

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞ VE KURU BİRİKİM ÖRNEKLEMESİ VE ANALİZİ İLE BÜYÜKÇEKMECE
HAVA KALİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

İSMAİL ANIL
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞ VE KURU BİRİKİM ÖRNEKLEMESİ VE ANALİZİ
İLE BÜYÜKÇEKMECE HAVA KALİTESİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ

İSMAİL ANIL
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. PINAR ERGENEKON

II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÖMER AĞA

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.06.2013 tarih ve 2013/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İsmail ANIL'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

(II. TEZ DANIŞMANI): Doç. Dr. Ömer AĞA

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN

ÜYE

: Prof. Dr. Kadir ALP

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, İstanbul'un önemli içme suyu havzalarından biri olan Büyükçekmece havza alanı yakınında bulunan Fatih Üniversitesi Yerleşkesinde 2011 yılı boyunca toplam (bulk) örnekleyici ile 11 adet toplam birikim örneği, ardışık yağmur örnekleyici ile 187 adet yaş birikim örneği, ardışık yağmur örnekleyicinin kuru birikim toplama ünitesi ile de 21 adet kuru birikim örneği toplanmıştır. Birikim örneklerinin kimyasal içeriği, temel iyonlar, temel ve eser elementler, çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH)'lar ile toplamda 35 adet parametreyle açıklanmıştır. Bu çalışmada öncelikle PAH'ların daha kısa sürede ve çözücü kullanılmaksızın ölçülmesine olanak veren katı faz mikro özütleme (SPME) yöntemi, optimize edilerek çalışmada toplanan yaş birikim örneklerindeki PAH'ların tayin edilmesinde başarı ile kullanılmıştır. Toplanan yaş birikim örneklerinin hacim ağırlıklı ortalama pH ve iletkenlik değerleri sırasıyla 5,99 ve 50,5 $\mu\text{S}/\text{cm}'$ dir. Çalışmadaki baskın asitleyici türün SO_4^{2-} ve asitliğin nötralizasyonundaki en önemli türün Ca^{2+} olduğu belirlenmiştir. Zenginleşme faktörleri değerlendirmesine göre Fe, Si ve Mn türlerinin en önemli kaynaklarının toprak olduğu, Cr, K, Mg, Cu, Ca, Ni, Pb ve Na türlerinin topraktan farklı bir kaynaktan zenginleştikleri sonucuna varılmıştır. Çalışmanın soğuk dönemindeki H^+ , NH_4^+ , $\Sigma\text{PAH}'$ lar, SO_4^{2-} , Ni, Cl^- , NO_3^- , Na, Cr, Pb, Mg, Ca, Mn ve Cu birikimlerinin, sıcak döneme göre en az 1,4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Fe, Al, K ve Si gibi temel elementler içinse yüksek birikim değerlerine sıcak dönemde daha fazla rastlanılmıştır. Çevreye etkileri açısından türlerin çözünürlüklerine bakıldığında Al, Fe ve Si türleri en düşük çözünürlük değerlerine sahipken en yüksek çözünürlük değerleri K, Na ve Ca türleri için hesaplanmıştır. Eser elementlerden Cu, Ni ve Mn'nin çözünürlük değerleri ise % 50'nin üzerinde bulunmuştur. Ardışık örneklerdeki alt olayların sayısı arttıkça türlerin birikim değerlerinde ilk olaya kıyasla ortalama % 42 ile % 75 oranında azalmalar görülmüştür. Ana bileşen analizindeki faktörlerin işaret ettiği kaynaklar önem sırasına göre, toprak kökenli (%31), insan kaynaklı faaliyetler (%29), denizel kökenli (%18) olarak sıralanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ardışık yağmur örnekleme, Büyükçekmece havzası, hava kalitesi, katı faz mikro özütleme (SPME), yaş ve kuru birikim.

SUMMARY

In this dissertation, atmospheric deposition samples were collected at Fatih University Campus nearby Buyukcekmece watershed area, one of the important drinking water sources of Istanbul, during 2011. Eleven bulk deposition, 187 wet deposition and 21 dry deposition samples were collected by using bulk samplers and an automated sequential wet/dry deposition sampler. The chemical composition of the collected deposition samples were elucidated by the determination of total of 35 parameters including major ions, major elements, trace elements, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Solid phase microextraction (SPME), a fast and solvent free method, was optimized and successfully used in the determination PAH content of the collected wet deposition samples. The volume weighted average values of the measured pH and conductivity in the wet deposition samples were 5.99 and 50.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. The dominant acidifying specie was SO_4^{2-} and the acidity in wet deposition was mainly neutralized by Ca^{2+} . The assessment of enrichment factors indicated that the main source of Fe, Si, and Mn was the Earth's crust while Cr, K, Mg, Cu, Ca, Ni, Pb, and Na were found to be highly enriched. The wet deposition fluxes of H^+ , NH_4^+ , ΣPAHs , SO_4^{2-} , Ni, Cl^- , NO_3^- , Na, Cr, Pb, Mg, Ca, Mn, and Cu in the cold period were at least 1.4 times of the warm period's values. Wet deposition fluxes of Fe, Al, K and Si, on the other hand, were higher in the warm period. While the solubilities of Al, Fe, and Si were shown to be very low, the solubilities of K, Na, and Ca were above 75 %. The solubilities of trace elements including Cu, Ni, and Mn in the wet deposition samples were at least 50 %. When the number of sequential sub events increased, wet deposition fluxes of all species decreased between 42 % and 75 % compared to the first sub events. The sources pointed by factors in principal component analysis were sorted as crustal (31 %), anthropogenic (29 %), and marine (18 %).

Keywords: Sequential rain sampling, Büyükçekmece watershed, air quality, solid phase microextraction, wet and dry deposition.

TEŞEKKÜR

Bu uzun ve zorlu süreç boyunca bana göstermiş oldukları yakın ilgilerinden, yardımlarından, paylaştıkları tecrübelerinden ve en önemlisi de sabırlarından dolayı tez danışmanlarım, Kıymetli Hocalarım Yrd. Doç. Dr Pınar ERGENEKON’a ve Doç. Dr. Ömer AĞA’ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Sadece bilimsel açıdan değil hayata dair birçok konuda da kendilerinden çok şey öğrendim.

Tez çalışmamın bilimsel kalitesinin artmasında büyük katkıları bulunan saygıdeğer jüri üyelerim Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN, Prof. Dr. Kadir ALP ve Prof. Dr. Bülent KESKİNLER’e, maddi ve manevi tüm destekleriyle, öğrencilik ve akademisyenlik hayatımda hep yanımda olan, her zaman sevgi ve saygı duyduğum Kıymetli Hocam Yrd. Doç. Dr. Sami GÖREN’e ayrıca teşekkürlerimi sunmak isterim.

Tez çalışmamda, teknik bilgilerine ve desteklerine ihtiyaç duyduğum zamanlarda benden yardımlarını esirgemeyen değerli Hocalarım Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL, Dr. Naciye ÖZTÜRK, Doç. Dr. Ferhat KARACA, Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ, Dr. Banu ÇETİN ve Doç. Dr. Derya Yüksel İMER’e, çok değerli dostlarım Gaye ÖZDEMİR, Pınar KARAGÖZ, Murat EYVAZ, Ercan GÜRBULAK, Faruk CAN, S. Levent KUZU, Feyza ÖZDEMİR, Abdülkadir YILDIZ, Cevdet DOĞAN ve Ediz UYANIK’a çok teşekkür ederim.

Bilim adamlığı ve insanlığıyla herkesin ondan çok şey öğrendiği, saygıdeğer ve kıymetli Hocam merhum Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK’ü en samimi duygularla yâd ederim.

Hem yüksek lisans hem de doktora eğitimim boyunca “Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı” kapsamında bana burs ve destek sağlayan TÜBİTAK – BİDEB’e ve tüm çalışanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bu desteğin benim ve benim gibi diğer araştırmacılar için çok ama çok önemli olduğunu burada tekrar belirtmek isterim.

Kayınvalidem Lale GÜNDAY’a, kayınpederim Ahmet GÜNDAY’a, kardeşlerim Salih ve Emre ANIL’a, annem ve babam, Gülter ve Ertuğrul ANIL’a çok ama çok değerleri yardımlarından ve sevgilerinden ötürü müteşekkirim. Bana gösterdiği sevgi, saygı, fedakârlık ve sabrın ve de verdiği desteklerin önemini belirtmekte kelimelerin kifayetsiz kaldığı, sevgili ve biricik eşim Şeyda Tuğba Günday ANIL’a en kalbi şükranlarımı sunarım. Genişleyen ailemizle, beraberce geçirdiğimiz zor günler sonrasında en büyük övgüyü de eşim hak etmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amaçları ve Kapsamı	3
2. ATMOSFERDE KURU ve YAŞ BİRİKİM	5
2.1. Kuru Birikim	5
2.2. Yaş Birikim	7
2.3. Asit Birikimi	9
2.4. Birikim Örneklerinin İçeriği	12
2.4.1. İnorganik İçerik	13
2.4.2. Organik İçerik	17
2.5. Birikim Örneklemesi ve Hava Kalitesinin İncelenmesi	21
2.5.1. Birikim Örneklemesi	21
2.5.2. Atmosferik Birikim Kapsamında Küresel ve Bölgesel Hava Kalitesi	24
2.5.3. Türkiye’de Yapılan Atmosferik Birikim Çalışmaları	30
3. MATERYAL ve METOT	33
3.1. Örneklemeye İstasyonun Karakterizasyonu	33
3.2. Örneklemeye Bölgesindeki Yerel Meteoroloji	37
3.3. Yaş ve Kuru Birikim Örneklemeye Ekipmanları	41
3.3.1. Toplam (Bulk) Örnekleyici	41
3.3.2. Ardışık Yağmur Örnekleyici	42
3.4. Örneklerinin Toplanması, Ön İşlemleri ve Saklanması	45
3.5. Analiz Yöntemleri	48
3.5.1. Temel İyonların Analizleri	49
3.5.2. Temel ve Eser Elementlerin Analizleri	51

3.5.2.1. Mikrodalga Örnek Çözünürleştirme	51
3.5.2.2. Atomik Absorbsiyon/Emisyon Spektrofotometri	52
3.5.3. PAH Analizleri	54
3.5.3.1. Standartlar ve Çözeltiler	54
3.5.3.2. SPME Ekipmanları	55
3.5.3.3. GC-MS Çalışma Şartları	55
3.5.3.4. SPME Prosedürü	56
3.5.3.5. SPME Verimine Etki Eden Parametrelerin Optimizasyonu	59
3.5.3.5.1. Taguchi Deneysel Tasarım Yaklaşımı	60
3.5.3.5.2. Taguchi Tasarım Analizinin Çıktıları	61
3.5.3.5.3. Faktörler ve Seviyelerin Temel Etkileri	62
3.5.3.5.4. Doğrulama Deneyleri	64
3.5.3.5.5. SPME Metodunun Standart Yöntemlerle Karşılaştırılması	65
3.5.3.6. Çözünmeyen Kısım ve Kuru Birikim Örneklerinin PAH Tayinleri	65
3.5.4. İstatistiksel Analizler ve Diğer Hesaplamalar	66
3.5.4.1. Hacim Ağırlık Ortalamalar (HAO) ve Birikim Değerleri	66
3.5.4.2. Deniz Tuzu Fraksiyonları ve Nötralizasyon Faktörleri	67
3.5.4.3. Tanımlayıcı İstatistikler	69
3.5.4.4. Zenginleşme Faktörleri	69
3.5.4.5. İlgileşim Matrisi	70
3.5.4.6. Faktör Analizi	70
3.5.4.7. Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu	71
3.6. Veri Kalitesi ve Güvencesi	72
3.6.1. Kör ve Şahit Numunelerinin Değerlendirilmesi	73
3.6.2. Saptama/Tayin Limitleri, Tekrarlanabilirlik ve Geri Kazanımlar	74
4. BULGULAR	79
4.1. Parametrelerin Tanımlayıcı İstatistikleri	80
4.2. Birikim Örneklerinin Zamansal Değişimleri	84
4.2.1. Toplam Birikim Örnekleri	85
4.2.1.1. Toplam Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi	87
4.2.1.2. Temel İyonların Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri	92
4.2.1.3. Temel Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri	94
4.2.1.4. Eser Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Birikimleri	99
4.2.1.5. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri	103

4.2.1.6. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Birikim Oranları	106
4.2.2. Ardışık Yaş Birikim Örnekleri	108
4.2.2.1. Yaş Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi	109
4.2.2.2. Temel İyonların Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri	114
4.2.2.3. Temel Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri	116
4.2.2.4. Eser Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri	121
4.2.2.5. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri	125
4.2.2.6. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Yaş Birikim Oranları	128
4.2.3. Kuru Birikim Örnekleri	130
4.2.3.1. Kuru Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi	130
4.2.3.2. Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Kuru Birikimleri	133
4.2.3.3. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Kuru Birikimleri	136
4.2.3.4. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Kuru Birikim Oranları	140
4.3. Yaş Birikim Sonuçlarının İncelenmesi	142
4.3.1. Ardışık Alt Olaylardaki Değişimler	142
4.3.2. Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırma	149
4.3.3. Asiditenin Nötralizasyonu	159
4.3.3.1. pH Frekans Dağılımı	159
4.3.3.2. Sülfat/Nitrat Oranı	160
4.3.3.3. Asiditeyi Oluşturan Türlerin Nötralizasyonu	161
4.3.3.4. Nötralizasyon Kaynakları	163
4.3.4. Türlerin Çözünürlükleri	166
4.3.5. Türlerin Büyükçekmece Gölü'ne Birikim Akıları	168
4.4. Kaynak Analizi ve Taşınım	169
4.4.1. Zenginleşme Faktörleri	169
4.4.2. İlgileşim Matrisi	171
4.4.3. Faktör Analizi	175
4.4.4. Tanılama (Diagnosis) PAH Oranları	180
4.4.5. Birikim Miktarlarının Rüzgar Yönlerine Göre Değişimleri	181
4.4.6. Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu	185
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	191
KAYNAKLAR	196
ÖZGEÇMİŞ	210

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
ASTRD	: Toksin Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı
AYÖ	: Ardışık/fraksiyonel yağmur örnekleyici
CAPMON	: Kanada Hava ve Yağış İzleme Ağı
ÇUOB	: Çok uçucu organik bileşikler
EANET	: Doğu Asya Asit Birikimi İzleme Ağı
EMEP	: Avrupa Gözlem ve Değerlendirme Programı
GAW	: Küresel Atmosfer İzleme
GC-MS	: Kütle dedektörlü gaz kromatografisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IC	: İyon kromatografisi
ICP	: Endüktif kuplajlı plazma – optik emisyon spektrometresi
KOK	: Kalıcı organik kirleticiler
LLE	: Sıvı-sıvı özütleme
NADP	: Amerikan Ulusal Atmosferik Birikim Programı
OCP	: Organoklorlu pestisitler
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu bifeniller
SPME	: Katı fazda mikro özütleme
TÖ	: Toplam örnekleyici
UMT	: Uzun mesafeli taşınım
UOB	: Uçucu organik bileşikler
US EPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
WMO	: Dünya Meteoroloji Örgütü
YUOB	: Yarı uçucu organik bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Boyut ve yüzey türlerine göre partiküllerin kuru birikim hızları.	6
2.2: Yaş birikim proseslerinin kavramsal çerçevesi.	8
2.3: 16 PAH türünün molekül yapıları.	20
2.4: EMEP istasyonlarında ölçülen kükürt ve azot emisyonlarının değişimleri.	25
2.5: EMEP ağında 2011 yılında ölçülen/modellenen S ve N bileşiklerinin havadaki ve yaş birikimdeki konsantrasyon değerlerinin mekansal dağılımları.	27
2.6: EMEP ağındaki Pb emisyonlarının mekansal dağılımları: a) 1990, b) 2011.	28
2.7: EMEP ağındaki ΣPAH emisyonlarının mekansal dağılımları: a) 1990, b) 2011.	28
2.8: BaP ve Pb birikimi açısından Türkiye'nin alıcı ve kaynak konumunda olduğu ülkeler.	29
3.1: Fatih Üniversitesi hava kalitesi izleme istasyonu.	35
3.2: Örneklem istasyonunun coğrafi konumu.	36
3.3: Sıcaklık ve bağıl nem değerlerinin 2011 yılı aylık değişimleri.	37
3.4: Rüzgar hızı ve rüzgar yönü verilerinin aylık değişimleri.	38
3.5: Örneklem bölgesinde ölçülen rüzgar yönlerinin frekans değerleri.	39
3.6: Örneklem bölgesindeki rüzgar yönlerine ait ortalama rüzgar hızları.	39
3.7: Yağış süreleri için hesaplanan karışım yüksekliklerinin aylık ortalamaları.	40
3.8: Toplam örnekleyicinin görünümü ve genel özellikleri.	42
3.9: Ardışık yağmur örnekleyici çalışma şeması.	43
3.10: a) Örnekleyicinin genel görünümü, b) ardışık örneklem şişeleri ve haznesi.	44
3.11: a) Örnekleyicinin PLC ünitesi, b) Örnekleyicinin yağmur algılayıcısı.	44
3.12: Analiz yöntemlerinin genel iş akış diyagramı.	48

3.13:	Anyon kalibrasyon standartlarına ait örnek kromatogram.	50
3.14:	Kasyon kalibrasyon standartlarına ait örnek kromatogram.	50
3.15:	SPME işlem adımları.	58
3.16:	Türlere ait SIM kromatogramı.	58
3.17:	Faktörlerin ve seviyelerinin temel etki şekilleri.	62
3.18:	PAH türlerinin pik alanları için özütleme zamanı profilleri.	64
4.1:	Toplam birikimdeki kimyasal türlerin konsantrasyonlarının yağış miktarlarına göre değişimleri; a) Temel iyonlar, b) Temel elementler, c) Eser elementler, d) Σ PAH'lar.	84
4.2:	Ardışık yağ birikimdeki kimyasal türlerin konsantrasyonlarının yağış miktarlarına göre değişimleri; a) Temel iyonlar, b) Temel elementler, c) Eser elementler, d) Σ PAH'lar.	85
4.3:	Yağış miktarı, pH ve iletkenlik değerlerinin aylık değişimleri.	86
4.4:	İletkenlik ve pH değerleri ile yağış miktarı arasındaki ilgileşimler.	86
4.5:	Yağış miktarı, iletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel değişimleri.	87
4.6:	Toplam birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.	88
4.7:	Toplam birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.	89
4.8:	Toplam birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.	89
4.9:	Toplam birikim örneklerinde PAH'ların yüzdesel dağılımları.	91
4.10:	Toplam birikim örneklerinde PAH'ların soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.	91
4.11:	Toplam birikim örneklerinde PAH'ların sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.	92
4.12:	Temel iyonların toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	93
4.13:	Temel iyonların toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	93
4.14:	Na toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	95
4.15:	K toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	95
4.16:	Mg toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	96
4.17:	Ca toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	96

4.18:	Si toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	97
4.19:	Al toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	97
4.20:	Fe toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	98
4.21:	Temel elementlerin toplam birikimlerinin mevsimsel değişimleri.	98
4.22:	Cr toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	100
4.23:	Cu toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	100
4.24:	Mn toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	101
4.25:	Ni toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	101
4.26:	Pb toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	102
4.27:	Eser elementlerin toplam birikimlerinin mevsimsel değişimleri.	102
4.28:	Σ PAH toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.	103
4.29:	Σ PAH toplam birikim değerlerinin sıcaklık değerleri ile ilgileşimleri.	104
4.30:	PAH _{DMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	105
4.31:	PAH _{OMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	105
4.32:	PAH _{YMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	106
4.33:	Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama toplam birikim değerlerinin oranları.	107
4.34:	PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama toplam birikim değerlerinin oranları.	107
4.35:	Yağış miktarı, pH ve iletkenlik değerlerinin aylık değişimleri.	108
4.36:	Toplam yağış miktarı, iletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel değişimleri.	109
4.37:	Yaş birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.	110
4.38:	Yaş birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.	111
4.39:	Yaş birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.	111
4.40:	Yaş birikim örneklerinde PAH'ların yüzdesel dağılımları.	113
4.41:	Yaş birikim örneklerinde PAH'ların soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.	113

4.42:	Yaş birikim örneklerinde PAH'ların sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.	114
4.43:	Temel iyonların yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	115
4.44:	Temel iyonların yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	115
4.45:	Na yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	117
4.46:	K yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	117
4.47:	Mg yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	118
4.48:	Ca yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	118
4.49:	Si yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	119
4.50:	Al yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	119
4.51:	Fe yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	120
4.52:	Temel elementlerin yaş birikimlerinin mevsimsel değişimleri.	120
4.53:	Cr yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	122
4.54:	Cu yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	122
4.55:	Mn yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	123
4.56:	Ni yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	123
4.57:	Pb yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	124
4.58:	Eser elementlerin yaş birikimlerinin mevsimsel değişimleri.	124
4.59:	Σ PAH yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.	125
4.60:	Σ PAH yaş birikim değerlerinin sıcaklık değerleri ile ilgililişimleri.	126
4.61:	PAH _{DMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	127
4.62:	PAH _{OMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	127
4.63:	PAH _{YMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	128
4.64:	Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama yaş birikim değerlerinin oranları.	129
4.65:	PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama yaş birikim değerlerinin oranları.	129
4.66:	Kuru birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.	130
4.67:	Kuru birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.	131

4.68:	Kuru birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.	131
4.69:	Temel elementlerin kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	135
4.70:	Eser elementlerin kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	135
4.71:	PAH _{DMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	139
4.72:	PAH _{OMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	139
4.73:	PAH _{YMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.	140
4.74:	Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama kuru birikim değerlerinin oranları.	141
4.75:	PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama kuru birikim değerlerinin oranları.	141
4.76:	Yaş birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin zaman serileri. a) pH, b) İletkenlik, c) Temel iyonlar, d) Temel elementler, e) Eser elementler, f) ΣPAH'lar.	143
4.77:	Temel iyonların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	145
4.78:	Temel elementlerin yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	145
4.79:	Eser elementlerin yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	146
4.80:	PAH _{DMA} 'ların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	146
4.81:	PAH _{OMA} 'ların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	147
4.82:	PAH _{YMA} 'ların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.	147
4.83:	İletkenlik, H ⁺ ve inorganik türlerin ardışık yağmur olaylarındaki ortalama azalma yüzdeleri.	148
4.84:	PAH'ların ardışık yağmur olaylarındaki ortalama azalma yüzdeleri.	148
4.85:	pH değerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.	150
4.86:	Temel iyon ölçümlerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.	151
4.87:	Temel ve eser element ölçümlerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.	154
4.88:	pH değerlerinin frekans dağılımları.	159
4.89:	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ oranının EMEP oranları ile karşılaştırılması.	160

4.90:	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ oranının aylık değişimi.	161
4.91:	Yaş birikim örneklerinin çözünmüş kısımlarındaki temel iyon dengesi.	162
4.92:	$\text{H}^+/(\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-)$ oranının aylık değişimi.	163
4.93:	NF'lerine bağlı olarak H^+ konsantrasyonundaki değişimler.	164
4.94:	Temel ve eser elementlerin çözünürlük değerleri.	167
4.95:	PAH'ların çözünürlük değerleri.	167
4.96:	Temel ve eser elementlerin ZF_k değerleri.	171
4.97:	Açık yüzeyli taş, kum ve maden ocaklarının örnekleme noktasına göre konumları.	182
4.98:	İnorganik türlerin ve ΣPAH 'ların rüzgar yönlerine ait ortalama birikim değerleri.	184
4.99:	Faktör 1'e ait PSCF sonuçları.	188
4.100:	Faktör 2'ye ait PSCF sonuçları.	189
4.101:	Faktör 3'e ait PSCF sonuçları.	189
4.102:	Faktör 4'e ait PSCF sonuçları.	190

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bazı atmosferik gazların tipik kuru birikim hızları.	6
2.2: Sağlık etkilerine göre elementlerin sınıflandırılması.	16
2.3: Öncelikli 16 PAH türünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	20
2.4: Türkiye’de kuru, yaş ve toplam birikimi konu alan çalışmalar.	31
3.1: AYÖ ile toplanan yaş ve kuru birikim örnek sayılarının aylık özetleri.	45
3.2: AAAS ve AAES tayinlerinde kullanılan optimum işletme şartları.	52
3.3: GFAAS tayinlerinde kullanılan optimum işletme şartları.	53
3.4: PAH türlerinin izlenen iyonları, sıraları ve kalış süreleri.	56
3.5: Taguchi tasarımındaki faktörler ve seviyeleri.	61
3.6: Taguchi tasarım matrisi (L27 orthogonal diziliş).	61
3.7: ANOVA analiz sonuçları.	62
3.8: SPME ve SPE yöntemlerinin karşılaştırma sonuçları.	65
3.9: IC metotları ile ölçülen iyonların validasyon değerleri.	76
3.10: AAAS ve AAES metotları ile ölçülen temel elementlerin validasyon değerleri.	77
3.11: GFAAS metotları ile ölçülen eser elementlerin validasyon değerleri.	78
3.12: Optimize edilen SPME yönteminin validasyon parametreleri ve değerleri.	78
4.1: Toplam birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.	81
4.2: Kuru birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.	82
4.3: Ardışık yaş birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.	83
4.4: Kuru birikim örneklerinde PAH’ların yüzdesel dağılımları.	133
4.5: Temel ve eser elementlerin aylık kuru birikim miktarları.	134
4.6: Kuru birikimdeki eser elementlerin toplam birikime göre mevsimsel oranları.	136
4.7: PAH _{DMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.	137

4.8:	PAH _{OMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.	137
4.9:	PAH _{YMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.	138
4.10:	Temel iyon ölçümlerinin Türkiye’de daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılması.	153
4.11:	Temel ve eser element ölçümlerinin Türkiye ve Dünyadaki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.	157
4.12:	PAH ölçümlerinin Türkiye ve Dünyadaki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.	158
4.13:	Anyon ve katyon kombinasyonları için korelasyon katsayıları (P).	164
4.14:	SO ₄ ²⁻ ve NO ₃ ⁻ türlerinin nötralize edici türlerle çoklu ilgileşim analizi.	165
4.15:	Türlerin Büyükçekmece Gölü’ne birikim akıları.	168
4.16:	Yağmur suyundaki temel iyonların deniz suyu ile karşılaştırılması.	170
4.17:	Parametrelerin ilgileşim matrisi.	173
4.18:	Üç farklı örnek grubu için inorganik türlerin ve toplam PAH’ların faktör analizi sonuçları.	176
4.19:	Üç farklı örnek grubu için PAH’ların faktör analizi sonuçları.	179
4.20:	Tanılama (diagnosis) PAH oranları ve PAH’ların muhtemel kaynakları.	180
4.21:	Örnekleme noktasına göre rüzgar yönlerindeki temel kaynaklar.	182
4.22:	PSCF analizinde kullanılan alt grupların faktörleri.	186

1. GİRİŞ

İnsan kaynaklı faaliyetlerin canlı ve çevre sağlığında, dünyanın doğal döngülerinde ve ikliminde bozukluklara ve düzensizliklere neden olabildiğinin farkına varılması ile hava kirliliği alanında yapılan çalışmaların sayısı artarken, bu çalışmaların kapsamı da gittikçe derinleşip genişlemektedir. Türlerin, atmosferin doğal özelliklerini değiştirecek miktar ve sürede bulunarak atmosferi canlıların, yapıların ve malzemelerin içinde bulunduğu çevre için yerel, bölgesel veya küresel ölçekte zararlı hale getirmeleri hava kirliliği için verilebilecek genel tanımlamalardan biridir.

Hava kirleticileri olarak değerlendirilen partikül ve gaz formdaki türler doğal ve insan kaynaklı olabilmektedirler. Hava kirleticilerinin doğal emisyonları; bitki ve hayvanların solunumları, çıplak arazilerdeki ve çöllerdeki mineral tozları, volkanik faaliyetler, orman yangınları, okyanus/deniz spreyleri, vb. faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. İnsan kaynaklı hava kirliliği ise modern hayatımızın vazgeçilmezlerinden olan tüketim ve buna bağlı olan üretim, şehirleşme, ulaşım, günlük gereksinimlerimizin karşılanabilmesi için gerekli olan enerjinin eldesi vb. birçok faaliyetin yan ürünlerinden biridir. Yaşamımız için gerekli olan yanma/yakma faaliyetleri hava kirliliğinin en önemli nedenleri arasında yer almaktadır. Teorik olarak tam yanma gerçekleştiğinde yakıt içindeki hidrojen ve karbon havadaki oksijen ile birleşerek ısı, ışık, karbondioksit (CO_2) ve su buharı açığa çıkar. Bununla beraber yakıttaki safsızlıklar, uygun olmayan hava/yakıt oranı veya çok yüksek ya da çok düşük yanma sıcaklıkları karbon monoksit (CO), kükürt oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x), uçucu kül, partikül maddeler, yanmamış hidrokarbonlar ve organik türler gibi hava kirleticilerinin açığa çıkmasına sebep olabilirler.

1950 yılından bu yana dünya nüfusu iki kat ve küresel ölçekteki araç sayısı on kat artmıştır. Aynı dönem içinde kentsel alanlarda yaşayan insan sayısı kırsal alanlarda yaşayan insan sayısına oranla dört kat artmıştır [Fowler et al., 2007a]. Günümüzde dünya nüfusunun hemen hemen yarısı kentsel alanlarda yaşamayı tercih etmektedir. 2009 yılı nüfus verilerine göre nüfusu on milyonun üzerinde olan megakent sayısı ellinin üzerindedir. 19. yüzyılın sonlarında fosil yakıtların enerji üretimi için kullanımının önemli ölçüde artması sonucunda, CO_2 , kükürt dioksit (SO_2) ve partikül

madde gibi kirleticilerin atmosferdeki konsantrasyonları da giderek artış göstermiştir. Hava kirleticilerindeki artış özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısından sonra, küresel ölçekte sera gazlarının meydana getirdiği iklim değişimine, kloroflorokarbonların ve diğer halokarbonların yol açtığı ozon tabakasının incelmesine, bölgesel ölçekte asit yağmurlarına, yerel ölçekte ise kentsel ve endüstriyel alanlarda oluşan hava kirliliğine sebep olmuştur. Örneğin, CO₂ konsantrasyonunun önümüzdeki elli yıl içinde 400 - 600 ppm arasında olacağı tahmin edilmektedir. Tahmin edilen bu değer 19. yüzyıl seviyesinin yaklaşık 3 katıdır [Manabe and Wetherald, 1975].

Ülkemizde hava kirliliği özellikle büyükşehirlerde, 1980 ve 1990'lı yıllarda ciddi sorunlara yol açmıştır fakat bu konuda literatüre geçen bir çalışma bulunmamaktadır. Diğer ülkelerde ve ülkemizde özellikle de büyükşehirlerde, yakıt iyileştirilmesi konusunda alınan tedbirler sayesinde yerel ölçekteki hava kirliliğinin iyileştirilmesi konusunda önemli mesafeler alınmıştır. Doğalgaz, evsel ve ticari olarak ilk kez 1988'de Ankara'da, 1992 yılında ise İstanbul, Bursa, Eskişehir ve İzmit'te kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ülkemizin birçok kentsel bölgesinde yaygın doğalgaz kullanımına rağmen özellikle kış aylarında önemli hava kirliliği sorunları halen yaşanmaktadır. Bu durumun temel sebepleri; kentsel bölgelerdeki nüfusun artması, son yıllarda doğalgaz fiyatlarındaki artıştan dolayı düşük gelir grubundaki kullanıcıların tekrar kömür kullanımına geri dönmeleri, özellikle soğuk dönemlerde gözlemlenen dikey karışımın ve karışım yüksekliğinin az olduğu kararlı atmosfer şartlarıdır.

Mevcut durum göz önüne alındığında hava kirliliği, yerelden küresele çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilerini sürdürmektedir. Bu sebeple Amerika Birleşik Devletlerindeki, Avrupa Birliğindeki ve ülkemizdeki hava kalitesi standartları, öncelikle insan sağlığı bakımından gün geçtikçe daha düşük seviyelere çekilmektedir. Hava kirliliği seviyesinin belirlenebilmesi ve kontrol edilebilmesi için limit değerler konan hava kirleticilerini konu alan çalışmaların ve analizlerin sürekli olarak yapılması büyük önem arz etmektedir. Hava kirliliğinin izlenmesi, atmosferdeki gaz ve partiküllerin sürekli olarak ölçülmesi ile beraber söz konusu kirleticilerin atmosferden başlıca çıkarılma mekanizmaları olan kuru ve yaş birikimin de incelenmesini gerektirmektedir.

1.1. Çalışmanın Amaçları ve Kapsamı

Bu çalışmanın temel amacı; İstanbul ili Büyükçekmece bölgesinde toplam (bulk) ve ardışık örnekleyicilerle toplanmış toplam birikim, yaş birikim ve kuru birikim örneklerinin kimyasal yapısının detaylı olarak incelenmesi, bölgedeki hava kalitesinin ve uzun mesafeli taşınımın yağışın kimyasal yapısına, Büyükçekmece Gölü içme suyu havzasına ve çevre sağlığına etkilerinin değerlendirilmesidir.

Çalışmanın kapsamı, iş akışı dikkate alınarak sırasıyla; cihazlarının kurulumu ve devreye alınması, analiz metotlarının oluşturulması ve optimizasyonları, numunelerin toplanması, kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi ve elde edilen sonuçların uygun istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmesi aşamalarını içermektedir.

- Örneklem cihazlarının kurulumu ve devreye alınması: Fatih Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde mevcut olan yaş ve kuru birikim örneklerini ayrı ayrı toplayabilen tam otomatik ardışık örnekleyicinin kontrolleri yapılarak devreye alınması, toplam örneklerin toplanabilmesi için toplam örnekleyicinin tasarımı, üretimi ve devreye alınması,
- Numunelerin toplanması: 2011 yılı boyunca bir yıl süreyle Büyükçekmece bölgesinde, tüm yaş ve kuru birikim örneklerinin ardışık örnekleyiciyle, toplam birikim örneklerinin ise toplam örnekleyici ile toplanması, anlık ölçülmesi gereken verilerin (pH, iletkenlik, hacim, vs.) ölçülmesi, anyon, katyon, temel ve eser elementler ile PAH'ların tayinleri için uygun ortamlarda saklanması,
- Yerel meteoroloji verisinin temini: Örneklenen yağış miktarı ile gerçek yağış miktarının eş zamanlı olarak kontrol edilebilmesi ve ayrıca meteoroloji parametreleri ile izlenecek olan kimyasal parametrelerin istatistiksel ilişkilerinin belirlenebilmesi için örneklem bölgesindeki saatlik sıcaklık, nem, yer seviyesi basıncı, rüzgâr hızı, rüzgâr yönü ve yağış miktarı gibi meteorolojik verilerin mevcut olan Davis Vantage Pro® kablosuz meteoroloji istasyonu kullanılarak toplanması,
- Analiz metotları: Toplanan örneklerdeki anyon, katyon, temel ve eser element gibi inorganik türler için mevcut literatürdeki analiz metotlarının denenerek en

uygun olanlarının seçilmesi, yarı uçucu organiklerden ölçülmesi planlanan 16 adet PAH'ın katı fazda mikro özütleme (SPME) tekniğiyle belirlenmesine yönelik ön çalışmaların yapılması, metodun geliştirilmesi, optimizasyonu, validasyonu, sıvı-sıvı özütleme yöntemiyle verim, hassasiyet, zaman ve maliyet parametreleri açısından karşılaştırılması ve optimize edilen SPME metodunun toplanan örneklerin miktar tayininde kullanılması,

- Kimyasal tayinler: İnorganik türlerden Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ gibi temel iyonların, temel ve eser elementlerin (Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb) tayinleri için mevcut olan altyapımızın kullanılması sureti ile gerçekleştirilmesi (IC, AAAS, AAES, ve GFAAS), yarı uçucu organik türlerden 16 adet öncelikli PAH'ların özütlenme ve bunu takiben kantitatif analizlerinin GYTE Çevre Müh. Bölümü Hava Kirliliği Araştırma Laboratuvarında bulunan özütleme sistemleri ve kütle detektörlü Gaz Kromatografisi (GC-MS) kullanılarak yapılması,
- Sonuçların değerlendirilmesi: Analizler sonrasında elde edilen veri setinin (toplam birikim, ardışık birikim ve kuru birikim verisi ve yerel meteorolojik veriler) istatistiksel ve matematiksel metotlarla değerlendirilmesi, yerel ve bölgesel kirliliğin etkilerinin incelenmesi (zenginleşme faktörü, faktör analizi, ilgileşim matrisleri, vb.) ve potansiyel kaynak etki fonksiyonu (PSCF) kullanılarak bölgeye uzun taşınımın etkilerinin incelenmesi, yapılan çalışmanın bulgularının değerlendirilmesi.

Bu doktora tezi çalışması ile ilk kez uzun süreli ve kapsamlı izleme verilerine dayanarak, Büyükçekmece bölgesindeki kuru ve yağ birikimin nitelik ve niceliği incelenerek bölgenin nasıl bir kirlilik yüküne sahip olduğu belirlenecektir. Eş zamanlı ardışık ve toplam örnekleyicilerin kullanılmasıyla bu iki tip örnekleyicinin çalışma kapsamında ölçülen organik ve inorganik türler açısından performansları değerlendirilmiş olacaktır. Örneklerin PAH içeriğini belirlemek üzere katı faz mikro özütleme metodunun optimize edilmesi ile yağ birikim örneklerindeki PAH'ların hızlı ve güvenilir şekilde ölçülme metodu geliştirilmiş olacaktır.

2. ATMOSFERDE KURU ve YAŞ BİRİKİM

Çeşitli kaynaklardan atmosfere salınan hava kirleticileri, meteorolojik koşullara bağlı olarak bir bölgede toplanabilir, taşınabilir, seyrelebilir ve/veya kimyasal modifikasyonlara maruz kalarak farklı kirleticilerin oluşumuna sebep olabilmektedirler. Atmosferdeki gaz ve partikül maddelerin atmosferden çıkarılması kuru veya yağ birikim, tepkimeye girme, stratosfere taşınım gibi süreçlerle gerçekleşmektedir. Bu bölümde, atmosferde farklı kalış sürelerine sahip birçok tür için nihai ve doğal çıkarılma mekanizmalarından olan atmosferik kuru ve yağ birikim terimleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

2.1. Kuru Birikim

Kuru birikim, gaz ve partikül formdaki türlerin yağış etkisi olmadan atmosferden yüzeylere olan taşınımıdır. Gaz ve partikül formdaki türlerin kuru birikimleri atmosferik türbülansın seviyesine, türlerin kimyasal özelliklerine ve birikimin gerçekleştiği yüzeyin özelliklerine bağlıdır. Özellikle yer seviyesine yakın kısımlardaki atmosferik türbülansın şiddeti, türlerin yüzeylere olan taşınım oranları üzerinde oldukça etkilidir. Gazların sahip oldukları çözünürlük ve kimyasal reaktiviteleri, yüzeylere birikimlerini etkileyen faktörler arasında yer alırken partiküllerin boyut, yoğunluk ve şekilleri de yüzeyler tarafından tutunmalarında rol almaktadır. Bazı gazlar reaktif olmayan yüzeylere absorblanamaz ya da adsorblanamazlar. Düz ya da pürüzsüz yüzeyler ise partiküllerin kendilerine çarpıp geri sekmelerine neden olurlar ki bu da partiküllerin yüzeye olan birikim oranını azaltıcı bir etkidir. Bitki örtüsü gibi doğal yüzeyler, oldukça değişken ve teorik olarak açıklanması güç olsa da, genellikle kuru birikimi arttırıcı yönde eğilim gösterirler [Seinfeld and Pandis, 2006].

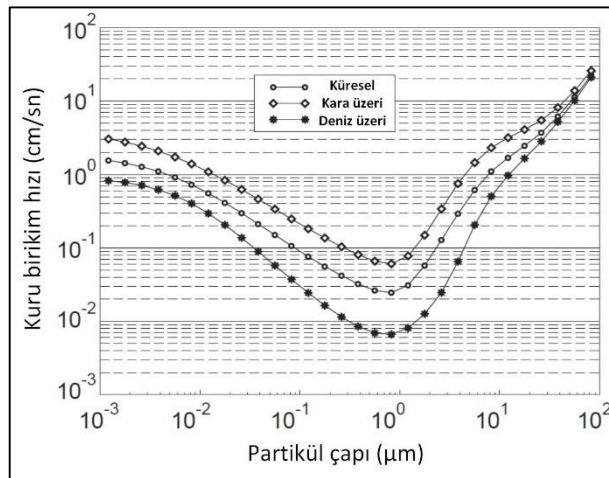
Atmosferdeki gaz ve partikül yapıdaki türlerin hangi mikro fiziksel yolları izleyerek yüzey elementleri üzerinde birikecekleri tam olarak belirli olmadığından dolayı atmosferdeki türlerin kuru birikimleri için bir benzetim kurmak ya da model oluşturmak pratikte mümkün değildir. Fakat kuru birikim için genelleştirilmiş olan modele göre kuru birikim akısı (F_{kb} , kütle alan⁻¹ zaman⁻¹), herhangi bir türün

birikiminin gerçekleşeceği yüzey üzerinde kabul edilen referans yüksekliğindeki (genellikle 10 m ve aşağısı) o türün yerel konsantrasyonu (C, kütle hacim⁻¹) ve ilgili türün birikim hızıyla (U_{kb}, yükseklik zaman⁻¹) doğru orantılıdır (Denklem 2.1). Denklem 2.1'deki negatif işaret, kuru birikim yönünün aşağıya doğru olduğunu belirtmek için kullanılmaktadır. Türlerin birikim hızları; aerodinamik direnç, laminar-benzeri tabaka direnci ve yüzey direnci gibi parametrelere bağlıdır. Bazı atmosferik gazların farklı yüzeylerdeki tipik kuru birikim hızları Tablo 2.1'de verilmiştir [Hauglustaine et al., 1994]. Yoğunlukları 1.000 kg/m³ olan partiküllerin boyut ve yüzey türlerine göre hesaplanan kuru birikim hızları ise Şekil 2.1'de görülebilir [Nho-Kim, 2004].

$$F_{kb} = -U_{kb} \times C \quad (2.1)$$

Tablo 2.1: Bazı atmosferik gazların tipik kuru birikim hızları.

Tür	U _{kb} (cm/sn)		
	Kara	Okyanus	Buz/Kar
CO	0,03	0	0
N ₂ O	0	0	0
NO	0,016	0,003	0,002
NO ₂	0,1	0,02	0,01
HNO ₃	4	1	0,5
O ₃	0,4	0,07	0,07
H ₂ O ₂	0,5	1	0,32



Şekil 2.1: Boyut ve yüzey türlerine göre partiküllerin kuru birikim hızları.

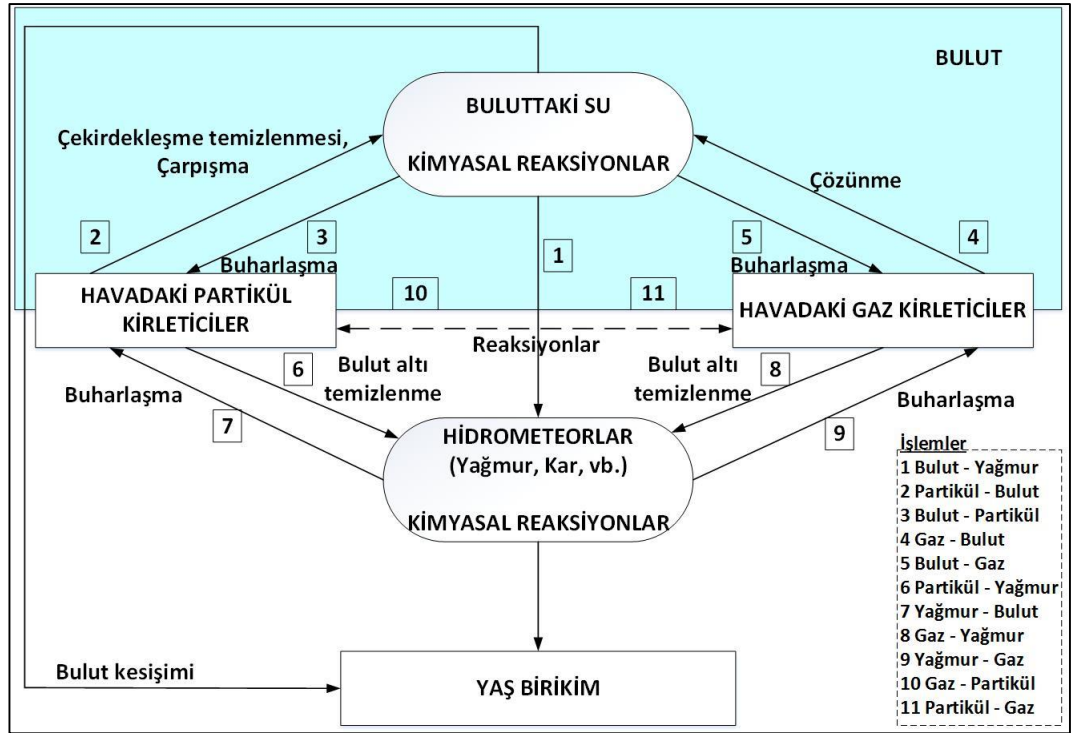
Kuru birikim ölçümünde kullanılan teknikler çok çeşitli olsa da farklı mekan ve zaman ölçeklerine, kimyasal türlere ve topolojideki karmaşıklıklara uygulanabilirlik açısından bu teknikler birbirinden ayrılmaktadırlar. Kuru birikim ölçümleri “doğrudan” ve “dolaylı” olmak üzere iki temel kategoriye ayrılabilir. Doğrudan metotlar; vekil yüzeyler, doğal yüzeyler, oda metodu, Eddy ilgileşimi ve Eddy akümülasyonu olarak sıralanmaktadır. Dolaylı metotlar ise gradyan metodu ve çıkarımsal metottur [Seinfeld and Pandis, 2006].

2.2. Yaş Birikim

Maddelerin hidrometeorlar (bulut ve sis damlaları, yağmur ve kar) ile atmosferden temizlenerek yeryüzüne ulaşmaları yaş birikim olarak tanımlanmaktadır. Doğal bir mekanizma olan yaş birikim için literatürde yağış temizlenmesi, yağ/ıslak çökelme, yağ/ıslak giderim ve yıkanma gibi eş anlamlı terimler kullanılabilir. Atmosferdeki gaz ve partikül formdaki türlerin yaş birikim ile atmosferden giderilmeleri temelde beş farklı mekanizma ile gerçekleşir.

- Bulut içi (Washout): Türlerin bulut içerisindeki su damlacıkları ile birleşerek atmosferden giderilmeleridir. Bu işlem yağmur damlacıklarının buluttan düşmeden önceki başlangıç konsantrasyonlarını belirlemektedir.
- Bulut altı (Rainout): Yağmur esnasında bulut altındaki çözünabilir gaz türleri buluttan düşmekte olan yağmur damlacıklarında çözünürler ve atmosferden giderilirler. Bulut altındaki partiküller ise yağış esnasında buluttan düşmekte olan yağmur damlacıkları ile çarpışırlar ve yağmur damlacıkları tarafından tutularak atmosferden giderilirler.
- Bulut kesişimi: Bulut damlacıklarının yüksek dağların tepeleri gibi yeryüzü parçalarına çarpmaları sonucunda damlacıkların yeryüzünde birikebilmektedir.
- Sis birikimi: Türlerin çökmekte olan sis damlacıkları tarafından tutulup atmosferden giderilmeleridir.
- Kar birikimi: Türlerin kar yağışı esnasından atmosferden giderilmeleridir.

Türlerin yaş birikimi için yukarıda sıralanan bu beş mekanizmada, birbirini takip eden üç aşama gereklidir. Öncelikle, gaz yada partikül formadaki türler yoğunlaşmış su ile temas etmelidirler. İkinci olarak, türler hidrometeorlar ile atmosferden giderilmeli ve son olarak ta bu türler yer yüzeyine ulaşmalıdırlar. Türler bu üç aşama boyunca fiziksel değişimlere ve/veya kimyasal dönüşümlere uğrayabilirler. Yukarıda bahsedilen yaş birikim adımları Şekil 2.2’de sistematik olarak gösterilmiştir [Seinfeld and Pandis, 2006].



Şekil 2.2: Yaş birikim proseslerinin kavramsal çerçevesi.

Şekil 2.2’de gösterilen işlemlerin tamamına yakını iki taraflıdır. Örneğin yağmur, bulut altındaki partikülleri atmosferden giderebilirken aynı zamanda buharlaşan yağmur damlaları yeni aerosollerin oluşmasını sağlayabilirler.

Bulut içeriğinin, bulut altındaki giderime katkısının ihmal edildiği ve bulut altındaki atmosferin homojen olduğu kabulleri dahilinde türlerin yaş birikim akıları (F_{yb} , kütle alan⁻¹ zaman⁻¹) Denklem 2.2’de, yaş birikim hızları (U_{yb} , yükseklik zaman⁻¹) ise Denklem 2.3’te verilmiştir.

$$F_{yb} = C_y \times P \quad (2.2)$$

$$U_{yb} = \frac{F_{yb}}{C_a} = \frac{C_y \times P}{C_a} = W_r \times P \quad (2.3)$$

Burada; C_y : türün yer seviyesinde toplanan yağıştaki konsantrasyonunu (kütle hacim⁻¹), C_a : türün atmosferdeki konsantrasyonunu, P : yağış şiddetini (yükseklik zaman⁻¹), W_r : giderim oranını ifade etmektedir. Yağış şiddetinin birimi genellikle mm/sa olarak kullanılırken genellikle çiseleyen yağmur için 0,5 mm/sa ve şiddetli yağışlar için 25 mm/sa'lık yağış şiddeti değerleri rapor edilmektedir.

2.3. Asit Birikimi

Günümüzde en önemli çevre problemleri arasında gösterilen asit yağmuru olgusu dünya tarihine bakıldığında yaklaşık olarak üç yüz yıl önce ortaya çıkmıştır. Robert Boyle isimli İrlandalı bilim adamı 1962 yılında, havada ve yağmurda kükürt bileşiklerinin ve asitlerin varlığını konu alan “Havanın genel tarihi (A general history of the air)” isimli kitabını yayınlamıştır. İngiliz bilim adamı Robert Angus Smith, 1853 ve 1872 yıllarında yaptığı yayınlarla asit yağmuru terimini literatüre kazandırsa da bu olgu 1960'lara kadar bilim camiasının dikkatini çekememiştir. 1960'larda başlayan ve süregelen çalışmalar ise asit birikimi olgusunun çok daha iyi anlaşılan bir çevresel problem olduğunu ortaya koymaktadır.

Atmosfere salınan SO_2 ve NO_x gazları, gaz ve yağ faz prosesleri boyunca yükseltgenerek sülfat (SO_4^{2-}) ve nitrat (NO_3^-) türlerine dönüşürler. Organik bileşikler ise atmosfere salındıktan sonra yükseltgenerek organik asitleri oluştururlar. Bu reaksiyonlar sonucunda atmosferde sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), formik asit ($HCOOH$), asetik asit (CH_3COOH) vb. gibi gaz fazdaki, SO_4^{2-} , NO_3^- , klorür (Cl^-), organik asitler vb. gibi aerosol fazdaki ve yağ fazdaki asitler oluşurlar. Asit gazları atmosfere bırakıldıktan sonra küresel rüzgarların etkisiyle uzun mesafeler boyunca taşınabilirler. Atmosferdeki HCl, yüksek çözünürlük değerine sahip olup kaynaklandığı bölgelerin yakınlarına birikebilirken, SO_2 ve NO_x 'ler HCl'e kıyasla daha az çözünürdürler ve birikime uğramadan önce kaynaklandıkları bölgelerden çok daha uzaklara taşınabilirler.

Bu asidik türlerin atmosferden yağmur yoluyla giderilmelerinin en çok bilinen adı asit yağmuru olsa da asit yağmurunun etkileri asidik türlerin toplam birikimi sonucunda meydana gelmektedir. Bu durumda, asit yağmuru terimi yerine asit birikimi terimini kullanmak daha doğrudur. Asit birikimi, atmosferdeki gaz ve partikül fazdaki asidik türlerin kuru ve yaş birikim ile atmosferden giderilmeleri olarak tanımlanabilir.

Yağmur suyunun doğal pH değeri genellikle 5,6 olarak kabul edilmektedir. Bu değer aslında atmosferdeki küresel ortalama konsantrasyonu 360 ppm olan CO₂'nin saf su ile denge halinde olduğu durumdaki pH değeridir. Toprak, çöller, vb. doğal kaynaklardan atmosfere yayılan ve daha sonra yaş birikim ile atmosferden giderilen sodyum (Na⁺), potasyum (K⁺), kalsiyum (Ca²⁺), magnezyum (Mg²⁺) ve amonyum (NH₄⁺) gibi alkali türler, birikim örneklerinde yüksek pH değerlerinin gözlenmesine sebep olabilmektedirler [Akoto et al., 2011], [Shukla and Sharma, 2010]. Önemli derecede tamponlama kapasitesine sahip olan bu alkali türler, insan kaynaklı asiditenin yaş birikime katılımından sonra bile yağmur suyunun pH değerinin 6'nın üzerinde olmasını sağlayabilirler. Alkali türlerin yağmur suyunun pH değeri üzerindeki etkilerini gösteren diğer bir örnek ise insan kaynaklı faaliyetlerden ve toprak kaynaklı alkali türlerden çok uzakta olan okyanuslarda gerçekleşen yağışların pH değerlerinin sıklıkla asidik ve bazen de çok asidik olduğudur [Whelpdale and Miller, 1989]. Yine uzak bölgelerde yapılan diğer araştırmalara göre yağmur suyu arka plan pH değerinin 5 civarında olduğu ve bazı ekstrem durumlarda, insan kaynaklı asiditenin gözlenmediği, 4'ten küçük pH değerleri rapor edilmiştir [Galloway et al., 1982], [Stensland and Semonin, 1982]. Bu veriler ışığında yağmur suyunun pH değeri için aşağıdaki sonuçlara varılabilmektedir:

- pH değerinin 5,6'nın üzerinde olması yağmur suyu içeriğinin insan kaynaklı faaliyetlerden etkilenmediğini, etkilenmiş olsa bile yüksek tamponlama kapasitesine sahip olduğu için asitlenmenin meydana gelmediğini göstermektedir.
- 5 ile 5,6'nın arasında pH değerine sahip olan yağmur suyu, insan kaynaklı emisyonlardan etkilenmiş olabilir fakat yağmur suyu küresel arka plan pH değerinin 5 olduğu ve tamponlama kapasitesinin varlığı düşünülürse yağmur içeriğinde insan kaynaklı etkilerin tam olarak belirgin olduğu söylenemez.

- Asit yağmurları üzerinde hangi faktörlerin etkili olduğunu ortaya koyabilmek oldukça karmaşıktır. Bu yüzden genel kabul, pH değerinin 5'in altında olan yağmur sularının asit yağmuru olarak değerlendirilmesidir.

Atmosferik asit birikimi, toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik koşullarını ağaçlar ve bitkiler açısından olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Asit birikimi sonucu toprağa geçen kükürt bileşikleri toprağın asitleşmesine en çok sebep olan türler arasında gösterilirken, azot bileşikleri ise ağaç ve bitkilerin özümseyeceği miktardan fazla olduğu zaman toprağın asitleşmesinde rol oynamaktadır. Asit yağmurları toprağın yapısında bulunan K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , vb. temel katyonları yıkayarak yer altı suyuna taşımakta, toprağın zayıflamasına, sonuç olarak ta ağaçlar ve diğer bitkilerin gelişimini engellemektedir. Toprakta çözünmemiş ve pasif halde bulunan ve ayrıca bitkiler için toksik türler arasında olan alüminyum (Al), asit yağmurları sonucunda çözünüp aktif hale gelerek bitkilerin ölümüne sebep olabilir.

Göllere ve akarsuların temas halinde olduğu toprağın tamponlama kapasitesi, atmosferik asit birikiminin su ekosistemlerindeki etkilerini belirleyen en önemli faktörler arasında yer almaktadır. Yeterli miktarda tamponlama kapasitesine sahip olmayan yüzey sularının pH değerlerinin 5'in altında olması, su ekosistemindeki canlıların ve özellikle de balıkların üremelerinin durmasına ve toplu ölümlerine neden olur. Ayrıca su ekosistemindeki pH'nın 6'dan az olması durumunda, balıkların besinlerini oluşturan planktonların ve dip faunanın miktarlarında azalmalar gözlenir.

Atmosferik asit birikimi, açık metal yüzeyler, taşlar, bazı plastikler, boya kaplamalar, araçlar, binalar ve tarihi yapılar üzerinde korozyon ve bozulmaya sebep olurken dolaylı olarak yapı ve malzemelerin bakım maliyetlerini arttırmakta ve tarihi mirasın kaybolmasına neden olabilmektedir.

Atmosfere salınan SO_2 ve NO_x gazları SO_4^{2-} ve NO_3^- partiküllerine dönüşerek görüş mesafesinin azalmasına neden olabilmektedir. Ayrıca SO_4^{2-} partiküllerinin kısa vadede küresel soğumaya neden oldukları bilinmektedir.

Göl sularının pH değerlerinin 4'ten düşük olduğu durumlarda insan denekleri üzerinde yapılan araştırmalarda gözde tahriş ve kızarıklık olduğu rapor edilmiştir [Nostrand, 2005]. Atmosferde oluşan SO_4^{2-} ve NO_3^- partiküllerinin direkt olarak solunması bu asidik türlerin doğrudan akciğerlere kadar gitmesine neden olmaktadır.

Asidik yapıdaki partiküller ve gazlar, solunum sisteminde tahribatlara neden olabilirken kimyasal olarak kana da karışabilirler.

2.4. Birikim Örneklerinin İçeriği

Bölgesel ya da küresel ölçekteki kuraklıklar, yoğun yağmurlar, seller ve taşkınlar dünyanın oluşumundan beri gözlemlenmektedir fakat bu olayların yakın zaman diliminde meydana gelmeleri sıklıkla gözlemlenmeye başlanmıştır. Gelecek için duyulan en önemli endişelerden biri de iklim değişikliğidir. Fakat iklim değişikliğinin yerel ya da bölgesel ölçekte ne seviyede etkilerinin olacağı günümüzde hala belirsizliğini korumaktadır. İklimde ve doğal döngülerde meydana gelebilecek değişim ve ekstrem durumlarda, bazı bölgelere yeterli miktar ve kalitede içme suyu sağlayabilmek için mevcut doğal su kaynaklarının arttırılması, iklime dirençli teknoloji ve proseslerin kullanımı gerekebilir. Yağmur suyunun içme suyu olarak kullanılması bireysel ölçekte yaygın olup daha büyük topluluklar ölçeğinde de giderek artış göstermektedir [WHO, 2011].

Dünyamızdaki tüm canlıların yaşamlarının ve hidrolojik döngünün en önemli bileşenlerinden biri olan yağmur suyu aynı zamanda suda çözünen kimyasalların küresel döngüsünde de önemli bir rol oynamaktadır. Kara ve göl ekosistemleri için gerekli olan temel besinlerin kaynaklarından biri olan yağmur suyu, havadaki kirleticileri atmosferden temizleyip yüzey suları ve toprağa ulaştırarak dolaylı olarak doğal ekosistem üzerinde yıkıcı etkilere de neden olabilmektedir [Radojevic and Bashkin, 1999].

Atmosferdeki türlerin ve bu türlerin birikimleri sonucu alıcı ortamlardaki seviyelerinin ve etkilerinin izlenmesi, kara ve su ekosistemlerinde meydana getirebilecekleri olumsuzluklardan dolayı büyük önem taşımaktadır. Atmosferdeki türlerin ölçülmesi, potansiyel kaynaklarının belirlenebilmesini de mümkün kılabilir. Çünkü bazı belirli türler kendilerine özel kaynaklardan atmosfere salınılmaktadırlar. Bu bölüme bağlı alt bölümlerde (Bölüm 2.4.1 ve 2.4.2), kuru ve yaş birikim örneklerinde sıklıkla izlenmekte olan ya da izlenmesi gereken temel inorganik ve organik türlerin önemleri ve etkileri kısaca anlatılacaktır.

2.4.1. İnorganik İçerik

Atmosferdeki asit birikimine neden olan öncelikli türler, atmosferde sırasıyla H_2SO_4 ve HNO_3 'e dönüşen kükürt ve azot oksitlerdir. Atmosferde HCl 'e dönüşen klorlu bileşikler de asit birikimine katkıda bulunurlar fakat etkileri genel olarak H_2SO_4 ve HNO_3 'e kıyasla çok daha azdır. Atmosferdeki SO_2 gazının doğal kaynakları temel olarak volkanik aktiviteler, orman yangınları, deniz spreyleri, organik maddelerin bakteriyel bozulmaları gibi faaliyetlerdir. Özellikle kömür ve petrol gibi fosil yakıtların kullanımı ve endüstriyel aktiviteler, SO_2 gazının atmosfere salınımının insan kaynaklı sebeplerindendir. Atmosferdeki NO_x 'lerin insan kaynaklı salınımları temelde elektrik santrallerindeki yanma ve ulaşım faaliyetlerinden meydana gelmektedir. Yoğun şekilde kirlenmiş bulutlardaki demir (Fe), mangan (Mn), amonyak (NH_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) vb. türlerin varlığı, SO_2 ve NO_x gazlarının atmosferdeki yükseltgenmelerinde katalizör etkisi görmektedir [Liu et al., 2013], [Martins et al., 2008]. Dünya üzerinde yapılan kuru ve yaş birikim sonuçlarına göre birçok bölgede atmosferik asit birikimine neden olan en baskın tür SO_4^{2-} iken bazı bölgelerde NO_3^- türünün etkileri ön plana çıkmaktadır.

Atmosfere salınımlarının yaklaşık % 85'inin tarım ve hayvancılık faaliyetleri olan NH_3 gazının yeryüzüne birikimi yine gaz fazda ya da NH_4^+ formunda olmaktadır. NH_3 gazı, atmosferdeki SO_2 ve NO_x gazları ile kısa sürede reaksiyona girerek amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) ikincil partiküllerinin ($PM_{2,5}$: $d < 2,5 \mu m$) oluşumuna neden olur. $(NH_4)_2SO_4$ partiküllerinin atmosferdeki konsantrasyonları çok daha fazla olup kuru birikim hızları NH_3 ve NH_4NO_3 'e göre kıyasla daha azdır. Böylelikle, NH_3 ve NH_4^+ türlerinin daha geniş ve uzak bölgelere dağıtımları $(NH_4)_2SO_4$ partikülleri ile sağlanabilmektedir. NH_3 gazı, toprağa birikiminden sonra topraktaki mikroorganizmalar tarafından NO_3^- türüne dönüştürülerek, toprağın asitliğinin artmasına neden olur. Atmosferdeki NH_3 gazının, direk ve dolaylı olarak doğal ekosistemlerde ötrofikasyon ve asitleşme, biyoçeşitliliğin azalması, görüş mesafesini azaltan ikincil partiküllerin oluşumu, kısa vadede gözlerde ve ciğerlerde tahriş, uzun vadede dolaşım sisteminde tahribat gibi etkileri vardır [NOAA, 2000].

Yağmur damlalarında, yüzey sularında ve toprakta bulunan asitler, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve NH_4^+ gibi alkali türler ile nötralize olurlar. Atmosferdeki Ca^{2+} iyonunun en

önemli kaynağı topraktır çünkü yerkürede en çok bulunan beşinci element kalsiyumdur. Deniz tuzlarının taşınması, orman yangınları, volkan patlamaları, endüstriyel üretim ve yanma işlemleri sonucunda da atmosfere salınabilirler. Atmosferdeki Ca^{2+} konsantrasyonu Avrupa'da Kuzey'den Güney'e doğru artış gösterirken, Kuzey bölgelerde rapor edilen yüksek Ca^{2+} salınımları endüstriyel emisyonlarla ilişkilendirilmiştir. Akdeniz ve Kuzey Afrika bölgelerinde ölçülen yüksek atmosferik Ca^{2+} konsantrasyonlarının temel sebebi, bu bölgelerin topraklarının kalkerli yapıda olmasıdır [Vet et al., 2013]. Potasyum elementi doğada iyonik tuzlar, mineraller ve deniz suyunda çözünmüş halde bulunur. Küresel potasyumun kimyasal üretiminin % 95'ini zirai gübreler oluşturur. Yerkabuğunda en çok bulunan yedinci, deniz suyunda en çok bulunan üçüncü element magnezyumdur. Doğada çeşitli oksit ve mineral formlarda bulunan magnezyum, ticari olarak alüminyum-magnezyum alaşımlarında kullanılmaktadır. Kolaylıkla alev alabilmesinden dolayı magnezyum, silah endüstrisinde ve havai fişek sanayisinde kullanılmaktadır.

Okyanus ve denizlerdeki toplam çözünmüş iyon ve element kütesinin en büyük kısmını Cl^- ve Na^+ beraberce oluşturmaktadırlar. Sodyum, yerkabuğunda en çok bulunan altıncı element olup genellikle mineral halindedir. Klor ise oksitleyici türlerdendir ve yeryüzünde genellikle NaCl tuzu olarak bulunur. Atmosfere salınan klor gazı, su damlacıkları ile birleşerek atmosferdeki HCl'in oluşumunu sağlar. Deniz tuzundaki iyonların atmosferik birikime katkıları, birikim örneklerinde ölçülen tüm Cl^- ya da Na^+ konsantrasyonlarının denizden kaynakladığı kabulüne dayanmaktadır. Bu kabulden sonra, iyon ve elementlerin literatürde rapor edilmiş ortalama deniz suyundaki konsantrasyonları, seçilen deniz iz elementinin (Cl^- ya da Na^+) ve deniz tuzu fraksiyonu hesaplanmak istenilen elementin birikim örneklerindeki konsantrasyonları kullanılarak birikim örneklerinde ölçülen her bir türün deniz tuzu fraksiyonu hesaplanabilmektedir. Birikim örneklerinde ölçülen iyonların ya da elementlerin deniz tuzundan kaynaklanmayan fraksiyonlarının genellikle doğal (partikül ve biyogenik gaz) ya da insan kaynaklı oldukları kabul edilmektedir.

Sahra bölgesinden ve diğer çöl bölgelerinden Akdeniz ve diğer bölgelere uzun mesafelerce taşınan çöl tozlarının kimyasal içeriğinde, yüksek miktarlarda silikat (SiO_4^{4-}) ve kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), bu iki türe kıyasla daha az miktarlarda da kalsiyum karbonat (CaCO_3), silisyum dioksit (SiO_2), illit ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$) vb.

silisyum (Si), Al, Fe, Ca ve Mg içeren fonksiyonel gruplar ve türler bulunmaktadır [Chen et al., 2011], [Prospero et al., 2001], [Remoundaki et al., 2011]. Diğer Akdeniz bölgelerinde olduğu gibi ülkemize de uzun mesafeli taşınım (UMT) ile ulaşan çöl tozları özellikle ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde gözlenmekte olup, bölgenin solunabilen partikül madde (PM_{10} : $D_p < 10 \mu m$) arka plan konsantrasyonu toz taşınımının olduğu süreçlerde en az iki katına çıkmaktadır. Bu olay atmosferi, Si, Al, Fe, Ca ve Mg türleri açısından oldukça zenginleştirmekte olup bu türler genellikle toz taşınımının sonrasında gerçekleşen yaş birikim ile atmosferden temizlenmektedirler [Anıl et al., 2014], [Anıl et al., 2009], [Karaca et al., 2009].

Ağır metal terimi, çoğu zaman yüksek yoğunluklu metallerin kirletici ve toksik etkilerinin olduğunu belirtmek için kullanılsa da bu terim bazen diğer eser metaller için de kullanılmaktadır. Son yıllarda ağır metal terimi yerine “eser elementler” terimi daha fazla kullanılmaktadır. Biyosferde doğal olarak bulunan eser elementlerin bazıları belirli miktarlarda insan vücudu için gerekli iken bazıları da çok düşük miktarlarda bile toksiktir. Son yıllarda insan sağlığı açısından yapılan çalışmalarda elementlerin sınıflandırılması; beslenme açısından gerekli ve insan sağlığı açısından zararlı olarak iki temel başlıkta yapılmaktadır [Goyer, 2004]. Amerikan Ulusal Akademiler Tıp Enstitüsü tarafından 2010 yılında hazırlanan beslenme değerleri ve yukarıdaki kriterlere göre sınıflandırılan elementler Tablo 2.2’de özetlenmiştir. Beslenme açısından gerekli olan elementler, insan vücudundaki birçok biyokimyasal aktivitede pozitif rol oynarlar fakat maksimum tüketim miktarından daha fazla tüketildiklerinde ya da hava, su ve besinler yoluyla maruz kalındıklarında toksik özellikler gösterebilirler.

Çevremizdeki hava, su ve toprakta bulunan As, Hg, Cd, Cr, Pb ve Ni ve bu eser elementlerin inorganik bileşikleri, en çok toksisite, kanserojen ya da genotoksik potansiyeline sahip türlerdir. Çevresel faktörlerin sebebiyle Cu, Zn, Fe, F, Co, Mn, Mo ve Se gibi beslenme açısından gerekli olan elementlerin maksimum tüketim miktarlarının aşılması deri, doku, organ ve sistemlerde ciddi hasarlara yol açabilmektedir.

Tablo 2.2: Sağlık etkilerine göre elementlerin sınıflandırılması.

Beslenme açısından gerekli elementler	TEBM* (mg/gün)	MTM** (mg/gün)	İSLD (mg/L)	Yararlı bir etkisi bilinmeyen/Sağlık açısından zararlı elementler	İSLD*** (mg/L)
Bakır (Cu)	0,9	10	2	Alüminyum (Al)	0,2
Çinko (Zn)	11	40	3	Antimon (Sb)	0,005
Demir (Fe)	18	45	0,2	Arsenik (As)	0,01
Flor (F)	3,5	10	1,5	Baryum (Ba)	0,7
Fosfor (P)	700	4000		Berilyum (Be)	
İyot (I)	0,15	1,1		Bor (B)	2,4
Kalsiyum (Ca)	1300	2500		Cıva (Hg)	0,001
Klor (Cl)	2300	3600		Gümüş (Ag)	0,1
Kobalt (Co)				Kadmiyum (Cd)	0,005
Krom (Cr ³⁺)	0,03			Krom (Cr ⁶⁺)	0,05 (toplam Cr)
Kükürt (S)				Kurşun (Pb)	0,01
Lityum (Li)	1			Nikel (Ni)	0,07
Magnezyum (Mg)	250	350		Stronsiyum (Sr)	
Mangan (Mn)	2,3	11	0,05	Talyum (Tl)	
Molibden (Mo)	0,045	2		Vanadyum (V)	
Potasyum (K)	4700				
Selenyum (Se)	0,055	0,4	0,01		
Sodyum (Na)	1500	2300	200		

TEBM*: Tavsiye edilen beslenme miktarı

MTM**: Maksimum tüketim miktarı

İSLD***: İçme suyu limit değeri

Atmosferdeki eser elementler genellikle partikül ya da gaz formda olup atmosfere salınımları endüstriyel üretim, fosil yakıtların kullanımı, metal rafinerilerindeki işlemler, kentleşme, ulaşım, atıkların kontrolsüz şekilde yakılmaları, vb. insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Eser elementler atmosfere bırakıldıktan sonra birikim mekanizmaları ile atmosferden temizlenene kadar topoğrafik ve meteorolojik faktörlere göre yerel, bölgesel ya da küresel ölçekte etkilere neden olabilirler. Özellikle yanma prosesleri sonucunda atmosfere bırakılan eser elementler, düşük pH şartlarında yüksek çözünürlük ve reaktiviteye sahiptirler [Cackovic et al., 2009]. Atmosferik asit birikimi boyunca topraktaki ve kayalardaki Al, Pb, Cd, vb. toksik metaller çözünür hale gelerek su ekosistemlerine geçebilirler. Çözünen ve aktif hale gelen bu toksik türler, içme suyu olarak kullanılan yüzey ve yeraltı sularını, bitki ve ağaçları, canlıların besin zincirlerini kontamine ederek insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilirler [Driscoll, 2008], [Hileman, 1982].

2.4.2. Organik İçerik

Organik bileşikler birçok atmosferik kimyasal süreçte önemli rol oynamakla birlikte biyo-jeo-kimyasal döngülerde de önemli etkilere sahiptirler. Bu bileşiklerin yükseltgenmeleri sonucunda oluşan organik maddeler, aerosollerin ışıma ve bulut çekirdekleşme özelliklerini etkilerler [Goldstein et al., 2009], [Pöschl et al., 2010].

Güçlü asit türlerinin asit birikimindeki miktar ya da konsantrasyonlarının düşük olması durumunda organik asitlerin asidite üzerindeki etkileri de önem kazanmaktadır. Uzak bölgelerdeki yağmur sularında yapılan çalışmalarda, hesaplanan anyon eksikliklerinin organik anyonlardan kaynaklandığı belirtilmiştir. Yine uzak bölgelerdeki benzer çalışmalara göre, formik asit ve asetik asidin hacim ağırlıklı bazda toplam asiditenin % 63'ünü oluşturdukları sonucuna varılmıştır [Keene et al., 1983], [Keene et al., 1986]. Organik asitlerin yaş birikimleri ekosistemler üzerinde çok etkili olmayabilir çünkü bu türlerin büyük bir kısmı yer yüzeyindeki mikroorganizmalar tarafından tüketilir [Rodhe et al., 2002]. Güney yarım kürede organik asitlerin asit birikimine önemli katkılar sağladıkları fakat küresel ölçekteki etkilerinin H_2SO_4 ve HNO_3 gibi kuvvetli asitlere kıyasla çok daha zayıf kaldığı bilinmektedir [Likens et al., 1979].

Atmosferde gaz ve/veya partiküller üzerinde absorblanmış ya da adsorblanmış formda bulunan kalıcı organik kirleticiler (KOK) fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak parçalanmaya dayanıklı, kanserojen ve mutajen özellikleri olan organik bileşiklerdir. Aynı zamanda yarı uçucu özellikleriyle bilinen KOK'lar düşük konsantrasyonlarda bile, uygun meteorolojik şartlarda, atmosfere bırakıldıkları kaynak bölgelerinden çok uzak mesafelere taşınabilirler. Çok uzak bölgelerde üretimleri ya da kullanımları söz konusu olmayan bu kirleticiler, Kutuplar gibi el değmemiş/uzak bölgelerde bile gözlemlenmiştir [Baek et al., 1991], [Stern et al., 1997]. KOK'lar suda düşük yağda ise yüksek çözünürlük değerlerine sahiptirler. Böylelikle hem besin zincirlerinde hem de canlıların yağ dokularında kolaylıkla birikebilirler. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US EPA) yarı uçucu organik bileşikleri (YUOB), standart şartlar altında ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 1 atm 'de) bağıl olarak yavaşça buharlaşan bileşikler olarak tanımlanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise uçucu organik bileşikleri (UOB), kaynama noktaları aralıklarına göre çok uçucu organik bileşikler (ÇUOB, $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $50\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında), UOB ($50\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile

240-260 °C aralığında) ve YUOB (240-260 °C ile 380-400 °C aralığında) olmak üzere üç farklı gruba ayırmıştır. YUOB'ler atmosfere salındıktan sonra sıcaklığa, buhar basınçlarına ve partikül boyutlarına bağlı olarak gaz ve partikül fazları arasında dağılırlar [Atkinson, 1991], [Cotham and Bidleman, 1995], [Pankow and Bidleman, 1992]. Atmosferdeki partikül ve gaz fazdaki YUOB'ler, diğer bir çok tür gibi, yağ ve kuru birikim ile atmosferden giderilirler. Ayrıca, hava ve su arasında dağılım veya hava ve toprak arasında dağılım, tekrar buharlaşma ve atmosferik dönüşüm prosesleri, bu bileşiklerin değişik çevresel matrislerdeki nihai durumlarını ve taşınımalarını kontrol eden önemli mekanizmalardır. Hava, su ve toprakta bulunarak insan ve çevre sağlığını tehdit eden YUOB'ler çok geniş aralıktaki kirleticileri kapsamakta olup poliklorlu bifeniller (PCB), organoklorlu pestisitler (OCP) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) olmak üzere üç temel grupta toplanabilirler.

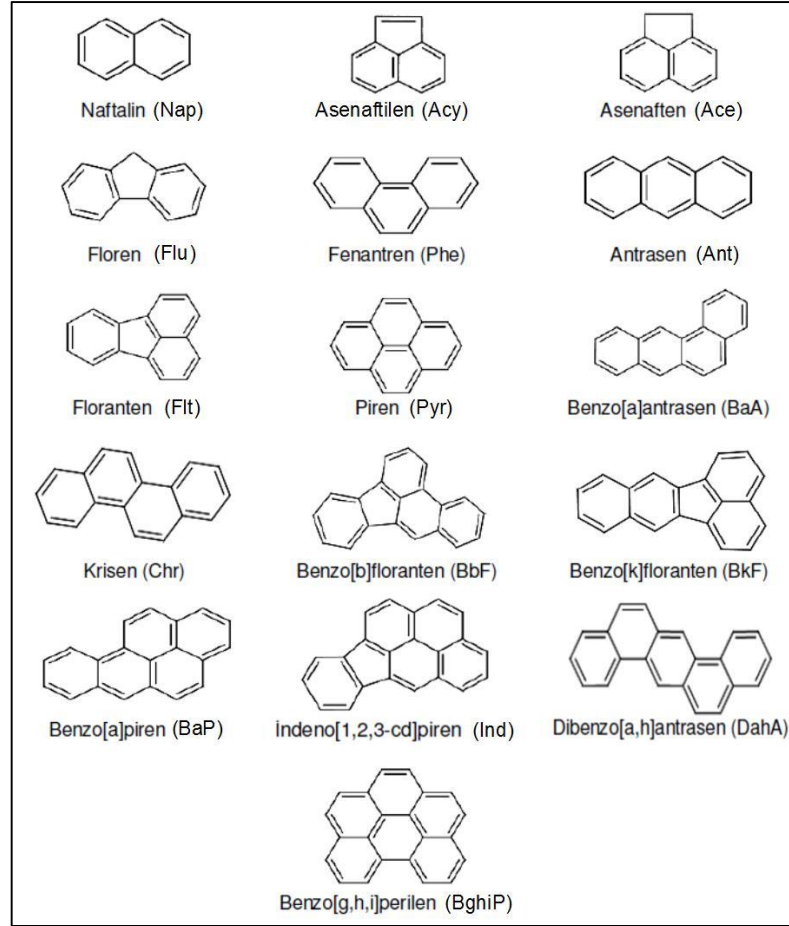
PCB'ler ticari kimyasal olarak 1930 yılından itibaren yoğun şekilde üretilmeye ve kullanılmaya başlanmış olup PCB'lerin çevremizdeki varlığı üzerindeki kaygılar 1960'lı yıllarda belirmiştir. Özellikle ısı değiştiricileri ve dielektrik sıvılarında, boyalardaki ve polimerlerdeki stabilizatörlerde ve çeşitli endüstriyel proseslerdeki yağlarda kullanılmış olan PCB'ler, ilgili atıklarının yanma işlemleri sonucunda, boyalar, plastikler, katı atık sahaları ve çamur kurutma yataklarından atmosfere girmektedirler [Cok et al., 2012]. Bağışıklık, sinir ve üreme sistemlerinde birikimleri ve toksik olmaları sebebiyle PCB'lerin kullanımları sınırlandırılmış ve 1970'li yılların başında birçok ülkede yasaklanmıştır. PCB'ler yaklaşık olarak 40 yıldır üretilmemelerine rağmen, kararlı ve kalıcı yapıda olmaları için sentezlendiklerinden, günümüzde hala atmosferdeki kompartımanlar ve fazlar arasında geçiş yaparak varlıklarını sürdürmektedirler [Safe, 1994].

Zirai üretimi daha verimli hale getirmek için dünya genelinde yaygın ve yoğun olarak kullanılan OCP'ler, insan ve hayvanlarda bağışıklık, sinir, üreme sistemlerine verdikleri hasarlar, gelişme bozuklukları ve kansere neden olmalarından dolayı son yıllarda çevremizde ve günlük hayatımızda önemli rol oynamaktadırlar. Mutajen ve kanserojen olmalarından ötürü birçok OCP türünün birçok ülkede yasaklanmasına rağmen OCP'ler ve metabolitleri, kalıcı ve yağda çözünme özelliklerinden dolayı çevremizde var olmaktadır [Aboul-Kassim and Simoneit, 2001]. OCP'ler, tarihsel kullanımları sonucu meydana gelen kalıntıların çeşitli çevresel tabakalardan

salınımları ve mevcut kullanımları sonucu atmosfere giriş yapmaktadırlar [Scholtz and Bidleman, 2006].

Yüzden fazla kimyasal türü kapsayan, organik maddelerin tam olarak yanmaması sonucu atmosfere karışan PAH'lar, karbon ve hidrojen atomları içeren iki ya da daha fazla aromatik halkadan oluşurlar. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri, aromatik halkalarının sayılarına, molekül ağırlıklarına ve birleşik elektron sistemlerine bağlı olarak belirlenir. Halka sayısı üçten beşe kadar bulunan PAH'lar havada partikül ve buhar fazında bulunabilirler. Beş ya da daha fazla halkalı PAH'lar atmosferde diğer partiküller üzerinde adsorbe olma eğilimi gösterirler [Terzi and Samara, 2004]. PAH'ların sudaki çözünürlükleri ve buhar basınçları molekül ağırlıkları arttıkça azalır. Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar genelde gaz fazda, daha büyük molekül ağırlığına sahip PAH'lar ise partikül fazda bulunma eğilimindedirler [Li et al., 2009].

Kanserojen, toksik, mutajen özellikte olan birçok PAH türünün, göğüs, ciğer ve kolon kanserine, doğum öncesi ve sonrasında üremede ve gelişimde olumsuz etkilere sebep oldukları bilinmektedir [Perera et al., 2005]. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı (ASTRD), EPA ve birçok sağlık örgütü, insan ve çevre sağlığındaki olumsuz etkilerinden dolayı PAH'ları ve özellikle de 16'sını öncelikli olarak listelemekte olup çevresel numunelerde yapılan bilimsel araştırmalar bu 16 öncelikli PAH türüne yoğunlaşmıştır. Bunlar; Naftalin (Nap), Asenaftilen (Acy), Asenaften (Ace), Floren (Flu), Fenantren (Phe), Antrasen (Ant), Floranten (Flt), Piren (Pyr), Benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (Chr), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[a]piren (BaP), İndeno[1,2,3-cd]piren (Ind), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA) ve Benzo[g,h,i]perilen (BghiP) olarak sıralanmaktadır. Araştırmalara konu olan bu 16 PAH türünün molekül yapıları, kimyasal fiziksel ve kimyasal özellikleri sırasıyla Şekil 2.3'te ve Tablo 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: 16 PAH türünün molekül yapıları.

Tablo 2.3: Öncelikli 16 PAH türünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

PAH'lar	Kimyasal Formül	CAS No	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çözünürlük (mg/L)	Henry Sabiti (atm.m ³ /mol)
Nap	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128,2		80	218	1,14	30	4,8x10 ⁻⁴
Acy	C ₁₂ H ₈	208-96-8	152,2		92	265-275		3,93	1,45x10 ⁻³
Ace	C ₁₂ H ₁₀	83-29-9	154,2	Beyaz	95	96	1,23	1,93	7,91x10 ⁻⁵
Flu	C ₁₃ H ₁₀	86-73-7	166,2	Beyaz	116	295	1,20	1,68-1,98	1x10 ⁻⁴
Phe	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	178,2	Renksiz	100	340	0,98	1,20	2,56x10 ⁻⁵
Ant	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	178,2	Renksiz	218	340-342	1,28	0,076	1,77x10 ⁻⁵
Flt	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	202,3	Soluk sarı	109	375	1,25	0,20-0,26	6,5x10 ⁻⁶
Pyr	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	202,3	Renksiz	156	393-404	1,27	0,077	1,14x10 ⁻⁵
BaA	C ₁₈ H ₁₂	56-55-3	228,3	Sarı	159	400-435	1,27	0,010	1x10 ⁻⁶
Chr	C ₁₈ H ₁₂	218-01-9	228,3	Renksiz	255	448	1,27	2,8x10 ⁻³	1,05x10 ⁻⁶
BbF	C ₂₀ H ₁₂	205-99-2	252,3	Renksiz	168	481		1,2x10 ⁻³	1,22x10 ⁻⁵
BkF	C ₂₀ H ₁₂	207-08-9	252,3	Soluk sarı	216	480		7,6x10 ⁻⁴	3,87x10 ⁻⁵
BaP	C ₂₀ H ₁₂	50-32-8	252,3	Soluk sarı	179	310-312	1,35	2,3x10 ⁻³	4,9x10 ⁻⁷
Ind	C ₂₂ H ₁₂	193-39-5	276,3	Sarı	164	530		0,062	6,95x10 ⁻⁸
DahA	C ₂₂ H ₁₄	53-70-3	278,4	Renksiz	262		1,28	5x10 ⁻⁴	7,3x10 ⁻⁸
BgHiP	C ₂₂ H ₁₂	191-24-2	276,3	Soluk sarı-yeşil	273	550	1,33	2,6x10 ⁻⁴	1,44x10 ⁻⁷

PAH'ların insan kaynaklı faaliyetler sonucunda atmosfere salınımları genel olarak, kömür ve diğer fosil yakıtların yakılması, motorlu araçlar, atık yakma tesisleri, evsel ısınma, petrol rafinerileri, çeşitli endüstriyel işlemler, kimyasal üretim, vb. aktiviteleri kapsamaktadır. Bitki ve orman yangınları ile volkanik patlamalar, atmosferdeki PAH'ların doğal oluşum mekanizmalarındandır.

Yaş ve kuru birikim mekanizmaları ile atmosferden çıkarılan PAH'lar, yüzey ve yer altı sularının, toprağın, deniz ve göllerdeki dip çamurlarının önemli kirlilik kaynakları arasında yer almaktadırlar [Gianguzza et al., 2006]. İnsan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle PAH'ların yaş ve kuru birikimlerindeki, yüzey ve yer altı sularındaki, topraktaki ve çeşitli canlılardaki seviyelerinin izlenmesi, bilimsel araştırmalara konu olmaya devam etmektedir [Gaga and Ari, 2011], [Hanedar et al., 2013], [Hanedar et al., 2011], [Neser et al., 2012], [Taskin et al., 2011].

2.5. Birikim Örneklemesi ve Hava Kalitesinin İncelenmesi

2.5.1. Birikim Örneklemesi

Atmosferdeki kuru, yaş ve toplam birikim örneklemesinde kullanılan örnekleyicilerin, yoğun yağış olaylarında zeminden etkilenip kontamine olmamaları için örnek giriş noktalarının zeminden 1,5-2 m yukarıda olması gerekmektedir. İnorganik türlerin örneklenmesinde kullanılan örnek kaplarının, polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, tetrafloroetilen, vb. kimyasal olarak inert malzemelerden seçilmesi gerekmektedir. İnce camdan yapılmış örnek kapları, toplanan yaş birikim örneklerini toprak alkali katyonlarınca kontamine edebilmektedirler. Organik türlerin birikim örneklerinde ise amber cam örnek kaplarının kullanılması önerilmektedir. Kullanılacak olan örnekleme kaplarının hacimleri, bölgenin yağış karakteristikleri ve örnekleme süreleri dikkate alınarak belirlenmelidir [EMEP, 2001].

Sadece atmosferdeki kuru birikim örneklerinin toplanması amacıyla temel olarak kullanılan kuru birikim örnekleyicileri (dry-only samplers); derin toplama kapları ve frizbiler, yağlı yüzeyli örnekleyiciler ve su yüzeyli örnekleyiciler olarak sıralanabilirler.

Yaş birikim örnekleyicileri (wet-only samplers) genel olarak otomatik kontrollü olup temelde ısıtıcı yağış sensörü, örnek toplama haznesi, hazneyi kuru birikim örneklerinden koruyan hareketli kapak, yaş birikim örneklerini örnek kabına ileten boru, yaş birikim örneklerinin toplandığı örnek kabı, elektronik, mekanik ve örnekleyici dış etkenlerden koruyan metal aksamlardan oluşmaktadır.

Yaş ve kuru birikim örneklerinin ayrı ayrı toplandığı kuru/yaş birikim örnekleyicileri (dry/wet only samplers) ise, yaş birikim örnekleyicilerine ek olarak kuru birikim toplama haznesi ile yaş ve kuru birikim haznelerinin üst noktaları arasında yer değiştiren kapak ünitelerini içermektedirler. Bu hareketli kapak, yaş birikimin olmadığı periyotta yaş birikim haznesini kapatmakta olup yağışın başladığı esnada kuru birikim haznesinin üst noktasına hareket ederek kuru birikim haznesini kapatmaktadır. Böylelikle yaş ve kuru birikim örnekleri birbirlerine karışmadan ayrı ayrı toplanabilmektedirler.

Yaş ve kuru birikim örneklerinin ayrı ayrı toplandığı ve ayrıca herhangi bir yaş birikim olayına ait alt olayları ayrı ayrı örnekleyebilen örnekleyiciler, ardışık/fraksiyonel yağmur örnekleyiciler (AYÖ) olarak adlandırılırlar. AYÖ'lerin yaş birikim örneği toplama periyotları, sabit hacim ya da sabit süre prensiplerine göre belirlenmektedir. AYÖ'ler kuru/yaş birikim örnekleyicilerine ek olarak yağışölçer ve yağışölçerden gelen sinyallere göre örnek kaplarını kontrol eden döner plaka ünitelerine sahiptirler. Önceden belirlenen sabit süreye ya da sabit hacme ulaşıldığında yani yağmur olayının ilk alt olayı toplandıktan sonra, devam eden yağış olayına ait yağmur örneği bir sonraki örnek kabına toplanmaktadır. Bu süreç, yağışın sonlanmasıyla ya da hedeflenen alt olay sayısına ulaşıldığında son bulmaktadır.

Ardışık örnekleme yapılmaksızın toplanan yaş birikim örneklerinde yapılan kimyasal tayinler, yaş birikim olayına ait toplam konsantrasyon değerlerini vereceği için bu kapsamda elde edilen veriler ile yerel ve uzak bölgelerin yaş birikime olan etkilerini birbirinden ayırmak genellikle mümkün olmamaktadır. Atmosferdeki gaz ve partikül formdaki türler, atmosferde belirli bir yörünge izleyen yağmur bulutlarındaki su damlacıklarıyla temas edip bu damlacıklarda absorbe ya da adsorbe olarak, atmosferdeki hareketlerini artık bulutların içindeki su damlacıklarında sürdürürler ve birikimin gerçekleşeceği örnekleme bölgesine kadar taşınırlar. Yağışın ilk evrelerinde etkin olan bulut içi ve bulut altı yaş birikim mekanizmaları ile yağmur bulutlarının

içerisindeki türlerin ve yağmur bulutları altında kalan ve genelde yerel kirliliğe ait gaz ve partikül türlerin atmosferden yıkanmaları sonucunda toplanan yaş birikim örneklerindeki kirlilik değerleri, yağışın ilerleyen evrelerindeki kirlilik değerlerine göre çoğu zaman daha yüksek ölçülmektedirler. Yağışın ilk evrelerinde yerel kirliliğin büyük bir bölümü bulut altı yaş birikim mekanizması ile atmosferden temizlenmiş olup yağışın ilerleyen evrelerinde toplanan yaş birikim örneklerinin kimyasal içeriğini artık uzak bölgelerdeki türleri örnekleme bölgesine taşıyan ve bırakan bulut içi yaş birikim mekanizması kontrol etmektedir. Böylelikle, yaş birikimin ilerleyen evrelerinde ölçülen türlerin değerleri ilk evrelere göre azalarak belirli bir süre ya da yağış miktardan sonra sabit bir seviyeye inmektedirler [Narita et al., 2001]. Ardışık yaş birikim örnekleme ve analizi ile yağışın gerçekleştiği bölge atmosferindeki yerel türlerinin yıkanma verimleri, yerel ve uzak bölgelerin yağış kalitesine etkileri ve yağış kimyası hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir [Luo, 2001].

Toplam (bulk) birikim, kuru ve yaş birikimin birlikteki halidir [Esen et al., 2008]. Önceki kısımlarda bahsedilen diğer örnekleycilere göre çok daha kolay imal edilebilen ve maliyetleri çok daha düşük olan toplam örnekleyciler (TÖ), belirli zaman periyodunda atmosfere açık bir şekilde bırakılarak toplam birikim örneklerini toplayabilmektedirler [Bayraktar and Turalioglu, 2004]. TÖ'lerin birikim örneklerin temas ettiği toplama yüzeylerinin huni şeklinde yapılması ve huninin altındaki kısım ile örnek kabı arasına boru konması örnekleme süresince örneklerin buharlaşmasını en aza indirmektedir. Toplam birikim tayininde, yağışın olmadığı dönemlerde kuru birikimin belirlenmesinde tutarlı sonuçlar elde etmek için su yüzeyli örnekleyciler de kullanılmaktadır. Özellikle, örnekleme noktalarının fazla olmasından, bütçe ve personelin kısıtlı olmasından dolayı kuru ve yaş birikim örneklerinin ayrı ayrı toplanamadığı durumlarda, yani otomatik kontrollü birikim örnekleme sistemlerinin kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda sıklıkla kullanılan toplam birikim örnekleycileri, çalışılan bölgenin yağış kalitesi ve kimyası hakkında genel bilgiler verebilmektedirler. Kar yağışı örneklemesinde de toplam örnekleycilerin kullanılması tavsiye edilmektedir çünkü otomatik yaş birikim örnekleyciler, tasarımlarındaki bazı ergonomik dezavantajlar, karın eritilmesi gerektiği durumlarda kullanılan ısıtma sisteminden kaynaklanan buharlaşma, örnek yoğunluğu ve yağış sensörünün kar

taneleri için verdiği sinyal yetersizliği gibi sebeplerden dolayı kar yağışı örneklenmesi için uygun değildirler.

2.5.2. Atmosferik Birikim Kapsamında Küresel ve Bölgesel Hava Kalitesi

Dünya genelinde uzun vadeli atmosferik birikim ve hava kirleticileri izleme çalışmaları, Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) bünyesinde yer alan Küresel Atmosfer İzleme (GAW) birimi tarafından organize edilmektedir. Avrupa Gözlem ve Değerlendirme Programı (EMEP), Doğu Asya Asit Birikimi İzleme Ağı (EANET), Kanada Hava ve Yağış İzleme Ağı (CAPMoN) ve Amerikan Ulusal Atmosferik Birikim Programı (NADP) gibi kurumlar, uzun vadeli izleme ve ölçüm değerleri ile küresel atmosferik birikim değerlendirilmesi konusunda GAW birime destek vermektedirler. EANET ağı ilk atmosferik ölçüm faaliyetlerine 1998 yılında başlarken diğer dört izleme ağının devreye alındığı tarih 1978'dir. GAW'ın kuru ve yağ birikim verilerini aldığı güncel istasyon sayısı yaklaşık olarak 530 adettir [Vet et al., 2013].

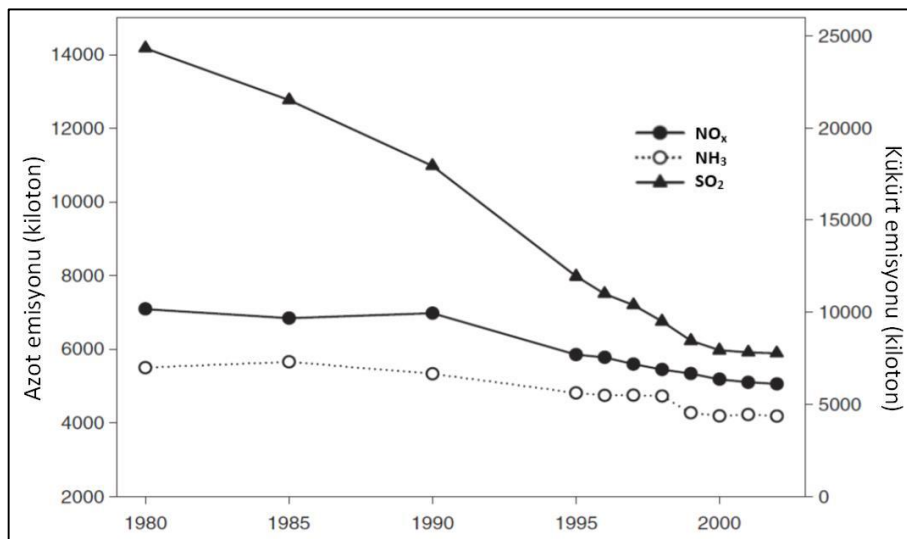
1990'lı yılların başlarında Kuzey Amerika ve Avrupa ülkelerindeki emisyon azaltma/kontrol girişimlerinden sonra, bu bölgelerdeki kükürt ve azot bileşiklerinin atmosferik birikimlerinde ciddi miktarda azalmalar gözlenmiştir. Bu girişimlere rağmen günümüzde, küresel ölçekteki SO_2 ve NO_x gazlarının insan kaynaklı emisyonları doğal kaynaklara kıyasla çok daha fazladır. Son on yılda yapılan modelleme ve gerçek ölçüm değerleri ile Çin'in güney doğusunda, Hindistan'ın kuzey doğusunda ve Bangladeş'te, Avrupa'nın merkez bölgelerinde ve Kuzey Amerika'nın kuzey doğusunda yüksek miktarlarda SO_4^{2-} ve NO_3^- birikiminin gerçekleştiği rapor edilmiştir [Bouwman et al., 2002], [Dentener et al., 2006], [Rodhe et al., 2002]. Dünyadaki doğal ekosistem alanlarının % 7 ile % 17'sinin, atmosferdeki kükürt ve azot bileşiklerinin sebep olduğu asit birikiminden dolayı tehdit altında olduğu belirlenmiştir [Bouwman et al., 2002]. Azot bileşiklerinin ekosistemlerde sebep olduğu asit birikimine ek olarak, son yıllarda yapılan çalışmalar küresel atmosferik azot birikiminin ekosistemlerin ötrofikasyon kritik yük sınırının üzerinde olduğunu göstermektedir [Bouwman et al., 2002], [Dentener et al., 2006]. Asit birikiminden dolayı Avrupa'daki risk altında olan alanlar 2000 yılında % 10 iken mevcut

yönetmeliklerin uygulamasıyla 2020 yılı için risk altında olması beklenen alanlar % 4 olarak tahmin edilmektedir [WGE, 2011].

Dünya genelinde 2000 ile 2007 yılları arasında yürütülen uzun vadeli yaş birikim çalışmalarında, hidrojen iyonu (H^+) birikimi açısından aşağıdaki değişimler rapor edilmiştir;

- Afrika’da: tüm ölçüm istasyonlarında ortalama % 24,7’lik azalma,
- Asya’da: ölçüm istasyonlarının %63’ünde ortalama % 10,9’luk artma,
- Avrupa’da: ölçüm istasyonlarının %74’ünde ortalama % 19,8’lik azalma,
- Kuzey Amerika’da: ölçüm istasyonlarının %75’inde ortalama % 12,4’lük azalma.

EMEP programının başlarında, asitleşmeye ve ötrofikasyona neden olan atmosferik türler izlenirken program kapsamı genişletilerek yer seviyesi ozonu, son dönemlerde ise KOK’lar, eser elementler ve partikül maddeler gibi kirleticiler de izlenmeye başlanmıştır. EMEP tarafından 1978 yılından itibaren izlenmekte olan atmosferdeki asit birikimine neden olan temel türlerin 1980 ile 2005 yılları arasındaki emisyon miktarlarındaki değişimler Şekil 2.4’te verilmiştir [Fowler et al., 2007b]. Buna göre, 1980 ile 2005 yılları arasında EMEP istasyonlarında ölçülen SO_2 , NO_x ve NH_3 emisyonlarındaki azalmalar sırasıyla % 70, % 28 ve % 27 civarındadır.



Şekil 2.4: EMEP istasyonlarında ölçülen kükürt ve azot emisyonlarının değişimleri.

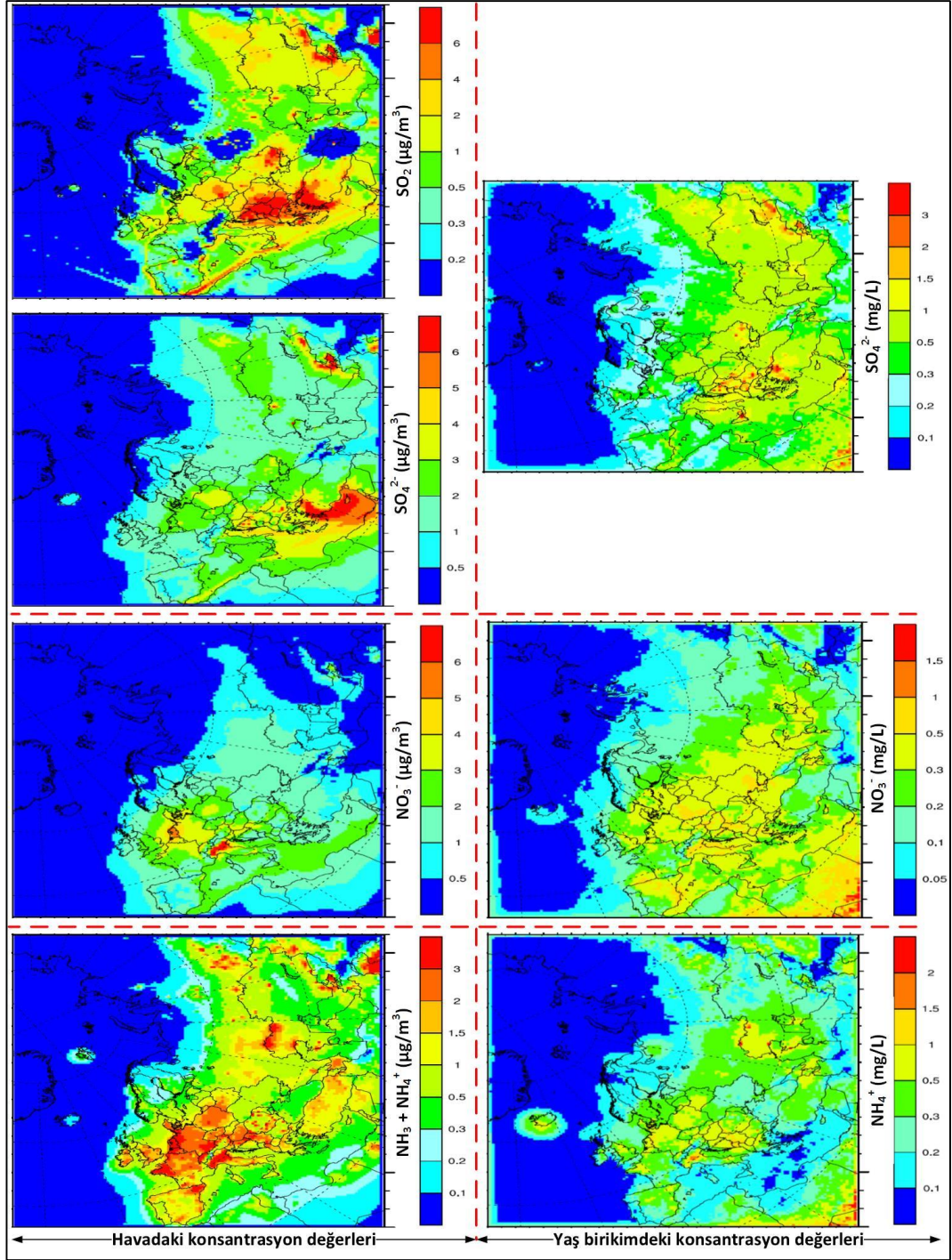
EMEP istasyonlarda 2011 yılına ait gerçek ölçümlerle doğrulanan SO_2 , NO_3^- , NH_3 ve NH_4^+ türlerinin havadaki konsantrasyonları ile SO_4^{2-} , NO_3^- ve NH_4^+ türlerinin yağış olaylarındaki konsantrasyonlarının model ile tahmin edilen değerleri ile oluşturulan mekansal dağılım haritaları, Şekil 2.5'te gösterilmiştir [EMEP, 2013d].

Havadaki yüksek SO_2 değerlerinin ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) görüldüğü bölgeler Avrupa'nın güneydoğusundaki Balkan ülkeleri, Ukrayna, Polonya, Türkiye'nin Marmara ve Ege bölgeleridir. Fakat SO_2 'nin atmosferdeki çeşitli mekanizmalar yoluyla dönüştüğü ikincil formu olan SO_4^{2-} türünün havadaki konsantrasyonlarının yüksek değerlere ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ulaştığı bölgeler, yüksek SO_2 değerlerinin görüldüğü bölgelerle mekansal olarak ciddi farklılıklar göstermektedir. Yüksek SO_2 emisyonlarının görüldüğü Balkanlar üzerindeki hava kütlelerinin, Türkiye'nin Marmara ve Ege bölgeleri ile Akdeniz bölgesinin kıyıları üzerindeki atmosferi etkilediği görülmektedir. SO_4^{2-} türünün yaş birikimdeki yüksek değerleri de, Avrupa'da yüksek SO_2 değerlerinin görüldüğü yerlere nazaran Türkiye'nin Marmara ve Ege bölgelerinde daha çok yoğunlaşmıştır.

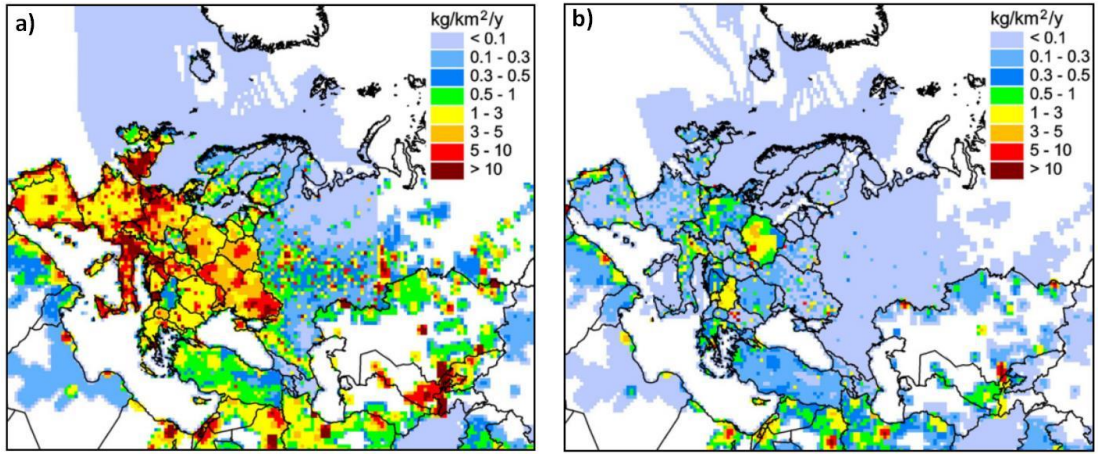
NO_3^- türünün havadaki konsantrasyonlarına bakıldığında ise en yüksek değerler ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) İtalya'nın kuzeyi, Hollanda ve Belçika'da meydana gelmiştir. Yaş birikimdeki NO_3^- konsantrasyonları ise tüm Avrupa'da ve Türkiye'nin Marmara ve Ege bölgelerinde ortalama olarak 0,3 ile 0,5 mg/L arasında değişmektedir. NH_3 ve NH_4^+ türlerinin havadaki konsantrasyonları en fazla olduğu ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) yerler Avrupa'nın merkezi bölgeleri olup NH_4^+ türünün yaş birikimdeki en yüksek değerleri de yine bu bölgelerde gözlemlenmiştir.

EMEP ağında ölçülen eser element ve PAH emisyonlarında da son yirmi yılda ciddi azalmalar rapor edilmiştir [EMEP, 2013b], [EMEP, 2013c]. 1990 yılından beri Pb emisyonlarında % 90, Cd ve Hg emisyonlarında ise yaklaşık olarak % 60'lık azalmalar meydana gelmiştir. 1990 ve 2011 yıllarında EMEP ağında ölçülen ve ölçüm değerlerine göre modellenen Pb emisyonları Şekil 2.6'da verilmiştir. Azerbaycan, Gürcistan ve Malta dışındaki tüm EMEP istasyonlarında Pb emisyonları açısından azalmalar görülmektedir. Pb emisyonlarında % 95'in üzerinde azalma meydana gelen ülkeler Moldova, Rusya, Monako, Macaristan, Litvanya, İngiltere, Lüksemburg, Norveç, Fransa, İzlanda, İsveç ve Ukrayna'dır. Türkiye'deki Pb emisyonundaki

ortalama azalma ise % 70 olarak belirlenmiştir. Türkiye’deki en yüksek Pb emisyonun İstanbul’da olduğu görülmektedir.

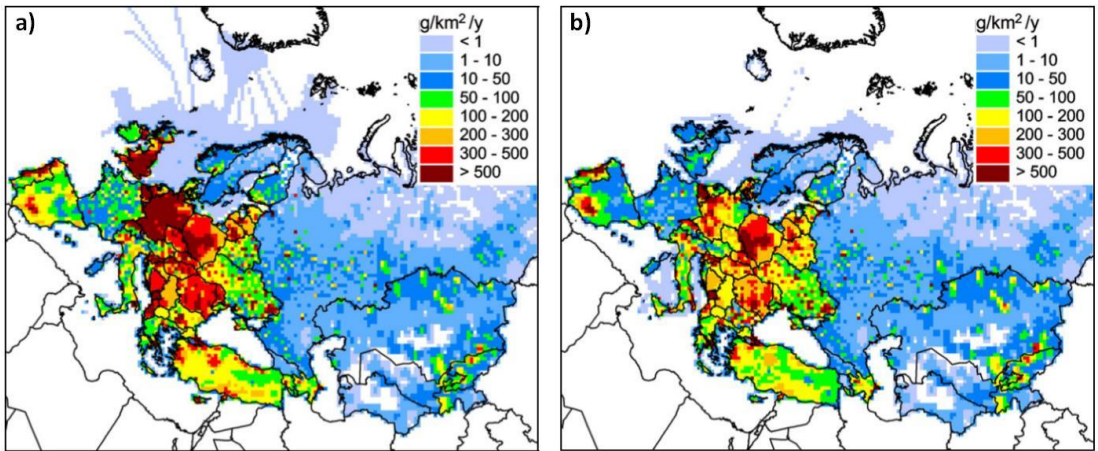


Şekil 2.5: EMEP ağında 2011 yılında ölçülen/modellenen S ve N bileşiklerinin havadaki ve yağ birikimindeki konsantrasyon değerlerinin mekansal dağılımları.



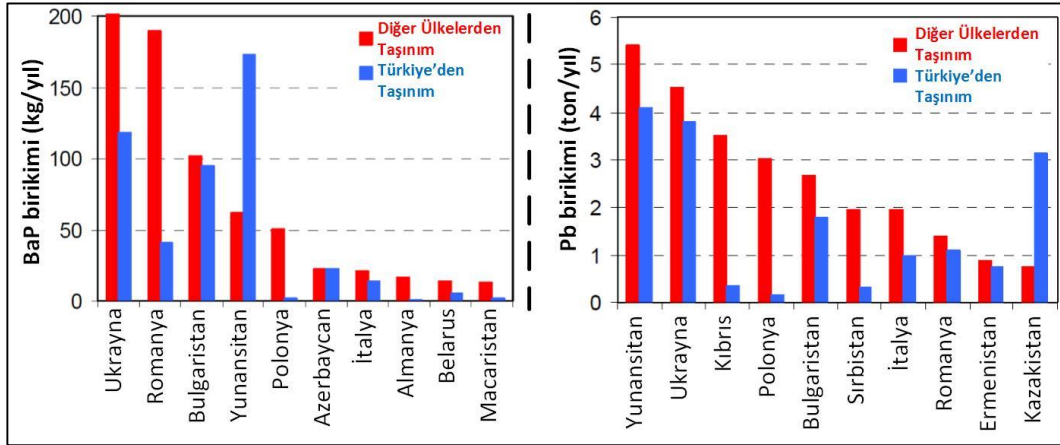
Şekil 2.6: EMEP ağındaki Pb emisyonlarının mekansal dağılımları: a) 1990, b) 2011.

1990 ve 2011 yıllarında EMEP ağında ölçülen ve ölçüm değerlerine göre modellenen Σ PAH emisyonları Şekil 2.7’de verilmiştir. Σ PAH emisyonlarındaki ortalama azalma % 35 olarak belirlenmiştir. Σ PAH emisyonlarındaki en çok azalma Batı ve Merkezi Avrupa’da görülürken, emisyondan değerlerinde ciddi bir değişimin olmadığı hatta artışların meydana geldiği bölgeler Doğu Avrupa, Kafkaslar ve Merkezi Asya’dır. Σ PAH emisyonlarında en fazla azalmanın görüldüğü ülkeler İngiltere (% 96), Hollanda (% 81), Kıbrıs (% 76) ve Moldova (% 73)’dir. Σ PAH emisyonlarının Türkiye’de meydana gelen azalması ise ortalama olarak % 23 seviyesindedir. Türkiye’de yıllık Σ PAH emisyonları 300 g/km^2 ’nin üzerinde olan bölgeler İstanbul, İzmir ve İskenderun illeri ve yakın çevreleridir.



Şekil 2.7: EMEP ağındaki Σ PAH emisyonlarının mekansal dağılımları: a) 1990, b) 2011.

EMEP'in hazırladığı ülkelere özel 2011 yılı değerlendirme raporuna göre, Türkiye'de 1990 yılındaki Pb birikiminin % 43'ü ile PAH'lardan BaP birikiminin % 10'u ve 2011 yılındaki Pb birikiminin % 23'ü ile BaP birikiminin % 10'u sınırlar ötesi taşınım ile Türkiye'ye ulaşmıştır. Türkiye'nin 2011 yılında insan kaynaklı faaliyetler sonucunda oluşan Pb ve BaP birikimleri açısından uzak mesafelerden etkilendiği ve Türkiye'nin kaynak konumunda olup etkilendiği ülkeler belirtilmiştir (Şekil 2.8) [EMEP, 2012].



Şekil 2.8: BaP ve Pb birikimi açısından Türkiye'nin alıcı ve kaynak konumunda olduğu ülkeler.

BaP birikimi açısından Türkiye'nin en çok etkilendiği kaynak ülkeler Romanya, Ukrayna, Bulgaristan ve Polonya olarak belirlenmiş olup Türkiye'nin kaynak olarak en çok etkilendiği alıcı ülke Yunanistan'dır. 2011 yılında Yunanistan, Ukrayna, Kıbrıs ve Polonya'dan Türkiye yaklaşık 13,5 ton atmosferik Pb girişi olmuşken aynı yıl içinde Türkiye'den Yunanistan, Ukrayna, Bulgaristan ve Kazakistan'a yaklaşık 13 ton'luk Pb atmosferik taşınım yoluyla iletilmiştir.

2011 yılında Avrupa'daki SO₂ emisyonlarının en yüksek olduğu, Türkiye'nin BaP ve Pb birikimi açısından da en çok etkilendiği alanların Avrupa'nın doğu ve güneydoğusundaki bölgeler olarak belirlenmiştir. Bu üç türün de insan kaynaklı faaliyetler sonucunda atmosfere salındıkları, kaynaklarının benzer ve temelde yüksek kapasiteli yanma/üretim faaliyetleri olduğu, taşındıkları hava kütleleri ile beraberlerinde diğer kirleticileri de getirdikleri düşünülürse, Avrupa'nın bu bölgelerinin 2011 yılı boyunca Türkiye'nin özellikle Marmara ve Ege bölgelerinin hava

ve yağış kaliteleri üzerinde potansiyel olumsuz etkiler gösterdikleri görüşü ortaya çıkmaktadır.

2.5.3. Türkiye’de Yapılan Atmosferik Birikim Çalışmaları

Bilgimiz dahilinde, Türkiye’de toplam ve yağ birikim konularında yapılan en az 34 çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, toplam birikim, yüzey suyu birikim, yağ birikim, kuru/yag birikim, ardışık toplam birikim ve ardışık yağ/kuru birikim örnekleyicileriyle toplanan atmosferik birikim örneklerinde, yağış miktarı, pH, iletkenlik, temel iyonlar ve elementler, eser elementler, PAH’lar ve pestisitler gibi türler analiz edilmiştir. Türkiye’de yağış kimyasını ve yağ birikimi konu alan çalışmalar kronolojik olarak Tablo 2.4’de özetlenmiştir. Türkiye’de yağ birikim örneklerini temel iyonlar kapsamında inceleyen ilk çalışma 1989 yılında Ankara’da başlamıştır. Bunu takiben 1990’lı yıllarda İzmir, Antalya, İstanbul, Amasra ve Kocaeli illerini kapsayan toplamda 12 çalışma gerçekleşmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak temel iyon ve elementler ile eser elementlerin ölçümleri yapılmıştır. Yağ birikim örneklerinde PAH’ların ölçümlerinin yapıldığı ilk çalışma ise 2000 yılında Ankara’da başlatılmış olup 2000 ile 2005 yılları arasında toplam 12 çalışma gerçekleşmiş ve genel ilgi temel iyonların ölçümü üzerine yoğunlaşmıştır. Yağ ve toplam birikim örneklerinde PAH ve pestisitler gibi organik türlerin bir arada incelendiği ilk çalışmanın başlangıcı 2006 yılına rast gelmektedir. 2006 ile 2011 yılı arasında ise toplam 9 çalışma gerçekleşmiş olup temel iyonlar kadar eser elementler ve organik türlerin de incelenmesi önem kazanmıştır.

Ardışık örnekleyiciler ile yapılan ilk çalışmada toplam birikim örnekleri ardışık olarak 1997 yılında İstanbul’da toplanmış ve örneklerde temel iyonlar incelenmiştir. Yağ birikim örneklerinin ardışık olarak toplandığı ilk çalışma da İstanbul’da 2007 yılında yapılmış ve örnekler temel iyonlar kapsamında değerlendirilmiştir. Temel iyon ve elementlerin yanında eser elementlerin de araştırma konusu olduğu, ardışık yağ/kuru birikim örnekleyicileriyle İstanbul’un üç farklı bölgesinde yapılan ilk kapsamlı çalışmanın başlangıcı 2009 yılında gerçekleştirilmiştir. Ardışık yağ/kuru birikim örneklerinde PAH ve pestisitler, ilk olarak Bolu’da 2010 yılında incelenmeye başlanmıştır.

Tablo 2.4: Türkiye’de kuru, yaş ve toplam birikimi konu alan çalışmalar.

Örnekleme Yılı ve Periyodu	Örnekleme Süresi	Örnek Sayısı	Örnekleyici tipi	Konum	İstasyon Tipi	Ölçülen Türler	Referans
1989-1990	9	27	YÖ	Ankara	Y.Kent	Temel iyonlar	[Tuncel and Ungör, 1996]
1991-1992	11		K/Y Ö	İzmir	Kent/End/Sahil	Temel iyonlar	[Al-Momani et al., 1995a]
1991-1992	13	48	K/Y Ö	Antalya	Kent/Sahil	Temel iyonlar	[Al-Momani et al., 1995b]
1992-1994	21	76	K/Y Ö	Ankara	Kent	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Kaya and Tuncel, 1997]
1992-1994	24	83	K/Y Ö	Antalya	Kırsal	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Al-Momani et al., 1998]
1993-1995	17	78	TÖ	İstanbul	Kent/End/Sahil	Temel iyonlar	[Okay et al., 2002]
1993-1998	60	300	K/Y Ö	Ankara	Kırsal	Temel iyonlar	[Tuncer et al., 2001]
1994-1996	28	162	K/Y Ö	Ankara	Kırsal	Temel iyonlar	[Topçu et al., 2002]
1995-1999	48	196	K/Y Ö	Amasra	Kırsal	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Alagha and Tuncel, 2003]
1996	10	45	TÖ	İstanbul	Kent/Sahil	Temel iyonlar	[Gülsoy et al., 1999]
1996-1997	16	49	TÖ	Gebze	Kent/End	Temel iyonlar	[Akkoyunlu et al., 2003]
1997-1998	8	27	ATÖ	İstanbul	Kent	Temel iyonlar	[Saylan et al., 2009]
1998	5	34	ATÖ	İstanbul	Kent	Temel iyonlar	[Saylan et al., 2002]
2000-2002	19	66	K/Y Ö	Ankara	Kent	PAH'lar	[Gaga et al., 2009]
2000-2002	22	185 (4)	ATÖ	Trakya-İstanbul	Kırsal/Kent	Temel iyonlar	[Şaylan et al., 2011]
2001-2002	10	79	TÖ	B.Çekmece	Kent	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Başak and Alagha, 2004]
2001	5	21	TÖ	İstanbul	Kent/Sahil	Temel iyonlar	[Akkoyunlu, 2003]
2002-2003	12	37	K/Y Ö	İzmit/Kocaeli	Kent/End/Sahil	PAH'lar	[Pekey et al., 2007]
2002	3	30	TÖ	Muğla	Kent	Temel iyonlar	[Demirak et al., 2006]
2002-2003	11	31	TÖ	Erzurum	Kent	Temel iyonlar	[Bayraktar and Turalioglu, 2005]

AYÖ: Ardışık yağmur örnekleyici, ATÖ: Ardışık toplam örnekleyici, TÖ: Toplam örnekleyici, K/Y Ö: Kuru/Yaş örnekleyici, YÖ: Yaş örnekleyici, YSÖ: Yüzey suyu örnekleyici. () içi sayılar istasyon sayılarıdır. Y.Kent: Yarı kentsel, Kent: Kentsel, End: Endüstriyel tipli istasyonlardır.

Tablo 2.4: Devam.

Örneklem Yılı ve Periyodu	Örneklem e Süresi	Örnek Sayısı	Örnekleyici tipi	Konum	İstasyon Tipi	Ölçülen Türler	Referans
2003-2004	5	47 (4)	TÖ	İstanbul	Kent/Sahil	Temel iyonlar	[Akkoyunlu and Tayanc, 2008]
2003-2004	8	31	K/Y Ö	İzmir	Kent	Eser Elementler	[Muezzinoglu and Cizmecioglu, 2006]
2003-2005	18	246 (4)	TÖ	Mersin	Y.Kent/Kent	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Özsoy et al., 2008]
2003-2004	9	13	YSÖ	İzmir	Kırsal	Eser Elementler	[Cizmecioglu and Muezzinoglu, 2008]
2004-2005	11	16	TÖ	Bursa	End.	PAH'lar	[Esen et al., 2008]
2006-2007	12	28 (2)	K/Y Ö	Kocaeli	Kent/End	PAH'lar ve Pestisitler	[Binici et al., 2014]
2007-2008	8	43	YÖ	İstanbul	Kent	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Uygur, 2008]
2007	1	20	AYÖ	İstanbul	Kent	Temel iyonlar	[Akkoyunlu et al., 2013]
2007	2	29	AYÖ	İstanbul	Kent	Temel iyonlar	[Akkoyunlu et al., 2011a]
2008-2009	10	19	K/Y Ö	Bursa	Kent	PAH'lar	[Birgül et al., 2011]
2009	4	153 (5)	TÖ	İskenderun	Kent/End/Kırsal	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Çakmaklı, 2009]
2009-2010	12	355 (3)	AYÖ	İstanbul-Bolu	Kent/Kırsal	Temel iyonlar, temel ve eser elementler	[Alagha et al., 2010]
2010-2011	10	45	AYÖ	Bolu	Kent	PAH'lar ve Pestisitler	[Köprü et al., 2012]
2011	12	187	AYÖ	B.Çekmece	Y.Kent/Kent	Temel iyonlar, temel ve eser elementler ve PAH'lar	Mevcut Çalışma

AYÖ: Ardışık yağmur örnekleyici, ATÖ: Ardışık toplam örnekleyici, TÖ: Toplam örnekleyici, K/Y Ö: Kuru/Yaş örnekleyici, YÖ: Yaş örnekleyici, YSÖ: Yüzey suyu örnekleyici. () içi sayılar istasyon sayılarıdır. Y.Kent: Yarı kentsel, Kent: Kentsel, End: Endüstriyel tipli istasyonlardır.

3. MATERİYAL ve METOT

Bu çalışmada, araştırmanın tasarımı ve yaklaşımları dikkate alındığında kullanılan yöntemler; örnekleme, kimyasal tayinler ve veri analizi başlıkları altında üç ana kısımdan oluşmaktadır.

İlk olarak (Bölüm 3.1 ve 3.2) çalışma alanı hakkında genel bilgiler verilmiş olup çalışma alanında çalışma süresince kaydedilen yerel meteorolojik özelliklerine değinilmiştir. Takip eden kısımlarda (Bölüm 3.3), yağ ve kuru birikim örneklerin toplanmasında kullanılan örnekleme sistemleri, bu sistemlerin tasarım ilkeleri ve çalışma prensipleri verilmiştir.

Dördüncü kısımda (Bölüm 3.4) yağ ve kuru birikim örneklerinin toplanması, ön işlemleri ve saklanması süreçlerinde izlenen arazi ve laboratuvar protokolleri ve yöntemleri detayları ile ele alınmıştır.

Beşinci kısımda (Bölüm 3.5), toplanan yağ ve kuru birikim örneklerinin fiziksel ve kimyasal analiz yöntemleri, analizlerde kullanılan cihaz ve ekipmanların detayları verilerek analiz sürecinde izlenen yöntemler, kimyasal analizler sonucunda elde edilen veri setlerine uygulanan istatistiksel analizler ve diğer hesaplama yöntemleri belirtilmiştir.

Son olarak (Bölüm 3.6), yapılan kimyasal analizler süresince yürütülen kalite kontrol ve kalite güvence çalışmaları, kör ve şahit numunelerin ölçüm değerleri ve analiz sonuçları üzerinde yaptıkları belirsizlikler, referans madde ölçüm başarımları ve sonucunda tüm analiz yöntemlerinin ve metotların saptama ve tayin limitleri, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım değerleri ile tartışılmıştır.

3.1. Örnekleme İstasyonunun Karakterizasyonu

Birikim örnekleri içerisindeki kimyasal türlerin konsantrasyonları, örneklerin toplandıkları yere ve zamana bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Bu değişiklikler, en fazla emisyon kaynaklarına yakın noktalarda görülmektedir. Çünkü örnekler yağış esnasında atmosferik yıkanma yoluyla alıcı yerel bölgenin atmosfer yapısından doğrudan etkilenmektedirler. Bunun yanında, hava kalitesinin dış ortam

atmosferinden direkt ölçülmesi suretiyle yapılan çalışmalar, yer seviyesine yakın olması itibarıyla insan ve çevre sağlığını etkileyebilecek hava kalitesini daha iyi yansıtabilmektedir. Örneklem bölgesi seçilirken en önemli kriter nerede örneklem yapılacağıdır. Çünkü yapılacak örneklem, çalışmanın güvenilirliğini belirleyeceği gibi aynı zamanda yapılan ölçümlerin geçerliliğini de belirleyecektir. Örneklem ve ölçümler için seçilecek olan istasyon, o bölgeyi temsil edici nitelikte olmalıdır. Örneklem noktasının çalışılan bölgeyi temsil edici olabilmesi için seçilen nokta:

- SO₂ ve NO_x emisyon kaynaklarından en az 100 m uzak olmalıdır
- Eysel ısınmadan dolayı oluşan emisyon kaynaklarına en az 100 m uzak olmalıdır.
- NH₃ emisyonu açısından hayvan çiftliği ve zirai faaliyetlerin yapıldığı yerlerden az 500 m uzak olmalıdır.
- Aşırı miktarda toz/partikül madde emisyonu olan açık toprak alanı, hafriyat alanı, fabrika, otoyol, vb. noktasal yada hareketli kaynaklara en az 100 m uzak olmalıdır.
- Kullanımın az olduğu ara yollara en 100 m, trafik yoğunluğunun fazla olduğu ana yollara ise en az 500 m uzaklıkta olmalıdır.
- Bina, duvar, ağaç vb. engellerden en az 10 m uzakta bulunmalıdır.

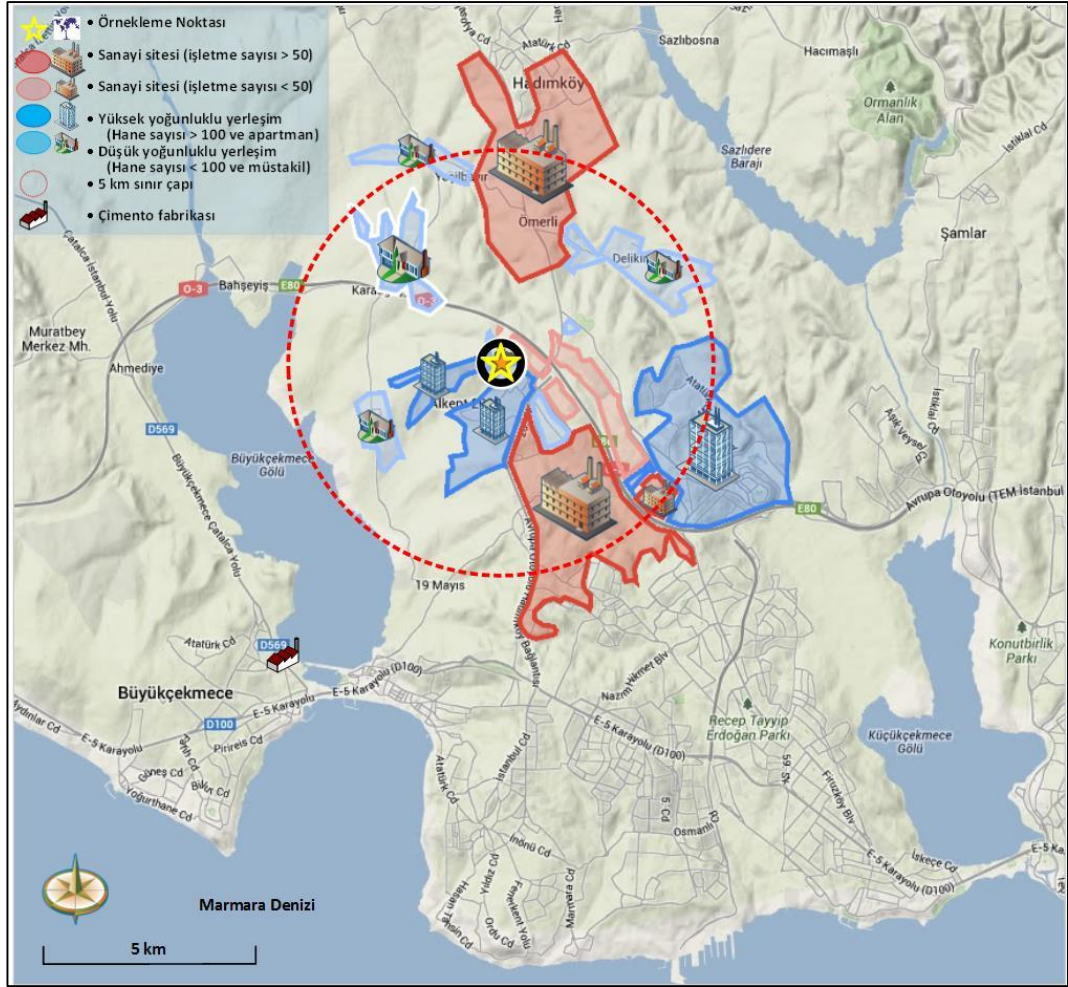
Örneklem noktası belirlenirken temelde örneklem alanı ve örneklem bölgesiyle ilgili olarak mevcut kriterler dikkate alınmıştır [Alagha, 2000], [EMEP, 2001], [Karaca, 2005]. Çalışmanın güvenlik ve başarısını sağlayabilmek için, üçüncü şahıslar, evcil veya vahşi hayvanlara karşı güvenlik amaçlı tedbirler alınmalı, alanın elektrik bağlantısı ve alt yapısının da bu çalışmayı yürütebilecek yeterlilikte olmalıdır. Örneklem noktasına kısa sürede ve kolay ulaşım, örneklerin toplanmasından hemen sonra yapılması gerekli olan analizler, ön işlemler, örneklerin korunması ve saklanması vb. kriterler de dikkate alınmalıdır. Yukarıda belirtilen temsil edicilik, güvenlik ve başarı kriterleri çerçevesinde, örneklem alanı ve bölgesi için en ideal yer olarak Fatih Üniversitesi yerleşke alanı içerisinde 2007 yılında kurularak güvenliği ve altyapı yeterliliği sağlanmış olan Çevre Mühendisliği bölümü “Hava Kalitesi İzleme İstasyonu” (41,0898° K, 28,6192° D) seçilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Fatih Üniversitesi hava kalitesi izleme istasyonu.

Fatih Üniversitesi yerleşkesinde belirlenen alanın en az 20 m yakınında, örnekleme alanın mikro meteorolojisini etkileyecek ağaç, duvar, bina vb. herhangi bir engel bulunmamaktadır. Seçilen örnekleme istasyonu, Büyükçekmece Gölü'ne 5 km, Sazlıdere Barajı'na 7 km, Marmara Denizi'ne 8,5 km ve Karadeniz'e 28 km uzaklıkta olup deniz seviyesinden yüksekliği yaklaşık olarak 140 m'dir. Ayrıca istasyon, TEM otoyolundan (E-80), en yakın sanayi sitesinden, tarım faaliyetlerinin görüldüğü en yakın alanlardan ve hayvancılık faaliyetlerinin yapıldığı en yakın yer olan Karaağaç Köyü'nden yaklaşık olarak 1 km uzaklıktadır.

EMEP istasyonları genellikle kent merkezine uzak ve kırsal bölgelerde konumlanmış olup şehir, endüstri ve ana yollara 50 km uzaklık şartına uyum sağlamaktadırlar. Bu çalışmada seçilen örnekleme istasyonu, bulunduğu bölge ve alan itibarıyla şehir, endüstri ve ana yollara 50 km uzaklık şartını sağlamamakta olup, kentsel bölge niteliği taşımaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Örnekleme istasyonunun coğrafi konumu.

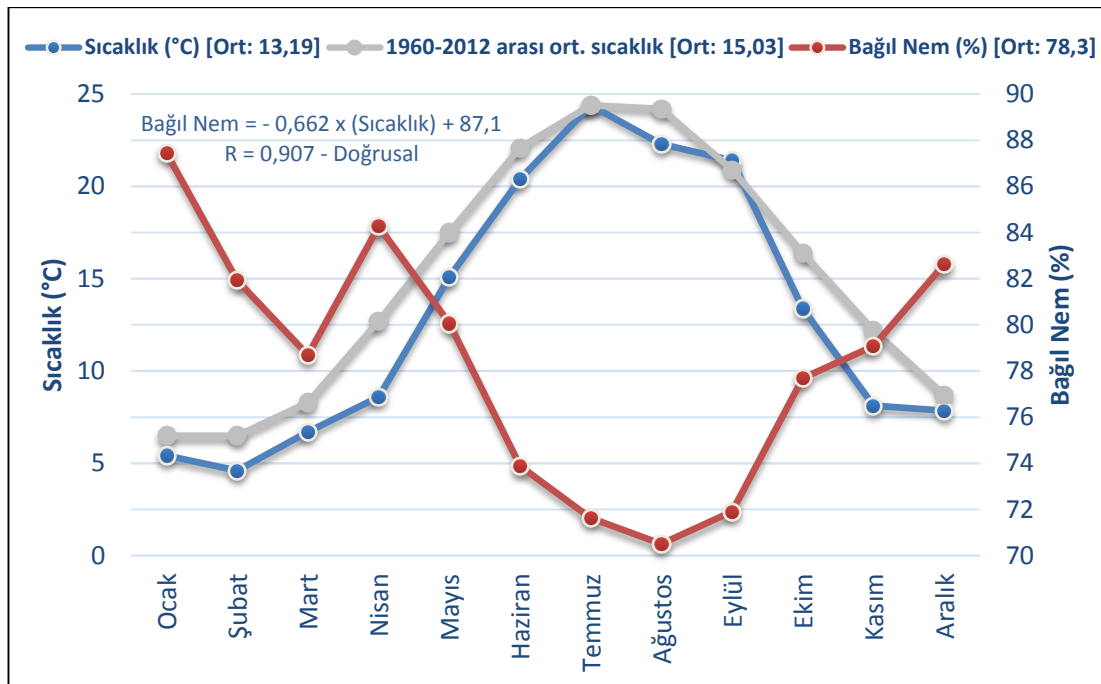
Atmosferik türlerin emisyonları açısından örnekleme bölgesinin etkilenmesi olası olan alansal ve noktasal kaynaklar aşağıda özetlenmiştir.

- Trafik: Yerleşim bölgelerindeki trafik, E5 otoyolu, TEM otoyolu, Bağlantı yolları,
- Sanayi Bölgeleri: Birlik küçük sanayi sitesi, Bakır ve pirinç sanayicileri toplu iş yerleri, Kıraç ve Çakmaklı sanayi bölgeleri, Hadımköy sanayi bölgesi, Isıso ısı sanayi sitesi, Alüminyumcular sanayi sitesi (ALKOP), Akçansa çimento fabrikası,
- Yerleşim Bölgeleri: Büyükçekmece belediyesi, Esenyurt belediyesi, Arnavutköy belediyesi, Başakşehir belediyesi, Çatalca belediyesi ve Beylikdüzü belediyesi.

3.2. Örnekleme Bölgesindeki Yerel Meteoroloji

Hava kirliliği konusunda yapılan çalışmalarda, atmosferde örneklenen ve analiz edilen kimyasal türlerin meteorolojik parametrelerden doğrudan ya da dolaylı olarak etkilendikleri bilinmektedir. Bu etkilerin doğru olarak belirlenebilmesi için örnekleme yapılan bölgeyi temsil eden meteorolojik verinin temin edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, örnekleme istasyonunun yakınına örnekleme periyodundan önce Davis Vantage Pro™ marka kablosuz meteoroloji istasyonunun kurulumu ve kontrolleri yapılarak örnekleme süresi boyunca yağış miktarı (mm), sıcaklık (°C), bağıl nem (%), rüzgar hızı (m/sn) ve rüzgar yönü gibi temel meteoroloji veriler 15 saniyelik çözünürlükte kaydedilmiştir.

Örneklemenin yapıldığı 2011 yılına ait yerel sıcaklık ve bağıl nem değerlerinin aylık ortalamaları ile İstanbul ili geneline ait 1960 ile 2012 yılları arasında uzun süreli ölçülen sıcaklık değerlerinin aylık ortalamaları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



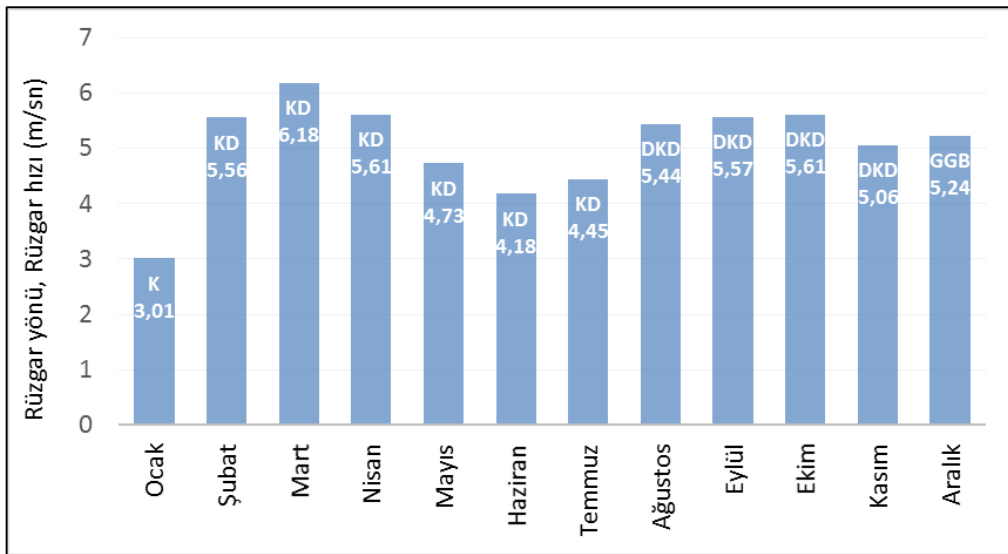
Şekil 3.3: Sıcaklık ve bağıl nem değerlerinin 2011 yılı aylık değişimleri.

Buna göre, örnekleme bölgesinde 2011 yılında ölçülen aylık sıcaklık değerleri, Eylül ayı hariç, İstanbul ili uzun süreli aylık sıcaklık değerlerinden düşüktür. 2011 yılı

ile uzun süreli aylık sıcaklık değerleri arasındaki en büyük değişimler sırasıyla Kasım (% 33,5) ve Nisan (% 32,3) aylarında gözlemlenmiş olup en küçük değişimler ise Temmuz (% 0,1) ve Eylül (% 2,4) aylarına aittir. Örnekleme bölgesindeki yıllık ortalama bağıl nem, % 78,3 olarak kaydedilmiştir. Örnekleme bölgesindeki yıllık ortalama sıcaklık değeri 13,19 °C olarak kaydedilirken, İstanbul ili için uzun süreli yıllık ortalama sıcaklık değeri 15,03 °C olarak belirlenmiştir. Örnekleme bölgesinde ölçülen sıcaklık ve bağıl nem parametrelerinin aylık ortalama değerleri arasında negatif ve kuvvetli bir ilişim bulunmuştur ($R = 0,892$).

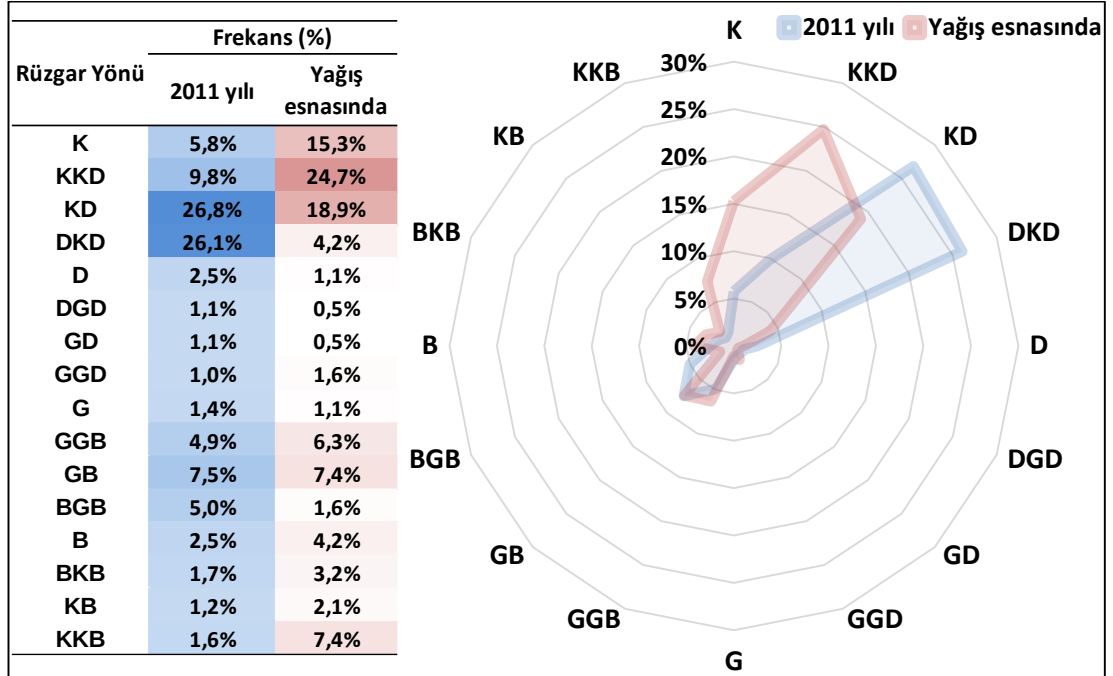
Örnekleme bölgesindeki yıllık ortalama sıcaklık değeri olan 13,19 °C'den düşük sıcaklık değerleri gözlemlenen Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Kasım ve Aralık ayları "Soğuk Dönem", 13,19 °C'den yüksek sıcaklık değerleri gözlemlenen Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim ayları "Sıcak Dönem" olarak sınıflandırılmıştır. Bölüm 4'te yer alan toplam birikim, ardışık yaş birikim ve kuru birikim örneklerinde ölçülen kimyasal türlerin birikim değerlerinin, yüzdesel dağılımlarının, vb. sonuçlarının dönemsel karşılaştırılmaları, burada sınıflandırılan sıcak ve soğuk dönemlere göre yapılmıştır.

Örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar hızı aylık ortalama değerleri ve aylık en çok tekrarlanan rüzgar yönleri Şekil 3.4'de verilmiştir. Kış, İlkbahar, Yaz ve Sonbahar mevsimlerinde kaydedilen ortalama rüzgar hızı ve hakim rüzgar yönleri sırasıyla 4,60 (K), 5,51 (KD), 4,69 (KD) ve 5,41 m/sn (DKD)'dir.

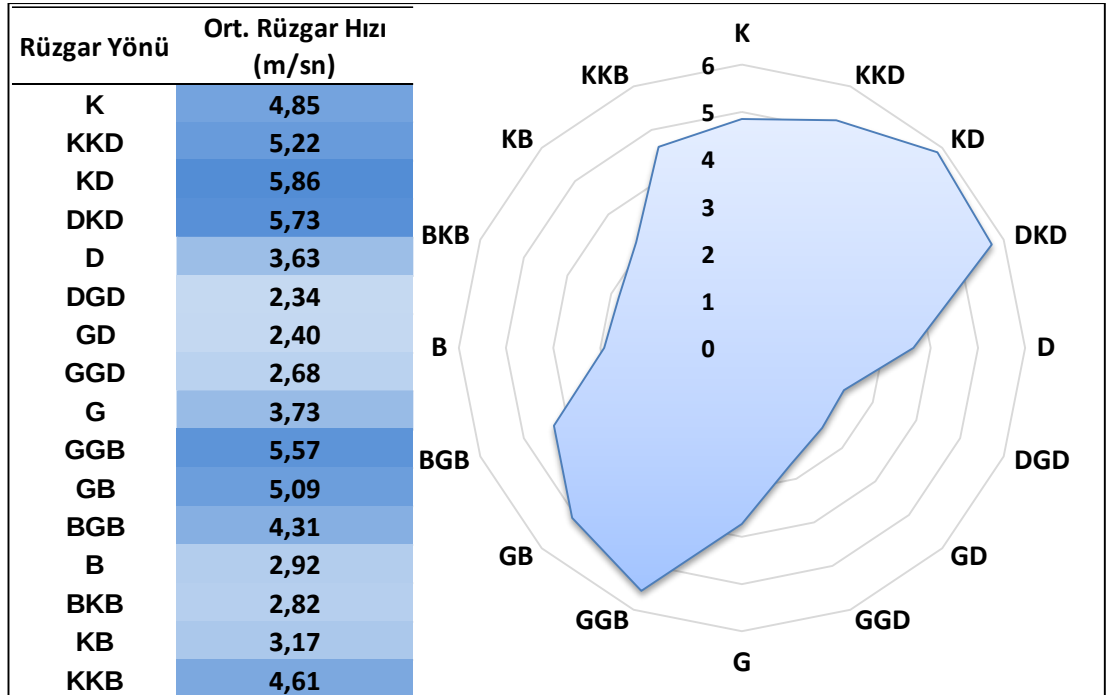


Şekil 3.4: Rüzgar hızı ve rüzgar yönü verilerinin aylık değişimleri.

Örnekleme bölgesinde bütün yıl için ve sadece yağış olaylarının olduğu zamanlarda ölçülen rüzgar yönlerinin frekans değerleri Şekil 3.5'te, ölçülen rüzgar yönlerine ait ortalama rüzgar hızları da Şekil 3.6'da verilmiştir.



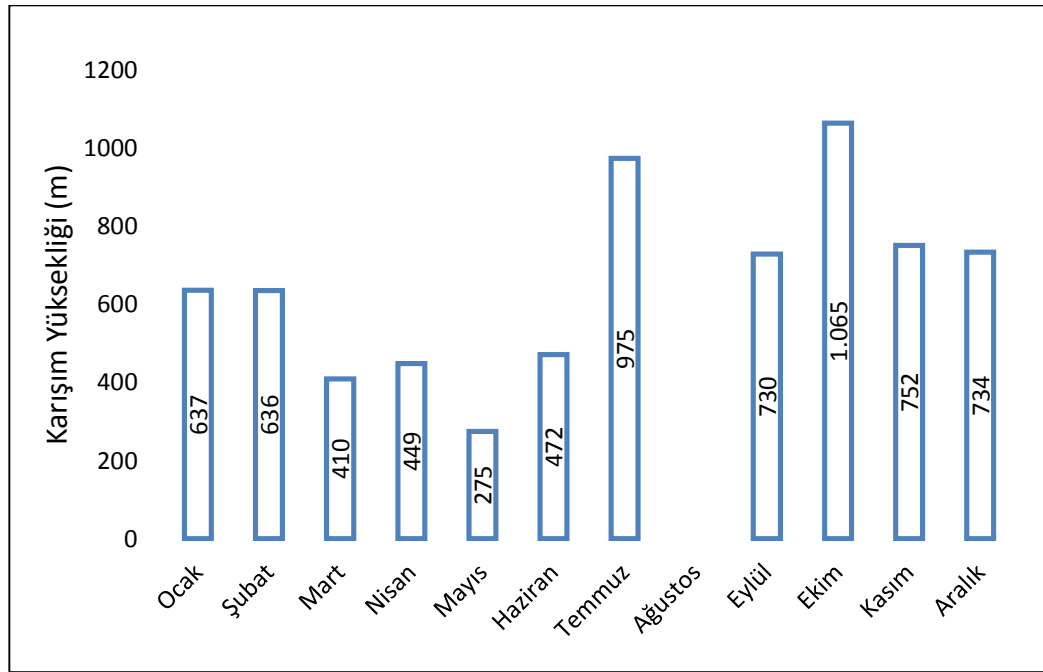
Şekil 3.5: Örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar yönlerinin frekans değerleri.



Şekil 3.6: Örnekleme bölgesindeki rüzgar yönlerine ait ortalama rüzgar hızları.

Şekil 3.5 incelendiğinde, örnekleme bölgesinin 2011 yılındaki hakim rüzgar yönleri KD ve DKD olup bu iki yön toplam frekansın % 53'ünü açıklamaktadır. Yağış olaylarının meydana geldiği zaman aralıklarında ölçülen hakim rüzgar yönleri ise K, KKD ve KD yönleri olup bu üç yön toplam frekansın % 59'unu açıklamaktadır. Yağışlar esnasında frekans değerleri % 5'in üzerinde olan diğer yönler GGB, GB ve KKB'dir. Yağışlar esnasında güneyli yönlerin toplam frekans değerleri yaklaşık olarak % 19'dur.

Ardışık yağmur örnekleyici ile toplanan tüm yağış olaylarının meydana geldiği zaman aralıkları için hesaplanan karışım yüksekliklerinin aylık ortalamaları Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Yağış süreleri için hesaplanan karışım yüksekliklerinin aylık ortalamaları.

Örnekleme bölgesine ait karışım yükseklikleri, Amerikan Ulusal Okyanus ve Atmosfer Yönetimi'nin (NOAA) internet sitesi üzerinde çalışan (<http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php>) ve GDAS (Global Data Assimilation System) meteoroloji veri tabanını kullanan karışım yüksekliği hesaplama modeli sonuçlarına dayanmaktadır. Örnekleme noktasına ait koordinatlar ve yağış olaylarının başlangıç ve bitiş zamanları, NOAA'nın karışım yüksekliği hesaplama modülüne girilerek ardışık yağmur örnekleyici ile toplanan tüm yağış olaylarına ait karışım yükseklikleri kaydedilmiştir. Temmuz, Eylül, Ekim, Kasım ve Aralık aylarında

gerçekleşen yağış olayları için elde edilen karışım yükseklikleri ortalamaları, tüm karışım yüksekliği verisinin ortalama değeri olan 660 m'den yüksektir. İlkbahar'da ve Haziran ayında gözlemlenen yağış olaylarına ait karışım yükseklikleri ortalamaları, 500 m'nin altında seyretmiştir.

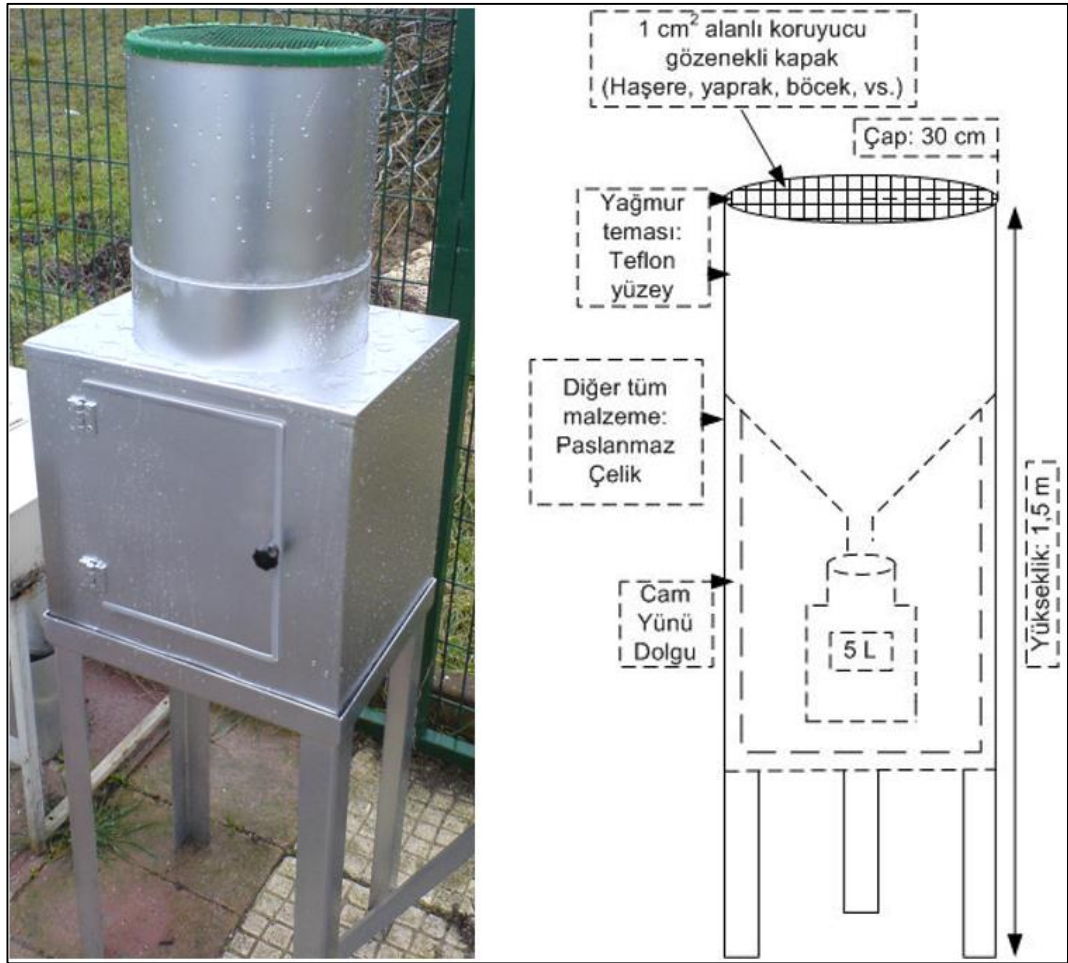
3.3. Yaş ve Kuru Birikim Örnekleme Ekipmanları

Çalışma boyunca toplanan yaş ve kuru birikim örnekleri için iki farklı tipte örnekleyici kullanılmıştır. Örnekleyici tiplerinin, örneklerdeki kimyasal içeriğe olan olası etkilerinin karşılaştırılabilmesi için her iki tip örnekleyicinin de yükseklikleri 1,5 m ve örneklerin toplandığı haznelerin çapları 30 cm olarak belirlenmiştir. Yaş ve kuru birikim örneklerindeki kimyasal türler ile örnekleme esnasında temas yüzeyindeki yüzey aktif türlerle meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonların en aza indirilmesi açısından örneklerin örnekleme şişelerine girinceye kadar temas ettikleri tüm yüzeyin malzemesi Teflon olarak seçilmiştir. Toplam ve ardışık yaş birikim örneklerinin toplandığı şişelerin muhafazası için tamamen kapalı bir ortam sağlanmıştır. Ayrıca örneklerin, örnekleyiciden alınana kadar geçen sürede dış ortam sıcaklığından çok fazla etkilenmemeleri için örnekleyicilerin metal aksamında dolgu malzemesi olarak cam yünü kullanılmıştır. Tüm örnekleyicilerin metal aksamında paslanmaz çelik kullanılmıştır. Dış ortamdaki haşere, yaprak, böcek vb. madde ve canlıların örnekleri kirletmesini engellemek için, her iki örnekleyicinin de örnek toplama haznelerine gözenek alanı 1 cm² olan Teflon kaplamalı koruyucu kapak yerleştirilmiştir.

3.3.1. Toplam (Bulk) Örnekleyici

Toplam birikim örneklerinin toplanabilmesi için proje kapsamında iki adet toplam birikim örnekleyicisi tasarlanmış, üretimi sağlanmış ve devreye alınmıştır. Toplam birikim örnekleri için örnekleme periyodu bir ay olarak belirlenmiştir. Bölgenin önceki yağış bilgileri de göze alınarak örnekleme şişelerinin hacimleri 5 L olarak belirlenmiş ve örnekleyicilerinin tasarımları da bu bilgiler doğrultusunda yapılmıştır. Örnekleyicilerden birinin örnekleme şişesi malzemesi Nalgene® marka yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olarak seçilerek örneklerdeki iyon ve metallerin

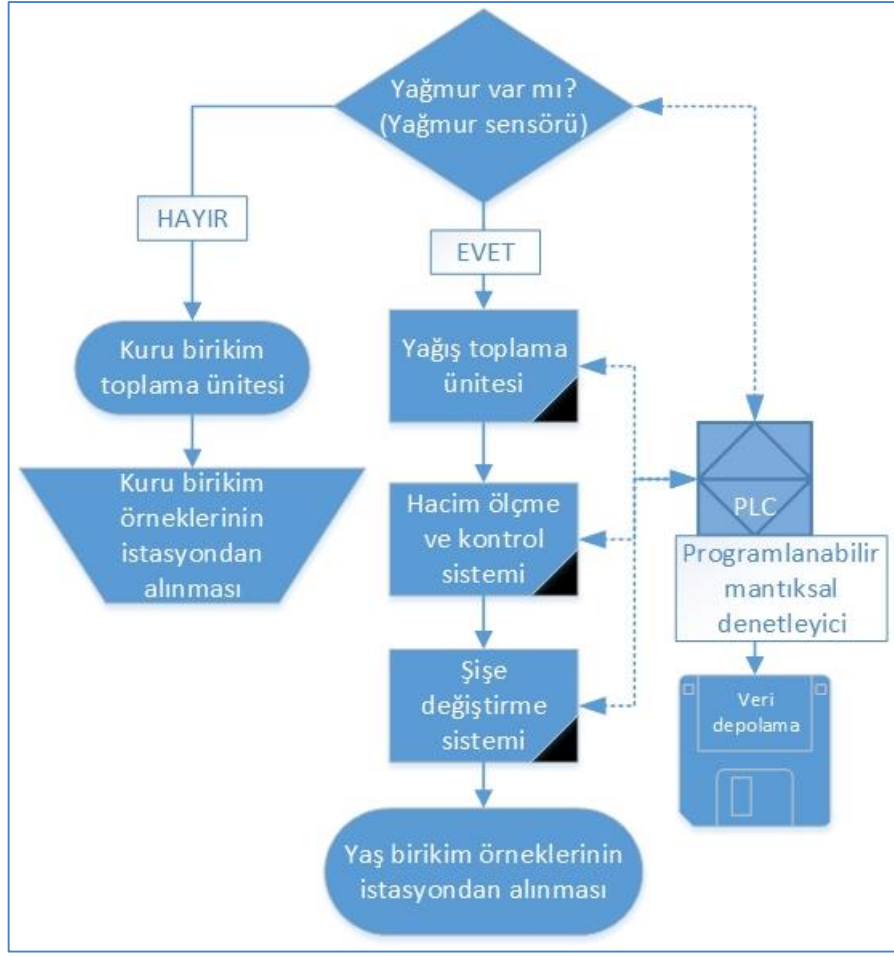
toplandığı şişelerin temas yüzeyleri ile olası kimyasal ve/veya fiziksel reaksiyonlarının en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Diğer örnekleyicinin örnekleme şişesi malzemesi amber cam olarak seçilerek PAH'ların herhangi bir güneş ışığının teması ile bozulmaları riski en aza indirilmeye çalışılmıştır. Toplam birikim örnekleyicisinin genel özellikleri ve görünümü Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Toplam örnekleyicinin görünümü ve genel özellikleri.

3.3.2. Ardışık Yağmur Örnekleyici

Örnekleme sürecinde ardışık yağmur örneklerinin ve kuru birikim örneklerinin toplanabilmesi için Fatih Üniversitesi Ardışık Yağmur Örnekleyicisi (AYÖ) kullanılmıştır. Bu örnekleyici daha önce yürütülen ve tamamlanan bir TÜBİTAK projesi kapsamında prototipi geliştirilen, üretilen ve başarılı bir şekilde kullanılan örnekleyicilerdendir. Örnekleyicinin çalışma şeması Şekil 3.9'da verilmiştir.

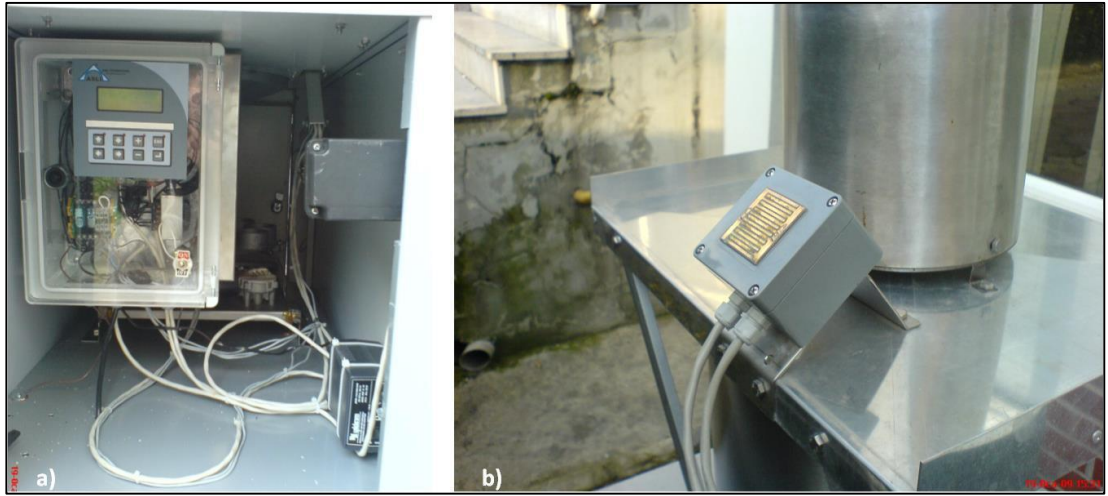


Şekil 3.9: Ardışık yağmur örnekleyici çalışma şeması.

Örnekleyici “yaş/kuru birikim örnekleyicisi” ilkesine göre yağ ve kuru birikim örneklerini toplamakta, toplanan yağ numuneleri de elektronik kontrollü bir valf sistemiyle ayrı ayrı şişelere hacimsel olarak (150 ml) ayırmaktadır. Örnekleyicide kullanılan yağmur algılayıcısı önceki çalışmalar sonucunda dış ortam şartlarına dayanıklılık, yağmur algılama hassasiyeti, yağış sonrası bekleme hassasiyeti, vs gibi teknik özellikler doğrultusunda oldukça başarılı olarak üretilmiştir. Bu örnekleyici sistemi ile her bir yağış olayı 1 ile 8 ayrı şişede istenen hacimlerde ayrı ayrı toplanabilmektedir. Örnekleyiciye ait fotoğraflar Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.10: a) Örnekleyicinin genel görünümü, b) ardışık örnekleme şişeleri ve haznesi.



Şekil 3.11: a) Örnekleyicinin PLC ünitesi, b) Örnekleyicinin yağmur algılayıcısı.

3.4. Örneklerinin Toplanması, Ön İşlemleri ve Saklanması

Bu çalışma kapsamında 2011 yılı boyunca toplam örnekleyici ile aylık olarak toplam 11 numune toplanmıştır. Ağustos ayında yağış kaydedilmediğinden dolayı toplam örnek sayısı 12'ye ulaşamamıştır. Her bir yağmur olayı için ayrı ayrı toplanan ardışık örneklerdeki ana olay ve ardışık olay sayıları ile AYÖ'nün kuru birikim ünitesinde toplanan kuru birikim örnek sayılarının aylık özetleri Tablo 3.1'de görülebilir. AYÖ ile toplanan toplam örnek sayısı 187 olup bunların 112'si ana olay 53'i ise ardışık olaydır. Örnekleme süresi boyunca AYÖ ile 59 adet ardışık olmayan yağış olayı örnekleme yapılmıştır. Bunun yanında, 52 adet iki alt olaylı, 16 adet üç alt olaylı, 4 adet dört alt olaylı ve 2 adet beş alt olaylı ardışık yağış olayı örnekleme yapılmıştır. Kuru birikim örneklerinin bir yıl boyunca iki haftada bir toplanması belirlenmiş fakat kuru birikim örnekleme 22 adet olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 3.1: AYÖ ile toplanan yağ ve kuru birikim örnek sayılarının aylık özetleri.

Aylar	Ana olay	Ardışık olay	Toplam olay	Kuru birikim örnek sayısı
Ocak	11	1	15	2
Şubat	12	4	19	2
Mart	15	9	24	2
Nisan	12	7	23	1
Mayıs	1	1	2	2
Haziran	7	4	13	2
Temmuz	2	2	7	3
Ağustos	-	-	-	1
Eylül	10	7	18	1
Ekim	14	4	19	2
Kasım	7	5	14	2
Aralık	21	9	33	2
<i>Toplam</i>	<i>112</i>	<i>53</i>	<i>187</i>	<i>22</i>

Çalışma boyunca toplanan birikim örnekleri toplandıkları gibi laboratuvara getirilmiş olup hacim, pH ve iletkenlik ölçümleri aynı gün içinde kısa sürede yapılmıştır. Örneklerin pH ve iletkenlik ölçümleri üçer defa yapılmış olup ölçümlerin ortalama değerleri rapor edilmiştir.

Kimyasal analizler öncesinde, iyon, metal ve PAH içeriği tayin edilecek olan yağ ve toplam birikim örneklerine uygulanan ilk üç işlem ortaktır ve aşağıda sırasıyla belirtilmiştir:

- İşlem 1: Toplanan yağ/toplam birikim örneklerinin hacmi, hassas dereceli silindir ile ölçülür.
- İşlem 2: Kalibrasyonu yapılan (pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri ile) EUTECH INSTRUMENTS® (Cyberscan pH 11- pH/mV/°C Meter) markalı pH metre ile yağ/toplam birikim numunesinin pH'sı ölçülür.
- İşlem 3: Kalibrasyonu yapılan (1413 μ S/cm kalibrasyon çözeltisi ile) EUTECH INSTRUMENTS® (Cyberscan CON 11- Conductivity/TDS/°C Meter) markalı iletkenlik ölçer cihazı ile yağ/toplam birikim numunesinin iletkenlik değeri ölçülür.

Örneklerin iyon ve metal içeriğini tayin etmek için yağ ve toplam birikim örneklerine yukarıdaki ilk üç adımdan sonra uygulanan işlemler aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.

- İşlem 4: Yağ/toplam birikim numunesinin çözünmeyen kısmının ayrılması için, birikim örneği Sartorius® marka 0,45 μ m gözenek çapında selüloz asetat filtre kullanılarak 250 ml hacimli Nalgene® marka HDPE malzemeden yapılmış filtrasyon sisteminde Rocker 500 marka vakum pompası yardımıyla süzülür.
- İşlem 5: Yağ/toplam birikim örneğinin çözünmeyen kısmını içeren filtre, 60 cm çapında plastik petri kabının içine konur, dış ortam havası ile temasını kesmek için parafilmleir ve buzdolabında +4 °C'de saklanır.
- İşlem 6: Yağ/toplam birikim örneğinin çözünen kısmı, saf su ile temizlenmiş ilk toplandıkları şişelerde buzdolabında +4 °C'de saklanır.

Kimyasal analizler öncesinde, PAH içeriği tayin edilecek olan yağ ve toplam birikim örneklerine yukarıdaki 1, 2 ve 3 nolu işlemlerden sonra uygulanan işlemler aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.

- İşlem 4: Yaş/toplam birikim numunesinin çözünmeyen kısmının ayrılması için, birikim örneği Millipore® marka 0,7 µm gözenek çapında cam yünü (glass-fiber) filtre kullanılarak 1 L hacimli Sartorius® marka cam malzemedan yapılmış filtrasyon sisteminde Rocker 500 marka vakum pompası yardımıyla süzülür.
- İşlem 5: Yaş/toplam birikim örneğinin çözünmeyen kısmını içeren filtre katlanarak 25 ml hacimli uzun amber cam tüpün içerisine konur, 15 ml aseton-hekzan karışımı (GC grade, Merck®, Germany) eklenir ve teflon malzemedan tapılmış kapak ile ağzı kapatılır. Buzdolabında +4 °C'de saklanır.
- İşlem 6: Yaş/toplam birikim örneğinin çözünen kısmı, saf su ile temizlenmiş ilk toplandıkları şişelerde PAH'ların mikrobiyal parçalanmasını engellemek amacıyla timol ilavesi ile buzdolabında +4 °C'de saklanır [Ayers et al., 1998].

Kimyasal analizler öncesinde, temel ve eser element ve PAH içeriği tayin edilecek olan kuru birikim örneklerine uygulanan işlemler aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.

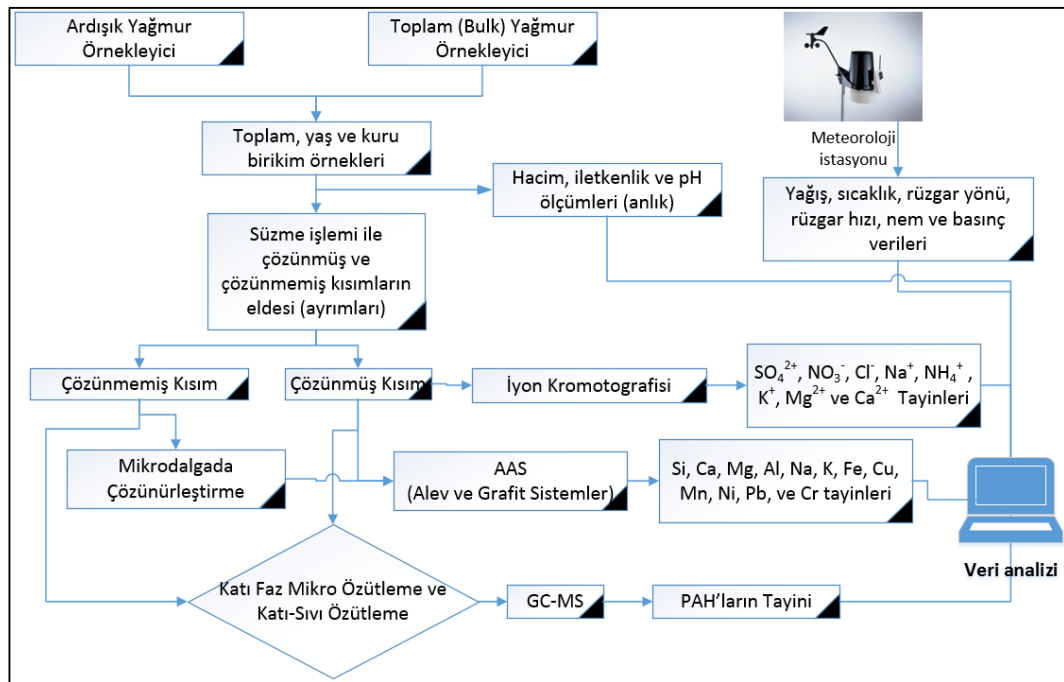
- Ardışık yağmur örnekleyicinin kuru birikim haznesinde toplanan kuru birikim örnekleri haznenin tüm yüzeyi 250-300 ml hacminde ultra saf su ile yıkanarak 500 ml'lik HDPE şişelere alınır ve laboratuvara getirilir.
- Kuru birikim örneklerini içeren saf su, inorganik ve organik türlerin tayinlerinin ayrı yöntemlerle yapılmasından dolayı hacim olarak hassas dereceli silindir kullanılarak ikiye ayrılır.
- Temel ve eser element analizleri yapılacak kısımda, kuru birikim örneklerinin saf sudan ayrılması için Sartorius® marka 0,45 µm gözenek çapında selüloz asetat filtre kullanılarak 250 ml hacimli Nalgene® marka HDPE malzemedan yapılmış filtrasyon sisteminde Rocker 500 marka vakum pompası yardımıyla süzülür.
- Kuru birikim örneklerini içeren filtre, 60 cm çapında plastik petri kabının içine konur, dış ortam havası ile temasını kesmek için parafilmleir ve buzdolabında +4 °C'de saklanır.
- PAH analizleri yapılacak kısımda, kuru birikim örneklerinin saf sudan ayrılması için Millipore® marka 0,7 µm gözenek çapında cam yünü (glass-fiber) filtre

kullanılarak 1 L hacimli Sartorius® marka cam malzemeden yapılmış filtrasyon sisteminde Rocker 500 marka vakum pompası yardımıyla süzülür.

- Kuru birikim örneklerini içeren filtre katlanarak 25 ml hacimli uzun amber cam tüpün içerisine konur, 15 ml aseton-hekzan karışımı (GC grade, Merck®, Germany) eklenir ve teflon malzemeden yapılmış kapak ile ağzı kapatılır. Buzdolabında +4 °C'de saklanır.

3.5. Analiz Yöntemleri

Çalışma kapsamında kullanılmış olan analiz yöntemleri Şekil 3.12'de genel hatları ile gösterilmiştir. Analizlerde kullanılmış olan tüm standartlar ve çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır. İlgili türlere ait olan ana stok ve ara stok karışımları + 4°C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.12: Analiz yöntemlerinin genel iş akış diyagramı.

3.5.1. Temel İyonların Analizleri

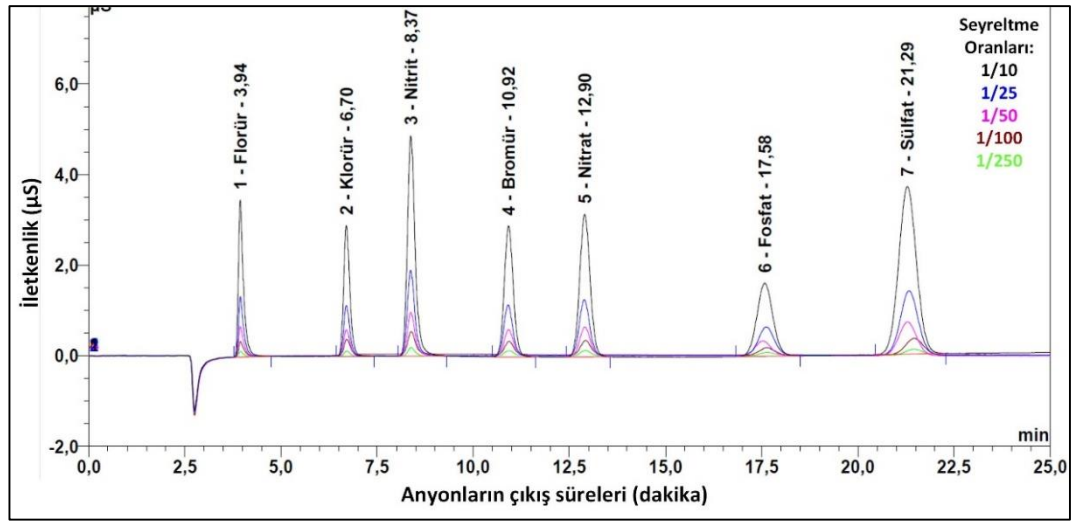
Çevresel su numunelerinde genellikle çözünmüş halde bulunan Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi anyonlar ile Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi katyonlar yaş birikimin önemli ve temel bileşenleridirler. İyon kromatografi, yüksek ve düşük konsantrasyonda çeşitli anyonların ve katyonların miktar tayininde kullanılan çok yönlü, seçici, hızlı ve hassas bir metottur. Temel olarak iyonları ve polar bileşikleri ayırmak için adapte edilmiş bu teknik klinik, gıda, ilaç endüstrilerinde, çevresel örneklerde ve diğer birçok alanda karşılaşılan iyon analizi çözümlerinde kullanılmaktadır [Colenutt and Trenchard, 1985].

Bu çalışma boyunca toplanan ardışık ve toplam birikim örneklerinin çözünmüş kısımlarındaki temel anyon ve katyon analizleri Dionex® ICS 1100 model İyon Kromatografi (IC) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Analizi yapılacak örnekler 5 ml hacimli viallere konarak IC sisteminin 50 vial kapasiteli otomatik örnekleyicisine yerleştirilirler. Sistemde bir örneğe ait anyon ve katyon analizleri iki farklı metotla yapılmakta olup bu iki metot arası geçiş için kolon, baskılayıcı (supressor), mobil faz vb. gibi ölçüm unsurları, ölçülen anyon ve katyonlar bazında aşağıda verildiği şekilde değiştirilmiştir.

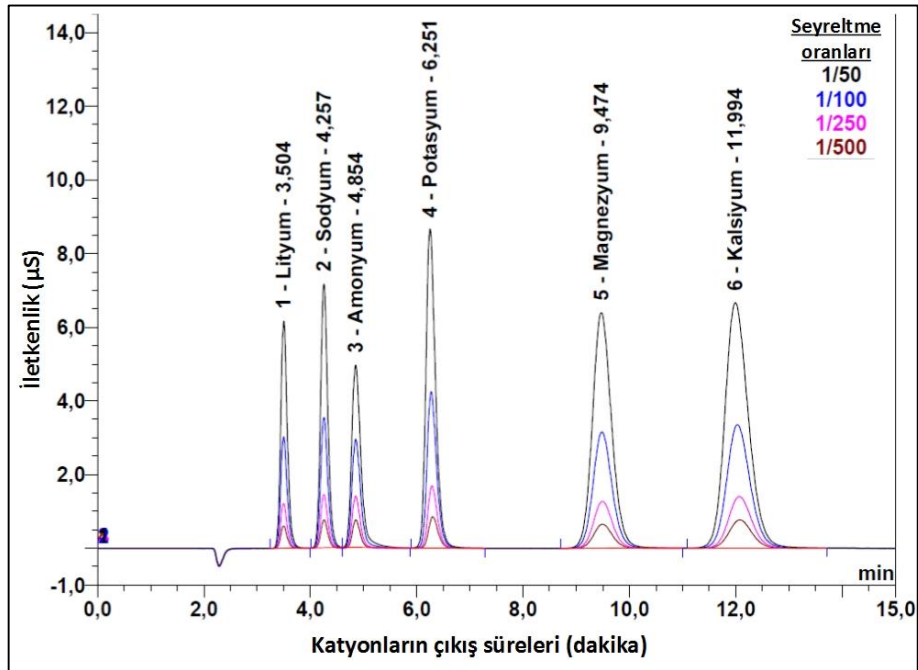
F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının analiz metodunda, mobil faz olarak 1 ml/dk'lık akış ile 9 mM'lık sodyum karbonat (Na_2CO_3), AS9-HC anyon kolonu, ASRS Ultra (4 mm) baskılayıcı, 24-30 μS arka plan iletkenliği, 45 mA'lık baskılayıcı akımı ve 30 °C'lik hücre ve kolon sıcaklığı kullanılmıştır. Kullanılan anyon metodunun analiz süresi 25 dk'dır. Anyon metodunun kalibrasyonunda "Dionex Seven Anion Standard" kullanılmıştır. Anyon türlerinin çıkış süreleri ve iletkenlik değerleri, farklı seyreltme oranlarına göre hazırlanan kalibrasyon standartları için elde edilen anyon kromatogramında gösterilmiştir (Şekil 3.13).

Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} katyonlarının analiz metodunda mobil faz olarak 1 ml/dk'lık akış ile 30 mN'lik H_2SO_4 , CS-12A katyon kolonu, CSRS 300 (4 mm) baskılayıcı, 2 μS 'den küçük arka plan iletkenliği, 88 mA'lık baskılayıcı akımı ve 30 °C'lik hücre ve kolon sıcaklığı kullanılmıştır. Kullanılan katyon metodunun analiz süresi 15 dk'dır. Katyon metodunun kalibrasyonunda "Dionex Six Cation Standard" kullanılmıştır. Katyon türlerinin çıkış süreleri ve iletkenlik değerleri, farklı seyreltme

oranlarına göre hazırlanan kalibrasyon standartları için elde edilen katyon kromatogramında gösterilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.13: Anyon kalibrasyon standartlarına ait örnek kromatogram.



Şekil 3.14: Katyon kalibrasyon standartlarına ait örnek kromatogram.

3.5.2. Temel ve Eser Elementlerin Analizleri

3.5.2.1. Mikrodalga Örnek Çözünürleştirme

Yaş ve toplam birikim örneklerinin çözünmemiş kısımların ve ayrıca kuru birikim örneklerinin element tayinlerinin yapılabilmesi için gerekli olan çözünürleştirme işlemlerinde CEM® (MARS XPress Corporation, Matthews, NC, USA) marka mikrodalga fırın kullanılmıştır. Kullanılan mikrodalga fırın ile bir seferde 40 numune çözünürleştirilebilmektedir. Partikül örneklerinin çözünürleştirilmesi için literatürde asit kombinasyonları çeşitli matrisler halinde kullanılmış ve optimum olan asit karışımı belirlenmiştir [Pekney and Davidson, 2005], [Swami et al., 2001], [Yang et al., 2002]. Kullanılan asit kombinasyonu HNO_3 , hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroflorik asit'ten (HF) oluşmaktadır. Bu çalışmada en iyi asit kombinasyonu, referans madde temel alınarak bir dizi çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra şu şekilde belirlenmiştir: 5 ml HNO_3 (%65, suprapur, © Merck KGaA, Darmstadt, Germany), 4 ml H_2O_2 (30%, suprapur, © Merck KGaA, Darmstadt, Germany) ve 0,5 ml HF (40%, suprapur, © Merck KGaA, Darmstadt, Germany). İşlem sırası aşağıdaki gibidir:

- 0,45 μm gözenek çaplı selüloz asetat filtre üzerinde filtre edilen yaş ve toplam birikim örneklerindeki çözünmemiş kısımlar ve kuru çökeltme örnekleri mikrodalga fırın için üretilmiş olan teflon tüpün içine yerleştirilir. Üzerine HNO_3 , H_2O_2 ve HF karışımı sırası ile ilave edildikten sonra teflon tüpler cihaz prosedürüne uygun şekilde kapatılırlar ve çözünürleştirilme işlemi için mikrodalga fırına yerleştirilirler.
- 20 dakikalık sürede cihazın maksimum gücünde (1600 W) sıcaklık 210°C 'ye yavaş yavaş yükseltilir.
- Ulaşılan basınç ve ısı şartları altında 30 dakika süreyle bekletilir.
- 10 dakika süreyle cihazın otomatik soğutma işlemi gerçekleşir.
- Cihaz kapatılır ve 15 dakika teflon kapların soğuması için beklenir.
- Soğuma işleminden sonra çözünürleştirilmiş örnekler HDPE balon jodelere alınır ve 25 ml'ye ultra saf su ilave ederek tamamlanır. Nihai hacmi 25 ml olan çözünürleştirilmiş örnekler HDPE malzemeden yapılmış 50 ml'lik şişelere transfer edilir ve element tayinlerine kadar $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanır.

3.5.2.2. Atomik Absorbsiyon/Emisyon Spektrofotometri

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri (AAS) gaz fazındaki atomların ışığı absorblama/emme miktarlarını ölçme tekniğine dayalı bir sistemdir. Tayini yapılacak örnek sıvı veya katı olabilir ancak analit atomları veya iyonları atomize edilmelidir. Atomize hale gelen hedef analitler oyuk katot lambadan gelen UV ve görünür bölgedeki ışığı emerler. Analitin miktarı (konsantrasyonu) emme/ışınım (absorbsiyon/emisyon) miktarı ölçülerek tayin edilir. Tayini yapılacak analitin konsantrasyon değerleri, cihazın konsantrasyon değerleri bilenen bir standart kullanarak kalibre edilmesinden sonra ölçüm eğrisinin çıkarılması sureti ile yapılabilmektedir.

AAS'nin başlıca bileşenleri, analiz edilecek elementin absorblayacağı ışığı üreten ışık kaynağı, örnek çözeltinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, hedef analit için çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırt edilmesini sağlayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. AAS'de kullanılan ışık kaynağı genellikle oyuk katot lambadır ve tayini yapılacak her bir element için ayrı ve özel bir oyuk katot lamba bulunmaktadır [Skoog and Leary, 1992].

Bu çalışmada Varian® marka SpectrAA 240 FS model AAS cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın atomizasyon kısmı üç farklı modülden oluşmaktadır; a) alev (AAAS), b) grafit fırın (GFAAS) ve c) hidrür (HGAAS). Örneklerdeki Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na ve Si elementlerinin AAAS ve AAES ölçümleri için belirlenen çalışma şartları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: AAAS ve AAES tayinlerinde kullanılan optimum işletme şartları.

Element	Kalibrasyon aralığı (mg/L)	Alev türü (Oksitdan/Yakıt)	Oksidan debisi (L/dk)	C ₂ H ₂ debisi (L/dk)	Lamba akımı (mA)	Dalga boyu (nm)	Aralık (Slit) genişliği (nm)
Al	0,5-100	N ₂ O/C ₂ H ₂	10,4	6,95	10	309,3	0,5
Ca	1-10	N ₂ O/C ₂ H ₂	11,0	6,35	12	422,7	0,5
	5-100	N ₂ O/C ₂ H ₂	11,0	6,35	12	239,9	0,2
Cu	0,1-1	Hava/C ₂ H ₂	13,5	2,00	10	324,8	0,5
Fe	0,5-100	Hava/C ₂ H ₂	13,5	2,00	10	372,0	0,2
K	0,5-10	Hava/C ₂ H ₂	13,5	2,00	*	766,5	0,2
Mg	0,5-25	Hava/C ₂ H ₂	13,5	2,00	8	202,6	1,0
Na	1-100	Hava/C ₂ H ₂	13,5	2,00	*	589,0	0,2
Si	10-100	N ₂ O/C ₂ H ₂	11,0	7,60	10	251,6	0,2
	50-400	N ₂ O/C ₂ H ₂	11,0	7,60	10	250,7	0,5

* Element lambası kullanılmamıştır. Ölçümler emisyon tekniğine göre yapılmıştır.

Tayini yapılacak analit için gerekli tayin sınırları $\mu\text{g/L}$ düzeyinde ise atomizasyon tekniği olarak genellikle grafit fırın kullanılmaktadır. Çalışmada Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, ve Si elementleri, örneklerdeki $\mu\text{g/L}$ seviyesindeki konsantrasyon değerleri nedeniyle GFAAS tekniği kullanılarak tayin edilmişlerdir. Grafit fırınlı atomizasyon yöntemi sırasıyla kurutma, külleştirme, atomlaştırma ve temizleme basamaklarından oluşmaktadır. Kurutma basamağı üç farklı adımdan oluşmakta olup ölçümü yapılan tüm elementlere aynı şekilde uygulanmıştır. Bu basamakta uygulanan sıcaklık programları sırasıyla 85°C 'de 5 sn, 95°C 'de 15 sn, 120°C 'de 10 sn olup kurutma basamağı toplamda 30 sn sürmektedir. Külleştirme, atomlaştırma ve temizleme basamakları sırasıyla 8 sn, 2,8 sn ve 2 sn olup dört basamağın sonlanması için gerekli olan toplam süre 42,8 sn'dir. Argon gazı örtüleyici/koruyucu gaz olarak kullanılırken belirsiz arka plan absorpsiyonunun düzeltilmesinde deteriyum lambası kullanılmıştır. Argon gazı, atomlaştırma evresi dışında diğer üç evrede 0,3 L/dk debi ile pirolitik kaplı grafit tüpün içinden geçmektedir. Ölçümü yapılan elementler için GFAAS işletme koşulları Tablo 3.3'de verilmiştir. GFAAS optimum işletme koşulları ve sıcaklık programları, cihazın (Varian® marka GTA 120 model) kullanım kılavuzu içerisinde belirtilen sınırlar ve önerilen değerler kullanılarak belirlenmiştir [Rothery, 1988].

Tablo 3.3: GFAAS tayinlerinde kullanılan optimum işletme şartları.

Element	Kalibrasyon aralığı ($\mu\text{g/L}$)	Labma akımı (mA)	Dalga boyu, λ (nm)	Aralık (Slit) genişliği (nm)	Enjeksiyon Hacmi (μL)	Külleştirme ($^{\circ}\text{C}$)	Atomlaştırma ($^{\circ}\text{C}$)	Temizleme ($^{\circ}\text{C}$)
Al	2,5-30	10	309,3	0,5	12	1000	2500	2500
Cr	0,5-10	10	357,9	0,2	12	1000	2600	2600
	15-75	10	429,0	0,5	15	1000	2600	2600
Cu	5-30	10	324,8	0,5	12	800	2300	2300
Fe	3-12	10	248,3	0,2	15	700	2300	2300
	10-60	10	372,0	0,2	15	700	2300	2300
Mn	5-50	10	403,1	0,2	10	700	2400	2400
Ni	5-40	10	232,0	0,2	15	800	2400	2400
Pb	0,5-5	10	283,3	0,5	12	400	2100	2100
Si	40-240	10	251,6	0,2	15	900	2700	2700
	200-1200	10	252,4	0,5	15	900	2700	2700

3.5.3. PAH Analizleri

Yaş ve kuru birikim örneklerindeki organik bileşiklerin belirlenmesi, türlerin uçuculuğu ve özütlemedeki zorluklar nedeniyle çok zahmetli ve uzun süreli deneysel prosedürler gerektirmektedir. 1870'li yıllarda laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmış olan ve standart yöntemler arasında yer alan sıvı-sıvı özütleme (LLE) tekniği, PAH'ların da analiz süreçlerinde uygulanan fakat büyük zaman, emek ve yüksek miktarda solvent ve örnek hacmi kullanımı gerektiren bir yöntemdir. 1970'li yılların sonlarında geliştirilen ve yaygınlaşan katı fazda özütleme (SPE) yöntemi ise LLE'ye göre daha az zaman gerektirmesine rağmen düşük hacimli örneklerle uygulanamamakta ve solvent kullanımını kısıtlayamamaktadır [Pawliszyn, 2010]. Son zamanlarda bu sorunları bir ölçüde azaltan katı faz mikro özütleme (SPME) metodu gittikçe daha önem kazanmakta ve kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır [Pawliszyn, 1997]. SPME yöntemi; hedef türü içeren örneğin çok küçük hacimlerde toplanmasına (5 ml) olanak sağlamakta, solvent kullanımını ve buna bağlı olan zahmetli ve uzun süreli deneysel prosedürleri ortadan kaldırmakta, gerekli olan sarf malzeme ve iş gücü göz önüne alındığında örnek başına düşen maliyeti azaltmakta, hedef türler için saptama ve tayin limitlerinden de ödün vermemektedir. SPME yönteminin sıralanan bu avantajlarına ek olarak, SPME ile arazide de örnekleme yapılabilmekte olup örneklemeden sonra uygun saklama şartları sağlandığında ciddi örnek kayıpları yaşanmaksızın günler sonra laboratuvar analizleri gerçekleştirilebilir.

3.5.3.1. Standartlar ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılmış olan referans PAH'lar, Nap, Ace, Acy, Flu, Ant, Phe, Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA ve Ind (16 bileşik, her biri 100 µg/ml konsantrasyonda asetonitril içinde çözünmüş) ve Acenaphthene-d₁₀ (Ace-d₁₀), Phenanthrene-d₁₀ (Phe-d₁₀), Chrysene-d₁₂ (Chr-d₁₂), Perylene-d₁₂ (Pry-d₁₂) içeren uyarılmış vekil standart (deuterated internal standart (IS)) stok çözeltileri (herbiri 500 µg/ml konsantrasyonda aseton içinde çözünmüş) Dr. Ehrenstorfer® (GmbH – Almanya)'den temin edilmiştir. İstenen tuz molaritesine ve pH değerine sahip olan çözeltilerin hazırlanması için gerekli olan NaCl, NaOH ve H₂SO₄ ayrıca PAH ve IS ana

stok karışımlarının seyreltilerek ara stok standart karışımlarının elde edilmesinde çözücü olarak kullanılan aseton (GC-Grade, %99,999 saflıkta) Merck® (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Gerekli olan ultra saf su, Milli-Q su saflaştırma sistemi (Millipore®, Bedford, MA, USA) kullanılarak elde edilmiştir.

3.5.3.2. SPME Ekipmanları

Çalışmada, otomatik olmayan (manüel) SPME tutacağı ve non-polar polidimetilsiloksan fiberler (PDMS, 100µm film kalınlığında) kullanılmıştır. Bu iki ürün de Supelco® firmasından temin edilmiştir. Üretici firmanın önerdiği üzere, fiberler ilk kullanımdan önce GC enjeksiyon portunda 250 °C’de 30 dakika boyunca şartlandırılmışlardır. Kullanımdan önce ve sonra fiberlerde herhangi bir kirlilik olup olmadığı şahit analizleri ile kontrol edilmiştir. Fiberlerde kirlenmenin rastlanması durumunda ise aseton su karışımı ile temizlenme yapılmıştır.

3.5.3.3. GC-MS Çalışma Şartları

PAH analizleri Agilent marka 6890N serisi GC ve Agilent 5975C EI/CI Kütle Seçici Dedektör (MSD) bütünleşik sistemi ile yapılmıştır. Sistemde HP-5 MS (% 5 Fenil Metil Siloksan, 30 m x 250 µm x 0.2 µm) kapiler kolonu kullanılmıştır. Taşıyıcı gazın Helyum (% 99,999 saflıkta) olduğu GC/MS sistemi iyon seçici modunda (SIM), enjektör sıcaklığı fiberin dayanma koşulları da göz önüne alınarak 280°C’de kullanılmıştır. Fırının sıcaklık programı başlangıç sıcaklığı 40°C’de olup 3 dakika bekletilmiş, ardından 20°C/dk artış ile 200°C’ye yükseltme ile 2 dakika bekletme ve 4°C/dk artış ile 300°C’ye yükseltip 2 dakika bekletme şeklinde programlanmıştır. Toplam analiz süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir. Sistemdeki helyum akışı, 10,78’lik sabit basınçla sürdürülmüştür. MS kuadrupol (quadrupole) ve kaynak(source) sıcaklıkları sırasıyla 150 °C ve 230 °C’ye ayarlanmıştır. Öncelikle tam tarama (full-scan) elektron iyonizasyon verisi temin edilerek türlerin kütleleri ve kolonda kalış süreleri belirlenmiş ve daha sonra belirlenen kütleler için SIM metodu kullanılmıştır. PAH’ların miktar tayininde maksimum hassasiyet için türlerin kolon kalış sürelerine göre 6 basamakta

oluşturulan SIM metodu kullanılmıştır. Oluşturulan SIM metodu ile izlenen iyonlar, kolon kalış süreleri ve tayini yapılan türler Tablo 3.4’de gösterilmiştir.

Tablo 3.4: PAH türlerinin izlenen iyonları, sıraları ve kalış süreleri.

Kromatografik pik sırası	Tür adı	Tayin iyonu	Doğrulama iyonu	Kalış süresi (dk)
1	Nap	128	127	8,52
2	Acy	152	151	10,65
3	Ace-d ₁₀	164	162	10,85
4	Ace	154	153	10,90
5	Flu	166	165	11,62
6	Phe-d ₁₀	188	187	13,40
7	Phe	178	179	13,45
8	Ant	178	179	13,56
9	Flt	202	101	17,15
10	Pyr	202	101	17,98
11	BaA	228	226	23,70
12	Chr-d ₁₂	240	241	23,77
13	Chr	228	229	23,90
14	BbF	252	253	29,29
15	BkF	252	253	29,41
16	BaP	252	253	30,81
17	Pry-d ₁₂	264	260	31,11
18	Ind	276	138	36,00
19	DahA	278	279	36,23
20	BghiP	276	138	37,03

3.5.3.4. SPME Prosedürü

Yaş birikim örneklerinde 16 öncelikli PAH’ın belirlenmesi için öngörülen SPME metodunun optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra belirlenen optimum SPME parametrelerinde gerçek numuneler analiz edilmişlerdir. Optimizasyon aşamasında çözeltiler öncelikle istenen tuz derişimi ve pH değerine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Ultra saf suyun tuz derişimi, gerekli miktarda NaCl eklenerek ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözeltinin pH değeri, NaOH ya da H₂SO₄ çözeltilerinden (1 N, 0,1 N, ve 0,02 N’lik) birkaç damla eklenerek ayarlanmıştır.

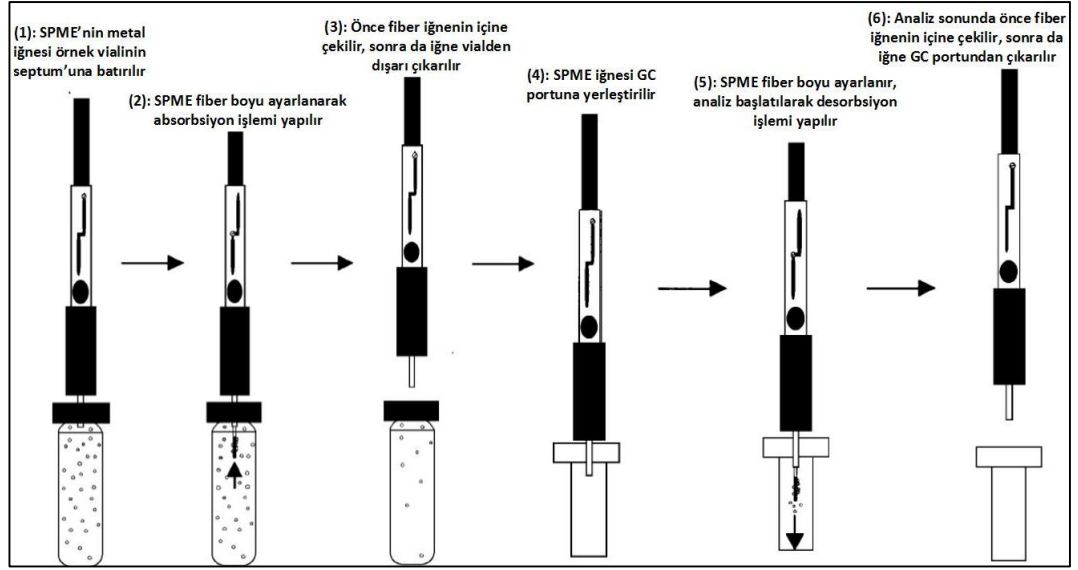
Tuz derişimi ve pH değeri ayarlanan bu çözeltiden 10 ml alınarak 15 ml’lik amber vial içine boşaltılmıştır. 10 mm uzunlukta PTFE malzeme kaplı karıştırıcı çubuk vial

içine konmuştur. Konsantrasyonları önceden ayarlanan PAH ve IS ara standartlarından 100'er µl alınarak sırayla vial içine eklenmiştir. 20 tür içerisinde en düşük çözünürlük değerine sahip olan tür Ind'dir ve çözünürlük değeri 25 °C'de yaklaşık olarak 2 ng/10 ml'dir. Türlerin çökmesini engellemek için hazırlanan çözeltideki PAH ve IS'lerin son konsantrasyonlarının 2 ng/10 ml'den az olmasına dikkat edilmiştir. Sonuç olarak hazırlanan 10 ml'lik çözelti kütlece her bir PAH'tan 2 ng ve her bir IS'ten 1,5 ng içermiştir.

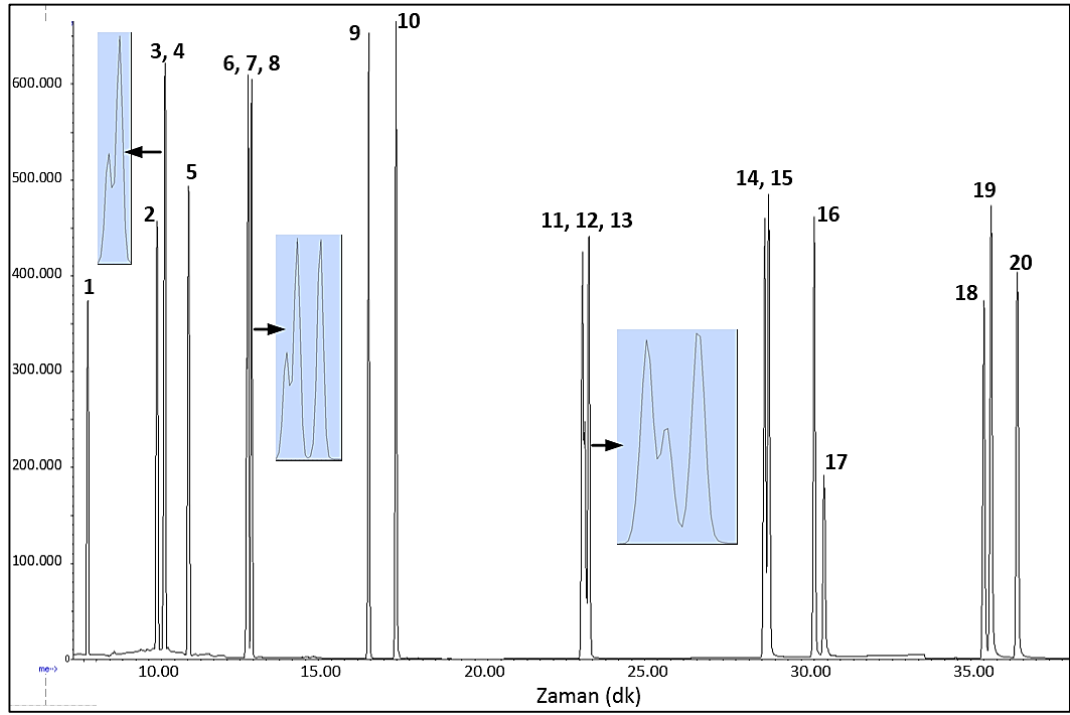
Vial, PTFE malzemedan yapılmış septum ile kapatılarak ısıtıcı tablanın ortasına yerleştirilmiştir. Sabit karıştırma ve sıcaklığın sağlanması için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı, saf su içeren şahit vial'in içine daldırılan sıcaklık kontrol sensörü ile sabit tutulmuştur.

Fiber vial'in içine daldırılmış ve çözelti ile teması sağlanmıştır. Özütlemenin tamamlanmasından sonra fiber vial içerisinden çıkartılmış ve kısa süre içerisinde GC enjeksiyon portuna (4 cm derinlikte) yerleştirilmiştir. Desorpsiyon, purge akışının 3 dakika olacak şekilde ayarlanmasından sonra splitless modda başlatılmıştır. Türlerin, fiberden tam olarak uzaklaşmaları için desorpsiyon süresi 10 dk olarak ayarlanmıştır. Fiber 10 dk sonunda porttan çıkarılarak diğer özütlemeye hazır hale gelmiştir.

SPME işlem adımları özet olarak Şekil 3.15'de gösterilmiştir [Supelco, 1998]. Temizlenmiş fiberde, analiz edilen türlerin ve diğer türlerin olup olmadığı laboratuvar şahitleri ile sıklıkla kontrol edilmiştir. SPME yöntemi kullanılarak 20 hedef tür için oluşan kromatogram Şekil 3.16'da gösterilmiştir (Pik sırası ve ilgili türler Tablo 3.4'te verilmiştir).



Şekil 3.15: SPME işlem adımları.



Şekil 3.16: Türlerle ait SIM kromatogramı.

3.5.3.5. SPME Verimine Etki Eden Parametrelerin Optimizasyonu

SPME örneklemede özütleme süresi kritik bir parametredir. Eğer fiberin örnekle maruz kalma süresi değişir ise dengeye ulaşılan kadar fiber üzerine özütlenecek olan türlerin de konsantrasyonları değişir. Türlerin konsantrasyonu fiber ve örnek arasında dengeye ulaşırsa, süre arttırılsa dahi daha fazla miktarda özütleme gerçekleşmez ve fiber üstündeki türün miktarı sabit kalır. Buna bağlı olarak, denge öncesi periyotta çalışırken türün fiber üstünde tutulan miktarını maksimize etmek için optimum sürenin belirlenmesi gereklidir [Supelco, 2001]. Bu çalışmada özütleme için fiberlerin örneklere maruz bırakıldıkları süreler 20, 50 ve 90 dk olarak belirlenmiştir.

Özütleme süresince fiber ve örnek arasındaki dengeyi etkileyen diğer bir faktör de sıcaklıktır. Sıcaklıktaki değişimler, denge ve fiber üzerine özütlenen türün son konsantrasyonunu etkilemektedir [Louch et al., 1992]. Sıcaklıktaki artış dağılım sabitini azaltmakta ve difüzyon sabitini arttırmaktadır. Bu durum, örnekteki karışım hızının tek başına sağlayamayacağı kadar hızlı denge zamanına ulaşılabilmesini mümkün kılmaktadır [Ai, 1997], [Pawliszyn, 1997]. Diğer yandan, dağılım sabitindeki fazla azalma fiberin özütleme verimini azaltabilmektedir. Bu yüzden, özütleme süresince optimum sıcaklığın sabitlenmesi gerekmektedir. Eğer özütleme sıcaklığı olarak ortam sıcaklığı kullanılıyor ise, ortam sıcaklığındaki değişimler sonuçların tekrarlanabilirliğini engelleyebilmektedir [Supelco, 2001]. Çalışmamızda 30, 60 ve 90 °C özütleme sıcaklıkları kullanılmıştır. Laboratuvar sıcaklığı mevcut klima sistemi kullanılarak 25 °C’de sabit tutulmuştur.

Çözeltinin manyetik çubuk ve karıştırıcı ile karıştırılması özellikle yüksek difüzyon sabitine sahip olan yüksek molekül ağırlıklı türler için özütlemeyi güçlendirmekte ve özütleme süresini kısaltmaktadır. Özütleme süresince örneğin karıştırılması türlerin fiber yüzeyine olan difüzyonlarını arttırmaktadır [Lord and Pawliszyn, 2000], [Penalver et al., 1999]. Daldırma tipli özütleme esnasında fiber etrafını çevreleyen ince bir su tabakası oluşur ve bu tabaka “Prandtl Sınır Tabakası” olarak adlandırılır. Örneğin karıştırılması ile bu tabakanın kalınlığı uyarılır ve böylelikle denge zamanı azalır [Eisert and Pawliszyn, 1997]. Bunlara ek olarak, uygun olmayan karıştırma, hassasiyet kaybına neden olabilir. Bu gibi sebeplerden ötürü SPME metodu için optimum karıştırma hızının belirlenmesi gereklidir. Bu çalışmada

özütleme esnasında uygulanan karıştırma hızları 375, 750 ve 1400 devir/dk olarak belirlenmiştir.

Örneğe tuz eklenmesi özellikle polar bileşikler ve uçucular gibi birçok türün hassas ölçümleri için özütleme verimini arttırmaktadır. Tuz eklenmesi, dağılım sabiti yüksek olan türlerin özütlenmelerini etkileyebilir fakat ekstra pik oluşumuna neden olabilir [Supelco, 1998]. Ph değişimi ise bazı türlerin çözünürlüğünü minimize edebilir. Asidik türler asidik pH değerlerinde ve bazik türler de bazik pH değerlerinde daha iyi özütlenebilirler. Bunların yanında, pH'nın PAH'ların SPME yöntemi ile özütlenmelerindeki etkisi diğer parametrelerin etkileri kadar kuvvetli değildir [King et al., 2003]. Tuz ve pH modifikasyonunun kombinasyonu türlerin özütlenmesini sıklıkla arttırmaktadır. Eğer fiber tarafından yüksek miktarda tuz adsorbe edilirse, fiber hassaslığını kaybedebilir ve enjeksiyon portu birkaç uygulama sonrasında bloke olabilir. Çok asidik ve bazik pH değerleri de fiberin ömrünü kısaltabilir. Çalışmamızda fiber, tuz konsantrasyonu 0,5 ve 2,0 M olan çözeltilere uygulanmıştır. Tuz eklenmediği takdirde özütleme veriminin değişimi de tuzsuz çözelti kullanılarak sınanmıştır. Çözeltinin ayarlanan pH değerleri de sırasıyla 3, 6 ve 9'dur. Uygulanan pH değerleri kullanılan fiber türü için üretici tarafından tavsiye edilen pH aralığının (2-9) içindedir.

3.5.3.5.1. Taguchi Deneysel Tasarım Yaklaşımı

Taguchi deneysel tasarımı, tam faktöriyel kombinasyonların belirli bir fraksiyonunu kullanan bir deneysel tasarım metodudur. Bu tasarımda en önemli adım, kontrol faktörleri ve faktörlerin seviyelerine bağlı olan uygun bir ortogonal dizilişin seçilmesidir [Taguchi and Yokoyama, 1994]. Çalışmada kullanılan Taguchi tasarımında seçilen 5 faktör ve bu faktörlerin seviyeleri özetlenmiş ve Tablo 3.5'de gösterilmiştir.

L27 orthogonal dizilişe bağlı olarak oluşturulan 27 deneylik Taguchi tasarım matrisi Tablo 3.6'da gösterilmiştir. Dizayn matrisindeki her bir deney en az iki defa yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda ortaya çıkan değerlerin ortalamaları veri setine dâhil edilerek Taguchi tasarımının analiz kısmı gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tasarıma bağlı olarak kullanıcılar 5 parametre arasında 3 ilgileşimi inceleyebilmektedirler. Burada, sıcaklık, özütleme süresi ve karıştırma hızı arasındaki ilgileşimler de analiz

edilmiştir. SPME metodunun optimizasyonunda bu üç parametre arasındaki yüksek etkileşimler bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [King et al., 2003, 2004]. Çalışmamızda, Taguchi tasarımının kurulmasında ve analiz edilmesinde Minitab® (Ver. 16) istatistik yazılım paketi kullanılmıştır.

Tablo 3.5: Taguchi tasarımındaki faktörler ve seviyeleri.

Kontrol Faktörü	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Sıcaklık (°C)	30	60	90
Özütleme süresi (dk)	20	50	90
Karıştırma hızı (devir/dk)	375	750	1400
Tuz derişimi (M)	0	0,5	2
pH	3	6	9

Tablo 3.6: Taguchi tasarım matrisi (L27 orthogonal diziliş).

Deney numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sıcaklık	2	1	3	3	1	1	2	3	3	1	2	3	1	1	3	3	2	3	2	1	1	3	2	2	2	1	2
Özütleme süresi	3	1	3	2	1	3	1	3	2	3	3	3	1	2	1	1	1	2	2	2	2	1	1	3	2	3	2
Karıştırma hızı	2	2	2	3	3	2	1	1	2	1	1	3	1	2	1	2	2	1	2	3	1	3	3	3	3	3	1
Tuz derişimi	2	2	3	3	3	1	2	2	2	3	1	1	1	3	3	1	3	1	1	1	2	2	1	3	2	2	3
pH	3	2	2	2	3	1	3	1	1	3	2	3	1	3	2	3	1	3	2	1	2	1	2	1	3	2	1

3.5.3.5.2. Taguchi Tasarım Analizinin Çıktıları

Taguchi tasarımının analizleri veri seti için oluşan sinyal gürültü oranları ve ortalamaları için yapılmıştır. Sinyal gürültü oranları ve ortalamalar için oluşturulan doğrusal modellerin saptama katsayıları (R^2) sırasıyla 0,53 ve 0,82 olarak belirlenmiştir. Veri seti için oluşturulan varyans analizi (ANOVA) tablosu ve temel etki şekilleri, yüksek R^2 değerinden dolayı ortalamalar için ele alınmış ve tartışılmıştır.

Temel etkilerin ve etkileşimlerin istatistiksel değerlendirmeleri ANOVA analizi ile yapılmış ve Tablo 3.7’de özetlenmiştir. Temel etkiler ve etkileşimlere ait kareler toplamı, toplam varyansa katkısı olan yüzde (%) değerler ve p değerleri Tablo 3.7’de rapor edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre sıcaklık, özütleme süresi ve karıştırma hızlarına ait p değerleri 0,05 değerinden küçüktür. Tuz derişimi ve pH parametrelerine ait p değerleri ise 0,05 değerinden büyüktür. Bunun anlamı, sıcaklık, özütleme süresi ve karıştırma hızı parametreleri PAH’ların denge konsantrasyonları üzerindeki

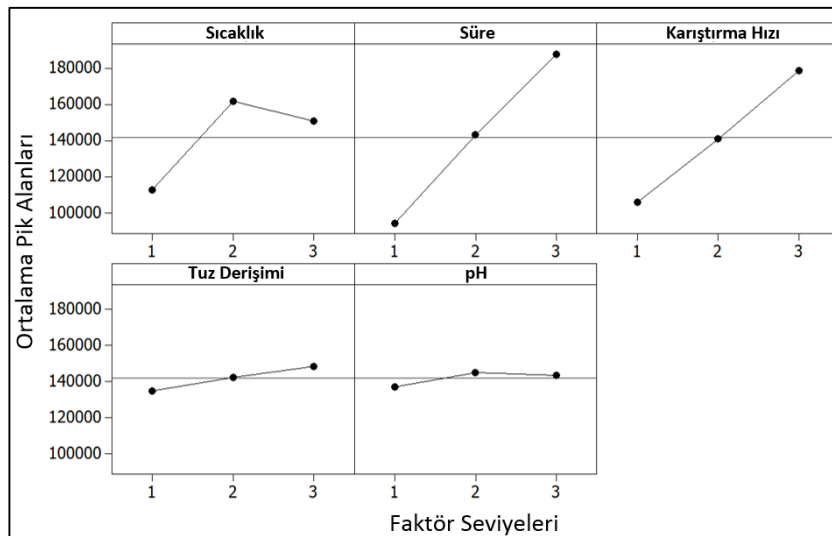
etkilerinin istatistiksel olarak önemli olduğudur. Diğer iki parametrenin ve etkileşimlerin PAH'ların özütlenmesinde önemli bir rol oynamadığı ortaya çıkmıştır ($p > 0,05$). Diğer iki parametreye göre özütleme süresinin katkısının % 47,8'lik değer ile en fazla olduğu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin özütleme verimine katkılarının da sırasıyla % 28,9 ve % 14,5 olduğu görülmektedir.

Tablo 3.7: ANOVA analiz sonuçları.

Faktörler	Serbestlik Derecesi (DF)	Karelerin Ardışık Toplamı (Seq SS)	Düzeltilmiş Ortalama Kareleri (Adj MS)	F-İstatistiği (F)	P-Değeri (p)	Katkı (%)
(A) Sıcaklık	2	1,2E+10	6,0E+09	8,85	0,034	14,5
(B) Özütleme süresi	2	4,0E+10	2,0E+10	29,15	0,004	47,8
(C) Karıştırma Hızı	2	2,4E+10	1,2E+10	17,63	0,010	28,9
(D) Tuz derişimi	2	8,1E+08	4,1E+08	0,60	0,592	1,0
(E) pH	2	3,2E+08	1,6E+08	0,24	0,798	0,4
A*B etkileşimi	4	3,3E+09	8,2E+08	1,21	0,429	1,3
A*C etkileşimi	4	5,4E+09	1,4E+09	2,00	0,259	2,2
B*C etkileşimi	4	7,1E+09	1,8E+09	2,60	0,189	2,8
Artık hata	4	2,7E+09	6,8E+08			1,1
Toplam	26	9,5E+10				100

3.5.3.5.3. Faktörler ve Seviyelerin Temel Etkileri

Faktörlerin önem dereceleri temel etki şekilleri ile çok daha iyi anlaşılabilir. Bu şekillerde her bir seviye için oluşan ortalama değerler tüm faktörler için bir çizgi ile birleştirilmiştir (Şekil 3.17).

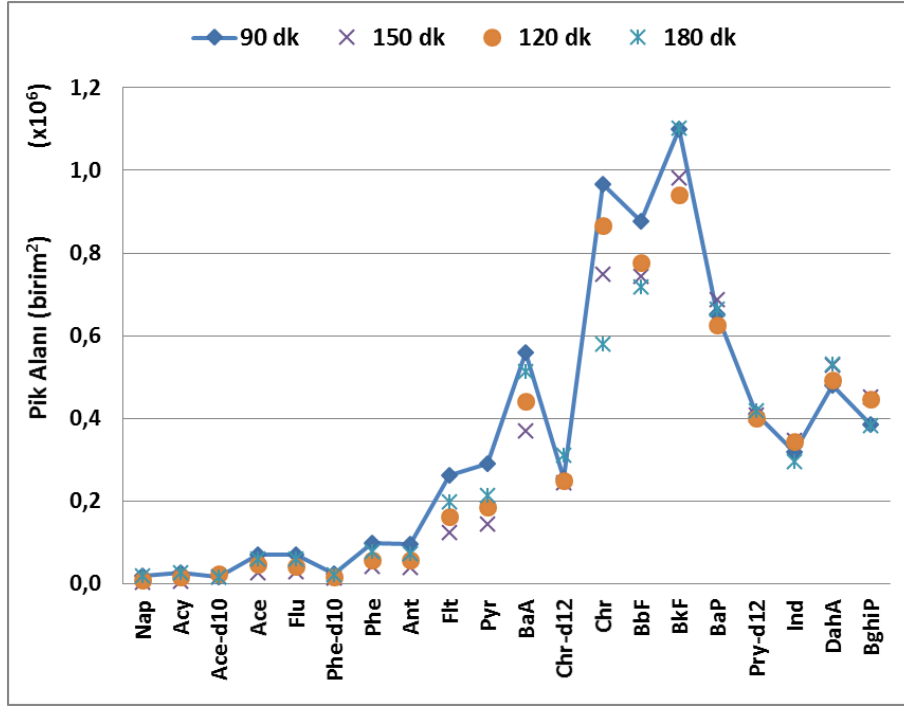


Şekil 3.17: Faktörlerin ve seviyelerinin temel etki şekilleri.

Faktöre ait çizgi ile x-ekseni arasındaki eğimin büyüklüğü bu faktörün önem seviyesini belirtmektedir. Şekil 3.17’den de anlaşılacağı üzere çizgilerin eğim değerleri büyükten küçüğe karıştırma hızı, özütleme süresi ve sıcaklık olarak sıralanmaktadır ve etkilerin önem derecesi de bu sıradaki gibidir. Tuz derişimi ve pH parametrelerine ait çizgiler x-eksenine neredeyse paralel olduklarından bu iki faktörün etkileri de göz ardı edilecek kadar önemsizdir.

Sıcaklık parametresine ait temel etki şekli incelendiğinde ilk iki seviyeye ait sıcaklık değeri arttıkça bu parametrenin etkisi de artmakta fakat üçüncü seviye olan 90 °C için etki değeri azalmaktadır. Bu sonuca göre 60 °C’lik sıcaklık değeri için özütleme veriminin maksimum değere ulaştığı bulgusuna varılmaktadır. Özütleme süresi ve karıştırma hızlarına ait etki değerleri bu iki parametrenin üç seviyesi arttıkça artış göstermektedir. Karıştırma hızına ait üçüncü seviye değeri olan 1400 dev/dk, çalışmada kullanılan karıştırıcının üretebileceği maksimum karıştırma hızıdır. Dolayısıyla karıştırma hızının bu değerden yüksek olan seviyeleri için bir değerlendirme yapılamamıştır. Özütleme süresi ise, Şekil 3.17’ye göre çalışmanın optimum değerlerini veren 24 numaralı deneydeki (Tablo 3.6) diğer 4 parametrenin değerleri sabit tutularak 90, 120, 150 ve 180 dk için denenerek özütleme verimlerine olan etkileri incelenmiştir. Bu dört deney sonucunda türler için oluşan pik alanları karşılaştırma açısından Şekil 3.18’de gösterilmiştir.

Chr-d₁₂, DahA ve BghiP’ye ait pik alanları hariç diğer 17 türe ait pik alanları 90 dk süre için maksimum değerleri vermiştir. Bu üç türün pik alanlarındaki bağıl azalış ise sırasıyla % 17,6, % 9,8 ve % 14,3’tür. Buna göre, özütleme süresinin 90 dk’nın üzerine çıkarılması sonuçların kalitesini ciddi olarak arttırmamaktadır ve bu süre için fiber ve örnek arasında denge konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma için optimize edilen parametreler sıcaklık, özütleme süresi ve karıştırma hızı olup optimum değerler sırasıyla 60°C, 90 dk ve 1400 dev/dk’dır.



Şekil 3.18: PAH türlerinin pik alanları için özütleme zamanı profilleri.

3.5.3.5.4. Doğrulama Deneyleri

Doğrulama deneyleri, Taguchi tasarım analizleri sonucunda parametreler için belirlenen optimum değerlerin kanıtlanması açısından son ve önemli bir basamaktır. Tahmin edilen performans ile optimum değerler kullanılarak yapılan 3 adet doğrulama deneylerinin karşılaştırması yapılmıştır. Çözeltilerde herhangi bir tuz konsantrasyonu ve pH ayarlaması yapılmamıştır. 20 PAH türü için, doğrulama deneylerinin ortalama pik alanları ile 24 numaralı deneydeki (Tablo 3.6) pik alanları bire bir ve detaylı olarak karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, doğrulama deneyleri ve 24 numaralı deneydeki sonuçların %95 güven aralığında istatistiksel olarak birbirlerinin aynısı olduğu bulgusuna varılmıştır. Bu çalışmada suda çözünmüş halde olan PAH'ların SPME yöntemi ile ölçülmesi için optimize edilen metodun geçerliliği deneysel sonuçlar ile doğrulanmıştır.

3.5.3.5.5. SPME Metodunun Standart Yöntemlerle Karşılaştırılması

Optimize edilen SPME yöntemiyle, literatürde sıklıkla kullanılan ve standart bir yöntem haline gelen XAD₂'nin katı faz olarak kullanıldığı SPE yönteminin karşılaştırılması yapılmıştır. PAH'ların nihai konsantrasyonları 100 ng/L olacak şekilde hazırlanan standart çözeltilere ve gerçek yağmur örneklerine, her iki özütleme yönteminin de uygulanması sonrasında gerçekleştirilen GC-MS analizleri ile elde edilen PAH konsantrasyonları oldukça benzer olup % 2,01 (Pyr için) ile % 6,54 (BghiP için) arasında kabul edilebilir düzeylerde (< % 10) farklılıklar göstermişlerdir (Tablo 3.8).

Tablo 3.8: SPME ve SPE yöntemlerinin karşılaştırma sonuçları.

PAH	(XAD ₂ -SPME)/XAD ₂ (%)
Acy	6,23
Ace	5,66
Flu	4,12
Phe	3,58
Ant	2,86
Flt	2,50
Pyr	2,01
BaA	2,12
Chr	3,89
BbF	4,46
BkF	5,02
BaP	4,67
Ind	5,36
DahA	5,86
BghiP	6,54

3.5.3.6. Çözünmeyen Kısım ve Kuru Birikim Örneklerinin PAH Tayinleri

Toplam birikim ve yağ birikim örnekleme sonrasında örneklerinin süzüldüğü filtreler üzerinde kalan çözünmemiş kısımlardaki ve kuru birikim örneklerindeki PAH'ların GC-MS tayinlerini öncesinde PAH'ların özütlenmelerinde ultrasonik özütleme yöntemi kullanılmıştır. Toplam birikim ve yağ birikim örneklerindeki çözünmemiş kısımları ve kuru birikim örneklerini içeren filtreler, özütleme işlemi

öncesinde 15 ml hacminde aseton-hekzan karışımını içeren teflon kapaklı 20 ml'lik amber cam şişelerde + 4 °C'de buzdolabında bekletilmiştir (Detaylar Bölüm 3.4'te verilmiştir). Şişelerin kapakları kapatılmadan önce 1 ppm'lik vekil standardından 1 ml eklenmiştir. Özütleme işlemi esnasında bu şişelere 1 saat boyunca ultrasonik güç uygulanmıştır. Özütleme işlemi tamamlanan her bir şişe bir gece boyunca bekletilmiştir. Daha sonra şişeler içindeki çözelti, döner buharlaştırıcıya boşaltılmıştır. Şişenin içinde kalan filtrenin birkaç kez sırayla aseton ve hekzan ile yıkanmasıyla oluşan çözelti ve yeterli miktarda Na₂SO₄ döner buharlaştırıcıya ilave edilmiştir. Hacmi 5 ml'ye düşen çözelti, döner buharlaştırıcıdan alınarak 20 ml'lik amber şişeye konmuştur. Bu şişelere 10 ml daha hekzan eklenmiş, çözelti hacmi N₂ gazı altında yavaşça 1 ml'ye düşürülmüş ve nihai çözelti 1 ml'lik vialle transfer edilmiştir. PAH tayini yapılacak çözeltileri içeren vialler, GC-MS otomatik sıvı örnekleyicisine (ALS) yerleştirilmiş ve detayları Bölüm 3.5.3.3'te verilen metotla analiz edilmişlerdir.

3.5.4. İstatistiksel Analizler ve Diğer Hesaplamalar

Çalışmada kullanılan tanımlayıcı (özet) istatistikler, ilişim matrisi ve faktör analizi gibi istatistiksel hesaplamalar için SPSS (Statistical Package for Social Sciences, Ver. 20) programı kullanılmıştır. Potansiyel kaynak etki fonksiyonu hesaplamalarında ise TrajStat (Ver. 1.2.2.6R1) programı kullanılmıştır.

3.5.4.1. Hacim Ağırlık Ortalamalar (HAO) ve Birikim Değerleri

Toplam ve ardışık yaş birikim örneklerinde ölçülen tüm parametrelerin hacim ağırlıklı ortalama değerlerinin hesaplanmasında Denklem 3.1, toplam birikim ya da yaş birikim değerlerinin hesaplanmasında ise Denklem 3.2 kullanılmıştır.

$$C_{HAO} = \frac{\sum (C_i V_i)}{\sum V_i} \quad (3.1)$$

Burada; C_{HAO} : herhangi bir türün hacim ağırlıklı konsantrasyonunu, V_i : ilgili türün ölçüldüğü birikim örneğine ait olan yağış hacmini, C_i : ilgili türün birikim örneğindeki konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$$B_i = \frac{C_i V_i}{A} \quad (3.2)$$

Burada; B_i : herhangi bir türün birikim değerini (toplam ya da yağ), C_i : ilgili türün birikim örneğindeki konsantrasyonunu, V_i : ilgili türün ölçüldüğü birikim örneğine ait olan yağış hacmini, A : örnekleyicinin örnek toplama ünitesinin yüzey alanını ifade etmektedir.

3.5.4.2. Deniz Tuzu Fraksiyonları ve Nötralizasyon Faktörleri

Genellikle HNO_3 ve H_2SO_4 'ten oluşan asiditenin nötralizasyonu, yağ birikimde mevcut olan NH_4^+ ve toprak kaynaklı Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ türleri ile ilişkilendirilirler. Yağ birikim olaylarında bu türlerden dolayı meydana gelen asit nötralizasyonu, nötralizasyon faktörlerinin (NF) hesaplanması ile doğrulanmaktadır [Possanzini et al., 1988]. NF'ler her bir türün nötralizasyon üzerindeki etkisini sayısal olarak ortaya koymaktadır. Her bir tür için NF hesabı Denklem 3.3 ile Denklem 3.6 arasında verilmiştir [Kulshrestha et al., 1996].

$$NF_{(NH_4^+)} = \frac{[NH_4^+]}{[NO_3^-] + 2[nssSO_4^{2-}]} \quad (3.3)$$

$$NF_{(Ca^{2+})} = \frac{[Ca^{2+}]}{2[NO_3^-] + [nssSO_4^{2-}]} \quad (3.4)$$

$$NF_{(Mg^{2+})} = \frac{[Mg^{2+}]}{2[NO_3^-] + [nssSO_4^{2-}]} \quad (3.5)$$

$$NF_{(K^+)} = \frac{[K^+]}{[NO_3^-] + 2[nssSO_4^{2-}]} \quad (3.6)$$

NF'ler hesaplanabilmesi için öncelikle SO_4^{2-} türünün deniz tuzu olmayan fraksiyonunun (nssSO_4^{2-}) konsantrasyon değerinin bilinmesi gerekir. nssSO_4^{2-} hesabı Denklem 3.7 kullanılarak yapılmaktadır [Keene et al., 1986].

$$C_{\text{nss}} = C_{\text{T}} - C_{\text{ss}} \quad (3.7)$$

Burada, C_{nss} : yaş birikim örneğindeki ilgili türün deniz tuzu olmayan fraksiyonunun konsantrasyonunu, C_{T} : ilgili türün yaş birikim örneğindeki toplam konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yaş birikim örneğindeki ilgili türün deniz tuzu fraksiyonunun konsantrasyonu (C_{ss}) Denklem 3.8 kullanılarak yapılmaktadır.

$$C_{\text{ss}} = \frac{C_{\text{ds}}}{\text{Ref}_{\text{ds}}} \times \text{Ref}_{\text{örnek}} \quad (3.8)$$

Burada, C_{ds} : ilgili türün deniz suyundaki konsantrasyonunu, Ref_{ds} : referans türün deniz suyundaki konsantrasyonunu, $\text{Ref}_{\text{örnek}}$ referans türün yaş birikim örneğindeki konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Birikim örneklerindeki herhangi bir türün deniz tuzu fraksiyonunun hesaplanmasında seçilecek olan deniz tuzu referans türünün seçiminde aşağıdaki kriterler kullanılmaktadır [Zhang et al., 2012].

- Eğer birikim örneklerindeki Cl^-/Na^+ ve $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ oranları, standart deniz suyundaki oranlara ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1,16$ ve $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0,23$) eşit ya da daha büyükse, deniz tuzu referans türü olarak Na^+ seçilir;
- Eğer birikim örneklerindeki Na^+/Cl^- ve $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ oranları, standart deniz suyundaki oranlara ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,86$ ve $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0,20$) eşit ya da daha büyükse, deniz tuzu referans türü olarak Cl^- seçilir;
- Eğer birikim örneklerindeki $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ve $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$ oranları, standart deniz suyundaki oranlara ($\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+} = 4,41$ ve $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+} = 5,11$) eşit ya da daha büyükse, deniz tuzu referans türü olarak Mg^{2+} seçilir.

Standart deniz suyundaki iyonların ve elementlerin oranları, Wilson'ın 1975 yılında, Keene ve diğerlerinin 1986 yılında rapor ettikleri oranlardan alınmıştır [Keene

et al., 1986], [Wilson, 1975]. Yukarıda bahsedilen seçim kriterlerinin veri setimize uygulanması sonucunda çalışmamızın deniz tuzu referans türü Cl^- olarak seçilmiştir.

3.5.4.3. Tanımlayıcı İstatistikler

Genel ya da tanımlayıcı istatistikler, hava kalitesi ve atmosferdeki birikim konulu çalışmalarda sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Veri tabanları ile ilgili tüm çalışmalarda genelde analiz aşamasının ilk adımı olarak tanımlayıcı istatistik analizleri kullanılmaktadır. Bir çalışma kapsamında elde edilen veriye ve dizinlere ait değerlerin tipik özellikleri istatistiksel ölçütlerle ifade edilebilir ve başka çalışmalarda elde edilen dizinlerle rahatlıkla mukayese edilebilir. Bu çalışmada kullanılan tanımlayıcı istatistiksel ölçütlerin başlıcaları ortalama, hacim ağırlıklı ortalama (HAO), ortanca, en çok tekrarlanan değer (mod), standart sapma, çarpıklık ve basıklık değerleri, en küçük değer (Min), en büyük değer (Maks) ve çeyrek değerlerdir.

3.5.4.4. Zenginleşme Faktörleri

Zenginleştirme faktörü (ZF), birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin (temel iyonlar ve elementler) doğal (toprak ve deniz) ya da insan kaynaklı olup olmadığını belirlemekte kullanılan yararlı bir araçtır. Zenginleştirme faktörü hem toprak kaynaklı elementler için hem de deniz kaynaklı elementler için ayrı ayrı hesaplanabilmektedir. Belirli bir bölgede örneklenen yağ ve kuru birikim, toprak veya su numunelerinde ölçülen elementlerin doğal olmayan kaynaklardan zenginleşip zenginleşmediğinin test edilmesinde kullanılan ZF hesaplamaları, oldukça faydalı ve etkili bir çeşit çift normalizasyon tekniğidir. Karasal Zenginleşme Faktörü (ZF_k) Denklem 3.9 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{ZF}_k = \frac{(C_x / C_{\text{Al}})_{\text{örnek}}}{(C_x / C_{\text{Al}})_{\text{karsal}}} \quad (3.9)$$

Burada, $(C_x)_{\text{örnek}}$: yağmur örneğinde ölçülen elementin konsantrasyonunu, $(C_x)_{\text{karsal}}$: aynı elementin topraktaki konsantrasyonunu, $(C_{\text{Al}})_{\text{örnek}}$: Al elementinin aynı yağmur örneğindeki konsantrasyonunu, $(C_{\text{Al}})_{\text{karsal}}$: Al elementinin topraktaki

konsantrasyonunu ifade etmektedir [Keene et al., 1986], [Taylor, 1964]. Bu metotta genellikle referans element olarak alüminyum kullanılmaktadır. Zira Al, toprak içeriğinde en çok miktarda bulunan elementlerden birisidir. Al elementi, özellikle karasal etkilerin belirlenebilmesi için kullanılabilecek en ideal elementtir, zira sadece litofilik (lithophilic) elementler karasal kaynaklardan taşınabilmektedirler. Al elementinin yanı sıra referans element olarak Fe veya Ca elementleri de kullanılabilmektedir. Bu elementlerin hepsi tipik bir litofil dönüşüm elementidir ve karasal ortamlardaki miktarları genellikle (ekstrem durumların dışında) değişim göstermezler. Bu çalışmada, normalizasyon elementi olarak Al kullanılmıştır. Al'nin ve ZF değerleri hesaplanan diğer tüm elementlerin karasal konsantrasyon değerleri, 1964 yılında Taylor tarafından oluşturulan elementlerin topraktaki oranları tablosundan alınmıştır [Taylor, 1964]. ZF_k değeri sadece toprak örneklerinde birim değeri (1) vermektedir. Yağmur örneklerinde ise her bir ölçülen element için hesaplanan ZF_k değerleri eğer 10'dan büyük bir değer veriyorsa bu ölçülmüş olan elementin doğal olmayan bir kaynaktan atmosfere yayıldığını göstermektedir [Kaya and Tuncel, 1997].

3.5.4.5. İlgileşim Matrisi

Toplam yağmur örneklerinin ve kuru birikim örneklerinin sayılarının otuzun altında olmalarından dolayı, ilgileşim testleri sadece ardışık yağmur örneklerine yapılabilmektedir. Türler arasındaki doğrusal ilişki, Pearson'ın ilgileşim faktörü "r" ile değerlendirilmiştir. Bu tür istatistiksel test, yağmur suyundaki farklı türler arasında bulunan ilgileşimlerin belirlenebilmesi için kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak alınacak sonuçlar, çalışılan örneklerdeki türlerin ortak kaynakları, kimyası ve atmosferdeki taşınımları hakkında önemli bilgiler verebilmektedir [Al-Momani et al., 2000], [Basak and Alagha, 2010], [Bayraktar and Turalioglu, 2005], [Karaca, 2005].

3.5.4.6. Faktör Analizi

Faktör analizi (FA) atmosferik kirliliğin araştırılmasında, yağıştaki kirliliğin kaynakları ve aerosoller hakkında bilgi edinmek için belirli bir örneklemede kullanılan

çok değişkenli istatistiksel bir tekniktir. Genel olarak bu teknik, veri setindeki kirleticileri her bir kirleticinin varyanslarındaki değişimleri dikkate alarak faktörlere ya da gruplara ayırır. Üretilen grup veya faktörler kirleticiler için kesin bir kaynağı ya da kirleticilerin karışık kaynaklarını temsil etmektedir. Kirleticiler ile faktörler arasındaki korelasyon katsayılarının ya da yüklemelerinin hesaplanması yoluyla veri setinin basitleştirilmiş bir resmini gösteren faktör analizi, faktörlerin niteliğinin tanımlanmasını mümkün kılmaktadır [Al-Momani et al., 1995a], [Chang et al., 2005], [Karaca, 2005], [Kim et al., 2000], [Shen et al., 2012], [Shukla and Sharma, 2010]. Tüm faktör analizlerinde Varimax rotasyonu tercih edilmiş olup Aygen değerleri 1'in üzerindeki faktörler dikkate alınmıştır.

3.5.4.7. Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu

Ashbaugh ve diğerleri tarafından 1985'te geliştirilen (havada) kalma zamanı olasılık analizi (the residence time probability analysis) aynı zamanda "Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu" (PSCF) şeklinde de bilinir [Ashbaugh et al., 1985]. Bu metod kaynak noktaların belirlenmesinde ve atmosferdeki kimyasal türlerin izledikleri yolların ve kaynaklarının tayininde kullanılmakta olan bir metottur.

PSCF, alıcı noktasında ölçülen belirlenmiş bir eşik değerinden daha yüksek olan konsantrasyon miktarlarının, incelenmekte olan bölgedeki ızgara parçalarında bekleme süreleri dikkate alınarak kaynak olasılıklarının belirlenmesi şeklinde tarif edilebilir. Eşik değerin üzerindeki konsantrasyon değerlerinin geri yörüngelerindeki her bir ızgaraya düşen toplam yörünge parçalarının, tüm örnekleme setindeki aynı ızgaraya düşen toplam parçalara oranı alınarak hesaplanır. PCSF tekniği kullanılırken, bir ızgara hücresi içerisine yayılmış olan kimyasal türlerinin veya konsantrasyonların hava parseli ile birlikte difüzyon, kimyasal dönüşüm veya atmosferik yıkanmaya maruz kalmadan alıcı ortama ulaştığı kabul edilir. Nij çalışma süresi boyunca hesaplanan tüm yörüngelerdeki (i, j) koordinatlı bir ızgara hücreğine düşen toplam yörünge parçası ve Mij ise çalışma süresi boyunca hesaplanan eşik değeri aşan yörüngelerdeki (i, j) koordinatlı bir ızgara hücreğine düşen toplam yörünge parçası olarak kabul edilirse:

$P_{ij} = M_{ij}/N_{ij}$ (PSCF) oranı (i, j) ızgara parçası için hesaplanabilecek potansiyel kaynak etki fonksiyonudur. Bu metodun kullanılmasıyla yüksek konsantrasyon değerlerini alıcı ortama taşıyan hava parselleri ve bu yüksek değerlerin oluşmasında etkili olan kaynak noktaları belirlenmiş olur [Karaca, 2005].

Bu çalışmada PSCF'lerin belirlenmesinde $1^\circ \times 1^\circ$ (Enlem X Boylam) ızgara çözünürlüğü kullanılmıştır ve her bir yörünge 1 saatlik yörünge aralıklarıyla incelenmiştir. Yüksek çözünürlük kullandığı ve yörünge parçaları saatlik aralıklarla hesaplandığı için katsayılar Denklem 3.10'daki gibi belirlenmiştir.

$$W(N_{ij}) = \begin{cases} 1,00 & N_{ij} > 120 \\ 0,70 & 40 < N_{ij} \leq 120 \\ 0,42 & 20 < N_{ij} \leq 40 \\ 0,17 & N_{ij} \leq 20 \end{cases} \quad (3.10)$$

3.6. Veri Kalitesi ve Güvencesi

Yüksek kalitede veriler elde etmek için numune toplama ve analizi sıkı bir denetim altında yapılmıştır. Örnekleme istasyonlarına günlük ziyaretler yapılmıştır ve günlük aktivite raporu tutulmuştur. Gözlemlenen herhangi bir aktivite, bu rapor içerisinde kaydedilmiştir. Örnek olarak, numune içerisinde yabancı cisimler, zirai gübre uygulamaları, toz fırtınaları, yağışlardan önce kuraklık periyodu, vb. kaydedilmiştir. Toplanan numuneler aynı gün içerisinde laboratuvara gönderilmiştir. Aynı günde hacim, pH ve iletken ölçümleri yapılmıştır.

Örneklemede kullanılan HDPE şişeler %10 HNO_3 'te bir gece bekletilmiştir. Daha sonra bu şişeler deiyonize su ile en az üç defa yıkanmıştır ve çeker ocağın altında ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Son olarak ta şişeler poşet içerisine konup araziye gönderilene kadar saklanmıştır. Örneklemede kullanılan amber şişeler ise öncelikle deterjanla yıkanıp kaynar sudan geçirilmiş, deiyonize su ile en az üç defa yıkanmış, kurulanmış ve daha sonra sırasıyla aseton ve hegzan'dan geçirilmiştir. Son olarak ta etüv içerisinde 100°C 'de 1 saat bekletildikten ve oda sıcaklığına getirildikten sonra poşet içerisine konup araziye gönderilene kadar saklanmıştır.

Her analiz başlangıcında cihazlar (IC, AAS ve GC-MS) stabil hale gelene kadar çalıştırılmışlardır (30 dk – 2 sa). Bu sırada gerekli kalibrasyon çözeltileri ve SRM numuneleri hazırlanma işlemleri gerçekleştirilmiştir. AAS'de lamba ayarı, gaz karışımları ve alev başlığı ayarı her bir metot için optimize edilmiştir. IC'de arka plan iletkenlik sınır değerlerine ulaşılan kadar çalışılan kolonun şartlandırılması yapılmıştır. GC-MS cihazında ise analizler öncesinde tune (detector optimization) ve sistem doğrulama testleri yapılmış, test değerleri tüm limitler için doğrulandığında analizlere başlanmıştır. Kalibrasyon işlemine başlamadan önce her element/iyon için duyarlılık analizleri yapılmıştır. Metot kalibrasyonu ve standart referans madde (SRM) değerlerinin kontrolü yapıldıktan sonra analizlere başlanılmıştır.

3.6.1. Kör ve Şahit Numunelerinin Değerlendirilmesi

Örnekleme ve analiz sırasında şahit numunelerin alınması ve değerlendirilmesi verilerin kalitesi güvenilirliği için son derece önemlidir. Cihazların yüksek çözünürlüklere ve düşük tayin limitlerine sahip olmasına rağmen yüksek şahit numune değerlerinin ölçülmesi verilerin kalitesi ve güvenilirliğini düşürmektedir.

Bu çalışmadaki en önemli örnekleme adımlarından biri de arazi şahit numunelerinin toplanmasıdır. Arazi şahitleri, ardışık örnekleyicinin ve toplam örnekleyicinin örnek toplama haznesinin çevresine 100 ml deiyonize suyun yavaşça dökülüp örnek toplama şişelerinde biriktirilmesi sureti ile elde edilmiştir. Arazi şahitleri örnekleyici ziyareti esnasında toplanmış olup çalışmada örnekleyici başına 15 adet toplamda 30 adet arazi şahidi toplanmıştır. Arazi şahitlerine ek olarak, asit şahitleri (laboratuvar şahitleri) de hazırlanmıştır. Asit şahitleri, yağmur örneklerinin çözünmemiş kısımlarının mikrodalgada çözünürleştirme işlemi sırasında hazırlanmıştır. Mikrodalga örnek çözünürleştirme metodunda bir sette 40 örnek aynı anda çözülebilmektedir. Her bir set için bir adet asit şahidi hazırlandığı düşünülürse tüm örneklerin çözünmesi sonunda toplamda 10 adet asit şahidi hazırlanmıştır. Asit şahitlerinin hazırlanmasında örnek çözünürleştirmedeki metodun aynısı kullanılmış olup nihai hacim deiyonize su kullanılarak 25 ml'ye tamamlanmıştır. Toplanan arazi şahitlerine ve asit şahitlerine gerçek örnekler gibi davranılmış olup tüm şahitlerinin AAAS, AAES, GFAAS, IC ve GC/MS analizleri örneklerle birlikte yapılmıştır. Şahit

numunelerde bulunan miktarlar asıl numunelerden çıkarılmıştır. Şahit numunelerde bulunan miktarlar tüm türler için birikim örneklerindeki miktarın %10'un altında olduğu tespit edilmiştir.

3.6.2. Saptama/Tayin Limitleri, Tekrarlanabilirlik ve Geri Kazanımlar

Yaş ve kuru birikim örneklerindeki çözünen ve çözünmeyen kısımlarında ölçülen her bir parametrenin saptama limiti (DL), laboratuvar koşullarında hazırlanan şahit numunelerin ilgili parametre için ölçülen değerlerinin standart sapmasının üç katı olarak hesaplanmıştır. Çalışmadaki saptama limitlerinin hesaplanması aşağıdaki gibi formülize edilmiştir. Çalışmadaki tayin limitlerinin (QL) hesaplanmasında ise aşağıdaki denklemler (Denklemler 3.11 ve 3.12) kullanılmış olup laboratuvar şahitlerinin yerine arazi şahitleri kullanılmıştır [Miller and Miller, 1993].

$$\text{Saptama Limiti (DL)} = 3 \times \text{SS} \quad (3.11)$$

Denklemler 3.11'de kullanılan standart sapma (SS) değeri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{SS} = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_s)^2}{N-1}} \quad (3.12)$$

Burada; N: laboratuvar şahit sayısını, C_i : herhangi bir laboratuvar şahidinde ölçülen parametrenin konsantrasyonunu, C_s : laboratuvar şahitlerinin ölçülen parametre için ortalama konsantrasyon değerini ifade etmektedir.

Çalışmada kullanılan metotların ve ölçülen parametrelerin tekrarlanabilirlik/bağıl standart sapma (BSS, %) değerleri, aynı çözeltinin en az iki tekrarla 10 kez art arda ölçülmesiyle elde edilen sonuçların Denklem 3.13'de uygulanmasıyla hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik analizlerinde kullanılan çözeltiler, çalışma süresince toplanan tüm yaş ve kuru birikim örneklerinin çözünmüş ve çözünmemiş kısımlarından rastgele seçilen 20'sinden değişik miktarlarda alınan örneklerin karıştırılması sonucu oluşturulan matrisi ifade etmektedir.

$$\text{Tekrarlanabilirlik (BSS, \%)} = \frac{SS}{\bar{X}} \times 100 \quad (3.13)$$

Burada; SS: tekrarlanabilirlik analiz sonuçlarının standart sapma değerini, $\bar{X}$: tekrarlanabilirlik analiz sonuçlarının ortalamasını ifade etmektedir.

Örnekleme boyunca toplanan yağ ve kuru birikim örneklerinin çözünen ve çözünmeyen kısımlarında ölçülen parametrelerin geri kazanım (recovery, %) değerleri, ilgili tür ve metotlara ait SRM'lerin, IS'ların ve kalibrasyon standartlarının ölçümleri sonucunda hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin hesaplanmasında kullanılan çözeltiler aşağıda listelenmiştir;

- IC ile ölçülen temel iyonlar için “yapay yağmur suyu standardı” (simulated rainwater standard, SR-1 High Purity Standards™),
- AAS ile ölçülen temel ve eser elementler için “coal fly ash” (NIST SRM® 1633b) ve “urban particulate matter” (NIST SRM® 1648a) ve 23 elementli stok kalibrasyon çözeltisi (ICP multi-element standard solution IV Certipur®),
- GC-MS ile ölçülen PAH'lar için IS (deuterated internal standart mix, Dr. Ehrenstorfer®) ve 16 adet PAH içeren stok kalibrasyon çözeltisi (PAH-mix, Dr. Ehrenstorfer®).

Temel iyonların, temel elementlerin ve eser elementlerinin geri kazanım değerleri Denklem 3.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{GeriKazanım(\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{C_g - C_n}{C_g} \right|}{n} \times 100 \quad (3.14)$$

Burada; n: ilgili parametre için yapılan geri kazanım analizlerinin sayısını, C_g : SRM'lerin, IS'ların ve kalibrasyon standartlarının bilinen/gerçek konsantrasyonlarını, C_n : SRM'lerin, IS'ların ve kalibrasyon standartlarının ilgili metot ile cihaz tarafından ölçülen konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

Çalışma boyunca ölçülen anyon ve katyon türlerinin validasyonları, doğrusallık, saptama limiti, tayin limiti, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım gibi kalite kontrol parametrelerin incelenmesi ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.9'da gösterilmiştir. Anyon ve katyon metotlarının doğrusallıkları, 0,04 mg/L ile 15 mg/L aralığında hazırlanan kalibrasyon standartlarının kullanıldığı kalibrasyon işlemleri çıktıları ile test edilmiştir. Anyon ve katyon metotları için elde edilen doğrusallıklar 0,9987 ile 0,9998'lik R^2 değerleri arasında değişmekte ve genel olarak kabul edilebilir bir seviyededir. Hesaplanan tayin limitleri 0,005 mg/L (Li^+ için) ile 0,114 ng/L (Ca^{2+} için) arasında değişim göstermektedir. Tekrarlanabilirlik analizleri tatmin edici çıktılar vermiş olup % 0,365 (Li^+ için) ile % 5,017 (Mg^{2+} için) arasında değişmektedir. Ölçülen iyonların geri kazanım değerleri ise % 89,9 (Cl^- için) ile % 114,9 (Ca^{2+} için) arasında değişim göstermektedir. Örneklerde ölçülen F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{2-} , ve Li^+ türlerinin konsantrasyon değerlerinin saptama ve tayin limitlerinin altında kalmasından dolayı bu türler çalışmanın ilerleyen bölümlerinde yer almamaktadırlar.

Tablo 3.9: IC metotları ile ölçülen iyonların validasyon değerleri.

İyon	Kalibrasyon aralığı (mg/L)	Doğrusallık (R^2)	Saptama limiti (mg/L)	Tayin limiti (mg/L)	Tekrarlanabilirlik (BSS, %)	Geri kazanım (%)
F^-	0,04-2	0,9987	0,005	0,010	3,283	97,2
Cl^-	0,06-3	0,9991	0,010	0,026	1,747	89,9
NO_2^-	0,2-10	0,9993	0,015	0,038	2,115	106,3
Br^-	0,2-10	0,9995	0,013	0,033	3,385	102,3
NO_3^-	0,2-10	0,9996	0,034	0,068	2,019	100,8
PO_4^{2-}	0,3-15	0,9988	0,015	0,045	2,976	106,0
SO_4^{2-}	0,3-15	0,9994	0,011	0,033	1,452	96,1
Li^+	0,05-1	0,9996	0,001	0,005	0,365	98,1
Na^+	0,2-4	0,9996	0,005	0,018	3,546	110,4
NH_4^+	0,25-5	0,9998	0,005	0,011	4,845	99,1
K^+	0,5-10	0,9998	0,008	0,024	1,097	97,0
Mg^{+2}	0,25-5	0,9994	0,007	0,025	5,017	100,6
Ca^{+2}	0,5-10	0,9995	0,038	0,114	4,217	114,9

Çalışma kullanılan AAAS, AAES ve GFAAS metotlarının validasyonları, doğrusallık, saptama limiti, tayin limiti, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım gibi kalite kontrol parametrelerin incelenmesi ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.10 ve Tablo

3.11’de gösterilmiştir. AAAS, AAES ve GFAAS metotları için elde edilen doğrusallıklar 0,9983 ile 0,999’luk R^2 değerleri arasında değişmekte ve genel olarak kabul edilebilir bir seviyededir. Hesaplanan tayin limitleri 0,140 µg/L (Cr için) ile 2,294 mg/L (Si için) arasında değişim göstermektedir. Tekrarlanabilirlik analizleri tatmin edici çıktılar vermiş olup % 0,499 (Si için) ile % 13,2 (Mn için) arasında değişmektedir. Ölçülen temel ve eser elementlerinin geri kazanım değerleri ise % 91,8 (Cr için) ile % 109,1 (Na için) arasında değişim göstermektedir.

Tablo 3.10: AAAS ve AAES metotları ile ölçülen temel elementlerin validasyon değerleri.

Element	Kalibrasyon aralığı (mg/L)	Doğrusallık (R^2)	Saptama limiti (mg/L)	Tayin limiti (mg/L)	Tekrarlanabilirlik (BSS, %)	Geri kazanım (%)
Al	0,5-10	0,9994	0,062	0,123	1,622	101,5
	10-100	0,9992	0,134	0,402	1,443	100,4
Ca	1-10	0,9994	0,002	0,015	2,096	96,1
	5-100	0,9994	0,166	0,405	1,906	102,6
Cu	0,1-1	0,9999	0,002	0,004	1,317	99,0
Fe	0,5-25	0,9998	0,011	0,028	1,125	100,1
	10-100	0,9991	0,071	0,213	0,809	100,6
K	0,5-10	0,9994	0,004	0,012	0,643	99,2
Mg	0,5-10	0,9988	0,002	0,005	1,482	101,7
	1-25	0,9996	0,011	0,026	0,668	106,2
Na	1-25	0,9998	0,003	0,008	1,379	104,5
	10-100	0,9998	0,010	0,031	1,298	109,1
Si	10-100	0,9991	0,322	0,645	1,166	100,1
	50-400	0,9992	1,207	2,294	0,499	100,0

Optimize edilen SPME metodunun validasyonu, doğrusallık, saptama limiti, tayin limiti, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım gibi kalite kontrol parametrelerinin incelenmesi ile yapılmıştır (Tablo 3.12). Yöntemin doğrusallığı 2 ile 200 ng/L aralığında artan konsantrasyonlarda standart çözeltilerin özütlenmesi ile test edilmiştir. Tüm metot için elde edilen doğrusallık 0,983 ile 0,999’luk R^2 değerleri arasında değişmekte ve genel olarak kabul edilebilir bir seviyededir. Tekrarlanabilirlik analizleri tatmin edici çıktılar vermiş olup %4,3 (Acy için) ile %13,5 (Pyr için) arasında değişmektedir. Hesaplanan tayin limitleri 2,67 ng/L (BkF için) ile 18,02 ng/L (Nap için) arasında değişim göstermektedir. Nap türünün geri kazanım değerlerinin Elde edilen tayin limiti değerleri, suda çözünmüş olan 15 PAH türünün ng/L seviyesinde ölçümü için metodun potansiyelini ortaya koymuştur.

Tablo 3.11: GFAAS metotları ile ölçülen eser elementlerin validasyon değerleri.

Element	Kalibrasyon aralığı (µg/L)	Doğrusallık (R ²)	Saptama limiti (µg/L)	Tayin limiti (µg/L)	Tekrarlanabilirlik (BSS, %)	Geri kazanım (%)
Al	2,5-30	0,9986	0,127	0,382	9,63	101,9
Cr	0,5-10	0,9992	0,084	0,140	13,09	92,2
	15-75	0,9993	0,100	0,251	11,25	91,8
Cu	5-30	0,9987	0,075	0,226	11,55	106,2
Fe	3-12	0,9993	0,165	0,269	9,33	98,8
	10-60	0,9997	0,603	0,905	10,52	100,3
Mn	5-50	0,9993	0,070	0,176	13,20	93,4
Ni	5-40	0,9984	0,090	0,184	8,80	98,6
Pb	0,5-5	0,9986	0,079	0,197	8,04	99,2
Si	40-240	0,9991	1,704	2,556	7,69	92,5
	200-1200	0,9987	8,802	22,005	4,53	96,0

Tablo 3.12: Optimize edilen SPME yönteminin validasyon parametreleri ve değerleri.

PAH	Kalibrasyon aralığı (ng L ⁻¹)	Doğrusallık (R ²)	Saptama Limiti (ng/L)	Tekrarlanabilirlik (BSS, %)	Geri Kazanım (%)
Nap	20-200	0.983	18.02	4.45	61,2
Acy	20-200	0.999	14.13	4.33	75,9
Ace	20-200	0.990	16.03	6.10	80,1
Flu	20-200	0.992	7.90	10.23	84,5
Phe	20-200	0.989	13.87	10.71	88,0
Ant	2-200	0.995	3.11	12.91	95,9
Flt	20-200	0.999	7.12	11.18	94,8
Pyr	2-200	0.993	3.10	13.45	96,9
BaA	20-200	0.999	7.32	10.29	94,6
Chr	20-200	0.993	6.71	9.21	95,2
BbF	2-200	0.996	2.98	5.29	98,7
BkF	2-200	0.998	2.67	10.15	99,3
BaP	2-200	0.997	3.53	5.20	98,4
Ind	20-200	0.997	6.41	5.49	95,5
DahA	20-200	0.998	7.46	6.06	94,2
BghiP	2-200	0.995	4.14	6.85	97,8

4. BULGULAR

Bu bölümde, 2011 yılı boyunca Büyükçekmece Bölgesi, Fatih Üniversitesi istasyonunda toplam örnekleyici ile toplanan toplam birikim örneklerinin, ardışık yağmur örnekleyici ile toplanan ardışık yaş birikim ve kuru birikim örneklerinin kimyasal analiz sonuçları sunulmuştur.

Toplam birikim, ardışık yaş birikim ve kuru birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin zamansal değişimleri Bölüm 4.2’de incelenmiş olup ilerleyen bölümlerde ardışık yaş birikim örnek sonuçları detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Ardışık yaş birikim ve toplam birikim örneklerinin çözünen kısımlarında ölçülen Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} anyonları ile H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} katyonlarının tümü “temel iyonlar” olarak adlandırılmıştır.

Ardışık yaş birikim ve toplam birikim örneklerinin çözünmeyen (partikül) kısımlarında mg/L konsantrasyon seviyesinde ölçülen Na, K, Mg, Ca, Si, Al ve Fe elementlerinin tümü “temel elementler”, $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon seviyesinde ölçülen Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb elementlerinin tümü “eser elementler” olarak adlandırılmıştır.

Ardışık yaş birikim ve toplam birikim örneklerinin toplam kısımlarında (Çözünen + Çözünmeyen) ölçülen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonlarının tümü “temel iyonlar”, mg/L konsantrasyon seviyesinde ölçülen Na, K, Mg, Ca, Si, Al ve Fe elementlerinin tümü “temel elementler”, $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon seviyesinde ölçülen Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb elementlerinin tümü “eser elementler” olarak adlandırılmıştır.

Toplam birikim örneklerinde ölçülen ve miktarları tayin edilebilen 15 adet PAH türünün (16 öncelikli PAH’tan Naftalin hariç) beraber gösterimleri ile konsantrasyon yada birikim değerlerinin toplamaları “ ΣPAH ” kısaltması ile ifade edilmiştir.

4.1. Parametrelerin Tanımlayıcı İstatistikleri

Toplam birikim, kuru birikim ve ardışık yağ birikim örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen tüm parametrelerin ve meteoroloji verilerinin ortalama, standart sapma (SS), hacim ağırlıklı ortalama (HAO), ortanca, en çok tekrarlanan değer (mod), en küçük değer (min.), en büyük değer (maks.), çarpıklık ve basıklık gibi tanımlayıcı istatistikleri Tablo 4.1 ile Tablo 4.3 arasında verilmiştir. Toplam birikim ve ardışık yağ birikim örnekleri için ölçülen türlerin ortalama birikim değerleri de ilgili tablolara eklenmiştir.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.3'deki konsantrasyon ve birikim değerleri, hem çözünmüş hem de partikül fazdaki miktarların toplamı olarak verilmiştir. Tablo 4.1'deki ortalama birikim değerleri, her bir türün aylık olarak ne kadar biriktiğini gösterirken, Tablo 4.3'deki birikim değeri türlerin yağış olayı bazlı ortalama birikim değerlerini ifade etmektedir.

Hem toplam hem de yağ birikim örnekleri için bölgeye en fazla biriken türlerin SO_4^{2-} , Ca ve Cl^- olduğu görülmektedir. Toplam birikim örneklerindeki Ca, SO_4^{2-} ve Cl^- türlerinin aylık ortalama birikim değerleri sırasıyla 187, 186 ve 164 mg/m^2 'dir. Yağ birikim örneklerinde ölçülen SO_4^{2-} , Ca ve Cl^- türlerinin olay bazlı ortalama birikim değerleri ise sırasıyla 15,3, 14,8 ve 14,6 mg/m^2 'dir.

Kuru birikim örnekleri açısından ise bölgeye en fazla biriken türlerin Si, Al ve Ca gibi toprak elementleri olduğu görülmektedir. Bu türlerin ortalama birikim değerleri sırasıyla 37,4, 17,8, ve 10,0 mg/m^2 olarak hesaplanmıştır.

Toplam birikim de BghiP, Ace, ve DahA; yağ birikimde BkF, BghiP ve DahA; kuru birikimde ise DahA, Ace ve Acy türlerinin birikim değerleri, çalışmada ölçülen diğer türlerin birikim değerlerinden daha düşük olarak hesaplanmıştır.

Toplam birikim örneklerindeki türlerin konsantrasyonlarını TSE içme suyu standartları ile kıyasladığımızda Al, Fe, Mn ve NH_4^+ konsantrasyonlarının sırasıyla 0,2, 0,2, 0,05 ve 0,5 mg/L 'lik standartların üstünde kaldığı görülmektedir.

Tablo 4.1: Toplam birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.

Parametreler	Ortalama	SS	HAO	Ortanca	Mod	Min.	Maks.	Çarpıklık	Basıklık	Ort. Birikim değeri	Ort. Birikim birimi
Yağış miktarı (mm)	40,677	23,313		32,793	4,2441a	4,244	84,458	0,342	-0,182		
pH	6,112	0,766	5,914	6,160	6,300	4,900	7,600	0,389	0,405		
İletkenlik (µS/cm)	60,364	43,984	43,153	43,600	22,6a	22,600	166,000	1,635	2,514		
Sıcaklık (°C)	12,426	6,869		10,280	5,0387a	5,039	23,708	0,550	-1,364		
Nem (%)	78,936	4,419		79,554	72,0235a	72,023	84,705	-0,451	-1,012		
Rüz. Hızı (m/sn)	5,211	0,719		5,157	4,3354a	4,335	6,584	0,537	-0,452		
Rüz. Yön (1-16)				3,000	3,000	1,000	4,000	-1,087	2,285		
Cl ⁻	4,396	3,547	4,032	2,854	,394a	0,394	12,775	1,402	2,170	164,010	mg/m ²
NO ₃ ⁻	3,594	2,335	2,725	3,421	1,246a	1,246	9,468	1,741	3,616	110,847	mg/m ²
SO ₄ ²⁻	5,775	3,290	4,578	5,521	1,837a	1,837	12,568	1,073	0,619	186,213	mg/m ²
NH ₄ ⁺	0,926	0,473	0,740	0,929	,395a	0,395	1,855	0,554	-0,372	30,117	mg/m ²
Na	2,452	1,746	2,166	2,337	,345a	0,345	6,848	1,675	3,766	82,102	mg/m ²
K	1,506	2,839	0,601	0,521	,135a	0,135	9,850	3,048	9,541	24,347	mg/m ²
Mg	0,880	0,840	0,566	0,559	,227a	0,227	3,060	2,075	4,475	22,993	mg/m ²
Ca	8,157	9,607	4,702	4,604	1,753a	1,753	30,819	1,965	2,770	187,189	mg/m ²
Si	4,895	6,206	2,841	3,099	,258a	0,258	18,080	1,774	1,803	133,905	mg/m ²
Al	1,635	2,013	0,953	0,931	,105a	0,105	5,871	1,761	1,754	45,046	mg/m ²
Fe	1,114	1,352	0,654	0,673	,093a	0,093	3,804	1,765	1,698	30,905	mg/m ²
Cr *	13,633	14,904	8,486	8,740	1,921a	1,921	45,616	1,691	1,659	372,940	µg/m ²
Cu *	10,224	11,919	5,675	5,894	2,106a	2,106	42,841	2,459	6,316	240,986	µg/m ²
Mn *	93,810	79,697	65,772	65,837	24,004a	24,004	247,523	1,351	0,474	2663,369	µg/m ²
Ni *	19,727	12,531	15,270	13,161	6,925a	6,925	40,302	0,857	-0,909	599,881	µg/m ²
Pb *	4,139	3,123	3,017	2,611	1,038a	1,038	10,235	1,109	0,132	122,739	µg/m ²
Acy **	113,642	93,816	83,778	77,131	20,6887a	20,689	296,608	0,951	-0,261	3137,319	ng/m ²
Ace **	65,475	54,974	48,926	38,121	9,9527a	9,953	160,854	0,813	-0,799	1833,896	ng/m ²
Flu **	178,847	143,442	134,662	139,569	26,6363a	26,636	432,936	0,825	-0,623	5062,862	ng/m ²
Phe **	390,485	336,642	277,869	257,660	54,0103a	54,010	1136,764	1,214	0,957	10426,237	ng/m ²
Ant **	123,509	99,041	91,990	84,729	16,8380a	16,838	303,960	0,738	-0,819	3451,770	ng/m ²
Flt **	201,083	169,022	147,113	116,444	31,1882a	31,188	555,498	1,034	0,262	5534,644	ng/m ²
Pyr **	267,792	263,014	180,172	178,525	58,2384a	58,238	978,968	2,277	5,850	6776,648	ng/m ²
BaA **	106,977	95,373	75,068	66,293	20,3243a	20,324	330,028	1,456	1,883	2819,959	ng/m ²
Chr **	118,139	93,478	88,773	79,501	22,5592a	22,559	285,872	0,839	-0,746	3335,668	ng/m ²
BbF **	110,902	98,239	77,850	72,958	18,6364a	18,636	338,376	1,400	1,704	2925,566	ng/m ²
BkF **	67,837	56,423	50,192	40,529	13,5547a	13,555	181,786	1,074	0,075	1889,840	ng/m ²
BaP **	70,866	59,273	50,759	44,167	13,7509a	13,751	204,264	1,263	1,185	1913,513	ng/m ²
Ind **	84,682	75,402	58,647	58,099	20,2497a	20,250	278,922	1,926	4,222	2211,735	ng/m ²
DahA **	27,570	22,140	20,191	17,834	5,5172a	5,517	75,419	1,145	0,616	760,187	ng/m ²
BghiP **	70,552	62,020	49,881	42,763	10,7677a	10,768	212,707	1,413	1,590	1883,350	ng/m ²

Cl⁻ ve Fe arasındaki türler mg/L, *: µg/L, **: ng/L, ^a: birden fazla mod değeri var, en küçük olan gösterilmiştir

Tablo 4.2: Kuru birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.

Parametreler	Ortalama	SS	Ortanca	Mod	Min.	Maks.	Çarpıklık	Basıklık
Sıcaklık (°C)	13,434	7,444	10,791	4,093a	4,093	24,797	0,246	-1,723
Nem (%)	77,759	6,093	78,494	67,117a	67,117	90,605	0,139	-0,642
Rüz. Hızı (m/sn)	5,153	0,827	5,182	3,9152a	3,915	7,577	1,085	2,672
Rüz. Yön (1-16)	4,429	2,712	4,000	4,000	1,000	11,000	1,873	2,562
Na	2,808	1,509	2,487	1,144a	1,144	6,775	1,429	2,229
K	2,946	2,270	2,870	,400a	0,400	8,951	1,627	2,856
Mg	3,293	2,249	3,284	,878a	0,878	10,044	1,835	3,924
Ca	16,968	15,609	10,835	4,748a	4,748	68,173	2,042	4,782
Si	37,424	28,863	33,858	3,221a	3,221	114,674	1,737	3,210
Al	17,820	13,560	17,145	2,189a	2,189	55,066	1,725	3,206
Fe	10,025	11,653	7,328	,814a	0,814	51,333	2,742	8,065
Cr *	61,513	41,766	49,990	16,628a	16,628	193,660	2,072	4,621
Cu *	55,190	26,273	47,019	13,263a	13,263	114,631	0,353	-0,392
Mn *	245,828	232,141	202,402	29,147a	29,147	1069,246	2,784	8,377
Ni *	47,266	37,188	38,155	5,234a	5,234	162,701	1,739	3,675
Pb *	24,258	14,334	19,517	6,361a	6,361	58,889	1,063	0,472
Acy **	379,517	252,196	394,604	16,1624a	16,162	898,231	0,277	-0,660
Ace **	307,903	230,681	277,410	10,7623a	10,762	697,639	0,547	-1,027
Flu **	777,247	524,016	834,578	73,7990a	73,799	1784,491	0,316	-0,991
Phe **	1995,636	1319,173	2083,560	166,6148a	166,615	4256,737	0,146	-1,281
Ant **	746,199	553,669	726,963	62,5669a	62,567	1669,357	0,329	-1,457
Flt **	1178,356	817,589	1107,576	121,8270a	121,827	2801,121	0,304	-1,090
Pyr **	1582,977	1010,140	1691,665	269,6965a	269,697	4173,473	0,718	0,605
BaA **	742,347	587,406	526,620	60,2801a	60,280	2046,344	0,787	-0,572
Chr **	1071,102	790,670	886,909	107,7283a	107,728	2842,448	0,461	-0,712
BbF **	1034,652	804,552	1027,569	48,2493a	48,249	3149,670	0,895	0,718
BkF **	756,967	567,897	754,384	34,0065a	34,007	2026,224	0,449	-0,633
BaP **	776,025	579,955	674,959	56,9876a	56,988	1809,321	0,460	-1,106
Ind **	963,549	682,788	898,391	109,9197a	109,920	2520,497	0,745	0,260
DahA **	275,946	202,465	274,665	26,7858a	26,786	736,935	0,632	-0,254
BghiP **	815,326	625,849	755,051	73,8081a	73,808	2425,885	0,838	0,543

Na ve Fe arasındaki türler mg/m², *: µg/m², **: ng/m², a: birden fazla mod değeri var, en küçük olan gösterilmiştir

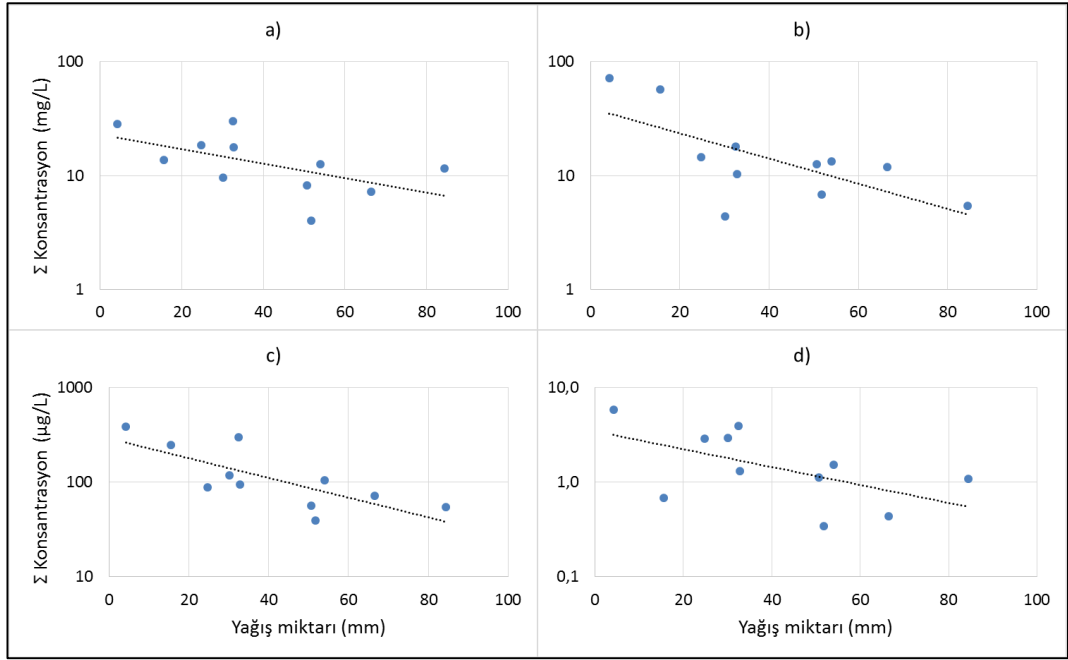
Tablo 4.3: Ardışık yaş birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin genel istatistikleri.

Parametreler	Ortalama	SS	HAO	Ortanca	Mod	Min.	Maks.	Çarpıklık	Basıklık	Ort. Birikim Değeri	Ort. Birikim birimi
Yağış miktarı (mm)	2,722	1,217		3,678	3,678	0,170	4,669	-0,757	-0,985		
pH	5,991	0,634	5,981	6,010	5,8500a	4,130	9,020	0,370	3,079		
İletkenlik (µS/cm)	51,839	44,634	48,415	39,000	18,3000a	5,150	278,000	2,280	6,865		
Sıcaklık (°C)	9,542	4,984		8,645	4,700a	-0,193	21,148	0,490	-0,719		
Nem (%)	92,603	5,887		93,900	97,000	63,500	100,000	-1,799	4,537		
Rüz. Hızı (m/sn)	5,928	2,923		5,720	3,600a	0,200	13,139	0,372	-0,415		
Rüz. Yönü (1-16)				3,000	2,000	1,000	16,000	0,821	-0,929		
Karışım Yük. (m)	660,186	348,568		625,900	927,500a	83,680	1691,000	0,538	-0,021		
Cl ⁻	5,895	8,295	5,439	3,169	,173a	0,173	58,932	3,696	17,651	14,806	mg/m ²
NO ₃ ⁻	3,474	3,910	3,111	2,363	,656a	0,206	25,254	2,993	11,138	8,468	mg/m ²
SO ₄ ²⁻	6,192	6,889	5,626	4,166	,594a	0,594	53,941	3,565	17,153	15,314	mg/m ²
NH ₄ ⁺	0,614	0,530	0,579	0,455	0,023	0,023	3,062	1,591	3,233	1,577	mg/m ²
Na	3,779	3,832	3,332	2,471	1,229	0,336	26,095	2,554	8,773	9,069	mg/m ²
K	0,750	0,988	0,664	0,457	0,243	0,083	7,926	4,646	28,108	1,806	mg/m ²
Mg	0,829	0,662	0,687	0,599	0,324	0,118	4,233	1,965	4,979	1,869	mg/m ²
Ca	6,121	5,778	5,362	4,043	1,751a	0,970	33,209	2,467	6,849	14,594	mg/m ²
Si	2,338	2,485	2,012	1,394	,757a	0,355	16,022	2,857	9,868	5,475	mg/m ²
Al	0,374	0,501	0,325	0,187	,062a	0,032	2,960	3,011	10,008	0,884	mg/m ²
Fe	0,265	0,395	0,231	0,109	,025a	0,015	2,557	3,238	12,510	0,629	mg/m ²
Cr *	3,721	5,314	3,047	2,170	,692a	0,346	49,538	5,019	34,824	8,294	µg/m ²
Cu *	7,451	8,078	6,423	4,832	,974a	0,974	61,796	3,245	14,029	17,484	µg/m ²
Mn *	16,901	20,229	15,123	10,823	1,034a	1,034	142,841	3,059	12,083	41,164	µg/m ²
Ni *	10,746	17,955	8,837	8,238	3,815	1,574	236,622	10,887	136,139	24,055	µg/m ²
Pb *	3,397	3,273	2,562	2,270	1,995	0,785	24,868	3,322	14,003	6,973	µg/m ²
Acy **	122,250	138,887	102,497	79,010	14,724a	14,724	1186,163	4,171	23,796	278,993	ng/m ²
Ace **	69,454	86,647	51,109	41,609	70,036	9,122	616,451	3,848	18,179	139,116	ng/m ²
Flu **	191,207	211,463	152,531	126,533	28,275a	28,275	1538,141	3,389	14,258	415,181	ng/m ²
Phe **	389,844	447,876	306,547	254,648	34,136a	34,136	3467,122	4,401	24,920	834,405	ng/m ²
Ant **	127,413	173,489	95,223	73,608	14,008a	14,008	1280,503	4,123	20,445	259,191	ng/m ²
Flt **	196,231	205,801	158,553	141,036	20,395a	20,395	1725,539	4,120	24,751	431,574	ng/m ²
Pyr **	231,720	292,173	181,515	155,922	42,638a	42,638	2727,596	6,333	49,841	494,074	ng/m ²
BaA **	97,053	178,790	66,590	50,080	11,214a	11,214	1466,890	5,218	31,546	181,255	ng/m ²
Chr **	130,705	226,937	83,047	72,862	20,482a	20,482	2435,101	6,938	61,408	226,050	ng/m ²
BbF **	99,213	140,482	72,215	59,132	7,489a	7,489	1136,395	4,564	25,595	196,566	ng/m ²
BkF **	67,084	95,240	45,829	40,457	4,174a	4,174	736,999	4,307	22,943	124,745	ng/m ²
BaP **	62,356	86,022	45,872	38,514	3,057a	3,057	700,771	4,779	28,926	124,860	ng/m ²
Ind **	75,715	104,297	51,599	45,558	7,280a	7,280	811,391	4,492	24,272	140,451	ng/m ²
DahA **	25,114	32,085	18,076	15,308	18,687	2,435	232,221	3,858	17,601	49,203	ng/m ²
BghiP **	62,440	89,283	42,230	36,701	6,089a	6,089	698,884	4,357	22,585	114,947	ng/m ²

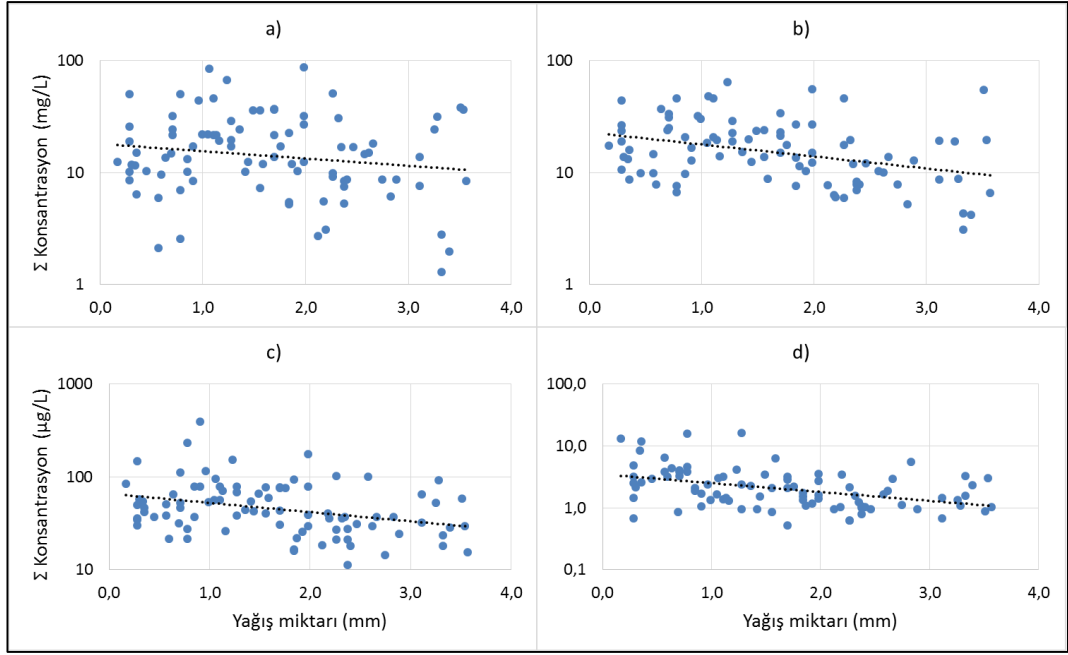
Cl⁻ ve Fe arasındaki türler mg/L, *: µg/L, **: ng/L, º: birden fazla mod değeri var, en küçük olan gösterilmiştir

4.2. Birikim Örneklerinin Zamansal Değişimleri

Toplam birikim ve ardışık yağ birikim örneklerinin toplam kısımlarına ait kimyasal tür gruplarının, yağış miktarları ile olan etkileşimleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görülebilmektedir. Bu iki şekilden de anlaşılacağı üzere, yağış miktarı arttıkça hem toplam birikim hem de ardışık yağ birikime ait, temel iyonların, temel elementlerin, eser elementlerin ve PAH’ların toplam konsantrasyon değerlerinde logaritmik olarak azalma gözlenmektedir. Yağış miktarının parametrelerin konsantrasyonları üzerindeki bu etkisini en aza indirmek için bulgular bölümündeki birçok kısımda, ölçülen parametrelerin konsantrasyonları yerine birikim değerlerinin (mg/m^2 ya da $\mu\text{g}/\text{m}^2$ birimlerinde) ya da hacim ağırlıklı ortalama değerlerinin kullanılması tercih edilmiştir.



Şekil 4.1: Toplam birikimdeki kimyasal türlerin konsantrasyonlarının yağış miktarlarına göre değişimleri; a) Temel iyonlar, b) Temel elementler, c) Eser elementler, d) ΣPAH’lar.

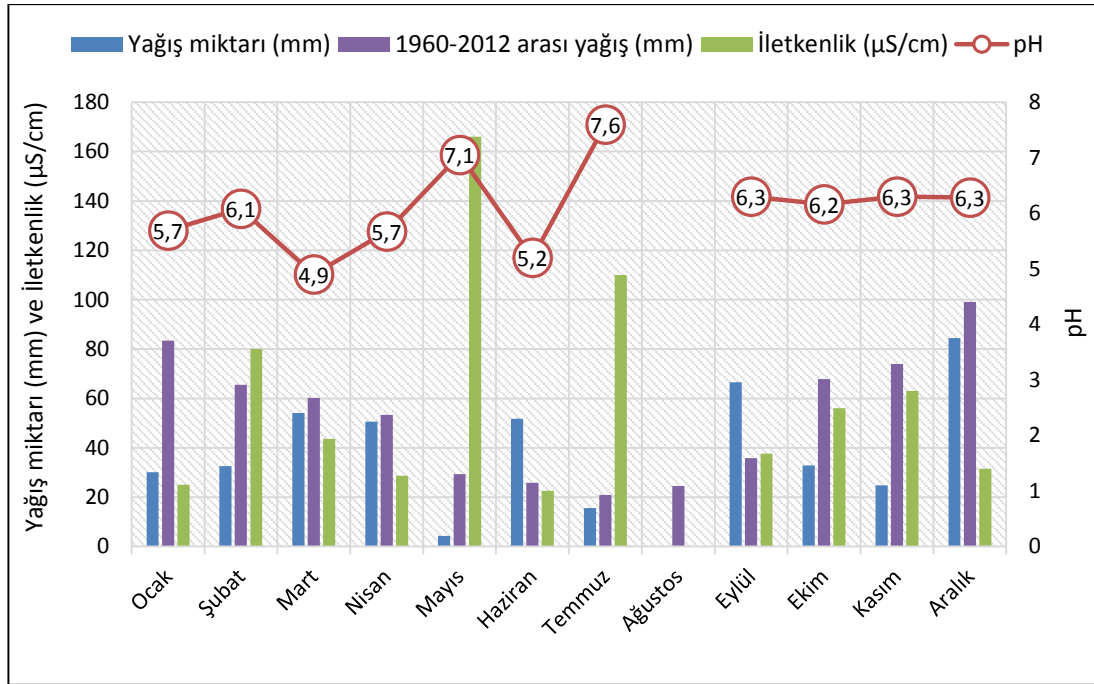


Şekil 4.2: Ardışık yağ birikimdeki kimyasal türlerin konsantrasyonlarının yağış miktarlarına göre değişimleri; a) Temel iyonlar, b) Temel elementler, c) Eser elementler, d) ΣPAH'lar.

4.2.1. Toplam Birikim Örnekleri

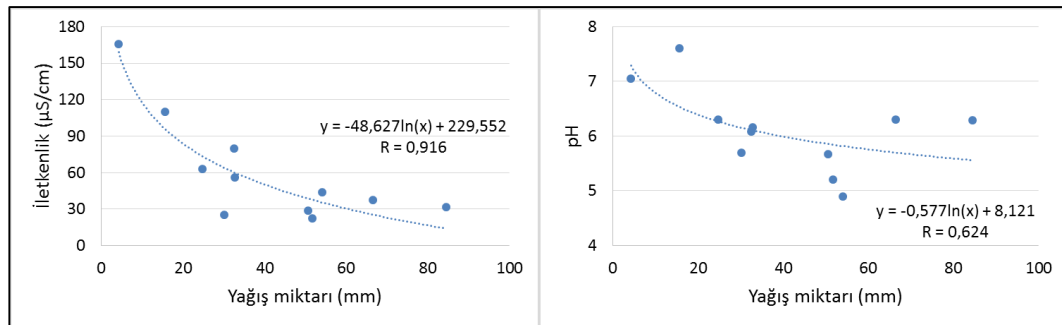
Bu bölümde sadece toplam birikim örneklerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Dolayısıyla bu bölümde kullanılan çözünmemiş kısım, çözünmüş kısım ve toplam kısım ifadelerinin hepsi toplam birikim örnekleri ile ilişkilidir.

Toplam birikim örneklerinin yağış hacmi, iletkenlik ve pH değerlerinin aylık değerleri ve değişimleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Ağustos ayında hiç yağış kaydedilmemiş olup, en yüksek yağış miktarlarına Eylül ve Aralık aylarında rastlanılmıştır. 2011 yılında sadece Haziran ve Eylül aylarında kaydedilen yağış miktarları, 1960-2012 yılları arasında uzun süreli ölçülen ortalama yağış miktarından fazladır. pH'nın en düşük olduğu zaman Mart ayı olup (pH = 4,9) bu ay için bir asit yağmuru etkisi olduğu söylenebilir. Toplam birikim örneklerinin pH değerlerinin Mayıs ve Temmuz aylarında 7'nin üstüne çıktığı gözlemlenmiştir. Bu yüksek pH değerlerine, yüksek iletkenlik ve düşük yağış hacmi değerlerinin eşlik ettiği görülmektedir.



Şekil 4.3: Yağış miktarı, pH ve iletkenlik değerlerinin aylık değişimleri.

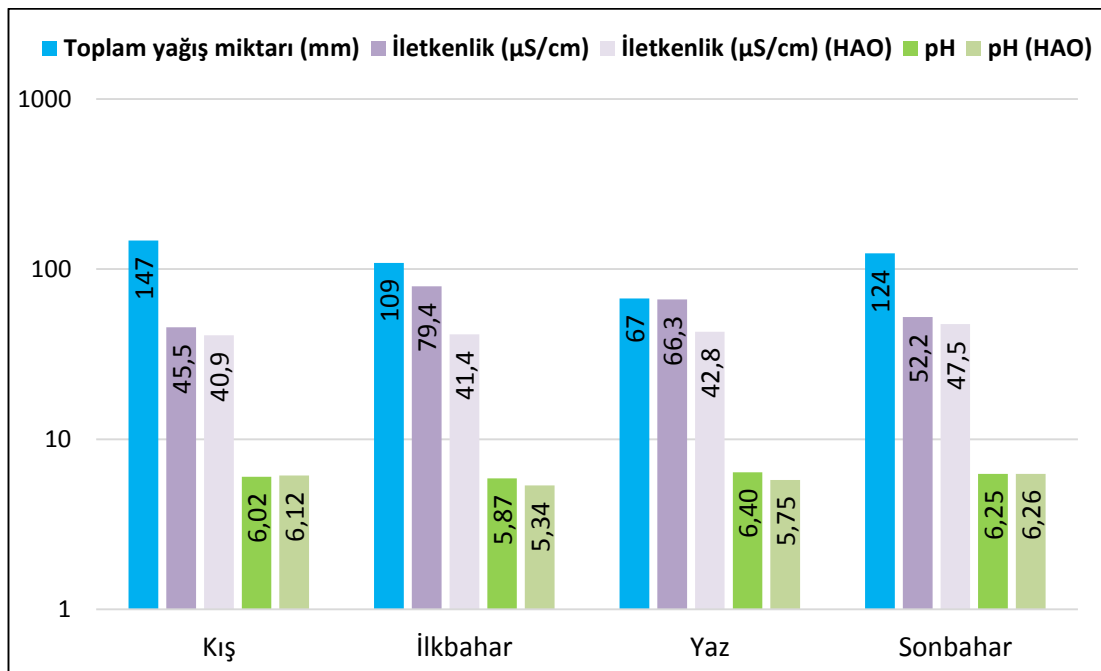
İletkenlik ve pH değerleri ile yağış miktarı arasında logaritmik bir azalma gözlenmiştir (Şekil 4.4). İletkenlik ile yağış miktarı arasındaki negatif ilgileşimin katsayısı, pH ile yağış miktarı arasındaki negatif ilgileşim katsayısından daha yüksektir. Dolayısıyla, yağış miktarının artmasıyla oluşan seyreltme etkisi, pH'ya nazaran iletkenlik üzerinde daha kuvvetlidir. Ayrıca pH ve iletkenlik değerleri arasında ilgileşim katsayısının 0,733 olduğu lineer ve pozitif bir ilgileşim ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.4: İletkenlik ve pH değerleri ile yağış miktarı arasındaki ilgileşimler.

İletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel aritmetik ortalama ve hacim ağırlıklı ortalamaları ile yağış miktarlarının mevsimsel toplamaları Şekil 4.5'te verilmiştir. En az

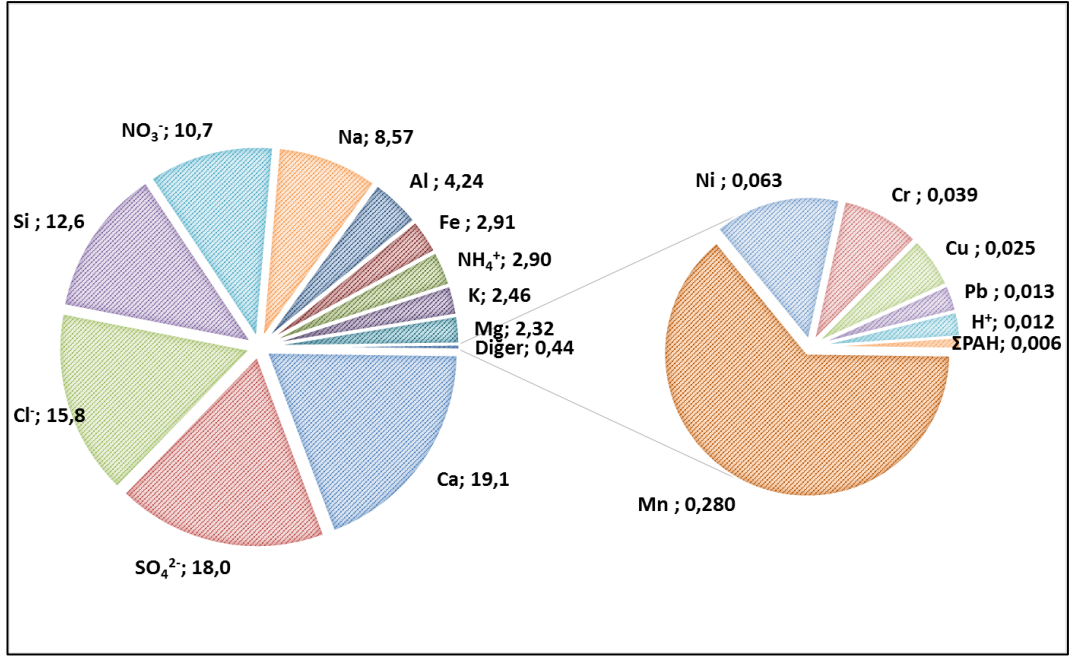
yağış miktarı toplam 67 mm'lik değer ile yaz mevsiminde ölçülürken, diğer üç mevsimde kaydedilen yağış miktarları 100 mm'nin üzerindedir. En çok yağış toplamda 147 mm ile Kış mevsiminde kaydedilmiştir. En düşük iletkenlik değeri yağış miktarının en fazla olduğu Kış mevsiminde görülürken, en yüksek iletkenlik yağış miktarının Yaz mevsiminden daha fazla olmasına rağmen İlkbahar mevsiminde ölçülmüştür. Burada, yağış miktarının iletkenlik değeri üzerindeki tek etken olmadığı (kaynak değişkenliği, rüzgar hız ve yönleri, vd. etkenler) rahatlıkla söylenebilir. Mevsimsel pH değerlerine bakıldığında, en düşük pH İlkbaharda en yüksek pH ise Yaz mevsiminde ölçülmüştür.



Şekil 4.5: Yağış miktarı, iletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.1.1. Toplam Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi

Örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal türlerin çalışma süresi boyunca nasıl bir yüzdesel dağılım gösterdikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da verilen yüzdesel dağılıma bakıldığında toplam dağılımın % 52,2'sini temel elementler, % 47,4'ünü temel iyonlar, % 0,42'sini eser elementler, % 0,012'sini H^+ ve % 0,006'sını da ΣPAH 'lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Ca (% 19,1), Si (% 12,6) ve Na (% 8,57), temel iyonlar içinde SO_4^{2-} (% 18), Cl^- (% 15,8) ve NO_3^- (% 10,7), eser elementler içinde ise Mn (% 0,28) ve Ni (% 0,063) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



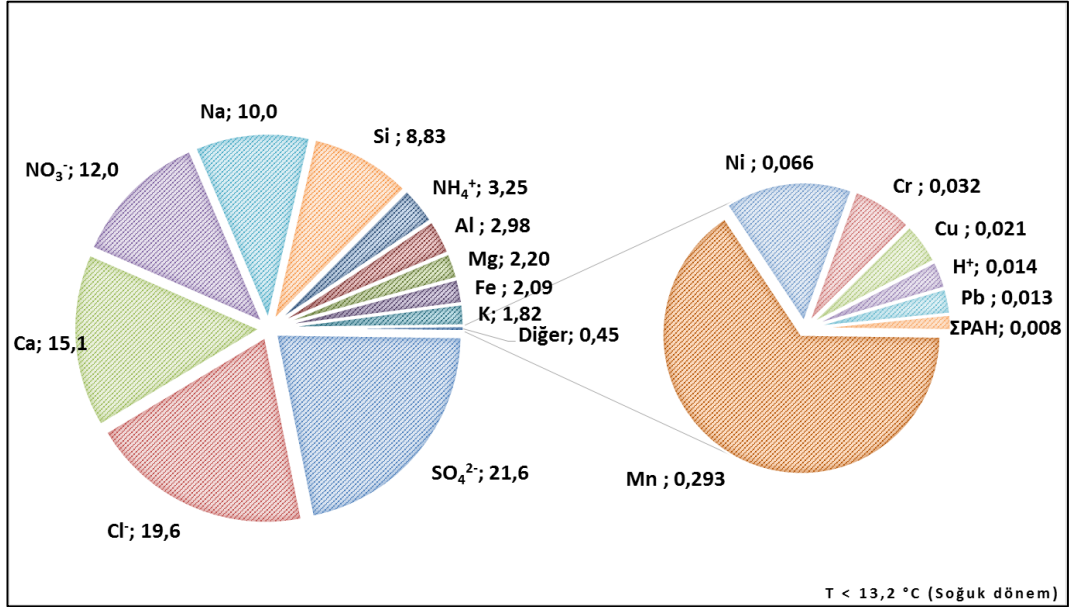
Şekil 4.6: Toplam birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.

Bölgedeki meteorolojik hareketliliğin ve karışım yüksekliğinin değişkenliği ile kışın ısınma amaçlı kullanılan yakıtların olması, ölçülen içeriğin sıcaklık bazında soğuk dönem ve sıcak dönem olarak ayrılarak incelenmesini gerekli kılmıştır. Çalışmadaki sıcak dönem ve soğuk dönem sınıflandırması Bölüm 3.2’de daha önce yapılmıştı. Buna göre, soğuk döneme ait Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Kasım ve Aralık aylarında ve sıcak döneme ait Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim aylarında toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal türlerin bu dönemlerde gösterdikleri yüzdesel dağılımlar sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.

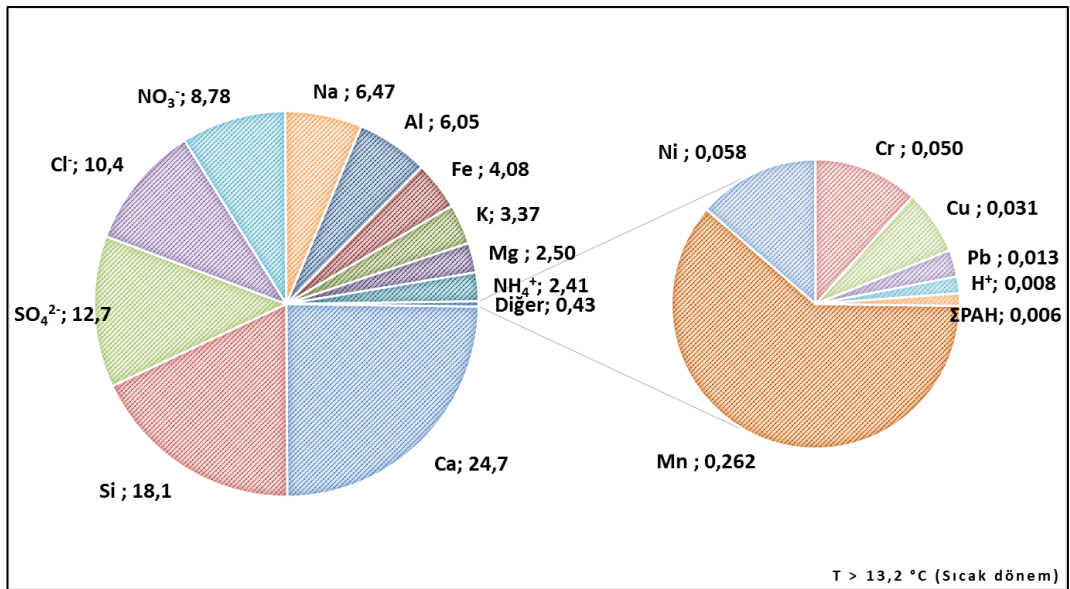
Şekil 4.7’de verilen soğuk dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında toplam dağılımın % 56,5’ini temel iyonlar, % 43,1’ini temel elementler, % 0,43’ünü eser elementler, % 0,014’ünü H⁺ ve % 0,008’ini de ΣPAH’lar oluşturmaktadırlar. Temel iyonlar içinde SO₄²⁻ (% 21,6), Cl⁻ (% 19,6) ve NO₃⁻ (% 12), temel elementler içinde Ca (% 15,1), Na (% 10) ve Si (% 8,83), eser elementler içinde ise Mn (% 0,29) ve Ni (% 0,066) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.

Şekil 4.8’de verilen sıcak dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında ise toplam dağılımın % 65,3’ünü temel elementler, % 34,3’ünü temel iyonlar, % 0,42’sini eser elementler, % 0,008’ini H⁺ ve % 0,006’sını da ΣPAH’lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Ca (% 24,7), Si (% 18,1) ve Na (% 6,47) ve temel iyonlar içinde SO₄²⁻

(% 12,7), Cl^- (% 10,4) ve NO_3^- (% 8,78), eser elementler içinde ise Mn (% 0,26) ve Ni (% 0,058) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



Şekil 4.7: Toplam birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.8: Toplam birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.

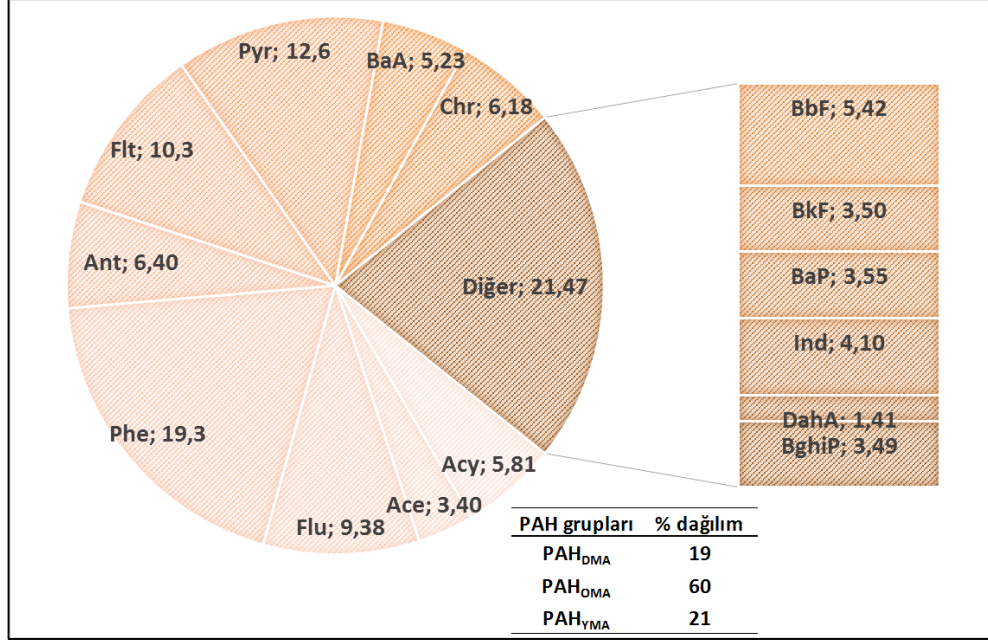
Soğuk dönemde toplam dağılımın % 56,5'ini oluşturan temel iyonlar kimyasal bileşimde daha baskınken sıcak dönemde toplam dağılımın % 65,3'ünü oluşturan temel elementler kimyasal bileşimde daha baskın konuma gelmiştirler. Temel iyonların çoğunluğunu SO_4^{2-} , Cl^- ve NO_3^- iyonlarının ifade ettiği düşünülürse soğuk dönemdeki bu etkinin temel sebebinin evsel ısınma faaliyetlerinin artması ve soğuk dönemlerde sıklığı artan kararlı atmosfer şartları olduğu düşünülebilir. Temel elementlerin çoğunluğunu oluşturan Ca, Si ve Na türlerinin, sıcak dönemlerde toplam dağılım üzerindeki etkilerini arttırmalarının temel sebebinin, toprak neminin azalmasıyla yerden kalkma eğiliminde olan tozların aktif hale gelerek hakim rüzgarlar ile örnekleme noktasına taşınması olduğu düşünülmektedir. Özellikle fosil yakıtların yakılması gibi temel olarak insan kaynaklı faaliyetler sonucu atmosfere salınan Mn, Ni ve PAH'ların soğuk dönemdeki yüzde dağılımları sıcak döneme göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Soğuk dönemdeki, sıcak dönemdeki ve tüm süreçteki üç dağılımda da toplam dağılımın en az % 80'i Ca, SO_4^{2-} , Cl^- , Si, NO_3^- ve Na gibi temel iyon ve temel elementlerin birlikteliğiyle açıklanmaktadır. Al, Fe, NH_4^+ , K ve Mg türlerinin dağılımları ise % 1,8 ile % 6,1 arasında değişim göstermektedir. Mn, Ni, Cr, Cu, Pb, ΣPAH 'lar ve H^+ türleri beraberce toplam dağılımın yaklaşık olarak % 0,44'ünü ifade etmektedirler.

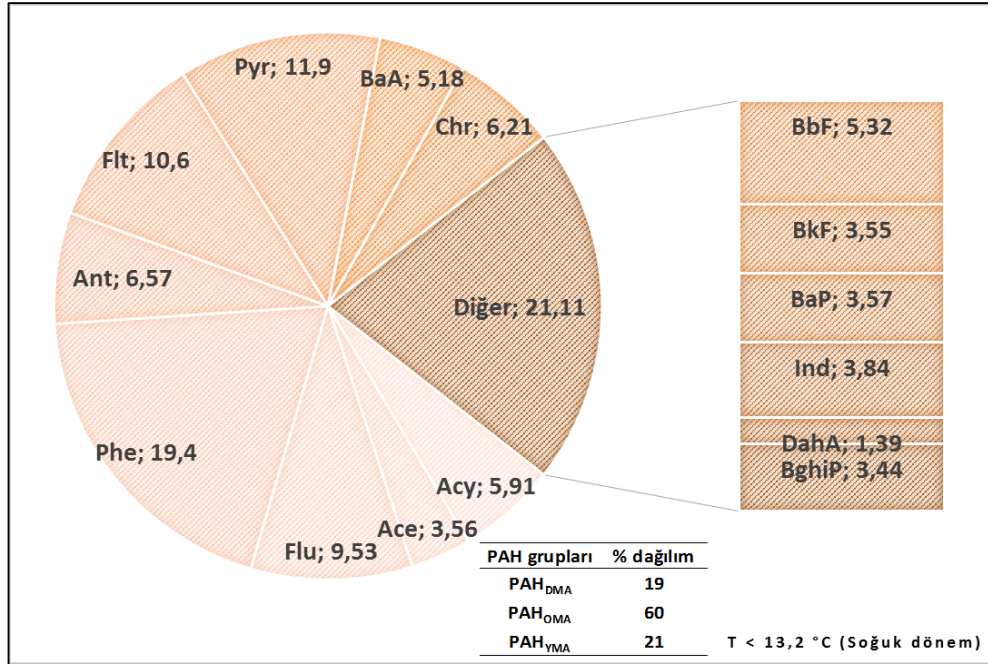
Örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen PAH'ların, örnekleme periyodunun tümü için kendi aralarında gösterdikleri yüzdesel dağılım Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'daki yüzdesel dağılım incelendiğinde PAH içeriğinin yaklaşık % 64'ünü sırasıyla Phe (% 19,3), Pyr (% 12,6), Flt (% 10,3), Flu (% 9,38), Ant (% 6,40) ve Chr (% 6,18) türlerinin toplamından oluşmaktadır. Diğer PAH türlerinin bireysel olarak toplam yüzdeye katkıları % 6'nın altındadır. PAH gruplarının toplam yüzdedeki paylarına bakıldığında ise orta molekül ağırlıklı PAH türleri, toplam PAH içeriğinin % 60'ını oluşturmaktadırlar. Toplam PAH içeriğinde % 4'ün altında katkıya sahip türler, DahA (% 1,41), Ace (% 3,40), BghiP (% 3,49), BkF (% 3,50) ve BaP (% 3,55) olarak sıralanmaktadır.

PAH türlerinin, soğuk ve sıcak dönemlerde örneklenen toplam birikimlerde gösterdikleri yüzdesel dağılımlar sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Sıcak ve soğuk dönemlerdeki PAH türlerinin dağılımları incelendiğinde, bu iki dönemin PAH içeriğinde istatistiksel olarak büyük değişimler meydana gelmediği sonucuna

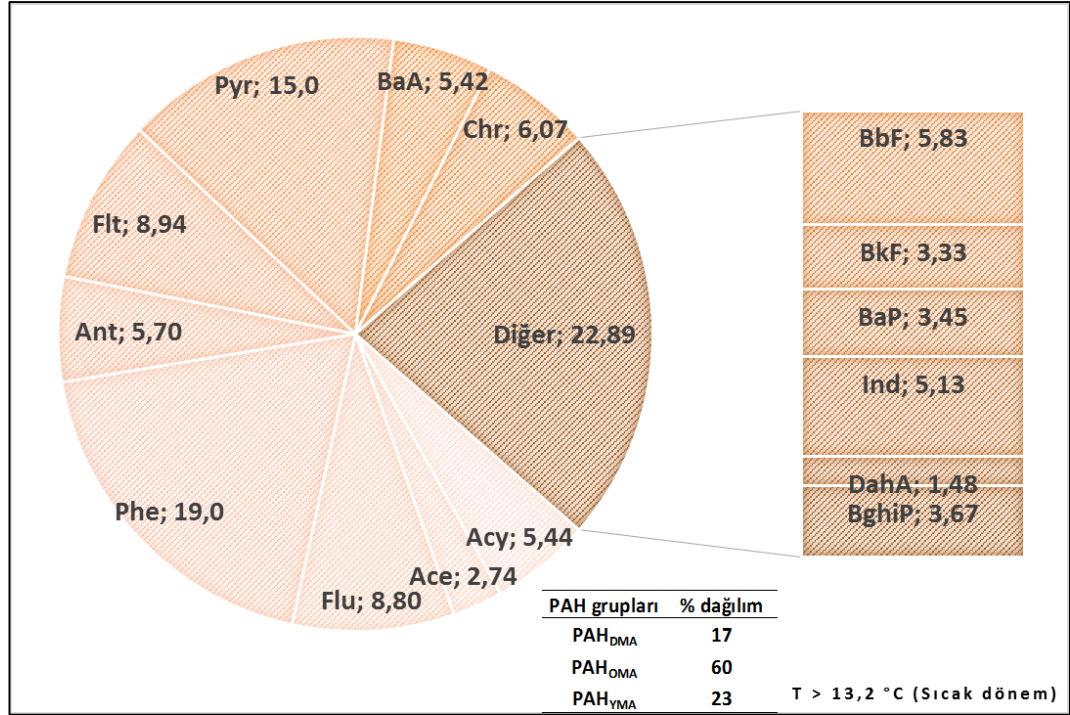
varılmıştır. Bu durum, çalışma bölgesinde toplam birikim ile atmosferden giderilen her bir PAH türünün toplam PAH içeriğinde çalışma süresince yüzdesel olarak önemli bir değişim göstermediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9: Toplam birikim örneklerinde PAH'ların yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.10: Toplam birikim örneklerinde PAH'ların soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.11: Toplam birikim örneklerinde PAH'ların sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.

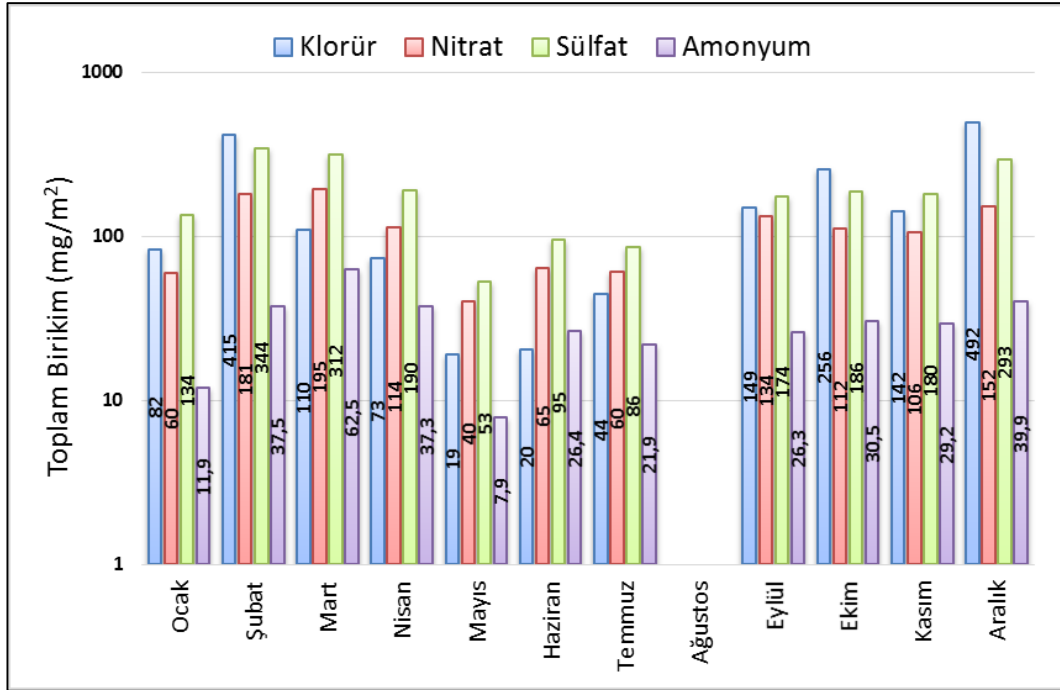
4.2.1.2. Temel İyonların Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri

Örneklerinin çözünmüş kısımlarında ölçülen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonlarının aylık ve mevsimsel değişimleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

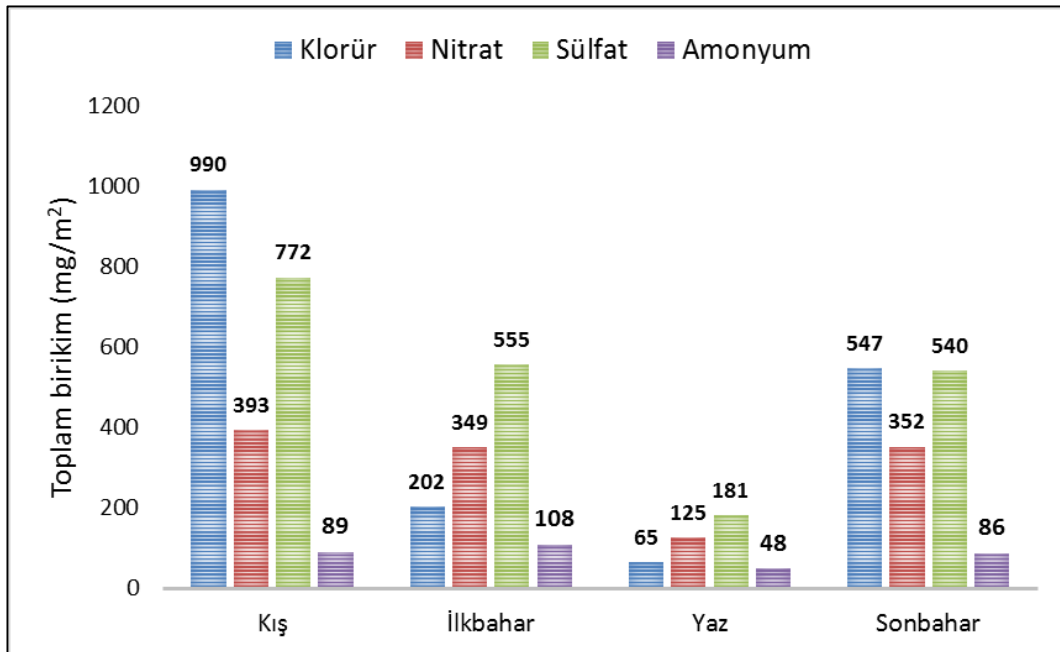
Klorür iyonunun en yüksek birikim değerleri Şubat, Aralık ve Ekim aylarında, nitrat ve sülfat iyonlarının en yüksek birikim değerleri Şubat, Mart ve Aralık'ta gözlemlenirken, amonyum iyonunun en yüksek birikim değerleri Mart, Aralık ve Şubat aylarında gerçekleşmiştir. Mayıs ve Haziran ayları en düşük klorür birikiminin, Mayıs ve Temmuz ayları en düşük nitrat ve sülfat birikiminin, Mayıs ve Ocak ayları ise en düşük amonyum birikiminin olduğu aylardır. Bu durumda Şubat ve Aralık, temel iyonların en çok birikim gösterdiği aylar olurken, temel iyonların en düşük birikimleri Mayıs ayında gerçekleşmiştir.

Klorür, nitrat ve sülfat iyonlarının birikimleri en çok Kış mevsiminde görülürken amonyum iyonu birikiminin en çok olduğu mevsim İlkbahardır. Temel iyonların tümünün en az birikim gösterdiği periyot Yaz mevsimidir. Klorür, nitrat ve sülfat

iyonlarının birikimlerdeki değişimlerin, sıcaklık ile ters orantılı oldukları önemli çıkarımlardan biridir.



Şekil 4.12: Temel iyonların toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.13: Temel iyonların toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.1.3. Temel Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri

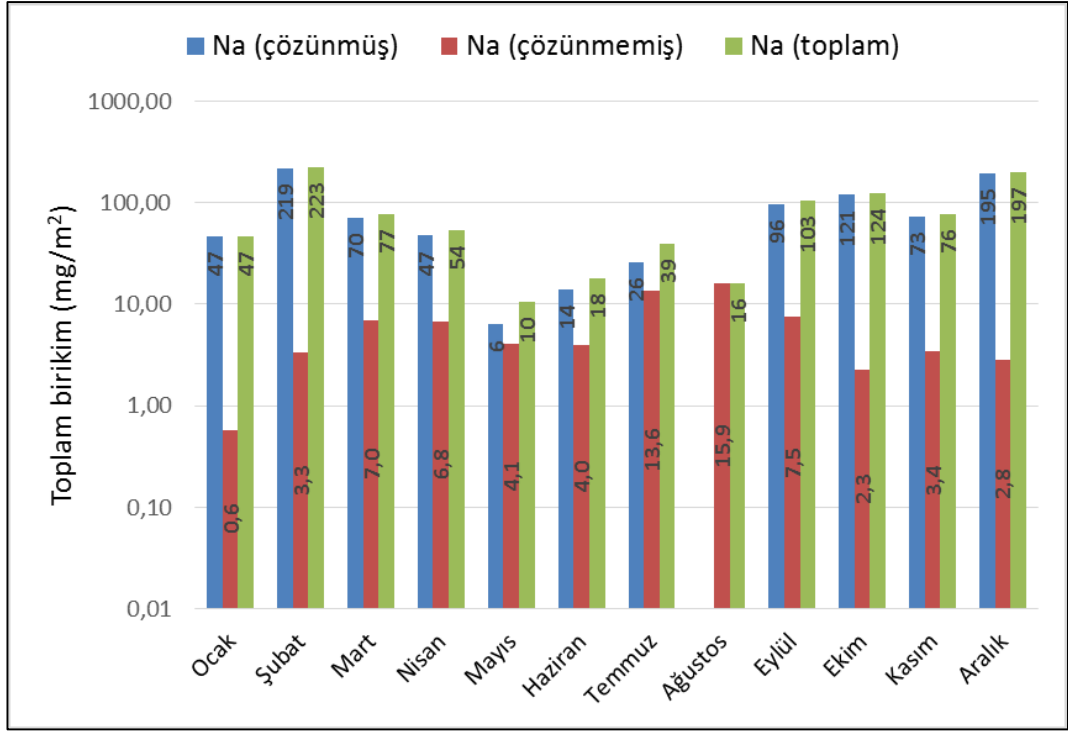
Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarına ait Na, K, Mg, Ca, Si, Al ve Fe birikim değerlerinin aylık değişimleri sırasıyla Şekil 4.14 ile Şekil 4.20 arasında verilmiştir.

Örneklerinin çözünmüş kısımlarındaki Na ve Ca birikimleri, çözünmemiş kısımlarındaki birikimlere göre oldukça fazladır. Yani toplam birikim örneklerinin Na ve Ca içeriği, örneklerin çözünmüş kısımları tarafından daha fazla temsil edilmektedir. Örneklerin çözünmemiş kısımlarındaki Na birikim değerleri sıcaklığa paralel olarak artış gösterirken, çözünmüş kısımlardaki birikim değerleri sıcaklığın düşük olduğu aylarda daha yüksektir. Örneklerin hem çözünmemiş hem de çözünmüş kısımlarına ait Ca birikim değerleri sıcaklıkla doğru orantılı olarak artış göstermektedir.

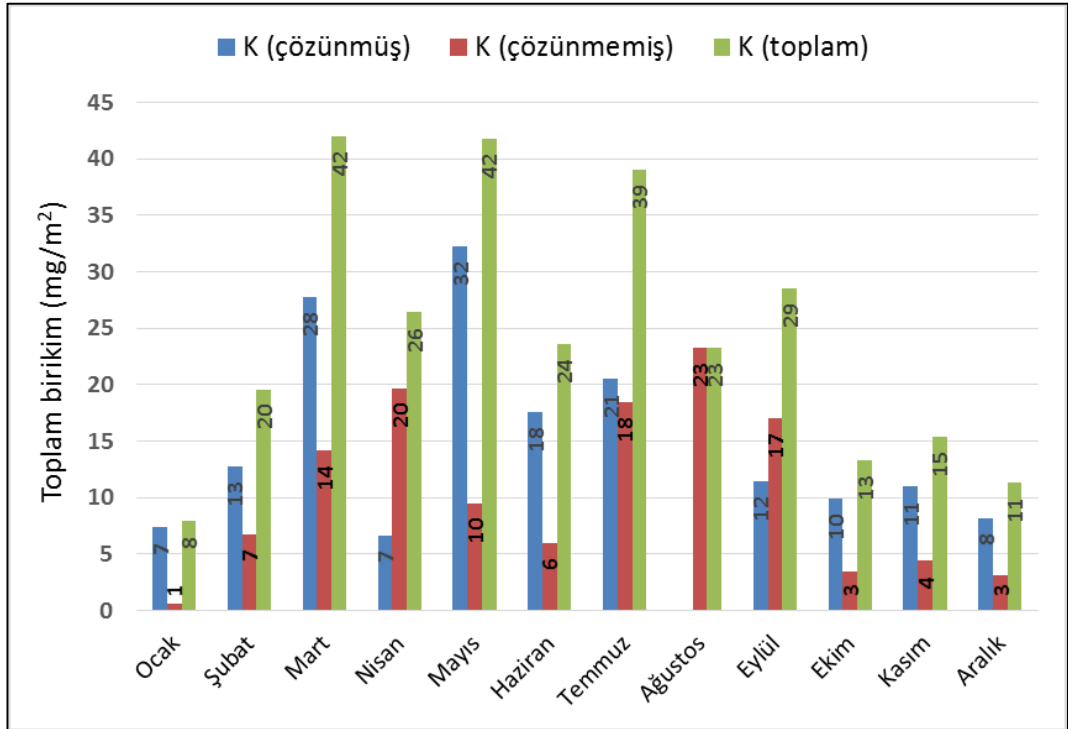
Si, Al ve Fe elementlerinde ise Na ve Ca elementlerine kıyasla tam tersi bir durum söz konusudur. Örneklerin çözünmemiş kısımları, toplam birikimin örneklerinin Si, Al ve Fe içeriğini daha fazla temsil etmektedirler. Bu üç elementin de, örneklerin çözünmüş kısımlarına ait birikim değerleri soğuk dönemler için artış gösterirken, çözünmemiş kısımlarına ait birikim değerleri sıcaklığın yüksek olduğu aylar için daha yüksek ölçülmüştür.

K ve Mg birikimlerindeki çözünmüş ve çözünmemiş kısımlar arasındaki farklar, yukarıda bahsedilen diğer temel elementlerdeki farklar gibi çok net olarak ortaya konamamaktadır. Buna rağmen, örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen K ve Mg birikim değerlerinin genel olarak çözünmemiş kısımlarından biraz daha fazla olduğu söylenebilmektedir. K elementinin toplam birikim değerleri sıcaklığın yüksek olduğu dönemlerde artış göstermektedir. Mg elementinin toplam birikim değerleri ise Şubat, Mart, Eylül, Ekim ve Aralık aylarında yüksek seviyelere ulaşmaktadır.

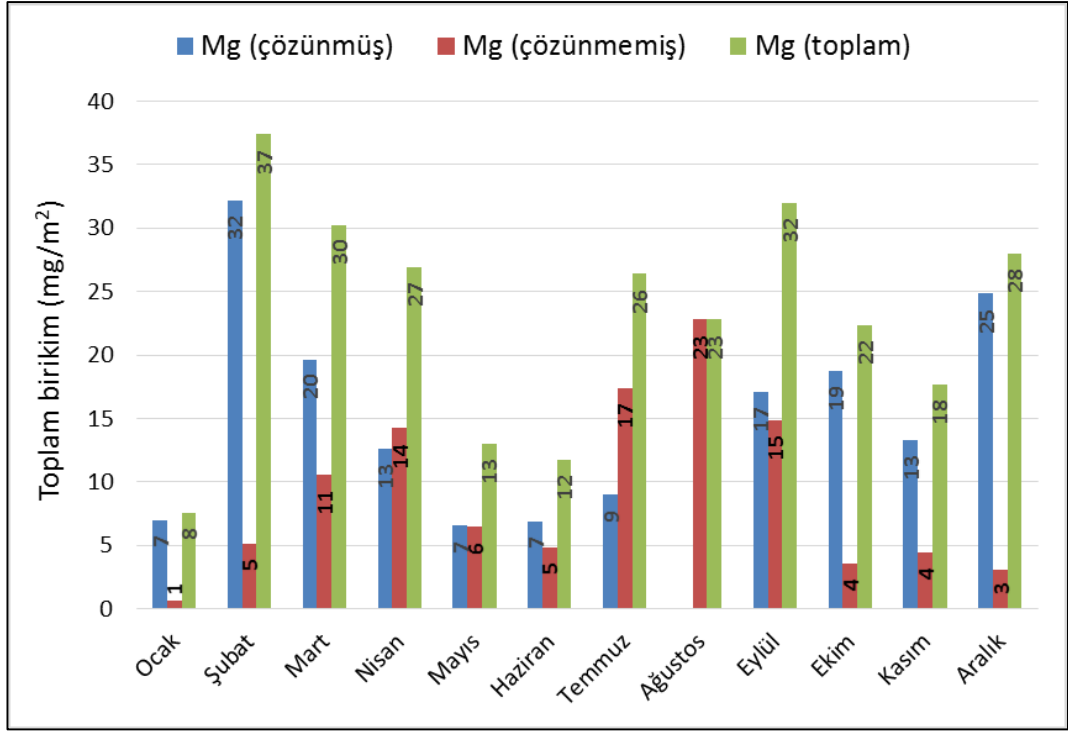
Temel elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler Şekil 4.21'de verilmiştir. Buna göre K, Ca, Si, Al ve Fe elementlerinin birikim değerlerinin en yüksek olduğu mevsimler İlkbahar ve Yaz mevsimleridir. Kış ve Sonbaharda, Na birikim değerleri daha yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Son olarak, Mg elementinin Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerindeki birikim değerleri birbirlerine çok yakinken en düşük Mg birikimi Yaz mevsiminde gerçekleşmiştir.



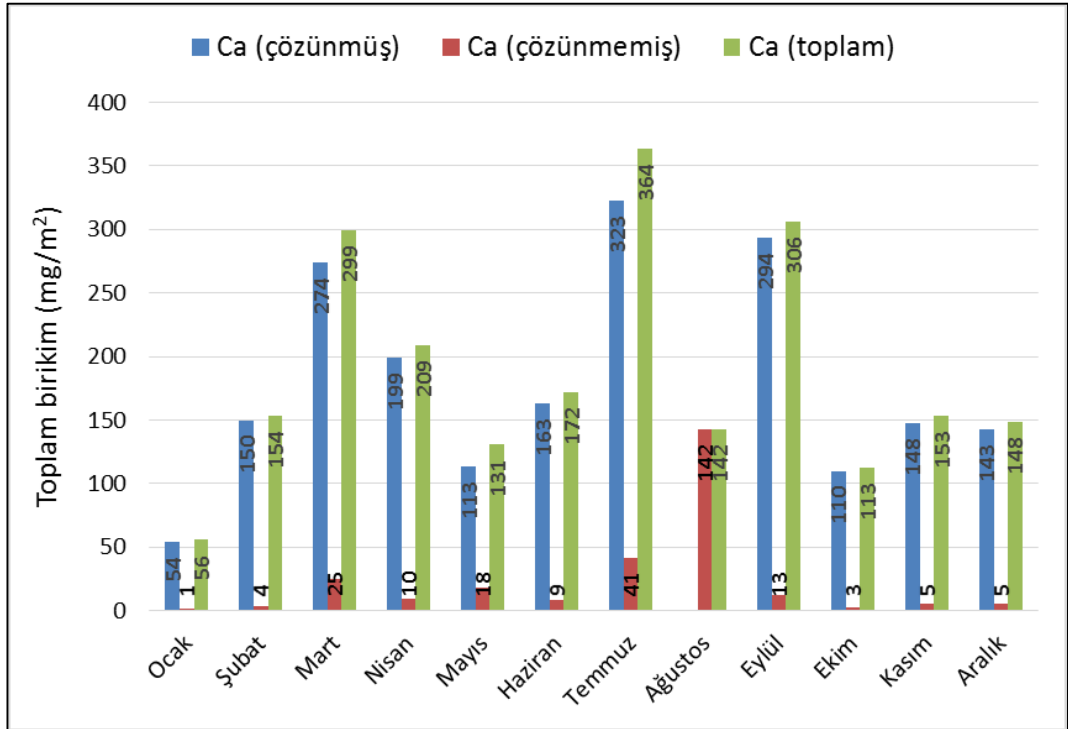
Şekil 4.14: Na toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



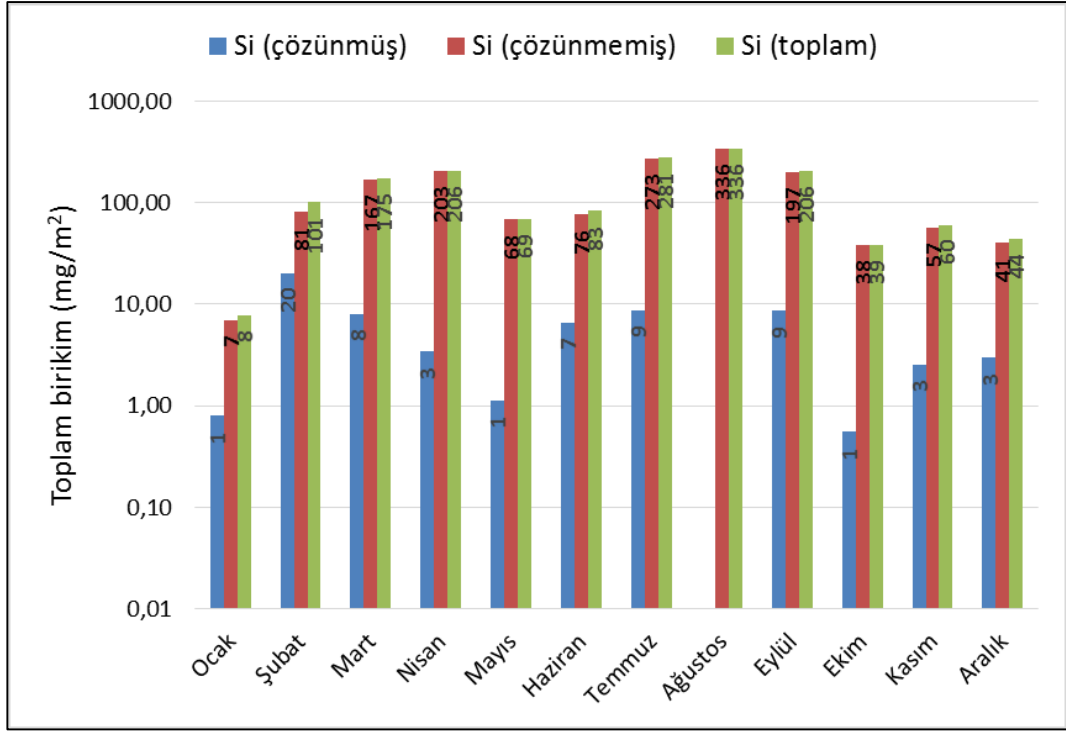
Şekil 4.15: K toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



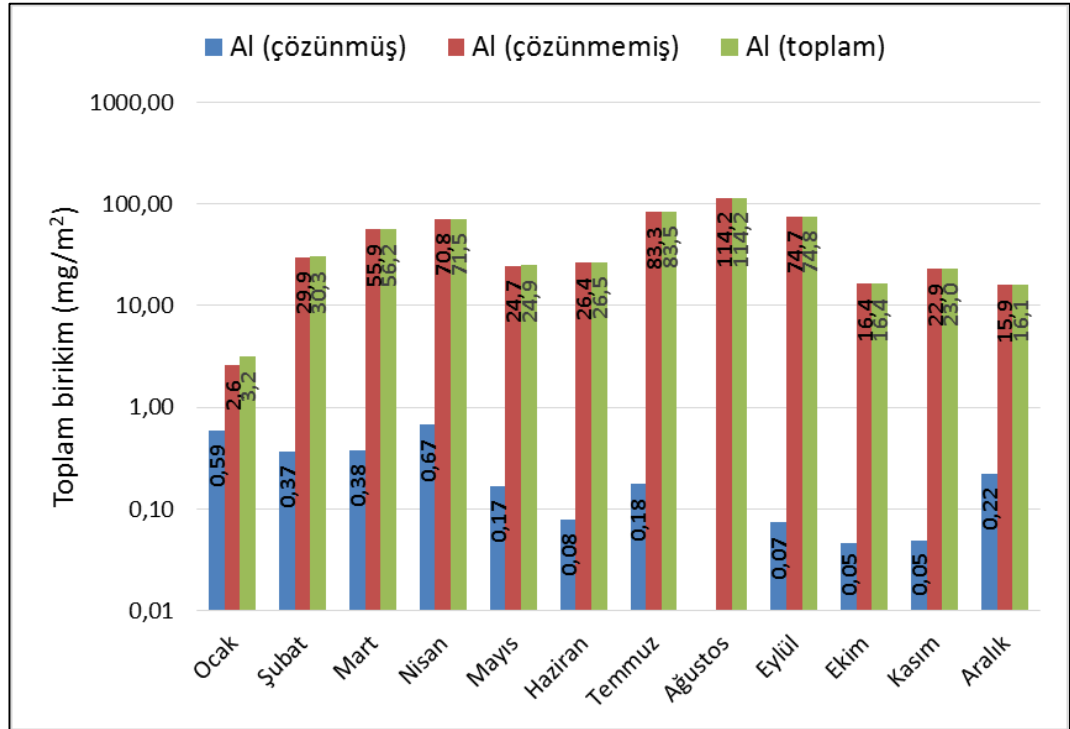
Şekil 4.16: Mg toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



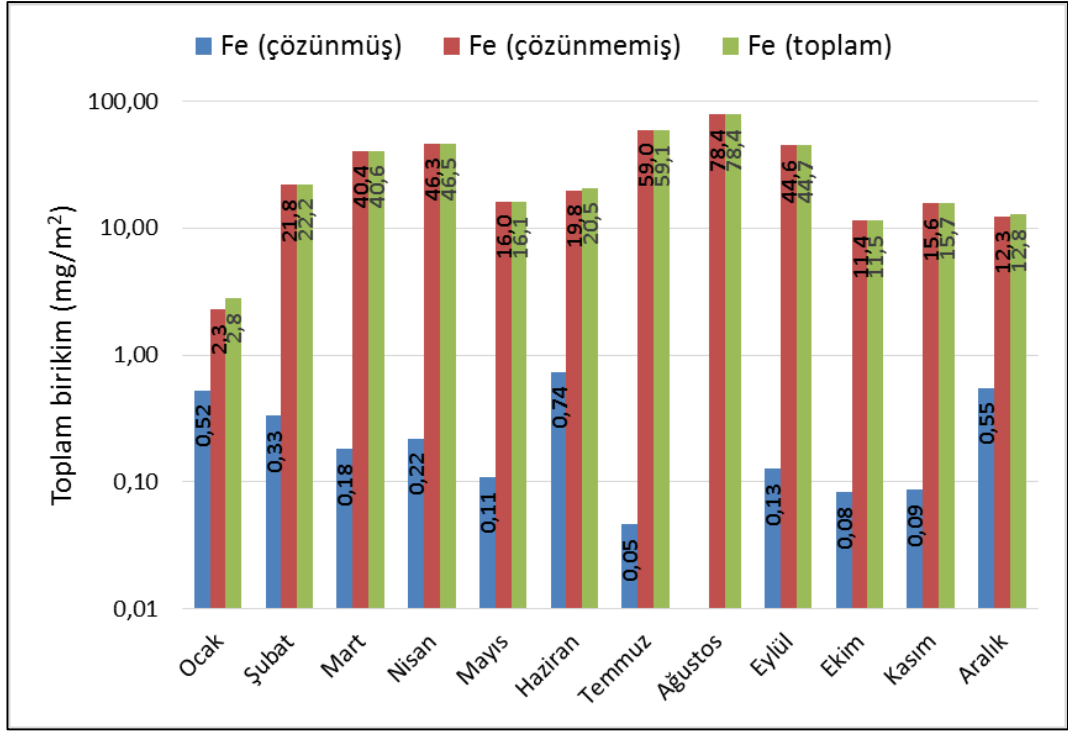
Şekil 4.17: Ca toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



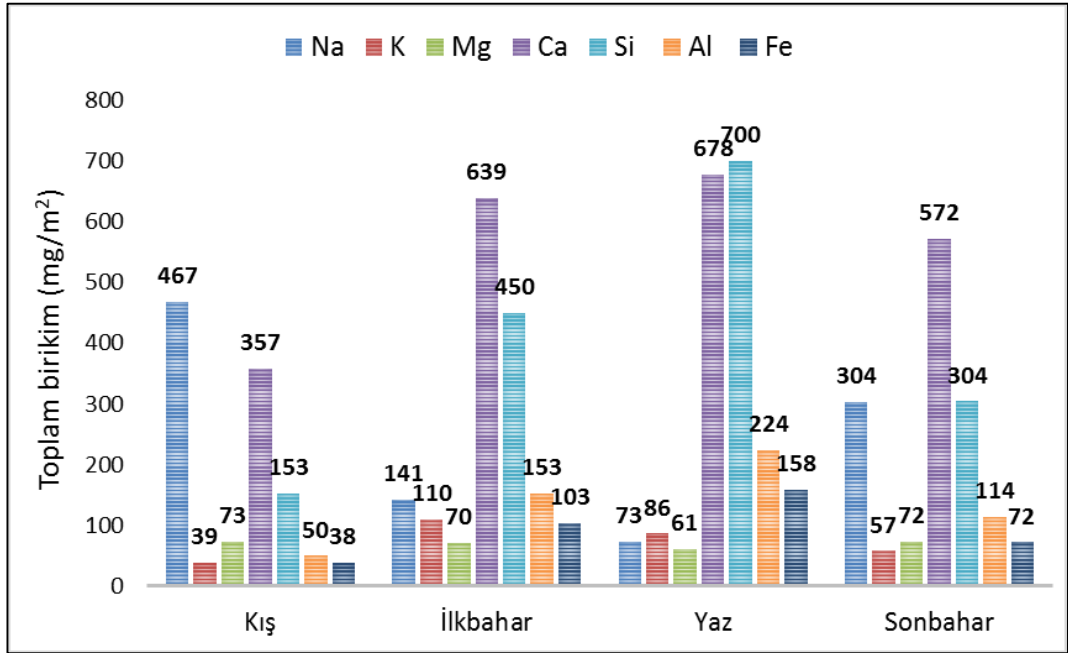
Şekil 4.18: Si toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.19: Al toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.20: Fe toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.21: Temel elementlerin toplam birikimlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.1.4. Eser Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Birikimleri

Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb birikim değerlerinin aylık değişimleri sırasıyla Şekil 4.22 ile Şekil 4.26 arasında verilmiştir.

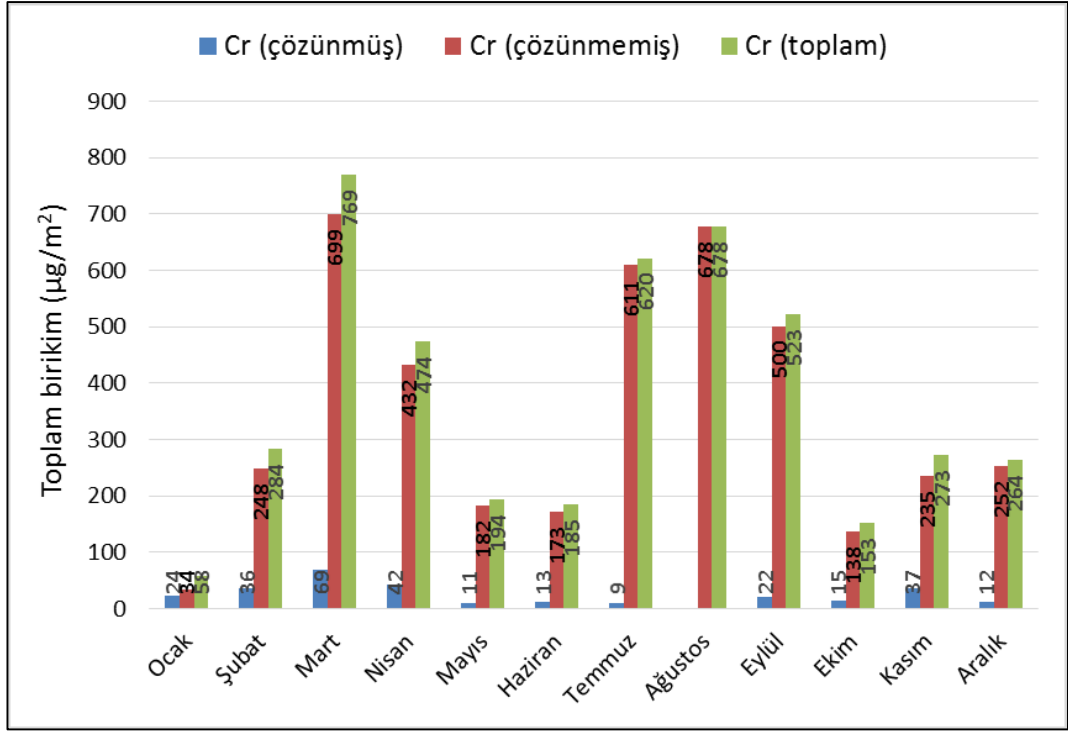
Örneklerinin çözünmemiş kısımlarında ölçülen Cr, Cu, ve Pb birikimleri, çözünmüş kısımlarında ölçülen birikimlere göre oldukça fazladır. Örneklerinin çözünmemiş kısımları, toplam birikimin Cr, Cu, ve Pb içeriğinde daha belirleyici olmaktadır.

İlkbahar ve yaz mevsimlerinde toplanan örneklerin çözünmemiş kısımlarındaki Mn ve Ni birikimleri, çözünmüş kısımlarındaki birikimlere kıyasla daha fazladır. Buna paralel olarak, sıcaklığın düşük olduğu Kış ve Sonbahar mevsimlerinde toplanan örneklerin çözünmüş kısımlardaki Mn ve Ni birikimleri, çözünmemiş kısımlarındaki birikimlerden daha yüksektir. Bölgedeki Mn ve Ni birikimi soğuk dönemlerde çözünmüş kısımla, sıcak dönemlerde ise çözünmemiş kısımla daha iyi temsil edilmektedir.

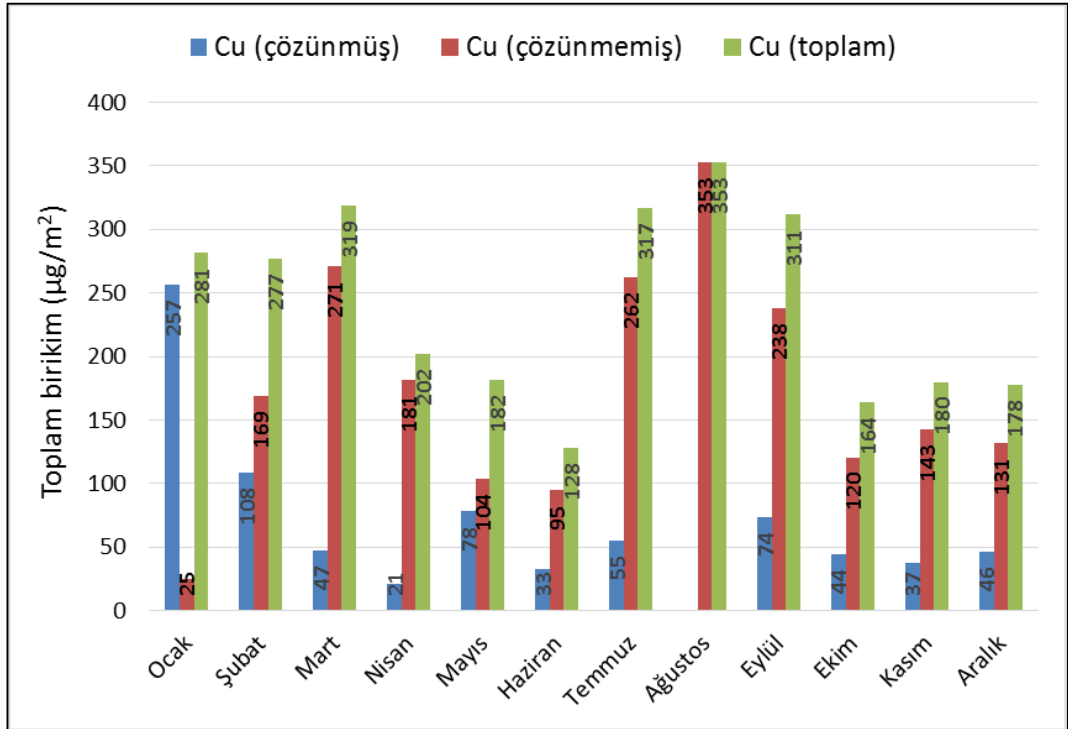
Cr, Cu ve Pb birikimlerinin yıl içinde yüksek olduğu aylar üç tür için de ortak olup bu aylar Şubat, Mart, Temmuz, Ağustos ve Eylül'dür. Bu durum, bu üç eser elementin ortak kaynaklardan atmosfere bırakıldığı ve örnekleme bölgesini beraberce etkiledikleri görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Şubat, Mart ve Aralık ayları, Mn ve Ni birikimlerinin yıl içinde yüksek olduğu ortak aylardır. Diğer bir önemli nokta ise Şubat ve Aralık aylarında yüksek birikim değerlerine sahip olan bu iki türün, çözünmemiş kısımlarda daha fazla olduğudur. Bu iki eser elementin yüksek miktarlardaki birikimlerinin çözünür formda olması, bu iki türü kara ve su ekosistemlerinin için daha tehlikeli hale getirebileceği düşünülebilir.

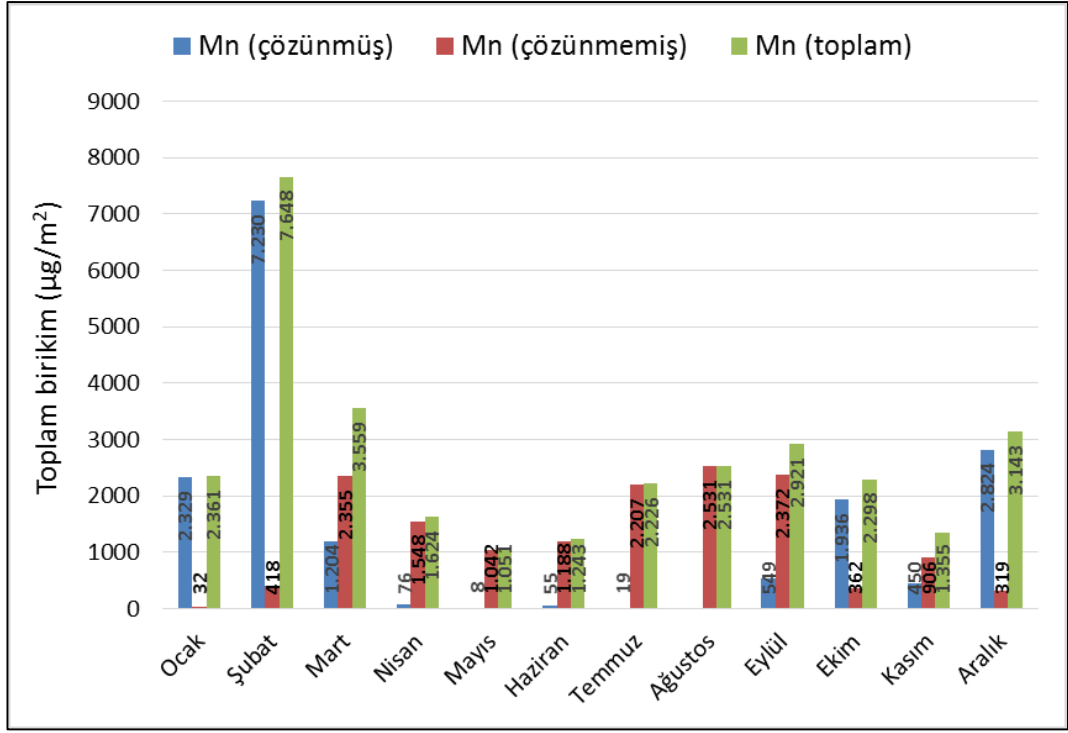
Eser elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler Şekil 4.27'de verilmiştir. İlkbahar ve yaz mevsimleri Cr birikiminin en fazla olduğu dönemlerdir. Cu birikiminde en düşük değer sonbaharda görülmüşken diğer üç mevsim için Cu birikim miktarlarında çok büyük farklar bulunmamaktadır. Mn ve Ni birikimlerindeki mevsimsel değişimler benzer şekilde gözlenirken, bu iki türün birikim değerleri Kış mevsiminde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. En yüksek Pb birikim miktarları, ilkbahar ve Kış mevsimlerinde meydana gelmiştir.



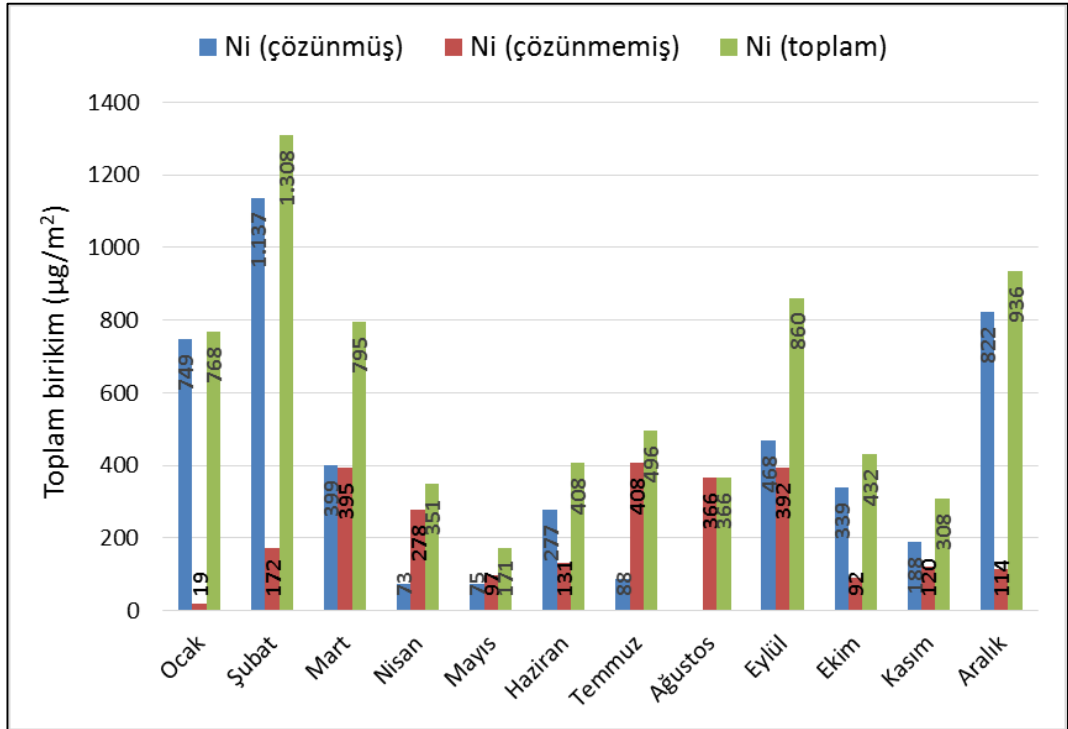
Şekil 4.22: Cr toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



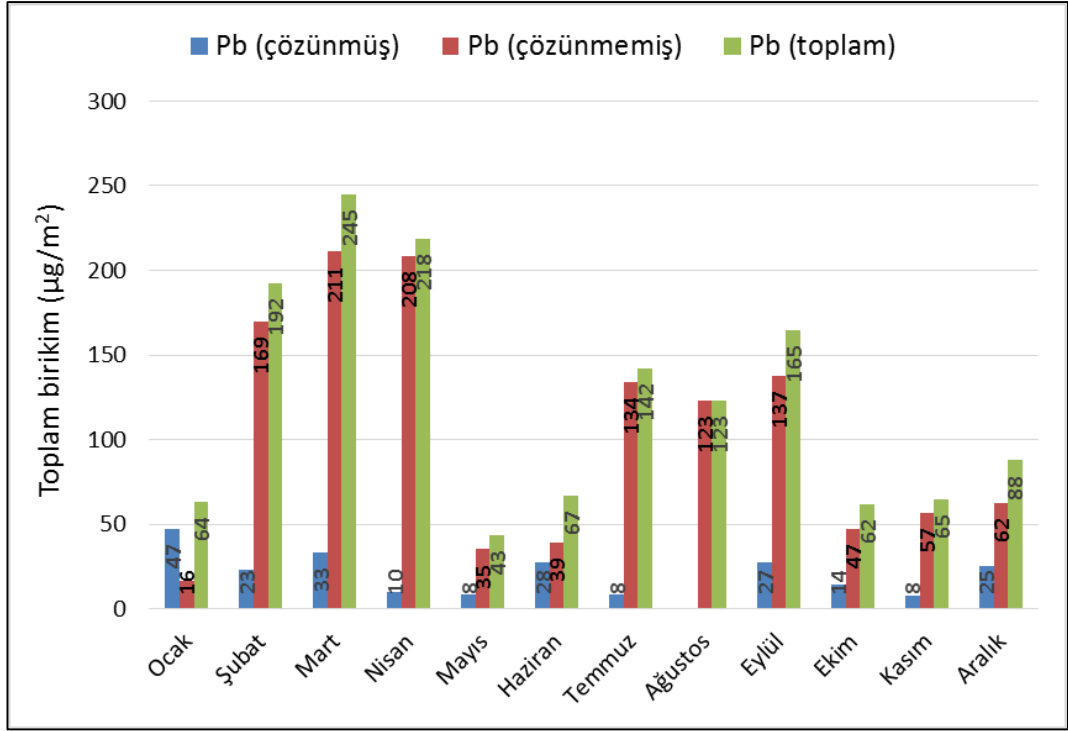
Şekil 4.23: Cu toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



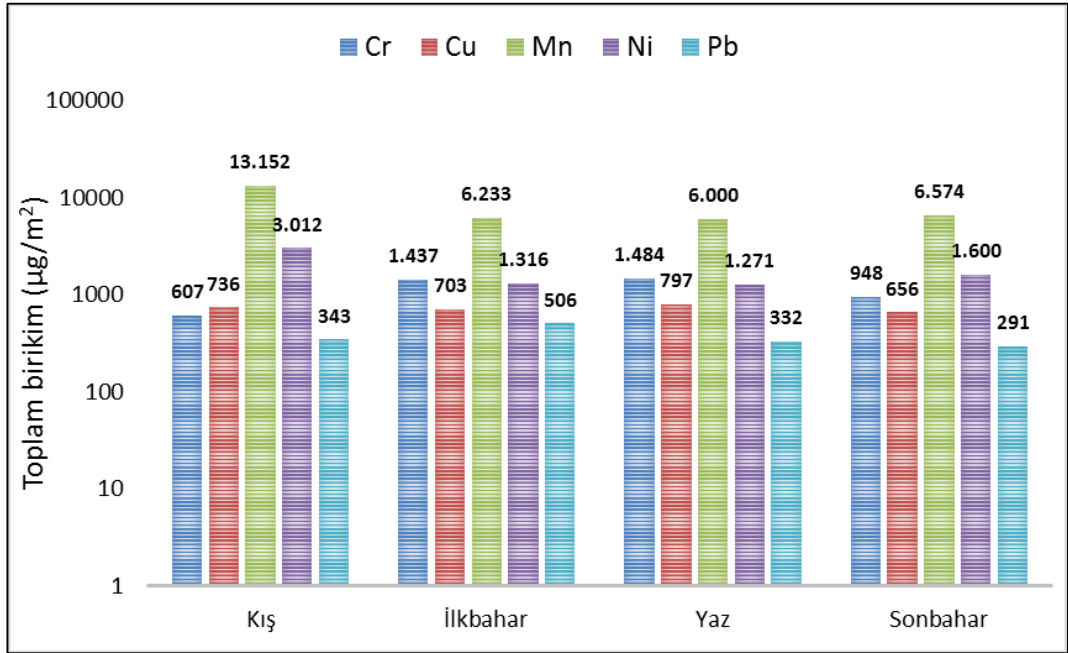
Şekil 4.24: Mn toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.25: Ni toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



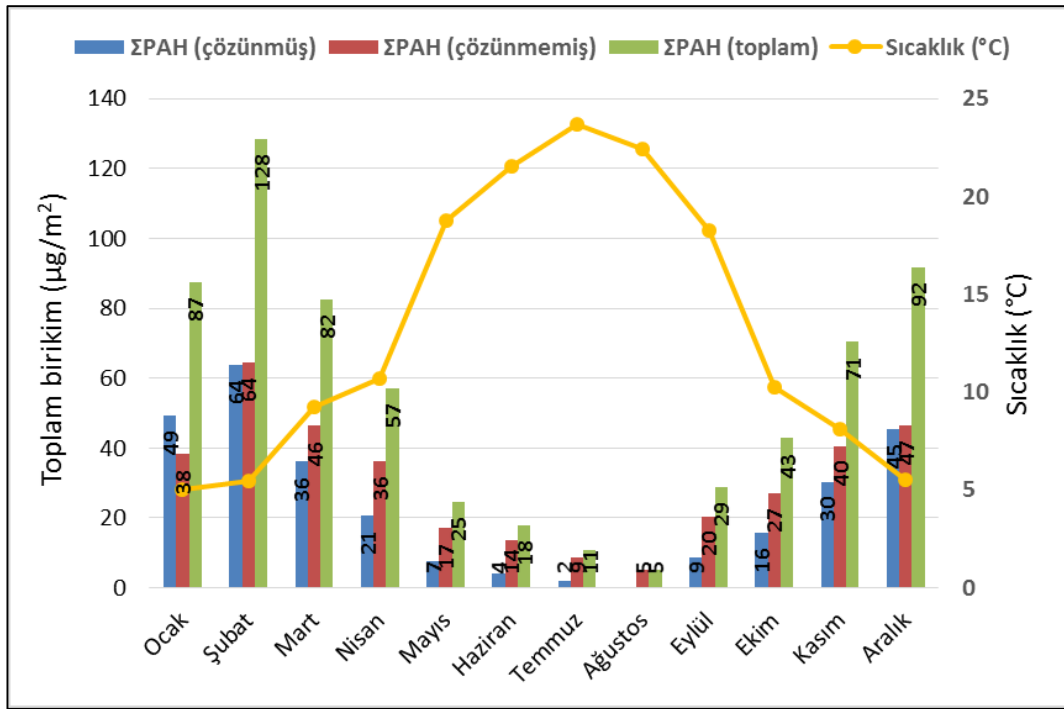
Şekil 4.26: Pb toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.27: Eser elementlerin toplam birikimlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.1.5. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Toplam Birikimleri

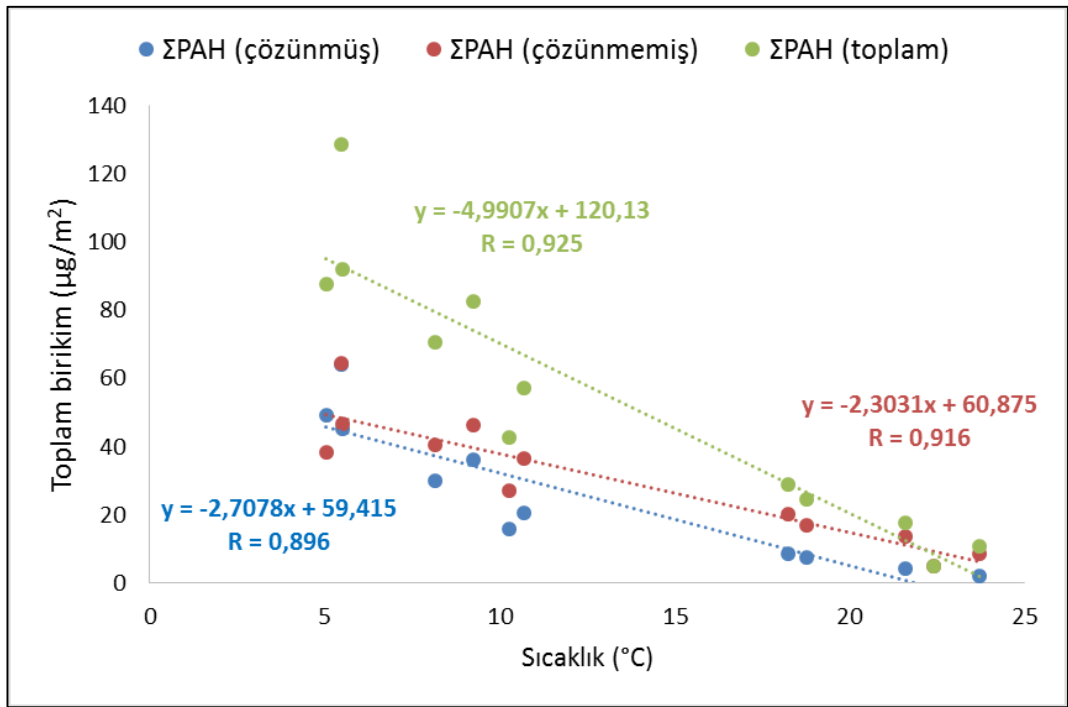
Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimleri detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre, örneklerin tüm kısımlarında ölçülen her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimlerinin birbirlerine çok benzer olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yüzden, her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimlerini gösteren şekillere burada yer verilmemiştir. Bunun yerine, örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Σ PAH'ların aylık birikim değerleri ve aylık sıcaklık değerleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28: Σ PAH toplam birikim değerlerinin aylık değişimleri.

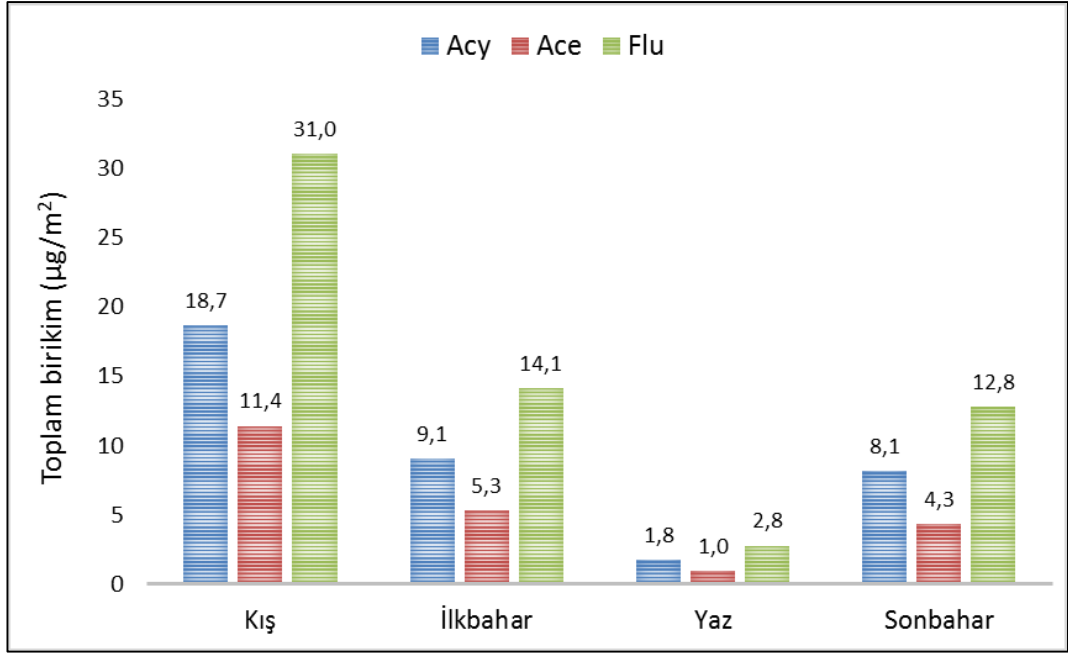
Şekil 4.28'de görüldüğü üzere, Ocak, Şubat ve Aralık aylarına ait örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen Σ PAH birikimleri, çözünmemiş kısımlardaki birikim değerlerinden yüksek ya da bu değerlere yakındırlar. Sıcaklığın arttığı aylarda, toplam birikim örneklerindeki Σ PAH içeriği çözünmemiş kısımlarla daha iyi ifade edilebilmektedir. Ayrıca, Şekil 4.28'den çıkarılacak en önemli sonuçlardan biri de, Σ PAH birikim miktarı ile sıcaklık arasında negatif ve yüksek bir ilişimin olduğudur.

(Şekil 4.29). Bu durumun temel sebebi, yer seviyesi sıcaklığına bağlı olarak değişen evsel ısınma faaliyetlerinin, PAH'ların atmosfere olan emisyonlarında ve sonrasında da atmosferik birikim değerleri üzerinde en önemli faktörlerden biri olduğudur. Bu görüşü kısmen de olsa açıklayıcı olarak, örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Σ PAH birikim değerleri ile aynı örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen SO_4^{2-} birikim değerleri arasındaki ilgileşim katsayıları sırasıyla 0,764, 0,883 ve 0,830 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak güneş ışınlarının şiddetlerindeki artışın, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lara kıyasla daha yüksek uçuculuğa sahip olan düşük ve bazı orta molekül ağırlıklı PAH türlerinin atmosferde fotokimyasal olarak bozulmalarına sebep olduğu bilinmektedir.

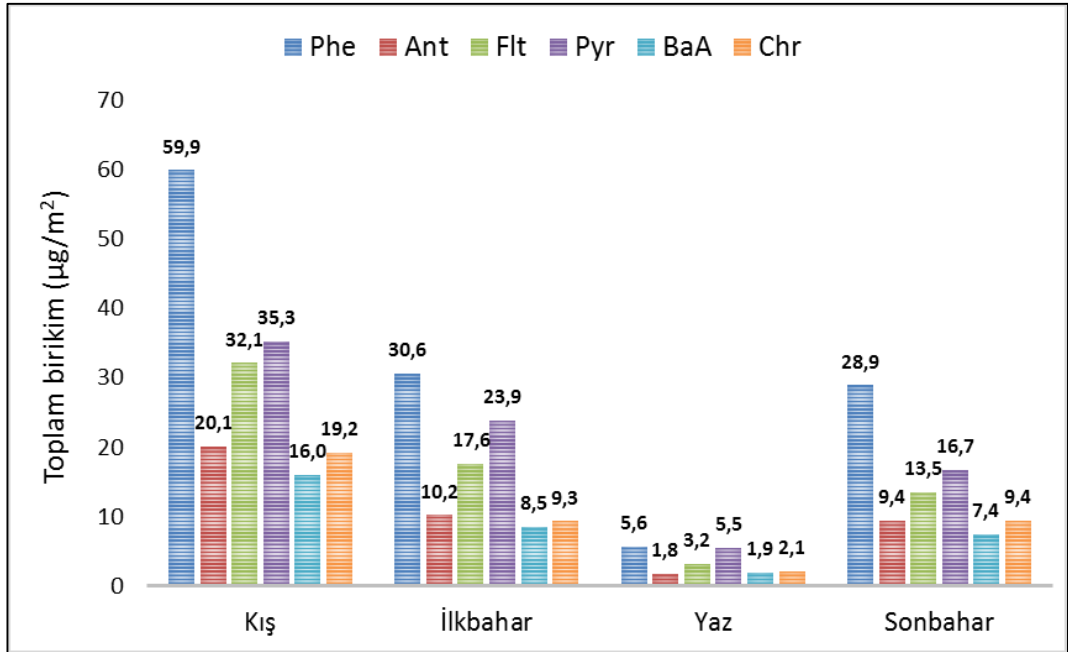


Şekil 4.29: Σ PAH toplam birikim değerlerinin sıcaklık değerleri ile ilgileşimleri.

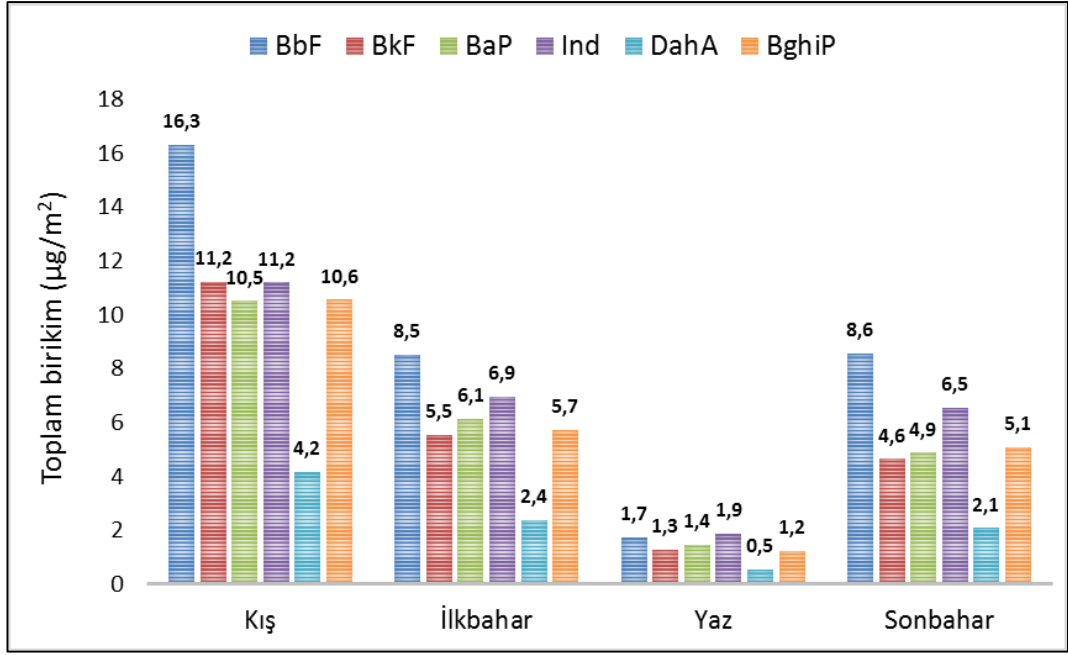
Düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı PAH türlerinin mevsimsel toplam birikim değerlerinin değişimleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, ve Şekil 4.32'de verilmiştir. Hemen hemen tüm en yüksek toplam birikim değerleri kış mevsimine rastlamaktadır. PAH türlerinin İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerinde ölçülen toplam birikim değerleri bu iki mevsimde birbirlerine miktar olarak yakındırlar. En düşük birikim değerlerinin gerçekleştiği zaman aralığı ise Yaz mevsimidir.



Şekil 4.30: PAH_{DMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



Şekil 4.31: PAH_{OMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



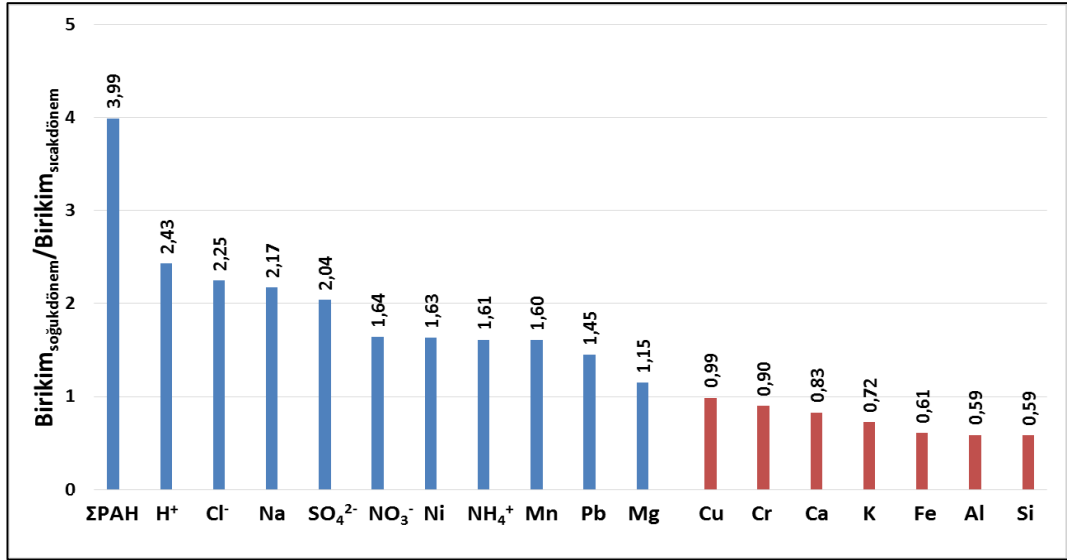
Şekil 4.32: PAH_{YMA} toplam birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.1.6. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Birikim Oranları

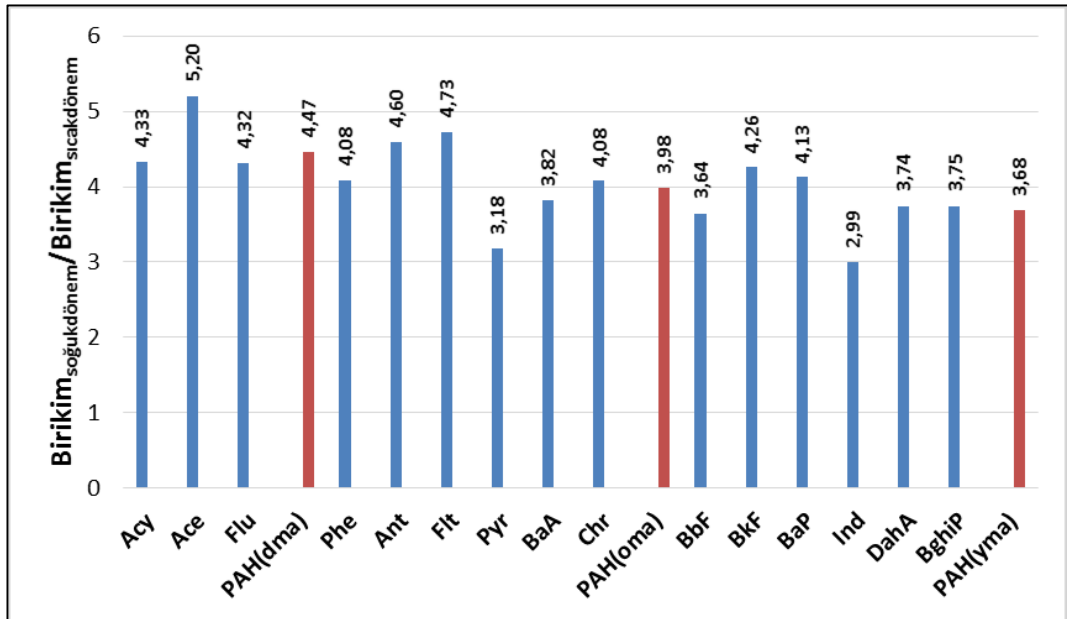
Çalışmanın sıcak ve soğuk dönemlerinde toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin soğuk dönem ortalama birikim değerlerinin sıcak dönem ortalama birikim değerlerine oranları Şekil 4.33’de gösterilmiştir. Buna göre, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 1,5’tan daha fazla olan türler sırasıyla ΣPAH’lar, H⁺, Cl⁻, Na, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ni, NH₄⁺, Mn ve Pb’dir. Sırasıyla Si, Al, Fe, K ve Ca gibi temel elementlerin sıcak dönemdeki birikimlerinin daha fazla olmasının temel sebeplerinin, rüzgar yoluyla nemi azalan topraktan kalkan tozlar ve Sahra bölgesinden uzun mesafeli taşınım ile bölgeye ulaşan çöl tozları olduğu düşünülmektedir. Mg, Cu ve Cr türlerinin soğuk ve sıcak dönem ortalama birikim oranlarının birim değere yakın olmaları, bu türlerin bölgenin arka plan kimyasal türleri olduklarının ve de bölgede sabit ve sürekli bir kaynaktan yayıldıklarının bir göstergesi olabilir.

Her bir PAH türünün ve PAH gruplarının soğuk dönem toplam birikim ortalama değerlerinin sıcak dönem toplam birikim ortalama değerlerine oranları Şekil 4.34’de gösterilmiştir. PAH’ların, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 2,99 ile 5,20 arasında değişmekte olup 4,5’ten yüksek oranlara sahip olan türler Ace, Flt ve Ant’dir.

PAH'ların, soğuk dönem/sıcak dönem oranları genel olarak molekül ağırlıkları arttıkça azalmaktadır.



Şekil 4.33: Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama toplam birikim değerlerinin oranları.

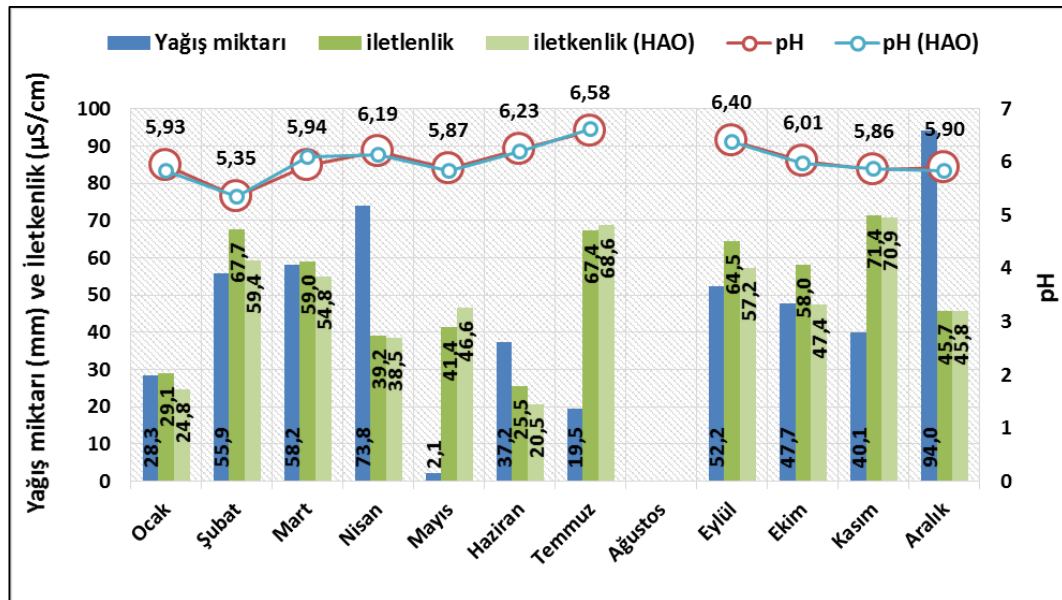


Şekil 4.34: PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama toplam birikim değerlerinin oranları.

4.2.2. Ardışık Yaş Birikim Örnekleri

Bu bölümde, ardışık yaş birikim değerlerinin aylık ve mevsimsel ortalama ve toplamlarına yer verilmiştir. Dolayısıyla bu bölümde kullanılan çözünmemiş kısım, çözünmüş kısım ve toplam kısım ifadeleri, ardışık yaş birikim örnekleri ile ilişkilidir. Buradaki aylık ve mevsimsel örnekler ardışık örnekleyici ile toplanan örnekleri kapsamakta olup eş zamanlı tüm yağış olaylarının yakalanmaması nedeniyle toplam örnekleyici ile doğrudan karşılaştırılması gerçekleştirilmemiştir. Ardışık yaş birikim örneklerinin ana olaylar ve alt olaylar bazında detaylı olarak incelenmelerine Bölüm 4.3’de yer verilmiştir.

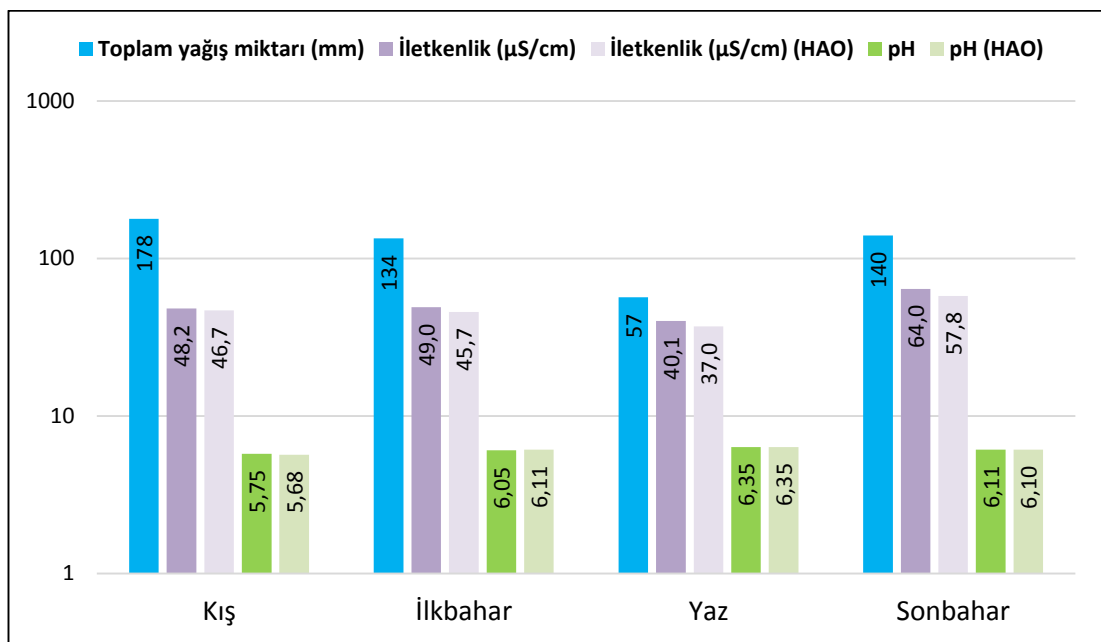
Örneklerinin yağış hacmi, iletkenlik ve pH değerlerinin aylık değerleri ve değişimleri Şekil 4.35’de verilmiştir. Ağustos ayında hiç yağış kaydedilmemiş olup, en yüksek yağış miktarlarına Aralık ve Nisan aylarında rastlanılmıştır. pH’nın en düşük olduğu zaman Şubat ayı olup pH = 5,35’dir. Diğer aylardaki pH ortalama değerlerinin hepsi 5,6 kritik değerinin üzerindedir. Çalışma süresince toplanan örneklerinin ortalama pH değeri ise 6,02’dir.



Şekil 4.35: Yağış miktarı, pH ve iletkenlik değerlerinin aylık değişimleri.

İletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel aritmetik ortalama ve hacim ağırlıklı ortalamaları ile yağış miktarlarının mevsimsel toplamı Şekil 4.36’da verilmiştir. En

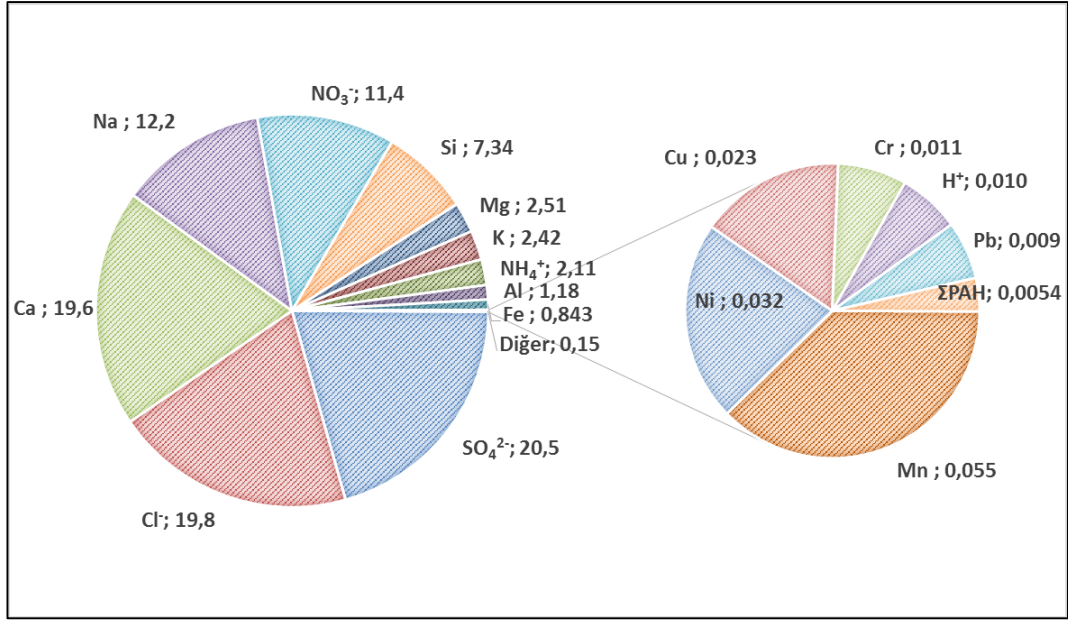
az yağış miktarı toplam 57 mm'lik değer ile yaz mevsiminde ölçülürken, diğer üç mevsimde kaydedilen yağış miktarları 130 mm'nin üzerindedir. En çok yağış toplamda 178 mm ile Kış mevsiminde kaydedilmiştir. En düşük iletkenlik değeri Yaz mevsiminde görülürken, en yüksek iletkenlik yağış miktarının Yaz mevsiminden daha fazla olmasına rağmen Sonbahar mevsiminde ölçülmüştür. Burada da, yağış miktarının iletkenlik değeri üzerindeki tek etken olmadığı (kaynak değişkenliği, rüzgar hız ve yönleri, vd. etkenler) rahatlıkla söylenebilir. Mevsimsel pH değerlerine bakıldığında, en düşük pH Kış, en yüksek pH ise Yaz mevsiminde ölçülmüştür.



Şekil 4.36: Toplam yağış miktarı, iletkenlik ve pH değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.2.1. Yaş Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi

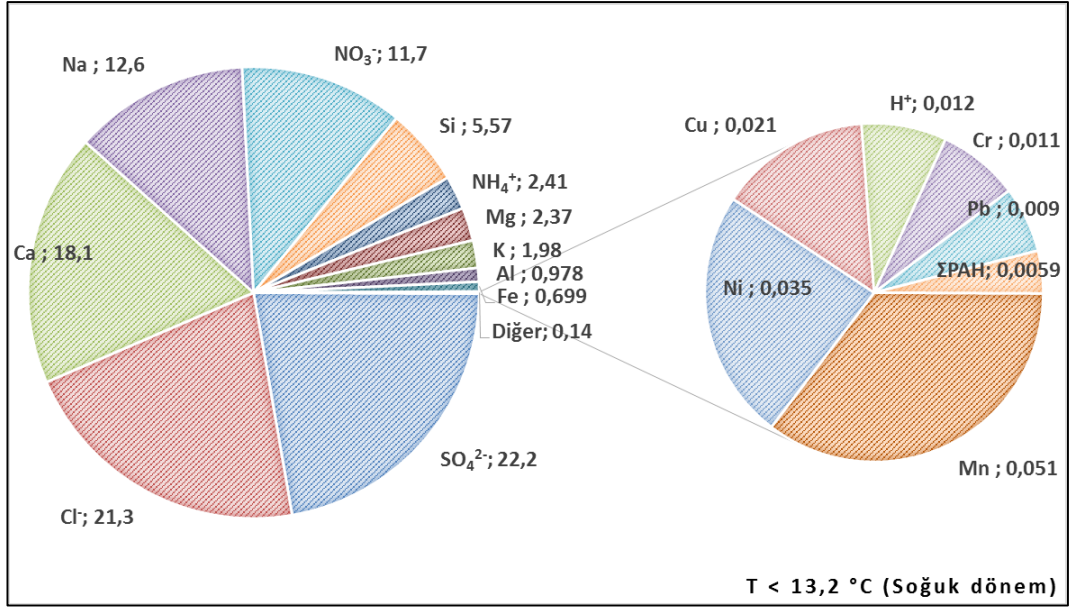
Örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin çalışma süresi boyunca gösterdikleri yüzdesel dağılımlar Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de verilen yüzdesel dağılıma bakıldığında toplam dağılımın % 53,8'ini temel iyonlar, % 46'sını temel elementler, % 0,131'ini eser elementler, % 0,010'unu H^+ ve % 0,0054'ünü de ΣPAH 'lar oluşturmaktadırlar. Temel iyonlar içinde SO_4^{2-} (% 20,5), Cl^- (% 19,8) ve NO_3^- (% 11,4), temel elementler içinde Ca (% 19,6), Na (% 12,2) ve Si (% 7,34), eser elementler içinde ise Mn (% 0,055) ve Ni (% 0,032) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



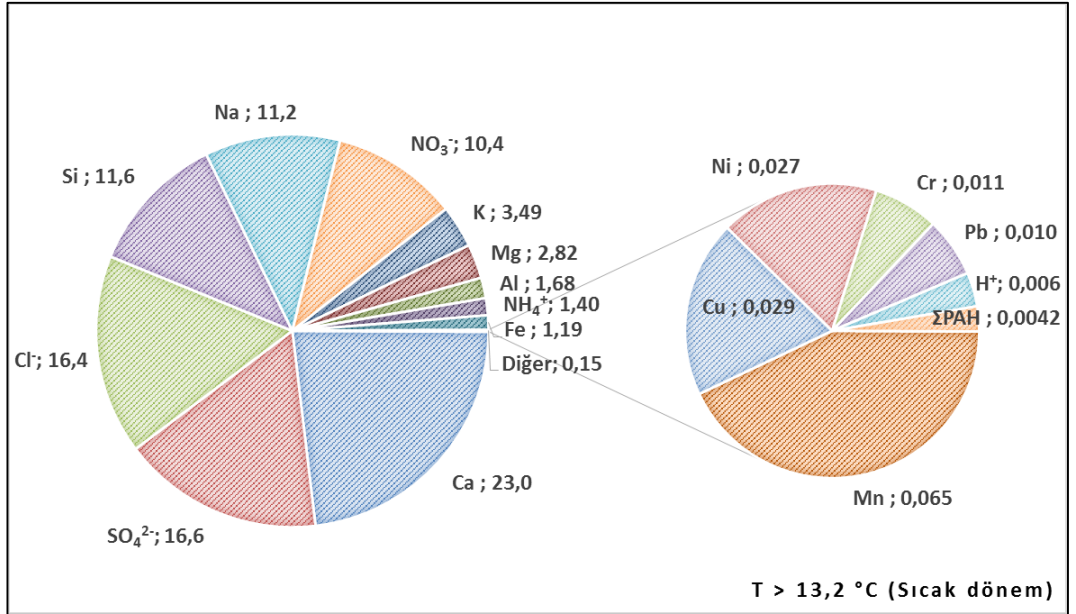
Şekil 4.37: Yaş birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.

Çalışmanın soğuk ve sıcak dönemlerinde toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin bu dönemlerde gösterdikleri yüzdesel dağılımlar sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da verilmiştir. Şekil 4.38’de verilen soğuk dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında toplam dağılımın % 57,6’sını temel iyonlar, % 42,3’ünü temel elementler, % 0,127’sini eser elementler, % 0,012’sini H⁺ ve % 0,059’una da ΣPAH’lar ve oluşturmaktadırlar. Temel iyonlar içinde SO₄²⁻ (% 22,2), Cl⁻ (% 21,3) ve NO₃⁻ (% 11,7), temel elementler içinde Ca (% 18,1), Na (% 12,6) ve Si (% 5,57), eser elementler içinde ise Mn (% 0,051) ve Ni (% 0,035) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.

Şekil 4.39’da verilen sıcak dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında ise toplam dağılımın % 55’ini temel elementler, % 44,9’unu temel iyonlar, % 0,142’sini eser elementler, % 0,006’sını H⁺ ve % 0,0042’sini de ΣPAH’lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Ca (% 23), Si (% 11,6) ve Na (% 11,2) ve temel iyonlar içinde SO₄²⁻ (% 16,6), Cl⁻ (% 16,4) ve NO₃⁻ (% 10,4), eser elementler içinde ise Mn (% 0,065) ve Cu (% 0,029) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



Şekil 4.38: Yaş birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.39: Yaş birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.

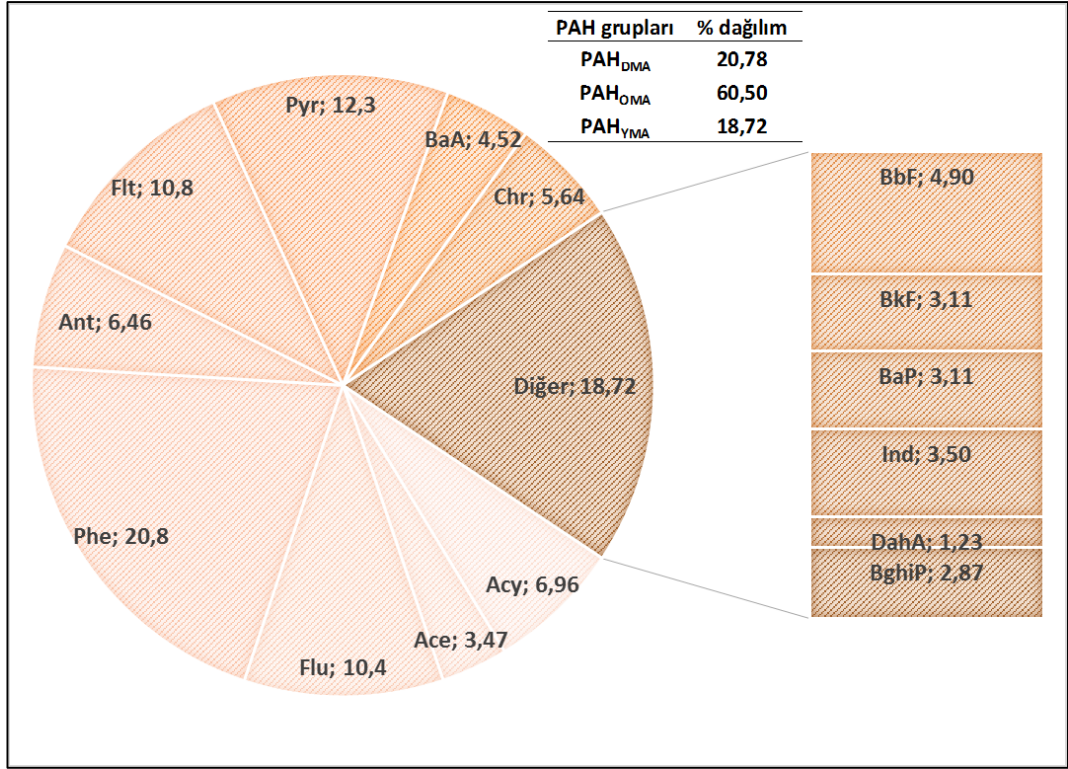
Soğuk dönemde toplam dağılımın % 57,6'sını oluşturan temel iyonlar kimyasal bileşimde daha baskınken sıcak dönemde toplam dağılımın % 55'ini oluşturan temel elementler kimyasal bileşimde daha baskın konuma gelmişlerdir. Temel iyonların çoğunluğunu SO₄²⁻, Cl⁻ ve NO₃⁻ iyonları ifade etmektedirler. Temel elementlerin çoğunluğunu oluşturan Ca, Na ve Si türleri, sıcak dönemlerde toplam dağılım üzerindeki etkilerini arttırmışlardır. İnsan kaynaklı faaliyetler sonucu atmosfere

salındıkları düşünölen Ni ve PAH'ların soğuk dönemdeki yüzdelerinin sıcak döneme göre daha fazla olduğu görölmektedir.

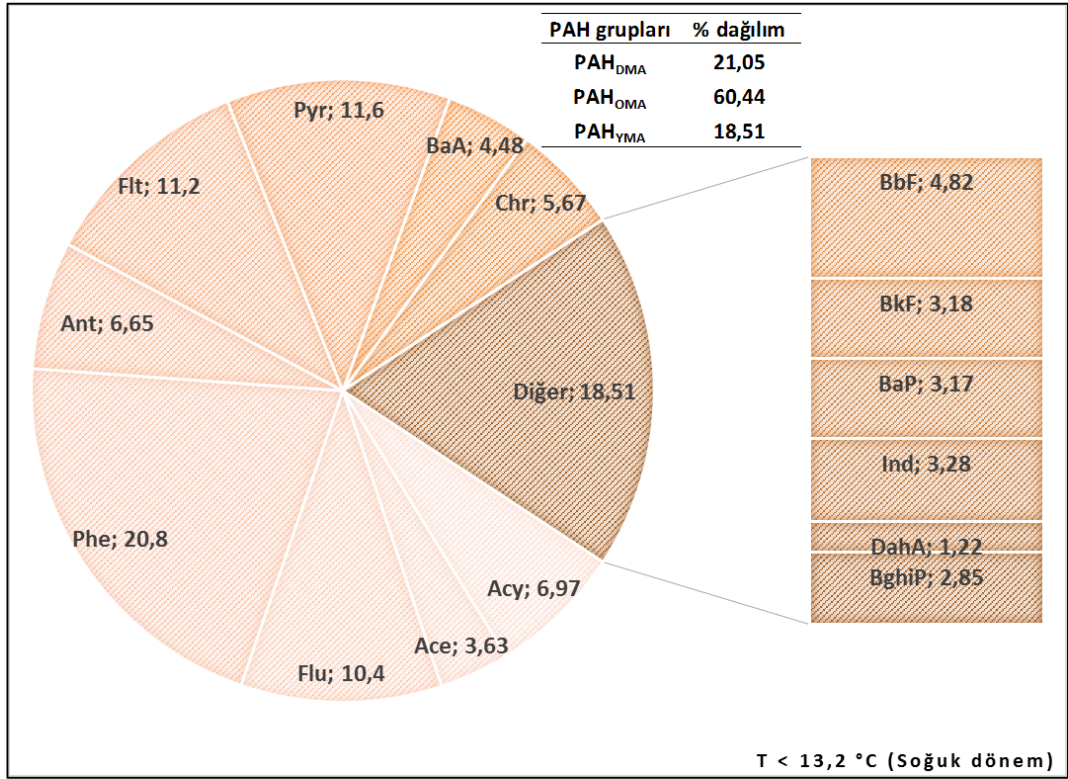
Soğuk dönemdeki, sıcak dönemdeki ve tüm süreçteki üç dağılımda da toplam dağılımın en az % 89'u SO_4^{2-} , Cl^- , Ca, Na, NO_3^- ve Si gibi temel iyon ve temel elementlerin birlikteliğıyle açıklanmaktadır. Al, Fe, NH_4^+ , K ve Mg türlerinin dağılımları ise % 0,69 ile % 3,49 arasında değışim göstermektedir. Mn, Ni, Cr, Cu, Pb, ΣPAH 'lar ve H^+ türleri beraberce toplam dağılımın yaklaşık olarak % 0,15'ini ifade etmektedirler.

Örneklerinin toplam kısımlarında ölçölen PAH'ların, örnekleme periyodunun tümü için kendi aralarında gösterdikleri yüzdesel dağılım Şekil 4.40'ta verilmiştir. Şekil 4.40'taki yüzdesel dağılım incelendiğinde PAH içeriğinin yaklaşık % 68'i sırasıyla Phe (% 20,8), Pyr (% 12,3), Flt (% 10,8), Flu (% 10,4) ve Acy (% 6,96) türlerinin toplamından oluşmaktadır. Diğer PAH türlerinin bireysel olarak toplam yüzdeye katkıları % 6'nın altındadır. PAH gruplarının toplam yüzdedeki paylarına bakıldığında ise orta molekül ağırlıklı PAH türleri, toplam PAH içeriğinin % 60'ını oluşturmaktadırlar. Toplam PAH içeriğinde % 4'ün altında katkıya sahip türler, Ind (% 3,5), Ace (% 3,47), BaP (% 3,11), BkF (% 3,11), BghiP (% 2,87) ve DahA (% 1,23) olarak sıralanmaktadırlar.

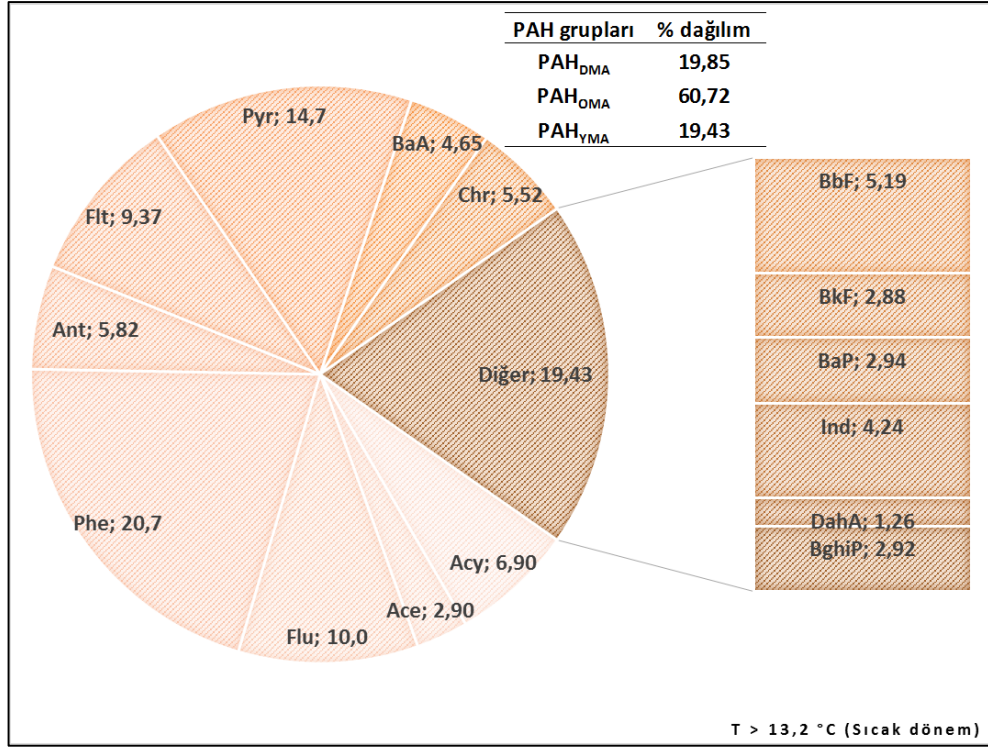
PAH türlerinin, soğuk ve sıcak dönemlerde örneklenen toplam birikimlerde gösterdikleri yüzdesel dağılımlar sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir. Sıcak ve soğuk dönemlerdeki PAH türlerinin dağılımları incelendiğinde, bu iki dönemin PAH içeriğinde istatistiksel olarak büyük değışimler meydana gelmediğı sonucuna varılmıştır. Toplam birikim örnekleri için de ortaya çıkan bu durum, çalışma bölgesinde yaş birikim ile atmosferden giderilen her bir PAH türünün toplam PAH içeriğinde yüzdesel olarak önemli bir değışim göstermediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.40: Yaş birikim örneklerinde PAH'ların yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.41: Yaş birikim örneklerinde PAH'ların soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.42: Yaş birikim örneklerinde PAH'ların sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.

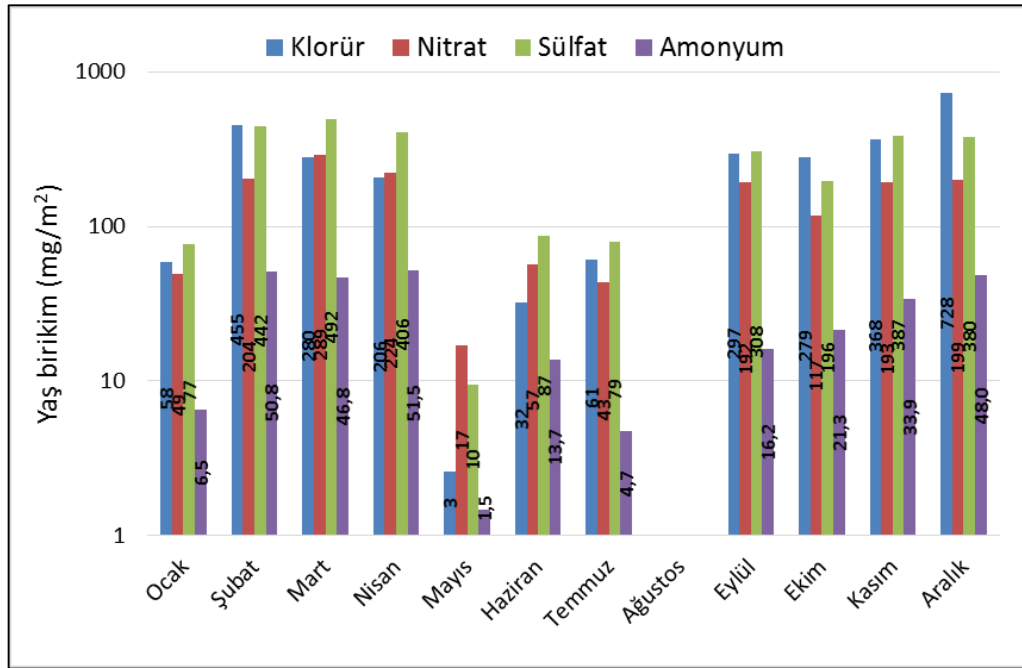
4.2.2.2. Temel İyonların Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri

Örneklerinin çözünmüş kısımlarında ölçülen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonlarının aylık ve mevsimsel değişimleri sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te verilmiştir.

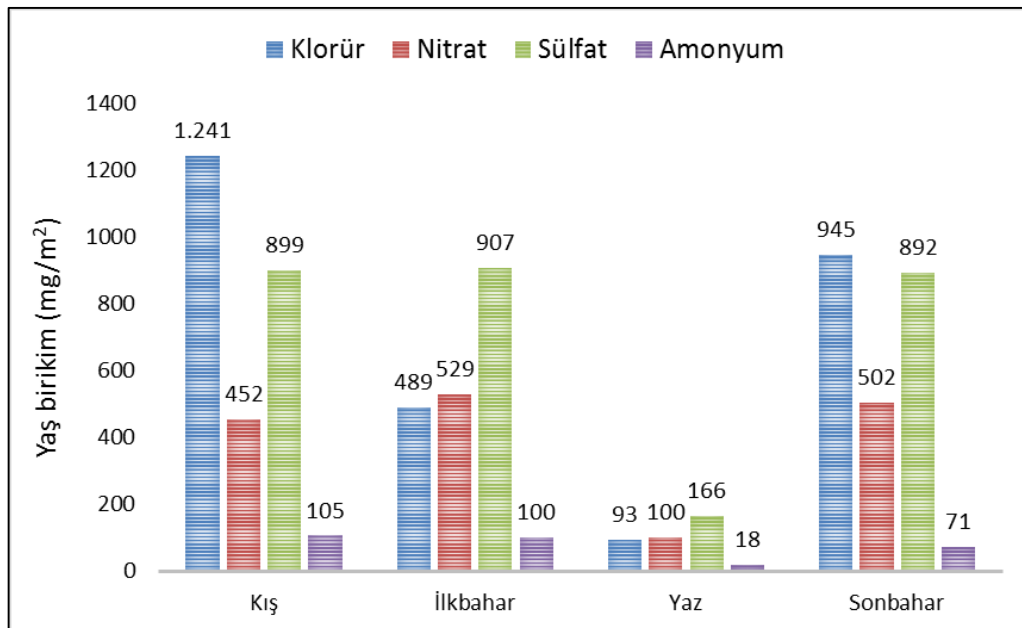
Klorür iyonunun en yüksek birikim değerleri Aralık, Şubat ve Kasım aylarında, nitrat ve sülfat iyonlarının en yüksek birikim değerleri Mart, Nisan ve Şubat'ta gözlemlenirken, amonyum iyonunun en yüksek birikim değerleri Nisan, Şubat ve Aralık aylarında gerçekleşmiştir. Mayıs ve Haziran ayları en düşük klorür birikiminin, Mayıs ve Temmuz ayları en düşük nitrat ve sülfat birikiminin, Mayıs ve Temmuz ayları ise en düşük amonyum birikiminin olduğu aylardır. Bu durumda Şubat ve Aralık, temel iyonların en çok birikim gösterdiği aylar olurken, temel iyonların en düşük birikimleri Mayıs ve Temmuz aylarında gerçekleşmiştir.

En yüksek klorür birikimi Kış mevsiminde görülmüştür. En düşük nitrat ve sülfat birikimlerinin yaz mevsiminde yaşandığı görülürken bu iki türün diğer üç mevsimdeki birikim değerleri birbirlerine yakındır. Amonyum iyonu birikiminin en çok olduğu dönemler Kış ve İlkbaharken en düşük amonyum birikim yaz mevsiminde olmuştur.

Temel iyonların tümünün en az birikim gösterdiği ortak periyot Yaz mevsimidir. Toplam birikim örneklerinin aylık değerlendirmelerinde olduğu gibi, klorür, nitrat ve sülfat iyonlarının birikimlerindeki aylık değişimlerin, sıcaklık ile ters orantılı oldukları önemli sonuçlardan biridir.



Şekil 4.43: Temel iyonların yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.44: Temel iyonların yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.2.3. Temel Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri

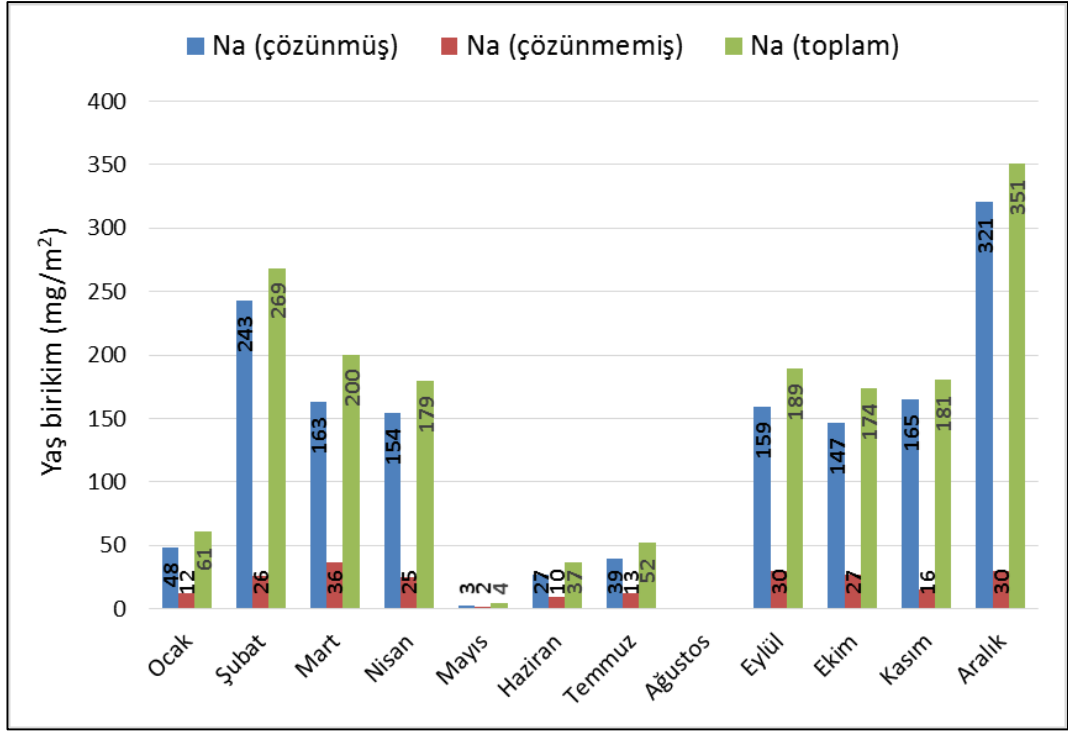
Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarına ait Na, K, Mg, Ca, Si, Al ve Fe birikim değerlerinin aylık değişimleri sırasıyla Şekil 4.45 ile Şekil 4.51 arasında verilmiştir.

Örneklerinin çözünmüş kısımlarındaki Na, K ve Ca birikimleri, çözünmemiş kısımlarındaki birikimlere göre oldukça fazladır. Yani toplam birikim örneklerinin Na, K ve Ca içeriği, örneklerin çözünmüş kısımları tarafından daha fazla temsil edilmektedir. Örneklerin çözünmemiş kısımlarındaki Na birikim değerleri bahar aylarında artış gösterirken, çözünmüş kısımlardaki birikim değerleri sıcaklığın düşük olduğu aylarda daha yüksektir. Örneklerin hem çözünmemiş hem de çözünmüş kısımlarına K ve Ca birikim değerlerinin aylık değişimleri birbirlerine çok yakındır. En yüksek K ve Ca yaş birikiminin olduğu dönemler Mart, Nisan ve Eylül aylarıdır.

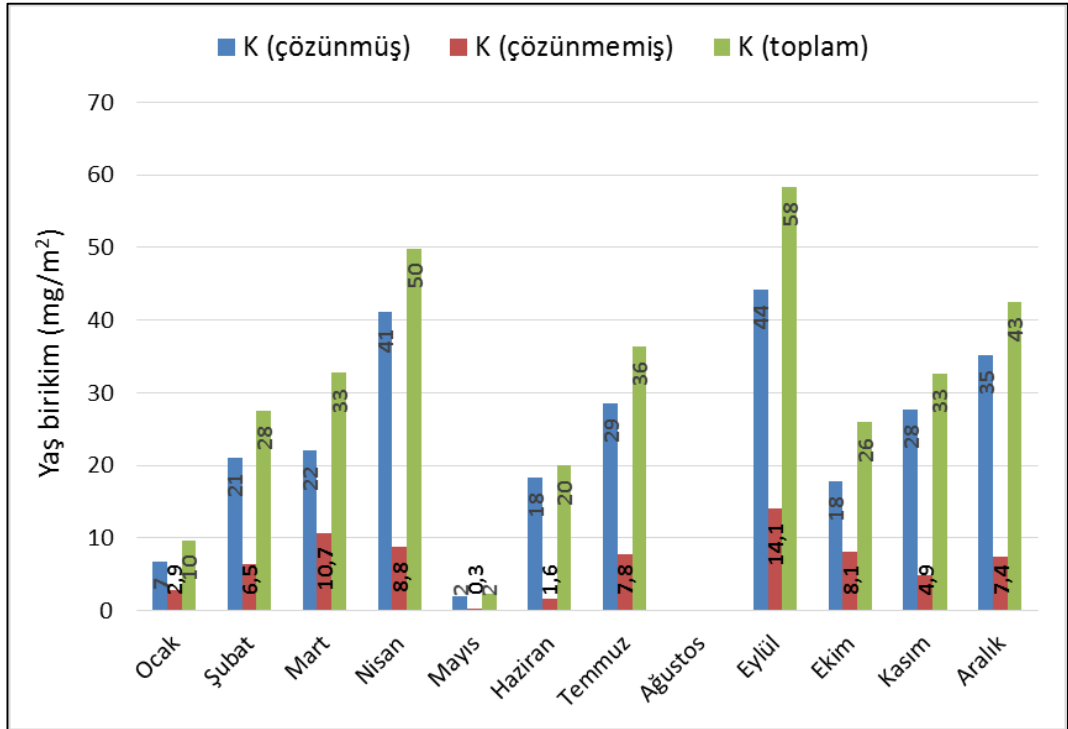
Si, Al ve Fe elementlerinde ise Na, K ve Ca elementlerine kıyasla tam tersi bir durum söz konusudur. Örneklerin çözünmemiş kısımları, toplam birikimin örneklerinin Si, Al ve Fe içeriğini daha fazla temsil etmektedirler. Bu üç elementin de, örneklerin çözünmüş kısımlarındaki birikim değerleri soğuk dönemler için artış gösterirken, çözünmemiş kısımlarındaki birikim değerleri bahar mevsimlerindeki aylar için daha yüksek ölçülmüştür.

Örneklerin çözünmüş ve çözünmemiş kısımlarında ölçülen Mg birikimlerindeki farklar, yukarıda bahsedilen diğer temel elementlerdeki farklar gibi çok net olarak ortaya konamamaktadır. Buna rağmen, örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen Mg birikim değerlerinin genel olarak çözünmemiş kısımlarından biraz daha fazla olduğu söylenebilir. Mg elementinin yaş birikim değerleri Şubat, Mart, Eylül, Ekim ve Aralık aylarında yüksek seviyelere ulaşmıştır.

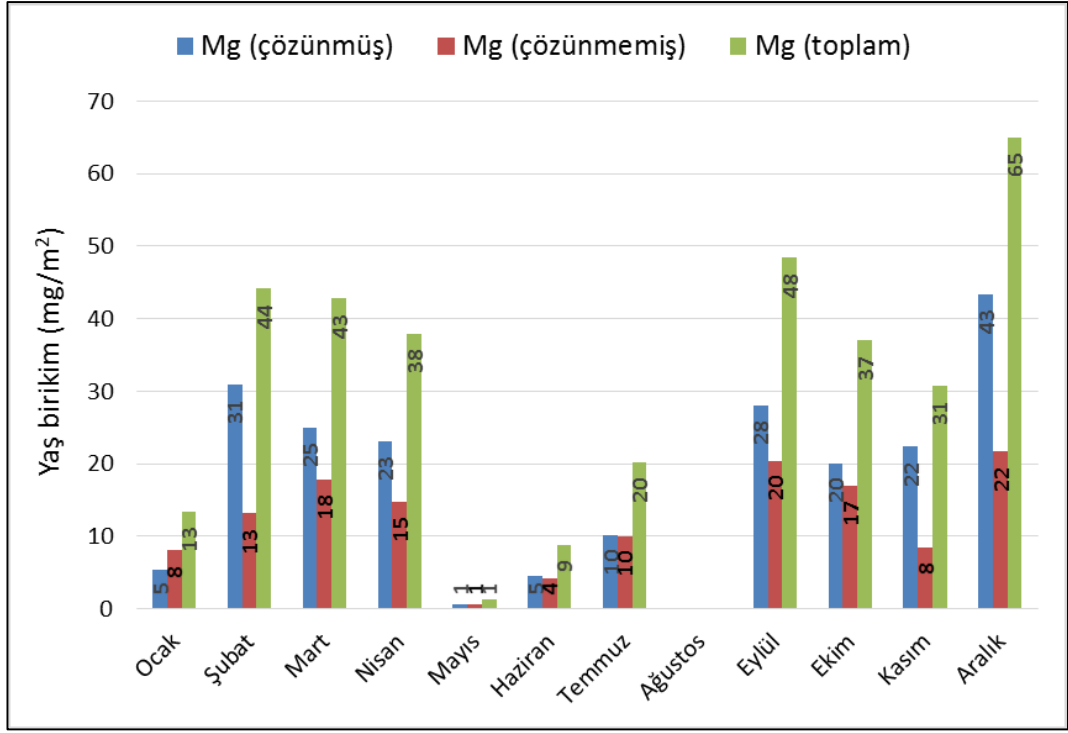
Temel elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler Şekil 4.52’de verilmiştir. Buna göre Ca, Si, Al ve Fe elementlerinin birikim değerlerinin en yüksek olduğu mevsimler İlkbahar ve Sonbahar mevsimleridir. Kış ve Sonbaharda, Na birikim değerleri daha yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Son olarak, Mg ve K elementlerinin Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerindeki birikim değerleri birbirlerine yakinken bu iki türün en düşük birikimi Yaz mevsiminde gerçekleşmiştir.



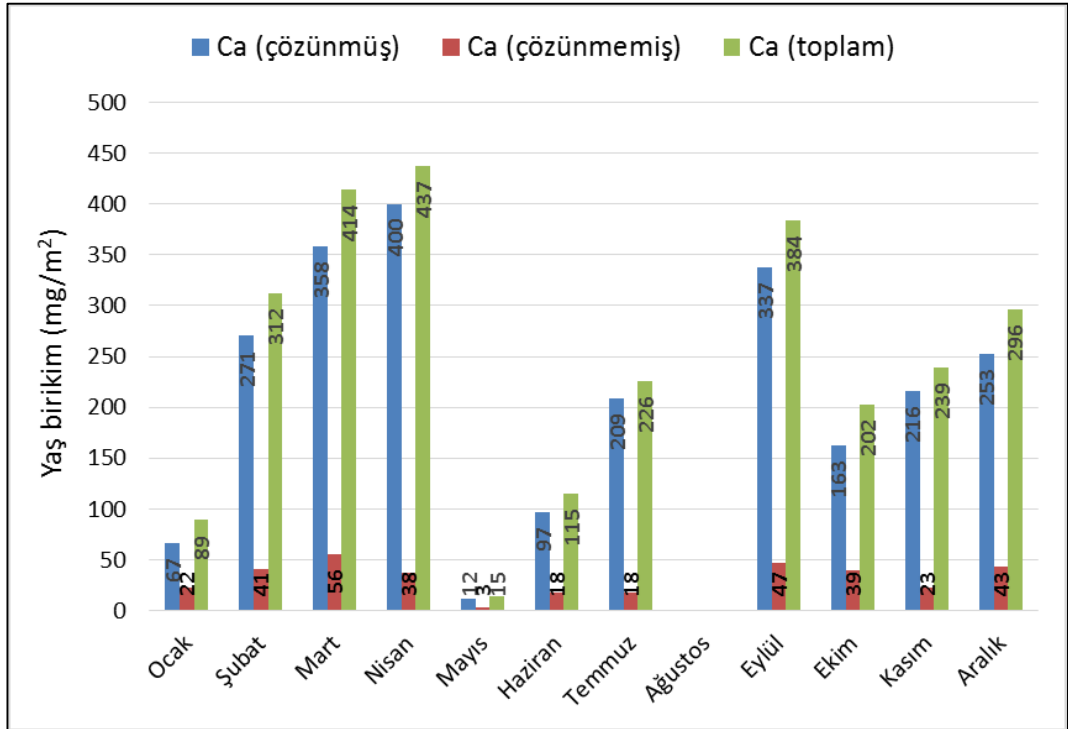
Şekil 4.45: Na yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



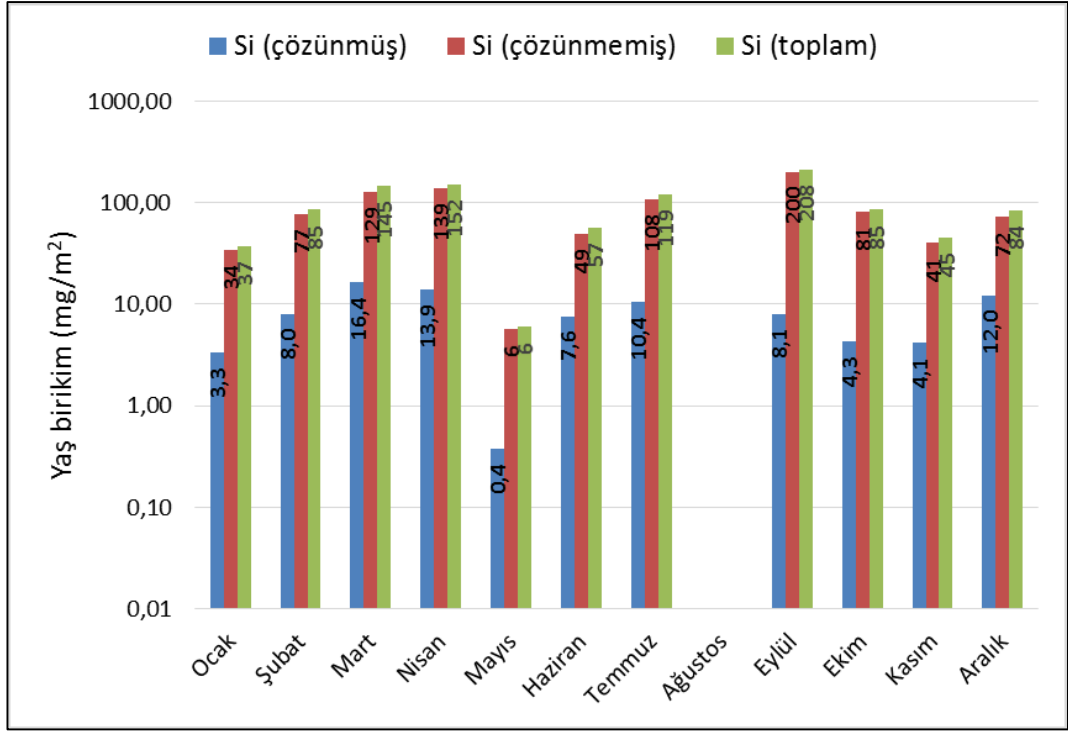
Şekil 4.46: K yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



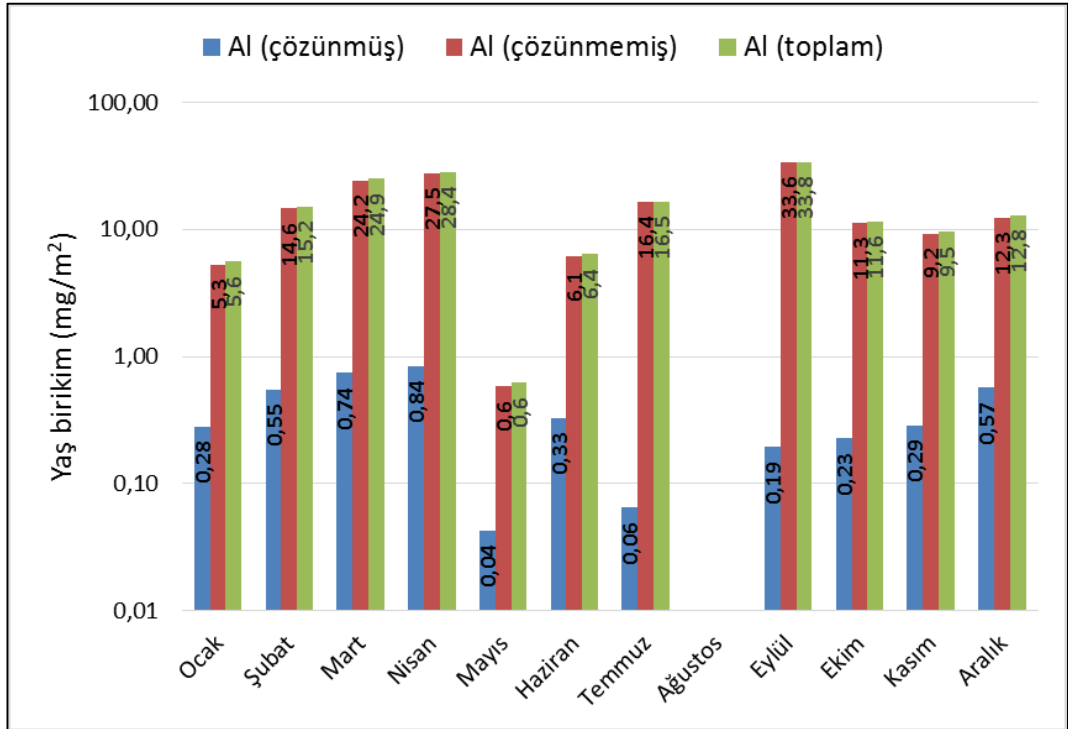
Şekil 4.47: Mg yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



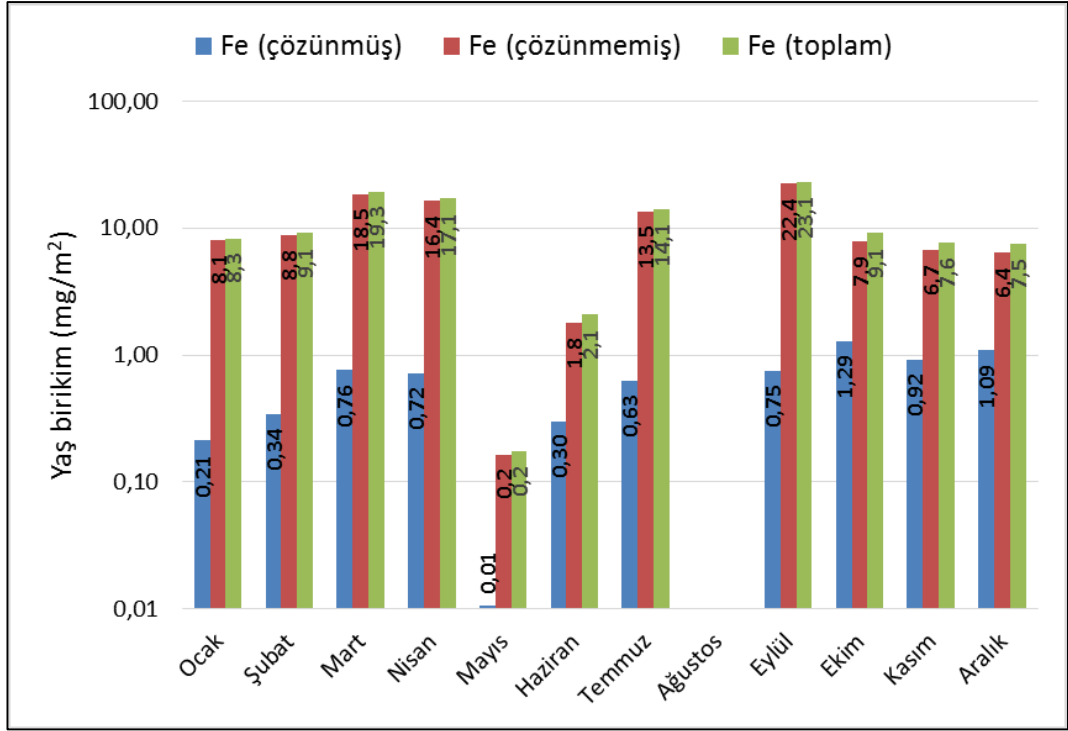
Şekil 4.48: Ca yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



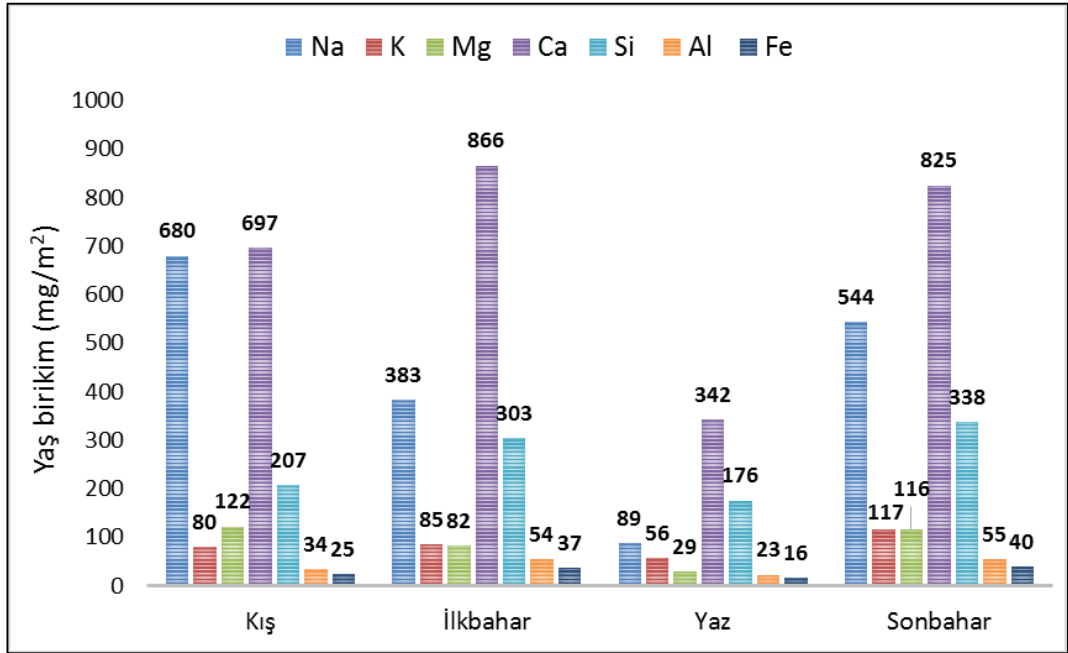
Şekil 4.49: Si yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.50: Al yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.51: Fe yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.52: Temel elementlerin yaş birikimlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.2.4. Eser Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri

Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb birikim değerlerinin aylık değişimleri sırasıyla Şekil 4.53 ile Şekil 4.57 arasında verilmiştir.

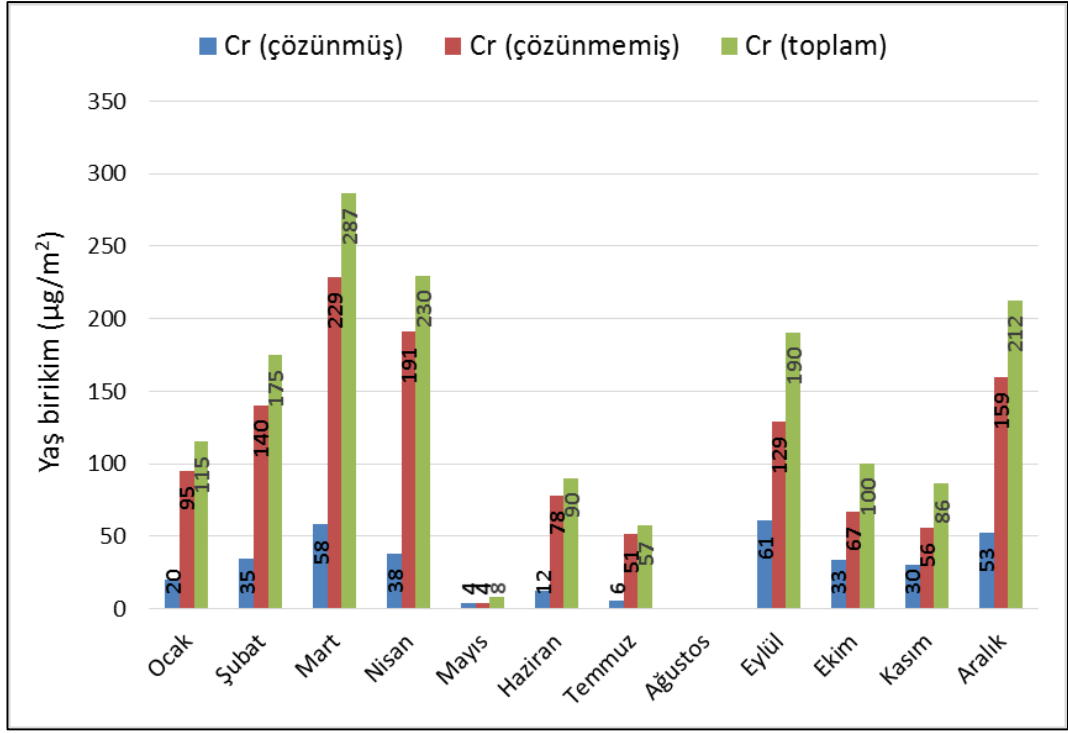
Örneklerinin çözünmemiş kısımlarında ölçülen Cr ve Pb birikimleri, çözünmüş kısımlarında ölçülen birikimlere göre oldukça fazladır. Örneklerinin çözünmemiş kısımları, toplam birikimin Cr ve Pb içeriğini daha iyi açıklayabilmektedir.

İlkbahar ve yaz mevsimlerinde toplanan örneklerin çözünmemiş kısımlarındaki Cu, Mn ve Ni birikimleri, çözünmüş kısımlarındaki birikimlere kıyasla daha fazladır. Buna paralel olarak, sıcaklığın düşük olduğu Kış ve Sonbahar mevsimlerinde toplanan örneklerin çözünmüş kısımlardaki Cu, Mn ve Ni birikimleri, çözünmemiş kısımlarındaki birikimlerden daha yüksektir. Bölgedeki Cu, Mn ve Ni birikimi soğuk dönemlerde çözünmüş kısımla, sıcak dönemlerde ise çözünmemiş kısımla daha iyi temsil edilmektedir.

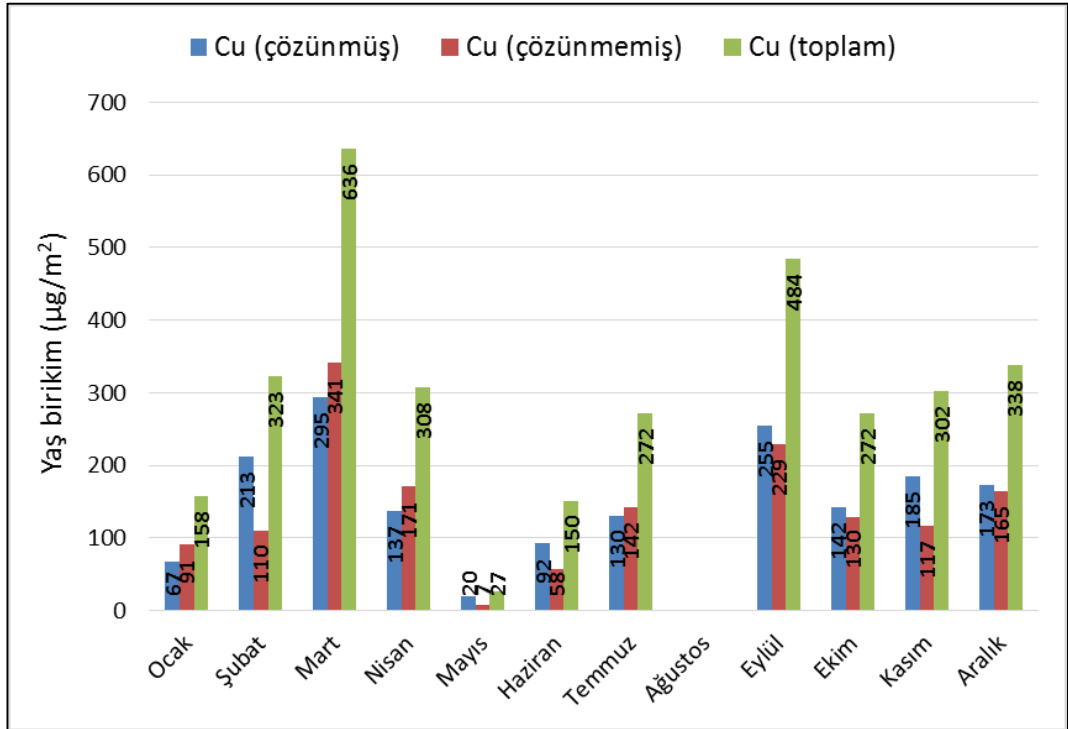
Cr ve Pb birikimlerinin yıl içindeki değişimleri benzer özelliktedir. Bu iki türün birikim değerlerinin yüksek olduğu ortak aylar Şubat, Mart, Nisan, Eylül ve Aralık'tır. Bu durum, bu iki eser elementin ortak kaynaklardan atmosfere bırakıldığı ve örnekleme bölgesini beraberce etkiledikleri görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Şubat, Mart, Eylül ve Aralık ayları, Cu, Mn ve Ni birikimlerinin yıl içinde yüksek olduğu aylardır. Diğer bir önemli nokta ise Şubat, Mart ve Aralık aylarında yüksek birikim değerlerine sahip olan Mn ve Ni türlerinin, çözünmemiş kısımlarda daha fazla olduğudur. Bu iki eser elementin yüksek miktarlardaki birikimlerinin çözünür formda olması, bu iki türü kara ve su ekosistemlerinin için daha tehlikeli hale getirebileceği düşünülebilir.

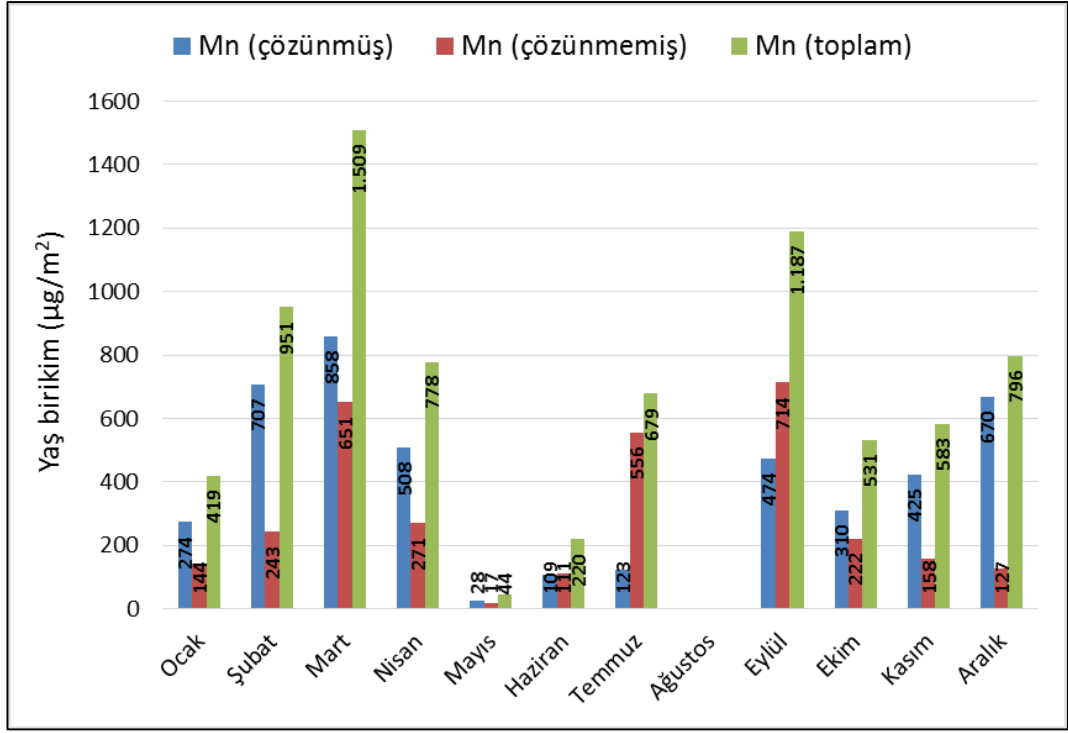
Eser elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler Şekil 4.58'de verilmiştir. Kış ve İlkbahar mevsimleri Cr birikiminin en fazla olduğu dönemlerdir. Cu, Mn ve Pb birikimlerinin en düşük değerleri Yaz mevsiminde görülmüşken diğer üç mevsim için bu üç türün birikim miktarlarında çok büyük farklar bulunmamaktadır. Ni birikim değerleri Kış ve İlkbahar mevsimlerinde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Eser elementlerinin tümü için en düşük birikim değerleri Yaz mevsiminde ölçülmüştür.



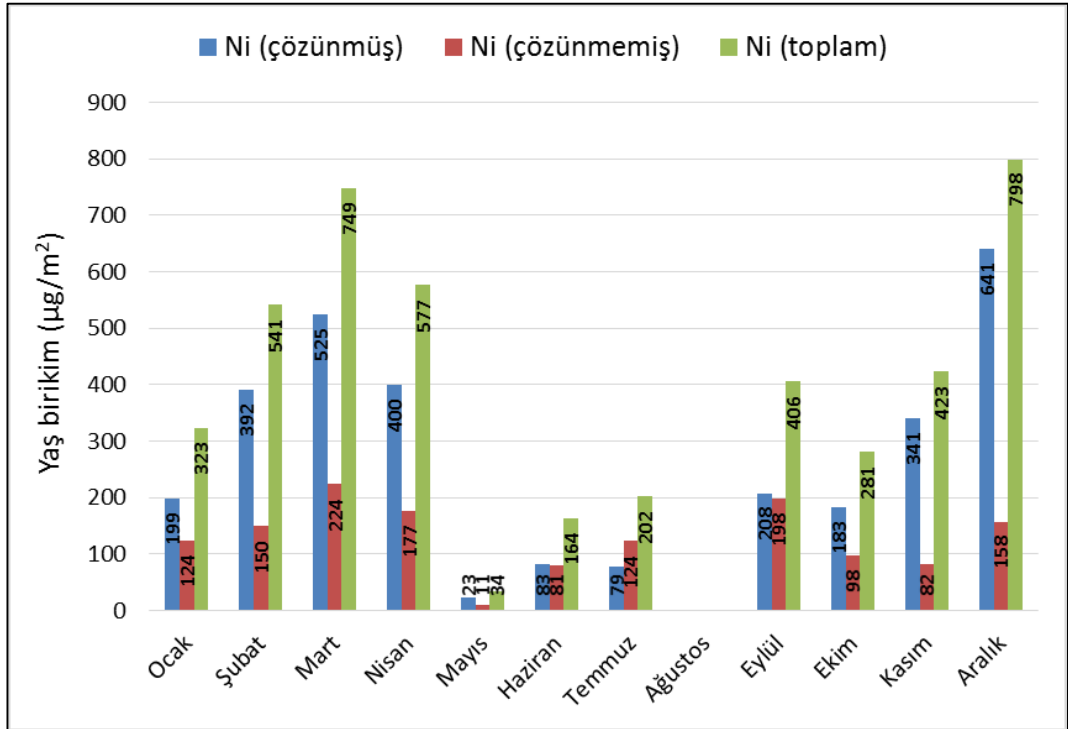
Şekil 4.53: Cr yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



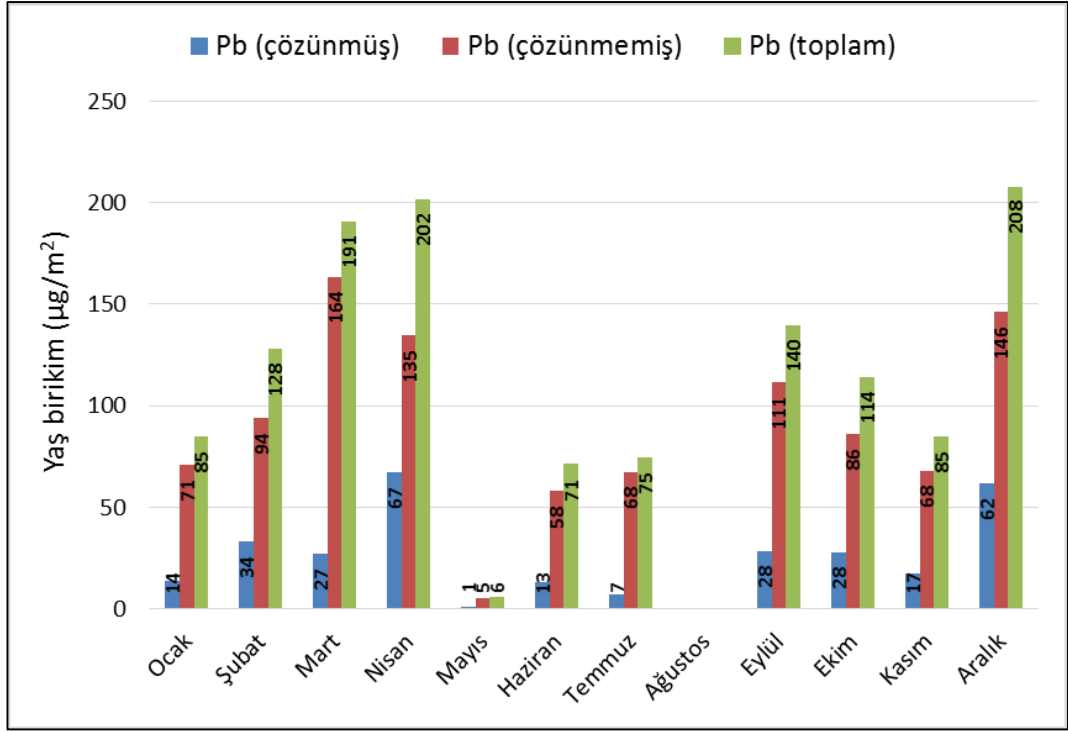
Şekil 4.54: Cu yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



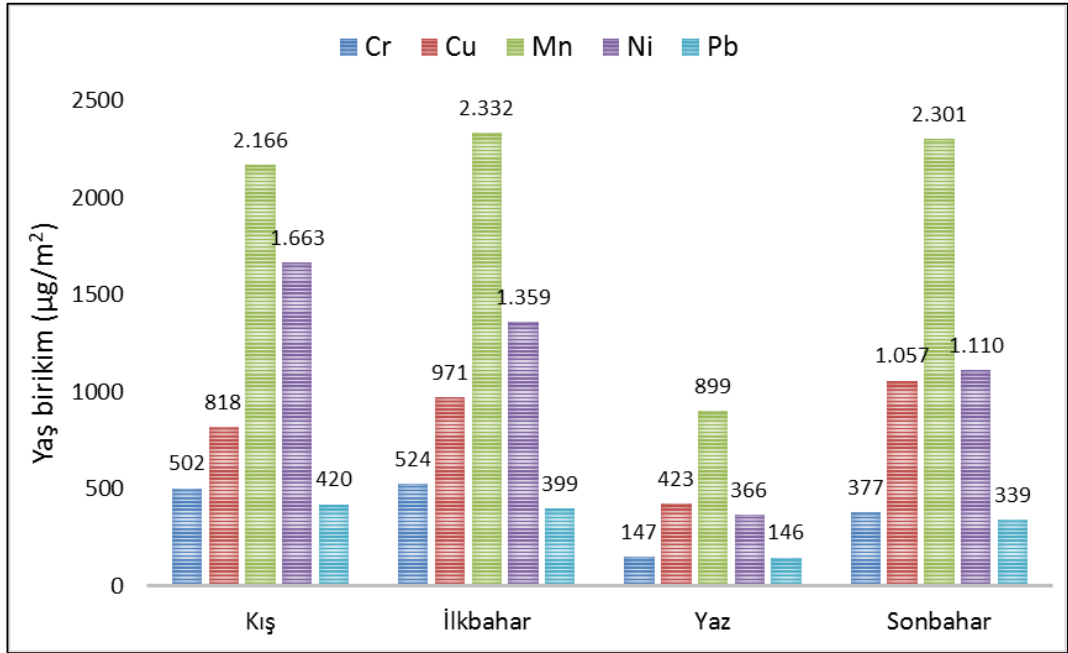
Şekil 4.55: Mn yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.56: Ni yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



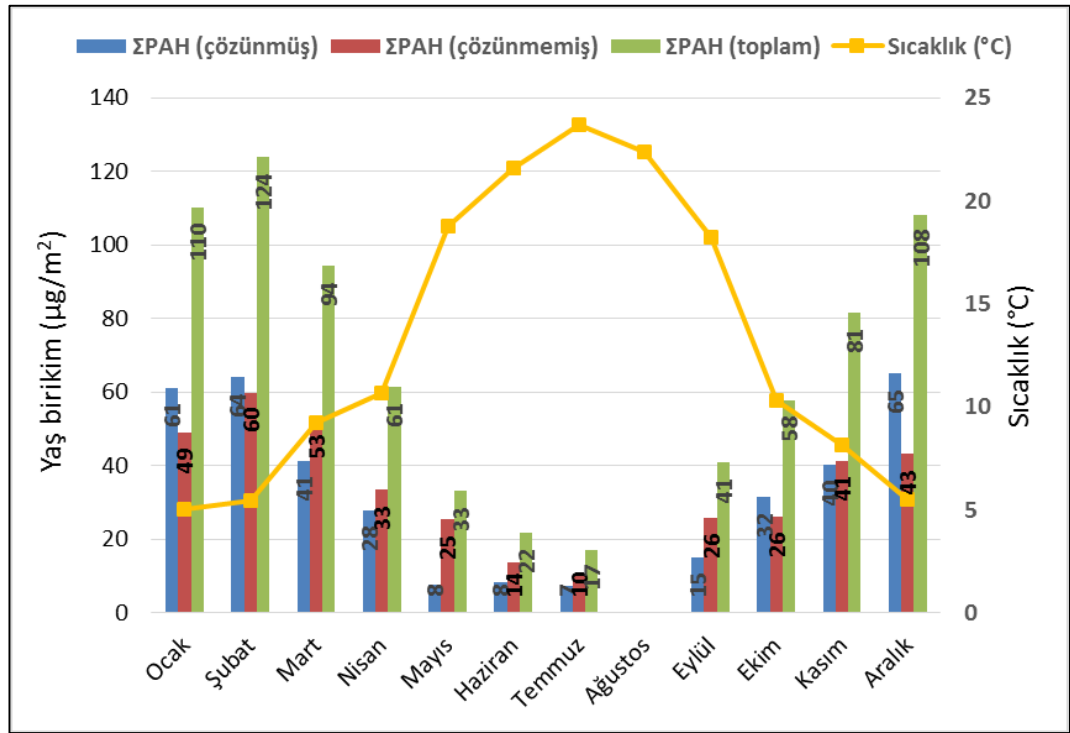
Şekil 4.57: Pb yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.



Şekil 4.58: Eser elementlerin yaş birikimlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.2.5. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Yaş Birikimleri

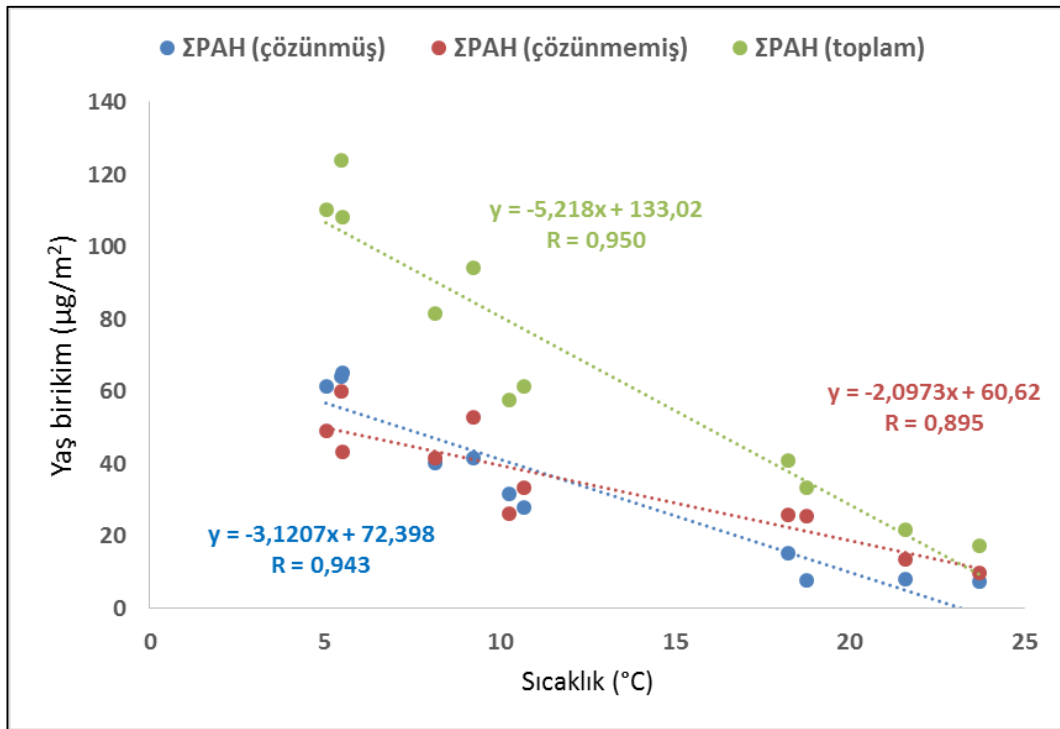
Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimleri detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre, örneklerin tüm kısımlarında ölçülen her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimlerinin birbirlerine çok benzer olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, toplam birikim örnekleri için de geçerliydi (Bölüm 4.2.1.5). Bu yüzden, her bir PAH türünün birikim değerlerinin aylık değişimlerini gösteren şekillere burada da yer verilmemiştir. Bunun yerine, örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Σ PAH'ların aylık birikim değerleri ve aylık sıcaklık değerleri Şekil 4.59'da gösterilmiştir.



Şekil 4.59: Σ PAH yaş birikim değerlerinin aylık değişimleri.

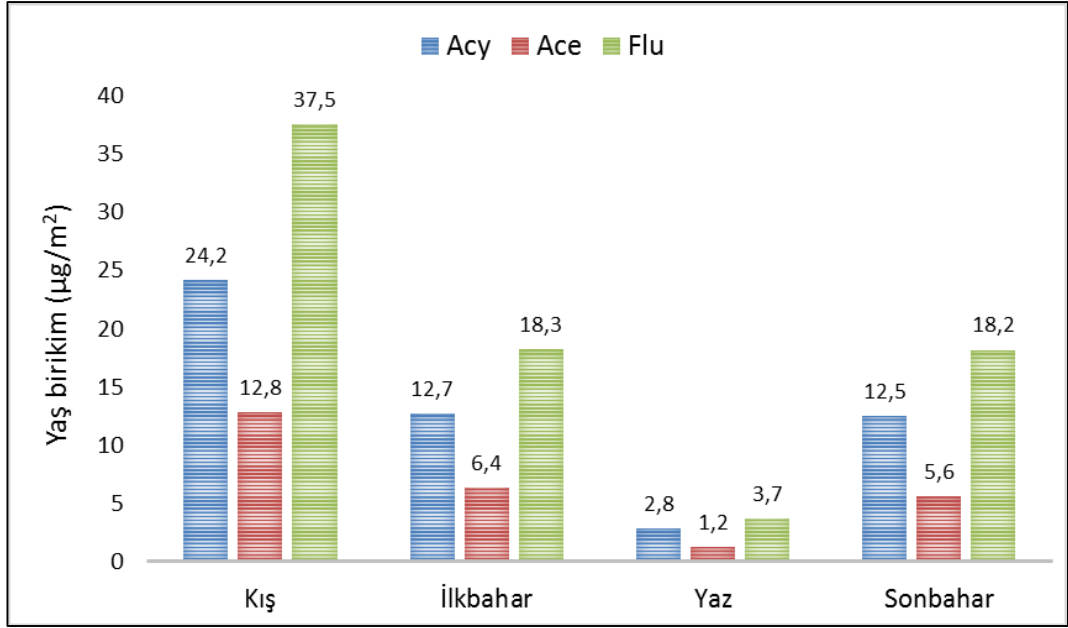
Şekil 4.59'da görüldüğü üzere, Ocak, Şubat, Ekim, Kasım ve Aralık aylarına ait örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen Σ PAH birikimleri, çözünmemiş kısımlardaki birikim değerlerinden yüksek ya da bu değerlere yakındırlar. Sıcaklığın arttığı aylarda, toplam birikim örneklerindeki Σ PAH içeriği çözünmemiş kısımlarla daha iyi ifade edilebilmektedir. Ayrıca, Şekil 4.59'dan çıkarılacak en önemli sonuçlardan biri de,

Σ PAH birikim miktarı ile sıcaklık arasında negatif ve yüksek bir ilgileşimin olduğudur (Şekil 4.60). Bu durumun temel sebebi, sıcaklığın azaldığı dönemlerde özellikle evsel ısınma faaliyetlerinin artarak PAH'ların atmosfere olan emisyonlarında artış olabileceği ile açıklanabilir. Örneklerinin çözünmüş, çözünmemiş ve toplam kısımlarında ölçülen Σ PAH birikim değerleri ile aynı örneklerin çözünmüş kısımlarında ölçülen SO_4^{2-} birikim değerleri arasındaki ilgileşim katsayıları sırasıyla 0,528, 0,658 ve 0,599 olup bu görüşü kısmen de olsa açıklayıcı niteliktedir. Ayrıca, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lara kıyasla daha yüksek uçuculuğa sahip olan düşük ve bazı orta molekül ağırlıklı PAH türler, güneş ışığı şiddetinin arttığı sıcak dönemlerde, atmosferde fotokimyasal olarak bozulmalara uğrayabilmektedirler.

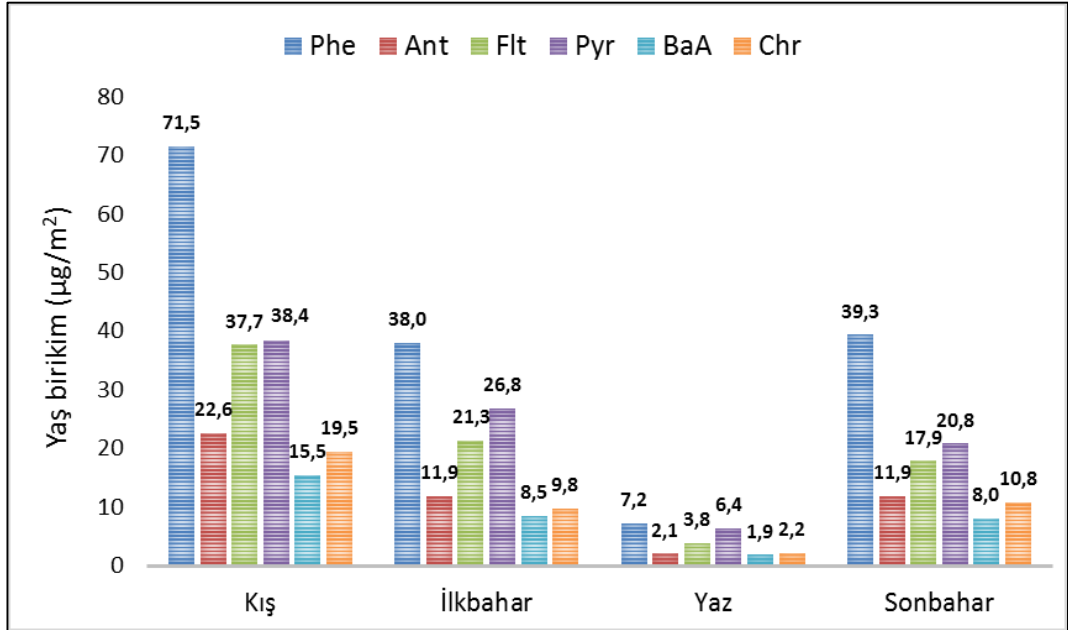


Şekil 4.60: Σ PAH yaş birikim değerlerinin sıcaklık değerleri ile ilgileşimleri.

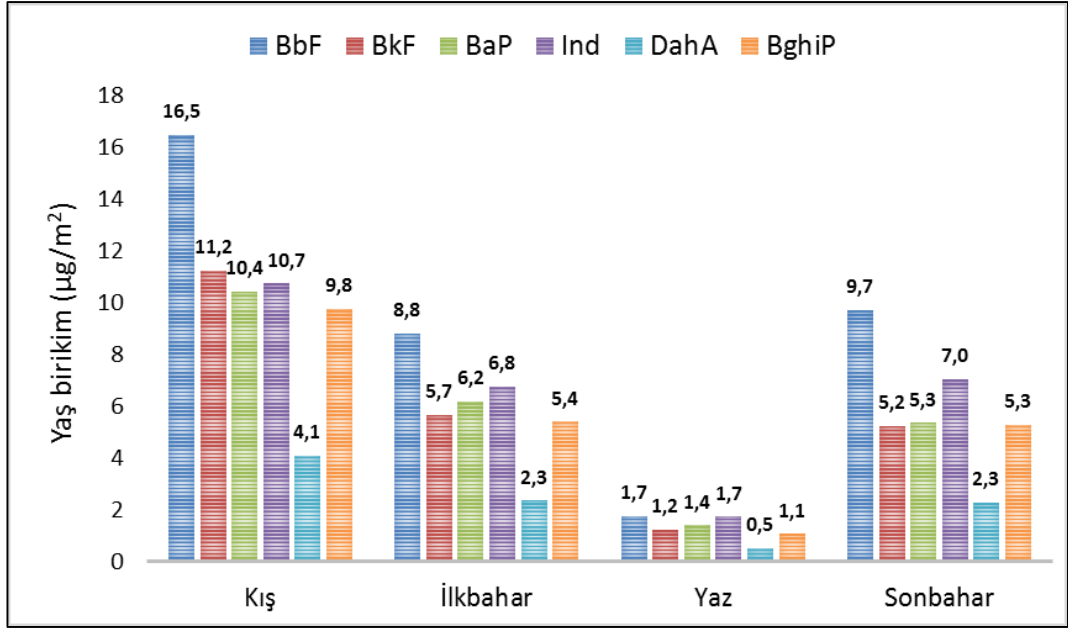
Düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı PAH türlerinin mevsimsel yaş birikim değerlerinin değışimleri sırasıyla Şekil 4.61, Şekil 4.62, ve Şekil 4.63'de verilmiştir. Hemen hemen tüm PAH türleri için en yüksek toplam birikim değerleri Kış mevsimine rastlamaktadır. PAH türlerinin İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerinde ölçülen toplam birikim değerleri bu iki mevsimde birbirlerine miktar olarak yakındırlar. En düşük birikim değerlerinin gerçekleştiği zaman aralığı ise Yaz mevsimidir.



Şekil 4.61: PAH_{DMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



Şekil 4.62: PAH_{OMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

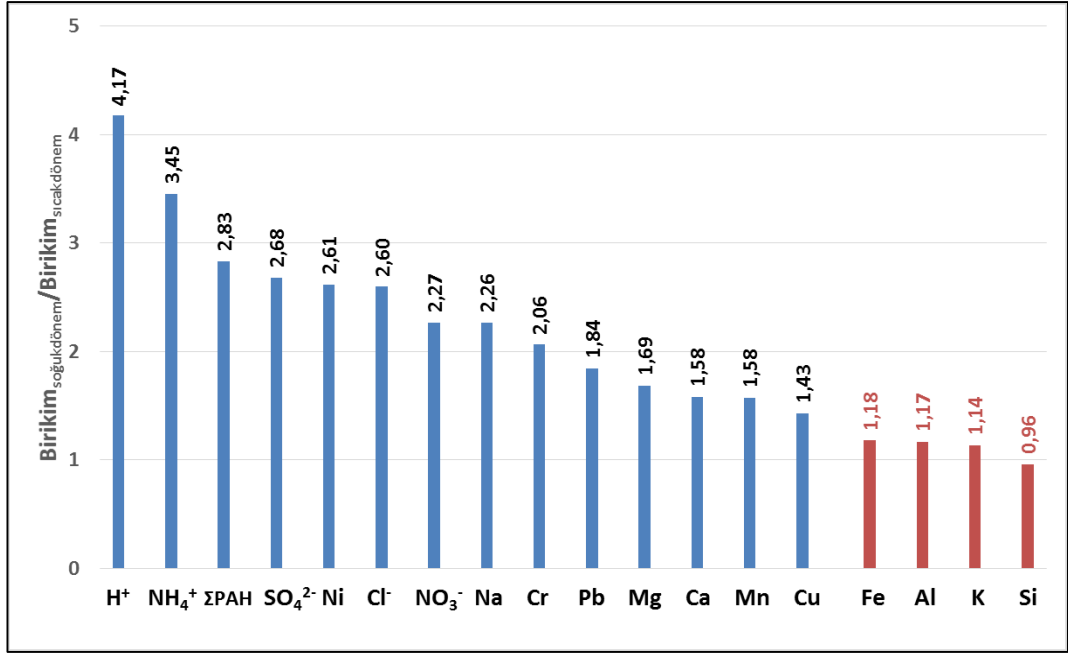


Şekil 4.63: PAH_{YMA} yaş birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

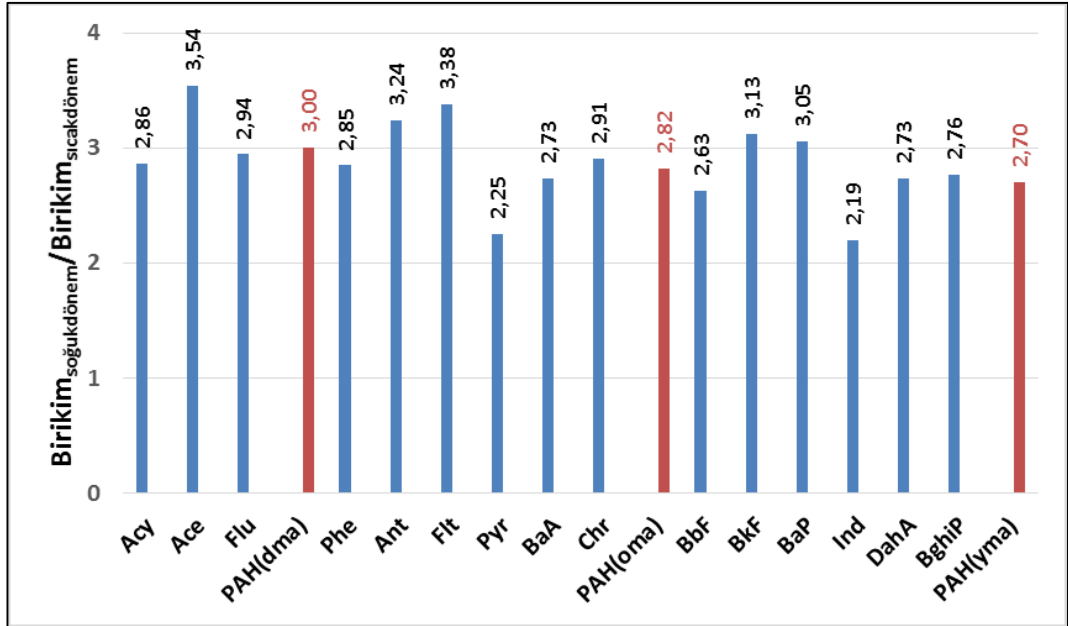
4.2.2.6. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Yaş Birikim Oranları

Çalışmanın sıcak ve soğuk dönemlerinde toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin soğuk dönem ortalama birikim değerlerinin sıcak dönem ortalama birikim değerlerine oranları Şekil 4.64’de gösterilmiştir. Buna göre, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 1,4’ten daha fazla olan türler sırasıyla H⁺, NH₄⁺, ΣPAH’lar, SO₄²⁻, Ni, Cl⁻, NO₃⁻, Na, Cr, Pb, Mg, Ca, Mn ve Cu’dur. Fe, Al, K ve Si gibi temel elementlerin soğuk ve sıcak dönem ortalama birikim oranları ise birim değere oldukça yakındır.

Her bir PAH türünün ve PAH gruplarının soğuk dönem ardışık yaş birikim ortalama değerlerinin sıcak dönem ardışık yaş birikim ortalama değerlerine oranları Şekil 4.65’de gösterilmiştir. PAH’ların, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 2,19 ile 3,54 arasında değişmekte olup en yüksek oranlara sahip olan türler Ace (3,54), Flt (3,38) ve Ant (3,24)’dir. PAH’ların, soğuk dönem/sıcak dönem oranları genel olarak molekül ağırlıkları arttıkça azalmaktadır. PAH_{DMA}’ların ortalama oranı 3,00 iken PAH_{YMA}’ların ortalama oranı 2,70’e düşmektedir.



Şekil 4.64: Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama yaş birikim değerlerinin oranları.



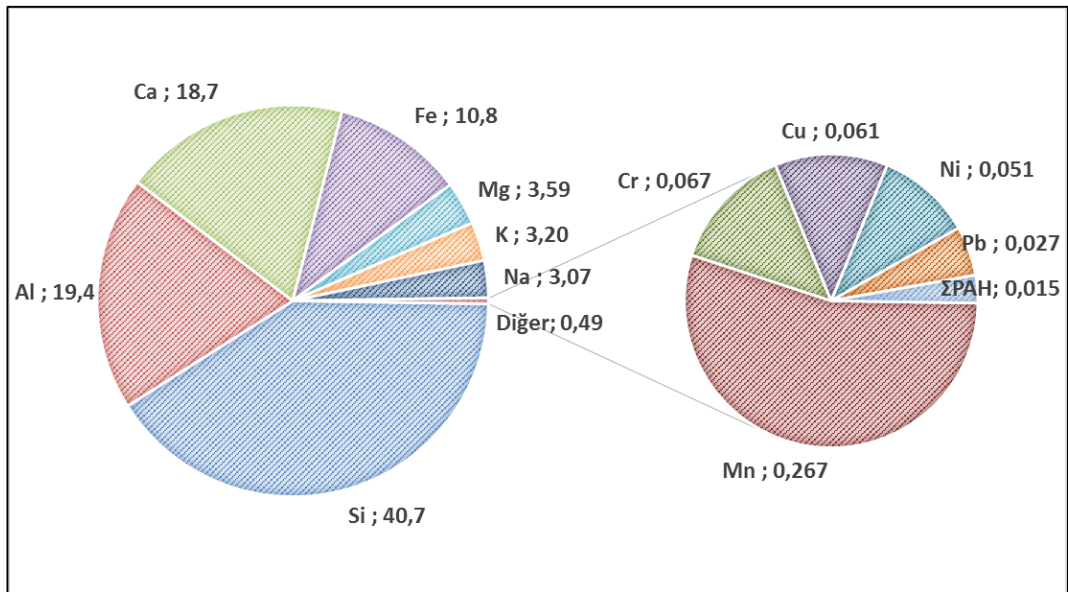
Şekil 4.65: PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama yaş birikim değerlerinin oranları.

4.2.3. Kuru Birikim Örnekleri

Bu bölümde sadece ardışık örnekleycinin kuru birikim haznesinde toplanan kuru birikim örneklerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Burada, toplanan örneklerin kuru birikim değerleri, aylık ve mevsimsel ortalamalar ve toplamalar olarak sunulmuştur.

4.2.3.1. Kuru Birikim Örneklerinin Kimyasal Bileşimi

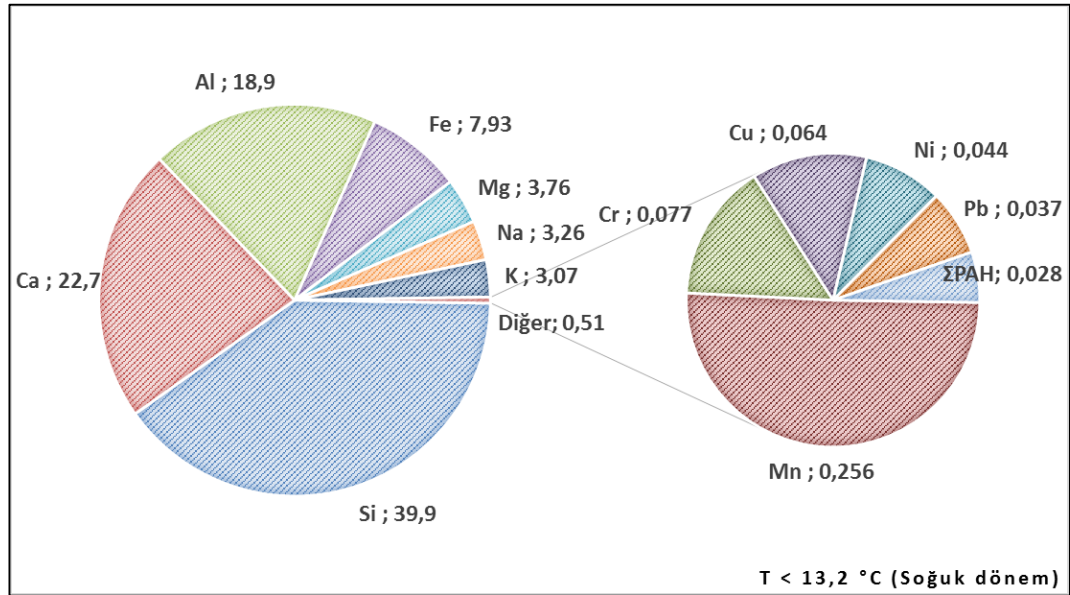
Örneklerde ölçülen kimyasal türlerin yüzdesel dağılımları Şekil 4.66'da verilmiştir. Buna göre toplam dağılımın % 99,5'ini temel elementler, % 0,47'sini eser elementler, geri kalan % 0,015'ini de Σ PAH'lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Si (% 40,7), Al (% 19,4) ve Ca (% 18,7), eser elementler içinde ise Mn (% 0,267) ve Cr (% 0,067) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



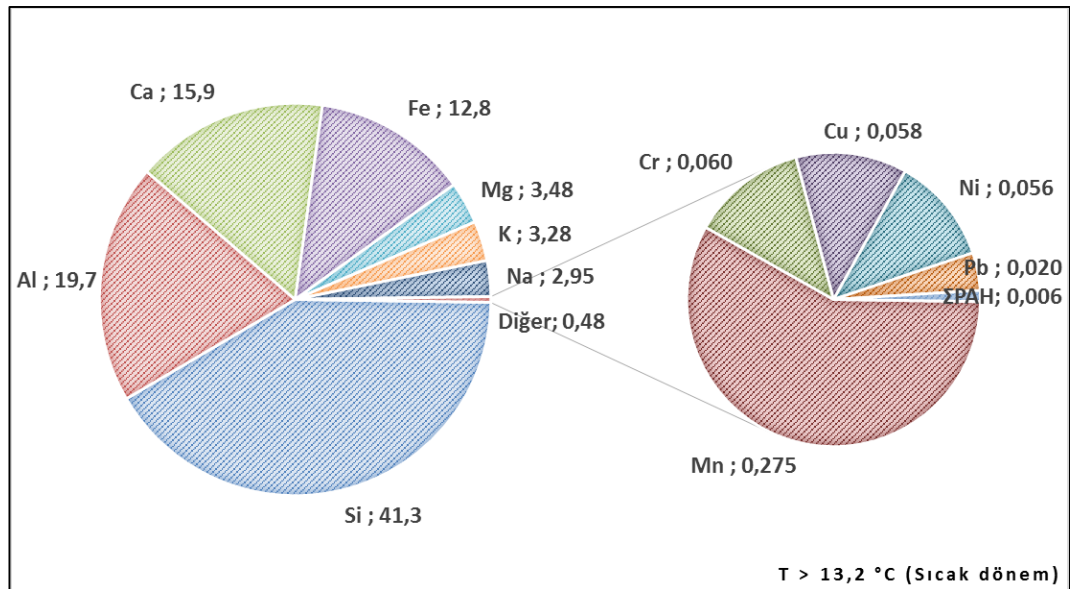
Şekil 4.66: Kuru birikim örneklerinde türlerin yüzdesel dağılımları.

Çalışmanın soğuk ve sıcak dönemlerinde toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin bu dönemlerde gösterdikleri yüzdesel dağılımlar sırasıyla Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'de verilmiştir. Soğuk dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında toplam dağılımın % 99,5'ini temel elementler, % 0,48'ini eser

elementler, geri kalan % 0,028'ini de Σ PAH'lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Si (% 39,9), Ca (% 22,7) ve Al (% 18,9), eser elementler içinde ise Mn (% 0,256) ve Cr (% 0,077) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.



Şekil 4.67: Kuru birikim örneklerinde türlerin soğuk dönemdeki yüzdesel dağılımları.



Şekil 4.68: Kuru birikim örneklerinde türlerin sıcak dönemdeki yüzdesel dağılımları.

Şekil 4.68’de verilen sıcak dönemdeki yüzdesel dağılıma bakıldığında ise toplam dağılımın % 99,5’ini temel elementler, % 0,47’sini eser elementler, geri kalan % 0,006’sını da ΣPAH’lar oluşturmaktadırlar. Temel elementler içinde Si (% 41,3), Al (% 19,7) ve Ca (% 15,9), eser elementler içinde ise Mn (% 0,275) ve Cr (% 0,060) sırayla en yüksek paylara sahiptirler.

Çalışmanın soğuk döneminde, sıcak döneminde ve tüm döneminde toplam dağılım üzerinde en baskın olan dört tür sırayla Si, Al, Ca ve Fe olup bu dört tür beraberce toplam dağılımın yaklaşık olarak % 90’ını oluşturmaktadırlar. Çalışmanın soğuk döneminde türlerin dağılımdaki sırası Si > Ca > Al > Fe > Mg > Na > K > Mn > Cr > Cu > Ni > Pb > ΣPAH şeklinde olurken sıcak döneminde sıra Si > Al > Ca > Fe > Mg > K > .Na > Mn > Cr > Cu > Ni > Pb > ΣPAH olarak değişmektedir. Türlerin dağılım sırası iki dönemde de benzerken soğuk dönemde Ca, Al’nin önünde Na ise K’nın önünde yer almaktadır. İnsan kaynaklı faaliyetler sonucu atmosfere salındıkları düşünülen Cr, Cu, Pb ve PAH’ların soğuk dönemdeki yüzdelerinin sıcak döneme göre daha fazla olduğu görülmektedir. Her üç dönemde de toplan dağılımın yaklaşık olarak % 0,5’i eser elementler ve ΣPAH’larla açıklanmaktadır.

Örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen PAH’ların, örnekleme periyodunun tümü, soğuk dönem ve sıcak dönem için kendi aralarında gösterdikleri yüzdesel dağılım Tablo 4.4’de verilmiştir. Tüm dönem için yüzdesel dağılım incelendiğinde, PAH içeriğinin yaklaşık % 58’i sırasıyla Phe (% 14,9), Pyr (% 11,7), Flt (% 8,74), Chr (% 7,91), BbF (% 7,75) ve Ind (% 7,28) türlerinin toplamından oluşmaktadır. Diğer PAH türlerinin bireysel olarak toplam yüzdeye katkıları % 6’dan düşüktür. PAH gruplarının toplam yüzdedeki paylarına bakıldığında ise orta molekül ağırlıklı PAH türleri, toplam PAH içeriğinin % 54,3’ünü oluşturmaktadırlar. Toplam PAH içeriğinde % 5’in altında katkıya sahip türler, Acy (% 2,85), Ace (% 2,36) ve DahA (% 2,07) olarak sıralanmaktadır.

Sıcak ve soğuk dönemlerdeki PAH türlerinin dağılımları incelendiğinde, toplam birikim ve yaş birikim sonuçlarında olduğu gibi, bu iki dönemin PAH içeriğinde istatistiksel olarak büyük değişimler meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Çalışma bölgesinde kuru birikim ile atmosferden giderilen her bir PAH türünün toplam PAH içeriğinde yüzdesel olarak önemli bir değişim göstermediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.4: Kuru birikim örneklerinde PAH'ların yüzdesel dağılımları.

PAH	Dağılım (%)		
	Tüm dönem	Soğuk dönem	Sıcak dönem
Acy	2,85	2,64	3,54
Ace	2,36	2,40	2,22
Flu	5,84	5,68	6,39
Phe	14,9	14,7	15,4
Ant	5,59	5,72	5,13
Flt	8,74	9,01	7,86
Pyr	11,7	11,0	14,1
BaA	5,48	5,44	5,63
Chr	7,91	8,10	7,30
BbF	7,75	7,82	7,52
BkF	5,66	5,96	4,65
BaP	5,78	6,05	4,89
Ind	7,28	7,13	7,78
DahA	2,07	2,09	1,98
BghiP	6,08	6,23	5,59
<i>Toplam</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
PAH _{DMA}	11,0	10,7	12,2
PAH _{OMA}	54,3	54,0	55,4
PAH _{YMA}	34,6	35,3	32,4

4.2.3.2. Elementlerin Aylık ve Mevsimsel Kuru Birikimleri

Temel ve eser elementlere ait aylık birikim değerleri ve senelik ortalama birikim değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Temel ve eser elementlerin aylık değişimleri oldukça benzer olup genel olarak türlerin en yüksek birikim değerleri Temmuz ve Nisan aylarına rast gelmektedir. Kasım ve Aralık ayları ise en az birikimin gözlemlendiği sürelerdir. Türlerin birikim değerleri sıcaklıkla paralel olarak artmaktadır. En çok yağış miktarlarının Kış ve Sonbahar mevsimlerinde olduğu düşünülürse, atmosferdeki partiküller yağ birikim yoluyla yağış miktarının fazla olduğu bu dönemlerde temizlenmekte ve dolayısıyla yağışın fazla olduğu soğuk dönemde kuru birikim örneklerinde ölçülen türlerin birikim değerleri de sıcak döneme göre miktarca daha az olmaktadır.

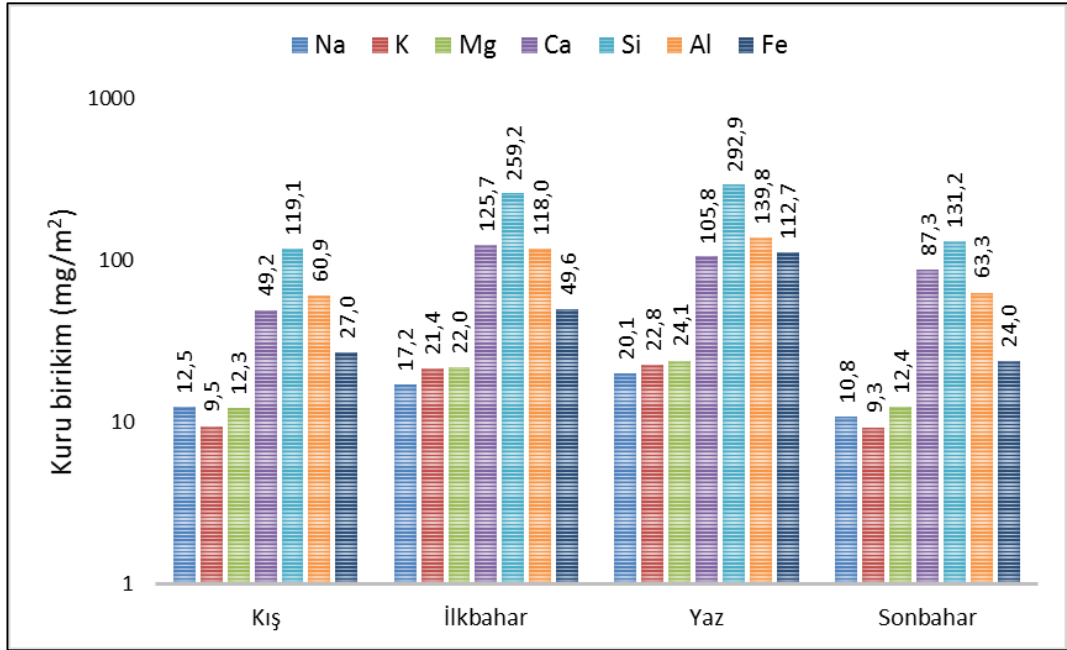
Tablo 4.5: Temel ve eser elementlerin aylık kuru birikim miktarları.

Aylar	(mg/m ²)							(µg/m ²)				
	Na	K	Mg	Ca	Si	Al	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Ocak	4,7	3,4	4,0	12,1	33,4	19,5	8,4	136,7	96,4	266,9	71,5	47,3
Şubat	5,0	4,3	5,5	19,7	54,8	27,1	12,6	118,9	118,2	296,9	64,5	87,6
Mart	4,6	4,9	5,3	45,1	63,5	27,7	11,9	80,5	87,6	388,2	62,1	47,3
Nisan	6,4	8,6	10,0	68,2	114,7	51,4	20,3	145,1	85,4	710,2	94,7	58,9
Mayıs	6,3	7,9	6,7	12,4	81,0	38,9	17,4	120,4	119,6	434,6	108,2	45,8
Haziran	4,3	4,2	5,5	48,3	55,3	25,2	39,6	82,4	90,6	454,9	171,8	31,5
Temmuz	12,5	15,0	15,0	49,6	187,8	91,4	64,8	311,8	227,2	1474,9	230,9	74,1
Ağustos	3,2	3,5	3,6	7,8	49,8	23,2	8,3	86,2	55,5	258,8	37,7	23,4
Eylül	3,3	3,7	4,4	22,5	52,1	24,0	9,2	48,1	66,9	252,7	47,9	20,7
Ekim	4,8	4,0	5,5	45,3	56,3	27,8	10,4	56,7	120,9	340,3	55,8	34,7
Kasım	2,7	1,6	2,6	19,5	22,8	11,5	4,4	47,0	58,2	222,3	24,8	23,4
Aralık	2,8	1,8	2,8	17,4	31,0	14,4	5,9	88,3	70,8	167,5	38,2	29,8
<i>Ortalama</i>	<i>5,0</i>	<i>5,2</i>	<i>5,9</i>	<i>30,7</i>	<i>66,9</i>	<i>31,8</i>	<i>17,8</i>	<i>110,2</i>	<i>99,8</i>	<i>439,0</i>	<i>84,0</i>	<i>43,7</i>

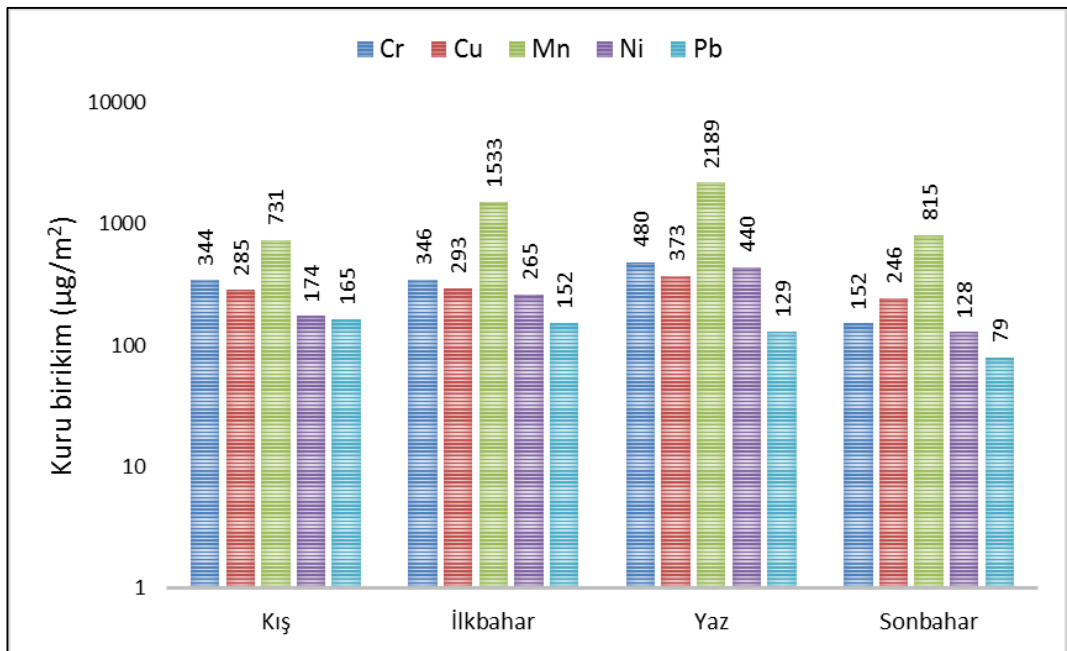
Temel ve eser elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler sırasıyla Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'de verilmiştir. Buna göre temel elementlerin en yüksek birikim değerleri gösterdiği dönemler Yaz ve ilkbahar mevsimleridir. Bu durumun, sıcak dönemde hem yağış miktarının daha az olmasından hem de iklim ve meteorolojik şartlara bağlı olarak atmosferdeki tozların doğal emisyon kaynaklarındaki aktivitelerin artmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Pb haricindeki eser elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri, temel elementlerin birikim değerlerinin mevsimsel değişimlerine oldukça benzerdir. Pb birikim değerlerinin en yüksek olduğu dönem Kış mevsimidir. Kış mevsimindeki yağış miktarının diğer mevsimlere göre daha fazla olmasına rağmen Pb'nin Kış mevsimindeki birikimin en yüksek değere ulaşması, bu türün Kış mevsimindeki emisyonlarının diğer eser elementlere göre daha baskın ve karakteristik olduğu görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Tüm mevsimler için Na, K, Ca ve Mg için asıl birikim kuru birikime kıyasla yaş birikimle olurken (Toplam birikimin en az %83'ü), Al, Si ve Fe için tüm mevsimlerde kuru birikim yaş birikime yakın veya ondan daha fazla (> % 78) olmaktadır (Tablo 4.6). Yağışın çok az olduğu yaz mevsimi içinse kuru birikimin toplam birikimdeki oranı tüm eser elementler için artmakta, toplam birikimin Na için % 18'i ile Fe için %87'si kuru

birikim kaynaklı olmaktadır. Eser elementlerde ise atmosferden kuru birikimle en az çıkan türün Ni olduğu görülmüştür. Sadece yağışın çok az olduğu yaz döneminde kuru birikim tüm eser elementler için yağ birikime yakın veya daha fazla (> % 47) olmaktadır.



Şekil 4.69: Temel elementlerin kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



Şekil 4.70: Eser elementlerin kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

Tablo 4.6: Kuru birikimdeki eser elementlerin toplam birikime göre mevsimsel oranları.

Elementler	[Kuru birikim / (Kuru birikim + Yaş Birikim)] (%)				
	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Tüm süre
Na	1,8	4,3	18,4	1,9	3,4
K	10,6	20,1	28,8	7,4	15,7
Mg	9,1	21,2	45,4	9,7	16,8
Ca	6,6	12,7	23,7	9,6	11,9
Si	36,6	46,1	62,5	28,0	43,9
Al	64,5	68,6	85,9	53,5	69,8
Fe	52,0	57,6	87,4	37,6	64,5
Cr	40,7	39,8	76,5	28,7	46,0
Cu	25,9	23,2	46,9	18,9	26,8
Mn	25,2	39,7	70,9	26,2	40,6
Ni	9,5	16,3	54,6	10,4	18,3
Pb	28,2	27,6	46,9	18,9	28,7
<i>% 50 ve üzeri için koyu biçimlendirme yapılmıştır.</i>					

4.2.3.3. PAH'ların Aylık ve Mevsimsel Kuru Birikimleri

PAH gruplarının aylık birikim değerleri ve senelik ortalama birikim değerleri sırasıyla Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da verilmiştir. Tüm PAH türlerinin aylık değişimleri oldukça benzer olup genel olarak PAH türlerin en yüksek birikim değerleri Ocak, Şubat, Kasım ve Aralık aylarına rast gelmektedir. Temmuz ve Ağustos ayları ise en az birikimin gözlemlendiği sürelerdir. Temel ve eser elementlerin kuru birikim miktarları ve sıcaklık ile arasındaki pozitif ilgisinin aksine, PAH'ların kuru birikim değerleri sıcaklığın arttığı dönemlerde azalmaktadır. En çok yağış miktarlarının Kış ve Sonbahar mevsimlerinde olmasına ve buna bağlı olarak atmosferdeki partiküllerin yaş birikim yoluyla bu dönemlerde daha fazla temizlenmelerine rağmen, PAH'ların en yüksek kuru birikim değerleri yine bu soğuk dönemde meydana gelmiştir.

Tablo 4.7: PAH_{DMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.

Aylar	$\mu\text{g}/\text{m}^2$		
	Acy	Ace	Flu
Ocak	0,54	0,71	1,60
Şubat	1,42	1,37	3,22
Mart	1,16	0,94	2,26
Nisan	0,90	0,70	1,61
Mayıs	0,43	0,29	0,69
Haziran	0,40	0,27	0,55
Temmuz	0,21	0,13	0,37
Ağustos	0,10	0,07	0,30
Eylül	0,51	0,28	0,84
Ekim	0,75	0,47	1,58
Kasım	0,99	0,80	1,81
Aralık	0,95	0,90	2,32
<i>Ortalama</i>	<i>0,70</i>	<i>0,58</i>	<i>1,43</i>

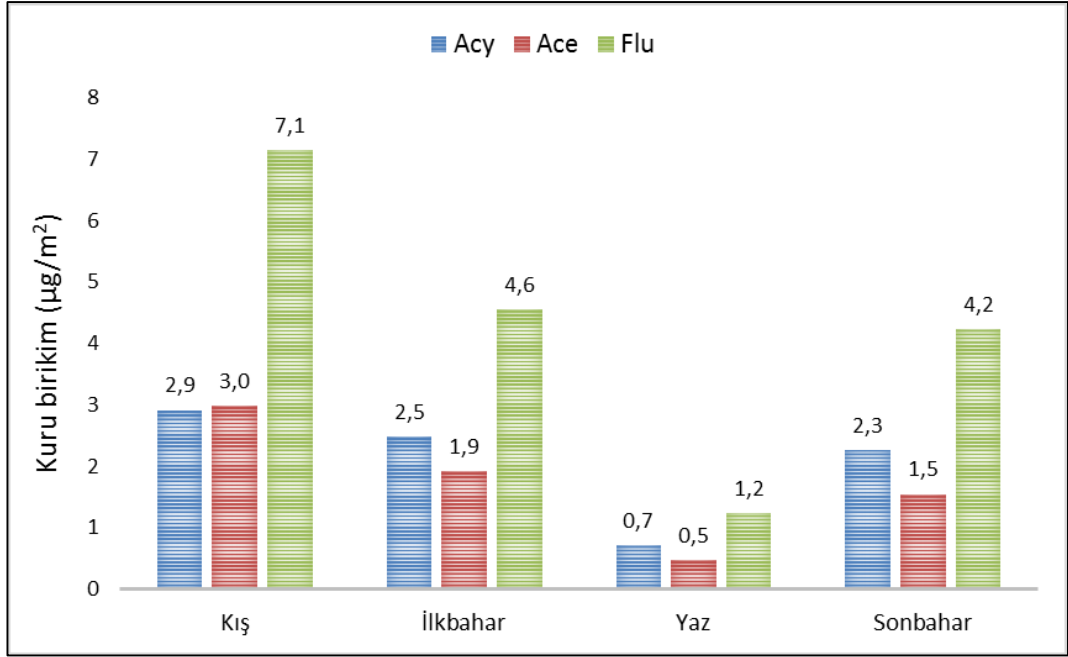
Tablo 4.8: PAH_{OMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.

Aylar	$\mu\text{g}/\text{m}^2$					
	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr
Ocak	4,86	1,87	3,00	3,65	1,95	2,75
Şubat	7,89	3,13	4,75	5,59	3,03	4,73
Mart	5,62	2,43	3,80	4,59	2,06	2,91
Nisan	4,06	1,31	2,42	4,17	1,49	1,93
Mayıs	2,05	0,61	1,07	2,03	0,76	0,76
Haziran	1,26	0,43	0,77	1,55	0,59	0,75
Temmuz	0,96	0,33	0,50	0,95	0,32	0,39
Ağustos	0,52	0,18	0,40	0,48	0,18	0,24
Eylül	2,40	0,73	1,11	2,05	0,85	1,24
Ekim	3,27	1,21	1,49	2,53	1,10	1,57
Kasım	5,17	2,00	2,90	2,86	1,73	2,78
Aralık	5,58	2,17	3,47	4,06	2,02	3,18
<i>Ortalama</i>	<i>3,64</i>	<i>1,37</i>	<i>2,14</i>	<i>2,87</i>	<i>1,34</i>	<i>1,94</i>

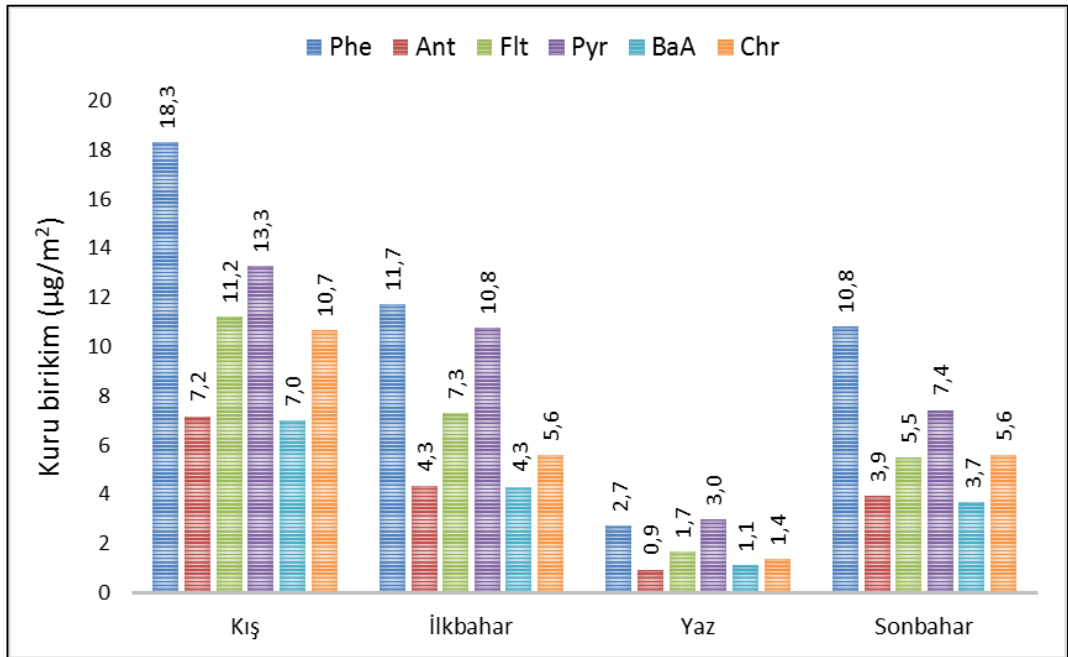
Tablo 4.9: PAH_{YMA} türlerinin aylık kuru birikim miktarları.

Aylar	$\mu\text{g}/\text{m}^2$					
	BbF	BkF	BaP	Ind	DahA	BghiP
Ocak	2,79	2,24	2,23	2,46	0,79	2,25
Şubat	4,44	3,53	3,17	3,69	1,13	3,67
Mart	2,58	2,00	2,25	2,27	0,76	2,10
Nisan	2,09	1,50	1,65	2,35	0,62	1,72
Mayıs	0,97	0,56	0,64	0,94	0,22	0,72
Haziran	0,66	0,51	0,54	0,82	0,20	0,44
Temmuz	0,35	0,24	0,34	0,40	0,11	0,32
Ağustos	0,21	0,17	0,20	0,25	0,07	0,24
Eylül	1,14	0,75	0,67	1,16	0,35	0,97
Ekim	1,77	0,91	0,93	1,72	0,39	1,11
Kasım	2,69	1,73	2,00	2,38	0,66	1,94
Aralık	3,06	2,46	2,36	2,95	0,77	2,38
<i>Ortalama</i>	<i>1,90</i>	<i>1,38</i>	<i>1,41</i>	<i>1,78</i>	<i>0,51</i>	<i>1,49</i>

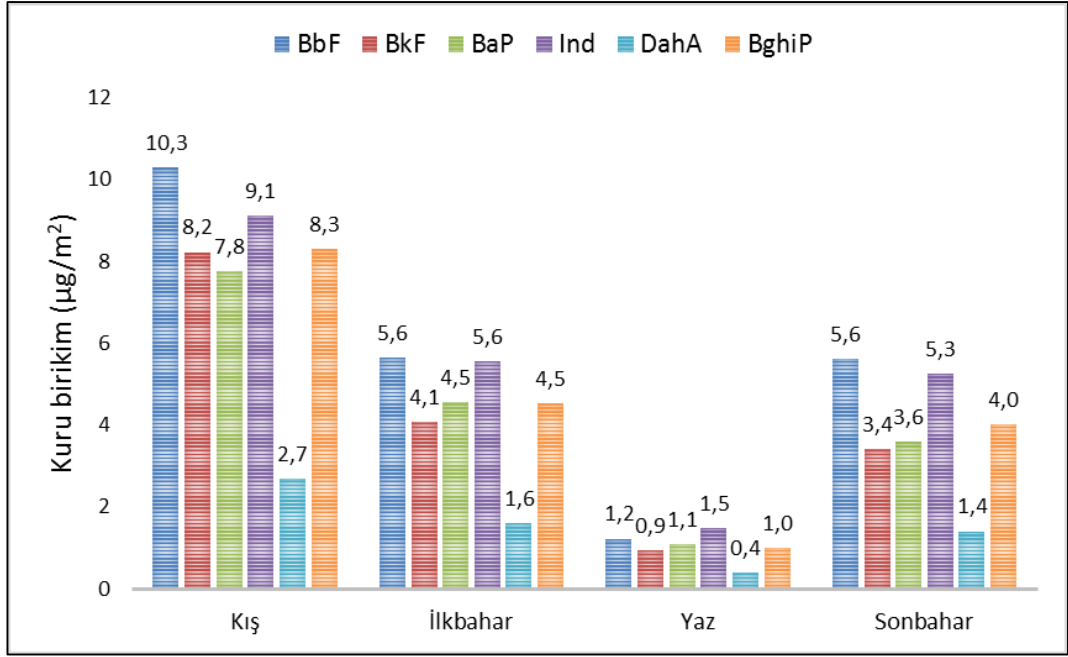
PAH gruplarının birikim değerlerinin mevsimsel toplamlarındaki değişimler sırasıyla Şekil 4.71, Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’de verilmiştir. Buna göre tüm PAH türlerinin en yüksek birikim değerleri gösterdiği dönem Kış mevsimiyken en düşük birikim değerleri Yaz mevsiminde görülmüştür. PAH’ların birikim değerleri İlkbahar ve Sonbahar dönemlerinde birbirlerine oldukça yakındırlar. Kış mevsimindeki yağış miktarının diğer mevsimlere göre daha fazla olmasına rağmen PAH’ların bu mevsimlerdeki yüksek birikim değerleri, PAH’ların soğuk dönemdeki emisyonlarının Pb hariç diğer eser elementlere göre daha baskın ve karakteristik olduğu görüşünü kuvvetlendirmektedir. Çalışma bölgesinde toplanan toplam örneklerde, ardışık yaş birikim örneklerinde ve kuru birikim örneklerinde ölçülen PAH birikim değerlerinin en yüksek olduğu ortak dönem soğuk dönemdir. Bu durum, bölgedeki PAH emisyonlarının soğuk dönemdeki insan kaynaklı faaliyetlerden kaynaklandığı açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.71: PAH_{DMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



Şekil 4.72: PAH_{OMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.



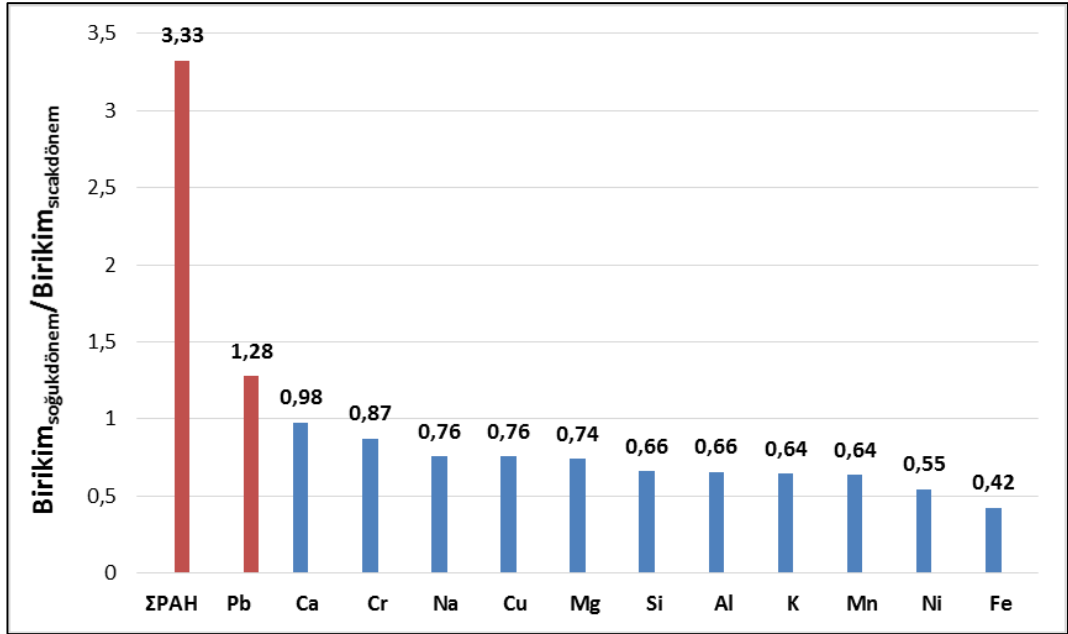
Şekil 4.73: PAH_{YMA} kuru birikim değerlerinin mevsimsel değişimleri.

4.2.3.4. Soğuk ve Sıcak Dönemlerdeki Kuru Birikim Oranları

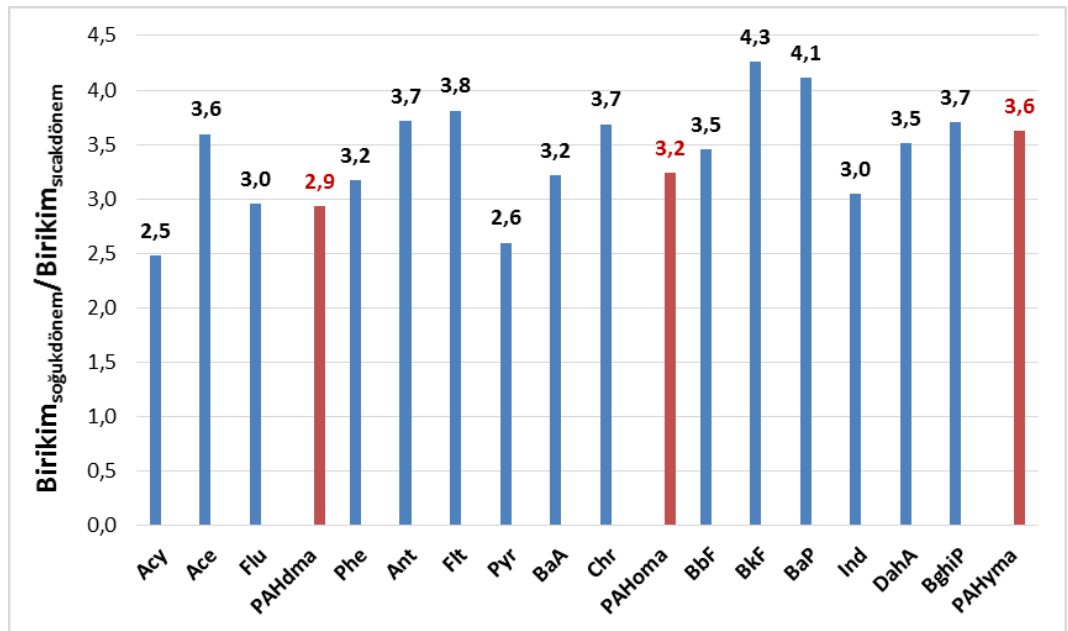
Çalışmanın sıcak ve soğuk dönemlerinde toplanan örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen kimyasal parametrelerin soğuk dönem ortalama birikim değerlerinin sıcak dönem ortalama birikim değerlerine oranları Şekil 4.74’de gösterilmiştir. Buna göre, soğuk dönem/sıcak dönem oranları birim değerden daha fazla olan türler sadece ΣPAH’lar ve Pb’dir. Birim değere yakın olan iki tür olan Ca ve Cr, bölgenin kuru birikim örneklerinin karakteristik türleri olarak düşünülmektedirler. Diğer temel ve eser elementlerin soğuk dönem/sıcak dönem oranlarına bakıldığında ise bu türlerin sıcak dönem ortalama kuru birikim değerlerinin daha yüksek olduğu ve bu türlerin atmosferden kuru birikim yoluyla daha çok sıcak dönemde giderildiği sonucuna varılabilir.

Her bir PAH türünün ve PAH gruplarının soğuk dönem kuru birikim ortalama değerlerinin sıcak dönem kuru birikim ortalama değerlerine oranları Şekil 4.75’de gösterilmiştir. PAH’ların, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 2,5 ile 4,3 arasında değişmekte olup en yüksek oranlara sahip olan türler BkF (4,3), BaP (4,1) ve Flt (3,8)’dir. Toplam ve ardışık yaş birikim örneklerinde görülen durumun aksine, kuru birikim örneklerinde ölçülen PAH’ların soğuk dönem/sıcak dönem oranları genel

olarak moleköl ağırlıkları arttıkça artmaktadır. PAH_{DMA}'ların ortalama oranı 2,9 iken PAH_{YMA}'ların ortalama oranı 3,6'ya çıkmaktadır.



Şekil 4.74: Türlerin soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama kuru birikim değerlerinin oranları.



Şekil 4.75: PAH'ların soğuk ve sıcak dönemlerdeki ortalama kuru birikim değerlerinin oranları.

4.3. Yaş Birikim Sonuçlarının İncelenmesi

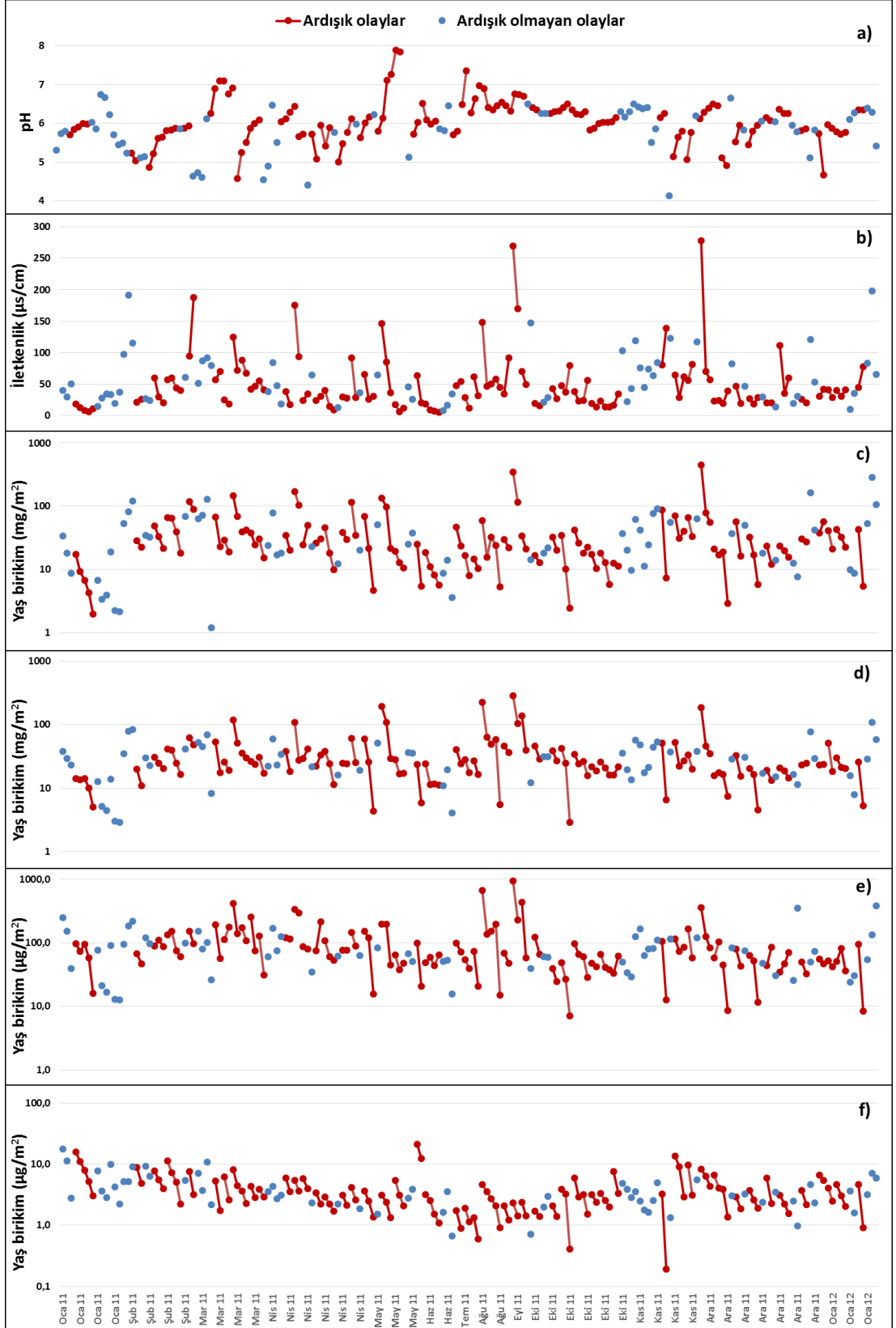
4.3.1. Ardışık Alt Olaylardaki Değişimler

Çalışma boyunca AYÖ ile toplanan 59 adet ardışık olmayan (tek olaylar), 128 adet ardışık, toplamda 187 adet yaş birikim örneğinde ölçülen pH, iletkenlik, temel iyon, temel element, eser element ve PAH gruplarının örnekleme periyodunda gösterdikleri değişimler Şekil 4.76’da verilmiştir.

İlk olarak pH değerlerinin değişimi incelendiğinde, ardışık olaylardaki pH değerlerinin ardışık alt olay sayısı arttıkça arttığı gözükmemektedir. Bu durum, ardışık olaylardaki alt olay sayıları arttıkça azalan SO_4^{2-} ve NO_3^- yaş birikim değerleri ile açıklanabilir. İletkenlik değerlerinin ardışık olaylar esnasında azalmaları, iletkenliğe neden olan temel iyonların aynı süreçte birikim değerlerinin azalması ile paraleldir. Temel elementlerin, eser elementlerin ve ΣPAH ’ların ardışık olaylardaki birikim değerlerindeki değişimler de iletkenlik ve temel iyonlardaki değişimlerle oldukça benzerdir.

Ardışık olaylar arasında meydana gelen ardışık olmayan olaylara genel olarak bakıldığında ise özellikle iletkenlik değerlerinin ve temel iyonların yaş birikim değerlerinin bir sonraki ardışık yağış olayına kadar arttıkları görülmektedir.

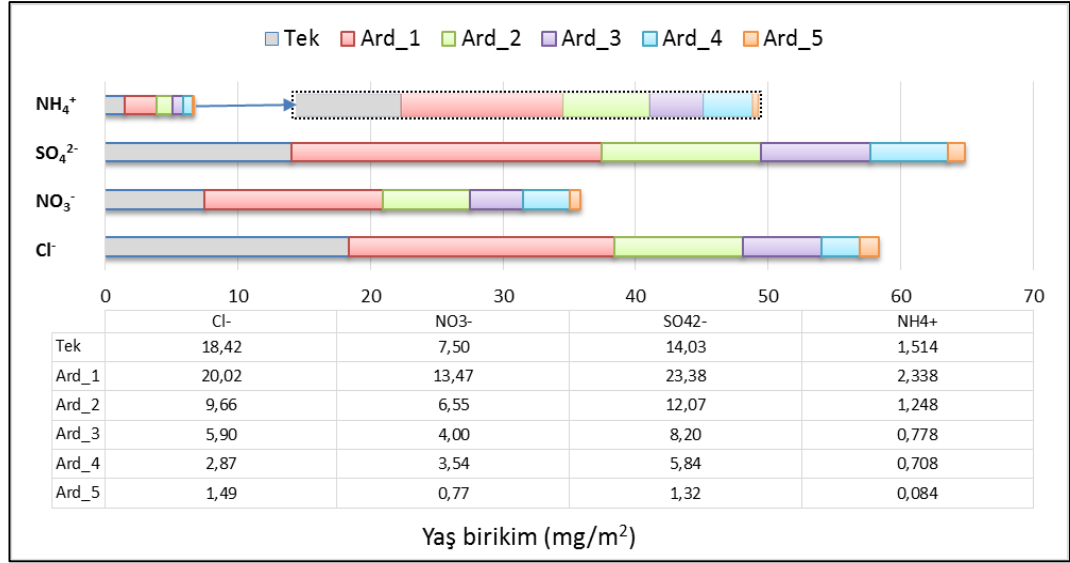
Temel iyonların, temel elementlerin, eser elementlerin ve PAH türlerinin ardışık olmayan olaylardaki ve ardışık olayların tüm alt olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri sırasıyla Şekil 4.77 ile Şekil 4.82 arasında verilmiştir. İlgili şekillerde, terimlerin uzunluğundan kaçınmak ve anlaşılabilirliği arttırmak için, ardışık olmayan olaylar “Tek”, ardışık olan olaylar ise “Ard” olarak adlandırılmıştır (Örneğin, herhangi bir ardışık olaydaki 3. alt olayın gösterimi Ard_3’tür).



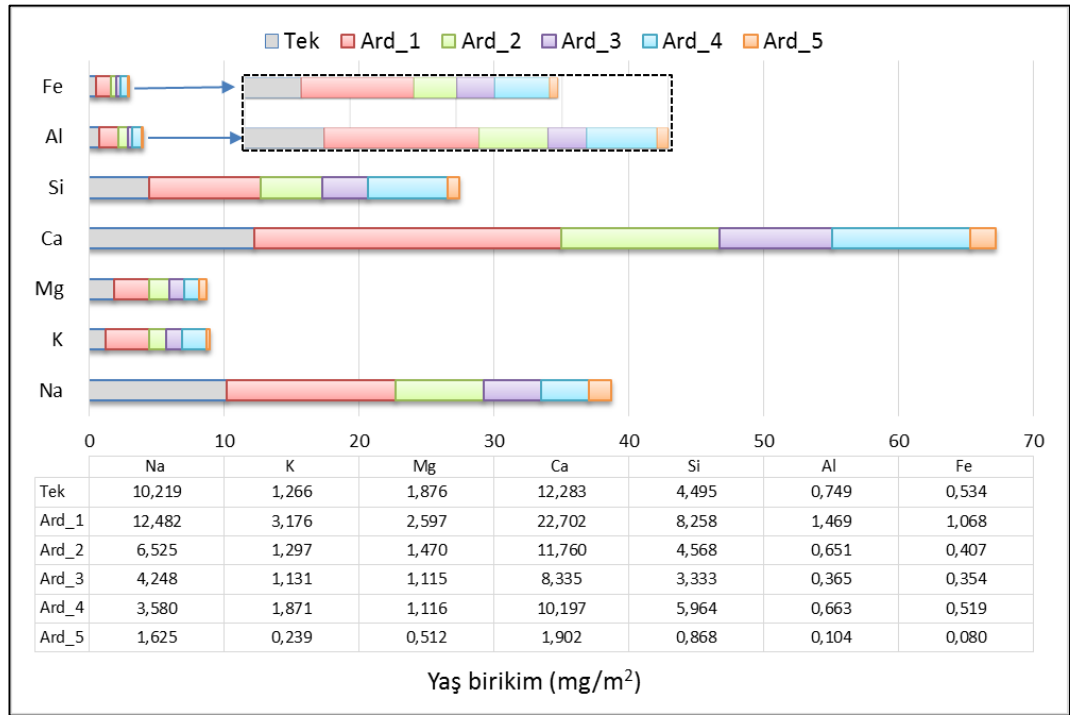
Şekil 4.76: Yaş birikim örneklerinde ölçülen parametrelerin zaman serileri. a) pH, b) iletkenlik, c) Temel iyonlar, d) Temel elementler, e) Eser elementler, f) ΣPAH'lar.

Kimyasal türlerin yağış olaylarındaki ortalama birikim değerleri incelendiğinde, tüm türlerinin ardışık olmayan olaylardaki ortalama birikim değerlerinin, ardışık olayların 1. alt olaylarındaki ortalama birikim değerlerinden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Örnekleyici ve meteoroloji istasyonu tarafından kaydedilen yağış başlangıç zamanları incelendiğinde, ardışık olmayan olayların başlangıç zamanları öncesinde geçen yağışsız süre ortalaması 52 saat, ardışık olayların başlangıç zamanları öncesinde geçen yağışsız süre ortalaması 100 saat olarak hesaplanmıştır. Yağışsız geçen süre arttıkça, yağ birikim ile atmosferden temizlenemeyen gaz ve partikül fazındaki türlerin konsantrasyonlarının da emisyonlara bağlı olarak artmış olacağı düşünülürse, çalışmada örneklenen ardışık yağ birikim olaylarının bölgenin atmosferindeki türleri ardışık olmayan olaylara göre daha fazla temizlediği sonucuna varılabilmektedir.

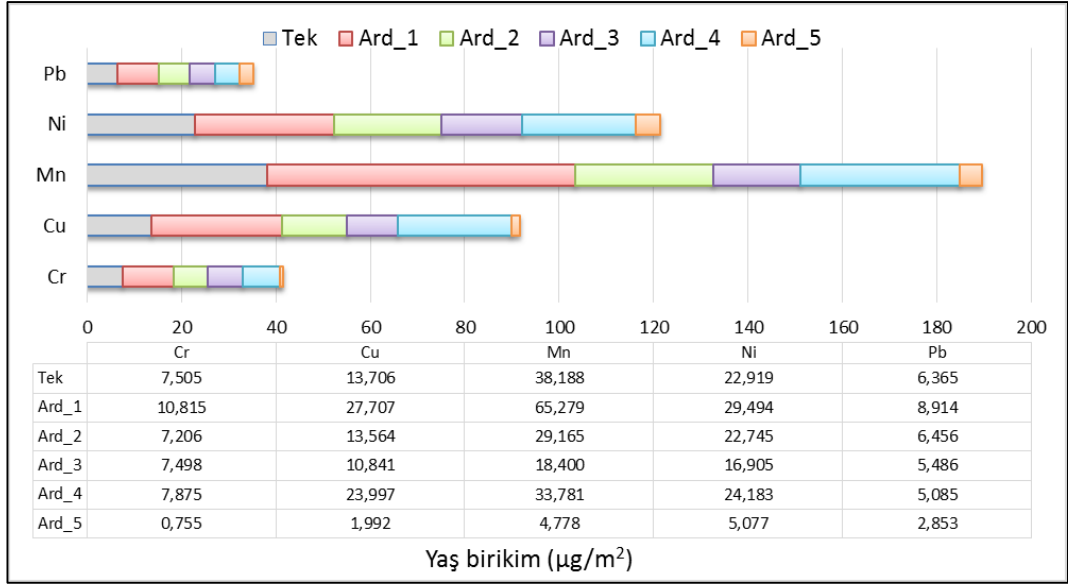
Tüm türlerinin 2. ve 3. alt olaylardaki ortalama yağ birikim değerleri 1. alt olaylara göre azalma göstermektedir. K, Ca, Si, Al, Fe, Cu, Mn, Ni, Acy, Ace, Ant, BaP ve Dah türlerinin ise 4. alt olaylardaki ortalama birikim değerleri 3. alt olaylardaki ortalama birikim değerlerinden yüksektir. Ardışık olayların alt olay sayılarının artmasıyla beraber türlerin birikim değerlerinde meydana gelen artışlar, sabit emisyon kaynaklarıyla, türlerin atmosferdeki konsantrasyonlarında meydana gelen ani yerel/bölgesel değişimlerle ya da atmosferden temizledikleri türleri (bulut içi temizleme) uzak mesafeler boyunca taşıyabilen yağmur bulutlarının yağış esnasında kimyasal bileşiminde meydana gelen değişikliklerle açıklanabilir. Ardışık alt olayların artmasıyla meydana gelen yağ birikim miktarlarındaki artışların temel sebepleri ilerleyen bölümlerde ele alınacaktır (Bölüm 4.4: Kaynak Analizi ve Taşınım).



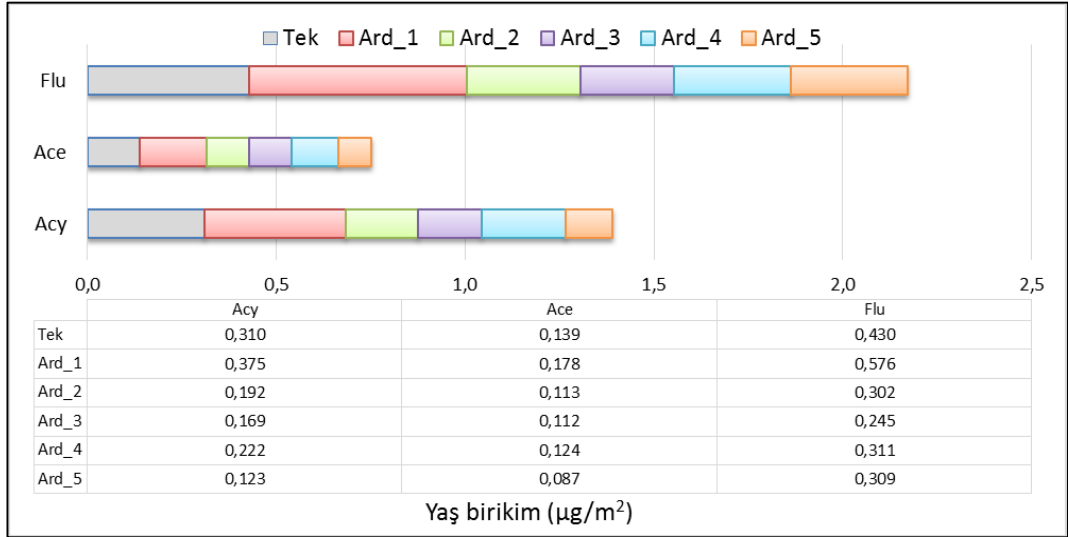
Şekil 4.77: Temel iyonların yağış olaylarındaki ortalama yağ birikim değerleri.



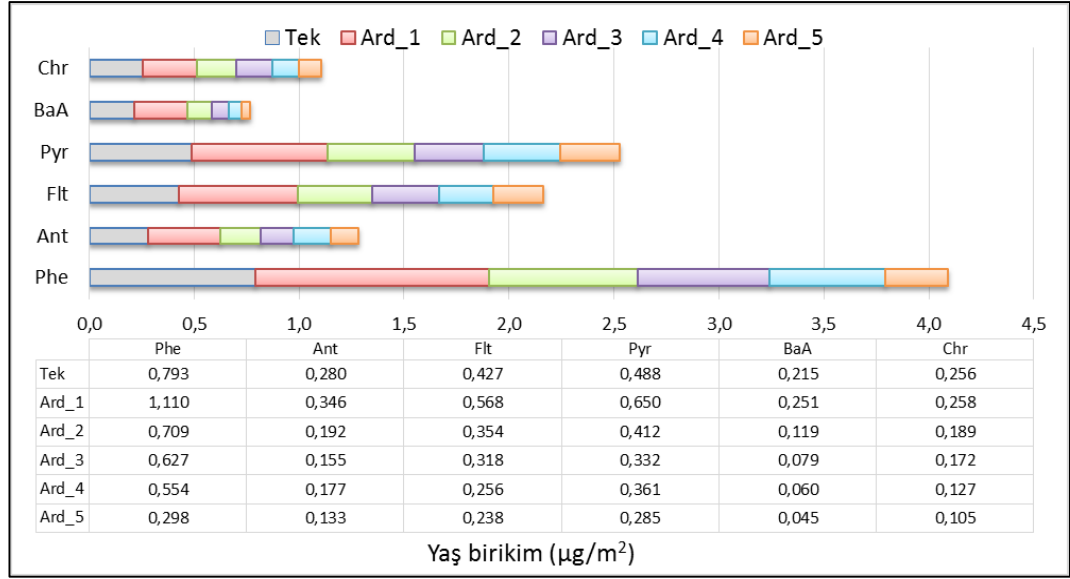
Şekil 4.78: Temel elementlerin yağış olaylarındaki ortalama yağ birikim değerleri.



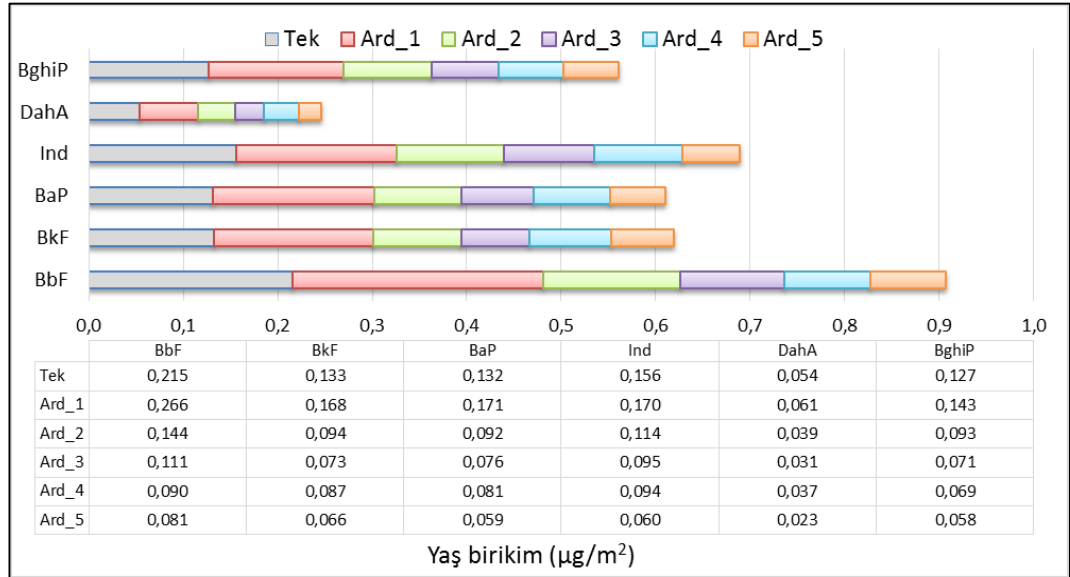
Şekil 4.79: Eser elementlerin yağış olaylarındaki ortalama yağ birikim değerleri.



Şekil 4.80: PAH_{DMA}'ların yağış olaylarındaki ortalama yağ birikim değerleri.



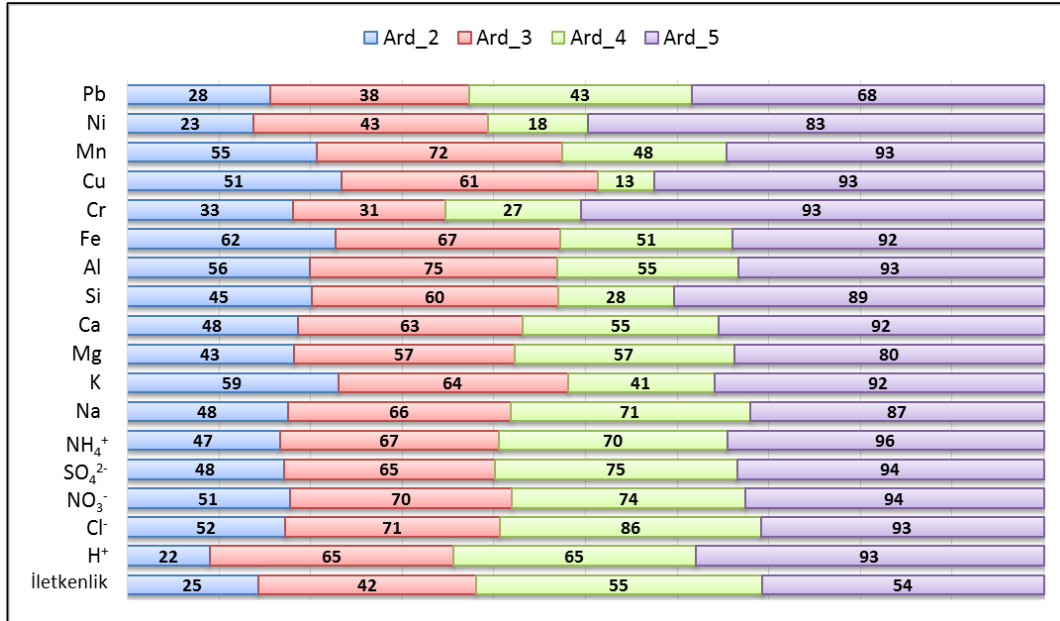
Şekil 4.81: PAH_{OMA}'ların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.



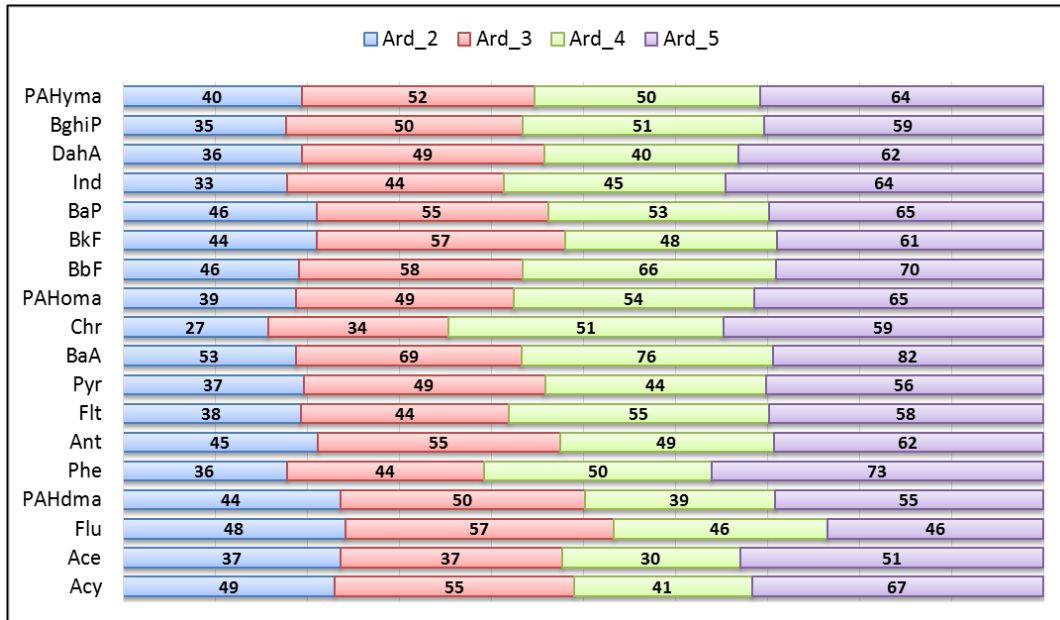
Şekil 4.82: PAH_{YMA}'ların yağış olaylarındaki ortalama yaş birikim değerleri.

Ardışık yaş birikim örneklerinde ölçülen tüm parametrelerin alt olay bazlı ortalama birikim değerleri kullanılarak, her bir parametrenin 2. alt olaylar ve sonrası için 1. alt olaylara göre ortalama bağıl azalma yüzdeleri hesaplanmış ve sırayla Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'de gösterilmiştir. İkinci ardışık olaylarda % 50'nin üzerinde azalma gösteren türler Fe, K, Al, Mn, BaA, Cl⁻, NO₃⁻, ve Cu'dur. Cr, Ind, Pb, Chr, iletkenlik, Ni ve H⁺ parametrelerinin ikinci ardışık olaylarda azalmaları ise % 35'in altındadır. BgHiP, Chr, Flt, Pyr, iletkenlik, Ace ve Flu parametrelerinin 5. Alt olaylardaki azalmaları %

60'ın altındadır. Bu yedi parametrenin dışındaki tüm türler 5. alt olaylarda, 1. alt olaylara göre en az %60 en fazla ise % 96'lık azalma göstermişlerdir.



Şekil 4.83: İletkenlik, H⁺ ve inorganik türlerin ardışık yağmur olaylarındaki ortalama azalma yüzdeleri.



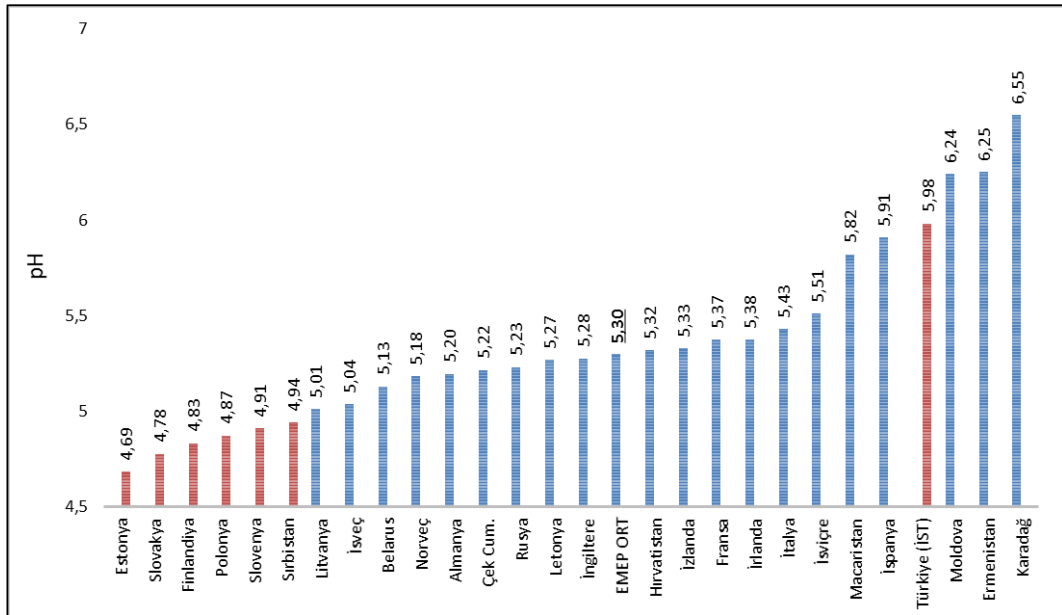
Şekil 4.84: PAH'ların ardışık yağmur olaylarındaki ortalama azalma yüzdeleri.

Hacim ya da süre esaslı olarak farklı dizayn ve çalışma prensiplerine sahip diğer ardışık yağmur örnekleyicileri ile daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmalar kapsamında araştırılan türlerin birikim ya da konsantrasyon değerlerinin ardışık olay sayısı arttıkça azaldığı görülmüştür [Akkoyunlu et al., 2011a], [Akkoyunlu et al., 2013], [Akkoyunlu et al., 2011b], [Baez et al., 1993], [Beverland et al., 1996], [Jaffrezo and Colin, 1987], [Khare et al., 1996], [Luo, 2001], [Mangoni et al., 1998], [Narita et al., 2001], [Saylan et al., 2002], [Willey and Kiefer, 1990]. Bu çalışmaların tamamında sadece pH, iletkenlik ve temel iyon analizleri rapor edilmiş olup ardışık olay sayılarının artmasıyla türlerin birikim değerlerinde meydana gelen azalma yüzdeleri yaptığımız çalışmanın temel iyon sonuçları ile oldukça benzerdir.

4.3.2. Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırma

Avrupa Gözlem ve Değerlendirme Programı (EMEP) kapsamında 2011 yılında aktif halde çalışmakta olan 131 istasyonun 88'inde pH, iletkenlik ve temel iyonların ölçümleri, 56'sında ise temel ve eser elementlerin ölçümleri yapılmış ve 2013 yılında tüm kullanıcıların erişimine sunulmuştur [EMEP, 2013a]. Sınırlar arası kirlilik taşınımının belirlenebilmesi/modellenmesi EMEP programının en önemli hedefleri arasındadır. Bu yüzden EMEP istasyonları genel olarak kırsal ve yerel kirlilikten etkilenmeyecek olan bölgelere kurulmuşlardır. EMEP istasyonlarının dağılımı, bazı ülkeler için bir adetken bazı ülkeler için birden fazla sayıdadır. Elde edilen EMEP istasyonlarına ait temel iyon, temel element ve eser element veri setleri, çalışmamızdaki karşılaştırmamızın daha kolay yapılabilmesi için azaltma işlemine tabi tutulmuştur. Örneğin EMEP ağındaki bir ülkede birden fazla istasyon var ise bu istasyonlarda ölçülen parametrelerin HAO'ları alınarak her ülke için bir set veri oluşturulmuştur. Bu durumda, çalışmamızda ölçülen temel iyon ve pH karşılaştırmaları için 28 ülkenin, temel metal ve eser element ölçümlerinin karşılaştırmaları için 31 ülkenin EMEP verileri kullanılmıştır. EMEP raporlamalarında, yağış verilerinin gösteriminde HAO değerleri kullanılmaktadır. Dolayısıyla çalışmamızdaki EMEP karşılaştırmalarında kullanılan değerler de HAO değerlerdir ve karşılaştırılan parametrelerin ait olduğu örnekler aynı zaman dilimine aittir. EMEP

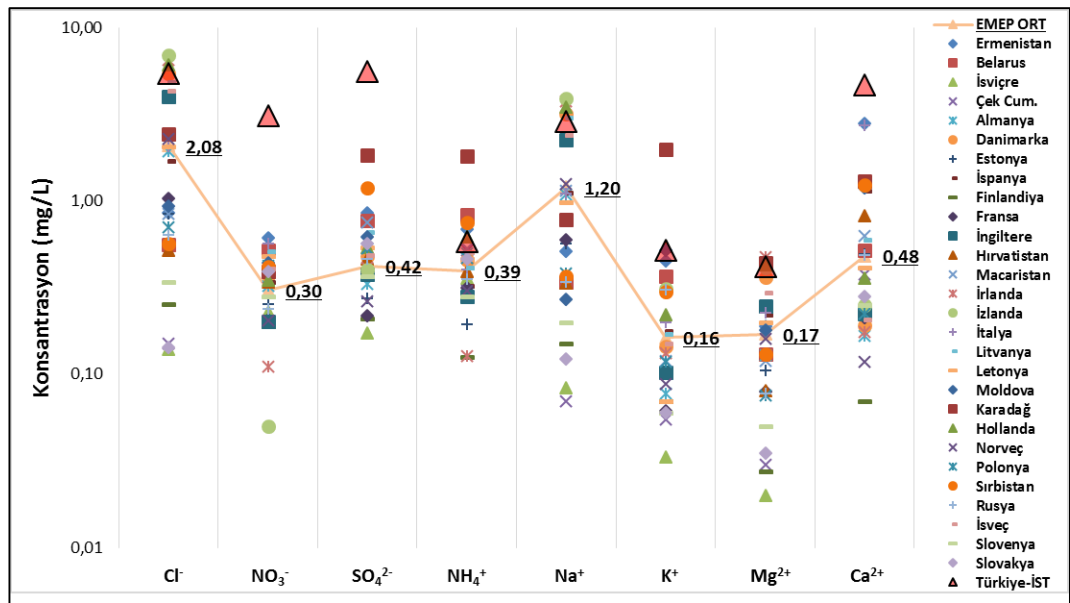
istasyonlarına ve çalışmamıza ait pH değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.85’de verilmiştir. Tüm EMEP istasyonlarının 2011 yılı ortalama değeri 5,3 olarak hesaplanmıştır. Kuzey Avrupa’daki Baltık ülkelerine ait pH değerleri 5,0’a yakın ya da 5,0’dan düşüktür. Bunun temel nedeni, yaş birikimdeki asitliliği nötralize eden türlerden olan Ca bileşiklerinin bu bölgelerdeki toprak ve atmosfer konsantrasyonlarının düşük olmasıdır. Endüstriyel üretimin yoğun olduğu merkezi Avrupa’daki istasyonlara ait pH değerleri genel olarak EMEP ortalama değerine yakın ya da bu değerin altındadır. Akdeniz bölgesine doğru inildikçe yaş birikim pH değerleri genel olarak EMEP ortalamasının üstünde seyretmektedir. Asit birikimi için eşik değer olarak kabul edilen 5,6’dan yüksek pH değerine sahip olan istasyonlar Macaristan, İspanya, Moldova, Ermenistan ve Karadağ’dır. Büyükçekmece bölgesine ait pH değeri de EMEP istasyonlarının en yüksek pH değerleri arasında yer almaktadır.



Şekil 4.85: pH değerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.

EMEP istasyonlarında izlenen parametrelerin ölçümleri yaş birikim örneklerinin çözünmüş kısımlarında yapılmaktadır. Çalışmamızda çözünen kısımlarda ölçülen temel iyonların EMEP istasyonlarında ölçülen değerlerle karşılaştırılması Şekil 4.86’da gösterilmiştir. Büyükçekmece bölgesine ait yaş birikimdeki NO_3^- , SO_4^{2-} ve Ca^{2+} değerleri tüm EMEP istasyonlarında ölçülen değerlerden yüksektir. EMEP istasyonlarına kıyasla çalışmamızda ölçülen yüksek NO_3^- ve SO_4^{2-} değerleri, örnekleme

bölgesinin kırsal karakteristikte olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Türkiye’de ve Akdeniz bölgelerinde yapılan diğer benzer çalışmalarda rapor edilen yüksek Ca^{2+} değerlerinin temel kaynağı CaCO_3 içeriği yüksek olan toprak olarak işaret edilmiştir [Akkoyunlu et al., 2003], [Al-Momani et al., 1995b], [Alastuey et al., 2001], [Başak and Alagha, 2004], [Kaya and Tuncel, 1997], [Okay et al., 2002], [Özsoy and Örnektekin, 2009], [Remoundaki et al., 2011], [Rogora et al., 2004]. Çalışmamızdaki diğer temel iyon türlerinin değerleri de EMEP istasyonlarında ölçülen en yüksek altı değer arasında yer almaktadır.



Şekil 4.86: Temel iyon ölçümlerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.

Bu çalışmadaki temel iyonların değerlerinin, Türkiye’de daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 4.10’da verilmiştir. Bu çalışmadaki Na^+ ve Cl^- değerleri daha önce yapılan tüm çalışmalardaki Na^+ ve Cl^- değerlerinin üzerinde çıkmıştır. Marmara denizi ve Karadeniz’in bu iki tür açısından Büyükçekmece bölgesi üzerinde özellikle çalışmanın yapıldığı 2011 yılında oldukça etkili oldukları söylenebilir. Mevcut Na^+ ve Cl^- değerlerine en yakın değerlerin rapor edildiği çalışmalar, İstanbul Maslak’ta 2000’de, 2009’da Davutpaşa ve Büyükçekmece’de, Maltepe’de (İstanbul) 2003’te, Belgrad ormanlık alanında 1997’de, İzmir’de 1991’de vb. deniz etkisinin yüksek olduğu sahil bölgelerde yapılan çalışmalardır (Tablo 4.10).

İstanbul ve çevresinde kentsel alanlarda daha önceki yıllarda yapılan benzer çalışmalarda ölçülen NO_3^- ve SO_4^{2-} değerlerinin oldukça değişken olduğu, 1993'den bu yana genel olarak azalma gösterdiği fakat bu çalışmada ölçülen mevcut NO_3^- ve SO_4^{2-} değerlerinin İstanbul dışındaki diğer bölgelerde, kentsel ve endüstriyel alanlarda 1992 ile 2003 yılları arasında yapılan benzer çalışmalardan da genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir. Türkiye'de kentsel bölgelerde yapılan yağ birikim çalışmalarında, Türkiye'de ve EMEP ağındaki kırsal bölgelere göre yüksek miktarlarda ölçülen SO_4^{2-} ve NO_3^- türlerinin yerel kaynaklarının evsel ısınma, ulaşım ve endüstriyel aktivitelerdeki yanma işlemleri olduğu belirtilmiştir. İstanbul'da ve Trakya'nın üç farklı bölgesinde yapılan diğer bir çalışmada ise, ardışık toplam birikim örneklerinde yüksek miktarlarda ölçülen SO_4^{2-} türünün Ca^{2+} ile beraberce Trakya bölgesindeki alçıtaşı kaynaklarından zenginleştikleri görüşü ortaya çıkmıştır [Şaylan et al., 2011].

Mevcut çalışmada ve daha önceki çalışmalarda İstanbul'da ölçülen Ca^{2+} değerlerinin, İstanbul dışında ölçülen Ca^{2+} değerlerinden genel olarak daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Deniz etkisinin genel olarak yüksek olduğu bölgelerde, 2001, 2007 ve 2011 yıllarında Büyükçekmece'de, 1995'te Amasra'da, İzmir'de 1991'de ve Maslak'ta 2000 yıllarında ölçülen Mg^{2+} değerleri, karşılaştırmada ölçülen en yüksek değerler arasında yer almaktadır.

Yüksek K^+ değerlerinin rapor edildiği bölgeler Amasra, İstanbul ve İzmir bölgeleri olup bu değerler 17 ile 106 $\mu\text{eq/L}$ arasında değişmektedir. Çalışmamızda ölçülen Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ ortalama değerleri en yüksek ilk sekiz değer arasında yer almaktadır.

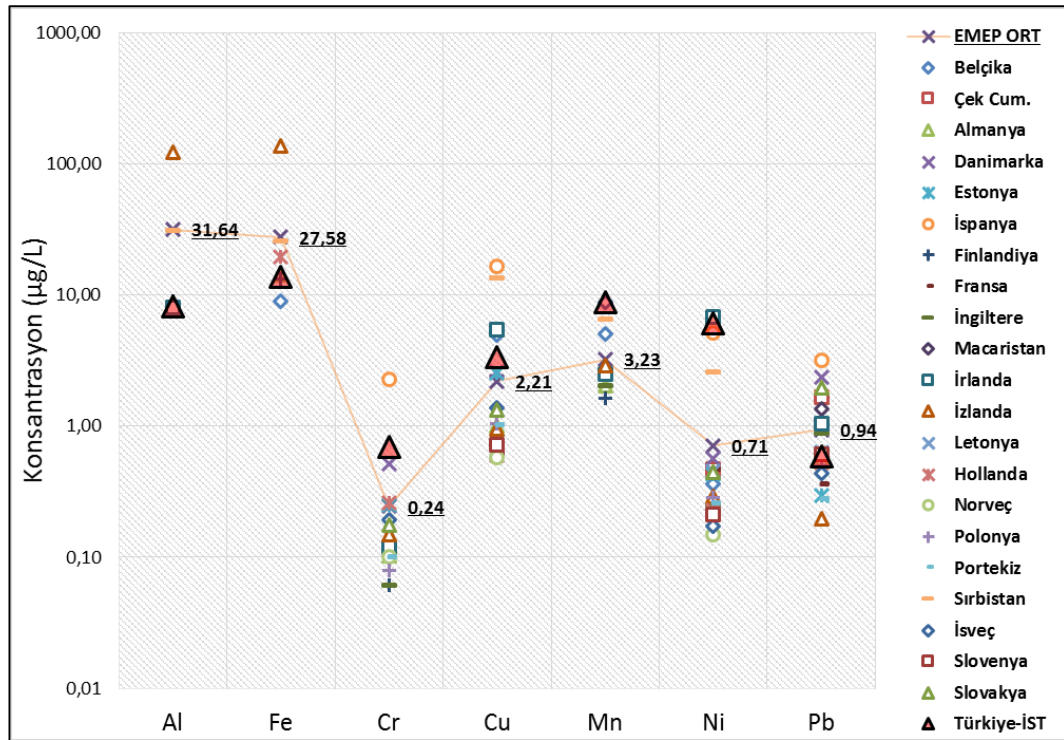
Çalışmamızdaki NH_4^+ değerinin, İstanbul'da 1996 ve 1997 yıllarında yapılan çalışmadaki değerden oldukça düşük olduğu fakat aynı bölgede daha önce yapılan çalışmalardaki değerlerin yaklaşık 1,5 kat üzerinde olduğu görülmektedir. İstanbul dışındaki bölgelerdeki NH_4^+ değerleri incelendiğinde ise bu değerlerin mevcut çalışmadaki değer olarak iki katı olduğu sonucuna varılabilir. Çalışmamızda ölçülen NH_4^+ ortalama değeri, orta sıralarda yer alırken en düşük yedinci değer olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10: Temel iyon ölçümlerinin Türkiye’de daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılması.

Referans	Konum	İstasyon Tipi	Çalışmanın Başlangıcı	Süresi (Ay)	pH	İletkenlik	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Mevcut Çalışma	B.Çekmece/İST	Y.Kent/Kent	2011	12	5,98	48,4	153,4	50,2	117,2	144,9	32,2	17,0	56,5	268,1
[Okay et al., 2002]	Kaynarca/İST	Kent/End/Sahil	1993	17	5,59		91,0	31,6	305,9	69,4	40,7	40,7	23,1	290,0
[Gülsoy et al., 1999]	3 nokta/İST	Kent/Sahil	1996	10	6,15			124,0	485,0		150,0			180,0
[Saylan et al., 2009]	Belgrad/İST	Kent/Orman	1997	8	5,80	77,1	113,6	47,8	182,9	130,3	84,1	10,9	44,1	507,9
[Şaylan et al., 2011]	Maslak/İST	Kent	2000	22	6,07	122,0	149,7	17,6	78,5	95,9	30,8	51,9	69,9	338,4
[Akkoyunlu, 2003]	4 nokta/İST	Kent	2001	5	5,26		73,1	21,9	155,8	63,0	33,3	19,4	28,8	174,0
[Başak and Alagha, 2004]	B.Çekmece/İst	Y.Kent	2001	10	5,10	47,9	125,0	33,4	115,2	75,2	12,8	57,3	199,2	285,0
[Akkoyunlu and Tayanc, 2008]	Maltepe (And.)	Kent/Sahil	2003	5	5,52		134,8	53,1	81,3	93,9		11,5	51,9	111,5
[Uygur, 2008]	B.Çekmece/İst	Y.Kent/Kent	2007	8	6,80	24,2				61,7	11,1	38,4	90,5	330,0
[Alagha et al., 2010]	B.Çekmece	Y.Kent/Kent	2009	12	6,06	31,6	143,3	59,2	125,4	87,4	20,0	9,7	23,0	199,0
	Davutpaşa	Kent			7,36	51,9	149,5	78,2	163,8	90,9	68,9	8,4	30,5	219,5
[Akkoyunlu et al., 2003]	Gebze/Kocaeli	Kent/End	1996	16	6,25		89,4	59,8	298,8	75,2	27,2	11,8	44,4	316,0
[Alagha and Tuncel, 2003]	Amasra	Kırsal	1995	48	4,99		37,2	23,2	47,1	4,8	72,8	106,1	164,6	121,5
[Kaya and Tuncel, 1997]	Ankara	Kent	1992	21	4,70		41,2	35,5	52,1		66,7	3,6	19,8	132,0
[Tuncer et al., 2001]	Ankara	Kırsal	1993	60	6,13		18,0	28,0	56,0	16,0	64,0	8,4	11,0	74,0
[Topçu et al., 2002]	Ankara	Kırsal	1994	28	6,30	28,1	20,4	29,2	48,0	15,6	86,4	9,8	9,3	71,4
[Al-Momani et al., 1995a]	İzmir	Kent/End/Sahil	1991	11	5,64		117,0	23,0	66,0	117,0	43,0	17,0	101,0	81,0
[Özsoy et al., 2008]	Mersin	Kent/Sahil	2003	18	6,22	47,8	65,5	28,5	75,9	44,2	53,6	4,7	30,9	192,8
[Demirak et al., 2006]	Muğla	Kent	2002	3	6,90			23,0	124,0	17,0	30,0	3,5		174,0

(Not: İletkenlik birimi: $\mu\text{S}/\text{cm}$, İyon konsantrasyonlarının birimleri $\mu\text{eq}/\text{L}$)

Çalışmamızda çözünen kısımlarda ölçülen Al, Fe ve eser elementlerin değerlerinin EMEP istasyonlarında ölçülen değerlerle karşılaştırılması Şekil 4.87’de gösterilmiştir. Büyükçekmece bölgesine ait yaş birikimdeki Al ve Fe değerleri, EMEP ortalama değerlerinin altında olup EMEP istasyonlarındaki en düşük değerler arasında yer almaktadırlar. Çalışmamızın Cu ve Pb değerleri EMEP ortalama değerlerine oldukça yakinken, Cr, Mn ve Ni değerleri EMEP istasyonlarındaki arasında en yüksek ikinci değerlerdir. Cr’de İspanya, Mn’de İsveç ve Ni’de ise İrlanda en yüksek değerlere sahiptirler. EMEP istasyonlarına kıyasla yüksek değerlere sahip Cr, Mn ve Ni türleri, bölge atmosferinin bu türlerce zengin olduğunun bir göstergesi olabilir.



Şekil 4.87: Temel ve eser element ölçümlerinin EMEP istasyonları ölçümleri ile karşılaştırılması.

Yaş birikim örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen Al, Fe, Si, Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb türlerinin ortalama değerleri, Türkiye’de ve dünyanın diğer bölgelerinde daha önce yapılan benzer çalışmalarda rapor edilen ortalama değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4.11). Aynı çalışma bölgesinde 2004 ve 2008 yıllarında, Amasra’da 2003’te, İtalya’da 1999’da, İstanbul Davutpaşa’da 2010’da ve Ankara’da 1997’de rapor edilen Al ve Fe değerleri, çalışmada ölçülen değerlerden daha yüksek olarak rapor edilmiştir.

Eser elementler için de bir karşılaştırma yapıldığında, Büyükçekmece için 2004, Amasra için 2003 ve İstanbul Davutpaşa için 2010 yılında rapor edilen eser element değerlerinin, çalışmamızda rapor edilen değerlerden genel olarak yüksek oldukları sonucuna varılmaktadır.

Karşılaştırma tablosundaki her bir türe ait değerler büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, çalışmamızda ölçülen Mn ve Ni türleri sırasıyla 2. ve 4., Al, Cr ve Cu türleri 7., Fe türü 8. ve son olarak Pb türü 11. sırada yer almaktadırlar.

Çalışmamızda ölçülen Si türünün karşılaştırması için çok fazla veri olmasa da, İtalya'da sahil bölgesinde 1999 yılında rapor edilen değer Büyükçekmece bölgesindeki değerlerin yaklaşık olarak üç katıdır.

Büyükçekmece bölgesinde daha önce ve çalışmamızda ölçülen Mn ve Ni türleri ve kısmen de Cr türü, EMEP istasyonlarının yanında, Türkiye'de ve Dünyada daha önce rapor edilmiş benzer çalışmalar içinde de yüksek değerlere sahiptirler. Özellikle Türkiye'de rapor edilen Pb birikim değerlerinin ise son yıllarda giderek azaldığı sonucuna varılabilir.

PAH'ların yaş birikimlerini konu alan çalışmaların sayısının oldukça az olması dikkati çekmektedir. Türkiye'de ve dünyada yaş birikim örneklerinde ölçülen ve rapor edilen ortalama PAH değerleri ile çalışmamız kapsamında toplanan yaş birikim örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen PAH türlerinin ortalama değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Kentsel, endüstriyel ve sahil özelliklerini taşıyan İzmit'te 2007 yılında yapılan çalışmada ölçülen PAH değerleri, birçok PAH türü için en yüksek değerlere sahiptir. PAH'lar açısından yapılan bu literatür karşılaştırmasının en ilgi çekici sonuçlarından biri ise Bolu'da kırsal bir alanda yapılan çalışmada ölçülen Σ PAH değerlerinin ortalamasının, bu çalışma dahil olmak üzere diğer tüm çalışmalardan daha yüksek çıkmış olmasıdır. Kırsal alanda ölçülen bu yüksek PAH değerleri, Bolu'nun tamamının doğalgaz ile ısınmaya geçememiş olmasından dolayı kömür kullanımının devam etmesi ile açıklanmıştır [Köprü et al., 2012].

Çin'in güneyindeki yüksek nüfuslu şehirlerden biri olan Guangzhou'da yanma ve petrol emisyon kaynaklı rapor edilen Σ PAH değerlerinin ortalaması ise literatür karşılaştırmamızda üçüncü sırada yer almaktadır. Ankara'da 2009 yılında yapılan

benzer bir çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri, yüksek değerlerle öne çıkmaktadır.

Bu çalışma ile Büyükçekmece bölgesinde ölçülen ΣPAH değerlerinin ortalaması da yapılan karşılaştırmada dördüncü sırada yer almıştır. Çalışmamızda ölçülen hiçbir PAH türü, yapılan karşılaştırmada bireysel olarak en yüksek değere sahip değildir. Pyr, Bursa’da 2011 yılında yapılan çalışmadaki değerden sonra, BaA ise İzmit’te 2007 yılında rapor edilen değerden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Çalışmamızda ölçülen diğer PAH türleri ise literatür değerlerinden sonra en az üçüncü en fazla ise beşinci sıradadırlar.

Çalışmamızda soğuk dönemde ölçülen PAH türlerinin birikim değerlerinin sıcak dönemde ölçülen birikim değerlerinden çok daha fazla olması, Türkiye’de daha önce yapılan tüm benzer çalışmaların dönemsel oranlarında da rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda, PAH’ların soğuk dönemlerde yüksek miktarlarda birikim göstermelerinin temel sebepleri, soğuk dönemlerde artan evsel amaçlı ısınma faaliyetleri ve karışım yüksekliğinin azaldığı kararlı atmosfer şartları olarak belirtilmiştir [Birgül et al., 2011], [Esen et al., 2008], [Gaga et al., 2009], [Gaga and Tuncel, 2003], [Köprü et al., 2012], [Pekey et al., 2007].

Tablo 4.11: Temel ve eser element ölçümlerinin Türkiye ve Dünyadaki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.

Referans	Konum	İstasyon tipi	Al	Fe	Si	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Mevcut Çalışma	B.Çekmece	Y.Kent/Kent	AYB: 325	231	2.012	3,0	6,4	15,1	8,8	2,6
			TB: 953	654	2.841	8,5	5,7	65,8	15,3	3,0
[Başak and Alagha, 2004]	B.Çekmece	Y.Kent	11.562	9.011		27,3	118	143	25,7	30,8
[Uygur, 2008]	B.Çekmece	Y.Kent/Kent	7.660	2.750		5,8	14,5		7,7	1,47
[Alagha et al., 2010]	B.Çekmece	Y.Kent/Kent	650	356		6,6	12,8	20,1	9,8	4,4
	Davutpaşa	Kent	2.658	1.528		14,6	20,7	54,8	12,5	9,1
[Alagha and Tuncel, 2003]	Amasra	Kırsal	10.110	7.540		11,73	100	10,0	18,2	12,3
[Kaya and Tuncel, 1997]	Ankara	Kent	980	750		3,0	6,1		4,1	19,1
[Muezzinoglu and Cizmecioglu, 2006]	İzmir	Kent/End/Sahil				17,2	19,7		7,4	7,0
[Özsoy and Örnektekin, 2009]	Mersin	Kent/Sahil	485	743		5,7	3,9	19,0	7,2	11,4
[Al-Momani et al., 1998]	Antalya	Kırsal/Sahil	580			9,0	4,9		24,0	10,0
[Koulousaris et al., 2009]	Yunanistan	Kırsal/Sahil	692	428		1,2	2,9	7,4	1,2	3,3
[Guerzoni et al., 1999]	İtalya	Sahil	2.780	1.523	7.894	0,9				1,9
[Al-Momani et al., 2008]	Ürdün	Kent	93,9	25,8		0,9	4,2	3,7	1,9	2,4
[Al-Momani, 2008]	Ürdün	Kırsal	340	270			2,2	3,1	1,7	2,1
[Singh et al., 2007]	Hindistan	Kent	56,4	69,16		9,5	0,4	6,9	0,7	1,2
[Hu and Balasubramanian, 2003]	Singapur	Kırsal/Sahil/End	18,4	23,9		1,6	5,6	2,8	3,9	3,4
<i>(Konsantrasyonlarının birimleri µg/L, AYB: Ardışık yaş birikim sonuçları, TB: Toplam birikim sonuçları)</i>										

Tablo 4.12: PAH ölçümlerinin Türkiye ve Dünyadaki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.

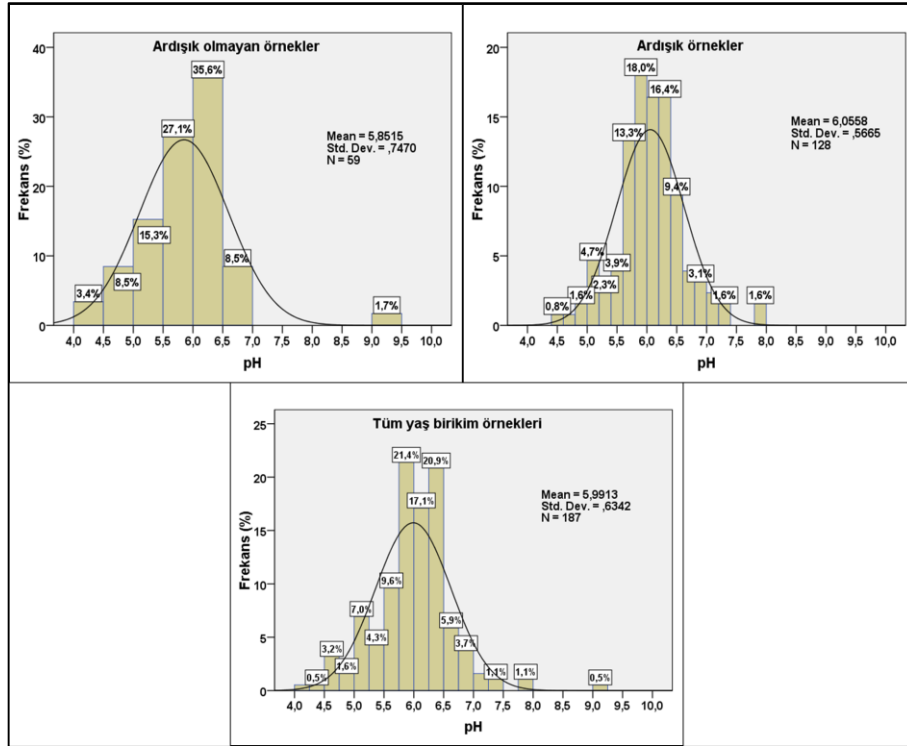
Referanslar	Konum	İstasyon tipi	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	DahA	BghiP	ΣPAH
Mevcut Çalışma	İstanbul	Y.kent/Kent	102,5	51,1	152,5	306,5	95,2	158,6	181,5	66,6	83,0	72,2	45,8	45,9	51,6	18,1	42,2	1473
[Pekey et al., 2007]	İzmit	Kent/End	126,0	639,0	82,0	366,0	874,0	383,0	148,0	96,0	76,0	231,0	71,0	66,0	75,0	75,0	64,0	3085
[Birgül et al., 2011]	Bursa	Kent/End				220,1	17,2	291,6	293,3	50,7	78,3	47,4	40,2	32,4	32,1	5,1	39,3	1148
[Köprü et al., 2012]	Bolu	Y.kent	110,0	201,0	366,0	140,0	530,0	946,0	73,0	27,0	1943,0	110,0	6,0	7,0	20,0	15,0	34,0	4528
[Gaga et al., 2009]	Ankara	Kent	30,0	18,0	66,0	230,0	77,3	151,0	101,0	33,0	76,0			48,0	63,0	9,7	48,0	951
[Park et al., 2001]	A.B.D.	Kent/End/Sahil	0,6	1,0	1,6	7,0	0,5			1,7	5,0	6,3	2,5	3,3	3,6	0,6	3,5	37
[Škrdlíková et al., 2011]	Çek Cum.	Y.kent	0,8	0,7	1,9	15,1	3,0	23,0	16,4	3,7	4,9	9,8	3,5	3,3	2,6	2,5	2,0	93
[Wang et al., 2010]	Çin	Kırsal			16,6	33,3	3,6	7,8	6,1	1,8	3,1	2,6	2,0	2,3		2,0		81
[Huang et al., 2009]	Çin	Kent	102,9	39,0	163,1	445,4	478,0	174,4	86,1	61,0	107,7	68,8	62,9	31,2	50,4		43,9	1915
[Yan et al., 2012]	Çin	Kent	51,1	21,7	69,1	78,6	91,1	27,7	18,0	5,1	6,3	9,0	36,5	6,5				421
[Ollivon et al., 2002]	Fransa	Kent		1,0	9,9	45,1	2,8	74,4	75,0	19,0	42,2	28,2	11,8	15,2	12,2	2,2	16,9	356
[Motelay-Massei et al., 2002]	Fransa	End/Sahil		2,1	3,2	19,6	0,6	23,9	21,1	5,0	14,3	13,5	5,6	5,8	5,9	1,3	12,3	134
[Bodnár and Hlavay, 2005]	Macaristan	Kırsal			25,3	94,1	6,4	78,5	64,7	21,6	38,4	42,8	20,0	22,9	32,4	18,6	25,7	492
[Grynkiewicz et al., 2002]	Polonya	Kırsal	15,0	7,1	20,0	60,0	88,0	74,0	51,0	5,0	10,0	6,5	2,5	32,0	6,6	4,8	10,0	393

(Konsantrasyonlarının birimleri ng/L)

4.3.3. Asiditenin Nötralizasyonu

4.3.3.1. pH Frekans Dağılımı

Çalışma süresince toplanan tüm örnekler tiplerinin pH değerlerine ait frekans dağılımları Şekil 4.88’de verilmiştir. AYÖ ile toplanan tüm örneklerinin % 59,4’ü 5,75 ile 6,50 arasında pH değerlerine sahiptir. Toplam örnekler arasında pH değerleri 5’in altında olan bir adet örnek vardır ve toplam örneklerin % 9,1’ine tekabül etmektedir. Ardışık yağmur örneklerinin 15 tanesinin pH değeri 5’in altında ölçülmüş olup toplamda % 5,3’e karşılık etmektedir.



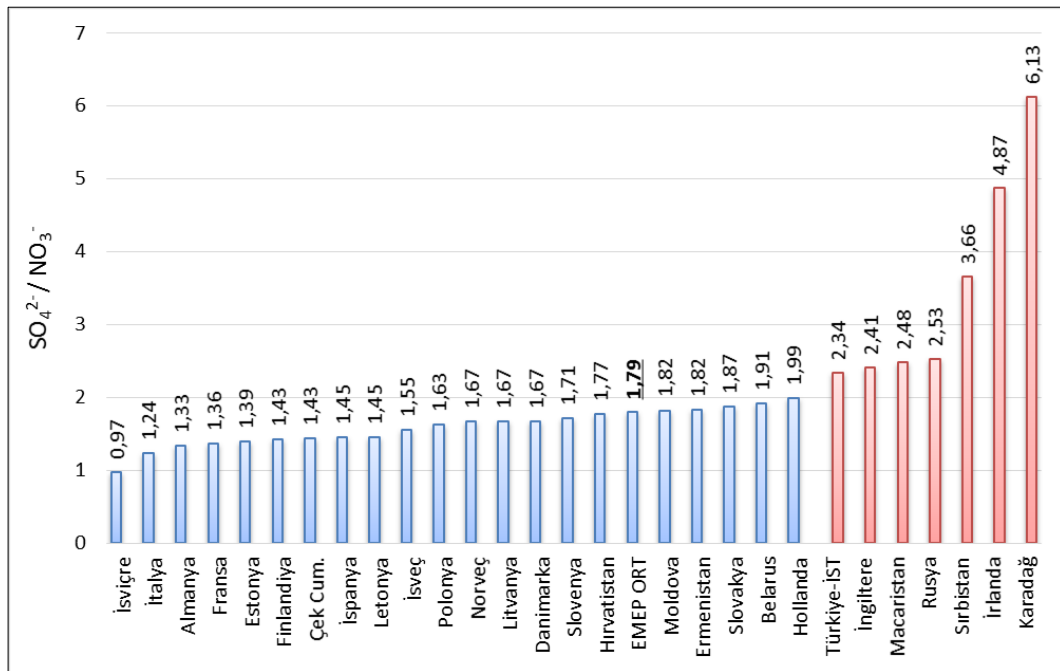
Şekil 4.88: pH değerlerinin frekans dağılımları.

Asit birikimi olarak kabul edilecek örneklerin toplandığı aylar Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Kasım ve Aralık aylarıdır ve bu aylar çalışmada belirtilen soğuk dönemi ifade eden aylardır. Bu olayların büyük çoğunluğu ardışık olmayan örneklerde meydana gelmiştir. Soğuk dönemde gözlemlenen asit birikimi olaylarının temel sebepleri, asit birikimine neden olan SO_4^{2-} ve NO_3^- birikim değerlerinin en yüksek olduğu sürecin

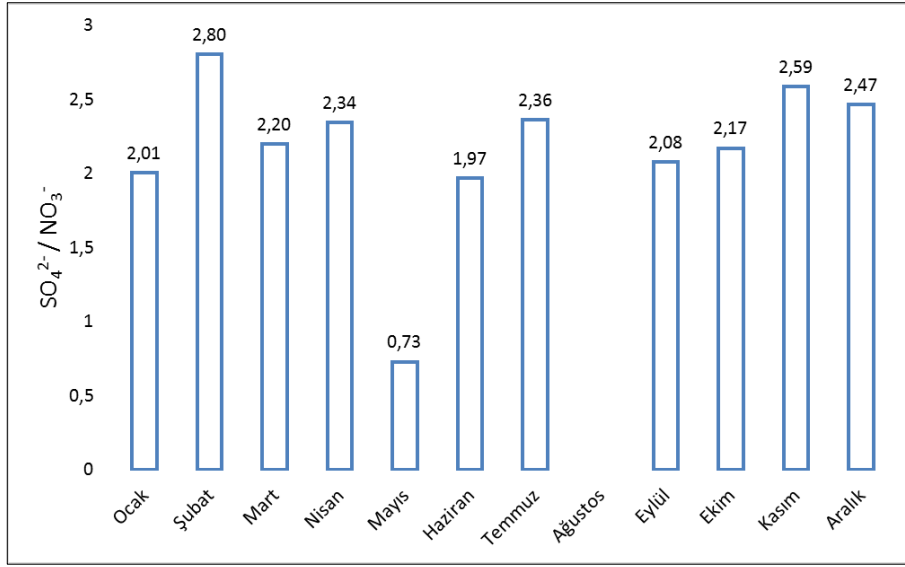
soğuk dönem olması ve asiditeyi nötrale ettiği düşünülen türlerin kimyasal bileşimdeki yüzdelerinin soğuk dönemde daha az olmasıdır.

4.3.3.2. Sülfat/Nitrat Oranı

Yağış kimyası çalışmalarında kullanılan $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ oranı, çalışma bölgesindeki kirlilik düzeyinin belirteçlerinden biridir [Alagha and Tuncel, 2003], [Singh et al., 2007]. Çalışmamızdaki hacim ağırlıklı ortalama değerler kullanılarak belirlenen eşdeğer (equivalent) $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ oranı ile EMEP istasyonları için hesaplanan bu oranların karşılaştırılması Şekil 4.89'da verilmiştir. Çalışmadaki 2,34'lük bu oran EMEP istasyonlarındaki yüksek oranlara sahip istasyonlara yakın olup çalışma bölgesinde asit birikimini kontrol eden türün SO_4^{2-} olduğunu göstermektedir. İsviçre hariç tüm EMEP istasyonlarında da 1,24 ile 6,13 arasında değişen bu oran EMEP istasyonlarının bulunduğu ülkelerdeki baskın asitleyici türün SO_4^{2-} olduğuna işaret etmektedir. Çalışmadaki $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ oranının aylık değişimlerine bakılacak olursa (Şekil 4.90), bu oranın Mayıs ayı hariç 1,97 ile 2,80 arasında değiştiği, soğuk dönemde daha yüksek değerlere sahip olduğu fakat SO_4^{2-} türünün çalışmanın tamamında baskın asitleyici tür olduğunu göstermektedir.



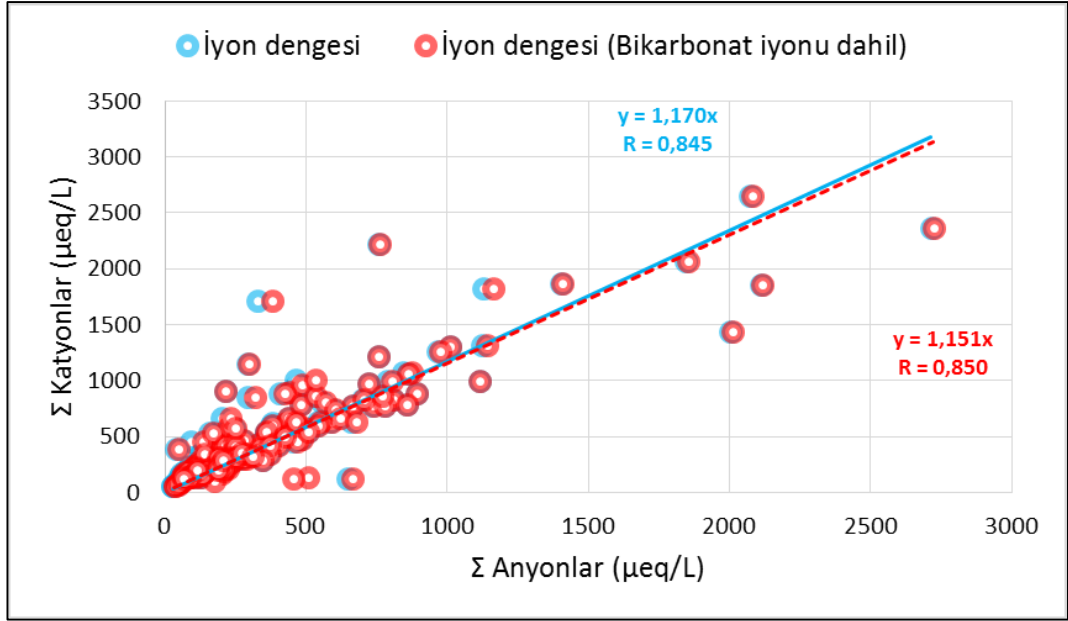
Şekil 4.89: $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ oranının EMEP oranları ile karşılaştırılması.



Şekil 4.90: SO₄²⁻/NO₃⁻ oranının aylık değişimi.

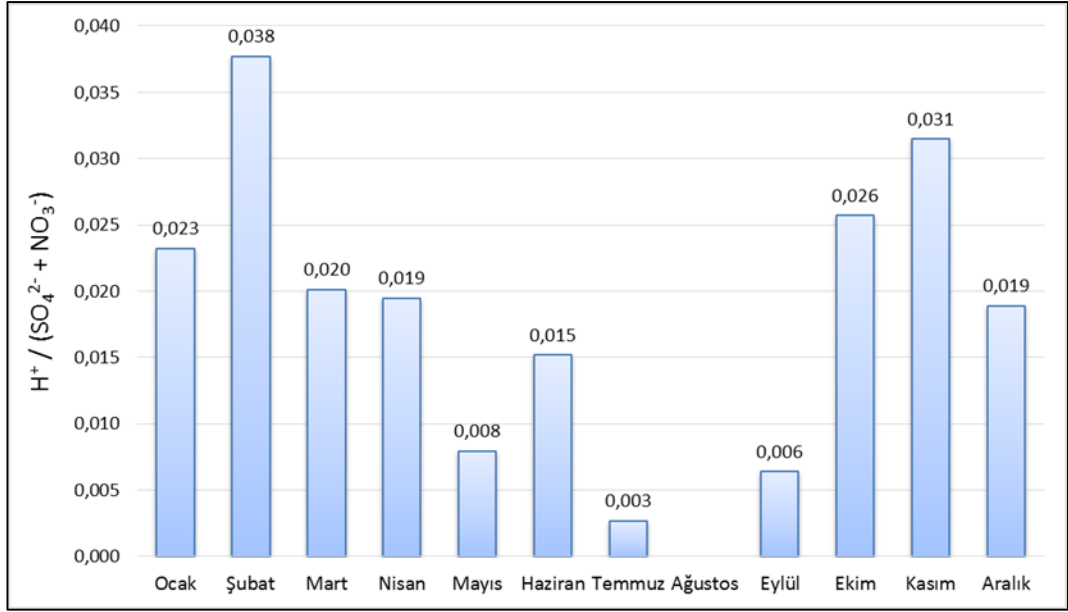
4.3.3.3. Asiditeyi Oluşturan Türlerin Nötralizasyonu

Çalışma süresince yağmur örneklerinde ölçülen anyon ve katyon türlerinin yeterliliği, toplam katyonların eşdeğerlerinin toplam anyonların eşdeğerlerine oranının (Σ katyonlar/ Σ anyonlar) her bir örnek için karşılaştırılması ile kontrol edilmiştir (Şekil 4.91). İyon ölçümlerine bütün temel anyon ve katyonlar dâhil edilmişse, toplam katyonların toplam anyonlara oranı birim değere yaklaşmaktadır. Ölçülemeyen iyon türlerinin artması ile bu oran birden uzaklaşmaktadır. Bikarbonat (HCO₃⁻) ve organik asitlerin, iyon dengesinin kalitesinde olumlu yönde rol oynadıkları belirtilmiştir [Al-Momani et al., 1995a]. Buna göre çalışma için hesaplanan Σ katyonlar/ Σ anyonlar oranı 1,17'dir ve iyon dengesinin R değeri de 0,845'tir. Birim değerden 0,17 seviyesinde daha fazla olan bu oranın çalışmada ölçülmeyen HCO₃⁻ türünden kaynaklandığı düşünülerek olası bu eksikliğin kontrolü, teorik olarak hesaplanan HCO₃⁻ değerlerinin iyon dengesine eklenmesiyle kontrol edilmiştir [Demirak et al., 2006]. Yapılan kontrol sonrasında oranda sadece 0,02'lik, R değerinde ise 0,005'lik bir iyileşme olduğu görülmüştür. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar kontrol edildiğinde, çalışmamızda hesaplanan Σ katyonlar/ Σ anyonlar oranının kabul edilebilir seviyede olduğu sonucuna varılmıştır [Shen et al., 2012], [He and Balasubramanian, 2009], [Demirak, 2007].



Şekil 4.91: Yaş birikim örneklerinin çözünmüş kısımlarındaki temel iyon dengesi.

Yaş birikim çalışmalarında kullanılan $H^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ oranı, yaş birikim örneklerindeki asiditenin nötralizasyonu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Nötralizasyonun olmaması durumunda $H^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ oranının birim değeri vermesi gerekir. Asiditenin nötralizasyonu arttıkça bu oran azalmaktadır [Alagha, 2000]. Tüm örnekler için hesaplanan bu oranın yıllık ortalaması 0,02 olup çalışma boyunca yaş birikimdeki asiditenin % 98'i nötralize olmuştur. $H^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ oranının aylık değişimleri Şekil 4.92'de gösterilmiştir. Çalışmanın sıcak dönemindeki nötralizasyon soğuk döneme göre oldukça fazladır. Türkiye'de daha önce yapılan çalışmalarda da rapor edilen bu durumun temel sebebi, nötralize edici türlerin sıcak dönemlerde atmosferde daha fazla bulunmalarıdır [Akkoyunlu et al., 2003], [Başak and Alagha, 2004], [Tuncel and Ungör, 1996].



Şekil 4.92: H⁺/(SO₄²⁻+NO₃⁻) oranının aylık değişimi.

4.3.3.4. Nötralizasyon Kaynakları

Asitleyici potansiyel (AP) terimi, asit birikimine neden olan SO₄²⁻ ve NO₃⁻ türlerinin toplamını, nötralizasyon potansiyeli (NP) terimi ise Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺ ve Mg²⁺ türlerinin toplamını ifade etmektedir [Alagha, 2000], [Possanzini et al., 1988], [Prathibha et al., 2010]. Yağmur sularındaki asitliliği kontrol eden bu temel katyonlar, rüzgar vasıtasıyla açık arazilerden ve yollardan kalkan tozlar, volkanik patlamalar, Akdeniz ülkelerini etkileyen Sahra tozu, gübrelerin rüzgar erozyonu, yolların bakım ve yıkımları, asfaltsız yollardaki ulaşım faaliyetleri gibi doğal ve insan kaynaklı faaliyetler sonucunda atmosferde zenginleşirler. Asitleyici olan anyonların ve nötralize edici özelliğe sahip olan katyonların kombinasyonları arasındaki ilgisimler Tablo 4.13’de verilmiştir. Buna göre Ca²⁺ türü tek başına AP türleriyle 0,832 değerinde ilgisim göstermiştir. Diğer nötralize edici türlerin eklenmesiyle oluşan NP ile AP arasındaki ilgisim az bir artışla 0,858 değerine ulaşmıştır.

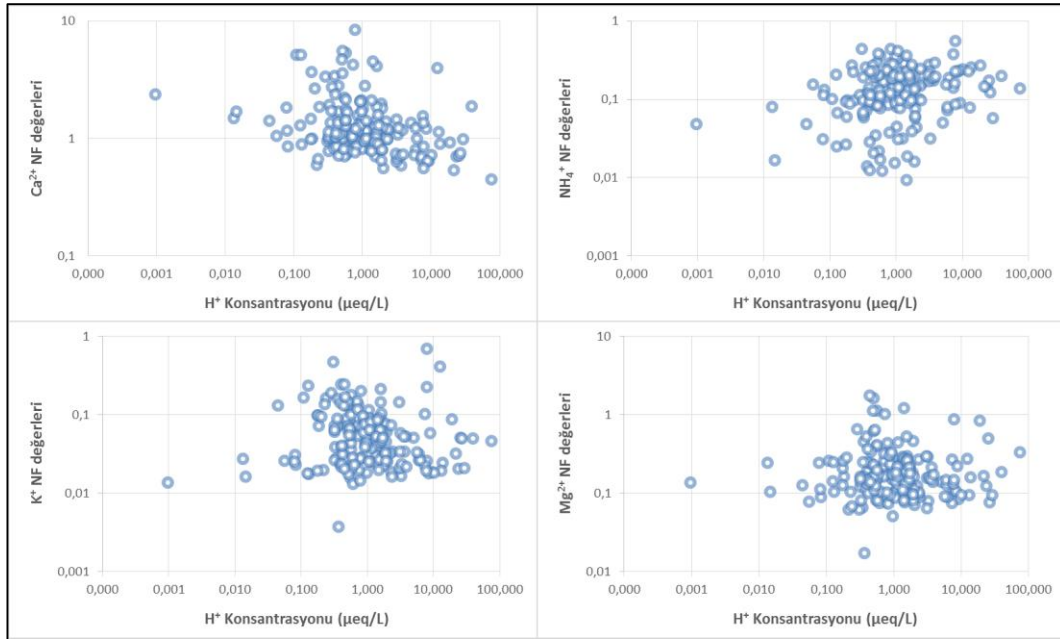
Çalışmadaki yağ birikim olaylarında ölçülen NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ türlerinden meydana geldiği düşünülen asit nötralizasyonu, nötralizasyon faktörlerinin (NF) hesaplanması ile de doğrulanmıştır. Buna göre bu dört türün nötralizasyon faktörlerinin sıralaması NF_(Ca2+): 1,44 > NF_(Mg2+): 0,23 > NF_(NH4+): 0,15 > NF_(K+): 0,07 şeklindedir. Tüm yağ birikim örneklerinde ölçülen NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ türleri için

hesaplanan NF değerlerinin H^+ konsantrasyonları üzerindeki etkileri Şekil 4.93'te gösterilmiştir. Türlerin NF değerleri arttıkça H^+ konsantrasyonlarında azalma beklenmektedir. H^+ konsantrasyonlarında meydana gelen en belirgin azalma NF değeri en yüksek olan Ca^{2+} türünden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.13: Anyon ve katyon kombinasyonları için korelasyon katsayıları (P).

İyonlar	NO_3^-	nss SO_4^{2-}	$NO_3^- + nss SO_4^{2-}$
Ca^{+2}	0,806	0,827	0,832
Mg^{+2}	0,734	0,684	0,710
NH_4^+	0,653	0,582	0,614
K^+	0,564	0,499	0,528
$Ca^{+2} + Mg^{+2}$	0,827	0,840	0,847
$Ca^{+2} + Mg^{+2} + NH_4^+$	0,849	0,854	0,864
$Ca^{+2} + Mg^{+2} + NH_4^+ + K^+$	0,846	0,846	0,858

P > 0,75 koşulu için mavi renkte biçimlendirme yapılmıştır
nss: Deniz tuzu olmayan



Şekil 4.93: NF'lerine bağlı olarak H^+ konsantrasyonundaki değişimler.

Çoklu regresyon analizi, çalışma süresince toplanmış yaş birikim örneklerindeki nötralizasyon kaynaklarının belirlenebilmesi için uygulanmıştır. Bu yöntem ile SO_4^{2-} ve NO_3^- türlerinin hangi türler ile ne seviyede nötrleştikleri ortaya konabilmektedir.

Çoklu regresyon analizi öncesinde kullanılacak olan tüm parametrelerin konsantrasyon değerleri, 0 ile 1 arasına standardize edilmiştir. Çoklu regresyon analizi uygulamasında, bağımlı değişkenler formundaki SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri seçilmiş olup bağımsız değişken olarak nötralizasyonu etkileyebilen H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} ve K^+ türleri seçilmiştir. Çoklu regresyon analizi, tüm veri seti için, pH'nın 5,6'dan küçük ve 5,6'dan büyük olduğu alt veri setleri için uygulanmış ve sonuçlar Tablo 4.14'de yer almaktadır.

Buna göre tüm veri seti için oluşturulan SO_4^{2-} ve NO_3^- modelleri veri setini sırasıyla % 78,1 ve % 78,6 doğrulukla açıklayabilmişlerdir. NO_3^- nötralizasyonun % 50,7'si Ca^{2+} , % 35,3'ü Mg^{2+} ve % 11,1'i NH_4^+ türleri ile açıklanmıştır. SO_4^{2-} nötralizasyonun % 51,5'i Ca^{2+} , % 36,2'si Mg^{2+} ve % 8,86'sı NH_4^+ türleri ile açıklanmıştır. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve NH_4^+ türlerinin SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri üzerindeki etkileri oldukça benzerdir. K^+ türünün nötralizasyonda etkisiz olduğu ortaya çıkmıştır. pH'nın 5,6'nın üzerinde olduğu veri setinde Mg^{2+} türünün nötralizasyondaki etkisi biraz daha baskın hale gelmektedir. pH'nın 5,6'nın düşük olduğu durumlarda ise nötralizasyonu kontrol eden tek tür Ca iyonudur.

Tablo 4.14: SO_4^{2-} ve NO_3^- türlerinin nötralizasyon edici türlerle çoklu ilgileşim analizi.

Veri türü	R^2	$[\text{NO}_3^-] = \beta_0 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{NH}_4^+] + \beta_3 [\text{K}^+] + \beta_4 [\text{Mg}^{2+}] + \beta_5 [\text{Ca}^{2+}]$					
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
Tüm veri seti	0,781	-0,011	-0,020	0,099	-0,046	0,316	0,454
pH < 5,6	0,689	0,005	0,007	0,107	0,040	0,039	0,597
pH > 5,6	0,799	-0,012	-0,116	0,094	-0,026	0,413	0,379
Veri türü	R^2	$[\text{SO}_4^{2-}] = \beta_0 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{NH}_4^+] + \beta_3 [\text{K}^+] + \beta_4 [\text{Mg}^{2+}] + \beta_5 [\text{Ca}^{2+}]$					
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
Tüm veri seti	0,786	-0,009	-0,004	0,076	-0,182	0,310	0,441
pH < 5,6	0,912	0,008	0,037	0,028	-0,069	0,092	0,575
pH > 5,6	0,795	-0,013	0,010	0,083	-0,168	0,387	0,373

Nötralizasyon kaynaklarının belirlenebilmesi konusunda uygulanan testlerin verdiği bilgiler ışığında, SO_4^{2-} için yaş birikim örneklerindeki nötralizasyon olmuş türlerin muhtemel formları CaSO_4 , MgSO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ iken NO_3^- için yaş birikim örneklerindeki nötralizasyon olmuş türlerin muhtemel formları $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve NH_4NO_3 olarak sıralanabilir.

4.3.4. Türlerin Çözünürlükleri

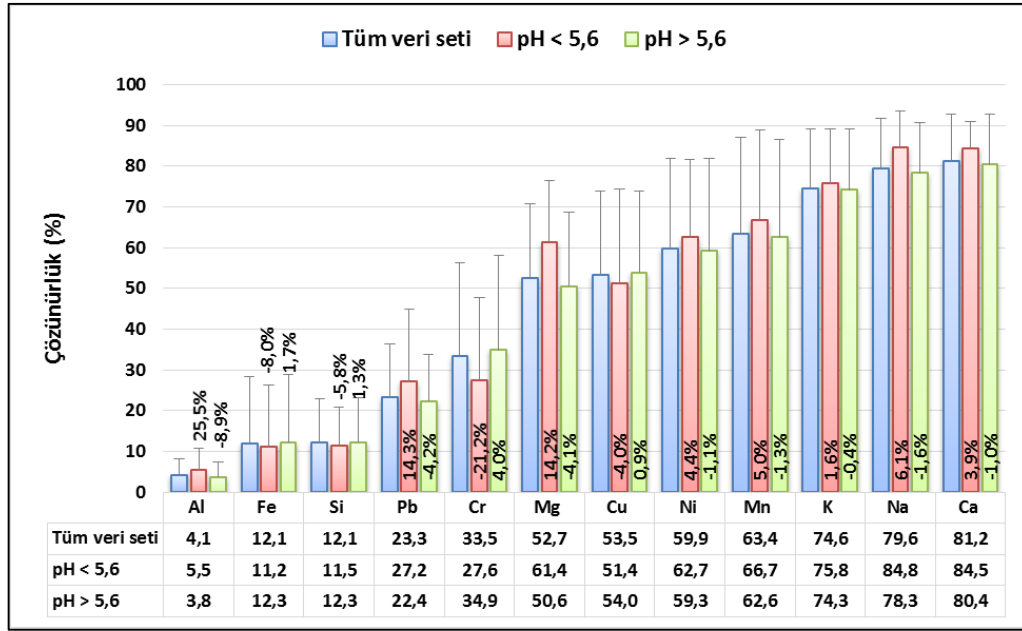
Ekosistemler için birçoğu toksik özellik gösteren eser elementlerin ve PAH'ların çözünürlük değerleri, biyolojik olarak kullanılabilir olmalarını belirler. Bu kirleticiler alıcı ortamlara hem partikül hem de yaş birikimde çözünmüş halde ulaşırlar. Organizmalar, partikül formdaki toksikleri direkt olarak bünyelerine katamazlar. Dolayısıyla kirleticilerin yaş birikimdeki çözünmüş kısımları, çözünmemiş kısımlarına kıyasla çevre üzerinde daha fazla etkilidirler.

Yaş birikim örneklerinin çözünmüş kısımlarında ölçülen konsantrasyon ya da birikim değerlerinin toplam kısımda ölçülen konsantrasyon yada birikim değerlerine oranlarının yüzdelik olarak gösterimi "çözünürlük" olarak tanımlanmıştır. Burada tanımladığımız çözünürlük terimi, literatürde yayınlanan çalışmaların hemen hemen hepsinde "solubility" terimi olarak kullanılmaktadır [Al-Momani et al., 1995b], [Alastuey et al., 2001], [Basak and Alagha, 2010], [Başak and Alagha, 2004], [Gunawardena et al., 2013], [Muezzinoglu and Cizmecioglu, 2006].

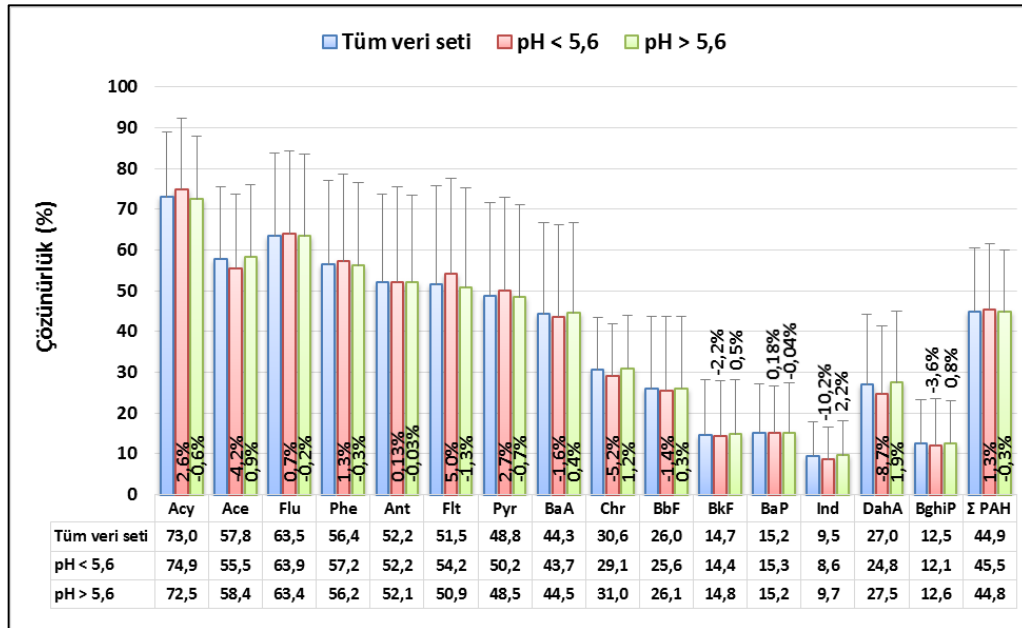
Yaş birikim örneklerinde ölçülen kimyasal türlerin, tüm veri setindeki, pH'nın 5,6'dan küçük ve 5,6'dan büyük olduğu alt veri setlerindeki çözünürlük değerleri Şekil 4.94 ve Şekil 4.95'de gösterilmiştir. Bu iki şekilde de, türlere ait çözünürlük değerleri şekillerin altındaki tablolarda, pH 5,6'dan küçük ve pH 5,6'dan büyük veri setlerindeki çözünürlük değerlerinin tüm veri setindeki çözünürlük değerlerine göre değişimleri % olarak veri sütunlarının içlerinde ya da üstlerinde gösterilmiştir. Al, Fe ve Si türleri en düşük çözünürlük değerlerine sahipken en yüksek çözünürlük değerleri K, Na ve Ca türleri için hesaplanmıştır. Eser elementlerden Cu, Ni ve Mn'nin çözünürlük değerleri % 50'nin üzerindedir. DahA dışındaki PAH'ların çözünürlük değerleri molekül ağırlıklarına bağlı olarak değişmektedir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça çözünürlük değerleri azalmaktadır. DahA türünün çözünürlük değeri, orta molekül ağırlıklı gruptaki Chr ve BbF türlerine yakın olarak hesaplanmıştır. ΣPAH'ların ortalama çözünürlük değeri % 44,9 olarak hesaplanmıştır.

Kirlilik yükü fazla olan bulutların alıcı ortamlara bıraktığı yağış olaylarında ölçülen düşük pH değerlerine, kirletici parametrelerin yüksek birikim değerlerinin eşlik etmekte olduğu daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. pH değerinin 5,6'dan düşük olduğu durumlardaki Al, Pb, Mg, Mn ve Na türlerinin çözünürlük değerlerinde

en az %5 (Mn için) en fazla % 25'lik (Al için) artış görülmüştür. Düşük pH değerlerinde, PAH'ların çözünürlük değerlerinde genel olarak bir azalma gözükse de bu değişim istatistiksel olarak anlamlı değildir. Yaş birikim örneklerinin yaklaşık olarak % 13'ünün pH değerinin 5,6'nın altında olması, pH ve çözünürlük arasındaki ilişkinin tam manasıyla ortaya konulabilmesine imkan vermemiştir.



Şekil 4.94: Temel ve eser elementlerin çözünürlük değerleri.



Şekil 4.95: PAH'ların çözünürlük değerleri.

4.3.5. Türlerin Büyükçekmece Gölü'ne Birikim Akıları

Çalışmada incelenen türlerin Büyükçekmece Gölü'ne birikim akıları, türlerin yıllık toplam birikim değerleri ile Büyükçekmece Gölü yüzey alanının (28,47 km²) çarpımı suretiyle hesaplanmıştır (Tablo 4.15).

Tablo 4.15: Türlerin Büyükçekmece Gölü'ne birikim akıları.

Türler	Mevcut çalışma (2011)		[Alagha et al., 2010]
	Yıllık toplam birikim (mg/m ²)	Büyükçekmece gölüne toplam birikim (kg/yıl)	
SO ₄ ²⁻	2.864	81.531	90.000
Cl ⁻	2.769	78.824	79.900
Ca	2.729	77.699	72.400
Na	1.696	48.280	64.400
Si	1.607	45.747	
NO ₃ ⁻	1.584	45.083	53.000
Al	541	15.389	16.950
Fe	371	10.558	9.575
Mg	350	9.952	15.500
K	338	9.617	21.000
NH ₄ ⁺	331	9.432	5.900
Mn	32,0	910	990
Ni	7,20	205	120
Cr	4,48	127	130
Cu	3,27	93,1	175
Pb	1,47	41,9	73
H ⁺	1,39	39,7	52,1
Phe	0,156	4,44	
Pyr	0,092	2,63	
Flt	0,081	2,30	
Flu	0,078	2,21	
Acy	0,052	1,49	
Ant	0,048	1,38	
Chr	0,042	1,20	
BbF	0,037	1,05	
BaA	0,034	0,965	
Ind	0,026	0,748	
Ace	0,026	0,741	
BaP	0,023	0,665	
BkF	0,023	0,664	
BghiP	0,023	0,643	
DahA	0,009	0,262	
ΣPAH'lar	0,751	21,384	

2011 yılında Büyükçekmece Gölü'ne en çok biriken ilk üç tür SO_4^{2-} , Cl^- ve Ca olup yıllık birikim miktarları sırasıyla 81,5, 78,8 ve 77,7 ton'dur. BaP, BkF, BghiP ve DahA türleri ise sırasıyla 0,665, 0,664, 0,643 ve 0,262 kg'lık değerler ile Büyükçekmece Gölü'ne çalışma süresince en az birikim gösteren türlerdir.

Türlerin çalışma boyunca Büyükçekmece Gölü'ne biriktikleri miktarlar ile aynı Bölgede 2009 yılında yapılan diğer bir çalışma için hesaplanan birikim akılarının da karşılaştırılması yapılmıştır [Alagha et al., 2010]. Mevcut çalışmamızda 2011 yılı boyunca kaydedilen ve 2009'da bir yıl boyunca aynı örnekleyici ile yapılan referans çalışmada kaydedilen toplam yağış miktarları birbirlerine oldukça yakın olup (% 4,45'lik fark) sırasıyla 35,9 ve 37,5 mm'dir. 2009 yılındaki çalışmaya göre mevcut çalışmamızda daha az birikime uğrayan türler sırasıyla K (- % 54,2), Cu (- % 46,8), Pb (- % 42,2), Mg (- % 35,8), Na (- % 25) ve H^+ (- % 25)'dir. Çalışmamızda, referans alınan çalışmaya göre daha fazla biriken türler ise sırasıyla Ni (% 70,8) ve NH_4^+ (% 59,9) türleridir. Her iki çalışma için de hesaplanan Fe, Ca, Cl^- , Cr, Mn, Al ve SO_4^{2-} türlerinin Büyükçekmece Gölü'ne yıllık birikim miktarları arasındaki değişimler % 10'un altındadır.

4.4. Kaynak Analizi ve Taşınım

4.4.1. Zenginleşme Faktörleri

Çalışma kapsamında ölçülen bazı temel iyonların denizel zenginleşme faktörleri (ZF_D) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, ilgili türlerin deniz suyundaki konsantrasyon değerleri, literatürde sıklıkla referans olarak kullanılan çalışmalardan alınmıştır [Church et al., 1982], [Keene et al., 1986], [Wilson, 1975]. Cl iyonunun referans tür olarak kullanıldığı ZF_D hesaplamalarının yanında, temel iyonların deniz tuzu fraksiyonları (ss) ve deniz tuzu olmayan fraksiyonları (nss) da hesaplanmıştır (Tablo 4.16). ZF_D hesaplamalarında kullanılan diğer referans tür olan Na iyonunun % 73,7'si deniz kaynaklıdır. Çalışma bölgesinin Marmara denizine oldukça yakın olması ve Karadeniz'den de etkilenebiliyor olması, Na^+ ve Cl^- türlerinin Türkiye'de benzer çalışmalara göre yüksek seviyelerde ölçülmesine neden olmuştur. Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} ve Ca^{2+} türlerinin deniz tuzu fraksiyonları sırasıyla % 58,2, % 24,1, % 14,2 ve % 2,95'tir.

Bu durumda, SO_4^{2-} ve Ca^{2+} türlerinin yaş birikim örneklerinde ölçülen değerlerinde deniz tuzu etkisinin oldukça az olduğu söylenebilir.

Tablo 4.16: Yağmur suyundaki temel iyonların deniz suyu ile karşılaştırılması.

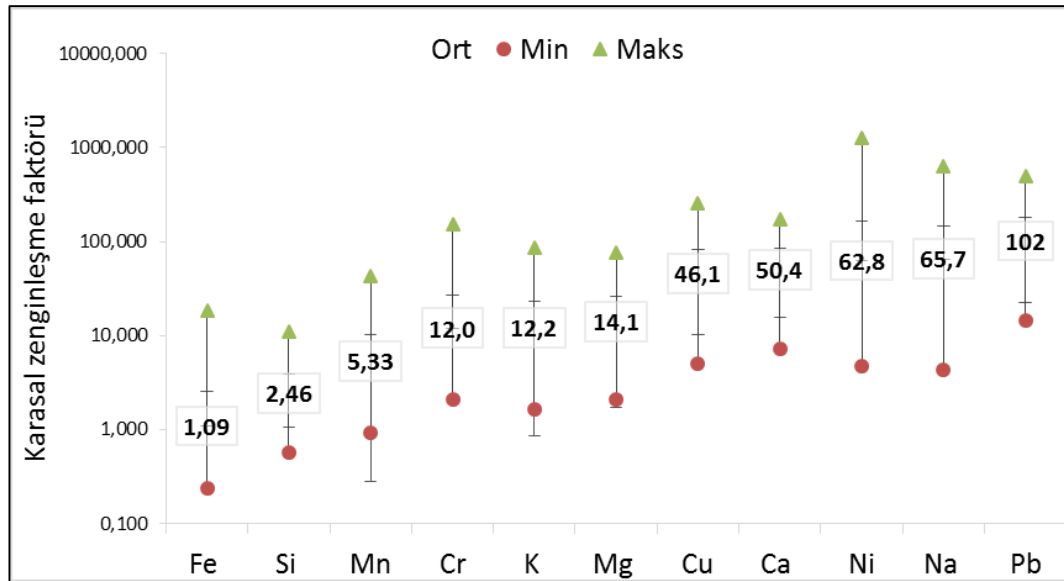
	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
Yağmur suyu oranı (X/Cl ⁻)	1,33	1,11	0,171	0,334	3,19
Deniz suyu oranı (X/Cl ⁻)	0,104	0,862	0,019	0,196	0,038
ZF _D	12,7	1,28	9,09	1,71	84,2
SSF (%)	14,2	73,7	25,5	75,0	2,95
NSSF (%)	85,8	26,3	74,5	25,0	97,1

Karasal zenginleşme faktörlerinde (ZF_K) referans tür olarak kullanılan Al'nin ve ZF_K değerleri hesaplanan diğer tüm elementlerin karasal konsantrasyon değerleri, Taylor [1964] tarafından oluşturulan element tablosundan alınmıştır. Hesaplanan bu ZF_K değerleri, İstanbul ve Trakya bölgesi için yapılan bir çalışmada rapor edilen elementlerin karasal konsantrasyon değerleri ile kontrol edilmiş ve istatistiksel olarak benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır [Coskun et al., 2006].

ZF_K değerleri, yaş birikim örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen değerler için yapılmıştır (Şekil 4.96). ZF_K = 10 değerini geçmeyen elementleri zenginleşmemiş, 10 ila 100 arasındaki değere sahip olanları zenginleşmiş ve 100'den büyük değere sahip olanları aşırı zenginleşmiş olarak kabul edilmiştir. Fe, Si ve Mn türlerinin en önemli kaynaklarının toprak olduğu, Cr, K, Mg, Cu, Ca, Ni ve Na türlerinin topraktan farklı bir kaynaktan zenginleştikleri, Pb'nin ise toprağa kıyasla aşırı ölçüde zenginleştiği sonucuna varılmıştır.

Denizel ve karasal zenginleşme faktörlerine beraberce bakıldığında, Cl, Na ve Mg türlerinin temel kaynağının bölge atmosferine yayılan deniz tuzları olduğu, Na'nın % 26,3'lük ve Mg'nin % 25'lik kısımlarının toprak ya da insan kaynaklı faaliyetler olabileceği sonucuna varılmıştır. Ca'nın hem denizel hem de karasal zenginleşme faktörü bu türün deniz ve topraktan farklı bir kaynaktan atmosfere yayıldığını belirtmektedir. K'nın % 25'i deniz tuzu ile açıklanırken, 10'un üzerinde hesaplanan karasal zenginleşme faktörü bu türün yanma kaynaklı olabileceği ihtimalini

arttırmaktadır. Cr, Cu, Ni ve Pb'nin topraktan kaynaklanmadıkları ve insan kaynaklı faaliyetlerce bölge atmosferinde zenginleştikleri düşünülebilir.



Şekil 4.96: Temel ve eser elementlerin ZF_k değerleri.

4.4.2. İlgileşim Matrisi

Örnekleme süresince kaydedilen meteoroloji verisi ile yaş birikim örneklerinin toplam kısımlarında ölçülen tüm parametreler için oluşturulan ilgileşim matrisi Tablo 4.17'de verilmiştir.

Gaz ve partikül fazdaki kirletici türler yaş giderimle atmosferden temizlenemedikleri süre içinde, meteorolojik faktörlerin de etkisiyle yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşabilirler. Atmosferde, yağışsız geçen sürelerin ardından meydana gelen ilk yağış olayıyla birlikte yüksek seviyede bir temizlenme gerçekleşir. İlgileşim sonuçlarına göre, yağışsız geçen sürelerin artmasına paralel olarak, türlerin yaş birikim değerlerinde de artışların meydana geldiği görülmektedir. Sıcak dönemlerde daha az sıklıkta yağışların meydana gelmesi ve bu dönemlerde toprak kaynaklı elementlerin atmosferdeki miktarlarının soğuk dönemlere göre daha fazla olması, ilk yağış olayları ile birlikte bu türlerin daha fazla giderileceği tahmin edilebilir.

İlgileşim sonuçlarına bakılırsa, toprak elementlerinin yanında NO_3^- , Cr, Cu ve Mn türleri de ilk yağışlarla birlikte yüksek birikim değerleri göstermişlerdir. Cr, Mn, Ni ile Acy, Ace, Flu, Pyr, Chr, Bkf ve BaP gibi PAH türlerinin birikim değerlerinin, günün erken vakitlerinde meydana gelen yağış olaylarında daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.

Yüksek iletkenlik değerlerine karşılık gelen temel iyonların, temel elementlerin ve eser elementlerin (Pb hariç) yüksek birikim değerleri de, ardışık yağ birikim olaylarının ilk evrelerinde yerel kirliliğin temizlenmesi görüşünü güçlendirmektedir. Çünkü ardışık yağışların ikinci ve sonrasındaki alt olaylarında iletkenlik değerleri ve türlerin yağ birikim değerlerinde değişik oranlarda azalmalar gözlemlenmiştir (Şekil 4.76).

Karışım yüksekliği ile rüzgar hızı arasında 0,503 değerinde anlamlı bir ilişkiye rastlanılsa da, karışım yüksekliğinin türlerin yağ birikimleri üzerinde ciddi bir etkisi olmamıştır. Tüm PAH türleri ile Cl^- , H^+ , NH_4^+ ve Na türlerinin sıcaklıkla negatif ilişki göstermelerinin sebebi bu türlerin soğuk dönemdeki birikim değerlerinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmanın sıcak döneminde daha fazla yağ birikim değerleri ölçülen Si, ilişki analizi sonucunda sıcaklıkla pozitif yönde ilişki gösteren tek türdür. Dolayısıyla sıcak dönemin en karakteristik türünün Si olduğu söylenebilir.

Sıcaklık değerleri ile negatif, rüzgar hızı ile pozitif ilişki gösteren Na ve Cl^- türleri, rüzgarın daha şiddetli estiği kış aylarında yüksek birikim değerleri göstermişlerdir. Na ve Cl^- türleri arasındaki 0,975'lik yüksek ilişki değeri bu iki türün kaynaklarının ortak olarak deniz olduğunu ortaya koymaktadır. Na ve Cl^- türlerine ek olarak Mg ile K türlerinin de temel kaynakları deniz olarak gösterilmektedir [Alagha and Tuncel, 2003], [Okay et al., 2002], [Özsoy and Örnektekin, 2009], [Şaylan et al., 2011]. Mg ile Na ve Cl^- arasında 0,806 ve 0,871'lik oldukça yüksek ilişki katsayıları bulunmuş fakat K ile Na ve Cl^- arasındaki ilişkiler K ile Ca arasındaki ilişkiye göre daha zayıftır. Çalışmamızda incelenen K'nın sadece % 24'ünün deniz tuzu kaynaklı olduğu ve Cr, Mn ve Ni gibi türlerle ilişkide olduğu düşünülürse, K'nın deniz, toprak ve yanma faaliyetleri gibi karışık kaynaklardan salınarak bölge atmosferinde zenginleştiği söylenebilir.

Tablo 4.17: Parametrelerin ilgileşim matrisi.

PARAMETRELER	Yağışlar arası süre	Yağış başlama saati	İletkenlik	Sıcaklık	Nem	Rüz. Hızı	Karışım Yük.	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na	K	Mg	Ca	Si	Al	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	DahA	BghiP	
Yağışlar arası süre	1,000																																							
Yağış başlangıç	0,033	1,000																																						
İletkenlik	0,460y	0,074	1,000																																					
Sıcaklık	0,241y	0,204y	0,041	1,000																																				
Nem	-0,241y	-0,099	-0,359y	-0,223y	1,000																																			
Rüz. Hızı	-0,158d	0,240y	0,074	-0,313y	0,105	1,000																																		
Karışım Yük.	-0,010	0,356y	0,164d	-0,140	-0,165d	0,503y	1,000																																	
Cl ⁻	0,079	0,091	0,620y	-0,211y	-0,123	0,301y	0,306y	1,000																																
NO ₃ ⁻	0,286y	-0,100	0,543y	-0,071	-0,152d	-0,008	-0,035	0,514y	1,000																															
SO ₄ ²⁻	0,174d	-0,131	0,586y	-0,155d	-0,059	0,082	-0,059	0,591y	0,909y	1,000																														
H ⁺	-0,053	-0,177d	-0,052	-0,248y	0,007	0,093	-0,066	0,126	0,251y	0,269y	1,000																													
NH ₄ ⁺	0,171d	-0,106	0,333y	-0,224y	-0,004	0,158d	0,030	0,534y	0,612y	0,650y	0,382y	1,000																												
Na	0,120	-0,001	0,605y	-0,227y	-0,087	0,229y	0,257y	0,975y	0,524y	0,614y	0,145	0,559y	1,000																											
K	0,287y	0,152d	0,414y	0,131	-0,194y	-0,039	0,160d	0,364y	0,383y	0,354y	0,143	0,351y	0,410y	1,000																										
Mg	0,179d	0,055	0,650y	-0,084	-0,059	0,099	0,225y	0,806y	0,625y	0,681y	0,077	0,490y	0,871y	0,594y	1,000																									
Ca	0,258y	-0,162d	0,452y	0,054	-0,018	-0,104	-0,057	0,441y	0,688y	0,722y	0,138	0,455y	0,499y	0,572y	0,722y	1,000																								
Si	0,265y	-0,093	0,215y	0,372y	-0,097	-0,170d	-0,092	0,116	0,303y	0,289y	-0,035	0,024	0,163d	0,386y	0,399y	0,571y	1,000																							
Al	0,361y	-0,121	0,343y	0,139	-0,144	-0,122	-0,062	0,247y	0,478y	0,425y	0,054	0,194y	0,273y	0,387y	0,494y	0,547y	0,810y	1,000																						
Fe	0,314y	-0,160d	0,314y	0,007	-0,129	-0,119	-0,046	0,217y	0,390y	0,343y	0,041	0,143	0,257y	0,361y	0,445y	0,437y	0,717y	0,877y	1,000																					
Cr	0,287y	-0,381y	0,287y	0,000	-0,100	-0,054	-0,105	0,194y	0,460y	0,403y	0,050	0,293y	0,244y	0,259y	0,345y	0,422y	0,503y	0,615y	0,616y	1,000																				
Cu	0,205y	-0,091	0,346y	0,149d	-0,007	-0,057	0,013	0,332y	0,585y	0,526y	0,082	0,297y	0,359y	0,525y	0,560y	0,642y	0,542y	0,517y	0,502y	0,522y	1,000																			
Mn	0,264y	-0,220y	0,578y	-0,020	-0,118	-0,059	-0,061	0,427y	0,762y	0,726y	0,123	0,384y	0,446y	0,476y	0,603y	0,667y	0,515y	0,647y	0,634y	0,636y	0,711y	1,000																		
Ni	0,145	-0,227y	0,281y	-0,175d	0,064	0,061	-0,038	0,383y	0,586y	0,536y	0,167d	0,488y	0,385y	0,300y	0,471y	0,528y	0,138	0,232y	0,280y	0,480y	0,584y	0,623y	1,000																	
Pb	0,175d	-0,163d	0,170d	-0,012	0,010	-0,092	0,022	0,296y	0,392y	0,405y	0,193d	0,360y	0,366y	0,420y	0,522y	0,540y	0,416y	0,500y	0,457y	0,551y	0,508y	0,449y	0,424y	1,000																
Acy	0,026	-0,223y	0,103	-0,388y	0,102	0,102	0,006	0,271y	0,293y	0,351y	0,307y	0,348y	0,369y	0,195y	0,281y	0,241y	-0,043	0,077	0,152d	0,153d	0,122	0,313y	0,351y	0,146	1,000															
Ace	-0,027	-0,403y	-0,046	-0,516y	0,136	0,042	-0,072	0,157d	0,132	0,217y	0,268y	0,201y	0,221y	0,016	0,128	0,099	-0,142	-0,039	0,094	0,178d	0,013	0,230y	0,331y	0,098	0,767y	1,000														
Flu	-0,031	-0,242y	0,046	-0,410y	0,121	0,058	-0,012	0,293y	0,245y	0,279y	0,241y	0,371y	0,340y	0,107	0,243y	0,196y	-0,128	-0,043	0,035	0,149d	0,190d	0,238y	0,424y	0,105	0,768y	0,773y	1,000													
Phe	-0,008	-0,191y	0,051	-0,384y	0,146d	0,031	-0,088	0,233y	0,277y	0,323y	0,315y	0,394y	0,300y	0,167d	0,231y	0,235y	-0,085	0,011	0,122	0,138	0,167d	0,249y	0,385y	0,133	0,737y	0,764y	0,815y	1,000												
Ant	0,044	-0,126	0,086	-0,336y	0,078	0,017	-0,055	0,265y	0,220y	0,259y	0,318y	0,372y	0,355y	0,174d	0,257y	0,108	-0,097	0,054	0,143	0,121	0,175d	0,246y	0,394y	0,159d	0,698y	0,671y	0,752y	0,745y	1,000											
Flt	0,030	-0,168d	0,115	-0,378y	0,088	0,018	-0,141	0,298y	0,363y	0,425y	0,388y	0,486y	0,375y	0,214y	0,287y	0,276y	-0,037	0,088	0,232y	0,186d	0,230y	0,311y	0,391y	0,174d	0,701y	0,700y	0,753y	0,912y	0,760y	1,000										
Pyr	0,067	-0,240y	0,116	-0,314y	0,084	-0,048	-0,133	0,303y	0,405y	0,445y	0,330y	0,442y	0,399y	0,243y	0,359y	0,366y	0,097	0,180d	0,261y	0,273y	0,283y	0,380y	0,410y	0,266y	0,666y	0,635y	0,739y	0,865y	0,666y	0,929y	1,000									
BaA	0,154d	-0,123	0,179d	-0,295y	-0,009	0,025	-0,028	0,266y	0,313y	0,350y	0,206y	0,263y	0,297y	0,187d	0,252y	0,259y	0,066	0,165d	0,199y	0,136	0,179d	0,327y	0,332y	0,175d	0,622y	0,579y	0,613y	0,547y	0,671y	0,600y	0,548y	1,000								
Chr	0,063	-0,203y	0,094	-0,428y	0,061	0,022	-0,102	0,194y	0,180d	0,260y	0,263y	0,291y	0,250y	0,135	0,155d	0,086	-0,084	0,054	0,160d	0,090	0,085	0,219y	0,266y	0,091	0,654y	0,729y	0,631y	0,747y	0,714y	0,724y	0,591y	0,706y	1,000							
BbF	0,112	-0,072	0,091	-0,253y	-0,018	-0,042	-0,060	0,140	0,237y	0,194y	0,215y	0,286y	0,169d	0,163d	0,110	0,070	-0,005	0,101	0,161d	0,160d	0,091	0,227y	0,206y	0,091	0,597y	0,567y	0,667y	0,718y	0,705y	0,714y	0,656y	0,613y	0,685y	1,000						
BkF	0,095	-0,212y	0,044	-0,420y	0,035	0,000	-0,046	0,148d	0,279y	0,252y	0,282y	0,268y	0,206y	0,087	0,122	0,075	-0,063	0,106	0,159d	0,174d	0,083	0,217y	0,235y	0,068	0,664y	0,677y	0,688y	0,717y	0,654y	0,713y	0,667y	0,606y	0,719y	0,851y	1,000					
BaP	0,091	-0,214y	0,086	-0,324y	0,060	-0,030	-0,072	0,185d	0,299y	0,311y	0,264y	0,373y	0,214y	0,172d	0,190d	0,233y	0,006	0,148	0,169d	0,225y	0,184d	0,302y	0,355y	0,219y	0,616y	0,605y	0,638y	0,662y	0,669y	0,660y	0,640y	0,586y	0,667y	0,726y	0,761y	1,000				
Ind	0,125	-0,060	0,179d	-0,267y	-0,129	-0,061	-0,009	0,212y	0,389y	0,329y	0,222y	0,377y	0,246y	0,168d	0,193d	0,180d	0,049	0,150d	0,154d	0,239y	0,135	0,309y	0,269y	0,179d	0,493y	0,446y	0,571y	0,626y	0,567y	0,603y	0,638y	0,561y	0,593y	0,827y	0,757y	0,721y	1,000			
DahA	0,039	-0,147d	0,104	-0,339y	0,048	0,024	-0,048	0,207y	0,365y	0,331y	0,262y	0,447y	0,293y	0,163d	0,231y	0,198y	0,023	0,138	0,149d	0,224y	0,171d	0,305y	0,353y	0,174d	0,610y	0,530y	0,647y	0,690y	0,667y	0,682y	0,678y	0,541y	0,631y	0,815y	0,802y	0,734y	0,870y	1,000		
BghiP	0,091	-0,198y	0,143	-0,375y	-0,006	-0,015	-0,097	0,195y	0,322y	0,339y	0,308y	0,318y	0,234y	0,139	0,178d	0,189d	0,038	0,147	0,160d	0,200y	0,120	0,327y	0,275y	0,170d	0,586y	0,617y	0,616y	0,698y	0,673y	0,669y	0,652y	0,618y	0,728y	0,817y	0,824y	0,874y	0,848y	1,000		

d: % 95 güven aralığı; n: anlamlı ilgileşim, y: % 99 güven aralığı; n: anlamlı ilgileşim

Yağış kimyası çalışmalarında, H^+ ile asitliliğe sebep olan SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri arasında yüksek seviyede ilgileşimler beklenmektedir. Bu çalışmada, H^+ ile hiçbir kimyasal tür arasında anlamlı derecede pozitif ilgileşim görülmemiştir. H^+ türünün Ca^{2+} , Mg^{2+} ve NH_4^+ türleri ile nötrleşmesi, H^+ ile SO_4^{2-} ve NO_3^- arasındaki ilgileşimi maskeleymiştir. Ayrıca nötrleşmeye sebep olan Ca, Mg ve NH_4^+ türleri, SO_4^{2-} ve NO_3^- ile anlamlı seviyede ilgileşim göstermiştir. H^+ ile PAH'lar arasındaki negatif ve düşük seviyedeki ilgileşim katsayıları, mevsimselliğin etkisi olarak ortaya çıkmaktadır. H^+ ile PAH türleri, soğuk dönemde beraberce yüksek birikim değerlerine sahiptirler. SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri arasındaki 0,959'luk yüksek ilgileşim değeri ve $nssSO_4^{2-}$ için hesaplanan % 86'lık değer, bu iki türün de kaynaklarının ortak ve temel olarak endüstriyel yanma olduğunu ortaya koymaktadır.

Hayvan atıklarından buharlaşma, sentetik gübreler, biokütle yakımı, atık ve endüstriyel işlemler gibi farklı kaynakların olan yaş birikimindeki NH_4^+ türünün, Türkiye'de yağış kimyası üzerine yapılan çalışmalarda temel kaynağı genel olarak tarım ve hayvancılık faaliyetleri olarak gösterilmiştir [Al-Momani et al., 1995a], [Alagha and Tuncel, 2003], [Başak and Alagha, 2004], [Demirak et al., 2006], [Kaya and Tuncel, 1997], [Okay et al., 2002], [Özsoy et al., 2008], [Topçu et al., 2002]. NH_4^+ ile Ca ve Mg türleri arasında olan 0,490 ve 0,455'lik ilgileşim değerleri bu türün kaynaklarından birinin toprak olduğunu, Ni ile 0,488'lik ilgileşim değeri göstermesi endüstriyel kaynaklardan da gelebileceğini göstermektedir.

Türkiye'de ve diğer Akdeniz bölgelerinde olduğu gibi temel kaynağı toprak olan Ca elementi, tüm inorganik türlerle anlamlı seviyede pozitif ilgileşimler göstermiştir. Ca elementinin en yüksek ilgileşim gösterdiği tür Mg elementidir. Sahip oldukları ortak kaynaklar ve nötralizasyonda etkin olmaları, Ca ve Mg arasında 0,722'lik ilgileşim değerini ortaya çıkarmıştır.

Si, Al ve Fe kendi aralarına 0,717 ile 0,810 arasında değişen ve yüksek sayılabilecek ilgileşim değerlerine sahiptirler. Si ve Fe ortak olarak Ca, Mg, Cr, Cu, Mn ve Pb türleri ile anlamlı derecede ilgileşim değerleri göstermişlerdir. Al ise bu türlere ek olarak SO_4^{2-} ve NO_3^- ile sırasıyla 0,425 ve 0,478'lik ilgileşim değerlerine sahiptir. Temelde toprak kaynaklı olan Si, Al ve Fe türlerinin eser elementlerle gösterdiği anlamlı ilgileşimler, endüstriyel işlemler sonucunda oluşan partikül maddelerde beraberce yer aldıklarına bir gösterge olabilir. Diğer bir görüş te, sıcak dönemde daha

fazla miktarda yaş ve kuru birikim değerlerine sahip olan Si, Al ve Fe türlerinin yine sıcak dönemlerdeki kuru birikim değerleri daha fazla olan eser elementlerle (Pb hariç) aynı zaman diliminde aynı bölgede ya da kaynakta bulunarak beraberce yaş birikim yoluyla giderilmeleridir.

Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb gibi eser elementler ile SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri arasında pozitif ve anlamlı sayılabilecek ilgileşimler bulunmaktadır. Çalışmadaki eser elementler kendi aralarında da anlamlı ilgileşimlere sahiptirler. Diğer eser elementlere kıyasla inorganik türlerle en çok ilgileşimde bulunan tür Mn'dir. Karasal zenginleşme değeri 10'un altında olan, toprak dışında düşük seviyede zenginleşen ve % 63'lük yüksek sayılabilecek çözünürlük değeri ile diğer eser elementlere göre farklı bir profil çizen Mn, kaynaklarının karmaşık yapıda olduğunu düşündürmektedir.

PAH türlerinin büyük çoğunluğu, SO_4^{2-} ve NO_3^- türleri ile 0,200 - 0,445 arasındaki değerlerle anlamlı ilgileşimler göstermiştir. Bu durum, PAH'ların da temel kaynaklarından en önemlisinin endüstriyel yanma işlemleri olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca NO_3^- ve PAH'lar arasındaki anlamlı ilgileşimler, özellikle daha yüksek ilgileşim katsayılarına sahip olan yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri ile NO_3^- türünün ortak kaynaklarının motorlu araçlar olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca PAH türlerinin tamamı, ZF_k değerleri 10'un üzerinde olan ve yanma faaliyetleri sonucu atmosfere salındıkları bilinen Ni türleri ile de anlamlı ilgileşimler göstermişlerdir. Yüksek molekül ağırlıklı türlerden Bap, Ind, DahA ve BghiP ve bunlara ek olarak Pyr ile Cr türü arasında da anlamlı ilgileşimler görülmüştür. Bu durum bu beş PAH türü ile Cr'nin özellikle aynı kaynaktan yayılabileceğini göstermektedir. PAH türlerinin kendi aralarında gösterdikleri ilgileşimlere bakıldığında ise hafif, orta ve yüksek molekül ağırlıklı gruplardaki türlerin, aynı grupta bulundukları türlerle daha yüksek ilgileşim göstermiş oldukları sonucuna varılmıştır.

4.4.3. Faktör Analizi

Öncelikle tüm inorganik ve organik türler için toplamda 31 parametre için faktör analizi yapılmış olup, artan parametre sayısının faktörlerin anlamlarını yitirmesine neden olduğu ve veri setinin kabul edilebilir ölçüde açıklanabilmesi için yaklaşık olarak 10 faktörün oluşturulması gerekebileceği sonucuna varılmıştır. Bu sebepten dolayı,

inorganik kısım ile Σ PAH'lar için ayrı, her bir PAH türünü kapsayan veri seti için ayrı olmak üzere iki farklı faktör analizi çalışması yapılmıştır.

Çalışma boyunca AYÖ ile toplanan 187 adet yaş birikim örneğinin ardışık olmayan bölümünün (59 adet), ardışık olan bölümünün (128) ve tüm örneklerin toplam kısımlarına (çözünen + çözünmeyen) inorganik türler ve Σ PAH'lar için toplamda 17 parametreye uygulanan faktör analizi sonuçları Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18: Üç farklı örnek grubu için inorganik türlerin ve toplam PAH'ların faktör analizi sonuçları.

Türler	Tüm örnekler			Ardışık olmayan örnekler			Ardışık örnekler		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Cl ⁻	-0,003	0,170	0,933	0,031	0,957	0,073	-0,019	0,205	0,911
NO ₃ ⁻	0,327	0,753	0,363	0,390	0,555	0,647	0,249	0,818	0,249
SO ₄ ²⁻	0,252	0,728	0,496	0,304	0,569	0,669	0,163	0,791	0,444
NH ₄ ⁺	-0,046	0,607	0,518	-0,033	0,601	0,484	-0,036	0,615	0,524
Na	0,078	0,191	0,933	0,132	0,936	0,146	0,051	0,188	0,930
K	0,420	0,074	0,501	0,395	0,611	0,326	0,502	-0,043	0,400
Mg	0,286	0,241	0,869	0,356	0,868	0,262	0,240	0,202	0,878
Ca	0,419	0,519	0,422	0,338	0,375	0,719	0,541	0,400	0,471
Si	0,895	0,060	0,101	0,836	0,107	0,303	0,915	-0,023	0,072
Al	0,909	0,150	0,130	0,919	0,177	0,113	0,911	0,197	0,071
Fe	0,865	0,142	0,067	0,932	0,152	0,116	0,815	0,188	-0,013
Cr	0,574	0,520	-0,107	0,624	0,050	0,431	0,525	0,582	-0,185
Cu	0,553	0,587	0,158	0,615	0,290	0,553	0,545	0,581	0,132
Mn	0,550	0,665	0,249	0,523	0,357	0,658	0,530	0,700	0,175
Ni	0,034	0,833	0,055	0,175	0,064	0,851	-0,025	0,782	0,110
Pb	0,501	0,295	0,202	0,536	0,182	0,495	0,510	0,258	0,214
Σ PAH'lar	0,076	0,699	-0,022	0,045	0,076	0,800	-0,090	0,638	0,122
Varyans (%)	27,9	22,3	20,2	30,5	28,6	18,0	26,5	22,4	20,0
Toplam	70,4			77,1			68,9		

Üç farklı örnek grubundaki inorganik türler ve Σ PAH'lar için yapılan faktör analizleri sonucunda tüm türler üç farklı gruba ayrılmıştır. Her bir faktörü temsil eden türlerin belirlenmesinde, faktör değerleri 0,5'in üzerinde olma koşulu aranmıştır. Tüm örnekler, ardışık olmayan örnekler ve ardışık örnekler için yapılan faktör analizleri, uygulandıkları veri setlerinin sırasıyla % 70,4'ünü, % 77,1'ini ve % 68,9'unu ifade edebilmişlerdir. Aynı faktörde bulunan ve o faktörü temsil eden türlerin birbirleri

arasında yüksek korelasyonlar bulunmakta ve bu türlerin aynı kaynaktan ya da benzer kaynaktan gelmeleri muhtemeldir.

Tüm örneklerle ait birinci faktörde Si, Al, Fe, Cr, Cu, Mn ve Pb türleri baskındır. Toprak kaynaklı elementlerden olan Si, Al ve Fe türlerinin faktördeki değerleri sırasıyla 0,895, 0,909 ve 0,865 olup Cr, Cu, Mn ve Pb türlerine göre faktörde daha etkin rol oynamaktadırlar. Çalışmamız için ZF_k değeri 5,33 olarak ölçülen Mn türünün de bu grupta olması doğaldır. Fakat Cr, Cu ve Pb türleri toprak dışında zenginleşmiş ya da aşırı zenginleşmiş türlerdir. Toprak yapısının bölgesel olarak değişiklik göstermesi, özellikle kentsel ve endüstriyel bölge atmosferlerinde yüksek konsantrasyon değerlerine sahip kararlı yapıdaki eser elementlerin kuru birikim yoluyla toprakta depolanmaları gibi sebeplerden ötürü bu eser elementlerin toprak elementlerine katılımları ya da beraberce yüksek ilgileşim göstermeleri çalışma bölgesi için daha önce gözlemlenen bir durumdur [Başak and Alagha, 2004], [Karaca, 2005], [Uygur, 2008]. Dolayısıyla birinci faktörün temsil ettiği kaynak türü toprak/karasal olarak belirlenmiştir.

Tüm örneklerle ait ikinci faktörde etkin olan türler faktör değerlerine göre Ni, NO_3^- , SO_4^{2-} , ΣPAH 'lar, Mn, NH_4^+ , Cu, Cr ve Ca'dır. Bu faktörde yanma işlemleri sonucu oluşan türlerin ağırlığı çok daha fazladır. Ca'nın bu faktörde görülmesi nötralizasyon etkisi ile açıklanabilir çünkü önceki bölümlerde (Bölüm 4.3.3) Ca'nın nötralizasyonda en etkin tür olduğu belirtilmişti. NH_4^+ türünün bu faktörde yer alması yerine birinci faktörde yer alması beklenmekteydi çünkü Türkiye'de yapılan benzer çalışmalarda NH_4^+ türünün temel kaynağı olarak tarım ve hayvancılık faaliyetleri belirtilmişti. Bölgede yapılan yoğun tarım ve hayvancılık faaliyetlerinin örnekleme noktasına göre B-KKB sektöründe yer alması, örnekleme süresince bu sektörden esen rüzgar yönü frekansının % 10 civarında olması, NH_4^+ türünün nötralizasyondaki zayıf etkisi ve soğuk dönemde sıcak döneme göre daha fazla yaş birikim değerine sahip olması, bu türün kaynağının daha çok yanma olduğunu ve bu sebepten dolayı ikinci faktörde yer aldığı ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Ni, Mn, Cr ve Cu türleri hem birinci hem de ikinci faktörde yer almışlardır. Bu durumda, Ni, Cr ve Cu türlerinin bilinen temel kaynaklarının endüstriyel emisyonlar olması itibarıyla, birinci faktöre nazaran ikinci faktörü daha fazla temsil etmiş olduklarının kabulü daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

Üçüncü faktörün temsil ettiği kaynağın deniz olduğu çok belirgindir. Çünkü bu faktörde, 0,933'lük eşit ve oldukça yüksek sayılabilecek değerlerle başı çeken türler Na ve Cl⁻ türleridir. Bu iki türden sonra deniz kaynaklı oranının % 58 olarak hesaplandığı Mg gelmektedir ve 0,869 gibi yüksek bir faktör değerine sahiptir.

Ardışık olmayan örnekler için yapılan faktör analizi sonucunda birinci faktörde yer alan türler önem seviyelerine göre Al, Fe, Si, Cr, Cu, Pb ve Mn olarak sıralanmaktadır. Aynı türler, tüm örneklerin birinci faktöründe de benzer sırada yer almaktaydı. Buradaki birinci faktör de temsil ettiği kaynak bakımından toprağı işaret etmektedir. Tüm örneklerin faktör sırasına kıyasla üçüncü sırada yer alan deniz faktörü, ardışık olmayan örneklerde ikinci faktör olarak yanma faktörünün önünde yer almaktadır. NO₃⁻ ve SO₄²⁻ türlerinin bu faktörde yer almaları nötralizasyon etkisi ile açıklanabilir çünkü Ca'dan sonra nötralizasyonda etkin olan ikinci tür Mg'dir ve bu türün bu faktöre katkısı oldukça kuvvetlidir. Tüm örneklerle ait üçüncü faktöre kıyasla bu örnek tipinin üçüncü faktöründe NH₄⁺ ve Cr türleri yer almamaktadır. Bu faktörün işaret ettiği kaynak da temel olarak yanmadır.

Ardışık örneklerin faktör analizi incelendiğinde ortaya çıkan faktörler, tüm örnekler için oluşan faktörler ile oldukça benzerdirler. Toplam örnek sayısının yaklaşık % 70'ini ardışık örnekler oluşturduğundan bu sonuç oldukça normaldir. Tüm örneklerin ikinci faktöründe yer alan Ca ve üçüncü faktöründe yer alan K, ardışık örneklerin birinci faktöründe yer almışlardır. Burada tüm toprak elementleri birinci faktörde, yanma işlemleri sonucunda olan türler ikinci faktörde ve denizden kaynaklı türler de üçüncü faktörde yer almakta olup türlerin gruplanmaları bu örnek tipinde daha belirgin olarak gerçekleşmiştir. En önemli belirsizliği, ikinci ve üçüncü faktörlerde katkısı olan NH₄⁺ türü oluşturmaktadır.

Tüm örnekler, ardışık olmayan örnekler ve ardışık örneklerde ölçülen PAH'lar için ayrıca yapılan faktör analizi sonuçları Tablo 4.19'da gösterilmiştir. Tüm örnekler, ardışık olmayan örnekler ve ardışık örnekler için yapılan faktör analizleri, uygulandıkları veri setlerinin sırasıyla % 81,6'sını, % 81,8'ini ve % 82,3'ünü ifade edebilmişlerdir.

Tüm örnekler için yapılan faktör analizi sonucunda oluşan birinci faktörde sadece yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri yer almıştır. Bu durumda birinci faktör trafik emisyonları ile açıklanabilir. Pyr, Flt, Phe ve Flu türleri endüstriyel yakma, atık

yağların yakılması ve kent bölgelerindeki çeşitli yanma işlemlerini belirtmektedirler. Dolayısıyla ikinci faktör karışık yanma işlemlerini temsil etmektedir. Yapılan benzer çalışmalarda Acy, Ace ve Ant türleri, çimento fabrikalarından çıkan tipik türler olarak belirtilmişlerdir. Ayrıca Chr'nin bu grupta olması yanmada kömür kullanımını belirtmektedir [Azimi et al., 2005], [Baek et al., 1991], [Ravindra et al., 2008].

Tablo 4.19: Üç farklı örnek grubu için PAH'ların faktör analizi sonuçları.

PAH'lar	Tüm örnekler			Ardışık olmayan örnekler			Ardışık örnekler		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Acy	0,196	0,488	0,671	0,170	0,739	0,452	0,190	0,495	0,682
Ace	0,175	0,540	0,677	0,360	0,802	0,181	0,126	0,671	0,578
Flu	0,300	0,656	0,525	0,274	0,790	0,379	0,340	0,668	0,486
Phe	0,399	0,779	0,385	0,356	0,504	0,639	0,444	0,774	0,385
Ant	0,396	0,453	0,592	0,469	0,647	0,370	0,392	0,416	0,616
Flt	0,380	0,824	0,295	0,362	0,333	0,796	0,379	0,834	0,297
Pyr	0,414	0,820	0,208	0,325	0,282	0,846	0,427	0,805	0,219
BaA	0,417	0,113	0,760	0,596	0,547	0,104	0,338	0,164	0,814
Chr	0,436	0,289	0,690	0,689	0,443	0,017	0,382	0,506	0,612
BbF	0,756	0,382	0,370	0,758	0,295	0,385	0,747	0,395	0,406
BkF	0,718	0,351	0,386	0,851	0,282	0,270	0,612	0,524	0,323
BaP	0,607	0,382	0,443	0,759	0,283	0,382	0,591	0,410	0,524
Ind	0,894	0,250	0,195	0,774	0,187	0,478	0,916	0,217	0,194
DahA	0,824	0,356	0,225	0,767	0,276	0,461	0,844	0,309	0,229
BghiP	0,832	0,264	0,365	0,867	0,280	0,332	0,799	0,308	0,354
Varyans (%)	31,9	26,0	23,8	36,4	24,1	21,4	29,8	29,2	23,3
Toplam	81,6			81,8			82,3		

Ardışık olmayan örnekler için oluşturulan faktör analizi sonuçlarında, trafik kaynağını işaret eden türlerin tamamı birinci faktörde toplanarak daha belirgin hale gelmişlerdir. Tüm örneklerin faktör sırasına kıyasla üçüncü sırada yer alan yerel endüstri ve kömür yanması faktörü, ardışık olmayan örneklerde ikinci faktör olarak karışık yanma faktörünün önünde yer almaktadır.

Ardışık örneklerin faktör analizi incelendiğinde ortaya çıkan faktörler, tüm örnekler için oluşan faktörler ile oldukça benzerdirler. Burada da birinci faktör trafik, ikinci faktör karışık yanma işleri, son faktör ise yerel endüstri ve kömür yanması kaynaklarını ifade etmektedirler.

4.4.4. Tanılama (Diagnosis) PAH Oranları

Bazı PAH türlerinin birbirine olan oranları, PAH'ların projenik, petrojenik veya fitojenik kökenleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. PAH'ların kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bu yöntem, PAH'ları konu alan çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [Baek et al., 1991], [Demircioglu et al., 2011], [Gaga and Tuncel, 2003], [Hanedar et al., 2011], [Köprü et al., 2012], [Manoli et al., 2000]. Literatürde, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA ve Chr gibi bazı işaretleyici/belirleyici PAH türlerinin tanılama (diagnosis) oranları ve bu oranların işaret ettikleri kaynaklar hakkında kapsamlı incelemelerin yapıldığı çalışmalar referans alınarak, çalışmamızın soğuk, sıcak ve tüm döneminde yaş birikim örneklerinde ölçülen PAH'ların tanılama oranları hesaplanmış ve çalışma bölgesinde incelenen PAH'ların muhtemel kaynakları belirlenmiştir (Tablo 4.20) [Budzinski et al., 1997], [Ravindra et al., 2008], [Wang et al., 2010], [Yunker et al., 2002].

Tablo 4.20: Tanılama (diagnosis) PAH oranları ve PAH'ların muhtemel kaynakları.

Tanılama (diagnosis) PAH oranları	Referans Değer	Kaynaklar	Soğuk dönem	Sıcak dönem	Tüm dönem
Phe / Ant	> 10	Petrol kaynaklı	-	-	-
	< 10	Yanma kaynaklı	3,18	3,60	3,37
Flt / (Flt + Pyr)	< 0,40	Yanmamış petrol	-	0,39	-
	0,40 - 0,50	Sıvı fosil yakıtlar	0,49	-	0,44
	> 0,50	Kömür ve ağaç	-	-	-
BaA / (BaA + Chr)	> 0,35	Yanma kaynaklı	0,44	0,46	0,45
	< 0,20	Petrol kaynaklı	-	-	-

Phe/Ant oranı tüm aylarda 10'dan küçük olarak hesaplanmıştır. Bu oranın 10'dan küçük olması, PAH'ların fosil yakıtların yakılmasından kaynaklandığını işaret etmektedir.

Flt/(Flt+Pyr) oranları ise dönemsel olarak 0,39 ile 0,49 arasında değişim göstermiştir. 0,4 değerinden küçük olan oranlar petrojenik kaynaklara işaret ederken 0,5'den büyük oranlar yakma proseslerini göstermektedir. 0,4 ile 0,5 arasındaki oranlar ise sıvı fosil yakıtların yakıldığının bir belirticidir. Çalışmadaki Flt/(Flt+Pyr) oranlarını dikkatlice incelediğimizde, aylık oranların 0,5'in üzerinde olduğu Kasım,

Aralık ve Şubat aylarında PAH'ların daha çok kömür ve ağaç yakılması gibi işlemlerden kaynaklandığı, PAH'ların sıcak dönemdeki kaynaklarının ise katı yağlar, dizel ve şist yağı gibi petrojenik türler olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm dönem için ortaya çıkan 0,44 değerindeki Flt/(Flt+Pyr) oranı, PAH kaynaklarının çeşitli türlerdeki fosil yakıtların yakılması olabileceğine işaret etmektedir.

BaA/(BaA+Chr) oranlarının 0,35'den büyük olduğu durumlarda PAH'ların temel kaynağının yanma işlemleri, 0,2'den küçük olduğu durumlarda petrojenik türlerin temel kaynak olarak öne çıktığı, 0,2 ile 0,35 arasında olması durumunda ise PAH kaynaklarının hem yanma hem de petrojenik olduğu bilinmektedir. Son olarak, çalışmamız için hesaplanan BaA/(BaA+Chr) oranlarının dönemsel ortalamaları 0,44 ile 0,46 arasında değişim göstermiş olup aylık BaA/(BaA+Chr) oranları incelendiğinde bu oranlarda ciddi farklılıkların meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Ortalama olarak 0,45 olan bu oran, PAH'ların kömür, ağaç, gaz yağı ve dizel yakıtlar gibi fosil yakıtların yanma işlemlerinden kaynaklandığına işaret etmektedir.

4.4.5. Birikim Miktarlarının Rüzgar Yönlerine Göre Değişimleri

Çalışma süresince yaş birikim değerleri incelenen türlerin muhtemel yerel kaynaklarının belirlenebilmesi için, bölgenin kirletici kaynakları hakkında bir dizi çalışma yapılmıştır. Örneklem noktasına göre her bir rüzgar yönünde ya da rüzgar yönlerinin birleşiminde olan sektörlerde bulunan temel kaynaklar ile örneklem noktasına göre geniş çapta var olan taş, kum ve kömür ocakları gibi açık yüzeyli toprakların gösterimi Tablo 4.21 ve Şekil 4.97'da verilmiştir. Şekil 4.97'deki beyaz renkli poligonlar açık yüzeyli toprakları belirtmektedir (maps.google.com'dan üretilmiştir).

Tablo 4.21: Örnekleme noktasına göre rüzgar yönlerindeki temel kaynaklar.

Rüzgar Yönü	Kaynaklar ve kaynak tipleri
K	TEM otoyolu, endüstri, yerleşim, tarım, Karadeniz
K - KD - DKD	TEM otoyolu, endüstri, yerleşim, tarım, taş, kum ve maden ocakları, Karadeniz
D	TEM otoyolu, endüstri, yerleşim, İstanbul Boğazı
DGD	TEM otoyolu, endüstri, yerleşim, Marmara denizi
GD - GGD - G	E-5 otoyolu ve bağlantı yolları, endüstri, yerleşim, Marmara denizi
GGB - GB	Yerleşim, tarım, çimento fabrikası, taş ocağı, E-5 otoyolu ve bağlantı yolları, Marmara denizi
BGB - B	Yerleşim, tarım, endüstri, taş ocağı, TEM, E-5 otoyolu ve bağlantı yolları, Marmara denizi
BKB - KB - KKB	Yerleşim, tarım, endüstri, taş, kum ve maden ocakları, TEM, E-5 otoyolu ve bağlantı yolları



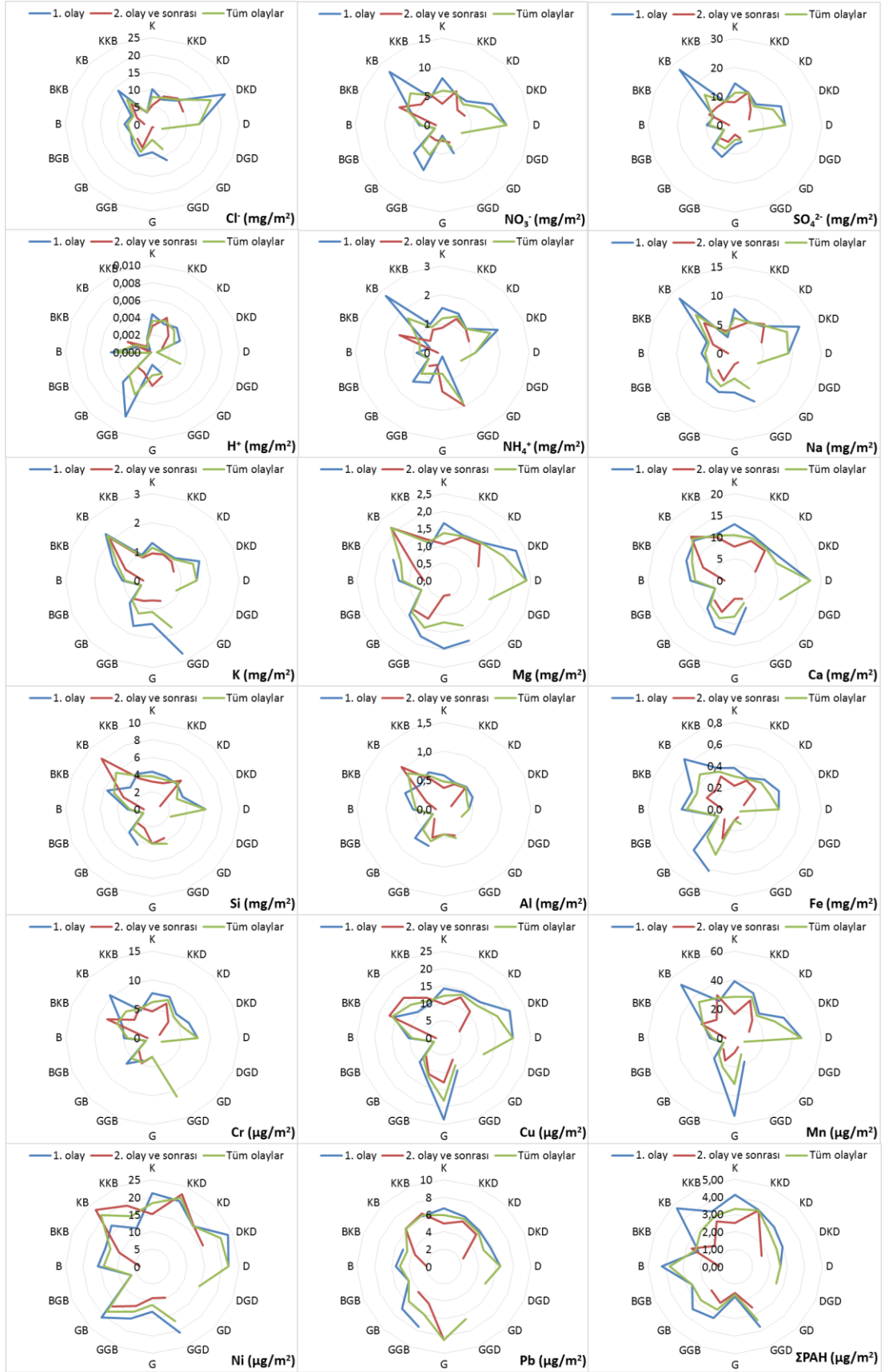
Şekil 4.97: Açık yüzeyli taş, kum ve maden ocaklarının örnekleme noktasına göre konumları.

Bazı yağış olaylarının meydana geldiği zamanlarda kaydedilen rüzgar yönleri çok az sayıda tekrerrür etmiş ve bunun yanında bu yönler için çok yüksek birikim değerleri ölçülmüştür. Bu durumun, genel değerlendirmede hatalara sebep olacağından, çalışma süresince elde edilen türlerin birikimlerinin en yüksek % 10'nuna denk gelen epizot değerler veri setinden çıkarılmıştır. Çalışmada ölçülen türlerin muhtemel yerel kaynaklarının belirlenebilmesi için, ardışık olmayan, ardışık olan ve tüm örneklerde

ölçülen türlerin her bir rüzgar yönüne ait yaş birikim ortalamaları hesaplanmıştır. İnorganik türlerin ve Σ PAH'ların rüzgar yönlerine göre gösterdikleri ortalama değerler Şekil 4.98'de gösterilmiştir. Cl^- , Na ve Mg'nin birikim değerlerinin en çok etkilendikleri yönler KB ile DKD arasında değişmekte olup Karadeniz'i işaret ederken B ve GB yönleriyle Marmara denizini belirten birikim değerleri de görülmüştür.

SO_4^{2-} , NO_3^- ve H^+ türlerinin birikim değerlerinin en çok etkilendiği yönler KB ile D arasında yer almaktadır. Bu yönlerdeki muhtemel kaynaklar trafik, endüstri ve yerleşim alanlarından oluşan emisyonlardır. Bu üç tür için ortak olan GB yönündeki çimento fabrikası, yerleşim alanları ve trafik aktiviteleri de önemli bir kaynaklardır.

Ca, Si, Al, Fe ve K gibi topraktaki miktarları zengin olan türleri etkileyen temel yönler KKD ve KB yönleridir. Bu yönlerde bulunan taş, kum ve maden ocakları ve ayrıca tarım faaliyetlerinin yapıldığı yüzeyleri açık olan topraklar, bölge atmosferindeki toprak elementleri bütçesini kontrol eden en temel kaynaklardır. Çimento fabrikalarının emisyonlarında da bu element grubunun bulunduğu düşünülürse, ilgili şekilde görülen GB'lı yönlerden taşınan yerel endüstri emisyonları bu beş element için diğer bir kaynaktır. Ni, Pb, Cr ve Σ PAH'ların etkilendikleri baskın bir yön olmasa da bu türlerin K ve G yönlerinde bulunan kaynaklardan daha fazla etkilendikleri görülmektedir. Ni, Cr ve NH_4^+ türlerinin etkilendikleri rüzgar yönlerinin dağılımları da kendi aralarında benzerlikler göstermektedir. Bu üç element için de KB ve D yönleri etkili yönler olup bu yönlerde ortak olarak TEM otoyolu, endüstri ve yerleşim kaynakları bulunmaktadır.



Şekil 4.98: İnorganik türlerin ve ΣPAH'ların rüzgar yönlerine ait ortalama birikim değerleri.

4.4.6. Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu

Ardışık örnekleyiciler kullanmadan yapılan yağ birikim çalışmaları kapsamında toplanan yağ birikim örneklerinde yapılan kimyasal tayinler, bulut içi ve bulut altı mekanizmaları ile atmosferden temizlenen türlerin toplamını vereceği için bu kapsamda elde edilen veriler ile yerel ve uzak bölgelerin yağ birikime olan etkilerini birbirinden ayırmak genellikle mümkün olmamaktadır. Literatürde rapor edilen bilgilere göre, yağışın ilk evrelerinde yerel kirliliğe ait gaz ve partikül türlerin atmosferden yıkanmaları sonucunda toplanan yağ birikim örneklerindeki kirlilik değerleri, yağışın ilerleyen evrelerindeki kirlilik değerlerine göre çoğu zaman daha yüksek ölçülmektedirler [Akkoyunlu et al., 2003], [Alagha et al., 2010], [Baez et al., 1993], [Jaffrezo and Colin, 1987], [Mangoni et al., 1998], [Şaylan et al., 2011], [Uygur, 2008]. Çalışmamız kapsamında toplanan ardışık birikim örneklerinde de, ardışık alt olayların sayısı arttıkça türlerin birikim değerlerinde ilk olay sonrasında ve son olayda ortalama olarak % 50 ile % 80 oranında azalmalar görülmüştür.

Yağışın ilk evrelerinde yerel kirliliğin büyük bir bölümü bulut altı yağ birikim mekanizması ile atmosferden temizlenmiş olup yağışın ilerleyen evrelerinde toplanan yağ birikim örneklerinin kimyasal içeriğini artık uzak bölgelerdeki türleri örnekleme bölgesine taşıyan ve bırakan bulut içi yağ birikim mekanizması kontrol etmektedir. Çalışmada kullanılan ardışık yağmur örnekleyici sistemi ve bu sistem ile toplanan örneklerle ait sonuçlar, uzak mesafelerden taşınan yağış sistemlerinin çalışma bölgesine yaptıkları bulut altı etkinin hangi bölgelerden kaynaklandığını değerlendirebilmemizi mümkün kılmaktadır.

Potansiyel Kaynak Etki Fonksiyonu (PSCF), atmosferdeki kimyasal türlerin izledikleri yolların ve kaynaklarının tayinlerinde sıklıkla kullanılmakta olan bir metottur [Anil et al., 2009], [Karaca et al., 2009], [Prospero et al., 2001], [Uygur et al., 2010]. Bu çalışmada da, bölgeye uzun mesafelerce taşınan, yağış kimyasında olası etkileri bulunan sistemlerinin kirlетici içeriği açısından hangi bölgelerden zenginleştiklerini belirleyebilmek amacıyla PSCF metodu kullanılmıştır.

Bu yöntem kullanılırken AYÖ ile toplanan ardışık olayların ilk alt olayları veri setinden çıkartılmıştır, çünkü ardışık örneklerin birinci alt olayları daha çok yerel kaynaklardan atmosfere yayılan türlerin birikimlerini içermektedir. PCSF uygulanacak

veri seti ikinci ve sonrasındaki alt olayları içeren ardışık yaş birikim örneklerini kapsamaktadır. Çalışma kapsamında incelenen parametre sayısının çok fazla olması sebebiyle üretilecek PSCF sonuçlarının daha etkin ve doğru bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla veri setini ortak özellikler gösteren alt gruplara ayırarak değerlendirmeler yapılmıştır. Alt gruplama işlemi adını verdiğimiz bu süreç; yağış olaylarının kimyasal profil özelliklerine göre değerlendirilebilmesine ve böylece farklı meteorolojik etkiler ve yağış sistemlerinin yağış özelliklerini nasıl etkilediğini ve sonuçta da bu farklılıkların hangi potansiyel kaynaklardan oluşabileceğini anlamaya yardım edebilecek etkin bir yöntemdir. Alt gruplara ayırma işlemi için istatistiksel bir yöntem kullanılması gerekir. Daha önceki bölümlerde faktör analizi yöntemi kullanılarak yaş birikim örneklerinin kimyasal profillerini esas alan alt gruplama çalışması detayları ile verilmiştir. FA analizleri eğer sadece bu bölümde ele alınacak olan ikinci ve sonrası yaş birikim alt olayları için tekrar çalıştırılırsa tam da bu bölümde yapılacak olan uygulama için uygun alt grupları temin edecektir.

Bu çerçevede PSCF’de kullanılacak olan veri setine faktör analizi uygulanmış olup alt yağış olayları 4 farklı faktör grubuna (alt gruplar) ayrılmıştır (Tablo 4.22).

Tablo 4.22: PSCF analizinde kullanılan alt grupların faktörleri.

Parametreler	Faktörler			
	1	2	3	4
Cl ⁻	,175	,921	-,010	,154
NO ₃ ⁻	,609	,326	,257	,535
nssSO ₄ ²⁻	,549	,366	,210	,591
NH ₄ ⁺	-,004	,361	,058	,755
Na	,215	,940	,089	,125
K	,804	,307	,236	-,117
Mg	,488	,748	,353	,120
Ca	,645	,483	,424	,169
Si	,497	,042	,793	,003
Al	,456	,088	,810	,206
Fe	,409	,009	,758	,200
Cr	,060	-,149	,294	,513
Cu	,819	,122	,171	,320
Mn	,700	,190	,304	,436
Ni	,248	,102	,070	,734
Pb	-,143	,317	,659	,252

Bunlardan ilki biokütle yanma işlemlerinin izci/işaretçi elementlerini taşımakta ve yanma işlemi sonrasında atmosferde ikincil yolla oluşan sülfat ve nitrat ile birlikte benzer davranışı göstermektedirler. Birinci faktör grubu bu nedenle 'biokütle yanması' işlemleri ile ilişkilendirilebilir. Bu gruptaki bakır ve mangan ise biyokütle yanma işlemi ile yürütülen endüstriyel faaliyetlere işaret etmektedir. İkinci faktör grubu tipik bir 'deniz faktörü'dür. Üçüncü grup benzer şekilde toprak kökenli elementler tarafından temsil edildiği için 'toprak faktörü' olarak belirlenmiştir. Son faktör grubu ise yapılan analiz sonucu elde edilen en zayıf varyasyon değerine sahip olan ve yüksek yanma işlemlerinin tipik izci metallerini de barındıran bir faktör grubudur. Bu nedenle son grup 'yüksek yanma işlem' grubu olarak isimlendirilebilir.

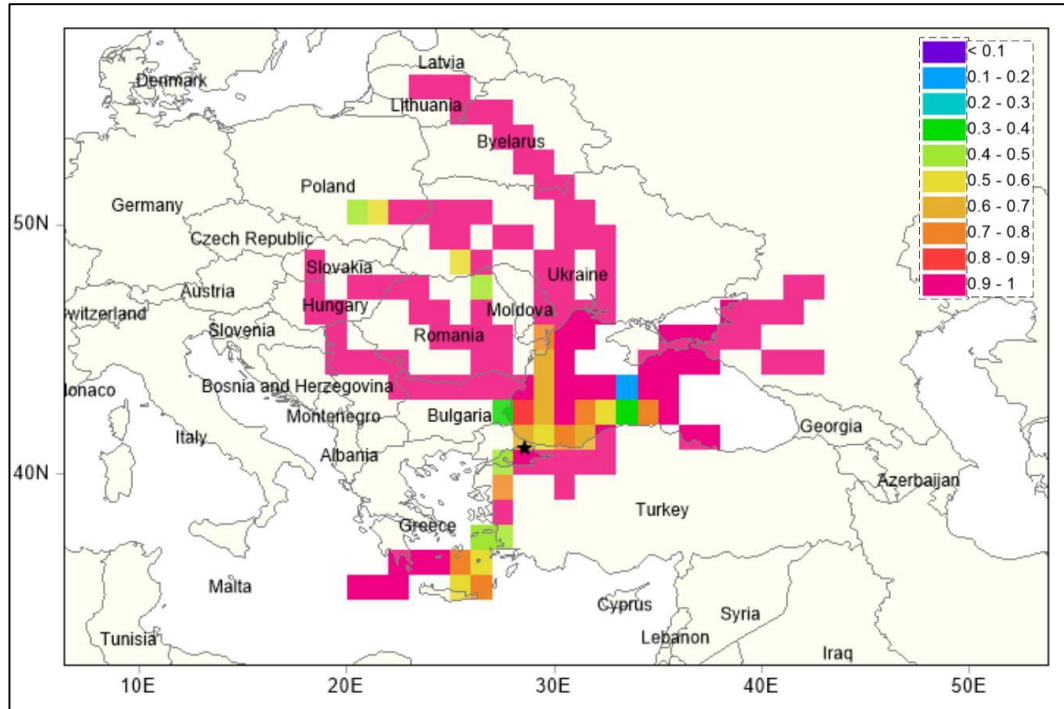
Faktör analizi sonuçlarına göre belirlenen faktörlere ait yükleme değerleri her bir örnek için hesaplanmıştır. Bu suretle toplam örnek sayısına eşit yeni bir veri seti (faktör yüklemeleri) oluşturulmuştur. Hesaplanan yeni veri setinde oluşan faktör yüklemelerinin en yüksek olasılık ve temsil özelliği olan ilk % 25'lik dilimi seçilmiş ve PSCF analizlerinde bu yükleme değerlerine ait örnekler kullanılmıştır.

Geri yörüngeler 500 m irtifa ve 48 saat için çalıştırılmış olup 1° x 1° (Enlem X Boylam) ızgara çözünürlüğü kullanılmıştır. Dört farklı faktör grubu için ayrı ayrı seçilmiş olan faktör yükleme örneklerinin ilk çeyrek dilimlerine karşılık gelen örneklerle ait PSCF haritaları hesaplanan geri yörüngeler kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 4.99 ile Şekil 4.102 arasında verilmiştir.

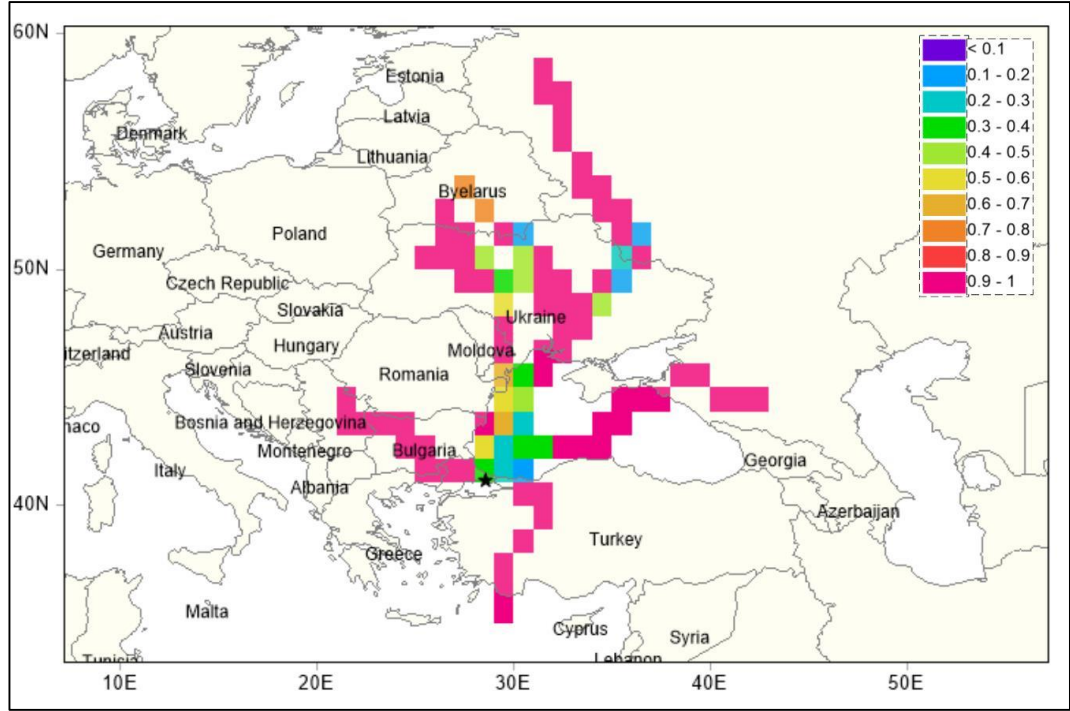
PSCF çalışmasından elde edilen haritalar, geri yörüngelerin irtifa bilgilerini içermez. Netice de bir birine çok benzeyen iki haritada mesela toprak ve deniz faktör grupları haritalarında olduğu gibi, tipik yörüngelerin yükselme özellikleri çok önemli rol oynamaktadır. Bu iki haritada benzer davranışlar gözlense de ilkinde; yani deniz grubunda yörüngeler yer seviyesine (bu durumda deniz seviyesi de denebilir) daha yakın hareket etmekte, ancak karasal bölgelerde özellikle de Karadeniz'e ulaşmadan önceki bölgelerde hızla yükselerek karasal kaynaklara ve toprak kökenli etkilere fazla maruz kalmamaktadırlar. Ancak üçüncü grup olan karasal faktör grubunda da yörüngeler tam tersi bir davranış ile Karadeniz üzerinde hızla yükselip deniz etkilerine daha az maruz kalmakta ancak karasal bölgelerde yer seviyesine yakın hareket ederek toprak kökenli elementlerce zenginleşmektedirler. Bu duruma çok benzer bir davranış, geri yörüngelerin irtifa bilgilerini ve davranışlarını detaylı bir şekilde tartışan

benzer çalışmalarda da rapor edilmiştir [Anil et al., 2009], [Karaca et al., 2009], [Uygur et al., 2010].

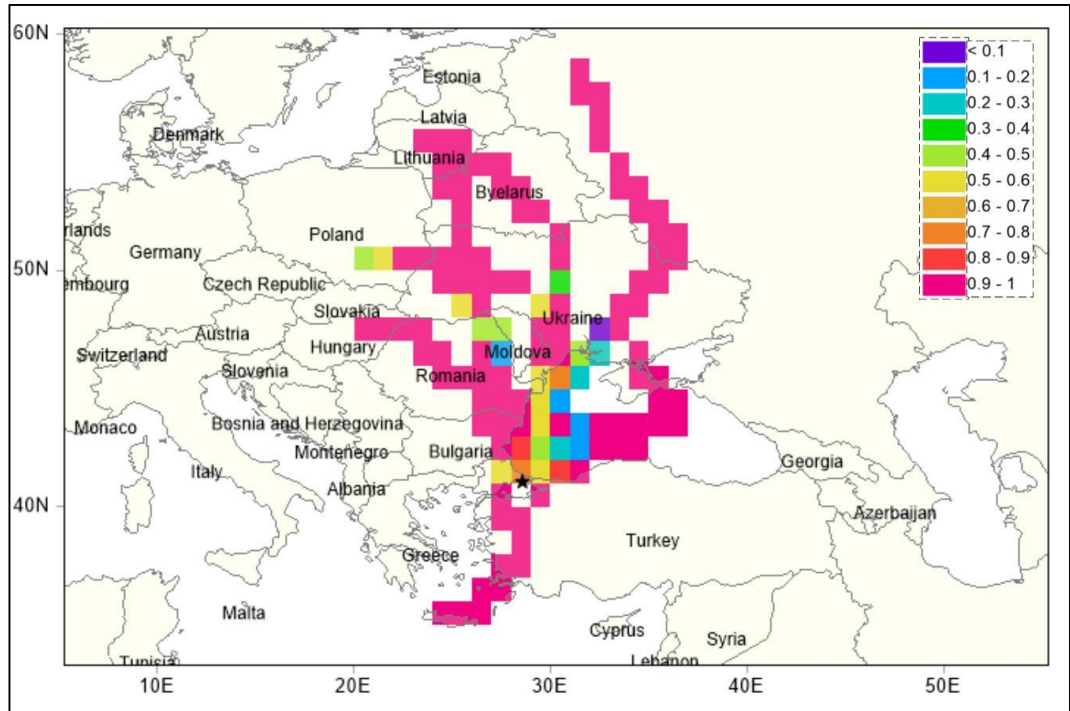
Fosil yakıtların kullanılması sonucu oluşan SO_4^{2-} , NO_3^- ve bazı eser elementlerin, atık gaz emisyonlarının azaltma/kontrol stratejilerinin etkin olmadığı ya da zayıf olduğu Kuzey ve Doğu Avrupa, Ukrayna, Rusya ve bazı Balkan ülkelerinden hava kütleleri ile taşınarak Türkiye'nin hava kalitesini ve yağış kimyasını etkiledikleri rapor edilmiştir [Karaca et al., 2009], [Tuncer et al., 2001], [Türküm et al., 2008], [Uygur et al., 2010]. Bu çalışmadaki PSCF analizi sonuçlarına göre, 1 ve 4 numaralı Faktör bileşenlerinden SO_4^{2-} , NO_3^- , Cr, Cu, Mn ve Ni türlerinin önceki çalışmalarda belirtilen benzer bölgelerde yağış bulutları içinde zenginleşerek Büyükçekmece atmosferine ulaştıkları ve bölgeyi yağ birikim yoluyla etkiledikleri ortaya konmuştur. Batı Karadeniz, Doğu ve Güneydoğu Marmara ve Ege'nin sahil şeridi gibi bölgelerde yapılan insan kaynaklı faaliyetlerin de çalışma bölgesine kirletici türler açısından potansiyel olarak etkili oldukları görülmektedir. Bölgeye yıl içinde rüzgarların daha çok KKD ve KD yönlerinden geldiği düşünülürse uzun mesafeli taşınımın insan kaynaklı kirleticileri taşıması açısından özellikle Ukrayna ve Rusya'dan olan sınır ötesi taşınımın önem taşıdığı görülmektedir.



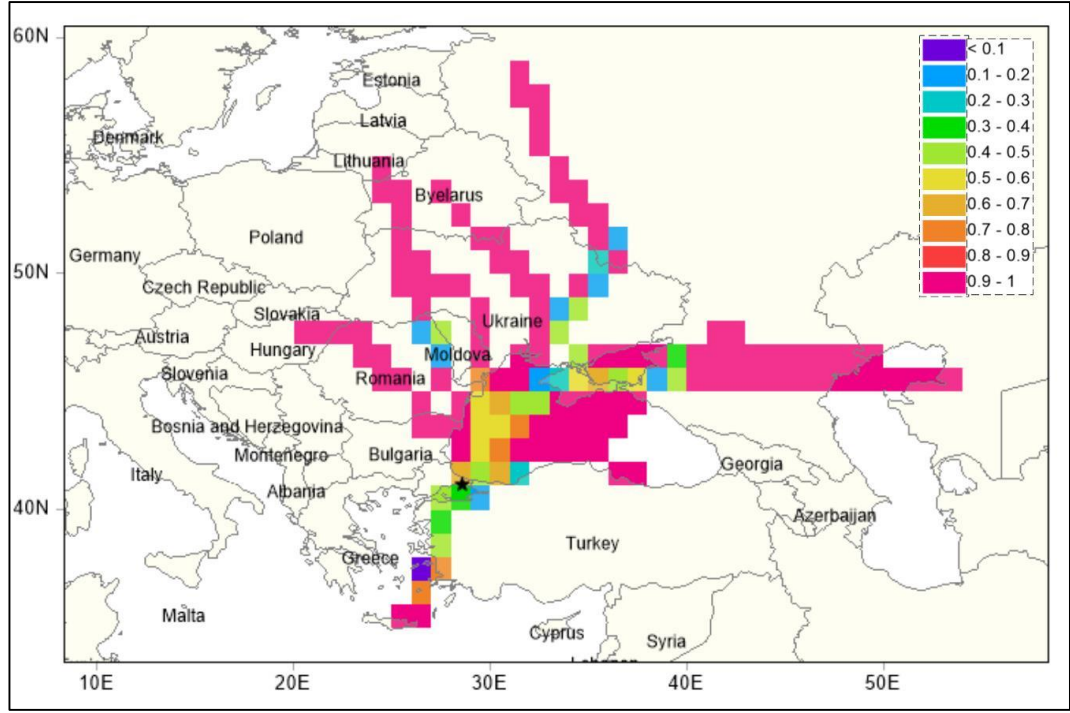
Şekil 4.99: Faktör 1'e ait PSCF sonuçları.



Şekil 4.100: Faktör 2'ye ait PSCF sonuçları.



Şekil 4.101: Faktör 3'e ait PSCF sonuçları.



Şekil 4.102: Faktör 4'e ait PSCF sonuçları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu doktora tezi çalışmasında, İstanbul'un önemli içme suyu havzalarından biri olan Büyükçekmece havza alanı yakınında bulunan Fatih Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi İzleme İstasyonunda toplam (bulk) ve ardışık yağmur örnekleyiciler ile 2011 yılı boyunca toplanan yağmur örneklerinin kimyasal bileşimi incelenmiştir. Toplam örnekleyici ile aylık olarak 11 adet toplam birikim örneği, ardışık yağmur örnekleyici ile 187 adet yağ birikim örneği, ardışık yağmur örnekleyicinin kuru birikim toplama ünitesi ile de 21 adet kuru birikim örneği toplanmıştır. Kuru ve toplam birikim örnekleri ile yağ birikim örneklerinin çözünmüş ve çözünmemiş kısımlarında temel iyon, temel ve eser elementler ve PAH'ların analiz edilmesi ile toplamda 35 adet parametreyle açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında öncelikle PAH'ların daha kısa sürede ve çözücü kullanılmaksızın yapılmasına olanak veren SPME yöntemi, Taguchi deneysel tasarımıyla optimize edilerek çalışmada toplanan yağ birikim örneklerindeki PAH içeriğinin tayin edilmesinde başarı ile kullanılmıştır. Seçili sayıdaki yağmur örneklerindeki PAH konsantrasyonları aynı zamanda sıvı-sıvı özütleme yöntemi ile de ölçülmüş ve iki yöntem arasındaki fark % 2 ile % 6 arasında değişim göstermiştir.

Toplanan yağmur örneklerinin pH değerleri 4,13 ile 9,20 arasında değişmiş olup hacim ağırlıklı ortalama ve aritmetik ortalama pH değerleri birbirine çok yakın olup sırası ile 5,99 ve 5,98 olarak hesaplanmıştır. Bu ortalama pH değeri, yağmur suyunun nötr pH değeri olarak kabul edilen 5,6'nın üzerinde olup bazik olarak değerlendirilebilir. Ortalama pH değeri İstanbul'da, Kocaeli'nde, Amasra'da ve İzmir'de daha önce yapılan çalışmalardan yüksek, Türkiye'de yapılan diğer çalışmalardan ise düşüktür. Toplanan yağmur örneklerinin iletkenlik değerleri ise 4,85 ile 541 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişirken hacim ağırlıklı ortalama ve aritmetik ortalama iletkenlik değerleri sırasıyla 50,5 ve 48,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

Toplam örneklerin içeriğine bakıldığında toplam dağılımın %52,2'sini temel elementler, % 47,4'ünü temel iyonlar,% 0,42'sini eser elementler, % 0,012'sini H^+ ve % 0,006'sını da ΣPAH 'lar oluşturmaktadırlar. Hem toplam hem yağ birikim örnekleri için bölgeye en fazla biriken türlerin Ca (%19,1), SO_4^{2-} (%18), Cl^- (% 15,8) ve NO_3^- (%)

10,7) olduğu belirlenmiştir. Kuru birikim örneklerinde ise daha farklı bir bileşim görülmüş, toplam dağılımın % 99,5'ini temel elementler, % 0,47'sini eser elementler, geri kalan % 0,015'ini de Σ PAH'lar oluşturmuşlardır. Temel elementler içinde Si (% 40,7), Al (% 19,4) ve Ca (% 18,7), eser elementler içinde ise Mn (% 0,267) ve Cr (% 0,067) sırasıyla en yüksek paylara sahip türler olarak belirlenmişlerdir. Toplam birikim örneklerindeki türlerin konsantrasyonlarını TSE içme suyu standartları ile kıyasladığımızda Al, Fe, Mn ve NH_4^+ konsantrasyonlarının sırasıyla 0,2, 0,2, 0,05 ve 0,5 mg/L'lik standartların üstünde kaldığı görülmektedir. İçme suyu olarak kullanılan Büyükçekmece gölü için standartların üzerinde kalan bu türlerle beraber yüksek SO_4^{2-} ve NO_3^- girdisinin arıtım prosesine olası etkileri göz önüne alınmalıdır.

Yaş birikim örneklerinde, soğuk dönem/sıcak dönem oranları 1,4'ten daha fazla olan türler sırasıyla H^+ , NH_4^+ , Σ PAH'lar, SO_4^{2-} , Ni, Cl^- , NO_3^- , Na, Cr, Pb, Mg, Ca, Mn ve Cu'dur. Bu türlerin yaş birikim yoluyla atmosferden temizlenmeleri genellikle çalışmanın soğuk dönemine denk gelmiştir. Fe, Al, K ve Si gibi temel elementlerin yüksek birikim değerlerine sıcak dönemde daha fazla rastlanılmıştır. Bunun temel sebebi, örnekleme bölgesine göre KKD ve KD sektöründe yer alan taş, kum ve maden ocakları ve ayrıca tarım faaliyetlerinin yapıldığı yüzeyleri açık olan toprakların havaların ısınmasıyla neminin azalması ve KKD ve KD yönlerinden bölgeye esen hakim rüzgarla bölgeye taşınmalarıdır. KKD ve KD yönlerindeki açık yüzeyli bu alanlar, bölgenin toprak elementleri bütçesini ve yaş birikimdeki asiditeyi nötralize/kontrol eden en temel kaynaklardandır. Kuru birikim örneklerinde ise soğuk dönem/sıcak dönem oranları birim değerden daha fazla olan türler sadece Σ PAH'lar ve Pb'dir. Ca ve Cr türlerinin soğuk dönem/sıcak dönem ortalama kuru birikim oranlarının birim değere yakın olmaları, bu iki türün bölgenin kuru birikim örneklerinin karakteristik türleri olduğu görüşünü ortaya çıkarmıştır. Kuru birikimdeki diğer temel ve eser elementlerin sıcak dönem ortalama kuru birikim değerlerinin daha yüksek olduğu ve atmosferden kuru birikim yoluyla daha çok sıcak dönemde giderildiği sonucuna varılmıştır.

Çalışma bölgesinde toplanan toplam örneklerde, ardışık yaş birikim örneklerinde ve kuru birikim örneklerinde ölçülen PAH birikim değerlerinin en yüksek olduğu ortak dönem soğuk dönemdir. Çalışmamızda soğuk dönemde ölçülen PAH türlerinin birikim değerlerinin sıcak dönemde ölçülen birikim değerlerinden çok daha

fazla olması, Türkiye’de daha önce yapılan tüm benzer çalışmaların dönemsel oranlarında da rapor edilmiştir. PAH’ların soğuk dönemlerde yüksek miktarlarda birikim göstermelerinin temel sebepleri, soğuk dönemlerde artan evsel amaçlı ısınma faaliyetleri ve karışım yüksekliğinin azaldığı kararlı atmosfer şartları olmaktadır. Soğuk dönemdeki PAH’ların temel kaynağı kömür yakılması olarak belirtilmiştir.

Çalışmadaki $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ oranının aylık olarak 1,97 ile 2,80 arasında değiştiği, soğuk dönemde daha yüksek değerlere sahip olduğu fakat SO_4^{2-} türünün çalışmanın tamamında baskın asitleyici tür olduğunu göstermektedir. EMEP istasyonlarına ve Türkiye’de İstanbul dışındaki bölgelere kıyasla yüksek miktarlarda ölçülen SO_4^{2-} ve NO_3^- birikim değerlerine 6,00’lık ortalama pH değerinin eşlik etmesi, yağmur suyundaki asiditenin nötralize olduğunu göstermiştir.

NO_3^- nötralizasyonun % 50,7’si Ca^{2+} , % 35,3’ü Mg^{2+} ve % 11,1’i NH_4^+ türleri ile açıklanırken, SO_4^{2-} nötralizasyonun % 51,5’i Ca^{2+} , % 36,2’si Mg^{2+} ve % 8,86’sı NH_4^+ türleri ile açıklanmıştır. K^+ türünün nötralizasyonda etkisiz olduğu ortaya çıkmıştır. pH’nın 5,6’nın üzerinde olduğu veri setinde Mg^{2+} türünün nötralizasyondaki etkisi Ca^{2+} türüne kıyasla biraz daha baskın hale gelmektedir. pH’nın 5,6’nın düşük olduğu durumlarda ise nötralizasyonu kontrol eden tek tür Ca iyonudur. Yaş birikim örneklerindeki nötralize olmuş türlerin muhtemel formları CaSO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve NH_4NO_3 olarak sıralanabilir.

Zenginleşme faktörleri değerlendirmesi sonrasında, Fe, Si ve Mn türlerinin en önemli kaynaklarının toprak olduğu, Cr, K, Mg, Cu, Ca, Ni ve Na türlerinin topraktan farklı bir kaynaktan zenginleştikleri, Pb’nin ise toprağa kıyasla aşırı ölçüde zenginleştiği sonucuna varılmıştır.

Çalışma süresince Büyükçekmece Gölü’ne en çok biriken ilk üç tür SO_4^{2-} , Cl^- ve Ca olup yıllık birikim miktarları sırasıyla yaklaşık olarak 82, 79 ve 78 ton’dur. 2011 yılı boyunca ölçülen türler içinde en az birikim gösteren türler ise BaP, BkF, BghiP ve DahA olup sırasıyla 0,665, 0,664, 0,643 ve 0,262 kg’lık yıllık birikim değerlerine sahiptirler.

Ardışık yaş birikim örneklerindeki türlerin birikim değerlerinin olay bazlı değişimleri incelendiğinde, tüm türlerin yaş birikim miktarları, ardışık olay sayısının artmasıyla azalmıştır. Ardışık olay sayısı arttıkça azalan H^+ birikimi, ardışık olaylardaki pH değerlerinin ardışık olay sayısı arttıkça artmasını beraberinde getirmiştir. Çalışmamız kapsamında toplanan ardışık birikim örneklerinde de, ardışık alt olayların

sayısı arttıkça türlerin birikim değerlerinde ilk olay sonrasında ve son olayda ortalama olarak % 50 ile % 80 oranında azalmalar görülmüştür.

Ardışık örneklerin ana bileşenler analizi incelendiğinde ortaya çıkan faktörler, toplanan tüm ardışık ve ardışık olmayan örnekler için oluşan faktörler ile oldukça benzerdirler. Burada tüm toprak elementleri birinci faktörde, yanma işlemleri sonucunda olan türler ikinci faktörde ve denizden kaynaklı türler de üçüncü faktörde yer almaktadırlar. Tüm örneklerle ait birinci faktörde Si, Al, Fe, Cr, Cu, Mn ve Pb türleri baskındır ve bu faktör toprağı ifade etmektedir. İkinci faktörde etkin olan türler faktör değerlerine göre Ni, NO₃⁻, SO₄²⁻, ΣPAH'lar, Mn, NH₄⁺, Cu, Cr ve Ca'dır. Bu faktörde yanma işlemleri sonucu oluşan türlerin ağırlığı çok daha fazladır. Üçüncü faktörün temsil ettiği kaynağın deniz olduğu belirgin olarak ön plana çıkmıştır. Çünkü bu faktörde en etkin türler Na ve Cl⁻ türleridir.

Çalışmada ölçülen PAH'ların Phe/Ant, Flt/(Flt+Pyr) ve BaA/(BaA+Chr) gibi tanılama PAH oranları hesaplanmış ve literatürdeki referans değerlerle kıyaslanmıştır. Bu oranların tümü, çalışma kapsamında ölçülen PAH'ların fosil yakıtların yanmasından dolayı kaynaklandığını ortaya koymuştur. Çalışmadaki Flt/(Flt+Pyr) aylık oranlarının 0,5'in üzerinde olduğu Kasım, Aralık ve Şubat aylarında, PAH'ların daha çok kömür ve ağaç yakılması gibi işlemlerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sıcak dönemine kıyasla soğuk döneminde ölçülen yüksek PAH birikim değerlerini en iyi açıklayan tanılama PAH oranının, Flt/(Flt+Pyr) oranı olduğu ortaya çıkmıştır. Kullanılan tanılama PAH oranlarının ortak olarak en çok işaret ettiği yanmada kullanılan fosil yakıtlar kömür, ağaç, benzin, dizel, fuel-oil (no. 2), ham petrol ve gaz yağıdır. Bölgede, soğuk dönemde artan evsel ısınma faaliyetlerinin yanında, yıl içinde mevcut olan trafik faaliyetleri benzin ve dizel yakıtların, endüstriyel aktiviteler ise fuel-oil (no. 2), ham petrol ve gaz yağının temel kaynaklarıdır.

Yapmış olduğumuz PSCF çalışması, dört ayrı faktör grubunda bölgede uzun mesafeli taşınımın etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. Buna göre denizel ve karasal taşınımına ilave olarak en etkin uzun mesafeli taşınma, bakır ve mangan elementlerince zengin biokütle yanma işlemi ile ilişkilendirilmiştir. En zayıf faktör grubu ise yüksek ısıli yanma işlemleri ile ilişkilendirilerek bölgeye özellikle Karadeniz'in Kuzey, Doğı ve Batı şeridinde yer alan karasal bölgeler ile Güney Doğı Avrupa bölgelerinden ulaşabilecekleri belirlenmiştir. Bölgeye yıl içinde rüzgarların daha çok KKD ve KD

yönlerinden geldiği düşünülürse, uzun mesafeli taşınımın insan kaynaklı kirleticileri çalışma bölgesine taşınması açısından özellikle Ukrayna ve Rusya'nın potansiyel kaynak bölgeler oldukları görülmektedir.

Toplam örnekleyici ile toplanan aylık örneklerden hesaplanan birikim değerleri ile ardışık örnekleyicinin yaş ve kuru birikimleri toplanarak türlere ait hesaplanan birikimlerin karşılaştırılması ardışık örnekleyici ile toplam örnekleyici hacimlerindeki fark nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Çalışmada kullanılan ardışık yağmur örnekleme cihazı ile az miktarda en fazla beş ardışık olay toplanabilmiştir. Daha fazla miktarda ardışık örnek toplayabilmek için cihazın örnek toplama haznesinin genişletilmesi ve yağmur sayacının daha düşük hacimlere ayarlanması gerekmektedir. Cihazın modifiye edilerek çok sayıda ve en fazla beş ardışık örneğin toplanabilmesi ileride yapılacak olan çalışmaları daha anlamlı kılacaktır.

Çalışmada ölçülen iyon türleri ile iyon dengesi yaklaşık olarak % 71 oranında açıklanabilmiştir. Yapılacak olan ileriki çalışmalarda bikarbonat iyonu, organik asitler vb. iyon dengesini daha iyi ifade edebilecek diğer türlerin de ölçülmesi örneklerdeki iyonik kısmın tamamen yakın bir şekilde belirlenebilmesini sağlayabilir. Daha sonraki birikim örnekleme çalışmalarında, Türkiye genelinde çok kısıtlı çalışılmış olan civa miktarlarının belirlenmesi de büyük önem taşımaktadır. Yine örneklerdeki partikül bazında boyut ve bileşik tayini yapılarak kaynakların ve taşınımın daha net olarak belirlenmesi sağlanabilir. İçme suyu havzası yakınında bulunan bu noktada, içme suyu standartlarındaki parametreler bazında birikim örneklerinin incelenmesi eş zamanlı olarak havzadaki yüzey ve yer altı su örneklemeleri ile beraber yapılarak atmosferik birikimin de hesaba katıldığı bir model yaklaşımıyla Büyükçekmece göl suyu kalitesinin değişimi daha kapsamlı bir şekilde ortaya konabilir.

KAYNAKLAR

- Aboul-Kassim T. A. T., Simoneit B. R. T., (2001), "Interaction Mechanisms Between Organic Pollutants and Solid Phase Systems", In: Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., Editors, "Handbook of Environmental Chemistry", Springer.
- Ai J., (1997), "Headspace solid phase microextraction. Dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium", *Analytical Chemistry*, 69 (16), 3260-3266.
- Akkoyunlu B., (2003), "Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey", *Atmospheric Environment*, 37 (25), 3571-3579.
- Akkoyunlu B. O., Degirmi M., Oruc I., Tayanc M., (2011a), "A Study of Wet Deposition Flux Using the Sequential Sampling Technique", In: Libadmin, L., editor, "International Multidisciplinary Scientific Geoscience", The World Source of Geosciences.
- Akkoyunlu B. O., Dogrue M., Tayanc M., Oruc I., (2013), "Design and construction of a computer controlled automatic sequential rain sampler", *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27 (3), 3890-3895.
- Akkoyunlu B. O., Oruc I., Tayanc M., (2011b), "The Chemistry of Wet Deposition Flux in Istanbul, Turkey", In: Libadmin, L., Editor, "International Multidisciplinary Scientific Geoscience", The World Source of Geosciences.
- Akkoyunlu B. O., Tayanc M., (2008), "Four storms with sub-events: sampling and analysis", *Environment International*, 34 (5), 606-612.
- Akkoyunlu B. O., Tayanç M., Karaca M., (2003), "Study of bulk and sub-event wet deposition in Gebze, Turkey", *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3 (5/6), 141-155.
- Akoto O., Darko G., Nkansah M. A., (2011), "Chemical composition of rainwater over a mining area in Ghana", *International Journal of Environmental Research*, 5 (4), 847-854.
- Al-Momani I. F., (2008), "Wet and dry deposition fluxes of inorganic chemical species at a rural site in northern Jordan", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55 (4), 558-565.
- Al-Momani I. F., Ataman O. Y., Anwari M. A., Tuncel S., Köse C., Tuncel G., (1995a), "Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 29 (10), 1131-1143.
- Al-Momani I. F., Aygun S., Tuncel G., (1998), "Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin", *Journal of Geophysical Research*, 103 (D7), 8287-8299.

Al-Momani I. F., Momani K. A., Jaradat Q. M., (2000), "Chemical composition of wet precipitation in Irbid, Jordan", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35 (1), 47-57.

Al-Momani I. F., Momani K. A., Jaradat Q. M., Massadeh A. M., Yousef Y. A., Alomary A. A., (2008), "Atmospheric deposition of major and trace elements in Amman, Jordan", *Environmental Monitoring and Assessment*, 136 (1-3), 209-218.

Al-Momani I. F., Tuncel S., Eler Ü., Örtel E., Sirin G., Tuncel G., (1995b), "Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin", *Science of The Total Environment*, 164 (1), 75-85.

Alagha O., (2000), "Wet and Dry Deposition Fluxes of Pollutants over a Black Sea Forest Region", PhD Thesis, Middle East Technical University (METU).

Alagha O., Karaca F., Ertürk F., (2010), "Yerel ve Uzun Taşınımın Yağış Kimyası Üzerindeki Etkileşiminin Yağmur Örneklerinin Ardışık Numune Metoduyla Toplanarak Çevre Sağlığı Konusu Kapsamında İncelenmesi", Teknik Rapor No: 108Y062, Çevre, A., Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Destek Grubu - ÇAYDAG, TÜBİTAK, İstanbul.

Alagha O., Tuncel G., (2003), "Evaluation of air quality over the Black Sea major ionic composition of rainwater", *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3 (5/6), 89-98.

Alastuey A., Querol X., Chaves A., Lopez-Soler A., Ruiz C. R., (2001), "Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain", *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 53 (1), 40-52.

Anil I., Golcuk K., Karaca F., (2014), "ATR-FTIR spectroscopic study of functional groups in aerosols: the contribution of a saharan dust transport to urban atmosphere in Istanbul, Turkey", *Water, Air, & Soil Pollution*, 225 (3), In press.

Anil I., Karaca F., Alagha O., (2009), "Investigation of long-range atmospheric transport effects on Istanbul - inhalable particulate matter episodes", *Ekoloji*, 19 (73), 86-97.

Ashbaugh L. L., Malm W. C., Sadeh W. Z., (1985), "A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park", *Atmospheric Environment* (1967), 19 (8), 1263-1270.

Atkinson R., (1991), "Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans", *Science of The Total Environment*, 104 (1-2), 17-33.

Ayers G. P., Fukuzaki N., Gillett R. W., Selleck P. W., Powell J. C., Hara H., (1998), "Thymol as a biocide in Japanese rainwater", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 30 (2), 301-310.

Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R., Thevenot D. R., (2005), "Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)", *Science of The Total Environment*, 337 (1-3), 223-239.

Baek S. O., Field R. A., Goldstone M. E., Kirk P. W., Lester J. N., Perry R., (1991), "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior", *Water, Air, and Soil Pollution*, 60 (3-4), 279-300.

Baez P. A., Belmont D. R., Padilla G. H., (1993), "Variation of chemical composition of wet precipitation, using sequential sampling: urban-rural areas comparison", *Atmosfera*, 6 (3), 163-174.

Basak B., Alagha O., (2010), "Trace metals solubility in rainwater: evaluation of rainwater quality at a watershed area, Istanbul", *Environmental Monitoring and Assessment*, 167 (1-4), 493-503.

Başak B., Alagha O., (2004), "The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul", *Atmospheric Research*, 71 (4), 275-288.

Bayraktar H., Turalioglu F. S., (2004), "Determination methods of the atmospheric deposition", *Journal of Engineering Sciences*, 10 (1), 9-17.

Bayraktar H., Turalioglu F. S., (2005), "Composition of wet and bulk deposition in Erzurum, Turkey", *Chemosphere*, 59 (11), 1537-1546.

Beverland I. J., Crowther J. M., Srinivas M. S. N., (1996), "Development and operation of a microprocessor based wet deposition monitor", *Atmospheric Environment*, 30 (21), 3611-3622.

Binici B., Yenisoay-Karakas S., Bilsel M., Durmaz-Hilmioglu N., (2014), "Sources of polycyclic hydrocarbons and pesticides in soluble fraction of deposition samples in Kocaeli, Turkey", *Environ Sci Pollut Res Int*, 21 (4), 2907-2917.

Birgül A., Tasdemir Y., Cindoruk S. S., (2011), "Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler", *Atmospheric Research*, 101 (1-2), 341-353.

Bodnár E., Hlavay J., (2005), "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary", *Microchemical Journal*, 79 (1-2), 213-220.

Bouwman A. F., Van Vuuren D. P., Derwent R. G., Posch M., (2002), "A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems", *Water Air and Soil Pollution*, 141 (1-4), 349-382.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C., Garrigues P., (1997), "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary", *Marine Chemistry*, 58 (1-2), 85-97.

Cackovic M., Kalinic N., Vadjic V., Pehnec G., (2009), "Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Sibenik and National Park Kornati, Croatia", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56 (1), 12-20.

Chang C. T., Lin T. C., Hsueh M. L., (2005), "Characterizing precipitation chemistry in Changhua, central Taiwan using weather conditions and multivariate analysis", *Water Air and Soil Pollution*, 165 (1-4), 61-75.

Chen G., Ziemba L. D., Chu D. A., Thornhill K. L., Schuster G. L., Winstead E. L., Diskin G. S., Ferrare R. A., Burton S. P., Ismail S., Kooi S. A., Omar A. H., Slusher D. L., Kleb M. M., Reid J. S., Twohy C. H., Zhang H., Anderson B. E., (2011), "Observations of Saharan dust microphysical and optical properties from the Eastern Atlantic during NAMMA airborne field campaign", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (2), 723-740.

Church T. M., Galloway J. N., Jickells T. D., Knap A. H., (1982), "The chemistry of western Atlantic precipitation at the mid-Atlantic coast and on Bermuda", *Journal of Geophysical Research*, 87 (C13), 11013-11018.

Cizmecioglu S. C., Muezzinoglu A., (2008), "Solubility of deposited airborne heavy metals", *Atmospheric Research*, 89 (4), 396-404.

Cok I., Mazmanci B., Mazmanci M. A., Turgut C., Henkelmann B., Schramm K. W., (2012), "Analysis of human milk to assess exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Mediterranean city Mersin, Turkey", *Environment International*, 40 (1), 63-69.

Colenutt B. A., Trenchard P. J., (1985), "Ion chromatography and its application to environmental analysis: A review", *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 10 (2), 77-96.

Coskun M., Steinnes E., Frontasyeva M. V., Sjobakk T. E., Demkina S., (2006), "Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace region, Turkey", *Environmental Monitoring and Assessment*, 119 (1-3), 545-556.

Cotham W. E., Bidleman T. F., (1995), "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake michigan", *Environ Sci Technol*, 29 (11), 2782-2789.

Çakmaklı S., (2009), "İskenderun Körfezindeki Yağmur Suyunun Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi*.

Demirak A., (2007), "The influence of a coal-fired power plant in Turkey on the chemical composition of rain water in a certain region", *Environmental Monitoring and Assessment*, 129 (1-3), 189-196.

Demirak A., Balci A., Karaoglu H., Tosmur B., (2006), "Chemical characteristics of rain water at an urban site of south western Turkey", *Environmental Monitoring and Assessment*, 123 (1-3), 271-283.

Demircioglu E., Sofuoglu A., Odabasi M., (2011), "Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 328-335.

Dentener F., Drevet J., Lamarque J. F., Bey I., Eickhout B., Fiore A. M., Hauglustaine D., Horowitz L. W., Krol M., Kulshrestha U. C., Lawrence M., Galy-Lacaux C., Rast S., Shindell D., Stevenson D., Van Noije T., Atherton C., Bell N., Bergman D., Butler T., Cofala J., Collins B., Doherty R., Ellingsen K., Galloway J., Gauss M., Montanaro V., Müller J. F., Pitari G., Rodriguez J., Sanderson M., Solomon F., Strahan S., Schultz M., Sudo K., Szopa S., Wild O., (2006), "Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation", *Global Biogeochemical Cycles*, 20 (4), In press.

Driscoll C. T., (2008), "Ecological effects of acidic deposition", *Encyclopedia of Ecology*, 5 (1), 1012-1019.

Eisert R., Pawliszyn J., (1997), "New trends in solid-phase microextraction", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27 (2), 103-135.

EMEP, (2001), "Manual for Sampling and Chemical Analysis", 1st edition, Norwegian Institute for Air Research.

EMEP, (2012), "Brief Information on HM Pollution Levels in Turkey For 1990 and 2011", Technical Report No: TR 2011, Centre, E.M.S., The European Monitoring and Evaluation Programme, Norway.

EMEP, (2013a), "Acidifying and Eutrophying Compounds and Particulate Matter", Technical Report No: Data Report 2011, Research, N.I.F.A., The European Monitoring and Evaluation Programme, Kjeller, Norway.

EMEP, (2013b), "Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment", Technical Report No: Status Report 2/2013, East, M.S.C., The European Monitoring and Evaluation Programme, Norway.

EMEP, (2013c), "Persistent Organic Pollutants in the Environment", Technical Report No: Status Report 3/2013, East, M.S.C., The European Monitoring and Evaluation Programme, Norway.

EMEP, (2013d), "Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2011", Technical Report No: EMEP Report 1/2013, Institute, N.M., The European Monitoring and Evaluation Programme, Norway.

Esen F., Cindoruk S. S., Tasdemir Y., (2008), "Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey", *Environmental Pollution*, 152 (2), 461-467.

Fowler D., Rognvald S., Jennifer M., John N. C., Mark S., Jan W. E., Hilde F., (2007a), "Acid Rain - Deposition to Recovery", 1st edition, Springer.

Fowler D., Smith R., Muller J., Cape J. N., Sutton M., Erisman J. W., Fagerli H., (2007b), "Long term trends in sulphur and nitrogen deposition in Europe and the cause of non-linearities", *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 7 (1-3), 41-47.

Gaga E. O., Ari A., (2011), "Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey", *Atmospheric Research*, 99 (2), 207-216.

Gaga E. O., Tuncel G., Tuncel S. G., (2009), "Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban site 1000 meters high in central Anatolia (Turkey)", *Environmental Forensics*, 10 (4), 286-298.

Gaga E. O., Tuncel S. G., (2003), "Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Ankara precipitation", *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3 (5/6), 131-139.

Galloway J. N., Likens G. E., Keene W. C., Miller J. M., (1982), "The composition of precipitation in remote areas of the world", *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 87 (Nc11), 8771-8786.

Gianguzza A., Mannino M. R., Olivo A., Orecchio S., (2006), "Occurrence and concentration of PAHs in clams and sediments of marine coastal lagoon of Ganzirri (Italy). Extraction and GC-MS analysis distribution and sources.", *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (9), 1023-1030.

Goldstein A. H., Koven C. D., Heald C. L., Fung I. Y., (2009), "Biogenic carbon and anthropogenic pollutants combine to form a cooling haze over the southeastern United States", *Proc Natl Acad Sci U S A*, 106 (22), 8835-8840.

Goyer R., (2004), "The Human Health Effects Of Metals", 1st edition, U.S. EPA.

Grynkiewicz M., Polkowska Z., Namiesnik J., (2002), "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland)", *Atmospheric Environment*, 36 (2), 361-369.

Guerzoni S., Molinaroli E., Rossini P., Rampazzo G., Quarantotto G., de Falco G., Cristini S., (1999), "Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area", *Chemosphere*, 39 (2), 229-246.

Gunawardena J., Egodawatta P., Ayoko G. A., Goonetilleke A., (2013), "Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater", *Atmospheric Environment*, 68 (1), 235-242.

Gülsoy G., Tayanç M., Ertürk F., (1999), "Chemical analyses of the major ions in the precipitation of Istanbul, Turkey", *Environmental Pollution*, 105 (2), 273-280.

Hanedar A., Alp K., Kaynak B., Avsar E., (2013), "Toxicity evaluation and source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey", *Science of The Total Environment*, In press.

Hanedar A., Alp K., Kaynak B., Baek J., Avsar E., Odman M. T., (2011), "Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey", *Atmospheric Research*, 99 (3-4), 391-399.

Hauglustaine D. A., Granier C., Brasseur G. P., Mégie G., (1994), "The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system", *Journal of Geophysical Research*, 99 (D1), 1173.

He J., Balasubramanian R., (2009), "Rain-aerosol coupling in the tropical atmosphere of Southeast Asia: distribution and scavenging ratios of major ionic species", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 60 (3), 205-220.

Hileman B., (1982), "Acid Deposition", In: Hileman, B., Editor, "Environmental Science Technology", American Chemical Society.

Hu G. P., Balasubramanian R., (2003), "Wet deposition of trace metals in Singapore", *Water Air and Soil Pollution*, 144 (1), 285-300.

Huang D., Peng P. a., Xu Y., Deng Y., Deng H., (2009), "Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China", *Journal of Environmental Sciences*, 21 (5), 654-660.

Jaffrezo J. L., Colin J. L., (1987), "Construction and exploitation of an automatic sequential wet-only rain sampler", *Environmental Technology Letters*, 8 (1-12), 467-474.

Karaca F., (2005), "Büyükçekmece Bölgesine Taşınan Aerosollerdeki Metal Konsantrasyonlarının İncelenmesi ve Modellenmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Karaca F., Anil I., Alagha O., (2009), "Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM₁₀ profile of a megacity", *Atmospheric Environment*, 43 (36), 5713-5722.

Kaya G., Tuncel G., (1997), "Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey", *Atmospheric Environment*, 31 (23), 3985-3998.

Keene W. C., Galloway J. N., Holden J. D., (1983), "Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world", *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 88 (Nc9), 5122-5130.

Keene W. C., Pszenny A. A. P., Galloway J. N., Hawley M. E., (1986), "Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation", *Journal of Geophysical Research*, 91 (D6), 6647-6658.

Khare P., Kapoor S., Kulshrestha U. C., Saxena A., Kumar N., Kumari K. M., Srivastava S. S., (1996), "Variation in ionic composition of precipitation collected by sequential sampling", *Environmental Technology*, 17 (6), 637-642.

Kim G., Scudlark J. R., Church T. M., (2000), "Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays", *Atmospheric Environment*, 34 (20), 3437-3444.

- King A. J., Readman J. W., Zhou J. L., (2003), "The application of solid-phase micro-extraction (SPME) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Environmental Geochemistry and Health*, 25 (1), 69-75.
- King A. J., Readman J. W., Zhou J. L., (2004), "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 523 (2), 259-267.
- Koulousaris M., Aloupi M., Angelidis M. O., (2009), "Total metal concentrations in atmospheric precipitation from the northern Aegean Sea", *Water, Air, and Soil Pollution*, 201 (1-4), 389-403.
- Köprü İ., Karadeniz H., Kanca E., Kılıçer Y. Ç., Özlü E., Karakas D., Yenisoy-Karakaş S., (2012), "Investigation of the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fractional rain samples", *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 1 (1), 30-40.
- Kulshrestha U. C., Sarkar A. K., Srivastava S. S., Parashar D. C., (1996), "Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India)", *Atmospheric Environment*, 30 (24), 4149-4154.
- Li J., Cheng H., Zhang G., Qi S., Li X., (2009), "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China", *Environmental Pollution*, 157 (1), 273-279.
- Likens G. E., Wright R. F., Galloway J. N., Butler T. J., (1979), "Acid rain", *Scientific American*, 241 (4), 43-51.
- Liu L., Gao X., Song H., Zheng C.-H., Zhu X.-B., Luo Z.-Y., Ni M.-J., Cen K.-F., (2013), "Study on promotion effect of iron on supported manganese catalysts for NO Oxidation", *Aerosol and Air Quality Research*, In press.
- Lord H., Pawliszyn J., (2000), "Evolution of solid-phase microextraction technology", *J Chromatogr A*, 885 (1-2), 153-193.
- Louch D., Motlagh S., Pawliszyn J., (1992), "Dynamics of organic-compound extraction from water using liquid-coated fused-silica fibers", *Analytical Chemistry*, 64 (10), 1187-1199.
- Luo W., (2001), "Wet-deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials", *Atmospheric Environment*, 35 (16), 2963-2967.
- Manabe S., Wetherald R. T., (1975), "The effects of doubling the CO₂ concentration on the climate of a general circulation model", *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32 (1), 3-15.
- Mangoni M., Udisti R., Piccardi G., (1998), "Sequential sampling of rain: Construction and operation of an automatic wet-only apparatus", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 69 (1), 53-66.

Manoli E., Samara C., Konstantinou I., Albanis T., (2000), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece", *Chemosphere*, 41 (12), 1845-1855.

Martins C. R., Alves J. J., Carvalho W. B., Cardoso C. S., Andrade J. B., (2008), "Influence of NO₂ and metal ions on oxidation of aqueous-phase S(IV) in atmospheric concentrations", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80 (2), 279–290.

Miller J. C., Miller J. N., (1993), "Statistics for Analytical Chemistry", 3rd edition, Ellis Horwood Ltd.

Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., (2002), "Atmospheric deposition of toxics onto the Seine Estuary, France: example of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2 (5), 1351-1369.

Muezzinoglu A., Cizmecioglu S. C., (2006), "Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area", *Atmospheric Research*, 81 (1), 1-16.

Narita Y., Satoh K., Hayashi K., Tanaka S., (2001), "Development of Automatic Continuous Measurement System of Chemical Constituents in the Precipitation", In: Satake, K., Editor, "Acid rain 2000", Springer Netherlands.

Neser G., Kontas A., Unsalan D., Altay O., Darilmaz E., Uluturhan E., Kucuksezgin F., Tekogul N., Yercan F., (2012), "Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons pollution at the coast of Aliaga (Turkey) ship recycling zone", *Marine Pollution Bulletin*, 64 (5), 1055-1059.

Nho-Kim E., (2004), "Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling", *Atmospheric Environment*, 38 (13), 1933-1942.

NOAA, (2000), "Atmospheric Ammonia - Sources and Fate", 1st edition, NOAA.

Nostrand V., (2005), "Acid Rain", In: Nostrand, V., Editor, "Van Nostrand's Scientific Encyclopedia", John Wiley & Sons, Inc.

Okay C., Akkoyunlu B. O., Tayanc M., (2002), "Composition of wet deposition in Kaynarca, Turkey", *Environmental Pollution*, 118 (3), 401-410.

Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., (2002), "Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France", *Atmospheric Environment*, 36 (17), 2891-2900.

Özsoy T., Örnektekin S., (2009), "Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean", *Atmospheric Research*, 94 (2), 203-219.

Özsoy T., Türker P., Örnektekin S., (2008), "Precipitation chemistry as an indicator of urban air quality in Mersin, north-eastern Mediterranean region", *Water, Air, and Soil Pollution*, 189 (1-4), 69-83.

Pankow J. F., Bidleman T. F., (1992), "Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure—I. theory and analysis of available data", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26 (6), 1071-1080.

Park J.-S., Wade T. L., Sweet S., (2001), "Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA", *Atmospheric Environment*, 35 (19), 3241-3249.

Pawliszyn J., (1997), "Solid Phase Microextraction Theory and Practice", 1st edition, Wiley-VCH.

Pawliszyn J., (2010), "Theory of Extraction", 1st edition, Wiley-Blackwell.

Pekey B., Karakas D., Ayberk S., (2007), "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey", *Chemosphere*, 67 (3), 537-547.

Pekney N. J., Davidson C. I., (2005), "Determination of trace elements in ambient aerosol samples", *Analytica Chimica Acta*, 540 (2), 269-277.

Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M., (1999), "Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples", *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 18 (8), 557-568.

Perera F. P., Rauh V., Whyatt R. M., Tang D., Tsai W. Y., Bernert J. T., Tu Y. H., Andrews H., Barr D. B., Camann D. E., Diaz D., Dietrich J., Reyes A., Kinney P. L., (2005), "A summary of recent findings on birth outcomes and developmental effects of prenatal ETS, PAH, and pesticide exposures", *Neurotoxicology*, 26 (4), 573-587.

Possanzini M., Buttini P., Di Palo V., (1988), "Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition", *Science of The Total Environment*, 74 (1), 111-120.

Pöschl U., Martin S. T., Sinha B., (2010), "Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon", *Science*, 329 (1), 1513-1516.

Prathibha P., Kothai P., Saradhi I. V., Pandit G. G., Puranik V. D., (2010), "Chemical characterization of precipitation at a coastal site in Trombay, Mumbai, India", *Environmental Monitoring and Assessment*, 168 (1-4), 45-53.

Prospero J. M., Olmez I., Ames M., (2001), "Al and Fe in PM_{2.5} and PM₁₀ suspended particles in south-central Florida: The impact of the long range transport of African mineral dust", *Water, Air, and Soil Pollution*, 125 (1/4), 291-317.

Radojevic M., Bashkin V. N., (1999), "Rainwater Analysis", In: Radojević, M., Bashkin, V.N., Editors, "Practical Environmental Analysis", Royal Society of Chemistry.

Ravindra K., Sokhi R., Vangrieken R., (2008), "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation", *Atmospheric Environment*, 42 (13), 2895-2921.

Remoundaki E., Bourliva A., Kokkalis P., Mamouri R. E., Papayannis A., Grigoratos T., Samara C., Tsezos M., (2011), "PM10 composition during an intense Saharan dust transport event over Athens (Greece)", *Science of The Total Environment*, 409 (20), 4361-4372.

Rodhe H., Dentener F., Schulz M., (2002), "The global distribution of acidifying wet deposition", *Environ Sci Technol*, 36 (20), 4382-4388.

Rogora M., Mosello R., Marchetto A., (2004), "Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition", *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 56 (5), 426-434.

Rothery E., (1988), "Analytical Methods for GTA", 1st edition, Varian Inc.

Safe S. H., (1994), "Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment", *Crit Rev Toxicol*, 24 (2), 87-149.

Saylan L., Toros H., Sen O., (2009), "Back trajectory analysis of precipitation chemistry in the urban and forest areas of Istanbul, Turkey", *CLEAN - Soil, Air, Water*, 37 (2), 132-135.

Saylan L., Toros H. s., Sen O., (2002), "Temporal variability of the precipitation chemistry in the forest area of Istanbul, Turkey", *International Journal of Environment and Pollution*, 18 (5), 508.

Scholtz M. T., Bidleman T. F., (2006), "Modelling of the long term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere: Part I. Model description and evaluation", *Science of The Total Environment*, 368 (2-3), 823-838.

Seinfeld J. H., Pandis S. N., (2006), "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change", 2nd edition, John Wiley and Sons.

Shen Z., Zhang L., Cao J., Tian J., Liu L., Wang G., Zhao Z., Wang X., Zhang R., Liu S., (2012), "Chemical composition, sources, and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in northwest China", *J Environ Monit*, 14 (11), 3000-3008.

Shukla S. P., Sharma M., (2010), "Neutralization of rainwater acidity at Kanpur, India", *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 62 (3), 172-180.

Singh K. P., Singh V. K., Malik A., Sharma N., Murthy R. C., Kumar R., (2007), "Hydrochemistry of wet atmospheric precipitation over an urban area in northern indo-gangetic plains", *Environmental Monitoring and Assessment*, 131 (1-3), 237-254.

Skoog D. A., Leary J. J., (1992), "Principles of Instrumental Analysis", 4th edition, Saunders College Publishing.

Škrdlíková L., Landlová L., Klánová J., Lammel G., (2011), "Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site", *Atmospheric Environment*, 45 (25), 4305-4312.

Stensland G. J., Semonin R. G., (1982), "Another Interpretation of the pH Trend in the United States", *Bulletin of the American Meteorological Society*, 63 (11), 1277-1284.

Stern G. A., Halsall C. J., Barrie L. A., Muir D. C. G., Fellin P., Rosenberg B., Rovinsky F. Y., Kononov E. Y., Pastuhov B., (1997), "Polychlorinated biphenyls in Arctic air. 1. Temporal and spatial trends: 1992–1994", *Environ Sci Technol*, 31 (12), 3619-3628.

Supelco, (1998), "Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions", 1st edition, Sigma-Aldrich Co.

Supelco, (2001), "A Practical Guide to Quantitation with Solid Phase Microextraction", Technical Report No: Bulletin 929, Supelco, Sigma Aldrich, Supelco Park, Bellefonte, PA, USA.

Swami K., Judd C. D., Orsini J., Yang K. X., Husain L., (2001), "Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369 (1), 63-70.

Şaylan L., Çaldağ B., Bakanoğulları F., Toros H., Yazgan M., Şen O., Özkoca Y., (2011), "Spatial variation of the precipitation chemistry in the Thrace region of Turkey", *CLEAN - Soil, Air, Water*, 39 (5), 491-501.

Taguchi G., Yokoyama Y., (1994), "Taguchi Methods: Design of Experiments", 1st edition, American Supplier Institute, Dearborn MI, in conjunction with the Japanese Standards Association.

Taskin O. S., Aksu A., Balkis N., (2011), "Metal (Al, Fe, Mn and Cu) distributions and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul, Turkey", *Marine Pollution Bulletin*, 62 (11), 2568-2570.

Taylor S. R., (1964), "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28 (8), 1273-1285.

Terzi E., Samara C., (2004), "Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece", *Environ Sci Technol*, 38 (19), 4973-4978.

Topçu S., Incecik S., Atımtay A. T., (2002), "Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey", *Atmospheric Research*, 65 (1-2), 77-92.

Tuncel S. G., Ungör S., (1996), "Rain water chemistry in Ankara, Turkey", *Atmospheric Environment*, 30 (15), 2721-2727.

Tuncer B., Bayar B., Yeşilyurt C., Tuncel G., (2001), "Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey)", *Atmospheric Environment*, 35 (34), 5989-6002.

Türküm A., Pekey B., Pekey H., Tuncel G., (2008), "Comparison of sources affecting chemical compositions of aerosol and rainwater at different locations in Turkey", *Atmospheric Research*, 89 (4), 306-314.

Uygur N., (2008), "The Sources of Trace Elements and Acid Rain Which are Collected by Sequential Rain Sampler in Istanbul", MSc Thesis, Fatih University.

Uygur N., Karaca F., Alagha O., (2010), "Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models", *Atmospheric Research*, 95 (1), 55-64.

Vet R., Artz R. S., Carou S., Shaw M., Ro C.-U., Aas W., Baker A., Bowersox V. C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J. J., Gillett R., Forti M. C., Gromov S., Hara H., Khodzher T., Mahowald N. M., Nickovic S., Rao P. S. P., Reid N. W., (2013), "A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus", *Atmospheric Environment*, In press.

Wang Y., Li P.-h., Li H.-l., Liu X.-h., Wang W.-x., (2010), "PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan", *Atmospheric Research*, 95 (1), 1-7.

WGE, (2011), "30 Years of Effects Research, Monitoring and Modelling under the Convention on Long Range Transboundary Air Pollution", 1st edition, Federal Environment Agency (UBA).

Whelpdale D. M., Miller J. W., (1989), "GAW and Precipitation Chemistry Measurement Activities", Technical Report No: Fact Sheet 5, Program, B.A.P.M., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

WHO, (2011), "Guidelines For Drinking-Water Quality", 4th edition, Gutenberg.

Wiley J. D., Kiefer R. H., (1990), "A contrast in winter rainwater composition: Maritime versus continental rain in eastern north Carolina", *Monthly Weather Review*, 118 (2), 488-494.

Wilson T. R. S., (1975), "Salinity and the Major Elements of Sea Water", In: Riley, J.P., Skirrow, G., Editors, "Chemical Oceanograph", Academic Press.

Yan L., Li X., Chen J., Wang X., Du J., Ma L., (2012), "Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China", *Journal of Environmental Sciences*, 24 (1), 116-123.

Yang K. X., Swami K., Husain L., (2002), "Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (1), 73-84.

Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S., (2002), "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition", *Organic Geochemistry*, 33 (4), 489-515.

Zhang N., He Y., Cao J., Ho K., Shen Z., (2012), "Long-term trends in chemical composition of precipitation at Lijiang, southeast Tibetan Plateau, southwestern China", *Atmospheric Research*, 106 (1), 50-60.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bursa'nın İnegöl ilçesinde doğdu. Lisans öğrenimini Fatih Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 2005 yılında tamamladı. 2007 yılında Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümünden Yüksek Lisans derecesini aldıktan hemen sonra Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora programına başladı. 2005 yılının Eylül ayında Fatih Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen bu görevini sürdürmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Anil I., Ozturk N., Alagha O., Ergenekon P., (2012), "Optimization of solid-phase microextraction using Taguchi design to quantify trace level polycyclic aromatic hydrocarbons in water", Journal of Separation Science, 35 (24), 3561-3568.