



Makale / Research Paper

Dizel Yakıtlı Taşıtlardan Salınan Partikül Maddelerin Mikroyapı ve Kimyasal Karakterizasyonu

Bekir GÜNEY^{a*}, Ali ALADAĞ^b

^{a*}Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, 70200, Karaman, Türkiye.

^bKaramanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70200, Karaman, Türkiye.

gunevb03@kmu.edu.tr

Received/Geliş:03.12.2020

Accepted/Kabul: 15.01.2020

Öz: Taşıt trafiğinden kaynaklanan egzoz emisyonları, taşıt kullanımı sırasında yakıtların, katkı maddelerinin yanması ve sistemindeki motor parçalarının aşınması nedeniyle havaya salınan parçacıkları ifade eder. Kirliliğin en önemli potansiyel kaynağı taşıt emisyonlarıdır. Dizel yakıtlı araçlar yaygın olarak kullanılmalarından dolayı, ulaştırma sektöründe egzoz gazı emisyonlarını artırmaktadır. Bu emisyonlar motorlarda motor tipi, yakıt tipi ve yanma süreci gibi farklı şartlarda gaz halinden katılaşıp meydana gelmektedir. Bu motorlarda yanma sırasında yaklaşık 2000 °C sıcaklık meydana gelirken, egzoz hattında bu sıcaklık 1000 °C seviyelerine düşmektedir. Çevreye dahil olduğunda ise gerçek atmosferik sıcaklıkta seyretmektedir. Yüksek sıcaklıktan soğuyarak katılaşıp partiküller oldukça farklı yapılar içermektedir. Bu çalışmanın amacı, gerçek atmosfere katılan kompleks yapıların mikro yapı ve kimyasal özelliklerini ayrıntılı olarak tanımlamaktır. Çalışmada SEM, EDS, XRD ve FTIR teknikleriyle kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. Çalışma sonunda, dizel partikül kompozisyonunda hidrokarbon, azot oksit, karbon monoksit, organik esaslı mineral ve bileşiklerin farklı formlarda havayı kirlilemeye devam ettiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dizel yakıt; Mikroyapı; Partikül Madde; Kirlilik; Emisyon.

Microstructure and Chemical Analysis of Particulate Matter from Diesel-Fuelled Vehicle Emissions

Abstract: Exhaust emissions from vehicle traffic refer to the particles released into the air due to the combustion of fuels, additives and the erosion of engine parts in the system during vehicle use. The most important potential source of pollution is vehicle emissions. Diesel-fueled vehicles increase exhaust gas emissions in the transportation sector due to their widespread use. These emissions occur by solidifying from the gaseous state under different conditions such as engine type, fuel type and combustion process in engines. While a temperature of about 2000 °C occurs during the combustion of these engines, this temperature drops to 1000 °C in the exhaust line. When it is included in the environment, it runs at real atmospheric temperature. Particles that solidify by cooling at high temperatures contain quite different structures. The aim of this study is to describe in detail the microstructure and chemical properties of complex structures that participate in the real atmosphere. In the study, characterization was made using SEM, EDS, XRD and FTIR techniques. At the end of the study, it was determined that hydrocarbons, nitrous oxide, carbon monoxide, organic based minerals and compounds in the diesel particle composition continue to pollute the air in different forms.

Keywords: Diesel fuel; Microstructure; Particulate Matter; Pollution; Emission.

1. Giriş

Bütün dünyada alternatif yakıtlı araçlar yaygınlaştırılmaya çalışılsa da hala fosil yakıtlı araçlar çoğunluğu teşkil etmektedir. Dizel yakıtlı araçlar ise fosil yakıtlı araçlar ailesinin en yaygın olanlarıdır. Dizel yakıtlar yanma emisyonlarının başlıca temel kaynağıdır. Atmosfere bırakılan bu

Bu makaleye atıf yapmak için

Güney, B., Aladağ, A., "Dizel Yakıtlı Taşıtlardan Salınan Partikül Emisyonlarının Mikroyapı ve Kimyasal Karakterizasyonu" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi, 2021, 8(1); 287-298.

How to cite this article

Güney, B., Aladağ, A., "Microstructure and Chemical Analysis of Particulate Matter from Diesel-Fuelled Vehicle Emissions", El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2021, 8(1); 287-298.

ORCID ID :^a0000-0003-2449-0756; ^b0000-0001-9764-9313

emisyonlar, bölgesel ozon oluşumu, sera gazı, asit yağmurları, sulardaki azot miktarının artması, insan ve hayvan hastalıkları ve bitki örtüsüne zarar verme, ikincil partikül oluşumu gibi çok çeşitli hava kirletici etkiye neden olmaktadır.

Hava kirleticiler, çeşitli kaynaklardan ortaya çıkan farklı fiziksel ve kimyasal şartlardaki birçok maddenin heterojen bir karışımıdır [1]. Fosil yakıtların kullanımı, endüstriyel proseslerden kaynaklanan gaz emisyonları, motorlu taşıtlar ve yangınlar başlıca hava kirliliği kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, atmosfere partikül madde (PM), sülfür dioksit (SO₂), hidrokarbon (HC), azot oksitler (NO_x), aldehydler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), amonyak ve uçucu organik bileşikler (VOC) ve metaller gibi bir dizi kirlilik emisyonları yayar [2-5]. Yanma emisyonları, yeryüzünün enerji dengesini, iklimi ve hava kalitesini etkileyen önemli bir radyasyon ve kimyasal olarak aktif aerosol kaynağıdır. Yılda milyarlarca ton fosil yakıt ve biyokütlenin yakılmasıyla dünya çapında büyük miktarda hava kirliliği üretilmektedir [6]. Karbonlu aerosol nano yapısı, yanma şekline, yanma aşamasına ve yakıt türüne bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Hidrokarbonca zengin yakıtların yüksek sıcaklıkta eksik yanması, yüksek yüzey alanı-kütle oranına sahip [7] kurum aglomeratları [8] üretmesine sebep olur. Bunlar yakıt öncülerinin ayrışmasından kaynaklanan birincil parçacıkların katılaşması ve ardından alevde kütle büyümesi ile oluşurlar [9]. Çekirdekleşmenin ilk evresindeki 1 nm çapındaki çekirdekler genellikle birincil parçacıklar olarak karakterize edilir [10]. Egzoz gazından ikincil parçacıklar olarak adlandırılan partikül maddenin büyük bir kısmı bu sırada, çekirdekleşme ve katılaşma sürecinde meydana gelmektedir. Bu yoğunlaşma ve aglomerasyon süreci PM'nin bileşim, boyut ve miktarına da etki etmektedir [11]. Süreç içerisinde meydana gelen yüksek atmosferik oksidasyon sebebiyle kompozit yapı morfolojisinde yoğun şekilde oksitli formlar oluşmaktadır [12]. Genelde zayıf (oksijen bakımından zengin) yanma ve yüksek sıcaklıklardan üretilen kurum, boyutları 10 ila 30 nm arasında olan aglomere birincil partiküllerden meydana gelir [13]. Ultra ince boyuttaki bu partiküller akciğere daha derin nüfuz edebilir [14]. Ayrıca, dizel egzoz partikülleri, insan sağlığı üzerindeki belirgin etkileri nedeniyle artan bir ilgi görmektedir [15]. Yüksek partikül sayısı yoğunluğu, küçük solunabilir boyutu, geniş yüzey alanı ve potansiyel toksisitesi nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak kabul edilirler. Partikül toksik potansiyeli, solunum semptomları, akciğer fonksiyonunda bozulma ve kardiyovasküler hastalıklar dahil olmak üzere ciddi olumsuz sağlık etkileriyle ilişkilendirilmiştir [16,17].

Atmosferdeki emisyon partikülleri, birkaç nanometre (nm) çapından yaklaşık 100 mikrometreye (µm) kadar geniş bir partikül boyutu aralığına yayılır. Taşıtlardan kaynaklanan partikül maddeler genellikle partikül büyüklüğüne göre PM_{2,5} ve PM₁₀ olarak sınıflandırılır. PM_{2,5} aerodinamik çapı 2,5 µm'den küçük parçacık maddeler, PM₁₀, aerodinamik çapı 10 µm'den küçük olan parçacık maddelerdir [18]. Aerodinamik çap, söz konusu parçacıkla aynı çökme hızına sahip birim yoğunluklu kürenin çapı olarak tanımlanır [19]. PM, yüksek moleküler ağırlıklı, 18,000'den daha fazla organik bileşikten oluşan bir karbonik karışımdır [20]. Hem PM₁₀ hem de PM_{2,5} atmosferik partiküllerinin yayılmasına taşıt trafiği önemli miktarda katkı sağlar [21].

Dizel PM'nin morfolojik özellikleri, karmaşık partikül oluşumu ve oksidasyon mekanizmalarının anlaşılması, çevre ve sağlık etkilerinin değerlendirilmesi için önemli parametrelerdir. Hem birincil hem de agrega partiküllerinin boyutlarının bilinmesi önemlidir, çünkü tek tek birincil partiküllerin büyümesi, partikül emisyonlarının toplam kütesinden sorumluyken, çevreye yayılan birincil ve daha küçük agregaların aglomerasyonu yoluyla oluşan agrega partikülleri, insan sağlığı ile daha yakından ilgilidir [19].

Mikro yapı, dizel partikül oluşumu ve yanma mekanizmalarının anlaşılması için analiz edilmesi gereken önemli özelliktir. Çeşitli motor şartlarında dizel partiküllerinin mikro yapılarda önemli farklılıklar gözlemlenebilir [22, 23]. Parçacıklar, düşük motor yüklerinde amorf görünürken, yüksek motor yüklerinde grafit yapılar oluşturabilir. Partikül oluşumu sırasındaki sıcaklık-zaman geçmişi kimyasal yapı ve morfoloji üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu parçacıkların farklı oksidasyon

hızlarında yanmaları, parçacık yapılarındaki farklılıkları ortaya çıkarmaktadır [24]. Bu sonuçlar, dizel partikül oluşumun, özellikle rejenerasyon sırasında partikül yapılarına bağlı olarak farklı modlarda meydana gelebileceğini göstermektedir.

Önceki çalışmalarda, taşıt emisyonlarının çevre [25-27], sağlık [28, 29], üzerine etkisi, ve karakterizasyonuna [30-35] dair çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bizim önceki çalışmalarımızda [5,11, 36, 37] ise taşıt emisyonu mikro yapı analizleri yapılmıştır. Otomotiv endüstrisinde izlenmesi gereken birçok egzoz dumanı ve kirletici madde vardır. Mevcut şartlarda gelişen teknolojinin ürettiği IC motorlar tarafından yayılan partikülün kaynağı, kimyasal özellikleri ve morfolojisi, giderek artan bir araştırma ilgisini çekse de, aslında hala çok az araştırılmaktadır. Bu araştırmanın temel hedefi, dizel yakıtlara ait PM'nin kimyasal ve morfolojik özelliklerini belirlemektir. Parçacık emisyonlarının daha detaylı tanımlaması amacıyla, SEM, EDS, XRD ve FTIR teknikleri kullanılmıştır. Bu sayede, çalışma güncel literatürü zenginleştirerek doğal süreç içerisinde yayılan partiküllerin anlaşılır bir karakterizasyonunu sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1 PM'nin Toplanması

Taşıt kaynaklı kirletici emisyonlar gerçek-atmosferik şartlarda çevreye yayılmaktadır. Çalışmamızda kullanılan emisyon partikülleri, Karaman/ Türkiye'de, ticari dizel yakıt kullanan 2011-2020 model, 10 adet binek otomobilden toplanmıştır. Parçacık toplama, Ocak 2020'den Haziran 2020'ye kadar kentsel alanda dışarıda gerçekleştirildi. Test araçları, 10000 km ile 165000 km arasında seyahat eden bakımlı araçlardan seçildi. Türkiye Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan "Egzoz Gazı Emisyon Kontrolü ve Benzin ve Motorin Kalitesi Yönetmeliği" tarafından yayınlanan inceleme konusu test aracı emisyon partikülleri belirtilen sınır değerler esas alınarak toplanmaktadır. Araçlar 750, 1750 ve 2500 rpm sabit yüklerde çalıştırıldı. Düzenlemede belirtilen devirlerde ve oda sıcaklığında kararlı bir rejimde (85-90 °C) egzoz hattının sonuna yerleştirilen cam yüzey üzerinde biriktirilerek partikül toplama gerçekleştirildi. Toplanan örnekler laboratuvar testleri için bir cam şişede saklandı. Toplanan parçacıklar, atmosfere salındığı şekliyle karışık olarak analiz edildi.

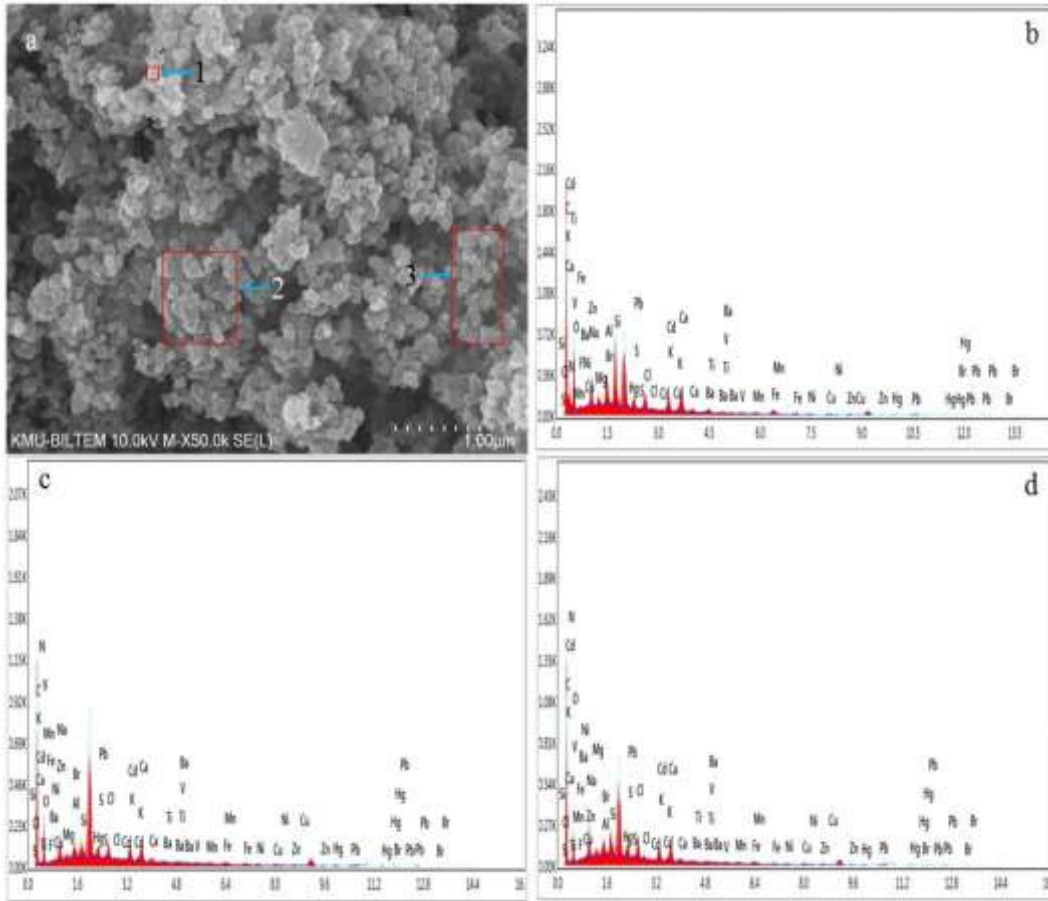
2.2 Kimyasal Karakterizasyon

Günümüzde yüksek emisyonlu dizel motorlarda bakım eksikliği, yakıt kalitesi ve çevre şartları gibi faktörler önemli PM üretimine neden olur. PM morfolojisi de sadece elektron mikroskobu kullanılarak belirlenir ve bu hem zahmetli hem de pahalıdır. Motorlu araç PM'nin katı is, kül, metaller, sülfat fosfatlar, mineraller ve yarı uçucu organik maddelerden oluştuğu bilinmektedir. Bu kirleticilerin türlerinin ve özelliklerinin ayrıntılı olarak tanımlanması gerekmektedir. İçten yanmalı motorlardan salınan PM emisyonlarının morfolojisi oldukça karmaşıktır. Fosil yakıtlarla çalışan bu motorlar, potansiyel PM üreticileridir. Araçların yanma mekanizmalarında açık alevde yakıtların yüksek sıcaklıklara maruz kalması nano boyutlu partikül oluşumuna neden olabilir. Mikroyapı analizi Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında, EDS ile donatılmış, SEM (HITACHI SU5000) cihazıyla yapıldı. NO_x kristal formlarını anlamak için, X-ışını kırınımı (XRD) Cu-Ka radyasyonlu bir Bruker D8 gelişmiş difraktometre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanıldı. Dizel PM'nin kristal formlarını anlamak için, X-ışını kırınımı (XRD) Cu-Ka radyasyonlu bir Bruker D8 geliştirilmiş difraktometre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanıldı. IR spektroskopisi (Bruker Vertex 70 ATR), numunenin FTIR spektrumunu ölçmek için kullanıldı. Veriler 4000-400 cm⁻¹ tarama aralığında 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte titreşim frekansları ile toplanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1 SEM ve EDS ile Karakterizasyon

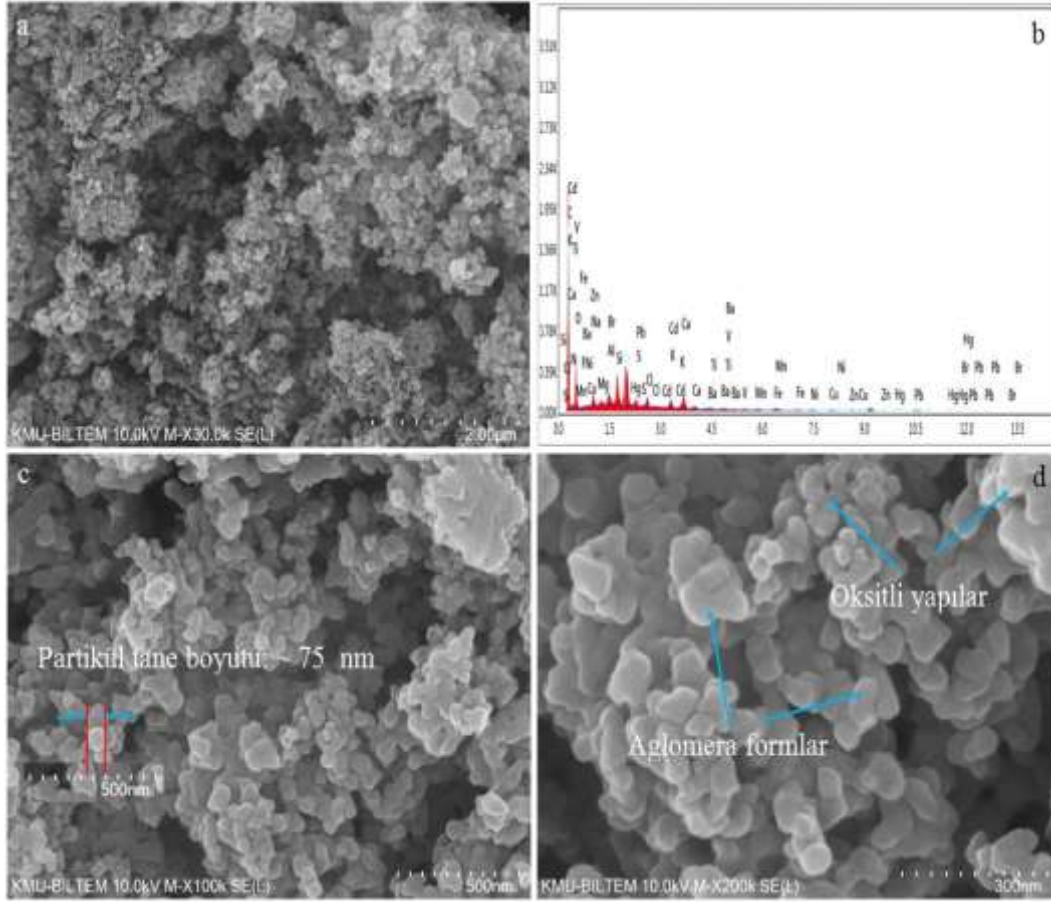
Aglomeratlar, küresel partiküller ve nano boyutlu parçacıklar dahil olmak üzere çeşitli tipteki emisyon partiküllerinin analizi için elektron mikroskopisi yöntemleri kullanıldı. Numunenin SEM cihazından alınan görüntüleri taşıt emisyonundaki kirletici maddelerin kimyasal kompozisyonu açıklamak için yorumlanmıştır. Şekil 1(a) 50 kX büyütmeli mikrografta yanma sonucunda açığa çıkan dumanın büyük bir kısmı ikincil parçacık olarak çekirdeklenecek katılaştığından PM'lerin bileşimi bu esnada meydana görülmektedir. Bu yoğunlaşma ve aglomerasyon süreci ince partiküller halinde XRD analizi ile uyumlu olarak genelde oksit kristalli ve az miktarda da amorf yapılı PM'yi oluşturmuş olabilir. Aglomeratlar, kömürleşmiş motor yağı esaslı yoğun küresel parçacıklar ve çok karmaşık bileşik parçacıklardan meydana gelmektedir. Görüntülerden numune morfolojisindeki, aglomeratlar, küresel (veya yağ damlacık) parçacıkları, lifli parçacıklar, uçucu parçacıklar ve diğer parçacık kategorileri ayırt edilebilmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları ile uyumlu olarak O-H bağlarına ait su damlacıklarının var olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 50.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu noktanın EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu bölgenin EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu bölgenin EDS spektrumu

Şekil 1 (a)'da verilen migrografın 1 no'lu nokta, 2 ve 3 no'lu bölgelerinden alınan EDS pikleri Şekil 1(b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Bu piklere ait elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. EDS analizi yardımıyla PM'nin elementel kompozisyonunun karbon ve oksijene ilave olarak N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, gibi 21 elementten meydana geldiği tespit edilmiştir.

Taşıt emisyonlarından kaynaklanan partikül maddenin (PM) kimyasal bileşimleri bölgelere, şartlara, araca, kullanılan yakıtta ve zamana göre değişmektedir. Bu maddelerin değerlendirilmesinde büyük belirsizlikler bulunmaktadır.



Şekil 2. Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 30.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 100 kX büyütülmüş görüntü, d) 200 kX büyütülmüş görüntü.

Dizel emisyonuna ait PM'nin mikro yapısının aglomerasyon sürecinde toplanarak oluştuğu ve ağırlıklı olarak küresel partiküller içerdiği Şekil 2 (a), (c) ve (d)'deki mikrograflardan açıkça görülmektedir. Yapı içerisindeki gri beyaz görüntülerin oksitli yapıları meydana getirdiği XRD analizleri ile de teyit edilmiştir. Morfoloji yapının yaklaşık 75 nanometre (nm) boyutlu PM_{2,5} sınıfı ultra ince partiküllerden oluştuğu Şekil 2 (c)'deki mikrografın ölçek skalasıyla açıklanabilir. Ayrıca yüksek ısıdan yoğunlaşma yoluyla katılan bu yapılar atmosferik ortamda reaksiyona girmektedir. Bu serbest reaksiyon sürecinin belirgin derecede amorf yapıların oluşmasına imkan sağladığı düşünülmektedir. Şekil 1 ve Şekil 2'deki mikrografların farklı nokta ve yüzeylerinden alınan EDS spektrumlarına ait piklere ait EDS analizlerine ait Tablo 1'de verilen elementlerin atomik miktarları önceki [37-41] çalışmalarla uyumludur. Tablo 1'deki analiz verilerine göre % 63,61 oranıyla elementel ve organik karbon en yüksek oranda tespit edilmiştir. Devamında % 39,26 oranıyla oksijen tespit edilmiştir. Oksijenin bu denli yüksek oluşu hem yanma kaynaklı hem de ortam atmosferinden transfer olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

3.2 XRD ile Karakterizasyon

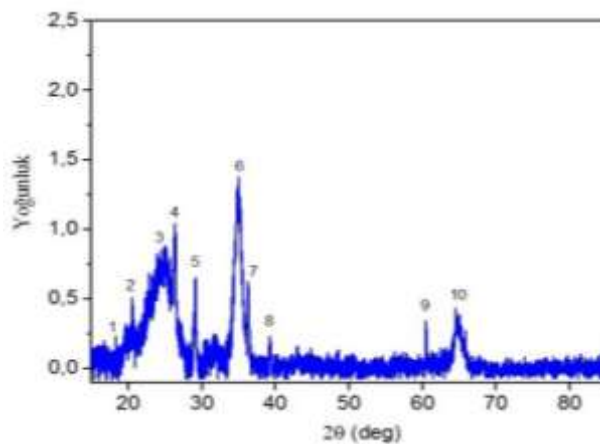
Dizel PM bileşimi, soğuma mekanizması ve aglomerasyon yönteminden dolayı farklı yapılar içerir. X ışını kırınım çalışmaları, dumanın büyük kısmının SEM mikrografları ile uyumlu olarak kristal

yapılı olduğunu ortaya koymuştur. EDS analizi sonucuna göre, PM kimyasal yapısında birçok element barındırmaktadır. Bu da birçok XRD piki oluşmasına sebep olmuştur. Ancak, dizel partikül maddesinin kompleks yapısı farklı fazların çok sayıda kırınım piklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Tablo 1. Dizel PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları

Element	Şekil 1 (a) 1 no'lu	Şekil 1 (a) 2 no'lu	Şekil 1 (a) 3 no'lu	Şekil 2 (a)
	nokta	bölge	bölge	yüzey
	Atomik %	Atomik %	Atomik %	Atomik %
C	49,12	59,97	63,61	29,2
N	14,94	2,67	4,49	4,44
O	17,9	16,58	18,17	39,26
Na	2,72	3,25	1,53	
Mg	0,77	0,76	0,56	0,69
Br	1,04	0,72	0,61	0,24
Si	3,91	1,38	2,65	
Hg	0,2	0,69	0,23	0,36
S				7,01
Pb				0,44
Cl	1,38	1,9	1,08	
K	1,38	2,42	1,12	
Ca	2,55	3,33	2,3	15,36
Ba	0,26	1,5		
Ti	0,32	0,82		
V				0,29
Mn	0,58		1,43	
Fe	1,04	1,15	0,76	1,37
Ni	0,85	1,21	0,54	
Cu	0,79	1,32	0,71	0,63
Zn				0,6

PM yapısı içerisinde yüksek miktarda N bulunmasından dolayı NO_x 'in farklı formlardaki e ait N_2 , NO , N_2O , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4 ve N_2O_5 gibi kristal formları XRD analizi ile önceki çalışmalarla uyumlu olarak tespit edilmiştir [41]. Bu yapılar CO_2 'e benzer derecede toksik etkiye sahiptir. Tablo 1'deki dizel PM'sinin EDS analizlerine göre HC, CO, SO ve NO gibi fonksiyonel gruplara ait ana bağ yapıları tanımlanmıştır.



Şekil 3. Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri

Amonyum (NH_4) emisyonlarının mevcut olması, muhtemelen hava/yakıt karışım oranlarından kaynaklanmış olabilir. C_2H_2 , C_2H_6 , C_8H_8 , C_9H_{10} , $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ gibi Tablo 2'de kapsamlı olarak verilen

farklı kristal sistem ve morfolojilerdeki hidrokarbon türevleri dizel yakıtların PM bünyesinde ağırlıklı olarak bulunmaktadır (Şekil 3). Fosil kaynaklı yakıtların doğası gereği yüksek karbon içermesine dayalı olarak bu yapılar daha çok açığa çıkmış olabilir. Motorlarda yanmanın meydana getirdiği yüksek sıcaklıklar, HC emisyonlarının yüksek yoğunlukta oluşmasını tetiklemiş olabilir. Dizel yakıtların kompozisyonuna bağlı olarak, PM kimyasal yapısında kurşunlu (PbO ve türevleri) ve kükürlü (SO ve türevleri) bileşikler mevcuttur. Yakıtın kaynağına bağlı olarak farklı kristalli mineraller ve $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ve $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FeO}_6\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_4\text{Cl}_6\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 gibi bileşikler analiz sonuçları ile tespit edilmiştir (Tablo 2).

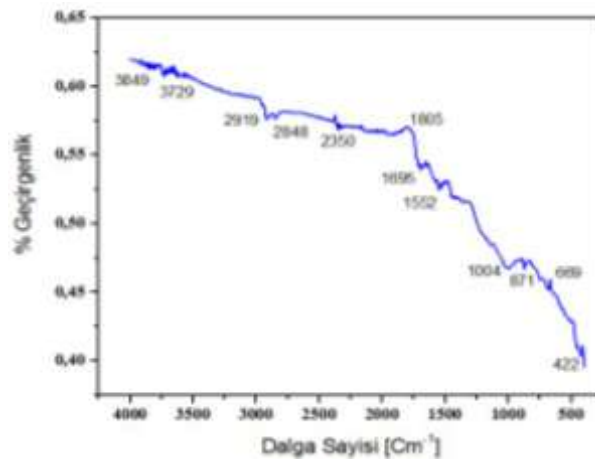
Tablo 2. Dizel yakıttan kaynaklanan partikül maddenin XRD spektrumları

Adı	Formülü	Kristal Sistemi	Pik Numarası
Lead malate	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{Pb}$	Orthorhombic	1,2,3,4,6,7,8,9,10
Dihydrofuran	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{S}$	Monoclinic	1,2,3,4,5
Methyl 2-3phenyl-3 phenyla	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Monoclinic	1,2,3,4,5
Carbon Oxide	CO_2	Cubic	1,2,3,4,6
Decosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Triclinic	1,2,3,4
Acetylene	C_2H_2		1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Ethane	C_2H_6	Orthorhombic	2,3,4,6
Polystyrene, syndiotactic	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	Monoclinic	1,2,3,4,5
P-methylstyrene	$(\text{C}_9\text{H}_{10})_n$		1
Picolinicacid N-oxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Monoclinic	4
Amino-11-undecanoic acid sesquihydrate	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic	1,2,3,4,6
Methyl 2-3-phenyl-3-phenylaminopropanoate	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Triclinic	1,2,3,4
2,6-dimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-1,4-dihydropyridine	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$	Triclinic	1,2,3
5-Nitraminotetrazole	$\text{CH}_2\text{N}_6\text{O}_2$	Monoclinic	1,3,5,6
4-(Hydroxyphenyl) ethanonitrile	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6
3-Pyridinecarboxylicacid	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$	Triclinic	1,2,3
(Z)Ethyl 3-phenyl-3-acrylate	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	Triclinic	1,2,3,4,5,6
Aminobutyric acid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$		1,2,3,4,5
2,4 Hexadyine-1,6 bis	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$	Triclinic	1,2,3,4
3,5-Dinitrobenzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	Triclinic	1,2,3,4,6,7
Thiazolimine	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$	Monoclinic	1,2,3,4,6,7
Methane sulfonamide	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$	Monoclinic	1,2,3,5
4-Chloro-6-morpholino -N-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}$	Monoclinic	1,2,3
Diguandinium Sulfate	$(\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{HSO}_4)$	Monoclinic	1,2,3
Urea DI-tartaric acid	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_7$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6
Thiophenecarboxylic hydrazide	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$	Monoclinic	1,2,4
Histidine sulfate trihydrate	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Triclinic	1
2-Hydroxy-5-sulfo-benzoc acid,2,6-dimethylpridinium hydrate	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclinic	1,4
Tetrapropylammonium tecto-alumosilicate	$\text{Si}_{12}\text{O}_{24}(\text{NC}_{12}\text{H}_{28}\text{OH})_{0,5}$	Orthorhombic	3
Benzyl carbamate	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Orthorhombic	1,3
Betain sulfamate	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	Monoclinic	1,2,4,5,6
I-Lysinehydrochloride	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$		3,4,5,7
Iron ethanesulfonate hexahydrate	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FeO}_6\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6
Iron guanidinium nitrosyl cyanide	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{FeN}_2\text{O}$	Orthorhombic	1,2,4,5,6
1,3,4,-thiadiazole	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	Monoclinic	3,4
L-lysine dihydrochloride	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$	Orthorhombic	3,4,5,7
Betain perchloric hydrate	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7
Lincomycin hydrochloride A	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic	1,2,6,7
Dimethyl 2-malonate	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClNO}_5$	Triclinic	1,2,3,5
Betain Sülfamate	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{H}_2\text{O}_5\text{S}$	Monoclinic	1,2,4,5,6
Ornithine hydrochloride	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$		2,3,4,5,6,7,8
Nitrilo-trimethylene, lead dinitrate	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pb}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7,8,9
L-Methionine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,
Zinc Nitrate Hydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		2,3,4,6
Zinc Lead Oxide	ZnPbO_3		1,2,3,4,5,6,7,9,10
Bis(2 aminobenzoato)zinc	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$	Monoclinic	1
Sulfur Sulfinylimide	$\text{S}_2(\text{NSO})_2$	Triclinic	1,3,5
Ammonium Iron Sulfate	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$	Rhombic.h.axes	4,7
Nitrogen	N_2	Tetragonal	4,5,6,8,9,
Nitrogen Oxide	NO	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	NO_2	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	N_2O	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	N_2O_2	Monoclinic	3,4,5,6,7,
Nitrogen Oxide	N_2O_4	Monoclinic	3,4,5,6,7,8
Nitrogen Oxide	N_2O_5	Hexagonal	2,3,5,6,8
Ammonium Chromium Sulfate	NH_3SO_3	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,9
<i>Tablo 2 Devam Ediyor</i>			
Ammonium Nitrate	NH_4NO_3	Orthorhombic	2,5,6,7
Ammonium Lead Chloride	$\text{NH}_4\text{Cl}_2\text{Pb}_3$	Orthorhombic	1,2,3,4,5
Ammonium Iron Sulfate	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	Hexagonal	2,3,7
2,4,6 trinitrobenzene 1,3,5 triol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	Monoclinic	3,4,5

(Tablo 2: Devam etmektedir)			
Sulfur Oxide	SO ₃	Monoclinic	2,3,4
Sulfur Oxide	S ₂ O	Orthorhombic	3,4,5,6,7
Nitrammite	NH ₄ NO ₃	Orthorhombic	1,2,3,7,8
7-Amino-6-Ethyl-2,7-dihydro- 3H-triazolo triazole-3thione	C ₅ H ₈ N ₆ S	Triclinic	2,3,4,5
4-chloro-N-dimethylbenzeneamine	C ₈ H ₁₀ ClN	Orthorhombic	1,2,3,4
Hexane	C ₂₀ H ₂₂ N ₈ S ₂	Monoclinic	1,2,3
Pentaclorobiphenyl	C ₁₂ H ₅ C ₁₅		4,6,7,8
Thiazolimine	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ OS	Triclinic	1,2,3,4,6
2-Triamino-triethylamine hydrochloride hydrate	C ₆ H ₂₅ Cl ₄ N ₄ .H ₂ O	Hexagonal	1,2,3,5,4,6
Silicon Oxide	SiO ₂	Cubic	2,4
Calcium Nitride Silicate	Ca ₃ (Si ₂ O ₄ N ₂)	Cubic	4,5,6,10
Calcium Nitride Cyanide	Ca(N(CN) ₂) ₂	Monoclinic	1,2,3,4,6,7
Fukalite	Ca ₄ (Si ₂ O ₆)(CO ₃)(OH) ₂	Orthorhombic	3,4,5,9,10
Barstowite	(PbCl ₂) ₃ (Pb(CO ₃))(H ₂ O)	Monoclinic	1,2,3,5,4,6,7
Macphersonite	Pb ₄ SO ₄ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Orthorhombic	1,2,3, 4,5,6
Lead Thiocarbonate	PbCS ₃	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7,8,9
Cerussite, syn	PbCO ₃	Orthorhombic	1,2,3,4,5,7,8,9
Lead Carbonate Hydroxide	(PbCO ₃) ₂ Pb(OH) ₂	Hexagonal	1,2,3,4,5,6,7
Calcium Lead Oxide	CaPbO ₃	Cubic	3,4,7,8
Leadhilite	Pb ₄ (SO ₄)(CO ₃) ₂ (OH) ₂	Monoclinic	1,2,3, 4,5,
Barstowite	Pb ₄ Cl ₆ CO ₃ .H ₂ O	Monoclinic	1,2,3,5,4,6,7,8
Lead bis (2-amino-4-methylsulfanyl) butanoate	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ PbS ₂	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7,8,9

3.3 FTIR ile Karakterizasyon

Dizel PM numunesinin yapısındaki yer alan O-H, C-O, C-H, S-O, N-O fonksiyonel bağlarına ait pik değerleri Şekil 4'de gösterilmiştir. Bağ yapılarının daha doğru tayin edilebilmesi için FTIR spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 4. incelendiğinde 3949-2848 cm⁻¹ aralığındaki pikler yapıda O-H gerilmelerini göstermektedir. Bu gösterge H₂O molekülünün varlığını işaret etmektedir. 3729 -1695 cm⁻¹ aralığındaki pikler yapıda O-C gerilmelerinin göstergesidir. Bu da yapıda CO₂ moleküllerinin varlığına işaret etmektedir. 1805-1552 cm⁻¹ arasındaki pikler ise CO moleküllerinin varlığını göstermektedir. 1004-422 cm⁻¹ arasındaki pikler H-C gerilmelerinin göstergesidir. Bu da HC moleküllerinin varlığı göstermektedir. 1552-1004 cm⁻¹ arasındaki pikler S-O gerilmelerini göstermektedir. Buda SO₂ molekülünün varlığını göstermektedir. 1552-871 cm⁻¹ aralığındaki pikler N-O gerilmelerinin varlığını göstermektedir. Bu durumda yapıda NO_x serbest ve karışık bağ yapılı moleküllerin var olduğunu göstermektedir. FTIR ölçümleri değerlendirildiğinde EDS analizi ile tespit edilen elementel yapılarla uyumlu olarak moleküler bağ yapılarının mevcut olduğu ortaya konmuştur. Dizel yakıtlar yüksek yanma sıcaklığına bağlı olarak 1004 cm⁻¹ ve altındaki spektrumlarda yoğun oksijenin mevcudiyetinde oksitli yapıları oluşturmaktadır. Oksitli yapılarda toksik özelliğinden dolayı çevre ve insan sağlığı açısından zararlıdır.



Şekil 4. Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları

İçten yanmalı motorlar tarafından salınan egzoz partikülleri, morfolojik ve yapısal analize tabi tutulur. Numunenin Şekil 1-2'de gösterilen SEM görüntüleri, ~75 nm büyüklükte kümelenmiş

karbon nanopartiküllerinin varlığını ortaya koymaktadır. Bu ultra ince tane boyutlu yapıların içerisinde karbon nanotüpleri ve grafen tabakaların bulunması yüksek ihtimaldir. Tablo 1'de verilen kurum partikülünün EDX spektrumundan emisyonun karbon ve oksijene ek olarak N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn içerdiği görülmektedir. Şekil 1-2'deki migrografların farklı nokta ve yüzeylerinden alınan EDS spektrumlarına ait piklere ait EDS analizlerine ait Tablo 1'de verilen elementlerin atomik miktarlarının önceki çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Tablo 1'deki verilere göre elementel ve organik karbon en yüksek oranda tespit edilmiştir. Devamında yüksek miktarda oksijen tespit edilmiştir. Oksijenin bu denli yüksek oluşu hem yanma kaynaklı hem de ortam atmosferinden transfer olduğu şeklinde yorumlanmıştır

Şekil 3'te gösterilen kurum numunesinin XRD spektrumuna ait Tablo 2'te verilen, farklı formlardaki mineral, sülfat, fosfat gibi kristal yapıların çoğunluğunun toksik özellikte oksitli yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4'te verilen FTIR spektrumları ile, dizel yakıtların yoğun şekilde ürettiği NO_x, HC, OH, CO, SO gibi fonksiyonel grupların da yapıda, varlığı açıklanmıştır. EDS ve FTIR spektrumları ile uyumlu şekilde ağırlıklı olarak azot oksitler ve hidrokarbonlar, metaloidler, ağır metaller, farklı mineraller, fosfatlar, sülfatlar, çok sayıda uçucu organik ve inorganik bileşiklerin yapıda mevcut olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

Taşıt emisyonlarından kaynaklanan kirleticilerin kimyasal bileşimleri bölgelere, şartlara, araca, kullanılan yakıt ve zamana göre değişmektedir. Numunede tespit edilen S, Ba, K, Pb, Br ve Zn gibi elementler motorlardaki yakıtlardan, yağlayıcılardan ve temizlik maddelerinden kaynaklanan tipik zehirlerdir. EDS sonuçlarına PM içerisinde N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn gibi 21 element mevcuttur. İlerleyen teknoloji sayesinde metaller ve ağır metallerin hayatımızdaki yeri artmıştır. Metallerin hayat içerisindeki denge düzeninde kimyasal bileşimlerde bulunması ihtiyaçtır. Ancak insan faaliyetleri ile bozulan denge sayesinde konsantrasyonlar değişmektedir. Ortaya çıkan bu sıra dışı olay öncelikle meslek hastalıklarına sebep olmaktadır. Daha sonra hava, toprak ve su gibi yer altı ve yer üstü kaynaklarını kirleterek çevre problemleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağır metallerin en istenilmeyen tarafı vücuttan atılamamaları nedeniyle çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) depolanmalarıdır. Bu durumda hastalıkların ilk evresi olarak bilinir. Dizel partikül maddesinin tane boyutu ~75 nm büyüklüğünde tespit edilmiştir. Ultra ince tane boyutlu bu PM numunesi, PM_{2,5} sınıfında tanımlanmıştır. Oldukça küçük olan bu tane boyutu solunmayı artırması sebebiyle solunum sistemi hastalıklarını arttırmaktadır. Ayrıca, nano boyutlu toksik özellikteki partikül maddelerin, insanlar, bitkiler, böcekler, mikro organizmalar, hayvanlar ve çevre üzerinde oldukça fazla zararlı etkileri mevcuttur.

Teşekkür

Bu çalışma, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından kabul edilen 16-YL-19 Projesi tarafından desteklenen "*Araç Emisyonlarından Kaynaklanan Partikül Maddenin Mikroyapısal Karakterizasyonu*" başlıklı yüksek lisans tezi kullanılarak hazırlanmıştır. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi'ne maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1]. Radhakrishnan S., Devarajan Y., Mahalingam A., & Nagappan B., "Emissions analysis on diesel engine fueled with palm oil biodiesel and pentanol blends", Journal of Oil Palm Research, 2017, 29(3): 380-386.

- [2]. de Miranda R. M., de Fatima Andrade M., Fornaro A., Astolfo R., de Andre P. A., & Saldiva, P., "Urban air pollution: a representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities", *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2012, 5(1): 63-77.
- [3]. Guo J., Ge Y., Hao L., Tan J., Li J., & Feng X., "On-road measurement of regulated pollutants from diesel and CNG buses with urea selective catalytic reduction systems", *Atmospheric Environment*, 2014, 99: 1-9.
- [4]. Reşitoğlu İ. A., Altinişik K., & Keskin A, "The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems", *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, 17(1): 15-27.
- [5]. Güney B., Öz A., "Microstructure and chemical analysis of vehicle brake wear particle emissions", *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2020, 19: 633-642.
- [6]. Bond T. C., Doherty S. J., Fahey D. W., Forster P. M., Berntsen T., DeAngelo B. J., ... & Kinne S., "Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment", *Journal of geophysical research: Atmospheres*, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [7]. Tumolva L., Park J. Y., Kim J. S., Miller A. L., Chow J. C., Watson J. G., & Park K., "Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS", *Aerosol Science and Technology*, 2010, 44(3): 202-215.
- [8]. Baumgardner D., Popovicheva O., Allan J., Bernardoni V., Cao J., Cavalli F., ... & Gonzalez C., "Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons: a workshop summary with recommendations", *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(8): 1869-1887.
- [9]. Wang H., "Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames", *Proceedings of the Combustion institute*, 2011, 33(1): 41-67.
- [10]. La Rocca A., Bonatesta F., Fay M. W., & Campanella F., "Characterisation of soot in oil from a gasoline direct injection engine using Transmission Electron Microscopy", *Tribology International*, 2015, 86: 77-84.
- [11]. Güney B., Öz A., "Microstructure and chemical analysis of NO_x and particle emissions of diesel engines", *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 2020, 9(2): 105-112.
- [12]. Clague A. D. H., Donnet J. B., Wang T. K., & Peng J. C. M., "A comparison of diesel engine soot with carbon black", *Carbon*, 1999, 37(10): 1553-1565.
- [13]. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., & Pöschl, U., "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information", *Carbon*, 2005, 43(8): 1731-1742.
- [14]. Su D. S., Serafino A., Müller J. O., Jentoft R. E., Schlögl R., & Fiorito S. "Cytotoxicity and inflammatory potential of soot particles of low-emission diesel engines", *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1761-1765.
- [15]. Donaldson K., Tran L., Jimenez L. A., Duffin R., Newby D. E., Mills N., ... & Stone V., "Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure", *Particle and Fibre Toxicology*, 2005, 2(1): 1-14.
- [16]. Geller M. D., Ntziachristos L., Mamakos A., Samaras Z., Schmitz D. A., Froines J. R., & Sioutas C., "Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars", *Atmospheric Environment*, 2006, 40(36): 6988-7004.

- [17]. Bernstein J. A., Alexis N., Barnes C., Bernstein I. L., Nel A., Peden D., ... & Williams P. B., "Health effects of air pollution", *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, 114(5): 1116-1123.
- [18]. Gehrig R., Hill M., Buchmann B., Imhof D., Weingartner E., & Baltensperger U., "Separate determination of PM10 emission factors of road traffic for tailpipe emissions and emissions from abrasion and resuspension processes", *International Journal of Environment and Pollution*, 2004, 22(3): 312-325.
- [19]. Martonen T., "Aerosol measurement: principles, techniques, and applications" (Vol. 115), K. Willeke, & P. A. Baron (Eds.), New York: Van Nostrand Reinhold, (1993).
- [20]. Mazzarella G., Ferraraccio F., Prati M. V., Annunziata S., Bianco A., Mezzogiorno A., ... & Cazzola M., "Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: an in vitro study", *Respiratory Medicine*, 2007, 101(6): 1155-1162.
- [21]. Heinrich J., Topp R., Gehring U., & Thefeld W., "Traffic at residential address, respiratory health, and atopy in adults: the National German Health Survey 1998", *Environmental Research*, 2005, 98(2): 240-249.
- [22]. Lee K. O., Cole R., Sekar R., Cho, M. Y., Zhu J., Kang J., & Bae, C., "Detailed characterization of morphology and dimensions of diesel particulates via thermophoretic sampling", *SAE Technical Paper*, 2001, (No. 2001-01-3572).
- [23]. Lee K. O., Cole R., Sekar R., Choi M. Y., Kang J. S., Bae C. S., & Shin H. D., "Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates", *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 647-653.
- [24]. Prado G., Lahaye J, Haynes B., "Soot Particle Nucleation and Agglomeration" , Lahaye J., Prado G., (Eds.), *Soot in combustion systems and its toxic properties*, (Vol. 7). Springer Science & Business Media, (2013).
- [25]. Andres R. J., Boden T. A., Bréon F. M., Ciais P., Davis S., Erickson D., ... & Oda T., "A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion", *Biogeosciences*, 2012, 9:, 1845-1871.
- [26]. Andres R. J., Gregg J. S., Losey L., Marland G., & Boden T. A., "Monthly, global emissions of carbon dioxide from fossil fuel consumption", *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2011, 63(3): 309-327.
- [27]. Platt S. M., El Haddad I., Zardini A. A., Clairotte M., Astorga C., Wolf R., ... & Drinovec L., "Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* , 2012, 12, 28343-28383.
- [28]. Liang X., Zhang S., Wu X., Guo X., Han L., Liu H., ... & Hao J., "Air quality and health impacts from using ethanol blended gasoline fuels in China", *Atmospheric Environment*, 2020, 228: 117396, 1-16.
- [29]. Neyestani S. E., Walters S., Pfister, G., Kooperman G. J., & Saleh R., "Direct Radiative Effect and Public Health Implications of Aerosol Emissions Associated with Shifting to Gasoline Direct Injection (GDI) Technologies in Light-Duty Vehicles in the United States", *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(2): 687-696.
- [30]. Yang H. H., Dhital N. B., Wang L. C., Hsieh Y. S., Lee K. T., Hsu Y. T., & Huang S. C., "Chemical characterization of fine particulate matter in gasoline and diesel vehicle exhaust", *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, 19(6): 1349-1449.

- [31]. Lin Y. C., Li Y. C., Amesho K. T., Shangdiar S., Chou F. C., & Cheng P. C., "Chemical characterization of PM_{2.5} emissions and atmospheric metallic element concentrations in PM_{2.5} emitted from mobile source gasoline-fueled vehicles", *Science of The Total Environment*, 2020, 739:139942, 1-9.
- [32]. Ağbulut Ü., Sarıdemir S., & Durucan G., "The impacts of ethanol-gasoline blended fuels on the pollutant emissions and performance of a spark-ignition engine: an empirical study", *International Journal of Analytical, Experimental and Finite Element Analysis*, 2018, 5(4): 50-59.
- [33]. Ağbulut Ü., Ayyıldız M., & Sarıdemir S., "Prediction of performance, combustion and emission characteristics for a dual fuel diesel engine at varying injection pressures", *Energy*, 2020, 197: 117257, 1-16.
- [34]. Ağbulut Ü., Sarıdemir S., & Albayrak, S., "Experimental investigation of combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with diesel–biodiesel–alcohol blends", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2019, 41(9): 389.
- [35]. Uyumaz A., Aksoy F., Mutlu İ., Akbulut, F., & Yılmaz E., "The Pyrolytic Fuel Production From Nutshell-Rice Husk Blends and Determination of Engine Performance and Exhaust Emissions in a Direct Injection Diesel Engine", *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 2018, 7(4): 134-141.
- [36]. Güney B., & Aladağ A., "Microstructural Characterization of Particulate Matter from Gasoline-Fuelled Vehicle Emissions", *Journal of Engineering Research and Reports*, 2020, 16(1): 29-39.
- [37]. Güney B., & Küçüksarıyıldız H., "Taşıt Emisyonlarının Mikroyapı Analizi", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2019, 19(3): 884-893.
- [38]. Smith N. R., Shaviv N. J., & Svensmark H., "Approximate analytical solutions to the condensation-coagulation equation of aerosols", *Aerosol Science and Technology*, 2016, 50(6): 578-590.
- [39]. May A. A., Presto A. A., Hennigan C. J., Nguyen N. T., Gordon T. D., & Robinson A. L., "Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions:(2) Diesel vehicles", *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8288-8296.
- [40]. Alam M. S., Zeraati-Rezaei S., Xu H., & Harrison R. M., "Characterization of gas and particulate phase organic emissions (C₉–C₃₇) from a diesel engine and the effect of abatement devices", *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11345-11352.
- [41]. Contour J. P., & Mouvier G., "X-ray photoelectron spectroscopy of nitrogen oxides adsorbed on iron oxides", *Journal of Catalysis*, 1975, 40(3): 342-348.