	Şekil ismi	Partikülün yoğunluğu ve Stoks çapı	Partikülün aerodinamik çapı
	Küre	$P_p = 2,0\ g/cm^3$ $D_{ps} = 1,4\ \mu m$	$D_{pa} = 2\ \mu m$
	Boş küresel kabuğu	$P_p = 0,5\ g/cm^3$ $D_{ps} = 2,8\ \mu m$	
	Düzensiz şekildeki cisim	$P_p = 2,4\ g/cm^3$ $D_{ps} = 1,3\ \mu m$	

Tablo 1.6. Benzer şekil ve farklı yoğunluğa sahip partiküllerin aerodinamik çapları (URL-5)

Şekil	Yoğunluk derecesi	Partikülün yoğunluğu ve Stoks çapı	Partikülün aerodinamik çapı
	Düşük yoğunluklu parçacık	$P_p = 1\ g/cm^3$ $D_{ps} = 2\ \mu m$	$D_{pa} = 2\ \mu m$
	Orta yoğunluklu parçacık	$P_p = 2\ g/cm^3$ $D_{ps} = 2\ \mu m$	$D_{pa} = 2,8\ \mu m$
	Yüksek yoğunluklu parçacık	$P_p = 3\ g/cm^3$ $D_{ps} = 2\ \mu m$	$D_{pa} = 3,5\ \mu m$

Küçük partiküller (0,5 µm'den küçük), Stokes çapı ile en iyi şekilde tanımlanırken; aerodinamik çap, büyük partiküllerin karakterizasyonu için daha kullanışlı bir niceliktir. Bahsedilen 2 fiziksel parametrenin, partikül taşınımı, toplanması, atmosferden uzaklaştırılması ve solunum yollarında birikimi üzerinde oldukça önemli etkileri vardır (Grudzinski, 2007).

$PM_{2.5}$ ve PM_{10} boyutundaki partiküllerin insan saçının boyutu ile karşılaştırılması Şekil 1.4' de verilmiştir.



Şekil 1.4. İnsan saçi ve partiküller arasındaki boyut karşılaştırması (EPA/QPWS, 2006)

EPA tarafından, partikül boyutları için yapılan bir sınıflandırma Tablo 1.7' de verilmiştir.

Tablo 1.7. Partikül boyutları için EPA Terminolojisi (URL-6)

EPA Tanımlaması	Partikül Boyutu
Çok kaba	$d_{pa} > 10\ \mu m$
Kaba	$2,5\ \mu m < d_{pa} \leq 10\ \mu m$
İnce	$0,1\ \mu m < d_{pa} \leq 2,5\ \mu m$
Çok ince	$d_{pa} \leq 0,1\ \mu m$

EPA tarafından partikül boyutuna göre yapılan diğer sınıflandırma ise şöyledir:

- Toplam Askıda Partikül Maddeler (TSP)
- PM_{10}
- $PM_{2.5}$
- 0,1 µm den daha küçük olan partiküller
- Yoğunlaşma ile oluşan partikül maddeler

Toplam Asılı Partiküller (Total suspended particles, TSP); aerodinamik çapı 25-45 mikrometre (1 µm = 0.001 milimetre) arasında olan havadaki partikül maddelerdir.

Partikül Madde > 10 mikron, çok kaba partiküller sınıfına girer.

Partikül Madde < 10 mikron (PM_{10}) kaba partiküller; aerodinamik çapı 10 μm'den daha küçük olan havadaki partikül maddelerdir, yani 2,5-10 μm aralığındaki partiküllerdir.

Partikül Madde < 2,5 mikron ($PM_{2.5}$) ince partiküller; aerodinamik çapı 2,5 μm'den daha küçük olan havadaki partikül maddelerdir. Bu partiküller sadece elektron mikroskobu ile görülebilir.

Partikül Madde < 0,1 mikron (ultra ince partiküller); aerodinamik çapı 0,1 μm'den daha küçük olan havadaki partikül maddelerdir.

Yoğunlaşma ile oluşan partikül madde; yoğunlaşma sonucu olan gazlardan ya da buhardan oluşan partikül maddelerdir. Bu tip partiküller doğal olaylar sonucunda veya kimyasal reaksiyonların sonucunda oluşur. Bunlar, genel olarak partikül madde olmayan malzemelerden ama partikül maddeyi oluşturmak için bacada yoğunlaşan ve/veya çevre havasında soğuma ve yoğuşma ile oluşan maddelerdir; ve bacadan emisyonun verilmesinden hemen sonra (birkaç saniyede içinde) meydana gelmektedir (URL-6).

Partikül madde konsantrasyonu genellikle "$\mu g/m^3$", büyüklüğü "μm", iyonik aerosollerin konsantrasyonu ise "ppb" olarak ifade edilmektedir (Müezzinoğlu, 2005).

1.2.2.2. Boyut dağılımı

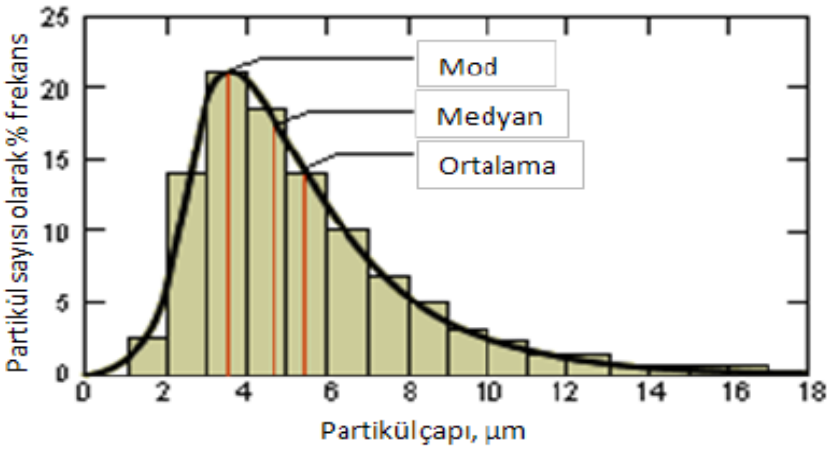
Partikül boyut dağılımı, farklı boyutlara göre ayrılan partiküllerin bağıl miktarlarını belirleyen değerlerin veya matematiksel fonksiyonların listesi veya farklı boyutlarda bulunan partiküllerin oranını gösteren partikül dağılımının frekansı olarak tanımlanabilir (Stakeeva, 2008).

Partikül maddelerin boyut dağılımları; sayı, kütle, yüzey veya hacim dağılımı olarak belirlenebilir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986).

Partikül boyut dağılımı; partiküllerin davranışlarını yöneten çok önemli bir fiziksel parametredir ve aerosol oluşumuyla sonuçlanan atmosferik prosesin tipinin anlaşılmasında ve maruziyet ile risk araştırmalarında daha fazla bilgi sağlamaktadır. Atmosferik partiküller tipik olarak; partikül maddenin, partikül boyut ölçeğindeki bir veya daha fazla nokta etrafında toplanmaya eğilimli olduğu anlamına gelen modlu boyut dağılımına sahiptirler (Vallius, 2005).

Modlu sistem, ilk defa aerosol boyut dağılımını karakterize etmek amacıyla 1978 yılında Whitby tarafından ifade edilmiştir. Partikül boyut dağılımı modlu karakteri, bir yandan partikül oluşumuna yol açan sürekli proseslerin, diğer yandan atmosferden partikül giderimine yol açan proseslerin sonucudur. Böylece, partikül boyut dağılımındaki gözlenebilir modların sayısı, aerosolün yaşına ve farklı boyutlardaki partiküllerin aktif kaynaklarının yakınlığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir, Bununla birlikte partiküllerin ince ve kaba moddaki dağılımlarının, rüzgar hızı, hava sıcaklığı ve bağıl nem gibi meteorolojik şartlara kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu belirtilmiştir. Bazı araştırmacılar da partiküllerin boyut dağılımının sezonluk değişimlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Süren, 2007).

Boyut dağılımını göstermek için en kolay metotlardan birisi Şekil 1.5' deki gibi histogramdır. Partikül maddelerin frekansı, partikül sayısı, yüzeysel alanı ya da kütlesel olarak grafiklenebilir. Partikül çapları, frekansa karşılık, logaritmik eksende çizilirse, Şekil 1.5' deki gibi bir çan eğrisi elde edilmiş olur.

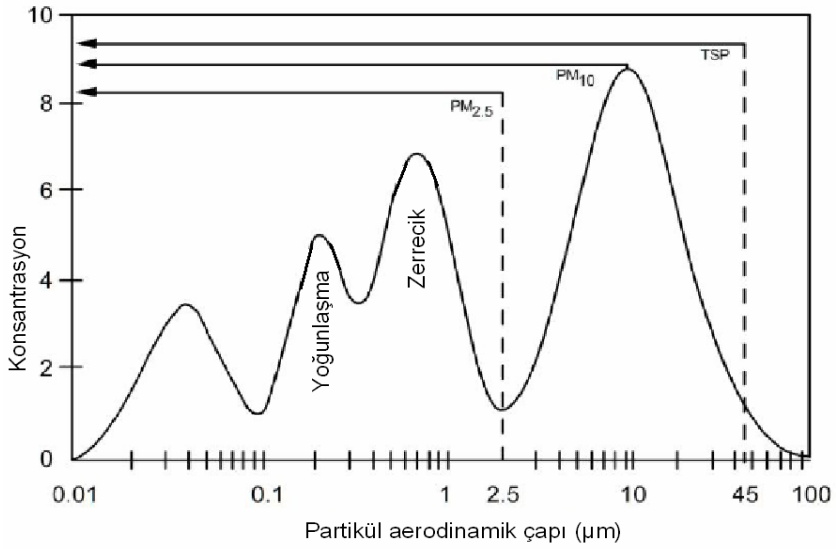


Şekil 1.5. Partikül boyut dağılımının histogramı (URL-4)

Medyan, aritmetik ortalama ve mod, kütle dağılımının karakterize edilmesini sağlar. Medyan, partikül boyut dağılımın orta noktasındaki partikül çapını ifade eder ve aerosol kütlesinin % 50'si daha büyük, diğer % 50'si ise daha küçük çaptaki partiküllerdir. Aritmetik ortalama, dağılımın ortalama partikül çapıdır. Aritmetik ortalama, dağılımın düşük ya da yüksek noktalardaki partikül madde miktarına göre değişkenlik gösterir. Mod, dağılımda en çok tekrar eden değeri ifade eder (Stakeeva, 2008).

İnce ve kaba partikül tanımı ise çift-modlu boyut dağılımı temeline dayanmaktadır. Şekil 1.6, alt atmosferde bulunan farklı boyutlardaki partiküllerin olasılık dağılım grafiğini ve bunların birbirlerine dönüşüm eğilimlerini göstermektedir. (Müezzinoğlu, 2005).

Şekilde görülen ilk mod çok ince olarak da ifade edilen çekirdek modudur. Bu kısımdaki partiküllerin çapları yaklaşık olarak 0.08 μm 'den küçüktür. Bu partiküller doğrudan yanma kaynaklarından veya ortama salındıktan sonra soğuyan gazların yoğuşmasıyla oluşur. Çekirdek modundaki partiküllerin ömürleri 1 saatten kısadır çünkü hızla büyük partiküllerle birleşirler veya bulut ve sis zerreleri için çekirdek görevi görürler. Emisyon kaynaklarından uzak bölgelerde veya yeni partiküller atmosferde henüz oluştuğunda görülür.



Şekil 1.6. Atmosferdeki partikül boyutunun olası kütlesel dağılımı (USEPA, 2010)

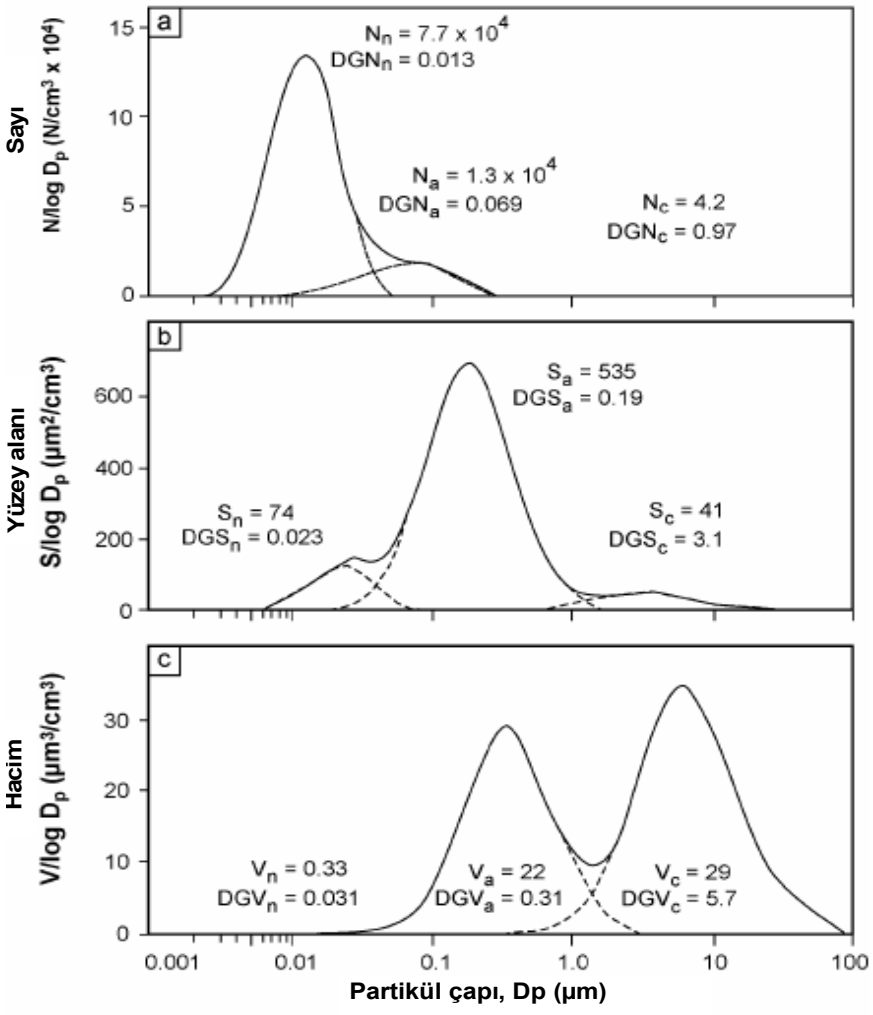
Yığılma modundaki partiküllerin çapları ise yaklaşık olarak 0,08-2 μm arasında değişir. Bu moddaki partiküller yanma kaynakları, uçucu türlerin yoğunlaşması, gazın partiküle dönüşümü ve ince toprak partiküllerinin askıda hale gelmesiyle oluşan ince partiküllerin koagülasyonuyla oluşurlar. Yığılma modunda diğerlerinden farklı olarak iki alt mod görülmektedir. Yaklaşık 0,2 μm 'deki pik gaz faz reaksiyon ürünlerini içeren yoğunlaşma modu, yaklaşık olarak 0,7 μm 'deki pik ise küçük partiküllerin çekirdek modundan su damlacıklarına yapışarak büyümeleriyle oluşan zerrecik modu (droplet) olarak yorumlanmaktadır (Süren, 2007).

Çekirdek modu ve yığılma modu birlikte ince kısım olarak ifade edilen partikülleri oluşturur. Sülfürik asit, amonyum sülfat, amonyum nitrat, organik ve elementel karbon bu boyut aralığında bulunur. Aerodinamik çapları 2-3 μm 'den büyük olan partiküller kaba kısım olarak ifade edilen partikülleri oluşturur. Kaba moddaki partiküller; minerallerin, toprak maddelerinin ve organik kalıntıların mekanik olarak parçalanması ve öğütme aktiviteleri ile ortaya çıkar. Ayrıca bunlara ek olarak polen ve sporlar, deniz tuzları, HNO_3 ve NaCl arasındaki reaksiyon sonucu oluşan nitrat, SO_2'nin reaksiyonları sonucu oluşan sülfat ve temel partikülleri de içerir (Grudzinski, 2007).

Şekil 1.6'dan da görüldüğü gibi gaz ve buharlardan yola çıkarak irileşip partikül sınıfına geçen tanecikler ile; iri tozlar şeklinde havaya salındıktan sonra parçalanıp ufalanarak ince toz grubuna geçenler, kirlenme olayı eskidikçe ortadaki zirvede (mod) birikir. Böylece insan elinin değmeyeceği kadar uzaktaki yerlerde atmosferde görülen orman yangını, fırtına, volkan patlaması vb. bir doğal tozlanma olayının üzerinden yeterince zaman geçtikten sonra, toz irilik sınıfında sadece ortadaki mod kalacaktır. Bu da uzun bir sürenin sonunda tek modlu ve simetrik yani Gauss tipi bir dağılım ortaya çıkacak demektir. Gerçekten insan etkisinden uzak yerlerde toz irilik dağılımı Gauss tipi yani bir çan eğrisi çizen tek modlu bir dağılımdır. Aksine insan etkilerine açık, trafik yolları üzerinde, tozlu fabrikalara yakın vb. yerlerde ise çok sayıda zirveye sahip (multi-modal) toz irilik dağılımları görülmektedir (Müezzinoğlu, 2005).

Şekilde gösterilen 4 temel mod, genellikle oluşumun altında yatan mekanizmalara göre tanımlanır. Yanma ve gazların kimyasal reaksiyonları, ince partikül oluşumuna yol açan en önemli kaynaklardır. Akümülasyon (birikme) modundaki partiküller, genellikle kaba moda dönüşmezler. Ancak, yüksek relatif nem şartları süresince, higroskopik (nem tutma özelliği olan) akümülasyon modundaki partiküller büyür ve ince ve kaba partiküller arasındaki çakışmayı (overlap) arttırır (EPA, 2004; Grudzinski, 2007).

Şekil 1.7' den görüldüğü gibi, çekirdek veya Aitken modu partiküllerin en iyi gözlendiği dağılım sayısal dağılımdır (Şekil 1.7(a)). Bununla birlikte, Aitken mod partiküller, hacimsel dağılımda da tanımlanabilmektedirler. Aynı şekilde; sayısal dağılımına bakıldığında, en fazla sayıda 0,1 μm'den küçük partiküller bulunurken; kütlesel veya hacimsel dağılımı incelendiğinde, en yüksek oranın 0,1 μm'den büyük boyutlu partiküller olduğu görülmektedir. Ayrıca, pik yükseklikleri, konuma (kırsal, kentsel), kaynağa, sıcaklığa, bileşenlerin doymuş buhar basıncına ve aerosolün yaşına göre değişiklik gösterecektir (Grudzinski, 2007).



Şekil 1.7. Çekirdek, akümülasyon (birikme) ve kaba moddaki partiküllerin, partikül numarası (N), yüzey alanı (S) ve hacim dağılımı (V). DGV, DGS ve DGN, sırasıyla; Hacim, yüzey ve sayıya göre geometrik ortalama çap. (Grudzinski, 2007)

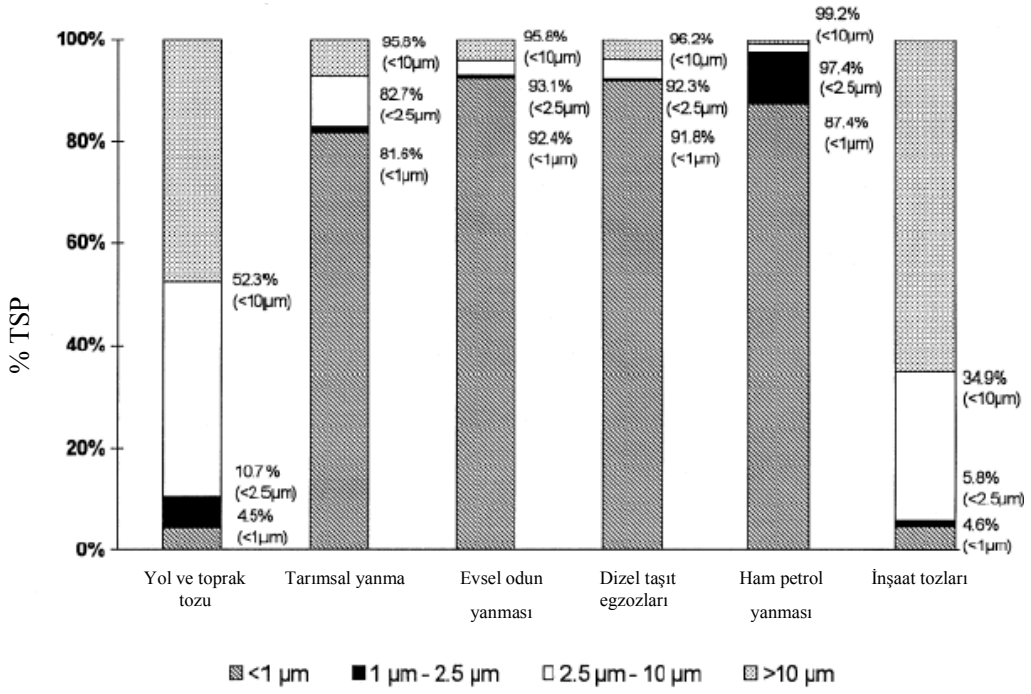
1.2.2.3. Partikül boyutunun önemi

Partikül maddenin toksik etkilerinin anlaşılması ile birlikte hava kalitesi standartları da değişime uğramış, günümüzde 2,5 µm'dan daha küçük çaptaki partiküller için hava kalitesi standartları oluşturulmuştur. PM ile ilgili yapılan araştırmalarda $PM_{2.5}$ ve ölüm arasındaki büyük ilişki tespit edilmiş ve sağlık üzerine etkilerinin belirlenmesinde partiküllerin boyut dağılımının önemi anlaşılmıştır.

Partikül boyutunun;

- Aerosol kaynağının belirlenmesinde,
- Sağlık etkilerinde,
- Estetik ve klimatik etkilerde,
- Yer değiştirme işlemlerinde,
- Atmosferde kalma sürelerinde,
- Görüş mesafesinde önemli etkileri vardır.

Farklı kaynaklardan ve emisyon proseslerinden oluşan partiküller, özellikle fiziksel boyutlarına göre ayırt edilmektedir. Partikül maddelerin, 2 farklı boyut aralığı ($PM_{2.5}/PM_{10}$) arasındaki oran, farklı kaynaklardan oluşan partikül madde miktarının göstergesidir (Harrison ve Yin, 2004). Şekil 1.8'de, daha önce yapılmış bir çalışmada belirlenen partikül boyut aralıkları ve kaynakları arasındaki ilişki gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, yanma işlemleri sonucunda, 1 µm'den küçük boyutlu partiküller, toplam asılı partiküllerin %80'inden fazlasını oluşturmaktadır.



Şekil 1.8. Çeşitli kaynaklardan ve emisyon işlemlerinden kaynaklanan farklı boyutlardaki partiküller (Watson and Chow, 2000)

Ayrıca, partiküllerin taşınması ve yer değiştirme mekanizmaları da partikül boyutu ile doğrudan ilgilidir. 0,1 μm'den daha küçük partiküller molekül gibi davranır ve Brown hareketine benzer hareketler yaparak veya gaz ortamında kinetik enerji etkisiyle birbirleriyle çarpışıp kendi aralarında aglomer oluşturarak büyüyebilirler. 0,1-1 μm arasındaki partiküller havada rüzgar hızına göre çökelir; durgun havadaki çökelme hızları rüzgarların yatay hız bileşeninden daha küçüktür. Çapı 20 μm'den büyük olan tozlar ise çökelme yoluyla durgun havadan etkili bir şekilde ayrılabilirler. Bu nedenle havadan hemen ayrılan parçacıklar hava kirletici olarak fazla önem taşımaz, sadece estetik nedenlerle sakınca oluştururlar. Tablo 1.8'de, yoğunluğu 1 g/cm^3 olan farklı boyutlardaki partiküllerin çökelme hızları verilmektedir.

Tablo 1.8. Yoğunluğu 1g/cm^3 olan küre biçimindeki parçacıkların çökelme hızları (Müezzinoğlu, 2005)

Partikül Boyutu	Çökelme Hızı
0,1 μm	4 x 10^{-5} cm/s
1 μm	4 x 10^{-3} cm/s
10 μm	0,3 cm/s
100 μm	30 cm/s

Partiküllerin ömrü, boyutlarına göre değişim gösterir. Yığılma modundaki $PM_{2.5}$ partiküller normal hava hareketlerinde askıda kalırlar ve oldukça düşük yüzdelerde yüzeylere depolanabilirler. Bunlar atmosferde binlerce kilometre taşınabilirler ve günlerce askıda kalabilirler. $PM_{2.5-10}$ partiküller atmosferde birkaç saat içinde çökelebilirler ve yalnızca kısa mesafelere taşınırlar. Eğer küçük boyutlu $PM_{2.5-10}$ partiküller toz fırtınaları şeklinde atmosferde yüksek bir oranda karışım oluşturmuşlarsa daha uzun miktarlarda askıda kalabilirler ve uzun mesafelere taşınabilirler.

Sağlık etkilerinde partikül boyutu ise şu sebeplerden dolayı önemlidir:

- İnce partiküller ciğerlerde daha derinlere nüfuz edebilirler,
- Yine, ince partiküller ağır metalleri ve organik maddeleri içeren toksik hava kirleticilerini taşıyabilirler.

Çalışmalar ince partiküllerin ($PM_{2.5}$), kaba partiküllere ($PM_{2.5-10}$) göre daha toksik ve dolayısıyla daha güçlü sağlık etkileri olduğunu ortaya çıkarmıştır. $PM_{2.5}$ ciğerlere daha kolay işler, bu nedenle kısa dönem etkileri ve erken ölüm gibi uzun dönem etkilerini görmek daha mümkündür.

Ayrıca, atmosferin değişik kademelerindeki tozluluk ve gaz molekülleri, uzaydan gelen güneş radyasyonunun soğurulma ve dağıtılma sonucu zayıflamasına neden olmaktadır. Saçılmanın derecesi büyük çapta ilgili gaz ve partiküllerin boyutuna bağlıdır. Yarıçapı 0,1 μm' den küçük olan partiküller ve bütün moleküller güneş radyasyonunu görünen ışık bölgesinde belirgin bir şekilde azaltırlar. Bu olay "Rayleight Saçılması" olarak adlandırılır. Yarıçapları 0,1 μm'den büyük olanlar ise "Mie Saçılması" olarak isimlendirilen daha karmaşık bir olaya neden olurlar.

1.2.3. Partikül maddelerin kimyasal kompozisyonu

Oluştukları kaynaklara bağlı olarak, partikül maddeler, birbirlerinden oldukça farklı kimyasal özelliklere sahip olma eğilimindedir. Aerodinamik çapları 0,08 μm'den küçük olan ve aitken modu olarak bilinen partiküller, özellikle yanma işlemlerinden kaynaklanmakta ve bu kaynaklara yakın mesafelerde, oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Boyutları 0,08 μm ile 2,5 μm arasında değişen akümülasyon modu partiküller ise aitken modu partiküllerin koagülasyonu ile oluşmakta ve aitken modu partiküller gibi yanma işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu iki mod, ince partikülleri oluşturmaktadır. 2,5 μm'den küçük boyutlarda olan partikül maddeler genellikle yanma işlemleri sonucu oluşurken; boyutları 2,5 μm'den büyük olan kaba partiküller ise ezme, öğütme, rüzgar erozyonu gibi mekanik proseslerden kaynaklanmaktadır (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986).

Kaba partiküller, kıtalar üzerindeki toprak elementlerinden ve okyanuslardaki deniz tuzu elementlerinden oluşmaktadır. Bu nedenle, kaba partiküllerde temel olarak, Si, Al, Fe, K, Ti, Mn ve Sr gibi elementler bulunmaktadır. Sülfat, nitrat, organik ve elementel karbon, amonyum iyonlarıve çeşitli iz elementler ise özellikle ince partiküllerde bulunmaktadır (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986).

Kirletici kaynakların yanısıra, atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar, uzun taşınım etkileri ve meteorolojik şartlar da partikül maddenin kimyasal kompozisyonunu değiştirmektedir. Atmosferde bulunan veya belirli bir kaynaktan atmosfere verilen partikül halindeki kirleticiler, metal ve metal olmayan farklı yapıdaki bileşenlerin birleşmesi sonucu ortaya çıkar ve organik veya inorganik yapıda olabilir. (Harrison ve Yin, 2004).

Partikül maddeler kimyasal kompozisyonlarına göre, en genel şekli ile, deniz partikülleri, kıta partikülleri, kentsel partiküller ve stratosferik partiküller olmak üzere dört ayrı sınıfta ifade edilebilir (Stakeeva, 2008).

Deniz yüzeyinden küçük damlacıklar şeklinde atmosfere verilen partiküller, atmosferin üst tabakalarına taşınırlar ve düşük relatif nemin bulunduğu bölgelerde sularının buharlaşması sonucu, daha küçük boyutlu katı partikül haline dönüşürler. Daha sonra atmosferde bulunan çeşitli gazlarla (örneğin gaz halindeki amonyak ile) reaksiyona girerek klorür ve sülfatlar meydana getirirler (Nevers, 1994)

Partikül maddenin kimyasal içeriği konusunda yapılan çalışmalar genellikle kıtalar üzerinde yürütülen çalışmalardır. Bu çalışmalarda bulunan sonuçlarda bazı bileşiklerin konsantrasyon oranları Tablo 1.9'da verilmektedir.

Tablo 1.9. Kıta partiküllerinde bulunan bazı bileşiklerin konsantrasyon oranları (Stakeeva, 2008)

Bileşik	Konsantrasyon Oranı, %
SiO_2	40 – 50
Al_2O_3	15
Fe	5,4 - 6,0
CaO	2,4 - 0,9
Na_2O	2 - 1,5
K_2O	1,9 - 1,1
MgO	1,5 - 1,2
TiO	1,0 - 0,2
MnO	0,08 - 0,05

Bu elementlerden başka Cu, Ba, Ni, Sc, Cr, Zn elementleri de yüksek miktarlarda tespit edilmiştir. Denizden ve sanayii bölgelerinden uzakta bulunan bölgelerdeki

atmosferin alt kısımlarında bulunan partiküller toprak kaynaklıdır. Bazı değerlendirmelere göre atmosferdeki bütün partiküllerin %50'si topraktan kaynaklanmaktadır. Ancak, minerallerin ve diğer toprak ürünlerin dağılımının aynı olmamasından dolayı atmosferdeki partiküllerin kimyasal bileşimi de aynı değildir. (Stakeeva, 2008).

Kentsel partiküller ise daha yüksek konsantrasyona sahip olması, dispersivitesi, parçacıkların mikro yapısı ve kimyasal bileşimi özellikleri ile doğal partiküllerden oldukça farklıdır (Stakeeva, 2008). Kentsel partiküller her türlü zararlı maddeleri içerebilir ve ikincil reaksiyonlar sonucunda oluşan yeni ürünler insan sağlığı için daha toksik ve zararlıdır.

Tüm dünyada kentsel alanlardaki partikül maddeler, örnekleme bölgesine göre oranlarının değişmesine rağmen bir takım majör bileşenler içerir. Bu bileşenler ve oluşum şekilleri Tablo 1.10'da verilmiştir.

Tablo 1.10. Kentsel partiküllerin içerdikleri major bileşenler ve oluşum şekilleri (Vallius, 2005)

Bileşen	Oluşum Şekli
Sülfat	Genellikle atmosferdeki kükürt dioksitin oksidasyonu sonucu oluşur.
Nitrat	Genellikle azot oksitlerin (NO, NO_2) oksidasyonu sonucu oluşur. NO_2, SO_2'den daha hızlı okside olur.
Elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC)	Yanma prosesleri (kentsel alanlarda özellikle trafik) birincil karbonlu partikülleri ve yarı-uçucu prekürsörleri ortama yayar.
Amonyum	Amonyum tuzlarının sülfürik ve nitrik asit ile nötralizasyon reaksiyonlarında oluşur.
Klorür	Ana kaynağı deniz spreyleri ve kış boyunca kullanılan buzlanma önleyici tuzlardır. Aynı zamanda elektrik santrali ve çöp yakımıyla oluşan HCl'nin amonyak nötralizyonu ile oluşur.
Biyolojik maddeler	Bakteri, spor, polen ve bitki artıklarından oluşur ve genellikle kaba partikül sınıfındadırlar. Pek çok çalışmada biyolojik bileşen olarak ayrılmak yerine organik karbon bileşeninin bir parçası olarak düşünülür.
Yer kabuğu maddeleri	Toprak tozu ve rüzgarın havalandırdığı yer kabuğu maddeleri bölgesel jeoloji ve yüzey durumunu yansıttığı için oldukça çeşitli bileşimlerdedirler. Genel olarak Fe, Ca, Al, Si, K ve Cl yer kabuğu elementleridir. Yer kabuğu elementleri genellikle öncelikli olarak mekanik etkilerle kaba partikül boyutunda oluşur

Partiküllerin en önemli kimyasal özellikleri şunlardır:

- Elementel kompozisyonu,
- İçerdiği inorganik iyonlar,
- İçerdiği karbonlu bileşikler (organik ve elementel karbon).

Elementel kompozisyon özellikle, kurşun, arsenik, civa ve kadmiyum gibi ağır metallerin sağlık üzerine olası etkilerinden ve kaynak belirleyici olarak kullanılabilmelerinden dolayı önem kazanmaktadır. Potasyum, sodyum, kalsiyum, fosfatlar, sülfatlar, amonyum ve nitrat gibi suda çözülebilir iyonlar da, kaynak belirleme için kullanılabilmektedir. Karbonlu bileşikler ise, organik ve elementel karbondan oluşmaktadır. Organik karbon, PAH'lar, pestisitler, ftalat, karboksil asitler gibi çok çeşitli bileşikleri içerirken; elementel karbon, is, karbon siyahı ve grafit karbonu olarak adlandırılabilmektedir (Wilson and Karpukhin, 2008).

1.2.3.1. Partikül maddelerin elementel kompozisyonu

İnce ve kaba partiküller içindeki element kompozisyonunun belirlenmesi, partikül madde ile insan sağlığı arasındaki ilişkinin ve partikül maddelerin kaynaklarının tespiti açısından önem taşımaktadır. Partikül maddelerin elementel kompozisyonu, en genel şekliyle, yer kabuğu elementleri ve iz elementler olarak tanımlanabilir.

Alüminyum, Si, K, Ca ve Fe gibi metaller, yer kabuğu elementleri olarak adlandırılmaktadır. (Watson ve Chow, 2001). Yer kabuğu elementleri, genellikle öncelikli olarak yer kabuğunun mekanik etkilerle aşınmasıyla kaba partikül boyutunda (aerodinamik çap: 2.5-10 μm); daha sonra ince partikül boyutunda (aerodinamik çap < 2,5 μm) oluşmaktadır (Süren, 2007).

Sağlık yönünden toksik etkiler gösteren iz elementler ise havada bulunan partiküllerin % 0,01-3'ünü meydana getirmektedir (RSHM, 2004). Bu elementler arasında; kurşun, kadmiyum, çinko, nikel, civa, arsenik, selenyum, kobalt gibi metaller önem taşımaktadır. Atmosferik partiküllerde bulunan iz elementlerin, kömür, odun, petrol ve atıkların yanması ve metal üretimi gibi çeşitli kaynakları

mevcuttur. Günümüzde, motorlu taşıtlardan çok, metal proseslerinden ortama yayılan kurşun, insan vücudunda farklı organlarda birikim göstermektedir. Ayrıca, sinir sistemi üzerine de olumsuz etkileri vardır (RSHM, 2004; Finlayson-Pitts ve Pitts 1986; Ayvaz Kahramantekin, 2006). Doğada, çinko ile birlikte bulunan kadmiyum ise, atmosferde bulunan kuru ve yaş birikim sonucu toprağa; buradan da bitkiler aracılığıyla besin zincirine dahil olmaktadır. Soluma sonucu kadmiyuma maruz kalmak, çeşitli nörotoksit ve karsinojenik etkileri beraberinde getirmekte ve kadmiyumun en önemli etkileri böbreklerde ortaya çıkmaktadır (RSHM, 2004; Yatkın, 2006). Nikel, solunum, deri ve sindirim yolu ile insan vücuduna girmektedir. Özellikle, solunum yolu ile vücuda alınan nikelin akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşmektedir (RSHM, 2004). Arsenik ise, çevrede inorganik ve organik formda bulunan bir elementtir. Soluma sonucu arsenik elementine maruziyet ile akciğer kanseri arasında ilişki olduğu, WHO tarafından yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (WHO, 2000). Bazı çalışmalarda, bazı elementler ve elementler arasındaki oranlar, çeşitli kaynaklar için belirgin kaynak profili (tracer – iz) görevi görmektedir. Örneğin, V ve Ni petrol yanmasının göstergesi olarak kabul edilirken; As ve Se genellikle kömür yanması işlemi ile ilişkilendirilmektedir. Bazı çalışmalarda ise Mn ve V arasındaki oran, kömür yanmasının işaretçisi olarak kabul edilmiştir (Finlayson-Pitts ve Pitts 1986). Tablo 1.11'de, çeşitli emisyon kaynaklarından ortama verilen karakteristik elementler gösterilmektedir.

Tablo 1.11. Çeşitli emisyon kaynaklarından ortama salınan karakteristik elementler (Morawska ve Zhang, 2002)

Emisyon Kaynağı	Salınan Karakteristik Element
Yağ yakıtlı elektrik santrali	V, Ni
Motor taşıt emisyonları	Br, Pb, Ba
Çöp yakımı	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg
Kömür yakımı	Se, As, Cr, Co, Cu, Al
Rafineriler	V
Metal madenleri (demir hariç)	As, In (Ni madeni), Cu
Pestisit kullanımı	As
Demir-Çelik fabrikaları	Mn
Mn metali ve kimyasalları üretim tesisi	Mn
Bakır rafinerileri	Cu

Daha önce yapılmış bir çalışmada, ince ve kaba partiküllerdeki element konsantrasyonları hesaplanmıştır. PM_{10} partiküllerdeki temel bileşenler; yer kabuğu elementleri (%25), organik madde (%17), deniz tuzu (%12), elementel karbon

(%10), ve amonyum sülfat (%7) olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde ise özellikle taşıt egzozlarından yayılan Br ve Pb elementleri arasında yüksek bir oran (Br/Pb) olduğu tespit edilmiştir. Böylece, taşıt ekzozlarından kaynaklanan toksik elementlerin, özellikle ince partiküllerde daha fazla konsantrasyonlarda bulunduğu sonucuna varılmıştır (Chan ve diğ., 1997).

Tablo 1.12' de ise kırsal ve kentsel alanlardaki partikül maddelerde bulunan ağır metallerin tipik konsantrasyonları verilmektedir.

Tablo 1.12. Kırsal ve kentsel alanlardaki partiküllerde bulunan tipik ağır metal konsantrasyonları (Nevers, 1994)

Ağır Metal	Konsantrasyon (ng/m^3)	
	Kırsal Alan	Kentsel Alan
Arsenik (As)	1 – 5	3 – 30
Berilyum (Be)	-	0,01 – 2
Kurşun (Pb)	20 – 60	200 – 1000
Kadmiyum (Cd)	0,2 – 2	2 – 20
Krom (Cr)	1 – 5	5 – 30
Kobalt (Co)	0,1 – 1	0,5 – 5
Bakır (Cu)	1 – 10	20 – 150
Mangan (Mn)	10 – 50	20 – 100
Nikel (Ni)	1 – 10	5 – 20
Civa (Hg)	0,05 – 3	0,2 – 2
Selenyum (Se)	0,5 – 3	1 – 10
Vanadyum (V)	1 – 10	10 – 50
Çinko (Zn)	50 – 100	100 – 1000

1.3. Partikül Maddelerin Etkileri

Çok çeşitli kaynaklardan ortama yayılan farklı boyutlardaki partikül maddelerin, çevre ve insan sağlığına çok önemli etkileri bulunmaktadır.

1.3.1. Çevresel etkileri

Atmosferdeki partikül maddeler, görüş mesafesini azaltmakta, güneş ışınlarının enerji taşıdığı dalga boylarında etkili olarak gelen enerji akışını değiştirmekte ve bitkiler, hayvanlar ve eşyalara zarar vermektedirler.

1.3.1.1. Görüş mesafesine etkisi

Hava kirliliğinin en belirgin göstergesi, görüş mesafesindeki azalmadır. Partikül maddelerin görüş mesafesini azaltmasının başlıca nedenleri, havadaki askıda kalmış partiküllerin optik özellikleri ve ışığı saçmalarıdır. Partiküllerin şekli, yüzey karakteristikleri, boyut dağılımı gibi özellikleri de görüşü azaltan etkenlerdir (Süren, 2007).

Yüksek partikül madde konsantrasyonlarının görüş mesafesini azaltması sonucu, ulaşım güvenliği tehlike altına girmektedir. Gelen ışığın saçılması ise yeryüzüne ulaşan radyasyonda değişikliğe yol açmaktadır. Partikül bulunmaması durumunda görüş mesafesinin yaklaşık 300 km civarında olabileceği belirtilmiştir (Ayvaz Kahramantekin, 2006; Kuzu, 2010).

Görüş mesafesi üzerine en çok etkili olan partiküller, büyüklükleri 0,1 – 1 μm arasında olanlardır (Scherbakova, 2010). Partiküllerin higroskobik özellikleri incelendiğinde ise, nem artışıyla görüş netliğinin sürekli azaldığı tespit edilmiştir (Süren, 2007). Partiküllerin görüş mesafesi üzerine etkileri Tablo 1.13'de gösterilmektedir.

Tablo 1.13. Partikül konsantrasyonunun görüş mesafesine etkisi (Şamlıoğlu, 2007)

Konsantrasyon ($\mu g/m^3$)	Görüş mesafesi (km)	Alan
30	40	Kırsal
100	12	Kentsel
200	6	Kentsel
750	1,6	Kentsel (çok kirli)

Partiküllerin, görüş mesafesi üzerindeki etkileri, partikülün şekline de bağlıdır. Bu etkinin matematik formülasyonu olayın karmaşık yapısı nedeniyle zorluklar gösterir. Görüş uzaklığı aşağıda verilen Denklem (1.3) ile hesaplanabilir;

$$V = 5.2\ \rho D_p / KM \qquad (1.3)$$

Burada;

V = Görüş uzaklığı, km

ρ= Partikül yoğunluğu, kg/m³

D_p =Partikül çapı, µm

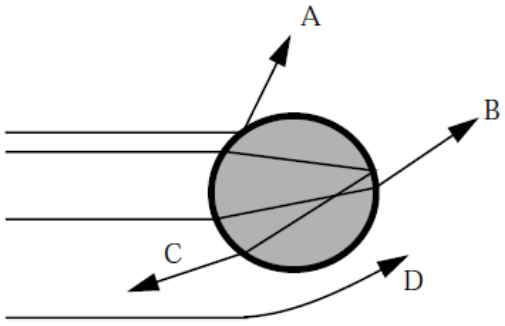
K =Şekil katsayısı, boyutsuz

M=Partikül konsantrasyonu, µg/ m³

1.3.1.2. Işığın saçılması ve iklim üzerine etkisi

Atmosferdeki partiküller ve su damlacıkları, güneş ışığını absorplamakta ve bunun sonucunda da dünyanın yüzeyine ulaşan güneş ışığı miktarı azalmaktadır (Baumbach, 1996).

Solar radyasyon düz bir hat boyunca ilerlerken, atmosferdeki partikül ve gazların bu enerjiye yeni bir yön vermesi saçılma olarak adlandırılır. Saçılmanın derecesi özellikle, ilgili gaz ve partiküllerin boyutuna bağlıdır (Süren, 2007). Kaba partiküller ışığı yüksek oranda saçarken, ince partiküllerin bu özellikleri azdır. Akümülasyon mod aerosollerin atmosferde ışık saçma kapasiteleri ise solar radyasyon dalga boyuyla aynı boyutta olduklarından oldukça fazladır. Gazlar ise, çok küçük boyutta olduklarından, ışık saçma kapasiteleri çok düşüktür (Jacop, 1999). Gaz ve partiküllerle saçıldığında tüm yönlere dağılan ışığın bir kısmı geri dönerek uzayda kaybolurken, kalan kısmı dünya yüzeyine doğru yoluna devam eder (Süren, 2007). Partiküldeki, ışık saçılımını oluşturan mekanizmalar Şekil 1.9' da verilmektedir.



Şekil 1.9. Partiküllerde ışık saçılımını oluşturan mekanizmalar (A: yansıma, B: kırılma, C: kırılma ve yansıma, D: sapma) (Jacop,1999)

Havadaki partikül madde, bulutlar için çekirdek teşkil ederek aynı zamanda dolaylı olarak bulutları da etkilemektedir. Öte yandan partikül madde yapısındaki elemental

karbon, görünür bölgedeki ışığı absorblayarak, mineral tozlar da infraruj bölgesinde ışığı absorblayarak alt atmosferin ısınmasına da neden olmaktadırlar (Finlayson-Pitts ve Pitts 1986).

Aitken çekirdeği olarak adlandırılan 0,1 μm 'nin altında çaplara sahip bulunan aerosollerin, yağış olayını başlatmada önemli rol üstlendiği bilinmektedir (Müezzinoğlu, 2005).

1.3.1.3. Asit depolanmasına etkisi

Yanma sonucunda oluşan kükürt dioksit emisyonları, kükürt trioksite (SO_3) dönüşmektedir. Kükürt trioksit ortamda bulunan nem ile reaksiyona girerek sülfürik asit (H_2SO_4) meydana gelir. Sülfürik asit ise havada aerosoller halinde bulunur. Bu asit aerosollerinin ortamdaki katı partiküller, damlacıklar veya diğer kirleticilerle birleşme eğilimi oldukça fazladır. Bunların dışında, nitrik asit, hidroklorik asit ve amonyum bisülfat, havada bulunan diğer asitler arasındadır (RSHM, 2004).

1.3.1.4. Bitkiler üzerine etkisi

Çeşitli kaynaklardan ortama yayılan partikül maddeler, koagülasyon, kimyasal dönüşüm gibi süreçlerin ardından kuru ve yaş çökelme yolu ile toprak, bitki..vb yüzeyler üzerine çökelmektedir. Bitkiler üzerine çöken partikül maddeler, bitki yaprağının yüzeyini kaplayarak gözeneklerini tıkar ve ışığı engelleyerek bitkinin fotosentez yapmasına engel olur (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Bunun sonucunda, bitkilerde sararma ve çürüme gibi olaylar meydana gelir (Scherbakova, 2010). Defne ağacı ile yapılan çalışmalarda, yapraklardan is ve ince tozların uzaklaştırılması ile ağacın büyüme hızının arttığı gözlenmiştir (Yollu, 2007). Partiküllerin otlar üzerinde birikmesi ve bu otları da hayvanların yemesi, hayvan vücudunda bazı toksik metallerin birikmesine neden olmaktadır. Bu husus da üzerinde dikkatle durulması gereken bir başka çevre sorunudur (Grantz ve diğ., 2003; Scherbakova, 2010). Çin'de yapılmış bir başka çalışmada ise havadaki asılı partiküllerin ülkedeki tarım bitkileri üretiminin % 5–30 oranında azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Chameides ve diğ., 1999).

1.3.1.5. Eşyalar üzerine etkisi

Partiküllerin, eşyalar üzerinde de zararlı etkileri vardır. Özellikle metal yüzeyler, kuru havada partiküllere karşı dayanıklı olmalarına rağmen, nemli havalarda, korozif partiküllerle temas ederlerse, kısa zamanlarda korozyona uğrarlar (Scherbakova, 2010). Tekstil ürünleri partiküler maddelerden kirlenme, erozyon vb. şeklinde etkilenirken, yapı elemanları kirlenme ve aşınma şeklinde zarar görürler (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Alan çalışmaları, şehirleşme ve endüstri merkezlerinde korozyonun kırsal kesime göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca ağır endüstri merkezlerindeki korozyonun daha da büyük olduğu tespit edilmiştir (Şamlıoğlu, 2007).

1.3.2. İnsan sağlığına etkileri

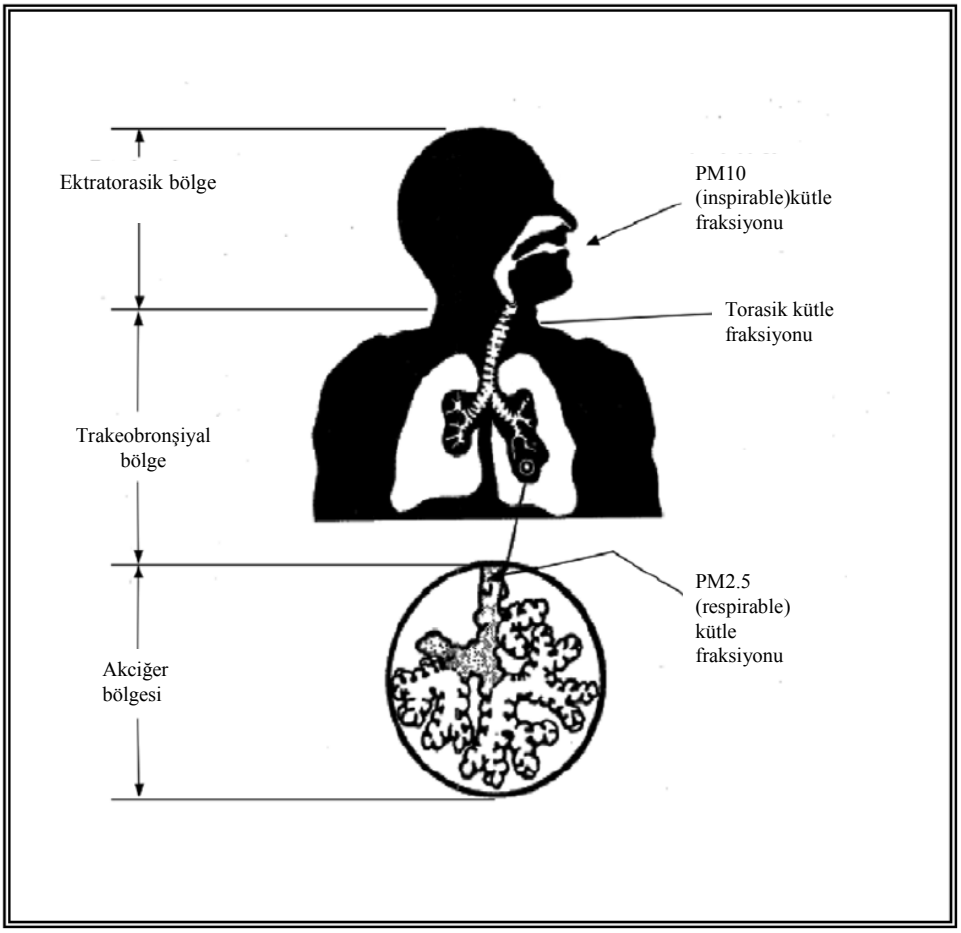
Konsantrasyonları, içerdikleri organik/inorganik bileşenler ve onlarca nanometreden mikrometreye değişen boyutları nedeniyle, partikül maddeler insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır.

Partikül madde insan vücuduna solunum, deri ve besin yolu olmak üzere 3 farklı yolla girmektedir. Bu maruziyet yollarından en temel olanı solunum yolu olduğundan, partikül maddelerin en önemli sağlık etkileri de solunum sisteminde görülür. Bunlar, solunum semptomlarında artış (hava yollarının tahrişi, öksürük ya da nefes darlığı), akciğer fonksiyonunda düşüş, şiddetli astım, kronik bronşit gelişimi, düzensiz kalp atışları, öldürücü olmayan kalp krizleri ve insanlarda kalp ya da akciğer hastalıklarına bağlı erken ölümlerdir (Yatkın, 2006; Kurutaş, 2009). Yapılan epidemiyolojik çalışmalarda, partikül maddeler ile kalp hastalıkları ve ölüm oranı arasında anlamlı istatistiksel korelasyonlar bulunmuş; partikül kirliliği, kalp ritim bozukluğu ve kalp krizi ile de ilişkilendirilmiştir (Koçak, 2006; Scherbakova, 2010). Önceden yapılmış bir çalışmada, bir oto sanayiinde 141 boyacı üzerinde solunum fonksiyon testi (SFT) ve fizik muayene ölçüm yapılmış; ardından, şikayeti olan ve SFT'sinde bozukluk olan kişilere pik ekspiratuar akım hızı (PEFR) takibi ve reversibilite testi yapılmıştır. Bu işçilere 1 hafta izin verilmesinin ardından, işe dönüş

muayenesinde yapılan testler ile bu semptomlarda %20 azalma olduğu gözlenmiştir (Kurutaş, 2009).

İnsan solunum yolları, burun-farinks-larink (ektratorasik bölge) ve nefes borusundan oluşan üst solunum yolları (trakeobronşiyal bölge) ile, nefes borusunun ikiye bölünmesiyle meydana gelen bronşlardan (akciğer bölgesi) oluşur. İnsan solunum yollarını oluşturan 3 bölge, Şekil 1.10'da gösterilmektedir. Ektratorasik bölgede (extrathoracic), 5 μm'den büyük boyutlu partiküller tutulmaktadır (USEPA, 1994). Bronşlar, çok sayıda kapiler hava borucuklarına (bronsiol) ayrılır ve bunlar en sonunda alveol dedigimiz hava kesecikleriyle son bulur. Bu dokulardaki özel membran prosesler sayesinde difüzyon yoluyla havanın oksijeni, kanın karbondioksiti ile yer degiştirir. Böylece temizlenen kan yeniden kalbe ulaşır ve vücuda dağılır. Karbondioksiti artan hava ise girdigi yoldan geriye dönerek nefes verme esnasında dışarı çıkar. Tozlar ve gazlar nemli ve sıcak akciğer alveollerinde kimyasal olarak çözülüp hidrolize olarak kana geçebilirler. Böylece dolaşım sistemine karışan çeşitli zehirli maddeler, hedef seçtikleri diğer organlara kadar ulaşırlar (Müezzinoğlu, 2005). Ayrıca, farklı bileşenlerden oluşan partikül maddeler, akciğerdeki nemle bileşerek aside dönüşmektedir (Yollu, 2007).

Partiküllerin solunum organlarındaki birikme yerleri ve buradaki kalma süreleri bazı fiziksel faktörlere ve özellikle taneciklerin büyüklügüne bağlıdır. $PM_{>2.5}$, PM_{10} (<10 μm) ve $PM_{2.5}$ partiküller, olası sağlık etkileri açısından oldukça farklı etkiler gösterirler (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Kaba partiküller, üst solunum sisteminde depolanırken; PM_{10}, akciğere kadar ulaşıp, kanın içindeki karbon dioksitin oksijene dönüşümünü yavaşlatmakta bu da nefes darlığına neden olmaktadır. Bu durumda oksijen kaybının giderilebilmesi için kalbin daha fazla çalışması gerektiği için kalp üzerinde ciddi bir baskı oluşturmaktadır (Ulutaş, 2010; Scherbakova, 2010). İnce partiküllerin akciğerlerde bulunan alveollerdeki birikimi ise, oldukça dikkate alınması gereken bir konudur. Çünkü bu bölgede partikülleri uzaklaştırmaya yarayan titrek tüyler bulunmamaktadır. 0,1 μm'den daha küçük çaplı olan partiküller, Brownian hareketi sayesinde akciğerlerdeki kapiler hava borularına ulaşarak, buradaki alveol denilen hava keselerine yerleşir ve bu bölgede uzun süre kalır. Genel olarak, 1 μm'den büyük partiküller, bu bölgeye ulaşamadan tutulur.



Şekil 1.10. Partikül maddelerin solunum sistemine giriş yolları ve büyüklüklerine göre etkiledikleri bölgeler (USEPA, 1994)

Partikül maddelerin akciğerlerdeki birikme miktarını etkileyen diğer faktörler ise nefes alma sıklığı ve nefes alıp verme esnasında akciğerlerin hacminde meydana gelen değişimin büyüklüğüdür. Düşük nefes alma sıklığında, partiküllerin kalma süreleri arttığından, birikme yüzdesi oldukça yüksek olmaktadır. Nefes alma sırasında ciğer hacmindeki değişikliğin büyük olması ise çok miktardaki havanın içeri çekilmesini gerektirdiginden havayla birlikte içeri giren zerreciklerin miktarı da çok olmakta ve birikme yüzdesi artmaktadır (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Tablo 1.14'de, partikül boyutu ve solunum sistemi arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 1.14. Partikül boyutu ile solunum sistemi arasındaki ilişki (Scherbakova, 2010)

Partikül boyutu	Solunum sistemi
11 μm ve yukarısı	Solunum sistemine girmez
7 – 11 μm	Burun içinde tutulur.
4,7 – 7 μm	Boğazda (yutak) tutulur.
3,3 – 4,7 μm	Nefes borusu ve ön bronşlarda tutulur.
2,1 – 3,3 μm	Orta kısımdaki bronşlarda tutulur.
1,1 – 2,1 μm	En uç bronşlarda tutulur.
0,65 – 1,1 μm	Solunum borusunda tutulur.
0,43 – 0,65 μm	Akciğer alveollerinde tutulur.

Özellikle, sigara dumanından, motorlu taşıt egzozlarından kaynaklanan ve boyutları 0,01 μm ile 4 μm arasında değişen partiküller, akciğerler için son derece zararlıdır (Müezzinoğlu, 2005).

Literatürde gerçekleştirilmiş bir çok çalışmada, atmosferik partikül madde ve bu maddelerin farklı yaş gruplarındaki insanların sağlığı üzerine olumsuz etkileri arasında ilişki bulunmuştur (Langkulsen ve diğ., 2006; Franck ve diğ., 2011; Scapellato ve diğ., 2009) Partikül maddelerin bazı risk grupları üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmış epidemiyolojik çalışmalardan birinde, okul öncesi (3-6 yaş arası) ve ilk öğretim okulu çağındaki çocuklarda (6-11 yaş arası), partikül madde konsantrasyonundaki artışın, akciğer fonksiyonlarında azalmaya neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Hauck ve diğ., 2004; Koçak, 2006).

Bazı epidemiyolojik çalışmalarda ise bu etkiler, farklı partikül boyutları (UFPs, $PM_{2.5}$ ve PM_{10}'u içine alan) ile ilişkilendirilmiştir (Martin ve diğ., 2005; Hauck ve diğ., 2004). Bu konuda yapılmış bir çalışmada, aerodinamik çapı 10 μm ve daha düşük olan partikül maddelerde (PM_{10}), 10 $\mu g/m^3$ günlük artışın; solunumla ilgili ve kardiyovasküler nedenlere bağlı olan ölüm oranını %0.5 civarında arttırdığı sonucuna varılmıştır (Samet ve diğ., 2000). İnce partiküllerle ($PM_{2.5}$) ilgili yapılmış bir çalışmada ise, $PM_{2.5}$ maruziyetinin 10 $\mu g/m^3$ artması sonucu, ölüm riskinin %8-18 aralığında artış göstermekte olduğu belirtilmiştir (Taner ve diğ., 2011). Genel olarak yapılan çalışmalarda, partikül madde çapı küçüldükçe, sağlık üzerindeki olumsuz etkisinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca partiküller, yüzeyleri üzerine adsorpladıkları diğer kirleticileri, havadaki normal derişimlerinden daha yüksek olarak hassas canlı dokulara ulaştırmakta ve bu maddelerin zararlı etkilerini arttırmaktadır (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Örneğin, asit aerosolleri ile partiküler maddelerin de akciğerlerden alveollere kadar taşınması nedeniyle bu kirleticilerin bir arada bulunduklarında yaptıkları olumsuz sağlık etkileri; her birinin ayrı ayrı yaptığı etkilerden daha fazladır. Bu olumsuz etkiler sonucunda ortaya çıkan önemli rahatsızlıklar arasında; pulmoner fonksiyon bozuklukları, kronik bronşit vakalarında artış, bronşiyal mukoza silialarının temizleme hızında artış, solunum yolları epitel dokusunda kalınlaşma gibi sağlık problemleri yer almaktadır (RSHM, 2004).

1.4. İç Ortam Hava Kalitesi ile İlgili Ulusal ve Ulusararası Standartlar

İç ortam için önemli kriterler olan CO, CO_2, partikül madde ve çeşitli ağır metal konsantrasyonlarının kontrol altında tutulması ve insan ve çevre sağlığı için kabul edilebilir sınırlara çekilmesi amacıyla ülkeler bir takım standartlar geliştirmiştir.

Türkiye'de, 1983 yılında çıkan 2872 sayılı Çevre Kanunu ile birlikte, hava kalitesi ve kirlenmesi konusu ile ilgili bir yönetmelik gereksinimi ortaya çıkmıştır. Bu gereksinime bağlı olarak; her türlü faaliyet sonucu atmosfere yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almayı; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumayı; hava kirliliği sebebiyle çevrede olumsuz etkileri gidermeyi ve bu etkilerin ortaya çıkmamasını sağlamayı amaçlayan "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği (HKKY)", 1986 yılında, 19296 sayılı Resmi Gazetede yayımlanmıştır. Avrupa Birliği uyum sürecinde yapılan çalışmalar ile birlikte, bahsedilen yönetmelik, 3 farklı yönetmelik olarak düzenlenmiş ve yürürlüğe konulmuştur. Bunlar, 7 Ekim 2004 tarih ve 25606 sayılı "Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" (EKHKKY); 13 Ocak 2005 tarih ve 25699 sayılı "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" (IKHKKY) ve 6 Haziran 2008 tarih ve 26898 sayılı "Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği"(HKDYY)'dir.

Bahsedilen yönetmelikler, dış ortam havası için uygulanmakta; yönetmelik kapsamlarında da belirtildiği gibi, iş yeri iç ortamlarında uygulanmamaktadır. Türkiye'de iç ortam hava kirliliği ve kalitesi ile ilgili çalışmalar, 2001 yılında kurulmuş olan İş Sağlığı ve Güvenliği Merkezi tarafından gerçekleştirilmektedir.

Ancak, bahsedilen yönetmeliklerde, PM_{10} kirleticisi için standart mevcut olmasına rağmen; solunum yolu ile maruziyet sonucu insan sağlığı açısından önemli etkileri olan $PM_{2.5}$ kirleticisi ile ilgili standart bulunmamaktadır.

Türkiye'de iç ortam partikül madde konsantrasyonları ile ilgili herhangi bir yasal düzenleme mevcut olmadığından, diğer ülkelerdeki standartlar araştırılmış tablo halinde, karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 1.15'de, farklı ülkelerdeki TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, CO ve CO_2 standartları verilmektedir.

Tablo 1.15. Farklı ülkelerdeki TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, CO_2 ve CO limit değerlerinin karşılaştırılması

	EPA	NAAQS	ASHRAE	OSHA	WHO	AB	KANADA	NORVEÇ
TSP, $\mu g/m^3$	20	-	-	25	-	-	-	-
PM_{10}, $\mu g/m^3$	-	150	150		150	-	-	-
PM2.5, $\mu g/m^3$	-	65	-	*5	25	35	40	20
CO, ppm	9	9[a]	35[b]	4	-	-	-	-
CO_2, ppm	800	N/A	N/A	1000	-	-	-	-

a: 8 saatlik
b: 1 saatlik
*: mg/μ^3

Tablo 1.16'da ise, ülkemizdeki İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Tüzüğü'ne ve İngiltere'de çalışma ortamlarında belirlenen limitlere göre, partikül maddelerde izin verilen element konsantrasyonları verilmiştir. Türkiye'de İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Tüzüğü'ne göre, iş yerlerinde aşılmaması gereken çeşitli elementlerin izin verilen konsantrasyonları incelendiğinde, diğer ülkelerdeki standartlara göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Türkiye için belirlenen Pb, Hg, As ve Cd değerlerinin izin verilen en yüksek konsantrasyonları; İngiltere'de çalışma ortamında aynı elementler için izin verilen en yüksek konsantrasyonlar ile karşılaştırıldığında; Pb için limit değerin ülkemizde ve İngiltere'de aynı olduğu; diğer metallerin ise sırasıyla; ülkemizde, 3,75, 5, ve 4 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 1.16. Türkiye'de ve İngiltere'de izin verilen metal konsantrasyonlarının karşılaştırılması

	İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Tüzüğü, mg/m^3	HSE, mg/m^3 - (8 saatlik)
Pb	0,15	0,15
Hg	0,075	0,02
As	0,5	0,1
Cd	0,1	0,025
Al (PM_{10})	-	10
Al ($PM_{2.5}$)	-	4
Be	-	0,002
Cr	-	0,5
Co	-	0,1
Cu	-	1
Fe (PM_{10})	-	10
Fe ($PM_{2.5}$)	-	4
In	-	0,1
Mn	-	0,5
Ni	-	0,5
Se	-	0,1
Si (PM_{10})	-	10
Si ($PM_{2.5}$)	-	4
Ag	-	0,1
CO_2	-	5000 ppm
CO	-	30 ppm

1.5. Konu ile İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

Çeşitli ülkelerde, iç ortam havasında partikül madde kirliliği ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışma ile benzer yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalara ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Susaya ve diğ. (2010) tarafından, Kore'de yapılmış bir çalışmada, PM_{10} filtreler kullanılarak, barbekü ile pişirmede kullanılan odun kömürünün yanması sonucu oluşan iz elementler ve bu elementlerin insan sağlığına etkileri belirlenmiştir. Dört farklı ülkeden üretilen (Kore, Endonezya, Çin ve Malezya), toplam 11 adet odun kömürü örneği temin edilmiştir. Odun kömürü örneklerinin yanması sonucu oluşan partiküller PM_{10} filtre örnekleri üzerinde toplanmış ve filtre örnekleri mikrodalga asit çözündürme ünitesinde asit ile ekstrakte edilmiştir. Ardından, filtreler üzerinde toplanan partiküllerin element konsantrasyonları, ICP-AES cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çinko (18360 ng/m^3) ve Pb (14720 ng/m^3) elementleri sırasıyla en yüksek konsantrasyonlarda bulunurken; Se (46,5 ng/m^3) ve As (29 ng/m^3)

elementleri ise en düşük konsantrasyonlar olarak tespit edilmiştir. Odun kömürü yanmasının hava kirliliği açısından öneminin anlaşılması için, çalışmada belirlenen ortalama iz element konsantrasyonları, diğer çalışmalarda belirlenen kirletici kaynak türleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre, odun kömürü yanmasının, Zn, Pb ve Cd elementlerinin en önemli kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır. Belirlenen element konsantrasyonları, insan sağlığı üzerindeki etkilerinin incelenmesi için, belli başlı standartlar ile karşılaştırılmıştır. Standartlar ile karşılaştırma sonucunda, bazı iz elementlerin (Pb, Cd ve Mn), kabul edilebilir hava konsantrasyon seviyelerini aştığı tespit edilmiştir. Özellikle, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer – IARC) tarafından kanserojen olarak sınıflandırılan Cd elementinin WHO standardını 59 kat aştığı tespit edilmiş ve Cd emisyonlarına daha fazla önem verilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Armendariz-Arnez ve diğ. (2010) tarafından Batı Meksika'nın merkezi olan Tanaco'da yapılmış bir çalışmada, pişirme işleminin açık ateş ve geliştirilmiş "Patsari" fırınlarda yapıldığı iç ortamlarda, partikül madde örneklemeleri yapılmış ve oluşan partikül maddelerin boyut dağılımı belirlenmiştir. Örneklemelerde, partikül kesme noktaları 2,5 µm, 1,0 µm, 0,5 µm ve 0,25 µm olan, 5 aşamalı Sioutas sıralı örnekleyici ve Teflon filtreler kullanılmıştır. "Patsari" fırın kullanılan evlerde pompa akış hızı 9 L/dk olarak ayarlanırken; açık ateş ile pişirme işlemi yapılan evlerde pompa akış hızı 4,5 L/dk seçilmiştir. Çalışma sonucunda, boyutları 0,25 µm'den küçük partiküllerin ortalama iç ortam konsantrasyonlarının, "Patsari" fırın kullanımı ile %72 azaldığı tespit edilmiştir. 0,25 µm'den küçük boyutlu partiküllerin, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde bulunan oranları incelendiğinde ise; açık ateş kullanılan evlerde, 0,25 µm'den küçük boyutlu partiküllerin, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerin %67'sini oluşturduğu; "Patsari" fırın kullanılan evlerde ise bu oranın %48 olduğu tespit edilmiştir. Açık ateş ve "Patsari" fırın kullanılan evlerde oluşan $PM_{2.5}$ boyutundaki partikül maddelerin ortalama çapları (sırasıyla; 0,42 mm ve 0,59 mm) (mass median diameter) karşılaştırıldığında ise, "Patsari" fırın kullanımı ile ortalama çapın %29 arttığı sonucuna varılmıştır.

See ve Balasubramanian (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı pişirme metotları (buhar ile pişirme, kaynatma, tavada kızartma, az miktarda yağ ile yüksek

sıcaklıkta kızartma, kızgın yağda pişirme) sonucu oluşan $PM_{2.5}$ boyutundaki partikül maddelerin kimyasal karakteristikleri incelenmiştir. CPC model partikül madde örnekleyicisi ile toplanan partikül madde örnekleri, ICP-MS cihazında analiz edilerek metal içerikleri belirlenmiştir. $PM_{2.5}$ konsantrasyonları, buhar ile pişirme, kaynatma, yüksek sıcaklıkta kızartma, tavada kızartma ve kızgın yağda pişirme işlemleri için sırasıyla; 72,3 $\mu g/m^3$, 91,6 $\mu g/m^3$, 120 $\mu g/m^3$ ve 209 $\mu g/m^3$ olarak ölçülmüştür. Analizi yapılan toplam 13 element içinde, Cu, Fe ve Zn elementleri, pişirme dumanında en çok bulunan elementler olarak belirlenmiş; ve bu elementlerin, yiyeceğin kendisinden, kullanılan yağdan ve yanma işleminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen Cr ve Ni gibi elementlerin de, pişirme sırasında yüksek sıcaklığa maruz kalan aletlerden (spatula..vb) ortama yayıldığı belirtilmiştir.

See ve Balasubramanian (2006) tarafından, Singapur'da yapılan bir başka çalışmada ise, gaz ocağı kullanılarak pişirilen Çin yemekleri ile ilgili iç ortam partiküllerinin fiziksel (kütle konsatrasyonu ve boyut dağılımı) ve kimyasal özellikleri (metal kompozisyonu) ve insan sağlığı üzerine etkileri araştırılmıştır. Pişirme işlemlerinin iç ortam partiküllerine katkısının araştırılması için, örneklemeler, pişirme işleminin yapıldığı ve yapılmadığı periyotlarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Örnekleme için, PM_{10} ve $PM_{2.5}$ boyutlarındaki partiküllerin örneklenmesine imkan veren, düşük hacimli hava örnekleyicisi (Airmetric) ve 47 mmlik Teflon filtreler kullanılmıştır. Partikül madde örnekleri, element kompozisyonlarının belirlenmesi için, ICP-MS'de analiz edilmiştir. Sağlık risklerinin hesaplanmasında, solunum yolu ile maruziyete bağlı olarak, insan sağlığı için riskli olan metaller belirlenmiştir. Pişirme işleminin gerçekleşmediği periyotta, ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonu 26,7 $\mu g/m^3$ olarak hesaplanırken; pişirme işleminin gerçekleştiği periyottaki ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonu ise 312,4 $\mu g/m^3$ olarak hesaplanmıştır. Metal konsantrasyonları incelendiğinde, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde en çok bulunan 3 metalin Cu, Fe ve Zn olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Cu, Fe, Zn gibi elementlerin sebze, et, balık gibi besinlerde bulunuyor olmasına ve pişirme sırasında kullanılan aletlerin yüksek ısıyla teması sonrasında bu gibi elementlerin ortama yayılmasına bağlanmıştır. Ayrıca, pişirme işleminde kullanılan yağlar ve LPG'den oluşan yanma ürünlerinin de bu türde elementlerin oluşmasına neden olabileceği belirtilmiştir. Sağlık riskleri

belirlenirken; kanserojen elementler (As, Cd, Cr ve Ni) için ∑ELCR (hayat boyu kanser riski); kanserojen olmayan elementler (Al, Cr ve Mn) için ∑HQ (tehlike indeksi) değerleri hesaplanmıştır. ELCR ve HQ değerleri sırasıyla; $1{,}11\times10^{-4}$ ve 1,54 olarak bulunmuştur. Kanserojen ve kanserojen olmayan riskler ile ilgili 2 değerin de, kabul edilebilir değer olan 1×10^{-6} (∑ELCR) ve 1×10^{0} (∑HQ) 'dan yüksek olduğu ve yemek tezgahlarında çalışanların, pişirme işleminden kaynaklanan emisyonlara solunum yoluyla maruziyeti nedeniyle, önemli sağlık riskleriyle karşı karşıya kaldığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, çalışan diğer personel ve hatta müşterilerin de, önemli miktarda toksik metal içeren ultraince partiküllere maruz kaldığı belirtilmiştir.

Hong Kong'da, Chao ve Wong (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, seçilen 34 evin iç ve dış ortamlarında eşzamanlı olarak, farklı mevsimlerde, $PM_{2.5}$ ve PM_{10} ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Partikül maddeler, Airmetric düşük hacimli portatif hava örnekleyicisi ile toplanmış ve filtreler üzerinde toplanan partikül madde örneklerinin elementel kompozisyonu, PIXE (Proton induced X-ray emission) metodu ile belirlenmiştir. PIXE metodunda, toplam 17 elementin analizi yapılmıştır. Konsantrasyonları belirlenen elementlerin, zenginleşme faktörleri hesaplanarak, olası kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. 10 evde sigara içildiği, 13 evde tütsü yakılması gibi yanma ile ilgili aktivitelerin olduğu ve çoğu evde, yemek pişirme işleminin gerçekleştiği sürenin 0,5 – 4,5 saat arasında değiştiği belirtilmiştir. İnorganik $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsatrasyonları iç ortamda sırasıyla, 6,4 ve 10,2 $\mu g/m^3$; dış ortamda ise 7,9 ve 14,1 $\mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}$ ve PM_{10} partiküllerin ortalama iç ortam / dış ortam (İ/D) konsantrasyonları hesaplandığında; $PM_{2.5}$ partiküllerin İ/D oranlarının, PM_{10} partiküllerin İ/D oranlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum; iç ortamlarda yemek pişirme, sigara ve tütsü yakma gibi yanma kaynaklarıyla ilgili olan ince partiküllerin daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ölçümü yapılan 17 inorganik element arasında, S (kükürt) en yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Al, Ca, Fe, K, Si, Na ve Zn gibi metaller de oldukça yüksek oranlarda bulunurken; Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Ti ve V gibi iz elementler düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. İç ortamlarda bulunan Cu elementinin, yoğun trafik içeren yollara olan mesafeyle ilişkili olduğu; kurşunun ise renkli boyalar (paint color) ve seramik ürünlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Al, Ca, Cl, Fe, Mg, Si, Na ve Ti elementlerinin iç ortam $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranları <0,04

olarak hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak, bu elementlerin kaba partiküllerde, ince partiküllere oranla daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Br, Pb, Ni, K, S, V ve Zn elementlerinin iç ortam $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranları hesaplandığında ise, bu oranın 0,8'den büyük olduğu; buna bağlı olarak bu elementlerin ince partiküllerde daha fazla bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, konsantrasyonları bulunan 17 inorganik elementin, zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır. Hem iç ortam hem de dış ortamlarda, Ca, Fe, Mg, Si, Na ve Ti elementlerinin zenginleşme faktörlerinin 1'e çok yakın olduğu belirtilmiş; ve bu elementlerin büyük olasılıkla topraktan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Zenginleşme faktörlerinin orta büyüklükte olduğu elementler Mn, Ni, K ve V olarak belirlenirken; Br, Cl, Cu, Pb, S, ve Zn elementlerinin zenginleşme faktörlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. S, Cl, Ti, Mn, Ni, Cu ve Zn elementlerinin yüksek zenginleşme değerleri, bu elementler için endüstriyel işlemlerin baskın bir kaynak olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Ezzati ve diğ. (2000) tarafından Kenya'da yapılmış bir çalışmada, pişirme işlemi için odun veya odun kömürü kullanan ve farklı özelliklere sahip ocak (gelişmiş ve gelişmemiş) kullanan 38 evde, asılı partikül madde ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Partikül madde ölçümlerinde, 0,1 – 10 μm boyutlarındaki partiküllerin örneklenmesine olanak veren örnekleyiciler kullanılmıştır. Çalışmada genel olarak, kullanılan ocak (gelişmiş veya geleneksel), yakıt (odun veya odun kömürü) ve yanma (alevli yanma veya için için yanma) türüne bağlı olarak oluşan partikül madde konsantrasyonları belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Odun kömürü kullanan ocaklarda, alevli yanma işlemi süresince, asılı partikül madde konsantrasyonunun, metal gövde ve seramik kaplama bulunan gelişmiş ocaklarda, gelişmemiş ocaklardan % 63 - 65 daha az olduğu belirlenmiştir. Odun kömürü kullanan gelişmiş ocaklar ile geleneksel ocaklar, alevsiz yanmanın gerçekleştiği sürede karşılaştırıldığında ise, gelişmiş ocaklarda dikkate değer bir emisyon azalmasının olmadığı görülmüştür. Partikül madde konsantrasyonlarında en önemli azalmanın ise, odun yerine odun kömürü kullanıldığında gerçekleştiği belirtilmiştir. Pişirme işleminde yakıt olarak, odun yerine odun kömürünün kullanılması sonucunda, partikül madde emisyonlarında %87 azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu oranın, alevsiz yanma sürecinde ise %92 olduğu sonucuna varılmıştır. Odun kullanılan gelişmiş ocak ile odun kömürü kullanılan geleneksel ocak karşılaştırıldığında, yine, odun kömürü

kullanılan geleneksel ocağın, partikül madde konsantrasyonunu %54 azalttığını belirlenmiştir.

Amerika'da yapılan bir çalışmada (Abt ve diğ., 2000), iç ortam faaliyetleri ile partikül boyutları arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışma kapsamında, PM_{10} boyutunda partikül maddeler için hem sürekli hem de 12 saatlik ölçümler gerçekleştirilirken; $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküller için 12 saatlik ölçümler gerçekleştirilmiştir. 12 saatlik partikül madde örnekleri, pompa akış hızı 10 L/dk, ayırma noktası ise 2,5 μm ve 10 μm olan Harvard impaktör ile teflon filtreler üzerinde toplanmıştır. Örneklemeler, 4 evde gerçekleştirilmiş ve bu evlerde en önemli iç ortam partikül madde kaynakları, yemek pişirme, temizlik ve insan hareketleri olarak tanımlanmıştır. Yemek pişirme; yağda kızartma, fırında pişirme, tost yapma ve barbekü işlemlerini içermektedir. Partikül madde örneklemeleri sonucunda, yemek pişirme işleminden kaynaklanan partikül maddelerin ortalama çaplarının 0,13 – 0,25 μm arasında olduğu belirlenmiştir. Temizlik (elektrik süpürgesi kullanımı, toz alma..vb) ve insan hareketleri sonucu oluşan partikül maddelerin ortalama çaplarının ise 3 – 4,3 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan boyut analizi çalışmasında, her bir kaynağın, spesifik boyut aralığındaki partikülleri ortama yaydığı belirtilmiştir. Fırında pişirme, tost yapma ve barbekü işlemleri aerodinamik çapları 0,02 – 0,5 μm arasında değişen partiküllerin kaynağını oluştururken; soteleme, temizlik yapma ve insanların hareketleri, 0,7 – 10 μm çaptaki partiküllerin kaynağı olarak belirlenmiştir. Yağda kızartma işleminin ise, hem $PM_{(0,02-0,5)}$ hem de $PM_{(0,7-10)}$ boyutundaki partiküllerin kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır. Fırında pişirme işleminden kaynaklanan küçük boyutlu partiküllerin ($PM_{(0,02-0,5)}$), yoğunlaşan gaz-fazındaki karbonlu aerosollerden oluşmuş olabileceği belirtilmiştir.

Kore'nin, Seoul ve Taegu şehirlerinde yapılmış bir başka çalışmada (Baek ve diğ., 1997); her şehirde 6 ev, 6 ofis ve 6 restoran olmak üzere, toplam 12 ev, 12 ofis ve 12 restoranda, solunabilir partikül madde örneklemeleri, iç ve dış ortamlarda eşzamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleme yapılan restoranların bir kısmı yakıt olarak LPG, bir kısmı ise hem LPG hem de odun kömürü kullanmaktadır. Solunabilir partikül madde örnekleri, ayırma noktası 3,5 μm olan impaktor kullanılarak

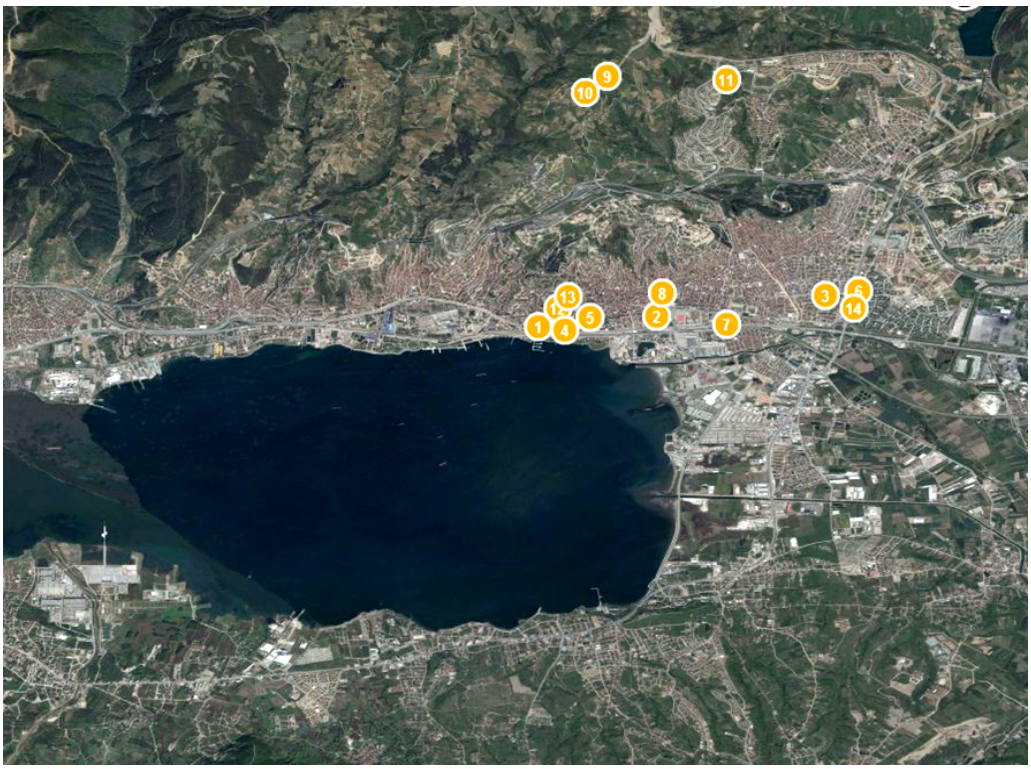
toplanmıştır. İç ortamlarda ortalama partikül madde konsantrasyonları ev, ofis ve restoranlar için sırasıyla; 100 $\mu g/m^3$, 99 $\mu g/m^3$ ve 171 $\mu g/m^3$ olarak ölçülmüştür. Dış ortamlarda ise; ev, ofis ve restoranlarda ölçülen bu değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür (sırasıyla; 80 $\mu g/m^3$, 78 $\mu g/m^3$, 72 $\mu g/m^3$). LPG ve odun kömürü kullanan restoranlar karşılaştırıldığında, odun kömürü kullanan restoranlarda, solunabilir partiküllerin daha yüksek konsantrasyonlarda oluştuğu tespit edilmiştir. Odun kömürü ile pişirme işleminin yapıldığı restoranlardan birinde, yazın ölçülen partikül madde konsantrasyonu 425 $\mu g/m^3$, kışın ölçülen partikül madde konsantrasyonu ise 475 $\mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. Buna bağlı olarak, odun kömürü kullanılan ocakların, özellikle havalandırma şartlarının yetersiz olduğu kış aylarında, iç ortam hava kalitesi üzerinde önemli etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Örnekleme Bölgesinin Özellikleri

Kocaeli ili, Türkiye'nin kuzey batısında, Marmara denizinin doğusuna, İzmit Körfezi kıyısına yerleşmiştir. 1.499.958 nüfus ve 3.623 km^2 yüzölçümü ile, İstanbul'dan sonra ülkenin, nüfusu en yoğun ilidir (URL-2). Kocaeli, 1960'lı yıllardan sonra yoğun bir endüstrileşme sürecine girmiş ve buna bağlı olarak hava, su ve toprak üzerine olumsuz çevre etkilerinde de önemli artışlar gözlenmiştir. Endüstrileşmenin yanı sıra günden güne artan trafik yoğunluğu da, şehrin diğer önemli bir çevre sorunudur.

Çalışma kapsamında, örneklemelerin gerçekleştirildiği bölgenin konumu, Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Örnekleme bölgesi

Bu çalışmada, Kocaeli ilinin merkez ilçesi olan İzmit'te, Mayıs-2010 ve Mayıs-2011 tarihlerinde, 14 farklı ocakbaşı restoranda toplam 14 örnekleme yapılmıştır. Ölçüm yapılan her bir restoran için anketler oluşturulmuş ve bu anketler sonucu derlenen bilgiler Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Her bir restoranda, işletmenin çalışma süresine bağlı olarak, 10-12 saat arasında değişen sürelerde partikül madde ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm süresinin, çalışma süresine bağlı olarak seçilmesinin nedeni, çalışanlar üzerindeki sağlık risklerinin değerlendirilecek olmasıdır.

R14 numaralı restoranda, örneklemenin yapıldığı tarihten 1 hafta önce, R13 numaralı restoranda ise örneklemenin yapıldığı tarihten 1 ay önce tadilat yapıldığı bilgilerine ulaşılmıştır. Örnekleme yapılan tüm restoranların zemini fayans veya granit ile kaplıdır ve örnekleme yapılan tüm restoranlarda, pişirme yakıtı olarak odun kömürü kullanılmaktadır.

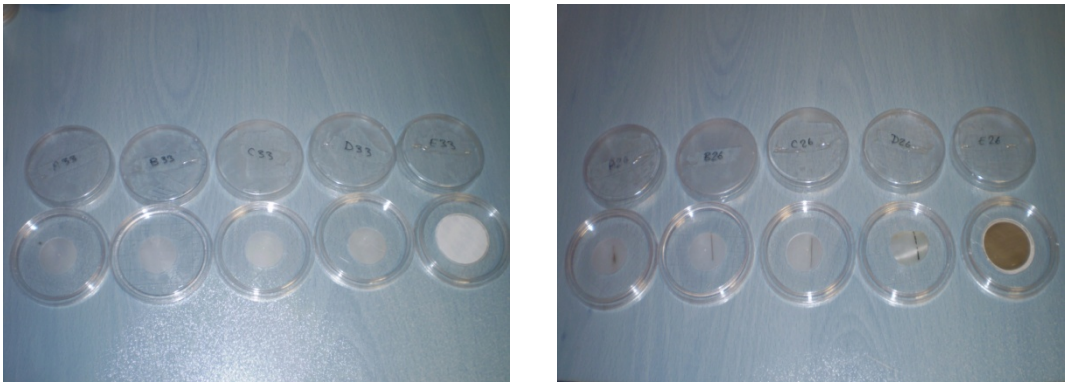
Tablo 2.1. Örnekleme yapılan restoranların özellikleri

Restoran No.	Bina alanı, m^2	Bina yaşı, yıl	Bina konumu	Trafik durumu	Maksimum müşteri kapasitesi	Pişirme cihazı ve sayısı	Havalandırma	Çalışma ortamındaki malzemeler	Kullanılan yakıt	Isıtma Sistemi
R1	25	20	Caddeye 50 m uzaklıkta	Yoğun	25	Ocak (1)	Davlumbaz	Ahşap, Metal	Odun kömürü	-
R2	70	20	Cadde üzerinde	Yoğun	60	Ocak (1)	Aspiratör, klima	Ahşap, Metal, Plastik	Odun kömürü	Doğalgaz, Klima
R3	100	8	Caddeye 500 m uzaklıkta	Orta	50	Ocak (1), doğalgazlı ocak (1)	Davlumbaz	Ahşap, Metal	Odun kömürü, doğalgaz	Klima
R4	20	20	Caddeye 20 m uzaklıkta	Yoğun	40	Ocak (1)	Aspiratör	Ahşap, Metal	Odun kömürü, elektrik	Elektrikli ısıtıcı
R5	110	40	Caddeye 50 m uzaklıkta	Yoğun	90	Ocak (1)	Aspiratör	Ahşap, Metal, Plastik	Odun kömürü	Klima
R6	120	10	Caddeye 500 m uzaklıkta	Orta	70	Ocak (1)	Aspiratör	Ahşap, Metal	Odun kömürü	-
R7	20	11	Cadde üzerinde	Orta	60	Ocak (1), Fırın (1)	Aspiratör	Ahşap, Metal	Odun kömürü, odun, elektrik	-
R8	80	15	Cadde üzerinde	Yoğun	100	Ocak (1)	Aspiratör	Ahşap	Odun kömürü, odun	Soba
R9	100	3	Cadde üzerinde	Yoğun	50	Ocak (1)	Davlumbaz	Ahşap	Odun kömürü	-
R10	50	30	Cadde üzerinde	Yoğun	40	Ocak (1), Tüp (1)	Davlumbaz	Ahşap	Odun kömürü, Elektrik, doğalgaz	Elektrikli ısıtıcı
R11	20	7	Cadde üzerinde	Orta	15	Ocak (1)	Aspiratör	Metal	Odun kömürü	Elektrikli ısıtıcı
R12	15	30	Caddeye 20 m uzaklıkta	Yoğun	20	Ocak (1)	Davlumbaz, Doğal havalandırma	Ahşap, Metal	Odun kömürü, Doğalgaz	-
R13	25	50	Caddeye 25 m uzaklıkta	Yoğun	80	Ocak (1)	Davlumbaz Aspiratör,	Ahşap, Plastik, Metal	Odun kömürü	Klima Elektrikli ısıtıcı
R14	75	18	Cadde Üzerinde	Orta	90	Ocak (1), Fırın (1)	Davlumbaz,	Ahşap, Metal, Plastik	Odun kömürü	-

2.2. Örneklemede Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Partikül madde örneklemeleri

Partikül madde örneklemelerinde, gözenek boyutu 2,0 µm olan 37 mm çaplı ve gözenek boyutu 0,5 µm olan 25 mm çaplı, 2 farklı boyutta teflon (PTFE - politetrafluoroetilen) filtreler kullanılmıştır. Teflon filtrelerin tercih edilmesinin nedeni, dayanıklı olmaları ve element analizi için uygun olmalarıdır. Filtrelerin, örnekleme öncesi ve örnekleme sonrası görünümleri Şekil 2.2'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2.2. Filtrelerin örnekleme öncesi (a) ve örnekleme sonrası (b) görünümleri

Örnekleme öncesinde, filtreler desikatörde 24 saat bekletilmiş ve ardından 19 ^{0}C sıcaklık ve % 55 relatif nem şartları altındaki tartım odasında, "Sartorius CP225D" model hassas terazide tartılmıştır.

Ölçüm sırasında kullanılan pompanın kalibrasyonu "BIOS DryCal DC-2" model kalibratör ile yapılmıştır. Filtre tartımlarının gerçekleştirildiği hassas terazi ve pompa kalibrasyonunun gerçekleştirildiği kalibrasyon cihazı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.3. "Sartorius CP225D" model hassas terazi (a) ve "BIOS DryCal DC-2" model kalibratör (b)

Partikül madde örnekleri, kaba ($PM_{>2.5}$), ince ($PM_{2.5}$) ve ultraince partiküllerin ($PM_{1.0}$) aynı anda ölçülmesine olanak veren "Sioutas sıralı örnekleyici" ve "Leland Legacy pompa" kullanılarak, teflon filtreler üzerinde toplanmıştır. Örneklemelerin yapıldığı pompa ve sıralı örnekleyici Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Örneklemelerde kullanılan sıralı örnekleyici ve pompa

Bu çalışmada kullanılan 5 aşamalı (A-F) Sioutas sıralı örnekleyicinin partikül kesme noktaları (cut points) 2,5 µm, 1,0 µm, 0,5 µm ve 0,25 µm'dir. 2,5µm'den büyük, 1,0-2,5 µm, 0,5-1,0 µm ve 0,25-0,50 µm boyut aralıklarındaki partiküller, sırasıyla, A, B, C ve D aşamalarında toplanırken; 0,25 µm'den küçük partiküller son aşama (final stage) olarak adlandırılan F aşamasında toplanmıştır. A-D aşamaları için 25 mm'lik

filtreler, F aşaması için ise 37 mm'lik filtreler kullanılmıştır. Pompa akış hızı 9 L/dk olarak ayarlanmıştır. Sıralı örnekleyicinin aşamalarına ait görüntüler, Şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Sioutas sıralı örnekleyicinin aşamaları

İç ortam örneklemeleri için, örnekleyici cihazlar, ocakbaşında pişirme işlemi yapan çalışana ve ocağa en yakın noktaya ve bir kişinin ortalama soluma yüksekliği olan 1,5 metre yüksekliğe yerleştirilmiştir. İç ortam ve dış ortam örneklemeleri sonunda toplam 25 kaba ve 100 ince partikül madde örneği toplanmıştır.

Örnekleme işleminden sonra, filtreler tekrar Sartorius CP225D model, 0,01/0,1 mg duyarlılıkta hassas terazide tartılarak, gravimetrik yöntem ile partikül madde kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Filtre tartımları, örnekleme öncesi işlemlerde olduğu gibi, tartım odasında 19 ^{0}C sıcaklık ve % 55 relatif nem şartlarında gerçekleştirilmiştir. Sioutas sıralı örnekleyici ile toplanan filtrelerde $PM_{2.5}$ konsantrasyonlarını hesaplamak için, sıralı örnekleyicinin B-F aşamalarındaki (2,5 µm'den büyük boyuttaki partikül maddelerin toplandığı A aşaması hariç) teflon filtrelerde tutulan partikül maddelerin kütle konsantrasyonları toplanmıştır. A aşamasında tutulan partikül madde konsantrasyonları, kaba partikül ($PM_{>2.5}$) olarak sınıflandırılmıştır. Elde edilen veriler, SPSS programı kullanılarak analiz edilmiştir.

2.2.2. Sıcaklık, relatif nem, karbonmonoksit ve karbondioksit ölçümleri

Her bir örnekleme noktasında, örnekleme yapılan restoranın havasının genel profilini belirlemek amacıyla, sıcaklık, nem, karbonmonoksit ve karbondioksit ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Langan Model L76n (Langan Products, Inc. USA) hava kalitesi ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Cihaz, 10 dakikalık aralıklarla topladığı verileri, 2 adet veri depolayıcısına aktarmaktadır. Bu veri depolayıcılarının birinde sıcaklık ve nem; diğerinde ise CO ve CO2 değerlerine ait veriler depolanmaktadır. Depolanan bu veriler, HOBOware yazılımı kullanılarak elde edilmektedir.

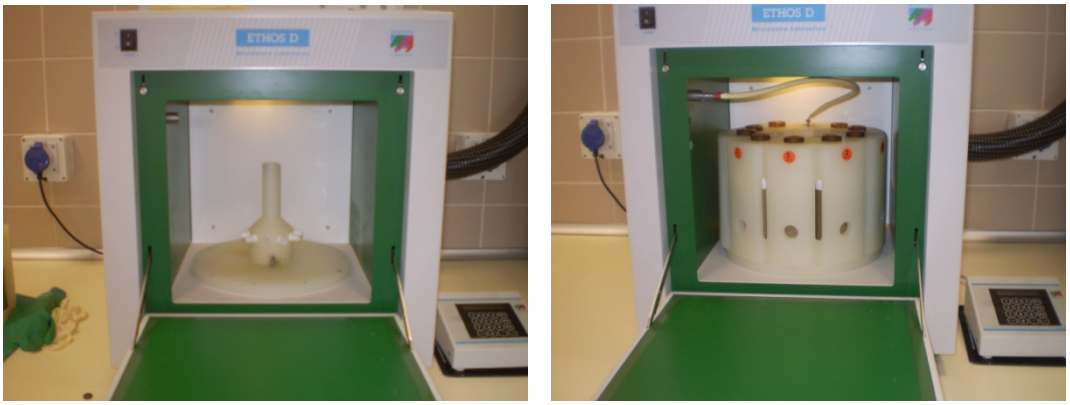
2.3. Elementel Analiz

2.3.1. Mikrodalga asitle çözündürme

Katı fazdaki örneklerin analizi için, örneklerin analize hazırlanması, en çok zaman harcanan ve aynı zamanda bazı olası problemleri de içeren (örneklerin tam çözünmemesi, çözünmeyen kısımların çökmesi sonucu homojen olmayan kısımların oluşması gibi) önemli bir aşamadır.

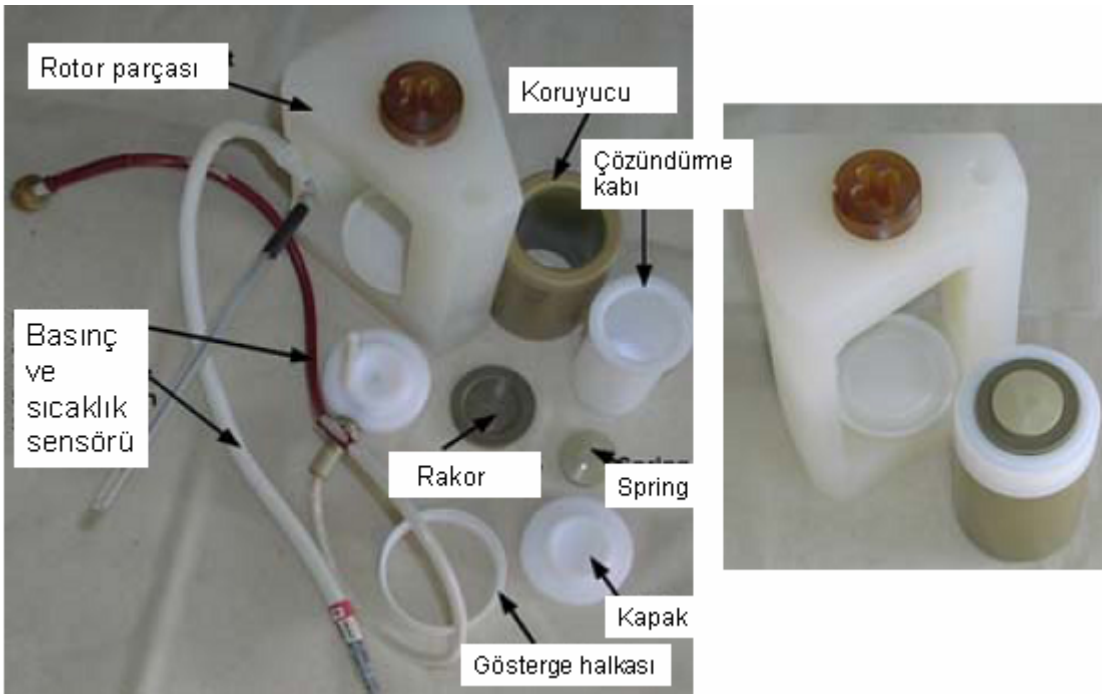
ICP-MS ve ICP-AES ile yapılan analizlerde homojen bir karışım istendiğinden, örnek içerisindeki katı kısmın (filtre, partikül gibi) çözündürülmesi için en uygun yöntemlerden biri "mikrodalga asit çözündürme"dir. Bu yöntem, çözündürme süresini kısaltması ve olabilecek kontaminasyonları azaltması açısından da sıkça tercih edilmektedir (Lima ve diğ., 2000; Grudzinski, 2007).

Bu çalışmada, PTFE (teflon) filtreler üzerinde toplanmış partikül maddelerin elementel analizinin yapılması için öncelikli olarak, Milestone Ethos D mikrodalga asitle çözündürme ünitesinde ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.6'da Milestone Ethos D mikrodalga asitle çözündürme ünitesi görülmektedir.



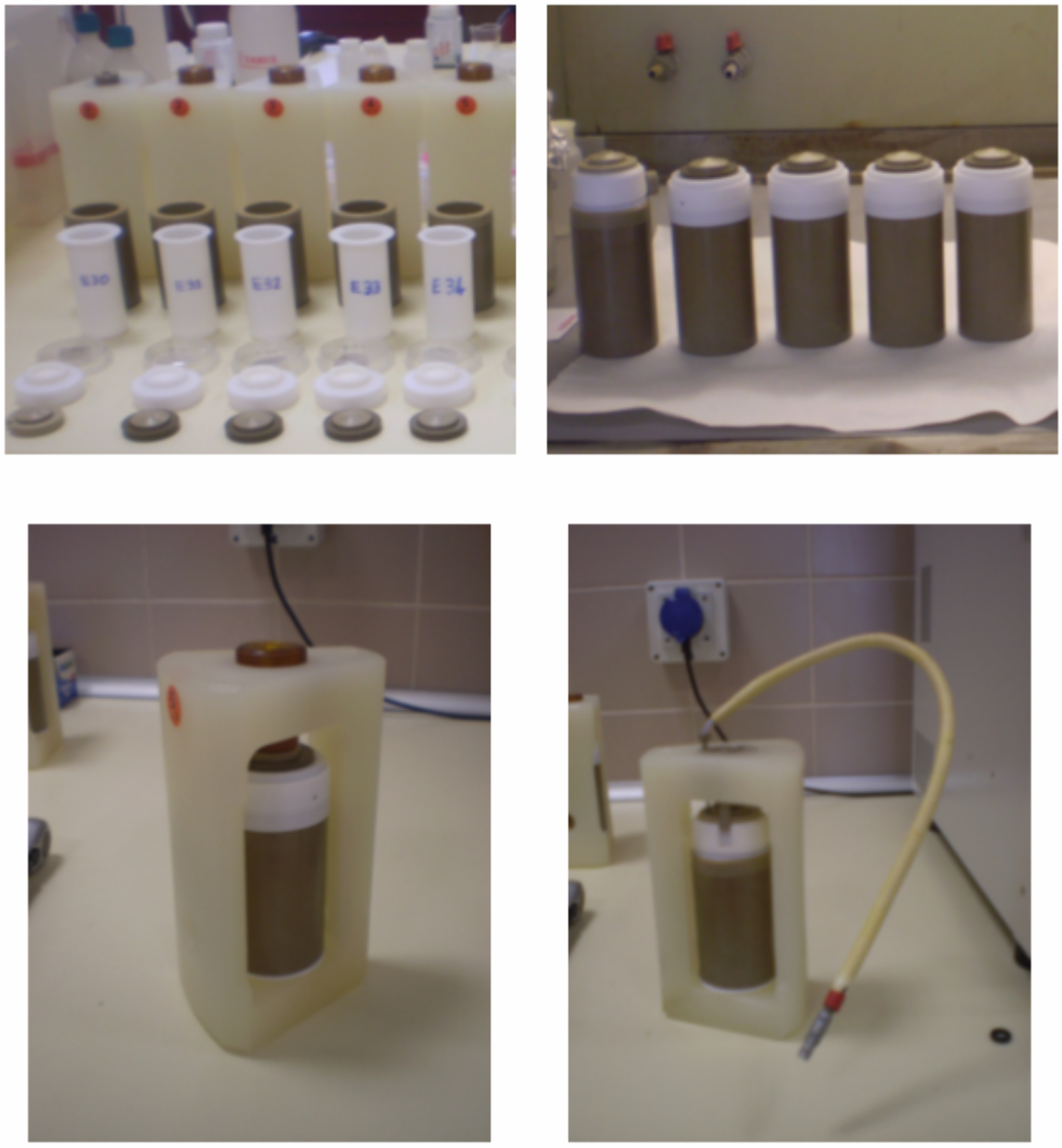
Şekil 2.6. Milestone Ethos D mikrodalga asitle çözündürme ünitesi

Mikrodalga asitle çözündürme ünitesinde 9 adet teflon (PTFE) çözündürme kabı ve sıcaklık ve basıncın kontrol altında tutulabilmesi için 1 adet teflon (PTFE) referans kap bulunmaktadır. Ünitede, aynı anda 10 adet filtre örneği çözündürülebilmektedir. Çözündürme kaplarına ait kısımlar, Şekil 2.7'de verilmiştir. Bu kısımların doğru montajı, maksimum güvenliği ve işletme şartlarını sağlayabilmek açısından önem taşımaktadır.



Şekil 2.7. Mikrodalga asitle çözündürme ünitesinde kullanılan çözündürme kaplarına ait kısımlar

ICP-MS'de analiz edilecek örneklerin, teflon çözündürme kaplarına konulması ve çözündürme kaplarının mikrodalga asitle çözündürme işlemleri için hazırlık aşamaları Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Çözündürme kaplarının mikrodalga asitle çözündürme işlemi için hazırlık aşamaları

PTFE filtreler teflon pens yardımı ile, PTFE (teflon) çözündürme kaplarına yerleştirildikten sonra sırasıyla; 5 ml %65'lik nitrik asit (HNO_3), 1 ml % 30'luk hidroklorik asit (HCl) ve 0,5 ml hidroflorik asit (HF) eklenmiştir. Kaplar kapatıldıktan sonra, 2 aşamalı mikrodalga asit çözündürme programı uygulanmıştır

(Yenisoy-Karakaş ve diğ, 2009). Çözündürme programına ait aşamalar Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Mikrodalga asitle çözündürme programı

Aşama	Süre (dk)	Sıcaklık (^{0}C)	*Isıl Güç (W)
1	5	25 → 180	1000
2	10	180	1000
Havalandırma	30	0	1000

*: Mikrodalga asitle çözündürme ünitesinin ısıl gücü, çözündürülecek filtre örneği sayısına göre ayarlanmıştır. 10 örnek için, 1000 watt tercih edilirken; 5 veya daha az sayıda örnek için 500 watt ile çalışılmıştır.

Bu işlemlerin ardından, çözündürme kaplarının oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve kaplar açılmıştır. Kapların içindeki asidik sıvı 50 ml'lik deney tüplerine aktarılarak, deiyonize su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Deiyonize su temini için, Milipore Synergy 185 Ultrasafsu cihazı kullanılmıştır.

Filtre kağıdından gelen metal konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, aynı işlemler, iki farklı boyuttaki boş filtreler için de yapılmıştır.

2.3.2. ICP-MS analizleri

Partikül maddelerin elementel analizinde atomik absorpsiyon (AAS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), X-ışını floresans yöntemi (XRF) gibi bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu metotlara, 80'li yılların ikinci yarısından sonra, birçok element için düşük gözlenebilme sınırı, yüksek seçicilik, iyi doğruluk ve kesinliğe sahip olan ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle spektrometri) eklenmiş ve bu teknikle yapılan çalışmalarda son yıllarda hızlı bir artış kaydedilmiştir (Skoog ve diğ., 2007).

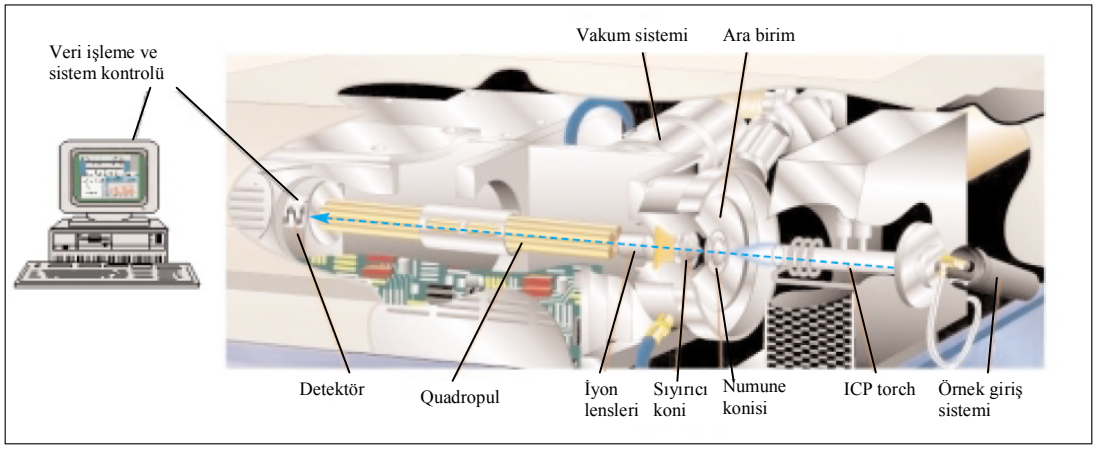
ICP-MS, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir (URL-1). ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülmektedir. ICP-MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı

örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde (nanogram-pikogram/L) hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Her element için ölçüm zamanı 10 saniyedir. Bu cihazın en önemli avantajları, kütle spektrometrik belirlemenin optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırları sağlaması, kütle spektrumlarının daha basit ve değerlendirmelerinin daha kolay olmasıdır. Birçok element için gözlenebilme sınırı 0,1-10 ppb' dir (Baba, 2007; Skoog ve diğ., 2007). Tablo 2.3'de, ICP-MS'in bazı elementler için ölçüm aralıkları verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı elementlerin ölçüm aralıkları (Worley ve Kvech, 2012)

Element	Ölçüm aralığı (ppt)
U, Cs, Bi	< 10
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 ppb
Ca	< 20 ppb

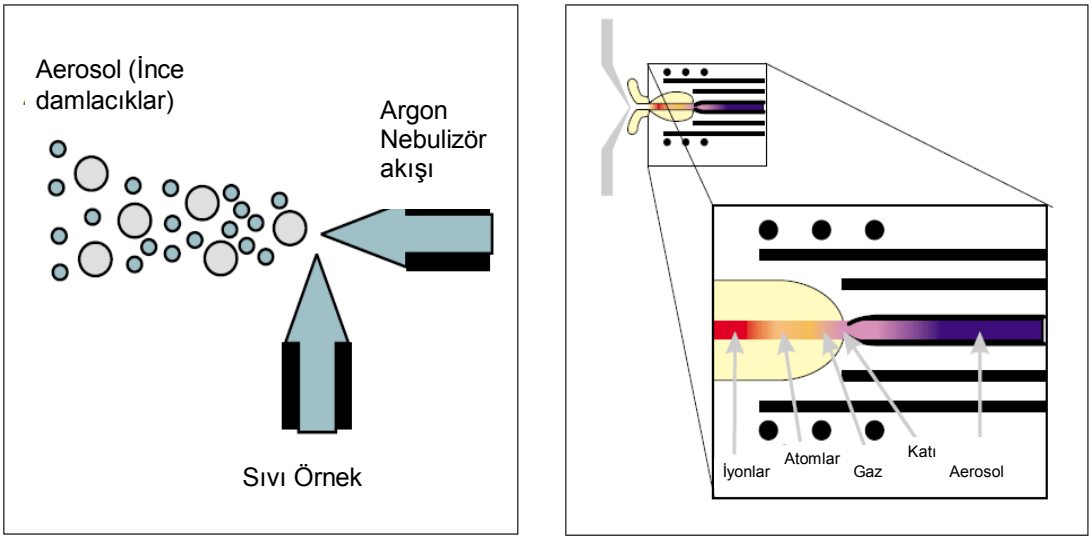
Çalışma kapsamında kullanılan ICP-MS cihazının temel bileşenleri Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.9. ICP-MS cihazının temel bileşenleri (URL-3)

Örnek giriş sistemi; peristaltik pompa, nebulizör ve sprey odacığı bölümlerinden oluşur ve örneklerin cihaza girişi bu sistemle gerçekleşir. Peristaltik pompa, sürekli olarak örnek çekişini sağlayarak numuneyi sprey odacığına ulaştırır. Nebulizör yardımıyla, sıvı örnek, argon gazı sayesinde aerosol haline gelir. Sprey odacığında

aerosol haline gelen örnek, enjektör vasıtasıyla iyon kaynağına (ICP-torch) ulaştırılır. ICP-MS cihazı üzerindeki örnek giriş sistemi HF'e dayanıklıdır. ICP torch (iyon kaynağı), analit atomları iyonlara dönüştürerek ICP-MS'in iyon kaynağı olarak hizmet veren plazmayı oluşturur. Sıvı örneğin aerosol haline gelişi ve iyon kaynağı olan plazmada bulunan farklı formlar Şekil 2.10(a) ve (b)' de görülmektedir. (URL-3).



(a) (b)

Şekil 2.10. Sıvının, nebulizör yardımıyla aerosol haline gelişi (a) ve plazmada bulunan farklı formlar (b)

Argon gazı plazma haline gelerek 10,000 Kelvinlere ulaşır. Yüksek sıcaklık etkisiyle numune içinde bulunan elementler iyonize olur ve pozitif yüklü iyonlar meydana gelir. Cihazın en kritik parçası, ICP iyon kaynağını cihaza bağlayan ara birimidir ve bu ara birim, kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Ara birim kısmında bulunan numune konisi ve sıyırıcı koni, süzme görevi yaparak pozitif yüklü iyonları geçirir. Vakum Sistemi, iyon optikleri, quadrupol ve detektör için yüksek vakum sağlarken; lensler, iyonlara odaklanarak matriks kısmının quadrapula ulaşmasını engeller. Perkin Elmer ICP-MS cihazı DRC (Dinamik Reaksiyon Hücresi) vasıtasıyla plazma kaynaklı poliatomik parçaları kimyasal rezolüsyon kullanarak elimine eder ve bu parçaların quadrapula ulaşmasını engeller. Quadropul, iyonları kütle/yük oranına göre ayırmada kütle filtresi olarak görev yapar. Detektör ise, Quadropuldan geçen iyonların aktif yüzeye çarparak ölçülebilir sinyal oluşturduğu bölümdür. Cihazın kontrolü ve ölçüm ve değerlendirme işlemlerinin her

aşaması, veri işleme ve sistem kontrolörü tarafından gerçekleştirilir (URL-3; Skoog ve diğ., 2007).

Bu çalışmada, 2 farklı boyuttaki filtreler üzerinde toplanan partikül madde örnekleri, Perkin Elmer Elan DRC-e marka ICP-MS cihazı ve Cetax ADX-500 marka örnek oto örnek yükleyici kullanılarak analiz edilmiştir. ICP-MS cihazı ve oto örnek yükleyici, Şekil 2.11'de görülmektedir. Elan DCR-e sisteminin farklı elementler için ölçüm sınır değerleri ise EK-A'da verilmiştir.



Şekil 2.11. Analizde kullanılan Perkin Elmer Elan DRC-e marka ICP-MS cihazı ve Cetax ADX-500 marka oto örnek yükleyici

2.4. Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında, hava yoluyla alınan kirleticilerden kaynaklanabilecek olası sağlık riskleri belirlenmiştir. Sağlık riski değerlendirmesi, ICP-MS'de gerçekleştirilen analizler sonucu belirlenen elementlerin ortalama konsantrasyonları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Ocakbaşı restoranlarda çalışan kişilerin, soluma sonucu, kanserojen ve kanserojen olmayan maddelere muhtemel maruziyetleri belirlenmiştir.

2.5. Hesaplamalar ve İstatistiksel Değerlendirmeler

2.5.1. Hesaplamalar

2.5.1.1. Partikül maddelerin kütle konsantrasyonlarının belirlenmesi

Kütle ölçümleri, partikül madde kütle konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan en yaygın ölçüm yöntemidir (Ayvaz Kahramantekin, 2006). Bu yöntemde, partikül maddelerin kütle konsantrasyonlarının belirlenmesi için, öncelikle boş filtrenin tartımının (örnekleme öncesi) yapılmış olması gerekmektedir. Standart sıcaklık ve standart bağıl nem şartlarında, örnekleme sonrası ve örnekleme öncesi tartım arasındaki farktan yola çıkarak kütle konsantrasyonları belirlenmektedir.

Bu çalışmada, 5 farklı boyuttaki partikül maddelerin kütle konsantrasyonu aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır:

$$PM(\mu g/m^3) = \frac{B - A}{V_{ö}} \times 10^6 \qquad (2.1)$$

Bu denklemde;
A = Örnekleme öncesi tartım, mg
B = Örnekleme sonrası tartım, mg
$V_{ö}$ = Örnekleme hacmi, L

2.5.1.2. Element konsantrasyonları

ICP-MS'den ppb birimi olarak okunan element konsantrasyonları, aşağıda açıklandığı şekilde $\mu g/m^3$ birimine dönüştürülmüştür:

- Öncelikle, cihazdan okunan örnek konsantrasyonundan, blank (boş filtre kağıdı) değeri çıkartılmıştır:

  Cihazda okunan örnek konsantrasyonu – Blank konsantrasyonu = X (µg/L)

- Bulunan X (µg/L) değeri, µg/mL'ye dönüştürülmüş ve seyreltme oranı olan 25 mL ile çarpılmıştır.

$$\frac{X\mu g}{1000\,ml} \times 25\,ml = Y\mu g \qquad (2.2)$$

- Pompa ile çekilen hava debisi 9 L/dk olduğundan, örnekleme hacmi (Z) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

  Z = Pompa ile çekilen hava debisi (L/dk) × Örnekleme süresi (dk) (2.3)

  Bu şekilde bulunan değer, 1000'e bölünerek, örnekleme hacmi m^3 cinsinden bulunmuştur.
- Son olarak,

  Element derişimi = $\frac{Y\mu g}{Zm^3}$ olarak belirlenmiştir. (2.4)

2.5.1.3. Sağlık risklerinin değerlendirilmesi

Sağlık riski değerlendirmesi, $PM_{2.5}$ partikül boyutunda bulunan inorganik elementlerin ortalama konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Risk değerlendirmesi, iç ortam ve dış ortam aktivitelerinden kaynaklanan partiküllere solunum yolu ile maruz kalma sonucu oluşabilecek olumsuz sağlık etkilerinin tahmini açısından önem taşımaktadır (Corzine ve Mauriello, 2009; Betha and Balasubramanian, 2011). Tehlikelerin tanımlanması (1), doz-cevap değerlendirmesi (2), maruziyet değerlendirmesi (3) ve risk karakterizasyonu (4) olmak üzere, 4 aşamadan oluşmaktadır (NRC,1983). Birinci aşamada, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde bulunan elementlerin tehlike tanımlaması gerçekleştirilmektedir. Doz-cevap ilişkisi (toksisite değerlendirmesi) olarak belirtilen ikinci aşama ise, belirli maruziyet seviyelerine göre oluşacak olası sağlık risklerini değerlendirdiğinden, risk değerlendirmesi açısından önemlidir ve deneysel çalışmalara (hayvansal veya epidemiyolojik veriler) dayanmaktadır (USEPA, 2005; See and Balasubramanian, 2006). Bu aşamada, RfC, RfD (Referans doz), UR (birim risk) ve CPF (kanserojenlik potansiyel faktörü) gibi risk değerlendirme parametreleri çok önemlidir. Bu

çalışmada, toksisite hesapları için, kronik soluma referans konsantrasyonu (RfC-mg/m^3) kullanılmış ve örnekleme yapılan iç ortamlarda seçilen elementlere (Al, Cr(VI), Mn, Ni, As, Cd, Se ve V) maruz kalan kişilerin kronik günlük alım (CDI) değerleri, iç ortamlarda çalışan personel için geliştirilmiş olan aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (URL-7);

$$CDI_{iw-air}(mg/m^3) = \frac{C_{air}(\frac{\mu g}{m^3}) \times EF_{iw}(\frac{250 gün}{yıı} \times ED_{iw}(25\ yıı) \times ET_{iw}(\frac{8 saat}{gün}) \times (\frac{1 gün}{24 saat})}{AT_{iw}(\frac{365 gün}{yll} \times ED_{iw}(25\ yıı) \times (\frac{1000 \mu g}{1 mg})} \quad (2.5)$$

Bu denklemde;

C_{air} : Kirletici konsantrasyonu ($\mu g/m^3$),
EF_{iw}: Maruziyet frekansı (gün/yıl),
ED_{iw}: Maruziyet süresi (yıl),
AT_{iw}: Ortalama maruziyet zamanı (gün)

Toksisite ve maruziyet değerlendirmelerinin ardından risk karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Risk karakterizasyonu, seçilen 8 element için tehlike indeksi (HQ) hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. HQ, aşağıda belirtilen formül yardımı ile hesaplanmıştır (US EPA, 1997);

$$HQ = CDI/RfC \quad (2.6)$$

$$\text{Toplam tehlike indeksi} = \sum \text{Kirleticilerin tehlike indeksleri} \quad (2.7)$$

Kanserojenik bileşikler için risk karakterizasyonu ise ELCR (Kanser Riski) ile ifade edilmektedir. $PM_{2.5}$ partiküllerdeki, As, Cd, Cr(VI), Ni ve Pb elementleri ile ilişkili olan kanser riski ise, aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır (U.S. EPA, 1989);

$$\text{Kanser Riski (ELCR)} = IUR \times C_{air} \quad (2.8)$$

$$\text{Toplam hayat boyu kanser olma riski} = \sum \text{Kirleticilerin kanser riskleri} \quad (2.9)$$

Burada;

IUR: Solumaya bağlı birim risk $(\mu g/m^3)^{-1}$;
Cair: Kirletici konsantrasyonu $(\mu g/m^3)$.

Verilen formüle dayanan kanser riski hesaplaması (ELCR), doz-cevap ilişkisinin, düşük dozlarda lineer olduğu varsayımına dayanmaktadır (US EPA, 1989).

2.5.2. İstatistiksel analizler

2.5.2.1. Tanımlayıcı istatistikler

Bilimsel araştırmalarda toplanan veriler genellikle düzensiz şekilde bulunmaktadır. Bu veri setlerini yorumlanabilmesi ve anlamlı sonuçların ortaya çıkarılabilmesi için, veri setlerinin ortalaması, bu verilerin ortalamanın etrafında nasıl dağıldığı ve ortalamadan ne ölçüde saptığının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için tanımlayıcı istatistikler kullanılmaktadır (Çoban, 2009)

Bu çalışmada, deneysel verilerin istatistiksel analizleri, SPSS bilgisayar programı (v.14) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Teflon filtrelerde toplanan partikül madde kütleleri ve partikül madde örneklerinin element konsantrasyonları, ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları içeren tanımlayıcı istatistikler kullanılarak belirlenmiştir.

2.5.2.2. Temel bileşen analizi (PCA)

Temel bileşen analizi (PCA), büyük ve kompleks veri setlerini sadeleştirmek için sıkça kullanılan çok değişkenli istatistiksel bir metottur. Bu metot ile birbiri ile ilişkili değişkenler (olası ortak kaynaklar) tanımlanmakta ve aynı bileşen altında toplanmaktadır (Amodio ve diğ., 2011). Birinci bileşen, asıl verilerin en büyük olası değişimini açıklamaktadır (Joshi ve Balasubramanian, 2010).

Bu çalışmada, ince partiküllerin ($PM_{2.5}$) olası kaynaklarını tanımlamak için, iç ortamlarda gerçekleştirilen örneklemeler sonucu elde edilen deneysel verilere, Varimax rotasyonlu temel bileşen analizi uygulanmıştır. Bu amaçla, seçilen 14

elementin (Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn) kaynaklarının belirlenmesi için, SPSS programı kullanılmıştır. Bu seçim, metot belirleme limitinin üzerindeki konsantrasyonlarda bulunan elementlerin toplam örnekler içindeki yüzdesine ve kaynak belirleyici element olarak kullanılma önemine göre seçilmiştir.

2.5.2.3. Zenginleşme faktörü

Bu çalışmada elementlerin zenginleşme faktörleri, iç ortamlarda toplanan partikül maddelerin doğal veya antropojenik kaynaklı (endüstriyel işlemler, iç ortam aktiviteleri,..vb) olup olmadığını belirlemek amacıyla, ICP-MS analizi sonucu elde edilen element konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır (Chao ve Wong, 2002; Hieu ve Lee, 2010; Almeida ve diğ., 2011). Bu metod, genellikle dış ortam partikül madde çalışmalarında yaygın olarak kullanılmasına rağmen (Fang ve diğ., 2006; Khare ve Baruah 2010; Alleman ve diğ., 2010; Xu ve diğ., 2012; Shridhar ve diğ., 2010); son yıllarda, iç ortamlarda gerçekleştirilen partikül madde çalışmalarında da kullanılmaya başlanmıştır (Li, 1994; Chao ve Wong, 2002; Gemenetzis ve diğ., 2006; Huang ve diğ., 2007; Slezakova ve diğ., 2009; Lim ve diğ., 2011). İnce ve kaba partiküllerde bulunan elementlerin zenginleşme faktörleri, aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$EF_x = (C_x/C_{Ref})_{örnek} / (C_x/C_{Ref})_{toprak} \quad (2.10)$$

Bu denklemde;

C_x: Element konsantrasyonu (mg/kg),
C_{ref}: Referans element konsantrasyonu (mg/kg)
$(C_x/C_{Ref})_{örnek}$ = Ölçülen partikül madde örneğindeki X elementi ile referans elementin konsantrasyonlarının oranı.
$(C_x/C_{Ref})_{toprak}$ = Toprakta bulunan X elementi ile referans elementin konsantrasyonlarının oranı.

En çok kullanılan referans elementler literatürde, Al, Zr, Fe, Sc ve Ti olarak belirtilmiştir (Loska ve diğ., 2005). Bu çalışmada referans element olarak, toprak minerallerinin en önemli bileşenlerinden biri olan ve birçok araştırmacı tarafından

başarıyla kullanılan alüminyum (Al) elementi seçilmiştir. Topraktaki ortalama element konsantrasyonları, Mason tablosundan alınmıştır (Mason, 1966). Formül sonucunda hesaplanan;

$EF_x < 10$ ise; toprak, zenginleşme faktörü belirlenen element için olası baskın kaynaktır ve element zenginleşmemiş demektir.

$10 < EF_x < 100$ ise; element orta derecede zenginleşmiş olarak ifade edilir.

$EF_x > 100$ ise; partikül madde içeriğinde bulunan elementin önemli bir kısmı endüstriyel proses, yanma prosesleri, taşıt egzozları veya insan aktiviteleri gibi antropojenik kaynaklı demektir ve bu element aşırı zenginleşmiş element olarak ifade edilir (Chao ve Wong, 2002; Pekey, 2006; Süren, 2007).

2.5.2.4. Korelasyon katsayıları

Elementlerin birbirleri ile ilişkilerinin tespit edilmesi amacıyla, $PM_{2.5}$ ve $PM_{>2.5}$ partiküllerde bulunan elementler arasındaki korelasyon katsayıları (r), SPSS (v.14) istatistik programı ile hesaplanmıştır.

Korelasyon katsayısı, 2 farklı değişken arasındaki doğrusal ilişkinin yönünü ve şiddetini belirlemek amacıyla kullanılmakta ve (-1) ile (+1) arasında bir değer almaktadır. Tam ilişki olması halinde, korelasyon katsayısı 1.0 olarak bulunur. İlişkinin yönünü ise, korelasyon katsayısının işareti belirtir. Eğer, 2 değişken arasında artan bir ilişki varsa (X arttıkça Y de artıyorsa), korelasyon katsayısı pozitiftir. Fakat, 2 değişken arasındaki ilişki, azalan bir ilişki ise, korelasyon katsayısı negatiftir (Köse, 2012; Kesici ve Kocabaş, 1998).

İlişkinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı, seçilen önem seviyesi (genellikle α=0.05 seçilir) ile hesaplanan önem seviyesi (p değeri) karşılaştırılarak belirlenir. Eğer p değeri, α=0.05 değerinden küçükse ilişki istatistiksel olarak önemlidir (Kuş, 2007). Korelasyon katsayısı (r), aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmaktadır (Kesici ve Kocabaş, 1998);

$$r = \frac{\sum (x_i - x_{ort})(y_i - y_{ort})}{\sqrt{\sum x_i - x_{ort})^2 \sum (y_i - y_{ort})^2}} \quad (2.11)$$

2.6. Kalite Güvence Çalışmaları

2.6.1. Örnekleme ve mikrodalga asitle çözündürme

Örnek alma ve laboratuvar çalışmalarının sağlıklı ve güvenli bir biçimde yürümesi ve istenilen başarının sağlanabilmesi için, kalite güvenlik kurallarının uygulanması büyük önem taşımaktadır.

Bu amaçla çalışmalar, tartım, asitle çözündürme ve analiz işlemlerinin her birinde, herhangi bir kontaminasyona engel olacak şekilde yürütülmüştür. Her bir örnekleme öncesi ve sonrasında filtreler 24 saat desikatörde bekletilmiş; kapalı kaplar içerisinde dış hava ile teması önlenecek şekilde taşınmıştır. Ön tartım ve son tartım işlemleri, standart sıcaklık ve standart relatif nem şartları altındaki temiz odada gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga asitle çözündürme işlemleri sırasında kullanılan ultrasaf nitrik asit, hidroklorik asit ve hidroflorik asit Merck'den temin edilmiştir. Asitle çözündürme işlemi sırasında filtrelerden ve asitlerden gelebilecek kirliliği belirlemek amacıyla filtre blank ve asit blankler kullanılmıştır. Mikrodalga asitle çözündürme ünitesine yerleştirilen her set için 1 blank örneği kullanılmıştır.

Asitle çözündürme işlemi sonrasında, ICP-MS için bekleyen numuneler, uygun bir şekilde etiketlenmiş, polietilen kaplarda 4 ^{0}C sıcaklıkta analiz süresine kadar bekletilmiştir.

2.6.2. Elementel analiz

Çalışma sırasında toplanan örneklerin kontrolü, dikkatle ve özenle gerçekleştirilmiştir. Fakat bunun yanısıra, 8 adet numune element analizi sırasında, beklenmeyen kontaminasyondan kaynaklanan nedenden dolayı iptal edilmiştir.

Belirleme limitleri, belirli bir güven aralığında background konsantrasyondan kalitatif olarak ayırt edilebilen en küçük analitik sinyal olarak tanımlanmıştır. Belirleme limitleri örneklerin niteliği ve kullanılan cihazın duyarlılığı ile değişiklik göstermektedir (Arslanbaş, 2008). Bu çalışmada, partikül maddelerdeki element konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan ICP-MS cihazının belirleme limitleri Tablo 2.4'te sunulmuştur.

Tablo 2.4. Elementler için metot belirleme limitleri

Bileşenler	Belirleme Limitleri (µg/l)	Bileşenler	Belirleme Limitleri(µg/l)
Al	0,02500	Fe	0,25000
Ag	0,00003	La	0,00025
As	0,00025	Mg	0,25000
Be	0,00025	Mn	0,00025
Bi	0,00025	Mo	0,00025
Ca	2,50000	Ni	0,02500
Cd	0,00003	Pb	0,00250
Ce	0,00003	Rb	0,00025
Co	0,00003	Se	0,02500
Cr	0,00250	Sr	0,00250
Cs	0,00003	V	0,02500
Cu	0,02500	Zn	0,02500

Örnek hazırlama prosedürünün verimliliğini belirlemek amacıyla, ABD'de bulunan National Institute of Standard and Technology (NIST)'den temin edilen Standard Reference Material (SRM) 1648a kentsel partikül madde örneği kullanılarak, her element için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Standard Reference Material (SRM) 1648a, kentsel alandan toplanmış atmosferik partikül madde örneğidir; ve kontrol malzemesi olarak kullanılması ve atmosferik partikül maddenin inorganik analizinde kullanılan yöntemin değerlendirilmesi için tasarlanmıştır. NIST 1648a kentsel partikül madde örneğinin analiz sonuçları ve geri kazanım yüzdeleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5 incelendiğinde, geri kazanım miktarlarının, Cr dışındaki elementlerde % 79 ile % 121 arasında değiştiği görülmüştür. Cr elementinin geri kazanım miktarı ise % 67 olarak belirlenmiştir. Cr elementinin düşük geri kazanım miktarı, ekstraksiyonu zor olan silikat matrisleri içinde bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.5. NIST SRM1648a Kentsel Partikül Madde Örneğinin Analiz Sonuçları ve Geri Kazanım Yüzdeleri

Elementler	Onaylanmış değer, ppm	Ölçülen Değer, ppm	Geri Kazanım, %
Al	34300	28333,33	83
As	115,50	136,66	118
Ca	58400,00	59761,90	102
Cd	73,70	69,71	95
Cr	402	269,17	67
Co	17,93	21,61	121
Cu	610	479,12	79
Fe	39200	34453,61	88
Mg	8130,00	7523,81	93
Mn	790	643,31	81
Ni	81,1	93,67	116
Pb	6550,00	5383,38	82
Rb	51,00	51,68	101
Se	28,40	29,07	102
Sr	215,00	216,41	95
V	127	150,79	119
Zn	4800	4279,78	89

2.6.3. Anket çalışmaları

Çalışma kapsamında, örnekleme yapılan mikroçevreler ziyaret edilmiş ve bu ortamlarda çalışan kişiler ile görüşmeler yapılarak; gerek işletme özellikleri, gerekse çalışan kişiler ile ilgili bilgiler edinilmiştir. Çalışmanın amacı ve yöntemi, çalışanlara kısaca anlatılmıştır. Örnekleme sırasında ise, mikroçevreler ve çalışanlar ile ilgili bilgiler içeren anket çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anketler soruları, restoranların özellikleri (alanı, bina yaşı, çalışma gün ve saatleri, personel sayısı..gibi), pişirme cihazlarının sayısı ve kullanılan yakıt türleri, temizlik alışkanlıkları ve havalandırma koşullarından oluşmaktadır. Anketler, Ek-B'de sunulmaktadır. Anketler, Ek-B'de sunulmaktadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında; 14 restoranda, toplam 14 iç ortam partikül madde örneklemesi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, partikül madde kütle konsantrasyonları, partikül maddelerin içerdiği element konsantrasyonları ve restoranlarda çalışan personelin maruz kaldığı sağlık riskleri açısından değerlendirilmiştir.

3.1. CO, CO_2, Sıcaklık ve Relatif Nem Ölçümleri

Restoranların genel iç ortam karakteristiklerini belirlemek ve bulundukları konumdaki dış ortam havası hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla, partikül madde örneklemelerinin gerçekleştirildiği sırada, hem iç hem de dış ortamlarda sıcaklık ve relatif nem gibi termal konfor parametreleri ve CO, CO_2 seviyeleri ölçülmüştür. Ölçülen sıcaklık, relatif nem, CO ve CO_2 parametrelerine ait sonuçlar, Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Örnekleme yapılan mikroçevrelere ait parametreler

Parametreler	İç Ortam		Dış Ortam	
	Ortalama ± *SS	Aralık	Ortalama ± *SS	Aralık
Sıcaklık, ^{0}C	25,3 ± 5,2	16,5 - 40,0	25,0 ± 1,5	18,9 - 34,1
Relatif Nem, %	51,8 ± 9,8	27,6 - 69,9	55,0 ± 1,4	37,5 - 72,5
CO, ppm	3,0 ± 1,8	0,9 - 24,5	1,4 ± 0,3	1,1 - 2,3
CO_2, ppm	559,2 ± 82,0	0,6 - 964,9	309,2 ± 11,2	278,9 – 359,5

*SS: Standart sapma

Örnekleme yapılan dönem içerisinde, iç ortam sıcaklıkları 16,5 – 40 ^{0}C arasında değişirken; dış ortam sıcaklıklarının 18,9 – 34,1 ^{0}C aralığında değiştiği; iç ve dış ortam sıcaklıklarının ortalamalarının ise birbirine çok yakın değerler olduğu görülmüştür. Örneklemelerin Mayıs ayında gerçekleştirildiği ve çoğu restoranda havalandırmanın doğal havalandırma şeklinde gerçekleştirildiği düşünüldüğünde, iç

ortam ve dış ortam sıcaklıklarının birbirine yakın değerler olmasının beklenen bir durum olduğu düşünülebilir. İç ve dış ortamlarda ölçülen relatif nem değerleri için de benzer durum söz konusudur. İç ve dış ortamlarda ölçülen ortalama relatif nem sırasıyla; %51,8 ve %55 olarak belirlenmiştir.

İç ortamdaki CO ve CO_2 seviyeleri incelendiğinde ise bu değerlerin, dış ortamlarda ölçülen değerlere göre oldukça geniş aralıklarda seyrettiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak, örnekleme yapılan mikroçevrelerde, havalandırma koşullarının yetersiz kaldığı zamanların olduğu düşünülebilir. Ayrıca, iç ve dış ortamlardaki ortalama CO ve CO_2 konsantrasyonları incelendiğinde, iç ortamdaki seviyelerin, dış ortamdaki seviyelerin yaklaşık 2 katı olduğu görülmüştür.

3.2. Partikül Maddelerin Kütle Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Mayıs-2010 ve Mayıs-2011 tarihlerinde, 14 farklı restoranda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, PTFE filtreler üzerinde toplanan partikül maddelerin kütle konsantrasyonları, gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. 5 farklı boyut aralığı için hesaplanan konsantrasyonlar, $\mu g/m^3$ cinsinden, Tablo 3.2'de verilmektedir.

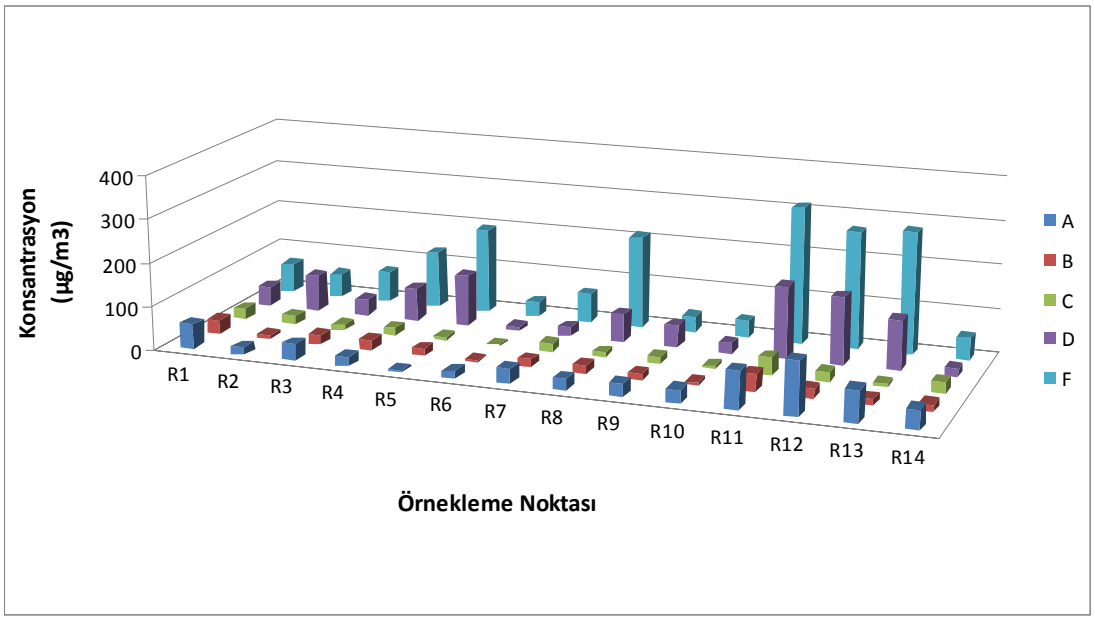
Şekil 3.1'de, 14 farklı restoranda, 5 farklı boyut aralığındaki partikül madde konsantrasyonları, grafik şeklinde gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, tüm restoranlarda, 0,5 µm ve daha küçük boyutlu partiküllerdeki ($PM_{0.5}$) artış göze çarpmaktadır.

Şekil 3.2'de ise restoranlar bazında, kaba ($PM_{>2.5}$) ve ince ($PM_{2.5}$) partiküllerin toplam asılı partiküller içindeki yüzdeleri verilmektedir. Örneklemelerin gerçekleştirildiği tüm restoranlarda, 2,5 µm ve daha küçük boyutlu partiküller ($PM_{2.5}$), toplam askıda partiküllerin %70'inden fazlasını oluşturmaktadır. R2, R4, R5 ve R8 numaralı restoranlarda ise bu oran, %90'ın üzerindedir.

Tablo 3.2. Farklı boyut aralıklarında bulunan partiküllerin kütle konsantrasyonları ($\mu g/m^3$)

Örnekleme noktası	A	B	C	D	F	$PM_{2.5}$	TSP	$\%PM_{2.5}$	$\%PM_{0.5}$
R1	57,4	32,4	24,9	44,9	67,4	169,6	227,1	74,7	49,5
R2	16,4	9,7	19,8	81,9	54,2	165,6	181,9	90,9	74,8
R3	37,0	23,1	11,6	37,0	70,6	142,3	179,3	79,4	60,0
R4	21,0	24,0	17,0	76,7	130,4	248,1	269,1	92,2	76,9
R5	5,2	15,6	8,6	117,6	195,4	337,1	342,3	98,5	91,4
R6	16,0	4,8	3,2	9,6	35,3	52,9	68,9	76,8	65,1
R7	35,6	18,9	19,1	21,8	67,0	126,9	162,5	78,1	54,7
R8	25,3	17,9	11,6	65,0	211,4	305,9	331,2	92,4	83,5
R9	27,9	13,9	13,9	51,1	37,2	116,1	143,9	80,6	61,3
R10	30,6	7,0	7,0	23,5	40,0	77,7	108,2	71,7	58,7
R11	85,7	41,8	39,7	165,0	313,4	559,9	645,5	86,7	74,1
R12	121	22,4	19,4	153,9	268,9	464,6	585,6	79,3	72,2
R13	72,3	13,3	7,6	114,1	279,5	414,5	486,9	85,2	80,9
R14	44,2	15,4	24,9	17,3	51,9	109,5	153,7	71,3	45,0
Ortalama	42,54	18,59	16,31	69,96	130,19	235,05	277,58	84,68	72,10

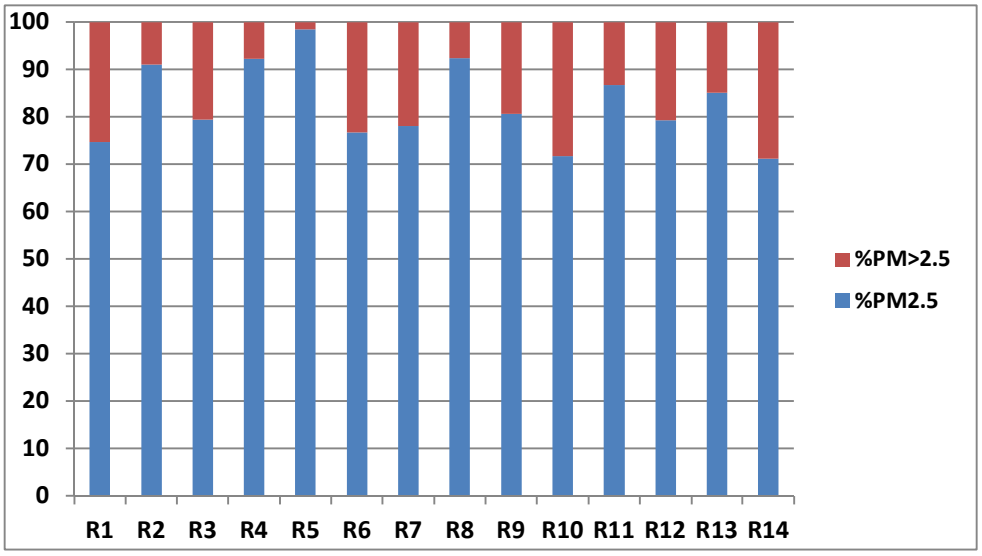
A: 2.5 µm'den büyük partikül maddeler (kaba partiküller)
B: 2.5-1.0 µm arası boyutlardaki partikül maddeler
C: 1.0-0.5 µm arası boyutlardaki partikül maddeler
D: 0.5-0.25 µm arası boyutlardaki partikül maddeler
F: 0.25 µm'den küçük partikül maddeler.



Şekil 3.1. Restoranlar bazında PM kütle konsantrasyonları

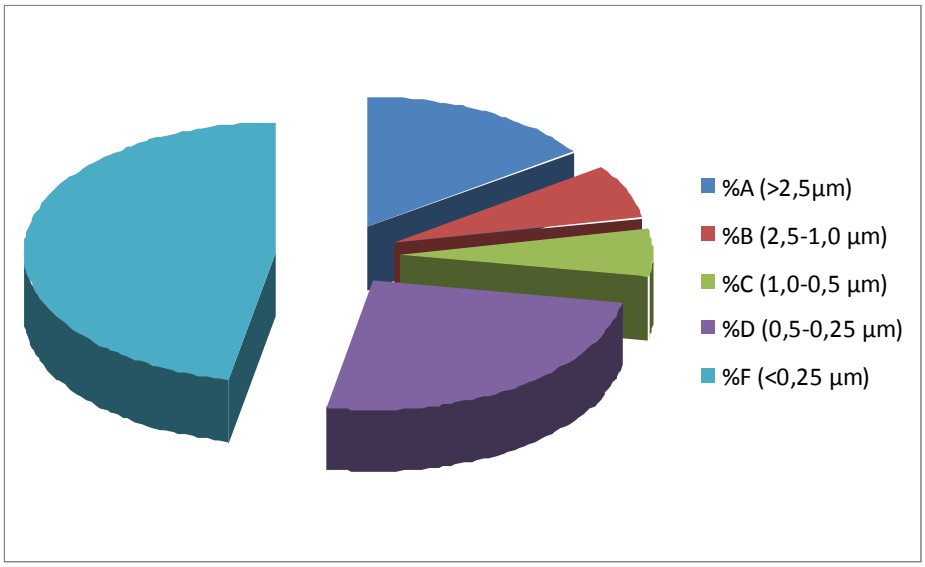
Dış ortamlarda, odun kömürü ile pişirme işlemi sonucunda oluşan partikül madde boyutları ile ilgili yapılmış bir çalışmada da, bu çalışma ile benzer olarak, odun kömürü yakılması sonucu oluşan toplam askıda partiküllerin %80'inden fazlasını 2,5

µm ve daha küçük boyutlu partiküllerin ($PM_{2.5}$) oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Le, 1999).



Şekil 3.2. Kaba ve ince partiküllerin toplam asılı partiküller içindeki yüzdesi

Örnekleme yapılan 14 restoranda, pişirme işlemi sonucu ortama yayılan 5 farklı boyut aralığındaki partiküllerin, toplam asılı partiküller içindeki yüzdesi ise Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, 0,25 µm ve daha küçük boyutlu partiküllerin tutulduğu F aşaması, toplam asılı partiküllerin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır.



Şekil 3.3. Tüm restoranlarda ölçülen 5 farklı boyut aralığındaki PM yüzdeleri

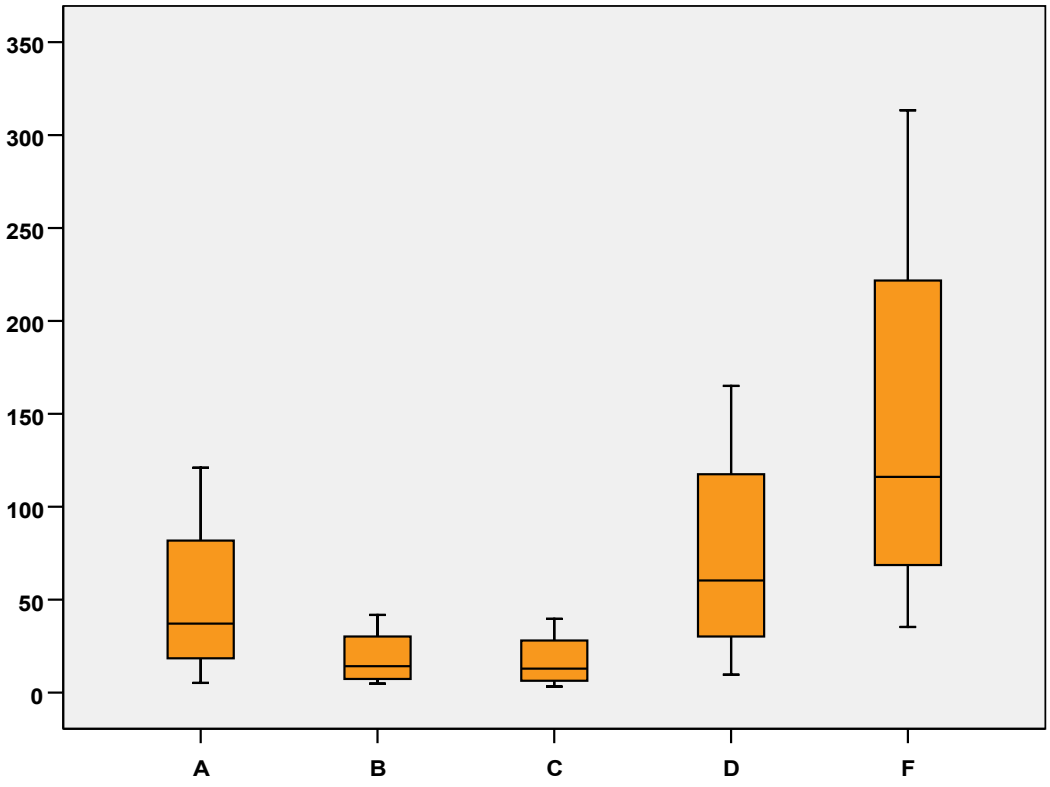
Tablo 3.3'de, restoranlarda ölçülen, 5 farklı boyut aralığındaki partikül maddelere ait tanımlayıcı istatistik değerleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Tüm restoranlarda ölçülen, 5 farklı boyut aralığındaki partiküllere ait tanımlayıcı istatistikler ($\mu g/m^3$)

Boyut aralığı	N	Minimum	Maksimum	Ortalama±SS
>2.5	14	5,19	121,0	42,54 ± 31,7
2.5-1.0	14	4,81	41,78	18,59 ± 9,87
1.0-0.5	14	3,21	39,69	16,33 ± 9,48
0.5-0.25	14	9,63	165,0	69,96 ± 50,7
<0.25	14	35,3	313,4	130,1 ± 102
$PM_{2.5}$	14	52,9	559,9	235,0 ± 158

Tablo 3.3'den görüldüğü gibi; PM>2,5, 2,5-1,0, 1,0-0,5, 0,5-0,25 ve <0,25 µm boyutlarındaki partikül maddelerin restoranlarda ölçülen ortalama konsantrasyonları ve standart sapma değerleri sırasıyla, 42,54 ± 31,74, 18,59 ± 9,87, 16,33 ± 9,48, 69,96 ± 50,73 ve 130,17 ± 101,95 $\mu g/m^3$ bulunmuştur. Odun kömürü ile pişirme işlemi yapan restoranlarda daha önce yapılmış bir çalışmada da, iç ortamdaki solunabilir partikül ($PM_{2.5}$) konsantrasyonlarının bu çalışmada bulunan sonuçlara benzer şekilde 33 - 475 $\mu g/m^3$ aralığında değişmekte olduğu; ortalama konsantrasyon ve standart sapmasının ise 171 ± 101 $\mu g/m^3$ olduğu tespit edilmiştir (Baek ve diğ., 1997). Odun kömürü ile pişirme işlemi yapılan ve sigara içilen restoranlarda yapılmış bir başka çalışmada ise, $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonunun 17,9 ile 1989,4 $\mu g/m^3$ arasında değiştiği, ortalama konsantrasyonun ise 388,1 ± 378,8 $\mu g/m^3$ olduğu belirlenmiştir (Lim ve diğ., 2012).

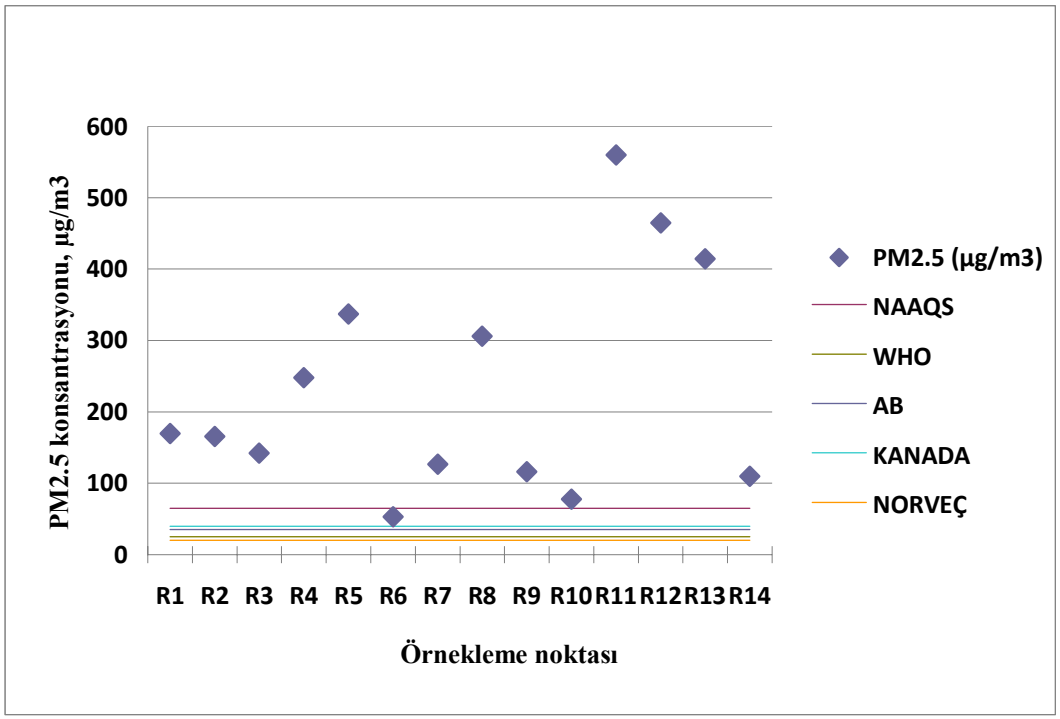
Şekil 3.4'de tüm restoranlarda toplanan partikül maddelerin farklı boyut aralıklarındaki, minimum, maksimum ve ortalama değerleri box-whisker grafiği olarak verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, restoranlarda en yüksek partikül konsantrasyonları, en küçük boyut aralığı olan 0,25 µm'den küçük boyutlarda ölçülmüştür.



Şekil 3.4. Partikül maddelerin ortalama ve sapma değerleri (µg/m^3)

Tanımlayıcı istatistik değerleri ve box-whisker grafiği açıkça göstermektedir ki, açık yanmanın gerçekleştiği pişirme işlemi süresince, özellikle 0,5 µm'den küçük boyutlu partikül konsantrasyonlarında ciddi bir artış olmaktadır. $PM_{0.5}$ partiküller, toplam partikül kütlesinin %72'sini oluştururken; $PM_{2.5}$ kütlesinin ise %85'ini oluşturmaktadır. Bu bilgilere göre, odun kömürü ile pişirme işlemi sonucunda, özellikle insan sağlığı açısından riskli bir grup olan 0,5 µm ve daha küçük boyutlu partiküllerin ($PM_{0.5}$) iç ortam havasına verildiği anlaşılmaktadır. Literatürde yer alan başka bir çalışmada da, bu çalışma ile uyumlu olarak, barbekü tarzında yapılan pişirme işlemi sonucunda, çoğunlukla çapları 0,02 ile 0,5 µm arasında değişen partikül maddelerin oluştuğu tespit edilmiştir (Yeung ve To, 2008).

Türkiye'de iç ortam partikül madde konsantrasyonları ile ilgili bir standart bulunmadığından, çalışma kapsamında belirlenen konsantrasyonlar, dünya genelindeki $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu ile ilgili standartlar ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Belirlenen konsantrasyonların, mevcut standartlar ile karşılaştırılması (NAAQS: Ulusal Hava Kalitesi Standardı (Amerika); WHO: Dünya Sağlık Örgütü; AB: Avrupa Birliği)

Örnekleme yapılan 14 restoran arasında, sadece R6 olarak numaralandırılan restorandaki $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun, NAAQS standardına göre kabul edilebilir değerde olduğu; diğer örnekleme noktalarındaki konsantrasyonların ise oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 3.5'de verilen standartların 24 saatlik örneklemeye dayanan standartlar olduğu; bu çalışmada ise örnekleme süresinin 10-12 saat arasında değiştiği göz önünde bulundurulduğunda, odun kömürü ile pişirme işleminin gerçekleştiği ocakbaşı restoranlarda oluşan ince partiküllerin ($PM_{2.5}$), insan sağlığı açısından ne denli tehlikeli boyutlarda olduğu açıktır.

3.3. Partikül Maddelerin Element İçerikleri

14 farklı restoranda gerçekleştirilen örneklemeler sonucu toplanan partikül maddelerin element içerikleri ICP-MS ile belirlenmiş ve analizi gerçekleştirilen 24 elemente ait konsantrasyon değerleri (ng/m^3 cinsinden) Tablo 3.4'de verilmiştir.

Hem ince hem de kaba partiküllerde en yüksek konsantrasyonlarda bulunan elementler, literatürde toprak elementleri olarak belirtilen Ca, Fe, Al ve Mg olarak

belirlenmiştir. Ca, Fe, Al ve Mg elementlerinin kaba partiküllerdeki ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları sırasıyla; 3072,47±2246,37, 1383,43±609,295, 1073,04±941,89 ve 677,74±433,75 ng/m^3 bulunmuştur. Bahsedilen elementlerin ince partiküllerdeki konsantrasyonları ise sırasıyla; 5320,52±3487,74, 4430,80±1493,22, 1911,00±1010,59 ve 1246,44±566,09 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Toprak metalleri, toplam askıda partiküllerin büyük bir bölümünü oluşturduğundan, bu durum beklenen bir sonuçtur. Al, Na, Mg, Ca, Ti, Fe, Mn, Sr ve Sn gibi doğal kaynaklı elementler, özellikle kaba partikül boyutlarında yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

İz elementler olarak tanımlanan V, Cr, Ni, Zn, As, Se, Cd, Cs, Pb, Cu ve Bi gibi elementler ise, toprak metallerine göre oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen, insan sağlığı açısından daha büyük tehlikeler taşımaktadır. Belirtilen 11 element arasında, V, Se, Zn, Cr, As, Cu, Ni ve Pb, ince partiküllerde en yüksek konsantasyonlarda bulunan iz elementler arasındadır (sırasıyla; 476,92±210,77, 336,11±241,92, 186,60±157,91, 117,72±45,45, 111,29±76,11, 55,30±33,44, 46,34±36,04, 46,24±37,46 ve 42,75±29,53 ng/m^3).

Literatürde, kömür yanmasının belirleyici (marker) elementleri olarak belirtilen As ve Se elementlerinin (Balakrishna ve diğ., 2010; Tian ve diğ., 2010; Kang ve diğ., 2011; Galbreath ve Zygarlicke, 2004; Xie ve diğ., 2006), bu çalışmada yüksek konsantrasyonlarda bulunması, dikkat çekicidir. $PM_{2.5}$ partiküllerde yüksek konsantrasyonlarda bulunan elementlerden biri olan Cr elementi ise, çalışma kapsamında yapılan anketlerden derlenen bilgilere göre, restoranlarda pişirme işlemi sırasında kullanılan paslanmaz çelik malzemelerde (tava, spatula gibi) ve tezgahlarda bulunmaktadır. Paslanmaz çelik malzemeler, restoran, kafe gibi ticari çalışma yerlerinde ve evlerde pişirme işlemi sırasında sıkça kullanılmakta ve % 11 – 30 civarında Cr içermektedir. (Kuligowski ve Halperin, 1992). En yüksek konsantrasyona sahip V elementi ise literatürde, fosil yakıt yanması (kömür, petrol gibi) ile ilişkilendirilmiştir (Sella ve diğ., 2006).

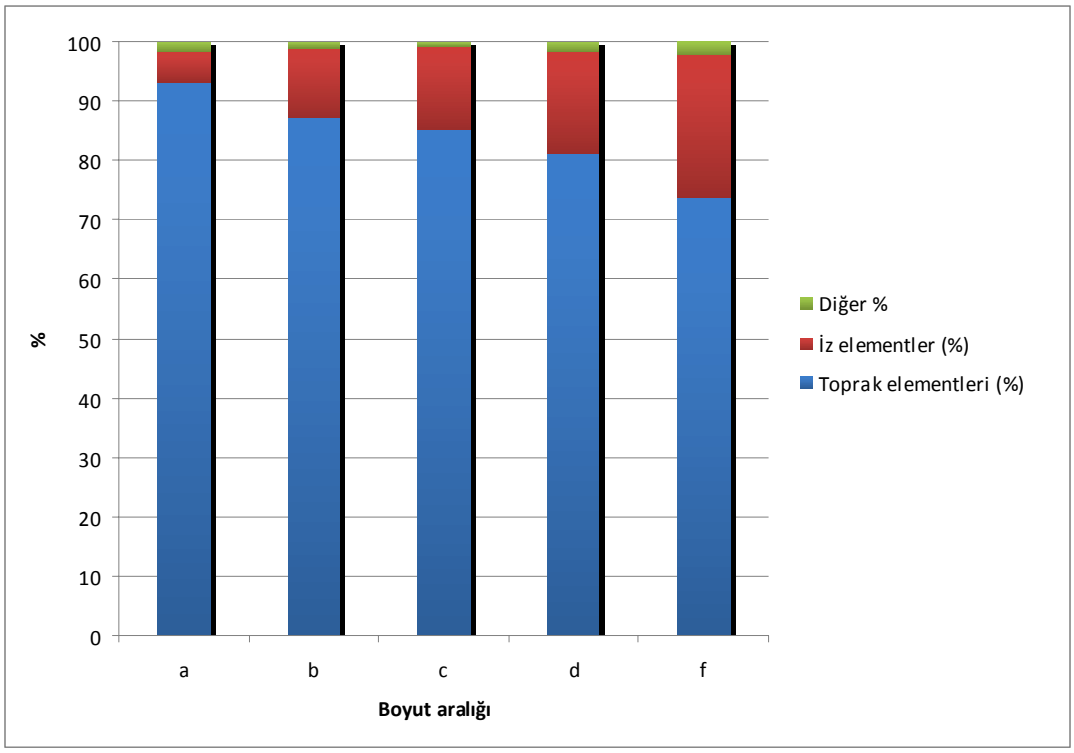
Tablo 3.4. Farklı boyutlardaki partiküllerde bulunan element konsantrasyonları ve standart sapmaları

Elementler;ng/m^3	A±SS	B±SS	C±SS	D±SS	F±SS	$PM_{2.5}$±SS	İnce/Kaba	(F)/(A)
Al	1073±941,9	722,9±522,6	605,6±324,2	517,2±315,8	214,5±261,6	1911±1010	1,78	0,20
Ag	0,29±0,32	0,21±0,21	0,25±0,25	0,24±0,16	0,14±0,10	0,75±0,47	2,59	0,48
As	15,34±10,38	22,30±11,64	44,66±24,62	38,67±21,21	28,25±21,23	111,3±76,11	7,25	1,84
Be	0,05±0,03	0,06±0,04	0,06±0,06	0,05±0,05	0,03±0,02	0,18±0,16	3,60	0,60
Bi	2,42±3,95	2,20±3,58	3,32±5,47	3,27±5,59	3,65±5,89	10,19±16,95	4,21	1,51
Ca	3072±2246	1729±1060	1540,3±952,4	882,1±935,4	2228±2044	5320±3487	1,73	0,73
Cd	0,06±0,04	0,07±0,08	0,14±0,16	0,17±0,11	4,30±6,38	4,59±6,39	76,50	71,67
Ce	4,19±7,94	3,85±8,59	3,87±8,94	2,62±5,48	1,17±0,97	9,99±20,35	2,38	0,28
Co	0,62±0,44	0,28±0,17	0,27±0,23	0,16±0,12	0,30±0,23	0,96±0,45	1,55	0,48
Cr	28,86±21,56	32,47±14,34	35,66±28,62	25,91±12,02	25,23±18,53	117,7±45,45	4,08	0,87
Cs	0,19±0,15	0,21±0,05	0,18±0,02	0,20±0,09	0,31±0,30	0,41±0,38	2,16	1,63
Cu	20,34±10,41	16,99±11,86	19,80±30,48	12,44±11,28	28,46±25,01	55,30±33,44	2,72	1,40
Fe	1383±609,3	1266±427,7	1211±389,1	1118±457,1	888,3±387,7	4430±1493	3,20	0,64
La	0,88±0,60	0,36±0,29	0,23±0,22	0,41±0,31	0,77±0,58	1,74±1,20	1,98	0,88
Mg	677,7±433,8	446,5±192,4	364,2±172,6	327,6±148,6	199,9±174,2	1246±566,1	1,84	0,29
Mn	76,39±130,29	22,17±35,54	12,65±17,53	16,15±25,24	18,14±39,41	69,12±107,3	0,90	0,24
Mo	0,54±0,32	0,29±0,22	0,54±0,69	0,36±0,31	0,50±0,37	1,49±0,98	2,76	0,93
Ni	7,90±7,85	9,80±9,65	17,93±34,55	7,37±7,24	17,44±11,86	46,24±37,46	5,85	2,21
Pb	5,65±4,24	4,30±2,70	7,84±9,55	9,53±6,18	21,08±22,85	42,75±29,53	7,57	3,73
Rb	2,31±2,05	1,05±0,74	1,09±0,93	1,11±0,97	4,75±10,78	5,98±11,53	2,59	2,06
Se	57,09±51,66	138,5±109,6	145,6±92,40	67,23±49,19	59,21±48,25	336,1±241,9	5,89	1,04
Sr	15,91±18,96	5,80±5,12	3,50±2,33	11,94±19,90	34,37±36,42	49,19±49,17	3,09	2,16
V	84,02±52,18	141,9±63,44	139,5±60,18	124,3±46,84	90,49±39,73	476,9±210,8	5,68	1,08
Zn	56,01±91,84	62,63±106,24	57,07±79,66	26,88±20,87	114,7±107,5	186,6±157,9	3,33	2,05

Literatürde, odun kömürü yakılması sonucu ortama yayılan element konsantrasyonlarının araştırıldığı bir çalışmada, Zn ve Pb elementlerinin en yüksek konsantrasyonlarda olduğu (sırasıyla; 18360 ng/m^3 ve 14720 ng/m^3); ve odun kömrürü yakılması işleminin, Zn, Pb ve Cd emisyonlarının en önemli kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı çalışmada, Cd konsantrasyonu, Dünya Sağlık Örgütü – Hava Kalitesi Kılavuzuna göre (WHO-Air Quality Guideline), kabul edilebilir limitten 59 kat daha fazla bulunmuştur (Susaya ve diğ., 2010).

Analizi yapılan elementlerin ince ve kaba partiküllerdeki bulunma oranları ($PM_{2.5}/PM_{>2.5}$) hesaplandığında, sadece Mn elementinin ince ve kaba partiküllerde bulunma oranının 1'in altında olduğu görülmüştür. Bu durum, odun kömürü yanması sonucu, özellikle ince boyutlardaki partikül maddelerin ortama verildiği şeklinde yorumlanmıştır. (F)/(A) oranları incelendiğinde ise, 0,25 μm ve daha küçük boyutlu partiküllerde ($PM_{<0.25}$), kaba partiküllere göre yaklaşık 72 kat fazla bulunan Cd elementi dikkat çekmektedir. Cd konsantrasyonu, 4 partikül boyutunda oldukça düşük konsantrasyonlarda (0,06 – 0,17 ng/m^3) bulunmasına rağmen, 0,25 μm'den küçük boyutlu partiküllerde, belirgin şekilde artmıştır (4,30 ng/m^3). Ayrıca, Cd elementinin zenginleşme faktörü; ince partiküllerde 264, kaba partiküllerde ise 12,8 olarak hesaplanmıştır.

Konsantrasyonu ölçülen toprak ve iz elementlerinin, 5 farklı boyut aralığındaki bulunma yüzdeleri Şekil 3.6'da verilmektedir. Toprak elementleri olarak, Al, Mg, Ca, Fe ve Co; iz elementler olarak V, Cr, Ni, Cu, Zn As, Se, Mo, Cd ve Pb elementleri seçilmiştir. Bu seçim, çalışma kapsamında hesaplanan zenginleşme faktörleri, temel bileşen analizi (PCA) ve literatürdeki bilgiler dikkate alınarak yapılmıştır. Şekil 3.6 dikkate alındığında, 5 farklı boyut aralığında toplanan partikül maddelerde, toprak elementleri, tüm elementlerin %70'sinden fazlasını oluşturmakla birlikte; partikül boyutu küçüldükçe toprak elementlerinin yüzdesinde de azalma olduğu görülmektedir. Özelikle 2.5 μm'den küçük partikül boyutlarında, iz elementlerde artış söz konusudur. Kaba partikül boyutunda, partikül maddelerde bulunan toplam elementler içinde %4,91 değerine sahip olan iz elementler; $PM_{<0.25}$ partikül boyutunda toplam elementlerin %23,87'sini oluşturmaktadır.



Şekil 3.6. Boyutlara göre toprak elementleri ve iz elementlerinin yüzdeleri

3.4. Partikül Maddelerin Kaynaklarının Belirlenmesi

İnce partiküllerde ($PM_{2.5}$) bulunan elementlerin kaynakları, Varimax rotasyonlu temel bileşen analizi (PCA) ve zenginleşme faktörü hesapları yardımıyla belirlenmiştir. PCA işlemleri için SPSS programı (versiyon.14) kullanılmıştır. PCA için 13 element (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, V ve Zn) seçilmiştir. 0.3'den küçük faktör yükleri önemsiz olarak değerlendirildiğinden, tabloda verilmemiştir.

Veri matrisinin temel bileşen analizi için uygun olup olmadığı KMO (Kaiser-Meğer-Olkin) katsayısı ve Barlett (küresellik) testi ile belirlenmiştir. KMO katsayısı, veri matrisinin temel bileşen analizi için uygun olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Field 2000, KMO için alt sınırın 0,5'in üzerinde olması gerektiğini, KMO≤0,5 için, veri kümesinin faktörlenemeyeceğini belirtmiştir. Bu çalışmada, $PM_{2.5}$ partiküller için KMO katsayısı 0,676 olarak bulunmuştur. Mn elementi, düşük komünalite değerinden (<0,5) dolayı temel bileşen analizine dahil edilmemiştir. Temel bileşen

analizine dahil edilen 13 elemente ait komünalite değerleri Tablo 3.5'de verilmektedir.

Tablo 3.5. Elementlere ait komünalite değerleri

Element ismi	Özdeğer	Komünalite değeri
Al	1,000	0,738
As	1,000	0,924
Cd	1,000	0,572
Co	1,000	0,829
Cr	1,000	0,518
Cu	1,000	0,770
Fe	1,000	0,818
Mg	1,000	0,819
Ni	1,000	0,779
Pb	1,000	0,715
Se	1,000	0,878
V	1,000	0,954
Zn	1,000	0,653

Tablo 3.6'da ise, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküller için gerçekleştirilen PCA sonucunda belirlenen faktör yükleri verilmiştir.

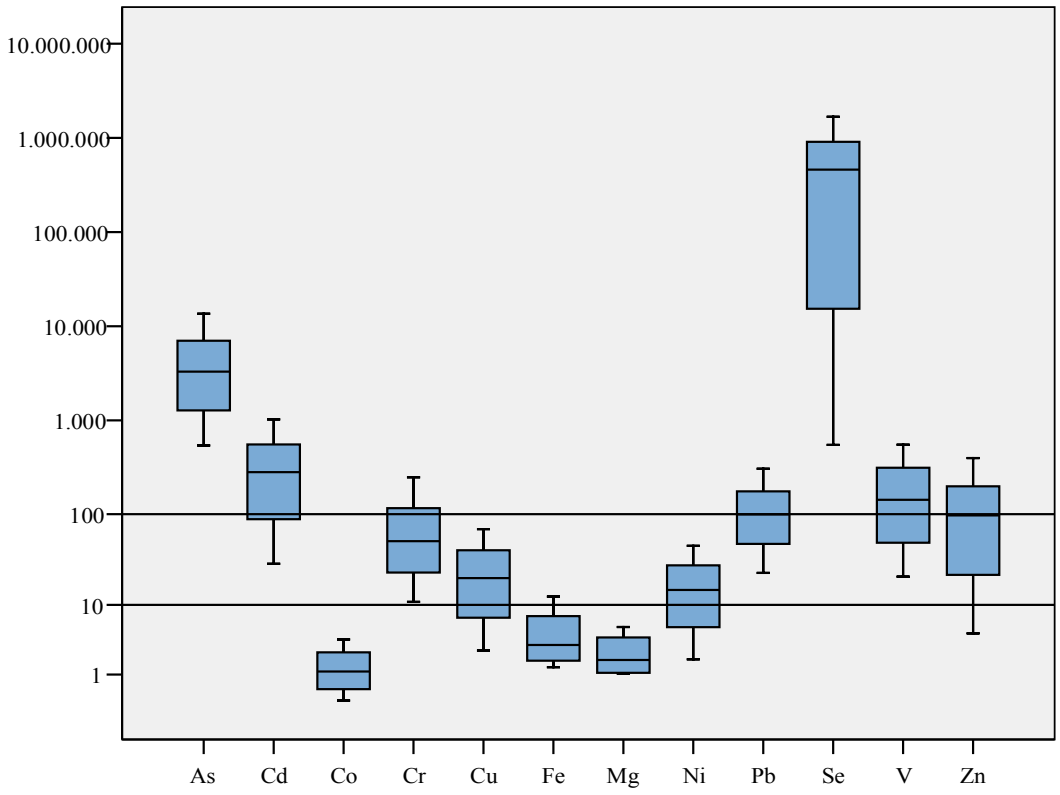
Tablo 3.6. İnce partiküllerin faktör yükleri

	Temel Bileşenler			
	1	2	3	4
As	0,96			
V	0,96			
Se	0,93			
Ni		0,87		
Co		0,84	0,33	
Cu		0,76		0,43
Cr		0,61		
Mg			0,89	
Al			0,84	
Fe	0,35		0,82	
Pb				0,81
Zn		0,37		0,71
Cd		0,51		0,55
% varyans	22,59	21,88	18,61	13,58
% kümülatif	22,59	44,48	63,08	76,66

Temel bileşen analizi ile elde edilen sonuçları desteklemek ve elementlerin antropojenik veya doğal kaynaklı olup olmadıklarını belirlemek için, kaba ve ince partiküllerde bulunan her bir elementin zenginleşme faktörleri (EF) hesaplanmıştır.

Elementlerin, ince ve partiküllerdeki zenginleşme faktörleri, sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir. Hesaplanan EF değerleri, ince partiküllerde 0,08 ile 1 191 143 arasında değişirken; kaba partiküllerde 0,19 ile 770 602 arasında değişiklik göstermektedir.

$PM_{2.5}$ partiküller için yapılan temel bilen analizi (PCA) sonucunda, 13 elementin, 4 bileşenden etkilendiği ve toplam varyansın %76,7'sini açıkladığı görülmüştür. Toplam varyansın yaklaşık %23'ünü açıklayan birinci faktörde, As, V ve Se, elementleri baskın bulunmakla birlikte; Fe elementinin de bu faktörü düşük miktarda etkilediği görülmüştür. As, Se ve V elementleri, fosil yakıt yakılmasının marker elementi olarak belirtilmektedir (Lim ve diğ., 2011). Özellikle As ve Se, kömür yanmasının marker elementleri arasında yer almaktadır (Wang ve diğ., 2006; Hellebust ve diğ., 2010; Chow and Whatson, 2002). PCA sonuçlarının desteklenmesi amacıyla hesaplanan EF değerleri incelendiğinde ise; Faktör 1'e katkısı yüksek olan As, V ve Se elementlerinin zenginleşmelerinin yüksek olduğu (EF>100) görülmüştür. Özellikle, kömür yanmasının marker elementleri olarak belirtilen Se ve As'in EF değerleri oldukça yüksek bulunmuştur (EF_{Se}>100000, EF_{As}>1000). EPA Speciate veri tabanındaki kaynak profilleri incelendiğinde de, bu çalışma ile uyumlu olarak; As, V ve Se elementlerinin odun kömürü ile pişirme işlemi (meat cooking-charbroiling) ile ilişkilendirildiği görülmüştür. (URL-10). PCA sonuçları ve zenginleşme faktörü hesapları ve literatürdeki bilgilere dayanarak, faktör 1, odun kömürü yakılması olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.7. İnce partiküllerde (PM2.5) bulunan elementlerin EF değerleri

Faktör 2, baskın olarak Ni, Co, Cu ve Cr, orta derecede ise Zn ve Cd elementlerinden oluşmakta ve toplam varyansın yaklaşık %22'sini açıklamaktadır. Bu elementlerden Cu, pişirme dumanında en fazla bulunan metallerden biridir ve pişirme sırasında kullanılan katı/sıvı yağ ürünleri veya besinin kendisinden (etten) ortama yayılabilmektedir (See ve Balasubramanian, 2008; Lombardi-Boccia ve diğ., 2005). Bunun yanı sıra, iç ortamlardaki Cu elementi, genellikle trafiği yoğun olan yollara yakınlık ile de ilişkilidir (Chao and Wong, 2002). İkinci faktörde baskın bulunan elementlerden olan Cr ve Ni ise pişirme sırasında kullanılan paslanmaz çelik tava ve spatula gibi mutfak malzemelerinin ısıya maruz kalması sonucunda ortama yayılmaktadır (See ve Balasubramanian, 2008). Paslanmaz çelik, genel olarak %0-30 Ni, %11-30 Cr ve %50-88 Fe elementlerinden oluşmakta ve bazı durumlarda, kalitesini arttırmak için Cu elementi de ilave edilmektedir (Kumar ve diğ., 1994). Özellikle Ni elementi, paslanmaz çelik malzemelerden kaynaklanan en önemli korozyon ürünüdür (Kuligowski ve Halperin, 1992). Çalışma kapsamında yapılmış anketlerden derlenen bilgiler neticesinde de, örnekleme yapılan restoranlardaki tezgahların paslanmaz çelik malzemeden yapıldığı belirlenmiştir. Bahsedilen metallerin zenginleşme faktörleri dikkate alındığında ise Cr, Cu ve Ni'in orta

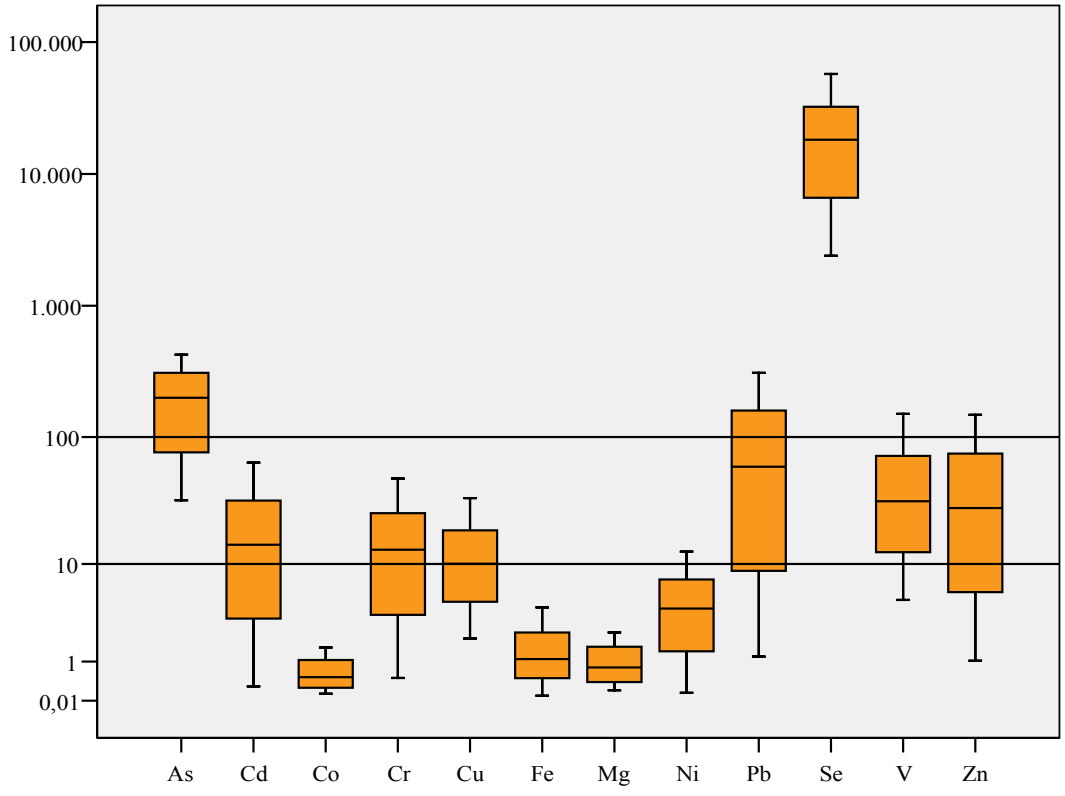
derecede zenginleştiği (10<EF<100), Co elementinin zenginleşmesinin ise oldukça düşük (yaklaşık 1) olduğu görülmüştür (Tablo 3.7). 2. faktöre katkısı olan elementlerden biri olan Zn elementinin pişirme dumanında bulunduğu ve iç ortam yapı malzemelerinden (plastik, boya, kapı, pencere..vb) kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir (See and Balasubramanian 2008; Almeida ve diğ., 2011). Ayrıca, EPA Speciate veri tabanındaki kaynak profilleri araştırıldığında da, Cr, Cu, Ni ve Zn elementlerinin pişirme işlemi (meat cooking process) ile ilişkili olduğu bilgisine varılmıştır (URL-10). Bu bilgilere dayanarak, faktör 2, iç ortam aktiviteleri (mutfak) olarak tanımlanmıştır.

Toplam varyansın yaklaşık %19'unu açıklayan 3. faktör, baskın olarak Fe, Al ve Mg elementleri içermekle birlikte; az miktarda Co elementinden de etkilenmiştir. Fe, Ca, Na, Mg, Al ve K gibi elementler literatürde yer kabuğu metalleri olarak tanımlanmaktadır (Thorpe ve Harrison, 2008; Cohen ve diğ., 2010; Contini ve diğ., 2010; Khan ve diğ., 2010); Ayrıca Fe elementi literatürde, toprak tozunun marker elementi olarak da yer almaktadır (Hellebust ve diğ., 2010). Faktör 3'de baskın bulunan Fe ve Mg elementlerinin zenginleşme faktörleri incelendiğinde de, bu elementlerin zenginleşmelerinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (sırasıyla; 3,48 and 3,19). PCA ve zenginleşme faktörü sonuçlarına dayanarak, faktör 3 toprak metalleri olarak tanımlanmıştır.

Toplam varyansın yaklaşık %14'ünü açıklayan faktör 4'de baskın olarak Pb ve Zn elementlerinin tespit edilmesinin yanı sıra, bu faktörün Cd ve Cu elementlerinden de etkilendiği belirlenmiştir. Literatürde, Pb elementinin ulaşım sektöründen kaynaklandığı belirtilmektedir (Artaxo ve diğ., 1999, Kong ve diğ., 2011). Pb ve Cu elementleri ayrıca, taşıtların fren balatalarından kaynaklanmaktadır. Geçmiş yıllarda taşıt emisyonlarının marker elementlerinden biri olan Pb, benzine kurşun katılmasının yasaklanmasından sonra, günümüzde, taşıtların çeşitli aksamlarından ve resüspanse olmuş yol tozları vasıtasıyla atmosfere yayılmaktadır. Cd, Cu, Pb ve Zn, lastik üretiminde kullanılmakta (Thorpe ve Harrison, 2008) ve bu metaller lastik dişlerinde bulunmaktadır (Adachi ve Tainosho, 2004). Özellikle Zn elementi literatürde, lastik ve balata aşınmasının marker elementi olarak belirtilmektedir. Faktör 4'de baskın olarak bulunan Pb elementinin, egzoz borusu emisyonlarından ve

resüspanse olmuş yol tozlarından kaynaklandığı belirtilmiştir (Hellebust ve diğ., 2010, Clougherty ve diğ., 2011). Cu elementi ise, literatürde, yol trafiği için belirleyici element olarak tanımlanmıştır (Dinh ve diğ., 2012). Hesaplanan EF değerleri incelendiğinde de, Pb, Zn ve Cd elementinin ince partiküllerde zenginleştiği ($EF_{Pb}\approx100$, $EF_{Zn}\approx100$ ve $EF_{Cd}>100$) sonucuna varılmıştır. Bu bilgiler ışığında faktör 4, yol tozu olarak tanımlanmıştır.

Kaba partiküllerde bulunan elementleri içeren veri matrisinin, temel bileşen analizine uygunluğunun denetlenmesi için KMO (Kaiser-Meğer-Olkin) katsayısı ve Barlett (küresellik) testi yapılmış; fakat KMO katsayısı 0,5'den düşük çıktığı için, veri seti için PCA uygulanamamıştır. Kaba partiküllerde bulunan elementlerin doğal veya antropojenik kaynaklı olup olmadığını belirlemek amacıyla, zenginleşme faktörleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3.8'de Box-Whisker grafiği şeklinde verilmiştir.



Şekil 3.8. Kaba partiküllerde ($PM_{>2.5}$) bulunan elementlerin EF değerleri

Zenginleşme faktörü hesabı sonucunda, kaba partiküllerde bulunan Co, Fe, Mg ve Ni elementlerinin zenginleşmelerinin düşük olduğu (EF<10) belirlenmiş ve bu durum, bahsedilen elementlerin doğal kaynaklardan etkilendiği şeklinde yorumlanmıştır.

Literatürde Co elementinin, toprak emisyonları ile ilgili olabildiği belirtilmiştir (Almeida ve diğ., 2011).

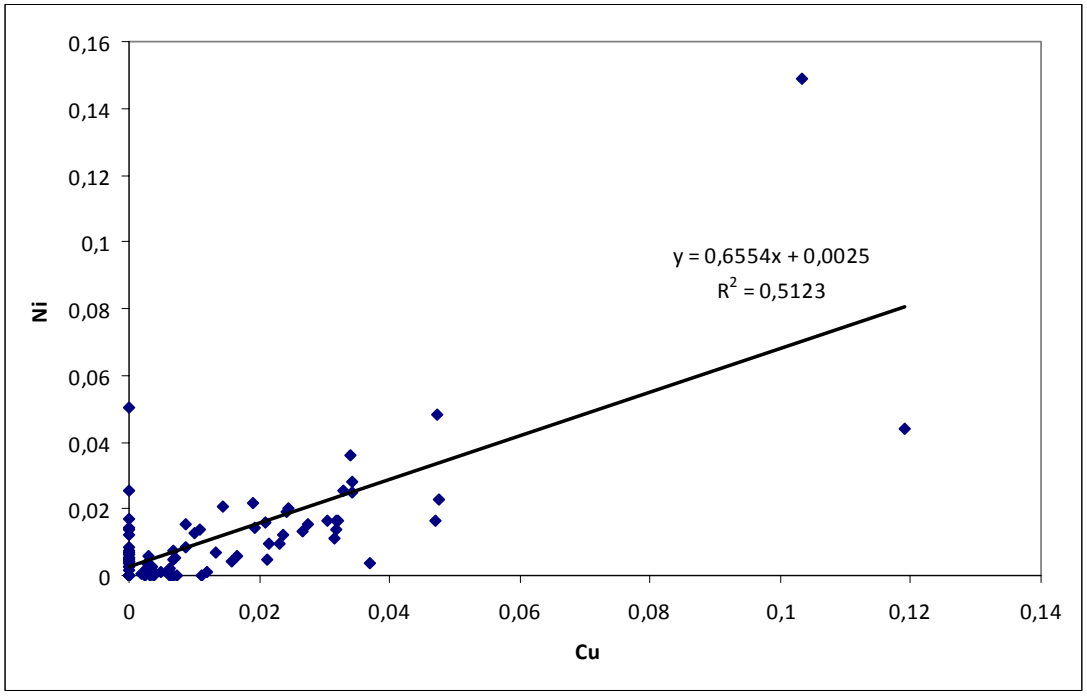
Literatürde antropojenik kaynaklı olarak belirtilen Pb, Cd, Zn, V, Cr, Cu elementlerinin, bu çalışmada hesaplanan zenginleşme faktörleri dikkate alındığında, bahsedilen elementlerin orta derecede zenginleştiği belirlenmiştir (10<EF<100).

Antropojenik kaynaklı As ve Se elementlerinin zenginleşmeleri, ince partiküllerde olduğu gibi kaba partiküllerde de oldukça yüksek bulunmuştur (EF>100).

3.5. Elementler Arasındaki Korelasyon Katsayıları

İnce partiküllerde bulunan ve temel bileşen analizi gerçekleştirilen 13 elemente ait (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Se, V ve Zn) korelasyon katsayıları Tablo 3.7'de verilmiştir. Tabloda koyu renkle gösterilen değerler, Pearson korelasyon katsayısının anlamlı olduğu değerlerdir.

Literatürde yer kabuğu elementi olarak belirtilen Al elementinin; Fe ve Mg ile pozitif yönde korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Zenginleşme faktörü hesapları sonucunda toprak ile ilişkili olduğu düşünülen Co elementi ile ise pozitif yönde düşük korelasyon gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, PCA sonuçları ve literatürdeki bilgilere dayanarak, pişirme dumanı ile ilişkili olduğu belirtilen Cu ve Ni elementlerinin birbiri ile pozitif yönde yüksek korelasyon gösterdiği belirlenmiştir (0,716). Cu ve Ni elementine ait belirlilik katsayısı (R^2) hesaplanmış ve Şekil 3.9'da dağılım grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 3.9. Cu ve Ni elementlerine ait dağılım grafiği

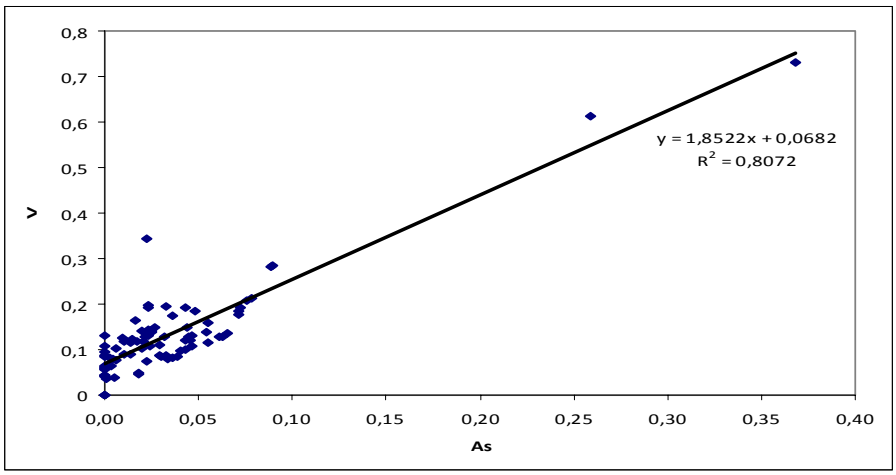
Tablo 3.7 incelendiğinde, PCA ve zenginleşme faktörü sonuçlarına göre odun kömürü yakılması ile ilişkili bulunan As, Se ve V elementlerinin, birbiri ile yüksek korelasyon gösterdiği sonucuna varılmıştır. Zenginleşmesi en yüksek olan element olan Se elementinin As ve V elementleri ile gösterdiği korelasyon katsayıları sırası ile 0,883 ve 0,853 olarak bulunmuştur. As ile V elementinin korelasyon katsayısı ise 0,898 bulunmuştur. Şekil 3.10'da, As, V ve Se elementlerine ait dağılım grafikleri, R^2 değerleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 3.7. İnce partiküllerde bulunan elementlere ait korelasyon katsayıları

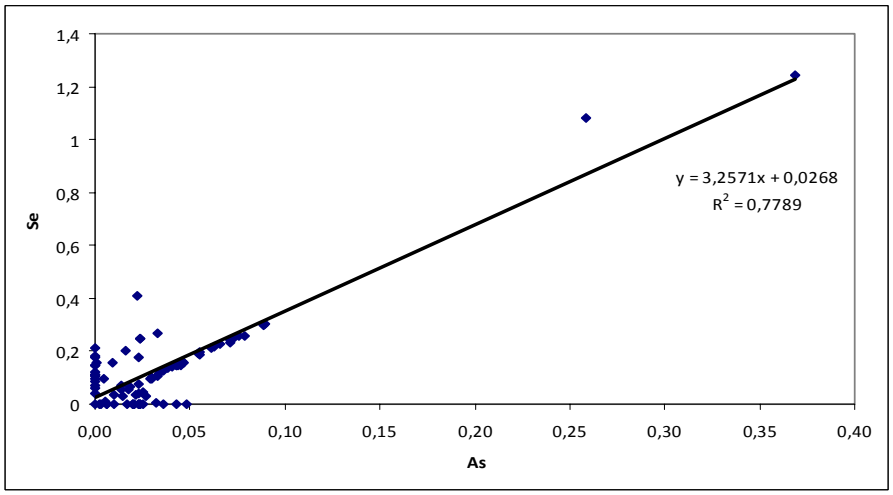
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Se	V	Zn
Al	1,000												
As	-0,059	1,000											
Cd	-0,155	0,022	1,000										
Co	0,248*	0,050	0,421**	1,000									
Cr	0,125	0,201	0,162	0,464**	1,000								
Cu	0,019	-0,021	0,611**	0,631**	0,158	1,000							
Fe	0,551**	0,280*	0,047	0,338**	0,301**	0,114	1,000						
Mg	0,640**	0,011	-0,073	0,423**	0,136	0,059	0,680**	1,000					
Ni	0,029	-0,047	0,307**	0,709**	0,352**	0,716**	0,038	0,090	1,000				
Pb	-0,230*	-0,076	0,268*	-0,022	-0,141	0,181	-0,114	-0,264*	0,043	1,000			
Se	-0,041	0,883**	-0,015	0,016	0,124	-0,126	0,234*	0,050	-0,126	-0,112	1,000		
V	0,058	0,898**	-0,068	0,049	0,293**	-0,119	0,510**	0,195	-0,114	-0,098	0,853**	1,000	
Zn	-0,013	-0,007	0,404**	0,404**	0,145	0,493**	0,186	0,103	0,373**	0,369**	-0,094	-0,019	1,000

*: 0,05 güvenilirlik derecesinde önemli

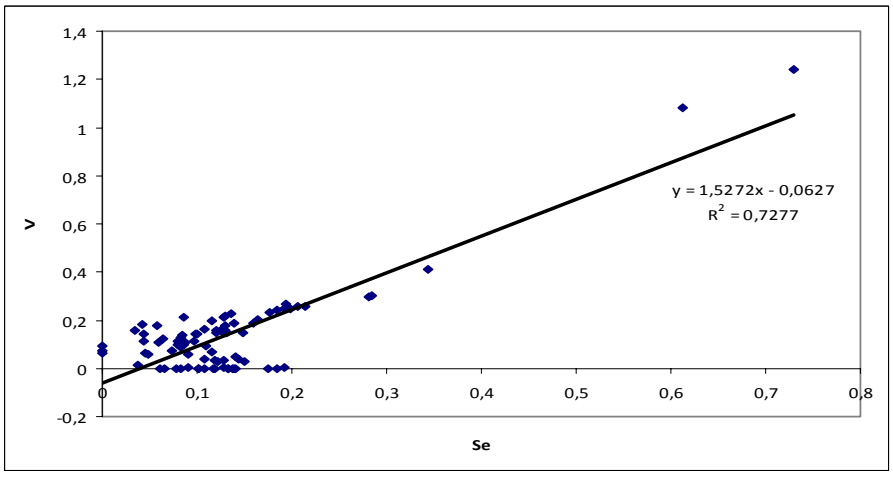
**: 0,01 güvenilirlik derecesinde önemli



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.10. As ile V (a), As ile Se (b) ve Se ile V (c) elementlerine ait dağılım grafikleri

Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi, As ile V, As ile Se ve Se ile V elementleri arasındaki belirlilik katsayıları (R^2) sırasıyla; 0,8072, 0,7789 ve 0,7277 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, As, V ve Se elementlerinin birbirleri ile ilişkili olduğunu doğrular niteliktedir.

Literatürde genellikle trafik emisyonları ile ilişkilendirilen Pb, Cd ve Zn elementleri arasında pozitif yönde düşük korelasyon belirlenmiştir (Tablo 3.7).

Kaba partiküllerde bulunan elementlere (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, V ve Zn) ait korelasyon katsayıları ise Tablo 3.8'de verilmiştir. Mn ve Se elementlerine ait anlamlı korelasyon katsayıları hesaplanmadığından, bu elementler Tablo 3.8'de yer almamıştır.

Tablo 3.8 dikkate alındığında, Ca elementinin, Co, Fe, Mg, Ni ve Zn elementleri ile pozitif yönde korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Kaba partiküller için hesaplanan zenginleşme faktörleri de düşünüldüğünde, bu durum bahsedilen elementlerin doğal kaynaklardan etkilendiği şeklinde yorumlanabilir.

Yüksek zenginleşme faktörüne sahip As elementinin ise, Cr elementi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (0,797). Ayrıca As elementinin, Mg ve V elementleri ile de pozitif yönde korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Orta derecede zenginleşme gösteren Cr elementinin ($10<EF<100$) ise, V ile pozitif yönde yüksek korelasyon göstermekle birlikte, Cu, Mg ve Zn elementleri ile de ilişkili olduğu görülmüştür. As, V, Cr ve Zn elementlerinin zenginleşme faktörleri de düşünüldüğünde, bahsedilen elementlerin antropojenik kaynak olarak belirtilen iç ortam aktiviteleri (pişirme işlemleri..vb) ile ilişkili olduğu söylenebilir.

Literatürde antropojenik kaynaklı olduğu belirtilen Cd elementi, bu çalışmada da, Pb, Ni ve Zn gibi antropojenik kaynaklı elementler ile ilişkili bulunmuştur. Tablo 3.8 incelendiğinde, Zn elementinin hem doğal kaynaklı (Co, Mg, Ca) hem de antropojenik kaynaklı elementler ile korelasyon gösterdiği dikkat çekmektedir.

Tablo 3.8. Kaba partiküllerde bulunan elementlere ait korelasyon katsayıları

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	V	Zn
Al	1,000												
As	0,433*	1,000											
Ca	0,048	0,199	1,000										
Cd	-0,222	0,307	0,372	1,000									
Co	0,319	0,393	0,529*	0,319	1,000								
Cr	0,353	0,797**	0,426	0,401	0,468*	1,000							
Cu	0,292	0,438*	0,285	0,433	0,579**	0,563**	1,000						
Fe	0,321	0,169	0,483*	0,139	0,711**	0,389	0,349	1,000					
Mg	0,309	0,533*	0,669**	0,345	0,927**	0,582**	0,533*	0,732**	1,000				
Ni	-0,028	0,182	0,614**	0,476*	0,376	0,455*	0,219	0,380	0,403	1,000			
Pb	-0,015	0,051	0,093	0,629**	0,109	-0,076	0,171	-0,035	0,078	-0,010	1,000		
V	0,346	0,494*	0,403	0,372	0,309	0,855**	0,410	0,318	0,393	0,502*	-0,132	1,000	
Zn	-0,028	0,425	0,481*	0,483*	0,543*	0,487*	0,435*	0,343	0,584**	0,607**	0,135	0,195	1,000

*: 0,05 güvenilirlik derecesinde önemli

**: 0,01 güvenilirlik derecesinde önemli

3.6. Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi

Sağlık riski değerlendirmesi, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde bulunan inorganik elementlerin ortalama konsantrasyonları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Cr elementi (+3) veya (+6) değerlikli olarak bulunabilmektedir. Cr(VI), A sınıfı kanserojen madde olarak sınıflandırılırken; Cr(III), EPA tarafından D sınıfı olarak (kanserojen olmayan) sınıflandırılmıştır. Literatürde, toplam Cr içinde bulunan Cr(VI) ve Cr(III) elementlerinin oranı 1:6 olarak belirtilmiştir (Park ve diğ., 2008; Hieu ve Lee, 2010; USEPA, 1998). Bu çalışmada, ICP-MS ile ölçülen Cr konsantrasyonu, toplam krom konsantrasyonu olduğundan, tehlike indeksi ve kanser riski hesaplarında yer alan Cr(VI) elementi, toplam krom konsantrasyonunun 1/7'si olarak hesaplanmıştır.

Restoranlarda gerçekleştirilen örneklemeler sonucu belirlenen konsantrasyonlar kullanılarak, partikül maddelerin içerdikleri elementlerden kaynaklanan tehlike indeksleri ve olası kanser riskleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3.9'da verilmiştir. Tabloda koyu renk ile gösterilenler, kabul edilebilir seviyenin üstünde olan risklerdir.

Kanserojenik risk (toplam ELCR) ve kanserojenik olmayan (toplam tehlike indeksi – Toplam HQ) risk sırasıyla, 7×10^{-4} ve 4,09 bulunmuştur. Her bir elementin tehlike indeksleri (HQ) ayrı ayrı değerlendirildiğinde, As ve V elementlerinin tehlike indeksinin, kabul edilebilir değerin üstünde olduğu belirlenmiştir (sırasıyla, 1,69 ve 1,09). Al, Cr(VI), Mn, Ni, Cd ve Se elementlerinin HQ değerleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde, bu değerler kabul edilebilir limitin (1,0) altında olmasına rağmen; toplam HQ değerinin kabul edilebilir limitin yaklaşık 4 katı olduğu göze çarpmaktadır. Gaz ile pişirme işleminin gerçekleştiği iç ortamlarda yapılmış bir çalışmada ise kanserojenik (As, Cd, Cr, Ni) ve kanserojenik olmayan (Al, Cr, Mn) sağlık riskleri değerlendirilmiş ve sırasıyla; $1,1\times10^{-4}$ ve 1,54 olarak bulunmuştur (See ve Balasubramanian, 2006).

Kanserojenik risk dikkate alındığında, toplam kanser riskinin (ELCR), kabul edilebilir limit olan $1,0\times10^{-6}$ değerinin (U.S.EPA, 1991) oldukça üstünde olduğu

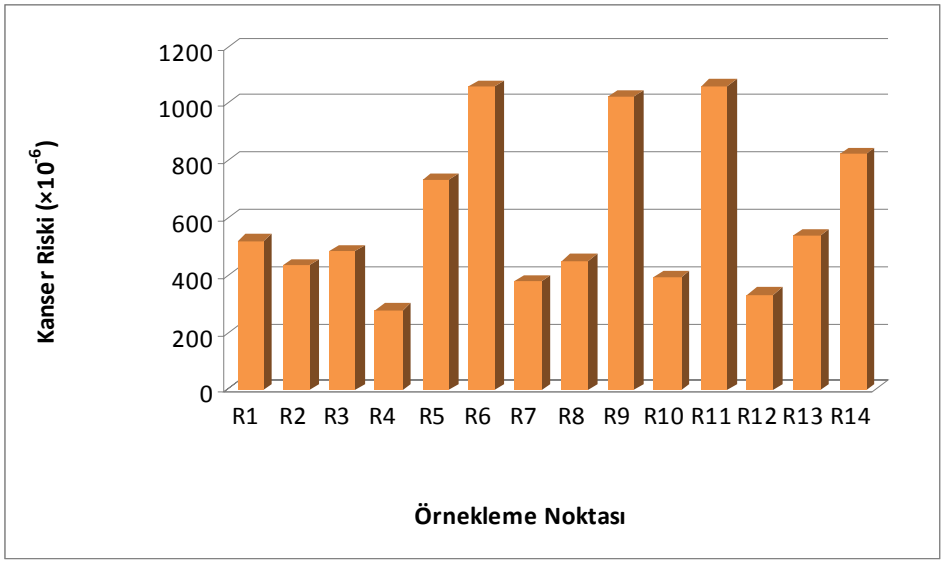
görülmüştür. Her bir element için hesaplanan kanser riskleri (ELCR) değerlendirildiğinde ise, Uluslarası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından 2B sınıfı kanserojen madde olarak sınıflandırılan Pb elementi için (IARC, 2006) kanser riski (ELCR), kabul edilebilir limitin altında bulunurken; 1. sınıf kanserojen madde olarak sınıflandırılan As, Cd, Cr ve Ni elementleri için bu değerin, kabul edilebilir limitin üstünde olduğu sonucuna varılmıştır (IARC, 1990; IARC, 1993; IARC, 2009, URL-8). Toplam hayat boyu kanser olma riski (total ELCR) göz önüne alındığında, restoranlarda pişirme işleminin gerçekleştiği bölümde çalışan personelin kanser riskinin, sınır değerin ($1{,}0\times10^{-6}$) 700 katı ($7{,}0\times10^{-4}$) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, $PM_{2.5}$ partikül boyutunda bulunan toksik metallere maruziyet sonucu; 1.000.000'da 700 kişinin kanser olma ihtimalinin olduğunun göstergesidir. Özellikle As ve Cr(VI) elementlerinin kanser riskleri kabul edilebilir sınır değerin oldukça üstündedir (4.79×10^{-4} ve 2.02×10^{-4}).

Tablo 3.9. Elementlerden kaynaklanan olası tehlike indeksleri ve kanser riskleri

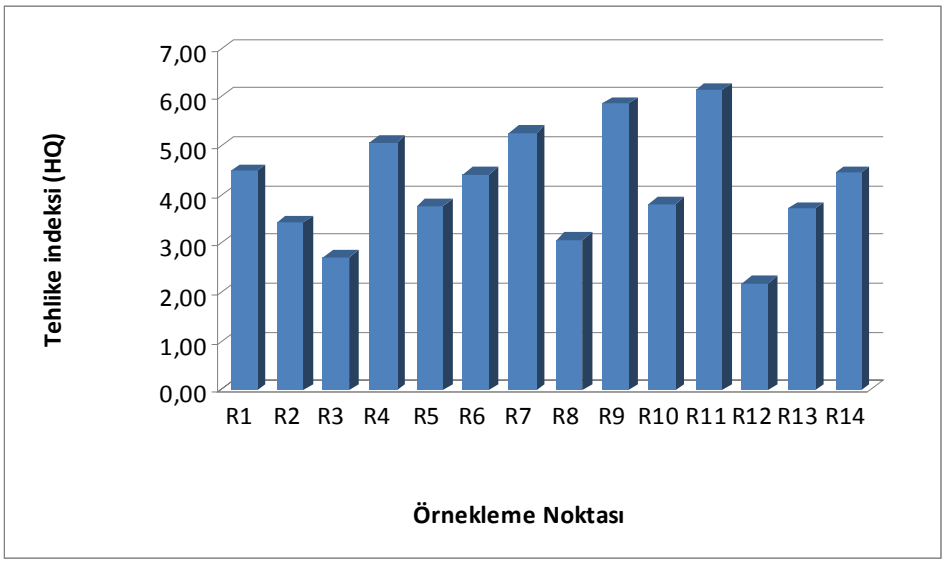
Element	Kons. ($\mu g/m^3$)	RfC (mg/m^3)	$CDI_{(hava)}$	HQ	IUR $(\mu g/m^3)^{-1}$	ELCR	Kaynak
Tehlike indeksi							
Al	1,911	5,00E-03	4,36E-04	8,73E-02			RAIS
Cr (VI)	0,017	1,00E-04	3,84E-06	3,84E-02			IRIS
Mn	0,069	5,00E-05	1,58E-05	3,16E-01			IRIS
Ni	0,046	1,40E-05	1,06E-05	7,54E-01			Cal EPA
As	0,111	1,50E-05	2,54E-05	**1,69E+00**			Cal EPA
Cd	0,005	1,00E-05	1,05E-06	1,05E-01			Cal EPA
Se	0,336	2,00E-02	7,67E-05	3,84E-03			Cal EPA
V	0,477	1,00E-04	1,09E-04	**1,09E+00**			ATSDR
				∑=4,09E+00			
Kanser riski							
As	0,111				4,30E-03	**4,79E-04**	IRIS
Cd	0,005				1,80E-03	**8,26E-06**	IRIS
Cr (VI)	0,017				1,20E-02	**2,02E-04**	IRIS
Ni	0,046				2,40E-04	**1,11E-05**	IRIS
Pb	0,043				1,20E-05	5,13E-07	Cal EPA
						∑=7,00E-04	

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de, her bir restoran için ayrı ayrı hesaplanan hayat boyu kanser olma riskleri ve tehlike indeksleri verilmektedir. Bahsedilen şekillerden de görüldüğü gibi, örnekleme yapılan tüm restoranlarda, özellikle ocakbaşında pişirme

işlemini gerçekleştiren personelin, hayat boyu kanser olma riski ve tehlike indeksi değerleri kabul edilebilir değerin oldukça üstündedir. Örnekleme yapılan 14 restoranda, tahmin edilen kanser riski $3{,}35\times10^{-4}$ ile$1{,}06\times10^{-3}$ arasında değişirken; tehlike indeksi 2,20 ile 6,16 arasında değişim göstermektedir.



Şekil 3.11. Tahmin edilen hayat boyu kanser olma riski (ELCR)



Şekil 3.12. Tahmin edilen tehlike indeksleri (HQ)

Bu değerler, Kocaeli'nde odun kömürü ile pişirme işleminin gerçekleştiği restoranlarda çalışan personelin, soluma yolu ile maruz kaldığı kirlilik sonucu, kanser hastalığına yakalanma riskinin yüksek olduğunun göstergesidir. Pişirme

işlemini gerçekleştiren personelin yanı sıra, restoranda bulunan diğer personel (restoran şefi, servis personeli..vb) ve müşteriler de, toksik metal içeren yüksek konsantrasyonda ince partikül maddelere maruz kalmaktadır.

3.7. Çalışma Kapsamında Bulunan Sonuçların Literatürdeki Çalışmalar ile Karşılaştırılması

Çalışma kapsamında bulunan ince ve kaba partikül kütle konsantrasyonları, analizi yapılan element konsantrasyonları ve tahmin edilen sağlık risklerinin, literatürde yapılmış benzer çalışmalar ile karşılaştırması Tablo 3.10'da verilmiştir. Tabloda, $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonları $\mu g/m^3$; element konsantrasyonları ise ng/m^3 cinsinden verilmiştir.

Tablo 3.10'da belirtilen çalışmalardan A, B, C ve E çalışmalarında odun kömürünün yanması sonucu ortama verilen partikül madde ve element konsantrasyonları belirlenmiştir. Belirtilen çalışmalarda $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonları sırası ile; 388,1 ± 378,8 $\mu g/m^3$; 171 ± 101 $\mu g/m^3$ ve 1167 $\mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. Lim ve diğ. (2012), tarafından yapılan çalışmada, farklı türde pişirme işlemleri (gaz, elektrik) sonucu oluşan $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Gaz ile pişirme işleminde ortalama $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu 49,4±35,3 $\mu g/m^3$ olarak belirlenirken; elektrik ile pişirme işleminde bu değer 18,6±9,5 $\mu g/m^3$'tür. Bizim çalışmamızda ise bu değer, 235,05 ± 157,69 $\mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. Buoanno ve diğ. (2010) tarafından yapılmış çalışmada, PM_{10}, $PM_{2.5}$ ve $PM_{1.0}$ kütle konsantrasyonları sırasıyla; 123, 95 ve 77 $\mu g/m^3$ bulunmuştur. See ve Balasubramanian (2008) tarafından yapılmış çalışmada ise kızgın yağda pişirme işleminde, ortalama yayılan $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu 190 ± 20 $\mu g/m^3$ olarak belirlenmiştir. Bu değer, haşlama ve tavada kızartma işlemleri sırasında ise; 81,4 ± 9.3 ve 130 ± 15 $\mu g/m^3$ bulunmuştur. See ve Balasubramanian (2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise pişirme işlemi sırasında $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu 312,4 $\mu g/m^3$ bulunmuştur. Pişirme işleminin gerçekleşmediği sürede ise bu değer, 26,7 $\mu g/m^3$'tür.

Tablo 3.10. Çalışma kapsamında bulunan sonuçların, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Parametre	A (Lim ve diğ., 2012)	B (Baek ve diğ.,1997)	C (Lee ve diğ., 2001)	D (Buoanno ve diğ., 2010)	E (Susaya ve diğ., 2010)	F (See ve Balasubramanian, 2006)	G (See ve Balasubramanian, 2008)	Bu çalışma	
$PM_{1.0}$	-	-	-	77	-	-	-	-	-
$PM_{2.5}$	388,1 ± 378,8	171 ± 101	1167	95	-	312,4	190 ± 20	-	235,1 ± 157,7
PM_{10}	-	-	1442	123	-	-	-	-	-
$PM_{>2.5}$	-	-	-	-	-	-	-	42,54 ± 31,74	-
Al	-	-	-	-	-	[b]523,6 ±778,0	[b]137,3 ± 12,6	[c]1073±941,9	[b]1911±1010
As	-	-	-	-	[a]29	[b]17,1±72,4	[b]28,9 ± 3,2	[c]15,34±10,38	[b]111,3±76,11
Cd	-	-	-	-	[a]297	[b]4,2±0,5	[b]13,1 ± 1,2	[c]0,06±0,04	[b]4,59±6,39
Co	-	-	-	-	[a]393	[b]9,7±1,0	[b]1,63 ± 0,24	[c]0,62±0,44	[b]0,96±0,45
Cr	-	-	-	-	[a]444	[b]137,1±14,6	[b]95,2 ± 9,2	[c]28,86±21,56	[b]117,7±45,5
Cu	-	-	-	-	[a]477	[b]3534,5±426,2	[b]1107 ± 119	[c]20,34±10,41	[b]55,30±33,44
Fe	-	-	-	-	-	[b]4754,8±480,9	[b]4527 ± 463	[c]1383±609,3	[b]4430±1493
Mg	-	-	-	-	[a]722	-	-	[c]677,7±433,8	[b]1246,44±566,09
Mn	-	-	-	-	[a]134	[b]128,6±14,9	[b]62,8 ± 8,5	[c]76,39±130,3	[b]69,12±107,28
Ni	-	-	-	-	[a]199	[b]119,8±14,1	[b]71,2 ± 10,2	[c]7,90±7,85	[b]46,24±37,46
Pb	-	-	-	-	[a]14720	[b]480,0±50,8	[b]109,6 ± 12,5	[c]5,65±4,24	[b]42,75±29,53
Se	-	-	-	-	-	-	-	[c]57,09±51,66	[b]336,1±241,9
V	-	-	-	-	[a]447	[b]272,2±29,0	[b]74,1 ± 8,6	[c]84,02±52,18	[b]476,9±210,8
Zn	-	-	-	-	[a]18360	[b]5486,9±755,7	[b]937,4 ± 110,6	[c]56,01±91,84	[b]186,6±157,9

[a]: PM_{10} içindeki elemen konsantrasyonu;
[b]: $PM_{2.5}$ içindeki element konsantrasyonu
[c]: $PM_{>2.5}$ içindeki element konsantrasyonu

Tablo 3.10'da ayrıca, farklı pişirme işlemleri (odun kömürü ile pişirme ve kızgın yağda pişirme) sonucunda ortama yayılan element konsantrasyonları da karşılaştırılmıştır. Kızgın yağda pişirme işlemi yapılan ortamlarda gerçekleştirilen çalışmalarda (Çalışma F ve G), Cu, Fe ve Zn elementleri yüksek konsantrasyonları ile dikkat çekmektedir.

Susaya ve diğ. (2010)'nin yaptığı çalışmada, odun kömürünün, barbekü işlemi sonucunda oluşan iz element içeriğinin belirlenmesi amacıyla Kore, Endonezya, Çin ve Malezya'da üretilmiş 11 adet odun kömürü örneği, yakma hücresinde yakılmış ve PM_{10} tutucu siklon vasıtası ile filtreler üzerinde toplanmıştır. Çalışma kapsamında, farklı ülkelerdeki odun kömürü örneklerinin yakılması sonucu oluşan iz element konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, en yüksek konsantrasyonlar Zn ve Pb elementleri için belirlenmiştir (sırasıyla; 18360 ve 14720 ng/m^3). Ayrıca, Mg, Cu, V ve Cr elementlerinin konsantrasyonunun da yüksek olduğu görülmektedir (sırasıyla; 722, 477, 447, 444 ng/m^3). Bizim çalışmamızda ise, kaba partiküllerde ($PM_{>2.5}$) bulunan element konsantrasyonları arasındaki sıralama Fe>Al>Mg>V>Mn>Se>Zn>Cr>Cu>As>Ni>Pb>Co>Cd şeklindedir. $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerde ise Fe, Mg ve Al gibi toprak metallerinden sonra en yüksek konsantrasyonlar, V, Se, Zn, Cr ve As elementlerinde belirlenmiştir (sırasıyla; 476,9±210,8, 336,1±241,9, 186,6±157,9, 117,7±45,5 ve 111,3±76,1 ng/m^3).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, Kocaeli'nin İzmit ilçesinde bulunan ve odun kömürü ile pişirme işlemi yapan ocakbaşı restoranlarda, pişirme işlemine bağlı olarak oluşan farklı boyutlardaki partikül maddelerin kütle konsantrasyonlarının, element içeriklerinin belirlenmesi ve bu restoranlarda çalışan personelin maruz kaldığı olası sağlık risklerinin değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

5 aşamalı Sioutas sıralı örnekleyici kullanılarak, PTFE filtreler üzerinde toplanan toplam askıda partikül maddelerin, gravimetrik yöntem ile belirlenen kütle konsantrasyonları, 108,2 $\mu g/m^3$ ile 645,5 $\mu g/m^3$ arasında değişirken; $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonlarının 77,6 ile 559,8 $\mu g/m^3$ arasında değiştiği belirlenmiştir. $PM_{>2.5}$ konsantrasyonlarının ise 5,2 ile 121,0 $\mu g/m^3$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Örnekleme yapılan restoranlarda ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonu 235,1 $\mu g/m^3$; $PM_{>2.5}$ konsantrasyonu ise 42,5 $\mu g/m^3$ olarak belirlenmiştir. Her bir boyut aralığındaki ortalama partikül madde konsantrasyonları hesaplandığında, özellikle 0,5 – 0,25 µm ve <0,25 µm boyut aralıklarında bulunan partiküllerin konsantrasyonlarındaki artış dikkat çekmiştir. Tüm restoranlarda, $PM_{2.5}$ kütlesinin ve $PM_{0.5}$ kütlesinin toplam askıda partikül kütlesi içindeki oranları sırasıyla; yaklaşık %85 ve %72 olarak hesaplanmıştır. $PM_{2.5}$ kütlesinin %85'ini ise 0,5 µm'den küçük boyutlu partiküllerin oluşturduğu belirlenmiştir. Bu bilgiye dayanarak, odun kömürü ile pişirme işlemi sonucunda, insan sağlığı açısından tehlikeli olarak nitelendirilen 0,5 µm ve daha küçük boyutlu partiküllerin ($PM_{0.5}$) yüksek konsantrasyonlarda ortama yayıldığı sonucuna varılmıştır.

Türkiye'de iç ortam hava kirliliği ile ilgili standart bulunmadığından, bu çalışmada bulunan sonuçlar, farklı ülkelerdeki ulusal (Kanada, Norveç, NAAQS) ve uluslar arası (WHO, AB) iç ortam standartları ile karşılaştırılmış ve 13 restoranda ölçülen $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun, karşılaştırma yapılan standartlara göre limit değerin üstünde olduğu belirlenmiştir. R6 numaralı restorandaki $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun

ise, NAAQS (Amerikan Ulusal Hava Kalitesi Standardı)'na göre kabul edilebilir değerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Kocaeli'nde odun kömürü ile pişirme işlemi gerçekleştirilen restoranlarda, önemli miktarlarda ince partiküllerin ortama yayıldığı şeklinde yorumlanmıştır.

ICP-MS'de gerçekleştirilen elementel analiz sonucunda, odun kömürü yakılması sırasında, ortama yayılan partikül maddelerin önemli miktarda iz element içerdikleri belirlenmiştir ve ince partiküllerde en yüksek konsantrasyonlarda bulunan iz elementler sırasıyla; V, Se, Zn, Cr ve As olarak bulunmuştur. İnce partiküllerde bulunan elementlerin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen Varimax rotasyonlu temel bileşen analizi (PCA) sonucunda, $PM_{2.5}$ boyutundaki partiküllerin 4 farklı kaynaktan etkilendiği belirlenmiştir. Baskın olarak As, V ve Se elementlerini içeren 1. faktör, odun kömürü yakılması; Ni, Co, Cu, Cr, Zn ve Cd elementlerini içeren 2. faktör iç ortam aktiviteleri (mutfak); Fe, Al, Mg ve Co elementlerini içeren 3. faktör toprak metalleri; Pb, Zn, Cd ve Cu elementlerini içeren 4. faktör ise yol tozu olarak tanımlanmıştır.

Temel bileşen analizini desteklemek amacıyla yapılan zenginleşme faktörleri hesabı sonucunda, ince partiküllerde bulunan Se, As, V ve Cd elementlerinin zenginleşmelerinin yüksek olduğu (EF>100); Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn elementlerinin orta derecede zenginleştiği (10<EF<100); Co, Fe ve Mg elementlerinin zenginleşmelerinin ise 10'dan küçük olduğu belirlenmiştir. Kaba partiküllerde ise; ince partiküllerden farklı olarak, Cd ve V elementlerinin orta derecede zenginleştiği, Ni elementinin ise zenginleşmesinin oldukça düşük olduğu (EF<10) tespit edilmiştir.

Elementlerin birbirleri ile ilişkilerinin belirlenmesini sağlayan korelasyon katsayıları incelendiğinde, bulunan sonuçların, temel bileşen analizi (PCA) ile benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır. İnce partiküllerde, PCA sonucunda olduğu gibi, Al elementinin, Fe ve Mg elementi ile pozitif yönde korelasyon gösterdiği; Cu ve Ni elementlerinin birbirleri ile pozitif yönde yüksek korelasyon gösterdiği (0,716) belirlenmiştir. PCA sonucunda, 1. faktörde (odun kömürü yakılması) baskın olarak bulunan As, V ve Se elementlerinin, birbirleri ile yüksek korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir. As ve V arasındaki korelasyon katsayısı 0,898 bulunurken; Se ve As

arasındaki korelasyon katsayısı 0,883; Se ve V arasındaki korelasyon katsayısı ise 0,853 bulunmuştur. PCA sonucunda yol tozu emisyonları ile ilişkilendirilen Pb, Zn, Cd ve Cu elementleri arasında ise pozitif yönde düşük korelasyon olduğu belirlenmiştir. Kaba partiküllerde ise; Ca elementinin, Co, Fe, Mg, Ni ve Zn elementleri ile ilişkili olduğu tespit edilmiş; As ile Cr arasındaki korelasyon katsayısı ise 0,797 olarak bulunmuştur.

Restoranlarda çalışan personelin pişirme işlemi ile ortama yayılan partikül maddelere ve toksik metallere solunum yolu ile maruziyeti sonucunda, tehlike indeksi (Al, Cr(VI), Mn, Ni, As, Cd, Se ve V) ve hayat boyu kanser olma riski (As, Cd, Cr(VI), Ni ve Pb) hesaplanmıştır. Sağlık riski değerlendirmesi sonucunda kanserojenik olmayan (toplam HQ) risk 4,09 olarak bulunmuştur. Elementlerden kaynaklanan tehlike indeksleri her bir element için değerlendirildiğinde, As ve V elementlerine ait tehlike indekslerinin kabul edilebilir değeri aştığı görülmüştür (sırasıyla; 1,69 ve 1,09). Kanserojenik risk dikkate alındığında ise, bu değerin kabul edilebilir değerden oldukça fazla olduğu göze çarpmıştır ($7{,}0\times10^{-4}$). Elementlerden kaynaklanan kanser olma riskleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ise As, Cd, Cr(VI) ve Ni elementlerinin kabul edilebilir değeri aştığı belirlenmiştir. Özellikle As ve Cr(VI) elementinden kaynaklanan kanser olma riski kabul edilebilir limitin oldukça üstündedir (sırasıyla; ($4{,}79\times10^{-4}$ ve $2{,}02\times10^{-4}$).

Çalışma kapsamında hesaplanan kanser riski, temel bileşen analizi, zenginleşme faktörleri ve elementler arasındaki korelasyon katsayıları birlikte değerlendirildiğinde; ince partiküller için yapılan temel bileşen analizi sonucunda en önemli faktör olarak belirlenen odun kömürü yakılması ile oluşan ve oldukça yüksek zenginleşme faktörüne sahip (yaklaşık 10000) ve IARC tarafından A sınıfı kanserojen madde olarak sınıflandırılan (IARC, 2009) As elementinin, odun kömürü ile pişirme işleminin gerçekleştirildiği restoranlarda dikkate alınması gereken bir element olduğu sonucuna varılmıştır. Arsenik elementinin yanı sıra, restoranlarda pişirme işleminin gerçekleştiği mutfakta paslanmaz çelik tezgah ve malzeme kullanımından kaynaklanan Cr(VI) elementinin de, ince partiküllerde ($PM_{2.5}$) önemli kirleticiler arasında yer aldığı söylenebilir.

ICP-MS analizleri sonucu elde edilen element konsantrasyonları, iş yeri ortamlarındaki emisyon limit değerlerini içeren, ulusal (İşçi sağlığı ve İş güvenliği tüzüğü, HSE-UK) ve uluslararası (OSHA-EU, WHO) standartlar ile karşılaştırıldığında, örnekleme yapılan restoranlardaki element konsantrasyonlarının, bahsedilen standartlardaki limit değerlerin oldukça altında kaldığı görülmüştür. Bu standartlar, çeşitli sektörlerde üretim yapan (metal, kimya, lastik..vb) iş yeri ortamları için geliştirilmiş standartlar olduğundan, örnekleme yapılan düşük kapasiteli restoranlarda ölçülen değerlerin, bu sınır değerler altında kalması beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

İç ortamlarda odun kömürü yakılması işlemi, çeşitli toksik metal emisyonlarının önemli kaynağı olmasına rağmen; trafik, endüstri gibi partikül madde kaynağı olarak işlem görmemektedir. Bu nedenle, halka açık ticari mutfaklarda (restoranlarda) odun kömürü yakılması ile gerçekleşen pişirme işlemi sonucunda oluşan partikül maddeler, restoran çalışanları ve müşterilerinin maruz kaldıkları sağlık riskleri açısından oldukça önemli ve daha fazla araştırma gerektiren bir konudur.

KAYNAKLAR

Abt E., Suh H. H., Allen G., Koutrakis P., Characterization of indoor particle sources: a study conducted in the metropolitan boston area, *Environ. Health Persp*, 2000, **108**, 35–44.

Adachi K. & Tainosho Y., Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, *Environ. Int.,* 2004, **30**, 1009–1017.

Alleman L. Y., Lamaison L., Perdrix E., Robache A. & Galloo J. -C., PM_{10} metal concentrations and source ıdentification using positive matrix factorization and wind sectoring in a french ındustrial zone, *Atmos. Res.,* 2010, **96**, 612–625.

Almeida S. M., Canha N., Silva A., Freitas M. C., Pegas P., Alves C., Evtyugina M. & Pio C. A., Children exposure to atmospheric particles in ındoor of lisbon primary schools, *Atmos. Environ.,* 2011, **45**, 7594-7599.

Alptekin O., Binalarda iç hava kalitesi toz partiküllerinin iç mekan hava kalitesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 199422.

American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Indoor Air Quality, *ASHRAE 62 Standard*, 2001.

Amodio M., Andriani E., Angiuli L., Assennato G., Gennaro G., Gilio A., Giua R., Intini M., Menegotto M., Nocioni A., Palmisani J., Perrone M. R., Placentino C. M. & Tutino M., Chemical characterization of PM in the Apulia Region: local and long-range transport contributions to the particulate matter, *Boreal Environ. Res.,* 2011, **16**, 251-261.

Armendáriz-Arnez C., Edwards R. D., Johnson M., Rosas I. A., Espinosa F., Masera O. R., Indoor particle size distributions in homes with open fires and ımproved patsari cook stoves, *Atmos. Environ.*, 2010, **44**, 2881-2886.

Arslanbaş D., Kocaeli'nde konut, işyerleri ve okullarda uçucu organik bileşiklerin belirlenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008, 233128.

Artaxo P., Oyola P. & Martinez R., Aerosol composition and source apportionment in Santiago De Chile, *Nucl. Instrum. Meth. B,* 1999, **150**, 409-416.

Aydın Ö., Havadaki SO_2 ve PM konsantrasyonunun istatistiksel yöntemler ile modellenmesi: Zonguldak şehir örneği, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2006, 183265.

Ayvaz Kahramantekin T., Atmosferik partiküllerde iyon analizi ve istatistiksel değerlendirme, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 184990.

Baba B., Biga Yarımadası (Çanakkale) sıcak su kaynaklarıdaki arsenik (As)'in voltametri ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) teknikleri ile kantitatif tayini, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2007, 177854.

Baek S., Kim Y., Perry R., Indoor air quality in homes, offices and restaurants in korean urban areas – ındoor / outdoor relationships, *Atmos. Environ.*, 1997, **31**, 529-544.

Balakrishna G., Pervez S., Bisht D. S., Chemical mass balance estimation of arsenic in atmospheric dust fall out in an urban residential area, Raipur, Central India, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, **10**, 26411–26436.

Baumbach G., *Air Quality Control*, 1th ed., Springer, 1996.

Bernstein J. A., Alexis N., Bacchus H., Bernstein I. L., Fritz P., Horner E., Li N., Mason S., Andre Nel A., Oullette J., Reijula K., Reponen T., Seltzer J., Smith A. & Tarlo S. M., The health effects of nonindustrial ındoor air pollution, *J. Allergy Clin Immunol*, 2008, **121**, 585-591.

Betha R. & Balasubramanian R., Emissions of particulate-bound elements from stationary diesel engine: characterization and risk assessment, *Atmos. Environ.,* 2011, **45**, 5273-5281.

Buonanno G., Morawska L., Stabile L., Viola A., Exposure to particle number, surface area and PM concentrations in pizzerias, *Atmos. Environ.,* 2010, **44**, 3963–3969.

California Environmental Protection Agency (Cal/EPA), Indoor Air Pollution in California, *California Air Resources Board*, 363, 2005.

Canadian Environmental Protection Act (Cal/EPA), Respirable Particulate Matter Less Than or Equal to 10 Microns, *Priority Substances List Assessment Report,* 1-73, 1999.

Chameides W. L., Yu H., Liu S. C., Bergin M., Zhou X., Mearns L., Wang G., Kiang S. C., Saylor R. D., Luo C., Huang Y., Steiner A. and Giorgi F., Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls?, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, **96**, 13626-13633.

Chan Y. C., Simpson R. W., Mctainsh G. H., Vowles P. D., Cohen D. D. and Bailey G. M., Characterisation of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia, *Atmos. Environ.,* 1997, **31**, 3773-3785.

Chang M. C., Chow J. C., Watson J. G., Hopke P. K., Yi S. M., England G. C., Measurement of ultrafine particle size distributions from coal-, oil-, and gas-fired stationary combustion sources, *Air Waste Manage. Assoc.*, 2004, **54**, 1494-1505.

Chao C. Y. and Wong K. K., Residential indoor PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Hong Kong and the elemental composition, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 265–277.

Chaudhary M. T., Air pollution modelling in İskenderun region of Turkey, Doktora Tezi, M.E.T.U., Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2003, 143651.

Clougherty J. E., Houseman E. A. & Levy J. I., Source apportionment of ındoor residential fine particulate matter using land use regression and constrained factor analysis, *Indoor Air,* 2011, **21**, 53–66.

Cohen D. D., Crawford J., Stelcer E. & Bac V. T., Characterisation and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008, *Atmos. Environ.,* 2010, **44**, 320-328.

Contini D., Genga A., Cesari D., Siciliano M., Donateo A., Bove M. C. & Guascito M. R., Characterisation and source apportionment of PM_{10} in an urban background site in Lecce, *Atmos. Res.,* 2010, **95**, 40–54.

Corzine J. S. & Mauriello M. N., Guidance on Risk Assessment for Air Contaminant Emissions, *New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP) Division of Air Quality*, Technical Manual 1003, 20-24, 2009.

Çiçek İ., Türkoğlu N., Gürgen G., Ankara'da Hava Kirliliğinin İstatistiksel Analizi, *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi,* 2004, **14**, 1-18.

Çoban N. A., Türkiye'de kentlerde ölçülen partiküler madde (PM_{10}) konsantrasyonlarının değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009, 270210.

Dilmaç E., İstanbul trafiğinde İETT otobüsleri iç ortam havasında partikül madde element konsantrasyonlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 198277.

Dinh T. T., Alleman L. Y., Coddeville P. & Galloo J. -C., Elemental characterization and source ıdentification of size resolved atmospheric particles in french classrooms, *Atmos. Environ.,* 2012, **54**, 250-259.

Environmental Protection Agency Queensland Government (EPA/QPWS), Airborne Particulates, *Queensland Parks and Wildlife Service*, 1-5, 2006.

Ezzati M., Mbinda M. B., Kammen D. M., Comparison of emissions and residential exposure from traditional and ımproved cookstoves in Kenya, *Int. J. Environ. Sci. Te.*, 2000, **34**, 578-583.

Fang G. -C., Wu Y. -S., Chang S. -Y., Huang S. -H., Rau J. -Y., Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at taichung harbor near the Taiwan Strait, *Atmos. Res.,* 2006, **81**, 320– 333.

Finlayson-Pitts B. J. & Pitts J. N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques,* 1th ed., John Wiley and Sons Inc., 1986.

Franck U., Herbarth O., Röder S., Schlink U., Borte M., Diez U., Krämer U., Lehmann I., Respiratory effects of ındoor particles in young children are size dependent, *Sci. Total Environ.,* 2011, **409**, 1621-1631.

Galbreath K. C. and Zygarlicke C. J., Formation and chemical speciation of arsenic, chromium-, and nickel-bearing coal combustion $PM_{2.5}$, *Fuel Process. Technol.*, 2004, **85**, 701–726.

Gemenetzis P., Moussas P., Arditsoglou A., Samara C., Mass concentration and elemental composition of indoor $PM_{2.5}$ and PM_{10} in university rooms in Thessaloniki, Northern Greece, *Atmos. Environ.,* 2006, **40***,* 3195–3206.

Grantz D. A., Garner J. H. B., Johnson D. W., Ecological effects of particulate matter, *Environ. Int.*, 2003, **29**, 213 – 239.

Grudzinski J., Determination of Major Particulate Matter (PM_{10}) Components in Urban Aerosol From Taiyuan City, Chine, Yüksek Lisans Tezi, University Of Oslo, Department Of Chemıstry Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Taiyuan, 2007.

Harrison R. & Yin J., Characterisation of Particulate Matter in the United Kingdom, *The University of Birmingham*, CPEA 6, 20-30, 2004.

Hauck H., Berner A., Frischer T., Gomiscek B., Kundi M., Neuberger M., Puxbaum H., Preining O., AUPHEP-Team, AUPHEP—Austrian project on health effects of particulates—general overview, *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 3905-3915.

He C., Analysis of Indoor Particle Size Distributions in an Occupied Townhouse Using Positive Matrix Factorization, Doktora Tezi, Queensland University of Technology School of Physical and Chemical Sciences, Brisbane, 2004.

Hellebust S., Allanic A., O'Connor I. P., Jourdan C., Healy D., Sodeau J. R., Sources of ambient concentrations and chemical composition of $PM_{2.5–0.1}$ in Cork Harbour, Ireland, *Atmos. Res.,* 2010, **95***,* 136–149.

Hieu N. T., Lee B. -K., Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea, *Atmos. Res.,* 2010, **98***,* 526–537.

Huang H., Lee S. -C., Cao J. -J, Zou C. -W., Chen X. -G., Fan S. -J., Characteristics of indoor/outdoor $PM_{2.5}$ and elemental components in generic urban, roadside and industrial plant areas of Guangzhou City, China, *J. Environ. Sci.-China,* 2007, **19***,* 35-43.

International Agency Research on Cancer (IARC), Chromium, nickel and welding, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,* 677, 1990.

International Agency Research on Cancer (IARC), Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing ındustry, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,* 444, 1993.

International Agency Research on Cancer (IARC), Inorganic and organic lead compounds, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,* 506, 2006.

International Agency Research on Cancer (IARC), A review of human carcinogens, part c: arsenic, metals, fibres, and dusts, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,* 499, 2009.

İlhan A. İ, Öz N., Dündar C., Kenet F., Balta T., Asit Yağmurları ve Hava Kirliliği Değerlendirme Raporu, *Çevre Ve Orman Bakanlığı Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü Araştırma ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı,*, 1-5, 2006.

Jacop D. J., *Introduction to Atmospheric Chemistry*, 1th ed., Princeton University Press, New Jersey, 1999.

Joshi U. M., Balasubramanian R., Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff, *Chemosphere,* 2010, **80***,* 310–318.

Kang Y., Liu G., Chou C. L., Wong M. H., Zheng L., Ding R., Arsenic in chinese coals: distribution, modes of occurrence, and environmental effects, *Sci. Total Environ.,* 2011, **412–413**, 1–13.

Kesici T. ve Kocabaş Z., *Biyoistatistik*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1998.

Khan Md. F., Hirano K., Masunaga S., Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, *Atmos. Environ.,* 2010, **44**, 2646-2657.

Khare P., Baruah B. P., Elemental characterization and source identification of $PM_{2.5}$ using multivariate analysis at the suburban site of north-east India, *Atmos. Res.,* 2010, **98***,* 148–162.

Kılıç S., Determination of indoor air particulate matter mass and elemental concentrations in a selected hospital, Yüksek Lisans Tezi, Marmara University, Instıtute For Graduate Studies In Pure And Applied Sciences, İstanbul, 2010, 258521.

Klepeis N. E., Nelson W. C., Ott W. R., Robinson J. P., Tsang A. M., Switzer P., Behar J. V., Hern S. C. and Engelmann W. H., The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a Resource for Assessing Exposure to Environmental Pollutans, *J. Expo. Sci. and Environ. Epidemiol.,* 2001, **11**, 231-252.

Koçak, M., Comprehensive chemical characterization of aerosols in the eastern mediterranean: sources and long range transport, Doktora Tezi, M.E.T.U., The Instıtute Of Marine Sciences, Ankara, 2006, 180812.

Kong S., Ji Y., Lu B., Chen L., Han B., Li Z., Bai Z., Characterization of PM_{10} source profiles for fugitive dust in fushun-a city famous for coal, *Atmos. Environ.,* 2011, 45, 5351-5365.

Köse S. K., Korelasyon ve Regresyon Analizi, Türk Toraks Derneği, http://www.toraks.org.tr/SunuMerkezi/?s=565C2638255A20252E5E5F372B2D3D (Ziyaret tarihi: 8 Nisan 2012).

Kuligowski J. and Halperin K. M., Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron, *Arch. Environ. Cont. Tox.*, 1992, **23**, 211–215.

Kumar R., Srivastava P. K., Srivastava S. P., Leaching of heavy metals (Cr, Fe, And Ni) from stainless steel utensils in food simulants and food materials, *B. Environ. Contam. Tox.***,** 1994, **53**, 259-266.

Kurutaş B., Bir metal endüstrisindeki çalışma ortamlarının iç hava kalitesinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 252858.

Kuş M., Şanlıurfa ilindeki yükseköğretim kurumları dersliklerinde iç hava kalitesinin incelenmesi ve modellenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007, 177902.

Kuzu S. L., Kentsel atmosferde partiküler madde boyut dağılımı ve bileşen analizi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 295666.

Lai A. C. K., Ho Y. W., Spatial concentration variation of cooking-emitted particles in a residential kitchen, *Build. Environ.*, 2008, **43** , 871-876.

Langkulsen U., Jinsart W., Karita K., Yano E., Health Effects of Respirable Particulate Matter in Bangkok School Children, *International Congress Series*, 2006, **1294**, 197-200.

Le S. Y., Emissions from Street Vendor Cooking Devices (Charcoal Grilling), *U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development*, EPA-600/R-99-048, Washington, , 50-55, 1999.

Lee S. C., Li W. M., Chan L. Y., Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong, *Sci. Total Environ.*, 2001, **279**, 181–193.

Li C. -S., Elemental composition of residential indoor PM10 in the urban of Taipei, *Atmos. Environ.*, 1994, **28***,* 3139-3144.

Lim J. -M., Jeong J. -H., Lee J. -H., Moon J. -H., Chung Y. -S., Kim K. -H., The analysis of $PM_{2.5}$ and associated elements and their indoor/outdoor pollution status in an urban area, *Indoor Air,* 2011, **21***,* 145–155.

Lim S., Kim J., Kim T., Lee K., Yang W., Jun S., Yu S., Personal exposures to $PM_{2.5}$ and their relationships with microenvironmental concentrations, *Atmos. Environ.*, 2012, **47**, 407-412.

Lima E. C., Barbosa Jr F., Krug F. J., Silva M. M. and Vale M. G. R., Comparison of ultrasound-assisted extraction, slurry sampling and microwave-assisted digestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000, **15,** 995-1000.

Lombardi-Boccia G., Lanzi S., Aguzzi A., Aspects of meat quality: trace elements and b vitamins in raw and cooked meats, *J. Food Compos. Anal.,* 2005*,* **18**, 39–46.

Loska K. , Wiechuła D., Pelczar J., Application of enrichment factor to assessment of zinc enrichment/depletion in farming soils, *Commun. Soil Sci. Plan.***,** 2005, **36***,* 1117–1128.

Martin B., Pavla R., Marketa D., The effect of outdoor air and ındoor human activity on mass concentrations of PM_{10}, $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ in a classroom, *Environ. Res.*, 2005, **99**, 143-149.

Mason B. J., *Introduction to Geochemistry*, 3th ed., John Wiley, New York, 1966.

Mathys P., Oetterli C., Stern W. B., Oglesby L., Arx M. H. -V. and Künzli N., Elemental Analysis of PM2.5 Samples Collected in the Framework of The ECRHS II Study, Description of The Methods, University of Basel Institute of Social and Preventive Medicine, Switzerland, 2002.

Molnar P., Elemental Composition of Fine Particles: Exposure in the General Population and Influence from Different Sources, The Sahlgrenska Academy at Göteborg University_Institute of Medicine, Göteborg, 2007.

Monn C., Exposure Assessment of Pollutant: A review on spatial heterogenecity and ındoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1-32.

Morawska L., Zhang J. J., Combustion sources of particles. 1. health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 2002, **49**,1045–1058.

Motör D., Edirne'de bir işletmede iç ortam hava kalitesi ve çalışanların sağlığına olan etkilerinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2011, 272623.

Munzur B., Chemical composition of atmospheric particles in the aegean region, Yüksek Lisans Tezi, M.E.T.U., The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2008, 177604.

Müezzinoğlu A., *Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları*, Dokuz Eylül Yayınları, İzmir, 2005.

Nevers N. D., *Air Pollution Control Engineering*, 2th ed., McGraw-Hill Inc., 1994.

NRC (National Research Council), *Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process,* National Academy Press, Washington, 1983.

Ogulei D., Hopke P. K., Wallace L. A., Analysis of indoor particle size distributions in an occupied townhouse using positive matrix factorization, *Indoor Air*, 2006, **16**, 204-215.

Park E. J., Kim D. S., Park K., Monitoring and ambient particles and heavy metals in a residential area of Seoul, Korea, *Environ. Monit. Assess.,* 2008, **137**, 441-449.

Pekey H., The distribution and sources of heavy metals in izmit bay surface sediments affected by a polluted stream, *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, **52**, 1197 – 1208.

Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi (RSHM), Hava Kirliliğine Genel Bakış, *Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü,* 50-60, 2004.

T.C. Sağlık Bakanlığı, Türkiye'nin Hava Kirliliği ve İklim Değişikliği Sorunlarına Sağlık Açısından Yaklaşım, *Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü*, Yayın No. 811, 22-23, 2010.

Samet J. M., Dominici F., Curriero F. C., Coursac I., Zeger S. L., Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987-1994, *The New England Journal of Medicine,* 2000, **343**, 1742-1749.

Scapellato M. L., Canova C., Simone A., Carrieri M., Maestrelli P., Simonato L., Bartolucc G. B., Personal PM_{10} exposure in asthmatic adults in padoca, ıtaly: seosonal variability and factors affecting ındividual concentrations of particulate matter, *Int. J. Hyg. Environ. Heal.,* 2009, **212**, 626-636.

Scherbakova K., İstanbul'daki solunabilir partikül maddenin boyut dağılımının istatistiksel analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 282644.

See S. W. and Balasubramanian R., Risk assessment of exposure to ındoor aerosols associated with chinese cooking, *Environ. Res.*, 2006, **102**, 197–204.

See S. W. and Balasubramanian R., Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods, *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 8852–8862.

Sella S. M., Neves A. F., Moreira J. C., Silva-Filho E. V., Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from cabo frio upwelling region, southeast, Brazil, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 6181–6191.

Shridhar V., Khillare P. S., Agarwal T., Ray S., Metallic species in ambient particulate matter at rural and urban location of Delhi, *J. Hazard. Mater.,* 2010, **175***,* 600–607.

Slezakova K., Pereira M. C., Alvim-Ferraz M. C., Influence of tobacco smoke on the elemental composition of ındoor particles of different sizes, *Atmos. Environ.,* 2009, **43***,* 486–493.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, 2007.

Soysal A. & Demiral Y., Kapalı Ortam Hava Kirliliği, *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 2007, 6, 221-226.

Stakeeva B., Trafiğin yoğun olduğu çevrelerde maruz kalınan ince partikül maddenin ($PM_{2.5}$) belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 254960.

Sun Y., Zhuang G., Wang Y, Han L., Guo J., Dan M., Zhang W., Wang Z., Hao Z., The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources, *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 5991–6004.

Susaya J., Kim K. H., Ahn J. W., Jung M. C., Kang C. H., BBQ charcoal combustion as an important source of trace metal exposure to humans, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **162**, 536–538.

Süren P., Zonguldak kent merkezi atmosferik partikül madde kirliliğinin; $PM_{2,5}$ ve PM_{10} boyut dağılımı, kaynak ve metalik kompozisyon temelinde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007, 177952.

Şamlıoğlu M., Antakya şehir atmosferindeki partiküllerin metal içeriğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2007, 179916.

Taner S., Pekey B., Arslanbaş D., Pekey H., Restoranlarda farklı boyut aralıklarındaki partikül madde konsantrasyonlarının belirlenmesi, *9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Samsun, Türkiye, 05-08 Ekim 2011.

Tatlı E., Indoor air quality assessment: biological, gases, and particulate matter pollution ındicators, Yüksek Lisans Tezi, Fatih University The Graduate Institute of Science and Engineering, İstanbul, 2011, 282882.

Thorpe A., Harrison R. M., Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review, *Sci. Total Environ.,* 2008*,* **400**, 270-282.

Tian H. Z., Wang Y., Xue Z. G., Cheng K., Qu Y. P., Chai F. H., Hao J. M., Trend and characteristics of atmospheric emissions of hg, as, and se from coal combustion in China, 1980–2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, **10**, 11905–11919.

Ulutaş K., Gebze ortam havasındaki partikül maddenin ağır metal içeriğininin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 276061.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, EPA/540/1-89/002, 19-21, 1989.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Role of the Baseline Risk Assessment in Superfund Remedy Selection Decisions, 1991.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Methods for Derivation of Inhalation Reference Concentrations and Application of Inhalation Dosimetry, Office of Research and Development, EPA600/8-90/066F, 409, 1994.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), EPA Superfund Record of Decision, Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, EPA/ROD/R02-97/166, 1997.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I—Human Health Evaluation 426 Manual (Part D). Interim, Solid Waste and Emergency Response, EPA 427 540-R-97-003,1998.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct 2004), *Office of Research and Development,* EPA 600/P-99/002aF-bF, 2004.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, Risk Assessment Forum, 2005.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Atmospheric Sampling Course – Particulate Matter Sampling, APTI 435, 1-5, 2010.

URL-1: http://icpms.kocaeli.edu.tr/, (Ziyaret tarihi: 20 Mayıs 2012).

URL-2: http://www.tuik.gov.tr/Start.do, (Ziyaret tarihi: 6 Ocak 2012).

URL-3: http://icpms.kocaeli.edu.tr/yuklemeler/30%20dakikada%20ICP-MS%20rehberi.pdf, (Ziyaret tarihi: 6 Nisan 2012).

URL-4: http://www.epa.gov/air/oaqps/eog/bces/module3/distribu/distribu.htm, (Ziyaret Tarihi: 3 Aralık 2012).

URL-5: http://www.epa.gov/air/oaqps/eog/bces/module3/diameter/diameter.htm#fig1, (Ziyaret Tarihi: 20 Kasım 2011).

URL-6: http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm (Ziyaret tarihi: 20 Kasım 2011)

URL-7: http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html, (Ziyaret Tarihi: 12 Nisan 2012).

URL-8: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsCASOrder.pdf, (Ziyaret tarihi: 9 Nisan 2012).

URL-9: http://www.epa.gov/apti/course422/ap2.html (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2012).

URL-10: http://www.epa.gov/ttnchie1/software/speciate/ (Ziyaret Tarihi: 22 Ocak 2012).

Vallero D., Boubel R. W., Fox D. L., Turner B., Stern A. C. *Fundamentals of Air Pollution*, 4th ed., Elsevier, 1973.

Vallius M., Characteristics and Sources of Fine Particulate Matter in Urban Air, University of Kuopio Department of Environmental Sciences National Public Health Institute, Finland, 2005.

Wang X., Bi X., Sheng G., Fu J., Hospital indoor $PM_{10}/PM_{2.5}$ and associated trace elements in Guangzhou, China, *Sci. Total Environ.,* 2006*,* **366**, 124 – 135.

Watson J. G. and Chow J. C., Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research, *Desert Research Institute,* 6110.4F, 1-240, 2000.

Watson J. G. and Chow J. C., Source characterization of major emission sources in the ımperial, *Sci. Total Environ.*, 2001, **276**, 33–47.

Wilson A. L., Karpukhin A., Literature Review of Indoor Ultrafine Particles and Residential Gas Appliances, *American Gas Foundation,* Washington, 65-76, 2008.

World Health Organization (WHO), Air Quality Guidelines Second Edition, *World Health Organization Regional Office for Europe,* 2000.

Worley J. & Kvech S., ICP-MS, VirginiaTech http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm, (Ziyaret tarihi: 21 Mayıs 2012).

Xie R., Seip H. M., Wibetoe G., Nori S., McLeod C. W., Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM_{10}, *Sci. Total Environ.,* 2006, **370**, 409–415.

Xu H. M. , Cao J. J., Ho K. F., Ding H., Han Y. M., Wang G. H., Chow J. C., Watson J. G., Khol S. D., Qiang J., Li W. T., Lead concentrations in fine particulate

matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China, *Atmos. Environ.,* 2012, **46***,* 217-224.

Yatkın S., Elemental concentrations in İzmir atmosphere and their source apportionment, Doktora Tezi, Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, İzmir, 2006, 202681.

Yenisoy-Karakaş S., Gaga E. O., Cankur O., Karakaş D., Uncertainty of High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Based Aerosol Measurements, *Talanta***,** 2009, **79**, 1298–1305.

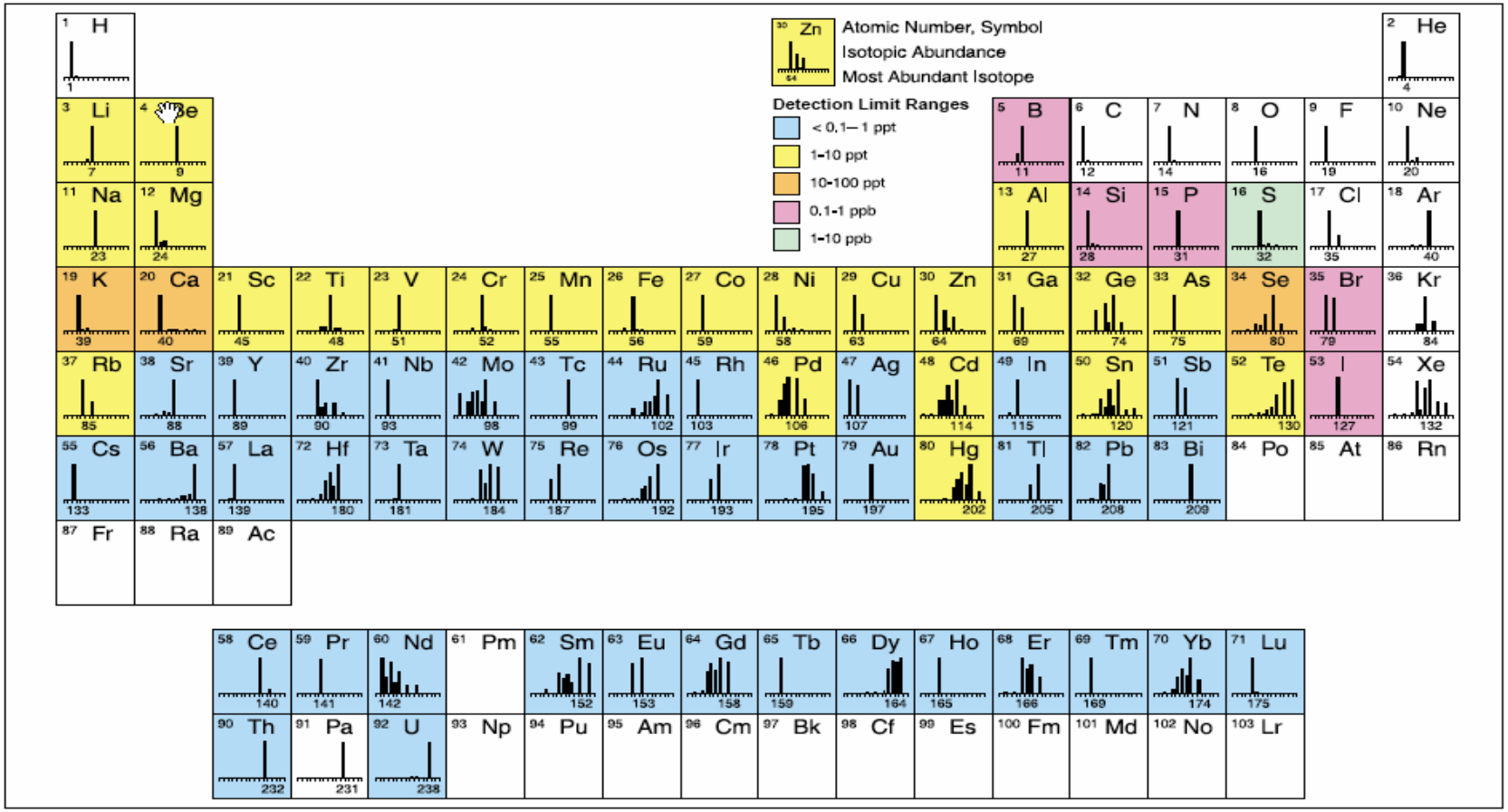
Yeung L. L., To W. M., Size distributions of the aerosols emitted from commercial cooking processes, *Indoor Built Environ.*, 2008, **17**, 220-229.

Yollu B., Marmara Üniversitesi Göztepe kampüsü atmosferindeki parçacıkların sınıflandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 178005.

Yurtseven E., İki farklı coğrafi bölgedeki ilköğretim okullarında iç ortam havasının insan sağlığına etkileri yönünden değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.

EKLER

Ek-A: ICP-MS ÖLÇÜM ARALIĞI



Ek-B: ANKET ÇALIŞMASI

KOCAELİ'NDE FARKLI RESTORANLARDA PARTİKÜL MADDE KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE MARUZİYET RİSKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Projeyi Yürüten Kuruluş: Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Destekleyen Kuruluş: Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü

Bu ankette yer alan tüm bilgiler gizli tutulacaktır ve sadece araştırma amacıyla kullanılacaktır. Anketlerden elde edilecek tüm sonuçlar bütün olarak değerlendirilecektir. Tek bir kişiyi göz önüne alan bilgiler kişisel izin olmadan kullanılmayacaktır. Cevaplarınız çalıştığınız mekandaki iç ortam hava kalitesini etkileyen faktörleri belirlememize yardımcı olacaktır.
Yardımlarınız için teşekkür ederiz.

Ölçüm zamanı (gün ve saat olarak)

İşletmenin alanı ve hacmi

Havalandırma akış oranı (m^3/h)

Saatlik hava değişimi

Ortalama sıcaklık

Ortalama bağıl nem (%)

Kirletici kaynak türleri

Restoranlar;

Restoran tipi

Koltuk sayısı (müşteri sayısı için)

Servis personeli sayısı

Kullanılan pişirme cihazları ve sayısı

Kullanılan ofis cihazları ve sayısı

1) Katılımcı işletme adı :
2) İşletme adresi :
3) İrtibat telefonları :
4) Binanın yaklaşık yaşı:
5) İşletmenin faaliyete geçtiği tarih:
6) İşletmede çalışan personel sayısı: .....
7) İşletme çalışma gün ve saatleri: ....

8) Katılımcının bulunduğu çalışma ortamında sigara içiliyor mu ? Lütfen aşağıdaki tabloyu doldurunuz.

	Adı Soyadı	Yaşı	İçtiği sigara sayısı (adet/gün)	Eğitimi	Mesleği
1					
2					
3					
4					
5					
6					

9) İşyerinin zemini ne ile kaplı ?.....

10) Yakın zaman içerisinde işyerinizde boya-badana veya tadilat yapıldı mı?

a. Evet **b.** Hayır Yapıldıysa tarihi ? .....

11) Çalışma ortamındaki malzemeler (masa, sandalye vb.) hangi malzemeden üretilmiş?

a. Ahşap **b.** Plastik **c.** Metal **d.** Diğer .....

12) Sürekli çalıştığınız cihaz(lar) nelerdir?

13) Çalışma ortamında sürekli çalıştığınız cihaz(lar) dışında aşağıdaki büro malzemelerinden kaç tane bulunmaktadır?

a. Bilgisayar..... **b.** Yazıcı..... **c.** Fotokopi makinesi.....

d. Faks cihazı.....**e**. Diğer.

14) İşyeriniz nerede?

a) Cadde üzerinde b) Sokak arasında c) Kapalı yerde d) Sanayide

15) İşyerinin trafiğe yaklaşık uzaklığı (metre) ve trafik yoğunluğu nedir?

.....

16) Çalışma ortamında havalandırma sistemi var mı? **a.** Evet **b.** Hayır

17) Ne tür havalandırma sistemine sahipsiniz (portatif fan, tavan fanı, aspiratör,klima).....

18) Havalandırma için pencereleri açıyor musunuz?**a.** Evet **b.** Hayır Ne sıklıkla?

.....

19) İşyeriniz nasıl ısıtılıyor?

Sistem Tipi	**Temel ısıtıcı**	**2.**	**3.**	**Isıtıcıların ofisteki yerleri**
a. Kalorifer	□	□	□	.....
b. Soba	□	□	□	.....
c. Diğer.....	□	□	□	.....

20) Ne tür yakıt kullanılıyor?

Yakıt Tipi	**Temel yakıt**	**2.**	**3.**
a. Doğal gaz	□	□	□
b. Fuel-oil	□	□	□
c. Elektrik	□	□	□
d. Gaz yağı	□	□	□
e. Odun	□	□	□
f. Kömür	□	□	□
g. Diğer.....	□	□	□

21) Isıtıcıların yerleri?

22) İşyerinizi sürekli aynı sıcaklıkta tutuyor musunuz? **a.** Evet **b.** Hayır

23) Hava nemlendiricisi kullanılıyormu? **a.** Evet **b.** Hayır

24) Kullanılan tüm cihazlar elektrikli mi? **a.** Evet **b.** Hayır .....

25) İşyerinizin temizliği nasıl ve ne sıklıkla yapılmaktadır?

26) Temizlikte ne tür ürünler kullanılmaktadır?

27) Çalışanlar içerisinde kalıcı bir hastalığa sahip olan varmı? **a.** Evet **b.** Hayır
……
……

28) Çalışanlar içerisinde sürekli olarak hastalık yakınmaları olan var mı?
Varsa Neler?
……
……

<u>Çalıştığınız işletme ile ilgili olarak eklemek istediğiniz diğer bilgiler ve yorumlarınız :</u>
.....
.....
.....
.....

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Taner S.,** Pekey B., Arslanbaş D., Pekey H., Restoranlarda Farklı Boyut Aralıklarındaki Partikül Madde Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Samsun, Türkiye, 05-08 Ekim 2011.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İzmit'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmit'de tamamladı. 2005 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden, 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılı Şubat ayında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği A.B.D.'da yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılı Aralık ayı itibari ile Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.