

İSTANBUL ATMOSFERİNDE TOKSİK VE ESER ELEMENTLERİN EDXRF KULLANILARAK KONTROLU

Asiye Başsarı¹, Kadir Alp², Ercan Çitil², Ebubekir Yüksel², Necati Yılmaz¹ ve Tanıl Akyuz¹

1 Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, PK. 1, Atatürk Havalimanı,
34831, İstanbul
2 İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul

ÖZET: Bu çalışmada, Bayrampaşa Sarıdökümcüler Sitesi, Fatih Sultan Mehmet Köprüsü bilet gişeleri, Durusu Park evleri ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kampüs alanından toplanan hava filtre örnekleri, analiz edilmiştir. Ocak – Mart 1997 tarihleri arasında bayrampaşa sarıdökümcüler sitesi civarında üç istasyonda 98 adet filtre örneği tolanmıştır. Ca, Fe, Cu, Zn, Pb ve Br elementlerinin miktarları enerji dağılımlı x-ışını floresans analiz tekniği kullanılarak yapılmıştır. Üç istasyonda toplanan örneklerde, Cu, Zn ve Pb miktarlarında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Br/Pb oranı 0,25 olarak bulunmuştur.

The aim of this study was to determine experimentally the analysis of thin layer for a set of atmospheric aerosol samples collected Bayrampaşa Bronze Casting Area, Fatih Sultan Mehmet Bridge, Durusu Park Houses and İstanbul Technical University Campus Area. The samples were collected between from January to March in 1997 by means of high volume sampler. 98 samples were collected in tree sampling stations in Bayrampaşa District. The concentrations of Ca, Fe, Cu, Zn, Pb and Br were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). Differences were observed for Cu, Zn and Pb between the tree stations. The ratios for Br/Pb of the concentrations were found 0,25.

GİRİŞ

İstanbul'da hava kirliliği en önemli sorunlardan biri olup, hızlı nüfus artışı, şehirleşme ve endüstrileşmede hatalı yer seçimi, kalitesiz yakıt kullanımı, ısı yalıtımına önem verilmemesi, yakma cihazlarının standart dışı olması, sanayide eski yakma teknolojilerin kullanılması, baca gazı arıtmalarının gerektiği şekilde yapılmaması veya kullanılmaması, trafikten kaynaklanan emisyonların azaltılması için yeterli çalışmaların yapılmaması nedeniyle hava kirliliği giderek artmış ve önemli boyutlara ulaşmıştır. İstanbul'da hava kirliliğinin toksik elementler açısından boyutlarının ortaya çıkarılması konusunda yapılan araştırma çalışmaları da çok azdır. İstanbul Büyükşehir Belediyesi, hava kirliliğini dikkate alarak mobil cihazlar ile partiküler madde, kükürt dioksit, azot oksit, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve ozon miktarlarını ölçmektedir. Fakat insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen kurşun gibi toksik elementlerin ölçümleri yapılamamaktadır.

Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Endüstriyel Uygulama Bölümü, X-ışını Floresans Analiz Laboratuvarında, bu yönde çalışmalar 1995 tarihinde başlatılmıştır. High Volume Sampler tekniği ile filtre kağıdı yüzeyinde toplanmış olan kurşun, bakır, çinko, demir, brom ve kalsiyum elementlerinin miktarları, kantitatif analiz yöntemlerinden biri olan temel parametre yöntemi kullanılarak (fundamental parameter technique, FPT) saptanmıştır.

Bayrampaşa Sarıdökümcüler sitesinde hava kalitesini izleme çalışması için 3 istasyon seçilmiştir. Partiküler madde içinde yer alan bakır, çinko ve kurşun metalleri (özellikle çinko) rüzgar altında kalan bütün istasyonlarda ölçülmüştür. Çinko metali sitede mevcut sarıdökümcüler ve çinko işleyen tesislerin havaya verdikleri bir kirlilicidir ve parmak izi konumundadır. Aynı örneklerde kurşun elementinin miktarları, "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği" nde belirtilen değerin ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) üzerinde ölçülmüştür.

Fatih Sultan Mehmet Köprüsü bilet gişeleri civarında toplanan örneklerde Pb elementinin miktarlarının, bahsedilen limitin oldukça üstünde olduğu gözlenmiştir. Durusu park evleri ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kampüsü civarında toplanan örneklerde toksik elementler açısından belirgin bir kirlenme gözlenmemiştir.

GEREÇ VE YÖNTEM

Bayrampaşa Sarıdökümcüler sistemi, Bayrampaşa ilçesi Muratpaşa mahallesi sınırları içinde yer almaktadır. Site içerisinde 1997 yılı başına kadar faaliyette bulunan işyerleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo1. Mevcut işyeri tür ve sayıları

İşyeri Türü	Sayısı (adet)	İşyeri Türü	Sayısı (adet)
Sarı Dökümcü	50	Polisaj cila	100
Çinko ergitme	10	Sarı presçi	10
Pil dökümcü	4	Alüminyum külçe	100
Hurdacı kaynakçı ve diğerleri	46	Alüminyum İşleme	100

Bayrampaşa topografik yapısı nedeniyle, hava kirliliğinin yoğun olduğu İstanbulun kritik bölgelerinin başında gelmektedir. Bölgeye ait meteorolojik bilgiler, Florya meteoroloji istasyonundan alınmıştır. Verilere göre rüzgar

yönü kuzey-kuzey doğudur. Bölgedeki hakim rüzgar yönü kuzey-kuzey doğu yönünde olması, dökümcülerden kaynaklanan hava kirleticilerin bu istikamette Muratpaşa ve diğer bölgelere doğru taşınması sonucunu doğurmaktadır. Yıllık ortalama rüzgar hızı 3.5m/s, maksimum hız ise 30m/s dir. Rutubet yıl boyunca yüksektir (%70-80).

Sarıdöküm olarak adlandırılan işlemde, bakır-çinko-kurşun-kalay metalleri bir potada ergitilerek pirinç alaşımı yapılır. Pirinç içindeki metallerin kaynama sıcaklıkları bakır ve kalay için 2200°C'nin üzerinde iken çinkonun 1200°C civarındadır. Genellikle ergitme 1200°C nin üstündeki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu sıcaklığın üstündeki derecelerde çinko kaybı hızla artmakta ve çevreye yayılmaktadır. İşlemler sırasında oluşan gazlar çalışma alanı içine toplanarak kapı , cam ve bazı işyerlerindeki aspiratörler vasıtası ile dışarıya atılmaktadır. Sitede 50-200kg'lık potalarda ergitme yapılmaktadır. Bir dökümhanede bir günde ortalama 100kg bir potanın çalıştığı düşünülürse , 50 adet dökümcüde 5000-6000kg kadar metal tüketilmektedir.

Bölgede yapılacak izleme çalışmasında istasyon seçimi, kirletici kaynak özellikleri , bölge topoğrafyası ve meteoroloji dikkate alınarak yapılmıştır. Site içindeki hakim rüzgar yönüne göre, biri sitenin kuzeyinde, diğeri güneyinde ve bir diğeri Fetih-tepe İlköğretim Okulunun bahçesine olmak üzere toplam 3 adet örnekleyici yerleştirilmiştir. İstasyonlar Şekil 1'de verilmektedir.

Şekil 1. Muratpaşa mahallesi

Bu çalışmada büyük hacimli hava örneği toplayıcısı (High Volume Sampler, HVS) kullanılmıştır. HVS General Metal Vorks firmasına ait ve modeli 2000 olan sistemlerdir. Cihaz GMW-25 kalibrasyon kiti ile kalibre edilmiştir. 20×25 cm boyutlarında Whatman EPM 2000 binderless glass fiber filtreler tartılıp kodlanmış

ve cihazlara yerleştirilmiştir. 10 Ocak - 4 Mart 1997 tarihleri arasında toplanan örnekler ikiye katlandıktan sonra sonra polietilen torbalar içerisinde muhafaza edilmiştir.

Çalışmaların diğer bir bölümünde , taşıt kaynaklı kurşun ve diğer elementlerin yol açtığı kirliliği saptamak için Fatih Sultan Mehmet Köprüsü bilet gişeleri civarında iki adet istasyon belirlenmiştir. Ayrıca hava kirliliğinin daha az olduğu düşünülen bölgelerden olan Durusu park evleri ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kampüsü çevresinde aynı şartlarda örnekler toplanmıştır.

Filtre kağıdının yüzeyinde biriken partiküler madde, enerji dağılımlı X-ışını floresans analiz spektrometresi ve FPT tekniği kullanılarak incelenmiştir. Algılayıcı, uyarıcı kaynak ve diğer ilgili sayım birimleri sabit kalmak suretiyle saptanan geometrik factor(G) ile örnekte birden fazla elementin aynı anda nicel analizlerini yapmak mümkündür. Bu teknik, hava filtreleri gibi film tabakası şeklinde olan örnekler için çok uygun bir yöntemdir. Aşağıda verilen formül kullanılarak örnek içindeki element miktarı hesaplanabilir. Havanın emilişi esnasında filtre yüzeyine yapışmış olan parçacıkların kalınlığı mikron mertebesinde olduğundan X-ışınlarının bu kalınlıkta absorplanma ihtimalleri çok düşük olacağı için ihmal edilerek verilen denklem uyarınca elementlerin konsantrasyonları hesaplanabilir. (Bassari A., Kumru M., 1994)

$$C_i = P_i / [\text{zaman} \times G_i \times (\rho_i d)]$$

P_i , pik alanı,

C_i , örnek içindeki elementin konsantrasyonu,

G_i , analiz edilen elemente ait geometrik faktör[(sayım×m²)/ (zaman×kg)],

$\rho_i d$, örneğin ağırlığı (kg/m²)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Dünya sağlık örgütü (WHO) ve diğer ülkelere ait kriterler de Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Bazı ülke ve kuruluşlarda kurşun elementine ait maksimum veriler

Ülke veya kuruluş adı	Partiküler	Madde (µg/m ³)	Pb (µg/m ³)	
	Yıllık değer	24 saat	Yıllık değer	24 saat
WHO	60-90	150-230	0.5-1	-
Avusturya	-	200	-	-
Kanada	60	120	-	-
Finlandiya	60	150	-	-
Macaristan	50	100	-	0.3
İsrail	75	200	0.5	5
İtalya	40	100	-	-
Japonya	100	200	-	0.1
Kuveyt	90	350	-	2
Polonya	50	120	0.2	1
Sudi Arabistan	80	340	-	-
Güney Afrika	150	350	2.5	-
USA	50	150	2.5	1.5
Türkiye	150	300	2	-

2 Kasım 1986 tarihinde yürürlüğe giren “ Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği” ile yasal düzenlemeler yapılmıştır. Yönetmeliğin 6. Maddesinde hava kalitesi sınır değerleri belirtilmiş ve kurşun elementi için kış sezonunda aşılması gereken değer 2µg/m³ olarak belirtilmektedir.

Çalışmada kirliliğin izlenme parametresi partiküler madde içindeki toksik ve diğer eser elementlerdir. Tesislerden kaynaklanan kirlenici maddeler sadece partiküler maddeler değildir. Kükürt dioksit, azotoksit, karbon monoksit, hidrojen klorür ve diğer organik hidrokarbonlar bölgedeki havanın kalitesini azaltıcı yönde etkilemektedirler. Partiküler maddelerin toksik elementler yönünden incelenerek kirliliğin boyutlarının ortaya çıkarılması önemlidir.

1923 yılından beri benzine motor vuruntusunu önlemek amacıyla, benzin içerisine tetraalkil kurşun bileşiklerinin farklı türevleri (tetraetil, tetrametil, trimetil veya etiltrimetil kurşun) ilave edilmektedir. Kurşun alkollerinin yanında benzine etilen diklorür ve dibromür gibi organik yakalayıcılar da karıştırılmaktadır. Bu organik bileşikler, yanarak kurşun bromür veya klorür şeklinde inorganik bileşiklere dönüşür. Benzine ilave edilen kurşunun %70-75'i inorganik kurşun tuzları halinde yayılır. Kurşunalkiller uçucu bileşiklerdir ve buhar fazı ile dışarı atılırlar. Egzozdan havaya atılan kurşun havada asılı olarak 7-30 gün kalmaktadır. Kandaki kurşun

öğrenme güçlüğü, davranış bozukluğu, hipertansiyon, baş-karın ağrısı, kusma zayıflama, felç ve hatta ölüme yol açabilir. Nefes yoluyla vücuda giren kurşun en çok çocuklara zarar vermektedir. İstanbul otoyol bölgesi civarında yaşayan çocuklarda yapılan araştırmada, %57'sinin kanında 4 kat daha fazla kurşun bulunduğu saptanmıştır. 0-6 yaş grubu çocukların metabolizmaları daha fazla çalıştığından vücutlarında daha fazla kurşun depolamaktadırlar.

Bayrampaşa yöresinde seçilen istasyonlara ait değerlerin örnek toplama tarihlerine göre grafiksel gösterimi Şekil 2'de verilmektedir.

İstasyonların tümünde, kurşun, çinko ve bakır elementlerinin miktarları ölçülebilen limitlerin üstündedir. Rüzgar yönündeki istasyonlarda partiküler madde miktarları da oldukça yüksektir. Sarıdökümcüler sistesinin, çevredeki yerleşim yerlerinin hava kalitesi üzerine etkilerini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Rüzgar yönünün ters tarafında konumlandırılmış örnekleyicilerde toplanan partiküler maddelerde de kurşun elementi görülmektedir.

1. ve 2. İstasyonlarda ölçülen kurşun miktarları Hava Kalite Yönetmeliği'nde belirtilen sınır değerinin üzerinde ölçülmüştür. Zaman zaman bu değer 9-10 katı kadar yüksek ölçümler yapılmıştır. Kurşun miktarının en fazla ölçüldüğü yer 2. İstasyonun bulunduğu bölgedir. 1.istasyonda kurşun için hesaplanan ortalama değer $2.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 2.istasyonda ise $4.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak saptanmıştır. 3.istasyonda ortalama kurşun miktarı $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur.

Ortalama ölçülen çinko miktarı 2.istasyonda $7.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 1. İstasyonda $4.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dür. Döküm esnasında buharlaşan çinko diğer istasyonlar kadar olmamakla birlikte 3. İstasyonunda oldukça etkilemiştir ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Çinko Bayrampaşa civarında yoğun bir şekilde dağılmış olmasına rağmen, Fatih Sultan Mehmet Köprüsü, Durusu ve İTÜ Kampüs alanında ölçülebilir seviyede tespit edilememiştir.

Fatih Sultan Mehmet Köprüsü partiküler madde elementel analiz miktarları Tablo3'te, İstanbul'da kirlenmenin daha az olduğu tahmin edilen Durusu ve İTÜ kampüs alanından toplanmış örneklerle ait sonuçlar Tablo 4'te gösterilmiştir. Şekil 2 ile Tablo 3 ve 4'te verilen element konsantrasyonları arasında oldukça büyük farklar görülmektedir. Fatih Sultan Mehmet Köprüsü örneklerindeki ortalama kurşun miktarı, Durusu civarında saptanan miktarın 170 katı kadardır. İTÜ kampus örnekleri ile kıyaslandığı zaman, bu farkın 29 kat olduğu görülmektedir. Bayrampaşada toplanan 17 Ocak 1997 tarihli örnekte, kurşun miktarı, Durusu örneklerinin 1500 katı olduğu saptanmıştır.

Toksik ve diğer eser element konsantrasyonları 2. İstasyonda en yüksek seviyededir. Element düzeylerinin yüksek bulunmasını etkileyen en önemli neden, ölçümlerin yapıldığı süre içinde rüzgar yönünün 2.istasyona doğru olmasıdır. Çalışmanın yapıldığı tarihlerde rüzgar hızı ve yön analizi yapılması mümkün olmamakla birlikte anlık yön tespitleri, bulguları desteklemektedir.

Tablo 3. Fatih Sultan Mehmet Köprüsü partiküler madde analiz sonuçları($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

İstasyon		Fe	Cu	Pb
Fatih Sultan Mehmet Köprüsü	1	6.6	0.4	0.7
	2	1.5	0.4	1.9
	3	3.2	1.02	0.4
	5	11	1.05	2.6
	7	33.5	4.3	4.1
	8	10.2	0.5	1.08
	9	61.3	0.9	1.2

Tablo 4. Durusu ve İTÜ ayazağa Kampüsü partiküler madde analiz sonuçları($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

İstasyon		Fe	Cu	Pb
Durusu Park Evleri	1	2.8	0.1	0.01
	2	2.4	0.05	-
İTÜ Ayazağa Kampüsü	1	2.8	0.5	-
	2	11.9	3.7	0.29

TARTIŞMA

Boğaziçi Köprüsü'nde trafik kaynaklı kirlenme Özben C., Belin B., Güven H., 1998, tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada kurşun miktarlarının 0.07 ile $1.26 \mu\text{g}/\text{g}$ arasında saptanmıştır. Benzer bir çalışma Alp K., Başarı A., Çitil E., Akyüz T., 1999 tarafından Sütluçe civarında yapılmıştır. Evsel ve taşıt kaynaklı kurşun emisyonu hava şartlarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiş ve kurşun miktarlarının $0.37-1.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değiştiği saptanmıştır. Ondov J.M., Divita F., 1992 tarihinde Vaşington D.C. de bir çalışma

yapılmıştır. Kurşun elemntinin miktarları saptanamamış olmasına rağmen V, Mn, As, Se ve Sb elementlerinin miktarları hakkında fikir vermektedir. Paiva R.P., Munita C.S., Cunha I.I., Alonso C.D., Romano J., Martins M. H. R., 1993, Sao Paulo'da yapılan araştırma kurşun kirliliğinin çok az olduğunu göstermektedir.

Br/Pb oranı 0.25µg/m³ olarak bulunmuştur. Çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalar Tablo 5'te verilmiştir ve pek çok faktöre bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Tablo 5. Çeşitli Ülkelerde saptanan Br/Pb Oranları

İstasyon	Br/Pb oranı	Kaynak
Boston	0.33	Thuston D.G., Spenler D.J., 1985
Milano	0.5	Gallorini M., Borroni P.A., Bonardi M., Rolla A., 1998
İspra (İtalya)	0.3	Gallorini M., Borroni P.A., Bonardi M., Rolla A., 1998
Pekin	0.07	Su Wei-Han, 1996
Kuzey Kutbu	0.08	Su Wei-Han, 1996
Ptolemais (Yunanistan)	0.27	Kontos N.K., Zoumi K., Nikolakaki S., krididis P., 1998
Bankok	0.46-0.5	Leenanupan V., Srichom K., 1996

Bayrampaşa Sarıdökümcüler sitesi ve bu sitede yürütülen faaliyetler, çevredeki yaşama alanlarının hava kalitesini etkilemesi yönünden incelenmiştir. Üç farklı istasyondan elde edilen sonuçlara göre kurşun, çinko ve bakır miktarları diğer bölgelere göre oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Site ve çevresinde partiküler madde emisyon değerleri Hava Kalitesinin korunması Yönetmeliği'nde ön görülen değerleri aşmaktadır. Partiküler madde ölçüm sonuçlarında müsaade edilen limitlerin aşılma oranı %71 olarak bulunmuştur. Partiküler madde içinde yer alan bakır, çinko ve kurşun metalleri rüzgar yönünde bulunan tüm istasyonlarda ölçülmüştür. Örneklerde bakır, çinko'ya göre daha az miktarlarda bulunmaktadır

DEĞİNİLEN BELGELER

- Bassari A., Kumru M., 1994, Quantitative Analysis of Some Elements of Aydın Basin Soils by X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectrometry, 23. p.151-154
- Alp k., Yüksel E., Arıkan O., Başsarı A., Ak N., 1997, Bayrampaşa Sarıdökümcüler Sitesindeki Hava Kirliliğinin ve Ağır Metal Emisyonlarının Araştırılması Projesi Raporu, İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
- Özben C., Belin B., Güven H., 1998, Analysis of Aerosols at the Bosphorus bridge of İstanbul, J.Radioanal.Nucl.Chem., 238,p.101-104
- Alp K., Başsarı A., Çitil E., Akyüz T., 1999 , İstanbul Sötlüce Beyoğlu Adliye Sarayı Üzerinde Trafik kaynaklı Kirlenmenin İncelenmesi, Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, p.31-38.
- Paiva R.P., Munita C.S., Cunha I.I., Alonso C.D., Romano J., Martins M. H. R., 1993 , A contribution to the Characterization of the Aerosol Sources in Sao Paulo, J. Radioanal. Nucl. Chem., 167, p. 295-307
- Thuston D.G., Spenler D.J., 1985, A quantitative Assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston, atmospheric Environment, 19, p.9-25.
- Gallorini M., Borroni P.A., Bonardi M., Rolla A., 1998, Trace elements in atmospheric particulate of Milan and suburban areas, J. Radionanal. Nucl. Chem., 235, p.241-247.
- Su Wei-Han, 1996, Dust and atmopheric aerosol, Resources, Conservation and Recycling, 16, p.1-14
- Kontos N.K., Zoumi K., Nikolakaki S., krididis P., 1998, Trace elements and radioactivity in aerosols particles, produced in the area of Ptolemais(Greece), J. Radionanal. Nucl. Chem.,227,p.61-65
- Leenanupan V., Srichom K., 1996, Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of airborne particulate matter, J. Radionanal. Nucl. Chem., 207, p.137-144