

**MERSİN ATMOSFERİK ÇÖKELME
ÖRNEKLERİNİN FORMALDEHİT
İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ASLI YENİLMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

**MERSİN ATMOSFERİK ÇÖKELME
ÖRNEKLERİNİN FORMALDEHİT
İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ASLI YENİLMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Türkan ÖZSOY**

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

Aslı YENİLMEZ tarafından Prof. Dr. Türkan ÖZSOY danışmanlığında hazırlanan “Mersin Atmosferik Çökeltme Örneklerinin Formaldehit İçeriklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Semal YEMENİCİOĞLU



Prof. Dr. Türkan ÖZSOY



Doç. Dr. Recep ÖZEN



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..11/08/2014 tarih ve 2014.17...../...515..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



MERSİN ATMOSFERİK ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN FORMALDEHİT İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aslı YENİLMEZ

ÖZ

Formaldehit (HCHO), karbonil grubu içeren ve normal koşullarda gaz fazında bulunan organik bir bileşiktir. Endüstriyel bir kimyasal olarak geniş ölçüde kullanılan bu bileşik, fosil yakıtların tam yanmaması sonucunda atmosfere karışır ve özellikle kentlerde hava kirliliğinin derecesini göstermesi bakımından önem taşır. Bu tez çalışmasının amacı, Mersin’de atmosferden yaş ve kuru çökeltme yolu ile taşınan çözülmüş organik bileşiklerden formaldehitin zamana ve meteorolojik koşullara bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediğini incelemek ve bu yolla Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü atmosferinin trafik kaynaklı kirlenici emisyonlarından ne ölçüde etkilendiğini belirlemektir. Bu amaçla, Çiftlikköy Kampüsü’ndeki örnekleme istasyonundan 30 Mart 2013 – 30 Mart 2014 tarihleri arasındaki bir yıl süresince atmosferik çökeltme örnekleri toplanmış ve bu örneklerde pH ve elektriksel iletkenlik (EC) ölçümlerine ek olarak iki farklı spektrofotometrik yöntemle formaldehit (HCHO) analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnekleme dönemi boyunca toplanan 77 adet atmosferik çökeltme örneğinde (35 yaş, 33 kuru ve 9 bulk) ölçülen pH değerleri 4,59 - 8,18 arasında değişmektedir. Yaş çökeltme örnekleri için hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 5,44, geometrik ortalama EC değeri ise 33,5 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ’dir. Yaş çökeltme örneklerinin % 91’i, atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH’sının 5,60 olduğu düşünülürse, alkali karakterlidir (pH > 5,60). İki farklı spektrofotometrik yöntemle ölçülen formaldehit sonuçlarını karşılaştırmak için Student t-testi uygulanmış, Nash yöntemi ile kromotropik asit yöntemleri arasında istatistiksel açıdan bir fark gözlenmemiştir. Ancak, analitiksel açıdan Nash yönteminin daha güvenilir bir yöntem olduğu bulunmuştur. Formaldehit için hesaplanan yıllık yaş ve kuru çökeltme akıları karşılaştırıldığında yaş çökeltme yoluyla inen formaldehit akısının (50,1 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{yıl}$); kuru (4,5 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{yıl}$) ve bulk çökeltme (3,2 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{yıl}$) akılarının çok üzerinde olduğu görülmektedir. Formaldehit taşınımı ağırlıklı olarak yaş çökeltme yolu ile gerçekleşmektedir. Kuzey Afrika ve Orta Doğu gibi kurak bölgelerden kaynaklanan mineral tozun etkisi altında olan bölgenin klimatolojik koşulları, özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında hava kütlelerinin Kuzey Afrika üzerinden sistematik olarak toz taşınmasına elverişlidir. Böyle bir sistemle taşınan mineral toz, yüksek demir içeriği nedeniyle kırmızı renkte olup bu taşınım sırasında yağın yağmurlar “kırmızı yağmur” olarak nitelendirilmektedir. Örnekleme dönemi boyunca toplanan kırmızı (n:11) ve normal (n:24) yağmur örneklerine ait hacim ağırlıklı ortalama formaldehit derişimleri karşılaştırılmış ve bu iki grup örneğin formaldehit içerikleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunmamıştır. Yıllık formaldehit akıları temelinde yapılan karşılaştırma sonuçları da, atmosferik yaş çökeltme açısından, mineral toz taşınımının bölge atmosferindeki formaldehit taşınımı üzerinde etkili olmadığını ortaya

koymuştur. Benzer karşılaştırma kuru çökeltme örneklerine de uygulanmış, ancak bu kez kızıl toz içeren kuru çökeltme örnekleri yolu ile gerçekleşen yıllık formaldehit akısının, normal kuru çökeltme örneklerine ait yıllık akıdan yaklaşık iki kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Formaldehit, Atmosferik yaş ökeltme, Kuru ökeltme, Bulk ökeltme, Kızıl yağmurlar, Mersin.

Danışman: Prof. Dr. Türkan ÖZSOY, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı.

EXAMINATION OF FORMALDEHYDE CONTENTS OF MERSİN ATMOSPHERIC DEPOSITION SAMPLES

Ash YENİLMEZ

ABSTRACT

Formaldehyde is an organic compound containing a carbonyl group and it is in the gaseous state under normal conditions. It is also a widely used industrial chemical and released into the atmosphere as a result of incomplete combustion of fossil fuels. Therefore, it can be considered as an indicator of air pollution level particularly in urban areas. The aim of this study was to examine the atmospheric abundance of formaldehyde and to quantify its wet, dry and bulk deposition fluxes depending on time and meteorological conditions, in this wise, to determine the degree of air pollution originated from traffic emissions in the Mersin atmosphere. For this purpose, atmospheric deposition samples have been collected at Mersin University, Çiftlikköy Campus during one year period between 30 March 2013 - 30 March 2014. These samples were analyzed to determine pH, electrical conductivity (EC) and formaldehyde concentrations by two different spectrophotometric methods. Totally, 77 atmospheric deposition samples (35 wet, 33 dry and 9 bulk) have been collected covering all deposition events within one year period. The pH varied from 4,59 to 8,18 for all deposition samples. The volume weighted mean pH value calculated for wet deposition samples is 5,44 and the geometric mean of EC is 33,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Out of 35 wet deposition samples, 91 % reflects alkaline pH character, as compared to 5,60 of precipitation at equilibrium with atmospheric carbon dioxide ($\text{pH} > 5,60$). In order to test for significant differences between concentrations of HCHO measured by two different spectrophotometric methods (Nash and Chromotropic Acid), the Student's t test (two-tail at 5 %) was applied to the data. The results of this statistical test showed that there is no significant difference between the respective data sets of the two methods. However, Nash method is considered to be a more reliable method from the analytical perspective. The comparison of the wet and dry depositional formaldehyde fluxes on annual basis revealed that formaldehyde is mostly transported by the way of wet deposition from the atmosphere in Mersin Region. The annual wet depositon flux of formaldehyde ($50,1 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$) was found to be much higher than the annual dry ($4,5 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$) and bulk deposition ($3,2 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$) fluxes of this constituent. Mersin region is under the influence of long range dust transportation originated from the arid North Africa and the Middle-East Region. The precipitation events coinciding with dust transport are called as "red rain" due to the high iron content of mineral dust. The wet deposition samples collected during one year period are classified as normal (n:24) and red rain (n:11) samples. When the volume weighted mean formaldehyde concentrations of these two data sets are compared, statistically no significant difference is observed. The comparison of the data on annual formaldehyde flux basis also revealed the same result; in terms of wet deposition, dust transportation is not effective on the regional atmospheric transportation of formaldehyde. On the other hand, the similar comparison applied to the dry deposition samples revealed that the annual

formaldehyde flux of samples containing high amount of red dust (3,1 mg/m².yr) is almost twice higher than the annual formaldehyde flux of normal samples (1,4 mg/m².yr).

Key words: Formaldehyde, Atmospheric wet deposition, Dry deposition, Bulk deposition, Red rain, Mersin.

Advisor: Prof. Dr. Türkan ÖZSOY, Department of Chemistry, Mersin University.

TEŞEKKÜR

Bu alışma, Mersin Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen BAP-FBE KB (AY) 2013-3 YL No' lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamı yönlendiren ve destekleyen tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Türkan ÖZSOY'a, yüksek lisans eğitimim boyunca hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

UV-VIS Spektrofotometre analizleri sırasındaki destek ve yardımlarından dolayı Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEITAM) Müdürü Prof. Dr. Ali DÖNDAŐ'a ve başta Uzman Fadile YALDIZ, Uzman Cihan GEÇGEL, Uzman Tuncay İNCE olmak üzere tüm MEITAM personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye ve destek veren tüm Kimya Bölümü kadrosuna sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. FORMALDEHİT	3
2.2. FORMALDEHİT KAYNAKLARI	4
2.2.1. Formaldehitin Birincil Oluşumu	4
2.2.1.1. Antropojenik kaynaklar	4
2.2.1.2. Doğal kaynaklar	6
2.2.2. Formaldehitin İkincil Oluşumu	6
2.3. DAHA ÖNCE GERÇEKLEŞTİRİLEN İLGİLİ ÇALIŞMALAR	8
2.4. MERSİN'İN İKLİMİ VE METEOROLOJİSİ	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1. ÖRNEKLERİN TOPLANMASI	11
3.1.1. Örnekleme İstasyonu.....	11
3.1.2. Örnek Kaplarının Hazırlanması	11
3.1.3. Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması	12
3.1.3.1. Kuru çökeltme örnekleri	12
3.1.3.2. Yaş çökeltme örnekleri.....	12
3.2. ANALİTİK YÖNTEMLER	13
3.2.1. pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	14
3.2.2. Formaldehit Analizleri	14
3.2.2.1. Nash yöntemi	15
3.2.2.2. Kromotropik asit yöntemi	16
3.3. VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ	18

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. YAĞIŞ VERİLERİ	21
4.2. GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR	22
4.3. FARKLI ÇÖKELME ÖRNEKLERİNE AİT BULGULARIN KIYASLANMASI	23
4.4. FORMALDEHİT ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	24
4.4.1. Yöntemler Arasındaki İkili Korelasyon	25
4.4.2. Student t-testi	26
4.5. PARAMETRELER ARASINDAKİ İKİLİ KORELASYON.....	27
4.6. pH VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	28
4.6.1. pH.....	28
4.6.2. Elektriksel İletkenlik (EC)	29
4.6.3. pH ve EC Arasındaki İkili Korelasyon	30
4.6.4. pH ve EC Değerlerinin Yağmur Hacmine Bağlı Değişimi	31
4.7. FORMALDEHİT	32
4.7.1. Formaldehit Derişimi-Yağmur Hacmi İlişkisi	32
4.7.2. Formaldehit Derişimi-pH İlişkisi	33
4.7.3. Formaldehit Derişimi-EC İlişkisi.....	34
4.8. MİNERAL TOZ TAŞINIMI VE KIZIL YAĞMUR ÖRNEKLERİ.....	35
4.9. FORMALDEHİT DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ.....	39
4.9.1. Saatlik ve Günlük Zaman Serileri	39
4.9.2. Aylık Formaldehit Akıları.....	42
4.10. FORMALDEHİT YILLIK AKI DEĞERLERİ	44
4.11. SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	45
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

Çizelge 3.1. Ölçülen pH değerlerinin doğruluğunun test edilmesi. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 49. İnterkalibrasyon Programı yağmur suyu örneklerinde ölçülen pH değerlerinin doğru değerlerle karşılaştırılması.....	18
Çizelge 3.2. Ölçülen EC değerlerinin doğruluğunun test edilmesi. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 49. İnterkalibrasyon Programı yağmur suyu örneklerinde ölçülen EC değerlerinin doğru değerlerle karşılaştırılması.....	19
Çizelge 4.2.a. Saha blank örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar	22
Çizelge 4.2.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelere ait sonuçların genel istatistiksel değerlendirmesi.....	23
Çizelge 4.3. Farklı atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelerin karşılaştırılması.....	24
Çizelge 4.4. Farklı iki yöntemle analiz edilen HCHO derişimleri veri setlerine uygulanan student-t testi sonucu.....	27
Çizelge 4.5. Ölçülen parametreler arasındaki ikili korelasyon	27
Çizelge 4.8.a Mersin’de toplanan kızıl ve normal yağ çökeltme örneklerine ait istatistiksel verilerin karşılaştırılması.....	38
Çizelge 4.8.b kızıl ve normal yağmur örneklerinin formaldehit derişimleri veri setlerine uygulanan student-t testi sonucu.....	38
Çizelge 4.11 Mersin’de atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen formaldehitin hacim ağırlıklı ortalama derişimlerinin (μM) literatürdeki değerlerle kıyaslanması... ..	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampüsü Örnekleme İstasyonu (MEİTAM).....	11
Şekil 3.2. 24 Temmuz 2014 tarihli İngiltere’ye ait bir siteden alınan hava tahmini	13
Şekil 3.3. 24 Temmuz 2014 tarihli Yunanistan’ a ait bir siteden alınan hava tahmini	13
Şekil 3.4. 24 Temmuz 2014 tarihli Erdemli ODTÜ Deniz Bilimleri’ne ait siteden alınan hava tahmini.....	13
Şekil 3.5. 24 Temmuz 2014 tarihli NASA uydu görüntüsü.....	13
Şekil 3.6. Hantzsch sentezine dayalı tepkimede DDL’nin oluşum tepkimesi.....	15
Şekil 3.7. Formaldehitin derişik sülfürik asit varlığında kromotropik asit ile verdiği tepkimenin olası mekanizması.....	17
Şekil 4.1. Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü MEİTAM binasındaki örnekleme istasyonundan örnekleme dönemi boyunca toplanan aylık yağış miktarının 15 yıllık ortalama yağış miktarıyla karşılaştırılması.....	21
Şekil 4.4. Nash yöntemi ile ölçülen formaldehit derişimlerine karşı kromotropik asit yöntemiyle ölçülen formaldehit derişimleri.....	25
Şekil 4.6.a. Yaş çökeltme örneklerinde ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı.....	28
Şekil 4.6.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde pH – EC ilişkisi.....	30
Şekil 4.6.c. Yaş çökeltme örneklerinde ölçülen H ₃ O ⁺ derişimlerinin örnek hacmine (mL) bağılı değışimi.....	31
Şekil 4.6.d. Atmosferik çökeltme örneklerinde Örnek hacmi - EC ilişkisi.....	31
Şekil 4.7.a. Yaş çökeltme örneklerinde Nash yöntemiyle ölçülen HCHO derişimlerinin seyrelme profili.....	33
Şekil 4.7.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde Nash yöntemi ile ölçülen HCHO derişimlerinin pH’a bağılı değışimi.....	34
Şekil 4.7.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen EC (µS/cm) değerlerine karşı Nash yöntemiyle ölçülen HCHO derişimlerinin (µM) karşılaştırılması.....	34

Şekil 4.8.a. 7-8 Nisan 2013 tarihlerine ait Aqua-MODIS gerçek zamanlı ve OMI UV-AI ürünleri.....	36
Şekil 4.8.b. 26 Ocak 2014 tarihli NASA uydu görüntüsü.....	37
Şekil 4.9.a. Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{sa}$) saatlik akı zaman serisi.....	40
Şekil 4.9.b. Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{gün}$) günlük akı zaman serisi.....	40
Şekil 4.9.c. HCHO birikimi ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{sa}$) ile yağmur miktarının (mm) karşılaştırılması.....	41
Şekil 4.9.d. HCHO birikimi ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{gün}$) ile yağmur miktarının (mm) karşılaştırılması.....	42
Şekil 4.9.e. Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{ay}$) aylık akı zaman serisi.....	42
Şekil 4.9.f. HCHO birikimi ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{ay}$) ile aylık yağış miktarının (mm) karşılaştırılması.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DDL: dihidropiridin 3,5- diasetill-1,4-dihidrolutidin

EC: Elektriksel iletkenlik

HDPE: Yüksek yoğunluklu polietilen

Kromotropik asit: 1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonik asit

LIS: Laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışması

MEİTAM: Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi

mg/m².yıl: miligram/metrekare.yıl

mmol/m².yıl: milimol/metrekare.yıl

n: veri sayısı

PE: Polietilen

R²: korelasyon katsayısı

t-kritik: kritik t değeri

UV- VIS: Mor ötesi-Görünür bölge

VWM: hacim ağırlıklı ortalama

WMO QA/ SAC: Dünya Meteoroloji Örgütü Kalite Kontrolü/ Bilim Aktivite Merkezi

µS/cm: mikrosiemens/santimetre

1. GİRİŞ

Formaldehit (HCHO), karbonil grubu içeren organik bir bileşiktir ve normal koşullarda gaz fazında bulunur. Endüstriyel bir kimyasal olarak çeşitli yapı malzemeleri ile ev gereçlerinin üretiminde geniş ölçüde kullanılan bu bileşik, fosil yakıtların tam yanmaması sonucunda atmosfere karışır ve atmosferdeki fotokimyasal tepkimelerde yer alması bakımından özellikle şehir atmosferinde oldukça yüksek derişimlerde birikime uğrar. Motorlu taşıt eksozlarından olan aldehit emisyonları antropojenik bir kaynak olup özellikle kent atmosferindeki hava kirliliği açısından büyük önem taşır. Doğal ya da antropojenik kaynak olarak nitelendirilebilen orman ve bitki örtüsü yangınlarından açığa çıkan aldehit emisyonları da kırsal alanlardaki hava kirliliği açısından oldukça önemlidir [1].

Formaldehitin atmosferden uzaklaştırılması:

- Kimyasal dönüşüm süreçleri ile;
- Gaz veya partikül fazındaki bileşiğin yağ çökmesi yolu ile ve
- Partikül fazındaki bileşiğin kuru çökmesi yolu ile gerçekleşir.

Bu çalışmada, bir takvim yılı süresince Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'nden toplanan atmosferik yağ ve kuru çökme örnekleri formaldehit (HCHO) içerikleri açısından analiz edilmiş ve bu bileşenin kampüs atmosferinde zamana bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediği incelenmiştir.

Mersin'in içinde yer aldığı Doğu Akdeniz Bölgesi, coğrafik olarak Kuzey Afrika ve Orta Doğu gibi kurak bölgelerden kaynaklanan mineral tozun etkisi altındadır. Bölgenin klimatolojik koşulları özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında hava kütlelerinin Kuzey Afrika üzerinden sistematik olarak toz taşınmasına elverişlidir. Böyle bir sistemle taşınan mineral toz, demir içeriği bakımından zengin oluşu nedeniyle kızıl renkte olup bu taşınım sırasında yağın yağmurlar "kızıl yağmur" olarak nitelendirilmektedir [2]. Çalışmanın bir diğer amacı ise atmosferdeki mevcut mineral tozun, formaldehit derişimleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Bu amaçla yağ, kuru ve bulk çökme örnekleri ayrı toplanmış, tozlu ve tozsuz

atmosfer koşullarına ait kuru çökelme örneklelerinde ölçölen formaldehit ortalama derişimleri karşılaştırılmıştır.

Literatürde atmosfer örneklelerinde formaldehit ölçömleri ile ilgili çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Ülkemizde ise sadece yaş çökelme örneklelerini kapsayan çalışmalardan ilki İzmir’de [3] ikincisi Mersin’de [4] üçüncüsü ise İstanbul Gebze’de [5] gerçekleştirilmiş ve bu kentler için atmosferik formaldehitin yıllık yaş çökelme akıları rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında ise ek olarak, Mersin Bölgesinde formaldehit kuru çökelme akısının belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. FORMALDEHİT

Formaldehit, doğal süreçlerde biyolojik ve kimyasal olarak kararsız bir bileşiktir. Yağmur suyunda nM ve μ M derişimlerde bulunur. Çoğunlukla gem diol (metandiol) formda bulunduğu suda oldukça çok çözülür. Formaldehitin sudaki yüksek çözünürlüğü, formik asitin bir habercisi olduğu kadar kükürtün sülfürik asite yükseltgenmesini de önlediğinden atmosferin asit üretim kapasitesini etkilediği söylenebilir.

Formaldehit gibi düşük moleköl kütleli aldehitlerin troposferik döngülerindeki önemli bir belirsizlik ise; sulu fazda bulunmalarından sorumlu olan mekanizmadır. Önceden sulu fazdaki düşük moleköl kütleli aldehitlerin esas kaynağının gaz fazından ayrışmaları olduğu sanılıyordu [6]. Ancak Özsoy ve ark. (2008) partiköl fazdan süpürölme mekanizmasının da formaldehitin sulu faz derişimlerine önemli bir katkı sağladığını belirtmişlerdir.

Yaş ve kuru çökölme mekanizmaları, atmosferde bulunan eser gazların ve partiküllerin giderildiği son adımdır [7]. Atmosferik türlerin çoğu çökölme yoluyla yeryüzeyine geri döner. Yaş çökölme yoluyla bu türlerin giderilmesi pek çok atmosferik işlemi içerir. Dolayısıyla çökölme kimyası atmosferik bileşiklerin sayısız fiziksel ve kimyasal mekanizmalarının izini taşır ve böylece bölgesel çökölmeye ilişkin antropojenik kirleticilerin taşınımının ve değışiminin iç yüzünün anlaşılmasına olanak verir [4, 8].

Bugüne kadar atmosferde gerçekleştirilen çalışmalarda formaldehitin;

- Gaz fazında [9, 10],
- Aerosol/partiköl fazında [11, 12],

- Yağmur suyunda/sulu fazda [13, 14] ve
- Kar kristallerinde/katı fazda [15, 16] varlığı saptanmıştır.

Yağmur sularındaki HCHO seviyelerinin yüzey sularında gözlenen değerlerden 10^3 basamak seviyesinde daha yüksek olması [14], atmosferik çökeltme süreçlerinin sucul ekosistemler için önemli bir çözünmüş organik karbon (DOC) kaynağı olduğunu göstermektedir. Formaldehitin yağ çökeltmedeki potansiyel rolüne rağmen bugüne kadar yağmur sularındaki varlığı ve değişkenliği konusunda oldukça sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır [13, 17, 18]. Özellikle oligotrofik (birincil üretkenliği düşük) yapısı nedeniyle Akdeniz, bu konu ile ilgili olarak çalışılması gereken bir bölgedir [19].

2.2. FORMALDEHİT KAYNAKLARI

Formaldehit, kent atmosferinde gün ışığının varlığında meydana gelen fotokimyasal smog'un önemli bir bileşeni olup serbest radikal kaynağı olarak anahtar bir rol oynadığı gibi [20] gerek antropojenik [21, 22] gerekse doğal [23] kaynaklardan doğrudan atmosfere de salınmaktadır.

2.2.1. Formaldehitin Birincil Oluşumu

2.2.1.1. Antropojenik kaynaklar

Formaldehit, yapı malzemeleri imalatı ve çok sayıda ev ürünü endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır. Evlerde formaldehit, yapı malzemelerinden, sigara kullanımından, ev ürünlerinden ve gaz yağı ısıtıcıları veya gaz sobaları gibi yakıt yakma aletlerinin bacasız kullanımlarından kaynaklanır.

Formaldehit, tek başına ya da diğer kimyasal maddelerle birlikte, imal edilmiş ürünlerde birkaç amaca hizmet eder. Örneğin, tutkal ve yapıştırıcıların bir bileşeni olarak giysi ve perdeler ütü istemez özellik kazandırmak amacıyla kullanıldığı gibi bazı boyalarda ve kaplama ürünlerinde koruyucu olarak kullanılır. Evlerde

formaldehitin en önemli kaynağı üre-formaldehit (UF) reçineleri içeren yapıştırıcılarla preslenmiş ahşap ürünlerdir.

Formaldehit ve asetaldehitin antropojenik emisyonları kentsel bölgeler başta olmak üzere her yerdedir ve Amerika Birleşik Devletleri'nde atmosfere en fazla yayılan 25 antropojenik kökenli uçucu organik bileşik (VOC) arasında yer alır [24].

Formaldehitin antropojenik kaynakları;

1. Endüstriyel süreçlerde yakıtın tam yanmaması,
2. Evsel ve endüstriyel yerleşkelerdeki kullanımları, yapı malzemelerinden çıkan gazlar,
3. Otomobil egzoz gazları ve sigara dumanı gibi direkt kaynakları kapsar.

Formaldehit, akaryakıt içinde mevcut olmamasına rağmen, akaryakıtın yetersiz yanmasının bir ürünü olarak içten yanmalı motorlardan atmosfere yayılır. Burada üretilen formaldehit miktarı öncelikle yakıtın bileşimine, motorun cinsine, uygulanan emisyon kontrolüne, çalışma sıcaklığına, aracın yaşı ve durumuna bağlıdır [25-28].

Formaldehitin motorlu taşıt emisyonları, metil tersiyer butil eter (MTBE) ile metanol ve etanol içeren oksijenli yakıtların karıştırılmasıyla yeniden formüle edilmiş yakıtların artan kullanımına bağlı olarak artış göstermiştir [25, 29].

Sanayide formaldehit, formaldehit kalıntısı içeren ürünlerin üretimi, kullanımı, taşınması, depolanması veya giderimi sırasındaki herhangi bir aşamada meydana gelebilir. Formaldehit; kimyasal üretim tesisleri, kağıt hamuru ve kağıt fabrikaları, ormancılık ürünleri üretim tesisleri, lastik ve kauçuk tesisleri, petrol rafineri ve kömür işleme tesisleri, tekstil fabrikaları, otomotiv üretim tesisleri ve metal ürünleri endüstriyel emisyonlarında tespit edilmiştir.

2.2.1.2. Doğal kaynaklar

Formaldehit, atmosferde doğal olarak meydana gelir ve pek çok doğal sürecin bir ürünüdür. Formaldehit, orman yangınları gibi biyokütle yanması sırasında açığa çıktığı gibi sucul ortamda humik maddelerin güneş ışığı varlığında fotokimyasal olarak parçalanması sonucu da oluşur.

Formaldehitin atmosfere biyojenik emisyonlarla yayıldığı bilinmektedir. Bitkilerden yayılan terpen bileşiklerinin oksidasyonu formaldehit gibi basit aldehitlerin oluşumuna yol açar.

Dhar ve Ram (1932), yağmur suyunda mevcut karbonik asit ve bikarbonatların, Mg ve Ce gibi metallerin katalitik etkisi ile fotoindirgenmesi sonucu güneşli günlerde yüksek derişimlerde formaldehit ölçüldüğünü bildirmişlerdir. Yağmur suyunun bekletildiği durumlarda ise bir kısım formaldehitin buharlaşma ya da polimerleşme yolu ile kaybolduğu gözlenmiştir [30].

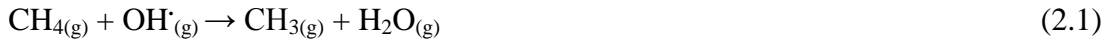
Formaldehit ayrıca, toprağın oksijensiz bölgesindeki biyokütlenin biyolojik olarak bozunmasıyla oluşan basit hidrokarbonların oksitlenmesi ile atmosferde de meydana gelebilir [31].

Formaldehit et, sebze ve meyve gibi ürünlerde çeşitli derişimlerde doğal olarak bulunabildiği gibi [32] insan metabolizmasının da doğal bir ürünüdür ve insan nefesinde 1,2 ila 72 ppb arasında değışen seviyelerde ölçülebilmektedir [33].

2.2.2. Formaldehitin İkincil Oluşumu

Organik bileşiklerin oksidasyonu sırasında ikincil ürün olarak oluşan [34] formaldehit, aynı zamanda OH ve HO₂ gibi radikallerin habercisi olduğundan troposferin oksidasyon kapasitesi üzerinde önemli bir rol oynar [35].

Aşağıda, en basit hidrokarbon olan metanın (CH₄) formaldehite (HCOH) dönüşüm mekanizması örnek olarak verilmiştir. Metandan bir hidrojenin ayrılmasından sonra oksijen alkil radikaline hızlı bir şekilde bağlanır (2.2). Oluşan metil peroksi radikali NO'yu NO₂'ye yükseltgeyebilir (2.3). Bunun sonucunda oluşan metil alkoksi radikali en sonunda ozonun oluşumuna neden olur. Reaksiyon (2.4)'de alkoksi radikalinin (CH₃O) oksijen gazı ile tepkimesi sırasında bir hidrojen atomu ayrılır, formaldehit oluşur ve HO₂ açığa çıkar.



Formaldehit ayrıca, atmosferin üst tabakalarında güneşin ultra-viyole ışığının varlığında karbondioksit ve su buharının birleşmesi sonucu da meydana gelir. Reaksiyon şu şekildedir:



Atmosfere yayılan formaldehit, öncelikle troposferde fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri ile tepkimeye girebileceği gibi doğrudan fotolize de uğrayabilir. Formaldehitin absorpsiyon spektrumu diğer aldehytlerden daha uzun dalga boyu aralığına sahip olduğundan formaldehitin çok daha yüksek fotoliz frekansı vardır. Dolayısıyla formaldehit, yeryüzündeki serbest radikal üretimine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır.



İki radikal (2.6) eşitliğiyle oluşur ve sonrasında oksijen (O₂) varlığında hidroperoksil radikallerine dönüşür (2.8), (2.9). Bu radikaller fotokimyasal çevrime aktif olarak katıldığı gibi yeryüzündeki ozonun oluşumu ve en temel hava kirleticilerinin bozunmalarından sorumludur [36, 37].

Formaldehitin atmosferdeki ömrü, formaldehitin hidroksil radikali ile tepkimeye girmesi ve fotoliz tepkimeleri (2.6) ve (2.7) nedeniyle kısadır [36]. Böylece formaldehit, onlarca kilometre mesafeye kadar taşınabilir. Bu durum, metropol bölgelerindeki fotokimyasal kirliliğin etkilerini anlamamız açısından önemlidir.

2.3. DAHA ÖNCE GERÇEKLEŞTİRİLEN İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Literatürde atmosfer örneklerinde formaldehit ölçümleri ile ilgili çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Bu bölümde şimdiye kadar yapılan atmosferdeki formaldehit ile ilgili çalışmalardan bahsedilmiştir.

1999-2000 yılları arasında Yunanistan'da Economou ve Mihalopoulos tarafından yapılan bir çalışmada, 66 adet yağmur suyu örneğinin formaldehit derişimleri ölçülmüştür. Yapılan çalışmada, yağmur suyundaki formaldehit oranının hava kütesinin kaynağına bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Buna göre, her bir formaldehit birikimi olayında formaldehit seviyesinin Avrupa, Türkiye ya da Balkanlar kökenli hava kütlelerinde, Afrika veya kıyı bölgelerinden gelen hava kütlelerine göre 2-4 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, sanayileşmiş bölgelerden taşınan formaldehit miktarının daha fazla olduğunu göstermiştir [19].

2003-2004 yıllarında Kanada'da kentsel bölgelerde ve otobanlarda yapılan çalışmada Polkowska ve arkadaşları, çeşitli atmosferik çökeltme örneklerinin formaldehit içeriklerini incelemişlerdir. Toplanan 500 örneğin 303'ünde 0,05 ila 10,7 mg/dm³ arasında değişen oranlarda formaldehit tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde araç trafiğinden kaynaklanan formaldehit emisyonunun önemli ölçüde fazla olduğu bildirilmiştir [15].

İzmir’de 2003-2004 yılları arasındaki Seyfioğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 27 adet yağmur suyu rneği toplanıp analiz edilmiş, formaldehit için yıllık yaş çökelme akısı 31,4 mg/m².yıl olarak hesaplanmıştır. Kuru kelme örnekleri için ise bu değer 6,1 mg/m².yıl olarak hesaplanmış, sonuç olarak formaldehitin yaş çökelme akısının % 83,7 oranla toplam çökelme (kuru+yaş) akısı içinde çok daha baskın olduğu bulunmuştur [3].

2003-2005 yılları arasında Mersin’de zsoy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yağmur suyunda temel anyon, kation ve formaldehit derişimleri incelenmiştir. Bu çalışmada, yağmur suyunda formaldehit derişiminin yağmur suyu hacmine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, yerel yağışlar üzerinde doğal kaynakların etkisinin, antropojenik kaynaklara göre daha fazla olduğu gözlenmiştir [4].

2010 yılında Southwell ve arkadaşlarının Amerika’da yaptıkları çalışmada, simüle güneş işığı koşulları altındaki 13 adet yağmur suyu örneğinde, formaldehitin fotokimyasal üretimi incelenmiştir. Simüle işığa maruz kalan örneklerde, formaldehit derişimi artarken işığa tutulmayan örneklerde herhangi bir değişim gözlenmemiştir [38].

2008-2011 yılları arasında Japonya’nın çeşitli bölgelerinde, Taguchi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yağmur suyunda ölçülen kirletici derişimlerinin, yağmur suyu miktarıyla önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Kirletici derişimleri, yağış miktarına bağlıdır ve yağış miktarının artmasıyla formaldehit derişimleri azalmaktadır [18].

2011-2012 yıllarında Gebze’de Ediz Uyanık tarafından yapılan çalışmada, 169 adet ardışık ve toplam 22 adet aylık yağmur suyu örneklerinin formaldehit içerikleri incelenmiştir. Toplam ve ardışık örnekleyici sonuçları karşılaştırıldığında analize kadar geçen sredeki formaldehit kayıpları nedeniyle toplam örnekleyici ile formaldehit derişimlerinin doğru bir şekilde ölçülemeyeceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada ardışık örnekleyici ile toplanan formaldehit örneklerinde sıcaklık ve

formaldehit arasında anlamlı bir ilişki bulunmuş olup yıllık formaldehit toplam çökeltme akısı 109 mg/m².yıl olarak tespit edilmiştir [5].

2.4. MERSİN'İN İKLİMİ VE METEOROLOJİSİ

Coğrafik olarak 36-37° kuzey enlemleri ile 33-35° doğu boylamları arasında bulunan Mersin ilinin yüz ölçümü 15.853 km² olup Batı ve Orta Toros Dağları ilin büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

2013 TÜİK verilerine göre toplam 1.705.774 kişilik nüfusa sahip olan Mersin; cam, gübre, çimento, soda ve gıda sanayi gibi pek çok sanayi kuruluşunu bünyesinde barındırır. Ayrıca kentin kuzeydoğusunda organize sanayi bölgesi bulunmaktadır.

Mersin yazların sıcak ve kurak, kışların ılık ve yağışlı geçtiği Akdeniz ikliminin etkisi altındadır. Yıl içinde sıcaklığın en yüksek olduğu ay ağustos iken en düşük olduğu ay ise ocaktır. Buna bağlı olarak Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün 1954-2013 yıllarını kapsayan verilerine göre bu yıllar içinde gerçekleşen en yüksek sıcaklık ağustos ayında 39,8 °C olarak ölçülürken en düşük sıcaklık ise ocak ayında -6,3 °C olarak ölçülmüştür. Ortalama sıcaklığın 19,1 °C olduğu Mersin'de metrekareye düşen yıllık ortalama yağış 48,8 kilogramdır. Yapılan ölçümlere göre Mersin'de günlük toplam en yüksek yağış miktarı 199,5 kg/m² olarak 1968 yılında gerçekleşirken 2012 yılı metrekareye düşen 114,9 kilogramlık yağmurla en yüksek yağışlı yıl olarak kayıtlara geçmiştir. 2013 yılında gerçekleşen yağışlar ise bir önceki yıla göre % 69 oranında azalarak metrekareye 35,6 kilogram olarak ölçülmüştür [39]. Kent içinde yıllık ortalama rüzgar hızı 2,1 m/s olarak ölçülmüştür. Mersin'in kıyı bölgelerinde hakim rüzgar yönü güneybatı-batı olduğundan şehrin kuzeydoğusunda yer alan sanayi bölgesinden kent merkezine doğru genelde bir kirlilik taşınmadığı söylenebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. ÖRNEKLERİN TOPLANMASI

3.1.1. Örnekleme İstasyonu

Atmosferik çökeltme örnekleri, Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'ndeki MEİTAM binasının çatısına yerleştirilen HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen) kapların içinde toplanmıştır. Bu bina, güvenli bir alanda yer alması, ulaşımının kolay olması ve etrafında yaklaşık 50 m çaplı dairesel bir alan içerisinde doğrudan kirletici yayan herhangi bir kaynağın (baca gibi) bulunmaması bakımından atmosferik örneklerin alınabileceği bir istasyon için gerekli kriterlere sahiptir.



Şekil 3.1. Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampüsü Örnekleme İstasyonu (MEİTAM).

3.1.2. Örnek Kaplarının Hazırlanması

Atmosferik çökeltme örneklerinin toplanması için HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen) kaplar kullanılmıştır. Bu kaplar örnekleme istasyonuna yerleştirilmeden önce deterjanlı su ile yıkanmış ardından saf su ve de-iyonize su ile çalkalanarak

temizlenmiştir. Formaldehit analizi için kullanılan cam ve diğer tüm laboratuvar malzemeleri de aynı şekilde önce deterjanlı su ile ardından saf su ve de-iyonize su ile yıkanmıştır.

3.1.3. Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması

3.1.3.1. Kuru çökelme örnekleri

Kuru çökelme örnekleri, yağış olayının olmadığı haftalık zaman dilimlerinde örnekleme istasyonunda tutulan örnekleme kaplarında toplanan materyalin, yaklaşık 250 mL de-iyonize su içinde çalkalanarak çözülmesi ve laboratuvar koşullarında yaklaşık bir saat bekletilerek dengeye gelmesi ile elde edilmiştir. Bu örnekler 0,45 µm gözenek genişliğinde sellüloz asetat membran filtre kağıdından süzülükten sonra hacimleri, pH ve elektriksel iletkenlik (EC) değerleri ölçülmüş ve formaldehit analizleri için PE (polietilen) kaplara konulup analiz anına kadar +4 °C sıcaklıkta buzdolabında saklanmıştır.

3.1.3.2. Yağ çökelme örnekleri

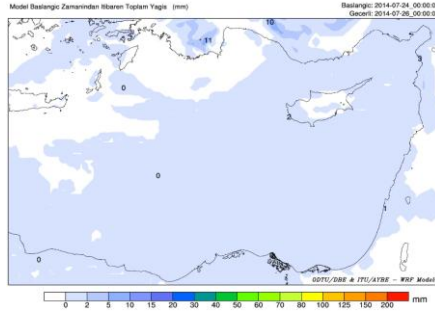
Mart 2013- Mart 2014 arasında bir yıllık süre içinde kuru ve yağ çökelme örnekleri toplanmadan önce, yağışlı ve yağışsız günlerdeki hava tahminleri dört ayrı internet sitesinden takip edilmiştir. Bu internet siteleri Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5'de verilmiştir.

Meteorolojik tahmin yapan bu web-siteleri vasıtasıyla yağış durumu izlenmiş, yağmur kesildiğinde mümkün olan en kısa süre içerisinde laboratuvara ulaştırılan yağ çökelme örnekleri oda sıcaklığına geldikten sonra 0,45 µm selüloz asetat membran filtre kağıdından süzölmüş ve örneklerin hacimleri, pH ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçölmüştür. Yağ çökelme örnekleri formaldehit analizleri için PE kaplara konulup analiz zamanına kadar +4 °C sıcaklıkta buzdolabında saklanmıştır.

ADANA-SAKIRPASA						
COUNTRY	LAT	LOE	ELEV	REGION	PROVINCE	ZONE
TURKEY	36.98 N	35.30 E	20 m	-	-	-
REPORT METEOMAR CLIMATE CHARTS WEBCAM						
FORECAST	Pressure	Temperature	Humidity	Precipitation	Wind	
03 UTC	hPa	°C	%	mm	knots	
Thursday						
03 UTC	1007	23	93	0.0	ENE-00	
06 UTC	1006	29	65	0.0	S-03	
09 UTC	1005	33	49	0.0	S-07	
12 UTC	1004	34	40	0.0	SSW-10	
15 UTC	1004	30	46	0.0	SSW-09	
18 UTC	1005	24	80	0.0	SSW-03	
21 UTC	1005	22	90	0.0	SSE-01	
Friday						
00 UTC	1005	22	91	0.0	ESE-01	
03 UTC	1005	22	89	0.0	SE-01	
06 UTC	1005	28	61	0.0	S-04	
09 UTC	1004	31	49	0.0	S-08	
12 UTC	1003	32	50	0.0	SSW-11	
15 UTC	1003	29	57	0.0	SSW-08	
18 UTC	1004	24	83	0.0	S-03	
21 UTC	1005	22	91	0.0	ESE-01	

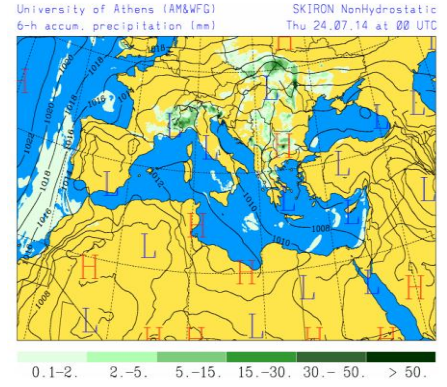
Şekil 3.2. 24 Temmuz 2014 tarihli hava tahmini

<http://www.eurometeo.com> [40].



Şekil 3.4. 24 Temmuz 2014 tarihli hava tahmini

<http://ocean.ims.metu.edu.tr> [42].



Şekil 3.3. 24 Temmuz 2014 tarihli hava tahmini

<http://forecast.uoa.gr> [41].



Şekil 3.5. 24 Temmuz 2014 tarihli NASA uydu görüntüsü

<https://earthdata.nasa.gov> [43].

3.2. ANALİTİK YÖNTEMLER

Analizlerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta, standart bileşikler ise suprapure saflıkta olup Merck'ten sağlanmıştır. Örnekleme dönemi boyunca beş adet saha blank örneği alınmıştır. Bu amaçla temiz bir örnekleme kabı istasyona taşınıp içine yaklaşık 250 mL kadar de-iyonize su konduktan kısa bir süre sonra kabın kapağı kapatılarak tıpkı bir yağmur örneği gibi laboratuara taşınmıştır. Saha blank örnekleri, her parametre için yine yağmur sularına uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmiştir.

3.2.1. pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

pH ölçümü için ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan, Thermo marka Orion 5 model, $\pm 0,01$ pH birimi duyarlılıkla ölçüm yapan, sıcaklık kontrollü bir pH-metre kullanılmıştır. pH-metre belirli aralıklarla ve uzun bir süre kullanılmadı ise ölçümden önce pH'ı 4.01, 7.01 ve 10.01 olan tampon çözeltilere karşı kalibre edilmiştir. pH ölçümü sırasında cam beherdeki örneğe daldırılan elektrod hafif bir şekilde kesintisiz karıştırılıp elektrod tamamen kararlı bir hale ulaşıldıktan sonra okunan değer kaydedilmiştir. Yağmur sularının elektriksel iletkenliği de yine pH ölçümünde kullanılan Thermo marka Orion 5 model otomatik sıcaklık kontrollü iletkenlik-ölçerle ölçülmüştür. İletkenlik ölçer her ölçüm öncesi kendi kalibrasyon ($1413 \mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C) çözeltisine daldırılarak kalibre edilmiş ve ölçülen değerlere daha sonra 25°C için sıcaklık düzeltmesi uygulanmıştır.

3.2.2. Formaldehit Analizleri

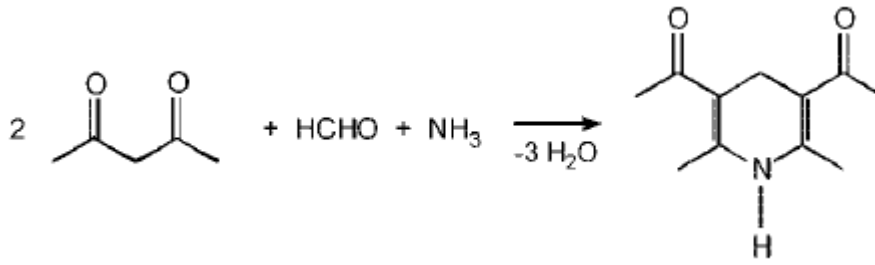
Formaldehit analizi için çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiş olup bunların hepsinin de kendisine özgü üstünlükleri ve kısıtlamaları vardır. Örneğin kolorimetrik pararosaline yöntemi, yüksek duyarlılığı olmayan, girişimlere yatkın bir yöntemdir. MBTH (3-metil-2-benzotiyazolinonhidrazon) yöntemi ise düşük molekül kütleli alifatik aldehitlerin belirlenmesinde seçiciliği olmayan kolorimetrik bir yöntemdir. 2-4 dinitrofenilhidrazon oluşturmak üzere, formaldehitin DNPH (2-4 dinitrofenilhidrazin) ile türevlendirilip HPLC de tayin edilmesine dayanan DNPH metotunda genellikle karşılaşılan problem ise kromatografik ayırma uygulanmadığı takdirde yöntemin formaldehit için bir özgüllüğünün olmayışdır. Ayrıca çoğu reaktifin diğer karbonil bileşikleriyle oluşturdukları ara ürünler hedef analit için girişim yapabilir [44].

Formaldehit, kararsız bir bileşik olduğundan analizlerinin doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılabilecek herhangi bir standart referans madde mevcut değildir. Bu nedenle ölçümlerde iki farklı spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır.

Birinci yöntem Nash yöntemi [45] olup geçmişte başarılı bir şekilde kullanılmıştır [13, 19, 46].

3.2.2.1. Nash yöntemi

Hantzsch sentezine dayanan tepkimede 2,4-pentandion (acac), amonyum asetat ve formaldehitin tepkimesi sonucu dihidropiridin 3,5- diasetill-1,4-dihidrolutidin (DDL) oluşur.



Şekil 3.6. Hantzsch sentezine dayalı tepkimede DDL'nin oluşum tepkimesi.

Analiz, 0,02 M asetilaseton, 0,05 M asetik asit ve 2,0 M amonyum asetat içeren Nash reaktifiyle yağmur suyu örneğinin 1:8 hacim oranında karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Nash reaktifi ile karıştırılan örnek, 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda 2 saat bekletilir. Formaldehit varlığında oluşan sarı renkteki diasetil dihidrolutidin (DDL) bileşiğinin 412 nm'deki absorbansı 1 cm'lik kuvarz hücreler kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenir. Daha yüksek molekül kütleli aldehitlerin yaratacağı girişim önemsizdir. Çünkü bu türler Nash reaktifiyle daha yavaş tepkimeye girerler ve absorpsiyon spektrumları da 412 nm'den farklıdır [47].

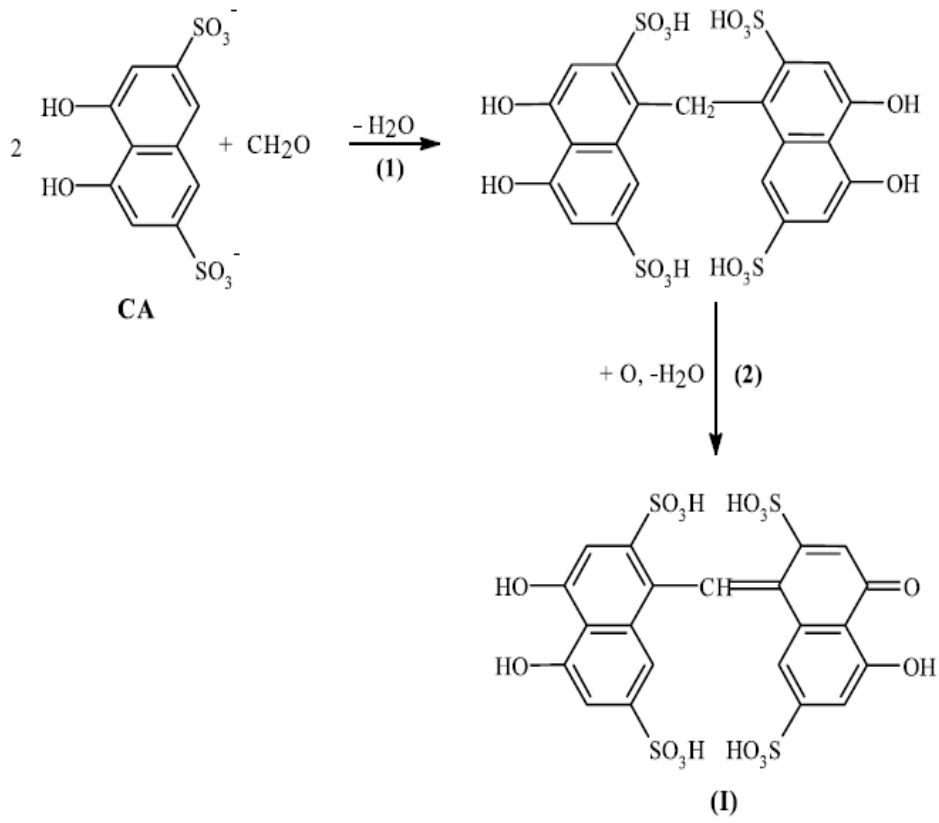
Standard çözeltiler için elde edilen absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon doğrusundan yararlanılarak örneklerin formaldehit derişimi hesaplanır. Bu yöntemle ölçülebilir minimum formaldehit derişimi yaklaşık 0,17 µM'dır [16]. Nash yöntemiyle formaldehit analizleri için ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Analytik Jena Marka Specord 210 Plus Model UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır.

3.2.2.2. Kromotropik asit yöntemi

Formaldehit analizi için kullanılan diğeri bir yöntem ise NIOSH (Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü) tarafından önerilen kromotropik asit yöntemidir. Bu yöntemin seçiciliği oldukça yüksektir.

Formaldehit, derişik sülfirik asit varlığında kromotropik asit (1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonik asit) ile kıvıl-mor renkteki hidroksidifenil metan türevi vermek üzere tepkimeye girer. Reaksiyon mekanizması kesin bilinmemesine rağmen şekil 3.7'de gösterildiği gibi iki basamaklı bir tepkime mekanizmasını içerdiği tahmin edilmektedir [48, 49, 50].

Krug ve Hirt'in kromotropik asit yöntemiyle formaldehit tayini ile ilgili çalışmalarında analiz edilecek olan örneklerde nitrat veya nitrit iyonları bulunması halinde nitrat iyonunun kromotropik asitle tepkiyerek formaldehitin kromotropik asitle tepkimesini engelleyeceğini ve bu girişim sonucunda kıvıl-sarı renkteki azotlu naftakinon türevi oluşacağını bildirmişlerdir. Bu çalışmada, ppm seviyesinde formaldehit içeren örneklerin analizinde kromotropik asit yöntemi kullanılacağı durumlarda örnekteki nitrat derişiminin 0,59 mM'nin altında tutulması gerektiği bildirilmiştir [51].



Şekil 3.7. Formaldehitin derişik sülfürik asit varlığında kromotropik asit ile verdiği tepkimenin olası mekanizması.

Analiz için, filtrelenmiş yağmur suyundan alınan 4 mL'lik örnek üzerine % 1'lik kromotropik asit (1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonik asit) çözeltisinden 0,1 mL eklenerek karıştırılır ve ardından karışımın üzerine 6 mL derişik sülfürik asit çözeltisi eklenir. Çözelti karıştırıldıktan sonra 95°C sıcaklıktaki su banyosunda 15 dakika tutulur ve daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Örneklerin 580 nm dalga boyunda verdikleri absorbans yine 1 cm'lik kuvarz hücreler kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçülür. Kromotropik asit yöntemiyle yapılan formaldehit analizleri için ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Analytik Jena Marka Specord 210 Plus Model UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır.

Standard çözeltiler için elde edilen absorpsiyon değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon doğrusundan yararlanılarak örneklerin formaldehit derişimi hesaplanmıştır.

3.3. VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ

pH ve elektriksel iletkenlik (EC) ölçümlerinin doğruluğunu test edebilmek amacı ile standart referans madde olarak Dünya Meteoroloji Örgütü'nün (WMO- World Meteorological Organization) Kalite Kontrolü / Bilim Aktivite Merkezi (QA/SAC- Quality Assurance / Science Activity Center) tarafından hazırlanarak laboratuvarımıza gönderilen 49. İnterkalibrasyon Programı simule yağmur suyu örnekleri kullanılmıştır. Formaldehit, kararsız bir bileşik olduğundan analizlerinin doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılabilir herhangi bir standart referans madde mevcut değildir.

Çizelge 3.1. Ölçülen pH değerlerinin doğruluğunun test edilmesi. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 49. İnterkalibrasyon Programı yağmur suyu örneklerinde ölçülen pH değerlerinin doğru değerlerle karşılaştırılması.

pH			
	Ölçülen değer	Doğru değer	% bağıl hata
Örnek-1	4,69	4,59	2,18
Örnek-2	4,49	4,42	1,58
Örnek-3	4,58	4,42	3,62

Çizelge 3.2. Ölçülen EC değerlerinin doğruluğunun test edilmesi. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 49. İnterkalibrasyon Programı yağmur suyu örneklerinde ölçülen EC değerlerinin doğru değerlerle karşılaştırılması.

EC			
	Ölçülen değer	Doğru değer	% bağıl hata
Örnek-1	36,1	38,3	5,72
Örnek-2	22,2	23,5	5,69
Örnek-3	43,4	43,8	0,97

Çizelge 3.1 ve 3.2 de pH ve EC için bağıl hata hesaplanmış ve pH için analitik doğruluğun % 4'ün altında olduğu bulunurken EC için % 5,72 ile % 0,97 arasında değişen değerler bulunmuştur. Yapılan analizlerde analiz sonuçlarının güvenilir olabilmesi için % bağıl hatanın < % 10 olması gerekmektedir. Buna göre, pH ve EC değerleri için yapılan analizlerde % bağıl hata < % 10 olduğundan bulunan sonuçların güvenilir olduğu söylenebilir.

Analizler sırasında hazırlanan laboratuvar blanklerine ek olarak örnekleme dönemi boyunca aralıklarla beş adet saha blank örneği alınmış ve bunlar da yağmur örneklerine uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmişlerdir. Saha blanklerde formaldehit için her iki yöntemle ölçülen değerler tayin sınırının altında bulunmuştur. Formaldehitin tayin edilebilen en düşük derişimleri (detection limit) blank ölçümlerinin standart sapmalarının üç katı olarak belirlenmiştir. Buna göre Nash yöntemiyle bulunan formaldehitin tayin edilebilen en düşük derişimi 0,014 ppm (0,47 μ M) bulunurken kromotropik asit yöntemiyle ise 0,020 ppm (0,67 μ M) olarak bulunmuştur.

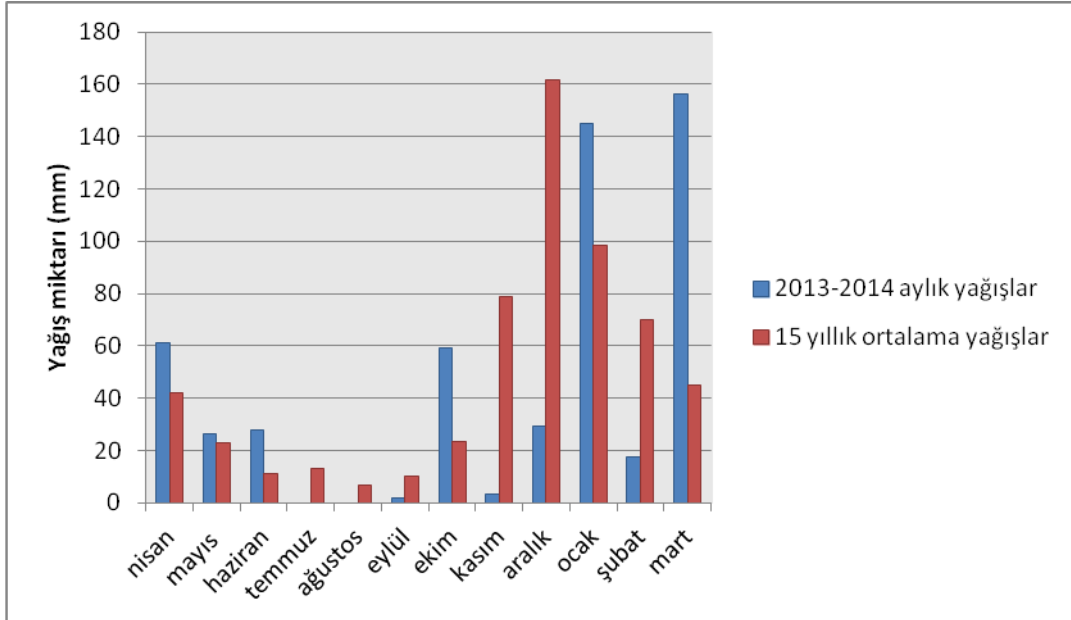
Formaldehit için toplanan yağmur suyu örneklerinden biri yedi adet alt (paralel) örneğe ayrılmış ve bu alt örneklerde ölçülen formaldehit derişimlerinin aritmetik ortalaması ile standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapma değerinin ortalama değere bölünmesi ile Varyasyon Katsayısı (tekrarlanabilirlik %)

bulunmuştur. Güvenilir bir analitik çalışmada varyasyon katsayısının % 10'un altında olması gerekir. Nash yönteminin tekrarlanabilirliği % 0,74 iken kromotropik asit yönteminin % 7,2 olarak bulunmuştur. Her iki yöntemin tekrarlanabilirliği kabul edilebilir sınırlar içinde ($< \% 10$) olmasına rağmen Nash yönteminin tekrarlanabilirlik açısından daha güvenilir olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle tezin ilerleyen bölümlerinde Nash yöntemiyle yapılan formaldehit analizlerinin sonuçları sunulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. YAĞIŞ VERİLERİ

Mart 2013 - Mart 2014 döneminde bu tez çalışmasının yapıldığı Mersin'deki örnekleme istasyonunda toplanan toplam yağış miktarı 528 mm olarak hesaplanmıştır. Bu hesabın yapılmasında yağmur sularının toplandığı kapların yüzey alanlarından yararlanılmıştır. Elde edilen bu veriler Mersin Meteoroloji İstasyonundan elde edilen 15 yıllık (1990-2004) ortalama yağış verileri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü MEİTAM binasındaki örnekleme istasyonundan örnekleme dönemi boyunca toplanan aylık yağış miktarının 15 yıllık ortalama yağış miktarıyla karşılaştırılması.

Örnekleme dönemi boyunca gözlenen en düşük aylık yağış miktarı 1,6 mm ile eylül ayında, en yüksek aylık yağış miktarı ise 156,4 mm ile mart ayında gerçekleşmiştir. Mart 2013 - Mart 2014 yılları arasında Mersin'e düşen yağış miktarı (528 mm), Mersin Meteoroloji Müdürlüğü'nün uzun dönemli ölçümlerine dayalı yıllık ortalama

yağış miktarının (583,7 mm) oldukça altındadır ve 15 yıllık aylık ortalama yağış ortalamalarına paralel bir değişim sergilememektedir.

4.2. GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR

Mart 2013 - Mart 2014 tarihleri arasında bir takvim yılı boyunca Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'nde bulunan örnekleme istasyonundan 35'i yağ, 33'ü kuru ve 9'u bulk çökme örneği olmak üzere toplam 77 adet atmosferik çökme örneği toplanmıştır. Bu örneklerde pH ve elektriksel iletkenlik (EC) ölçümlerine ek olarak, iki farklı spektrofotometrik yöntemle (Nash ve kromotropik asit) formaldehit analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analizler sırasında laboratuvar blanklerine ek olarak örnekleme dönemi boyunca aynı istasyondan aralıklarla beş adet saha blank örneği alınmış ve bunlar da yağmur örneklerine uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmişlerdir. Saha blank örneklerine ait sonuçların istatistiksel değerlendirmesi Çizelge 4.2.a' da sunulmuştur.

Yağ ve kuru çökme örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel değerlendirmeler ise Çizelge 4.2.b' de görülmektedir.

Çizelge 4.2.a. Saha blank örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar. Elektriksel iletkenlik ($\mu\text{S cm}^{-1}$) değerlerine 25 °C için sıcaklık düzeltmesi uygulanmıştır. Diğer derişimler ise mg/L cinsinden verilmiştir. VWM (Volume Weighted Mean) Hacim Ağırlıklı Ortalamayı ifade eder.

Saha Blank Örnekleri (n: 5)						
Parametreler	Arit. Ort.	Geo. Ort.	VWM	Ortanca	En Düşük	En Yüksek
pH	5,8± 0,36	5,80	5,65	5,97	5,18	6,04
EC	3,28 ± 1,12	3,11		3,73	2,03	4,37
HCHO (Nash)	0,0053±0,0073	0,0000	0,0057	0,0000	0,0000	0,0145

Çizelge 4.2.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelere ait sonuçların genel istatistiksel değerlendirilmesi. Elektriksel iletkenlik ($\mu\text{S cm}^{-1}$) değerlerine 25 °C için sıcaklık düzeltmesi uygulanmıştır. Diğer derişimler ise mg/L cinsinden verilmiştir. VWM (Volume Weighted Mean) Hacim Ağırlıklı Ortalamayı ifade eder.

Atmosferik çökeltme örnekleri (n: 77)						
Parametreler	Arit. Ort.	Geo. Ort.	VWM	Ortanca	En Düşük	En Yüksek
pH	7,30± 0,57	7,27	5,53	7,43	4,59	8,18
EC	48,3 ± 29,8	40,6		42,01	10,8	189,2
HCHO(Nash)	0,0971±0,0610	0,0795	0,0959	0,0916	0,0249	0,2966

Çizelge 4.2.b' de görüldüğü gibi pH ve iletkenlik değerleri için aritmetik ortalamaların standart sapmaları yüksektir. Bu durum; zamana, meteorolojik koşullara, atmosferdeki fiziksel ve kimyasal dönüşüm süreçlerine, bileşenlerin kaynak emisyonlarına ve her yağış olayında toplanan yağmur miktarına göre bu parametrelerin değişkenlik gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.2.b' de aritmetik ortalamalara ek olarak, aşırı uç değerlerden etkilenmeyip genel ortalamaları daha gerçekçi ifade eden geometrik ortalamalar ve ortanca değerler de verilmiştir.

4.3. FARKLI ÇÖKELME ÖRNEKLERİNE AİT BULGULARIN KIYASLANMASI

Mart 2013 - Mart 2014 tarihleri arasında Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'ndeki istasyondan toplanan 35 adet yağ, 33 adet kuru ve 9 adet bulk çökeltme örneklerinde analiz edilen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalamaları karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 4.3' de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Farklı atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelerin karşılaştırılması. pH ve formaldehit derişimleri (mg/L) hacim ağırlıklı ortalama, EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) geometrik ortalama cinsinden sunulmuştur.

Parametreler	Tüm Örnekler (n: 77)	Kuru Çökeltme (n: 33)	Yaş Çökeltme (n: 35)	Bulk Çökeltme (n: 9)
pH	5,53	7,44	5,44	7,37
EC	40,6 54,2	43,9	33,5	66,1
HCHO(Nash)	0,0959	0,0773	0,1008	0,0668

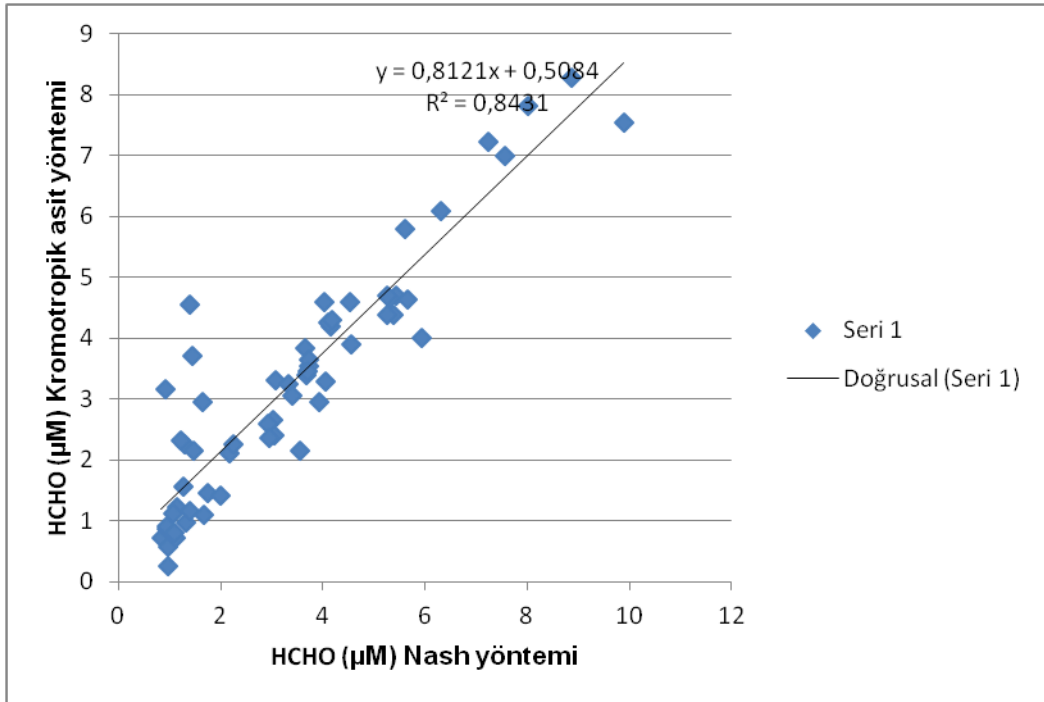
Çizelge 4.3' de verilen değerlerde kuru çökeltme örneklerinin pH değerinin yaş çökeltme örneklerinden 2 pH birimi daha yüksek olduğu görölmektedir. Bulk çökeltme örnekleri ağırlıklı olarak kuru çökeltmeye uğrayan atmosferik materyal içerdiğinden bu örneklerin ortalama pH değeri kuru çökeltme örneklerinin ortalama pH değerine çok yakındır. Formaldehit derişimleri için ise yaş çökeltmeden gelen katkının daha fazla olduğu görölmektedir. Önceki çalışmalarda antropojenik kaynaklı iyonik türler için kuru çökeltmeden gelen katkının yaş çökeltmeye oranla daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Formaldehit için bu durumun tersi söz konusudur. Normal koşullarda atmosferde gaz fazında bulunan formaldehitin sudaki yüksek çözünürlüğü, yaş ve kuru çökeltme örneklerinin ortalama derişimleri arasındaki belirgin farkı açıklamaktadır ve bu bileşenin atmosferden ağırlıklı olarak yaş çökeltme yolu ile giderildiği söylenebilir.

4.4. FORMALDEHİT ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Bölüm 3.2.2'de bahsedildiği üzere kararsız bir bileşik olan formaldehit analizlerinin doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılabilir her hangi bir standart referans madde mevcut değildir. Bu nedenle formaldehit analizleri için iki farklı spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler Nash ve kromotropik asit yöntemleridir.

4.4.1. Yöntemler Arasındaki İkili Korelasyon

Örnekleme sürecinin başlarında toplanan ilk 17 adet çökeltme örneğinin formaldehit derişimleri, Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarındaki Shimadzu UV-1601 Model UV-VIS Spektrofotometre ile ölçülmüştür. İki ayrı yöntemle elde edilen sonuçlarda tutarsızlık gözlenmesi nedeni ile spektrofotometre standart yöntemle test edilmiş ve cihazın doğru ölçüm yapmadığı, kalibrasyon gerektirdiği tespit edilmiştir. Cihazın kalibrasyon işlemi için koşullar elverişli olmadığından cihaz değişikliğine gidilmiş ve daha sonra toplanan örnekler, Mersin Üniversitesi MEİTAM' da bulunan Analitik Jena Marka Specord 210 Plus Model UV-VIS Spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Cihaz değişimi sonrasında her iki yöntemle analiz edilen örneklerin formaldehit derişimlerinin büyük oranda birbiriyle aynı olduğu gözlemlenmiştir. İki yöntemin birbirine uyumunu doğrusal regresyonda daha iyi gözlemleyebilmek açısından tutarsızlık gösteren ilk örneklere ait sonuçlar bu değerlendirmenin dışında tutulmuşlardır.



Şekil 4.4. Nash yöntemi ile ölçülen formaldehit derişimlerine karşı kromotropik asit yöntemiyle ölçülen formaldehit derişimleri ($R^2 = 0,84$).

Şekil 4.4.'de ise Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'ndeki örnekleme istasyonundan toplanan 60 örnekte Nash yöntemi ile ölçülen formaldehit derişimleri, kromotropik asit yöntemiyle ölçülen formaldehit derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen değerler arasındaki korelasyon katsayısı $R^2 = 0,84$ olarak bulunmuştur.

4.4.2. Student t-testi

Student-t testi, farklı iki analitik yöntemle ölçülmek istenen aynı analitin bu yöntemlerle elde edilen sonuçlarının birbiriyle karşılaştırılmasında kullanılan istatistiksel bir testtir. Formaldehit analizi için kullanılan iki farklı yöntemle elde edilen sonuçların birbirinden önemli derecede farklı olup olmadığını tespit etmek amacıyla analiz sonuçlarına student-t testi uygulanmıştır.

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{birleşik} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}}$$

$$S_{birleşik} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (X_j - \bar{X}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (X_k - \bar{X}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots - Nt}}$$

$\bar{X}_1 - \bar{X}_2$: 1. ve 2. veri setlerine ait aritmetik ortalamalar

N_1 : takım 1'in veri sayısı

N_2 : takım 2'nin veri sayısı

$S_{birleşik}$: birleşik standart sapma

Nt : birleştirilen veri takımlarının sayısı

Test sonucunda elde edilen t değeri, normal dağılım gösteren veri setlerinin çeşitli serbestlik dereceleri ($N_1 + N_2 - 2$) için verilmiş olan kritik t değerinden % 95 güven seviyesinde büyükse, iki ortalama arasındaki fark önemlidir denir. Küçük ise,

standart sapmalar dahilinde iki ortalamanın birbirinden önemli derecede farklı olmadığı sonucuna varılabilir [52].

Çizelge 4.4. Farklı iki yöntemle analiz edilen HCHO derişimleri veri setlerine uygulanan Student-t testi sonucu.

Student-t testi (serbestlik derecesi: 152)	
t değeri (% 95 güven seviyesinde)	-0,709
t-kritik (% 95 güven seviyesinde)	1, 960
SONUÇ	t değeri < t-kritik

Çizelge 4.4’de verilen Student t-testi sonuçlarına bakıldığında t değerinin t-kritik değerinden küçük olduğu sonucuna varılmaktadır. t değeri t-kritik değerinden daha küçük olduğu için % 95 güven seviyesinde null hipotezi kabul edilir ve her iki yöntemle analizi yapılan örneklerin formaldehit içeriklerinin aynı olduğu sonucuna varılabilir.

4.5. PARAMETRELER ARASINDAKİ İKİLİ KORELASYON

Ölçülen türler arasındaki ikili korelasyon (ilgileşim) katsayıları bu türlerin kaynakları ve kimyasal türleri hakkında bilgi verir. Ancak, aynı kaynaktan gelseler bile bazı durumlarda türlerin yağmur suyu içindeki kimyasının farklı oluşu, çözünürlüklerindeki farklılıklar ve havadan değişik derecelerde yıkanmaları nedeniyle bu güçlü korelasyondan sapmalar görülebilir.

Çizelge 4.5. Ölçülen parametreler arasındaki ikili korelasyon.

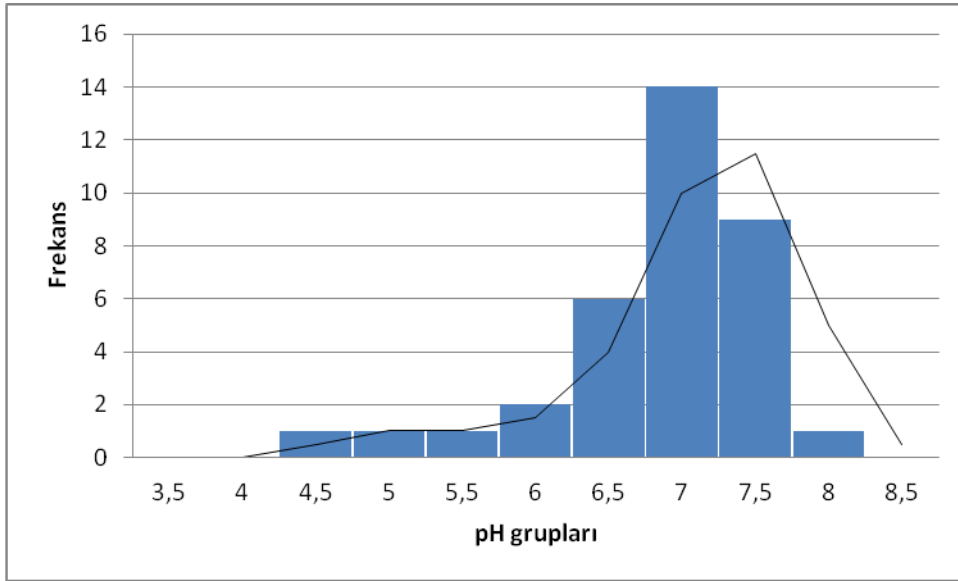
Parametreler	HCHO(Nash)	pH	EC (µS/cm)	Hacim (mL)
HCHO(Nash)	1,00			
pH	0,01	1,00		
EC(µS/cm)	0,20	0,30	1,00	
V(mL)	0,00	0,11	0,04	1,00

4.6. pH VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

4.6.1. pH

Mersin’de bir yıl boyunca (Mart 2013 - Mart 2014) toplanan 35 adet yağ çökeltme örneklerinde ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı Şekil 4.6.a’ da sunulmuştur. Örneklerin % 91’i, atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH’sının 5,6 olduğu düşünülürse, alkali karakterlidir. Hacim ağırlıklı ortalama pH 5,53 bulunmuştur (Çizelge 4.2.b).

Yağmur sularında görülen bu alkalitenin nedeni Mersin atmosferinde mevcut kalker (CaCO_3) içeriği yüksek mineral tozudur. Bu toz yerel kaynaklı olabileceği gibi uzun mesafeli atmosferik taşınım yoluyla Kuzey Afrika, Orta Doğu ve Arap Yarımadası’ndaki kurak bölgelerden Mersin atmosferine taşınmaktadır [53].



Şekil 4.6.a.Yağ çökeltme örneklerinde ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı.

Atmosferde askıda bulunan kalsiyum, karbonat/bikarbonat içeriği açısından zengin mineral tozlar yağmur suyunun asitliğini nötrleştirmektedir. Yağ çökeltme örneklerinin frekans dağılımları incelendiğinde 35 yağ çökeltme örneğinin sadece 3’ü asidik karakterli olarak değerlendirilebilir. Düşük pH değerlerine (< 5,6) sahip bu

örnekler sürekli yağışlı günlerde ardıl örnekleme yapıldığında havadaki tozlar yıkandıktan sonra toplanan ikincil örneklerdir. Örneğin 30 Aralık 2013 tarihinde yapılan ardıl örneklemelemlerde toplanan yağmur örneklerinin pH değerleri sırasıyla 6,33 ve 5,23 olarak ölçülmüştür.

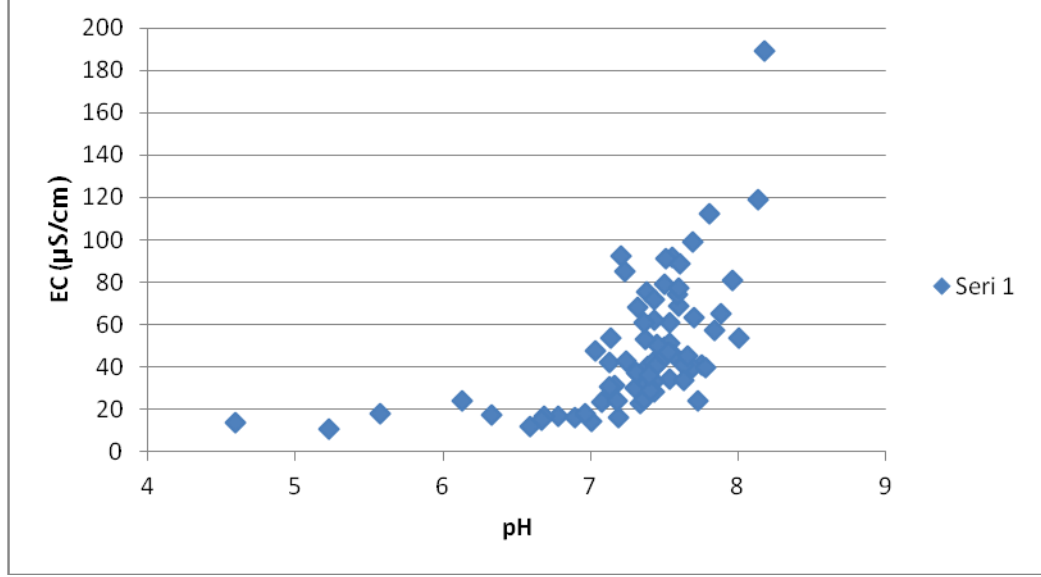
4.6.2. Elektriksel İletkenlik (EC)

Elektriksel iletkenlik; yağmur suyunun elektrik akımını iletme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Suların elektriksel iletkenlik değeri, içinde iyonize olmuş maddelerin toplam derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Çözünmüş iyonların hareketliliği, yükü ve derişimi elektriksel iletkenliğe etki eden diğer faktörlerdir. Saf suyun iletkenliği 0,5-2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında olup zamanla yükselebilir [54].

Elektriksel iletkenlik mikrosiemens ($\mu\text{S cm}^{-1}$) cinsinden ifade edilmektedir. Elektrolitik iletkenlik, metalik iletkenliğin tersine sıcaklık arttıkça yükselir ve her 1 $^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık için yaklaşık % 1,9'luk bir artış gösterir. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda ölçülen iletkenlik değerleri sıcaklık düzeltmesi yapıldıktan sonra 25 $^{\circ}\text{C}$ için verilir [54].

Mersin'de atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen EC değerlerinin oldukça geniş bir aralıkta değişim gösterdiği gözlenmiştir (10,8 - 189,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Toplanan 77 adet örneğin elektriksel iletkenlik değerlerinin geometrik ortalaması 40,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aritmetik ortalaması ise $48,3 \pm 29,8$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir (Çizelge 4.2.b). Yaz mevsiminde yağışın olmayışı toprak, deniz ya da antropojenik kaynaklı bileşenlerin atmosferde birikmesine yol açmaktadır. Mersin'de yaz aylarına karşı gelen ve kurak geçen yaklaşık 95 gün boyunca haftalık olarak kuru çökeltme örneği alındıktan sonra 22 Eylül 2013 tarihinde yağmur yağmış ve en yüksek EC değeri (189,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) bu tarihe ait yağ çökeltme örneğinde ölçülmüştür.

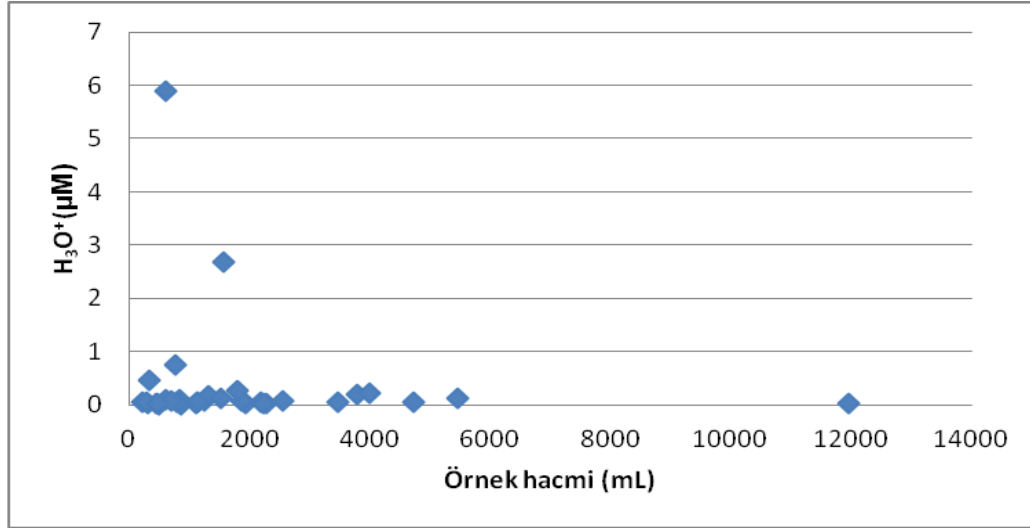
4.6.3. pH ve EC Arasındaki İkili Korelasyon



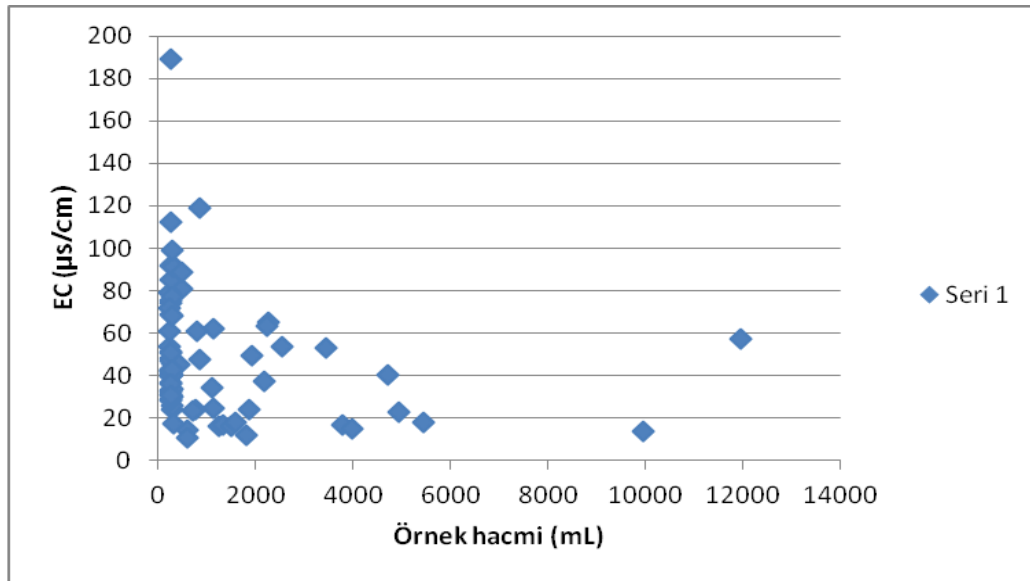
Şekil 4.6.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde pH – EC ilişkisi.

Şekil 4.6.b' de görüldüğü gibi pH'nın 4-7 olduğu aralıkta pH ile elektriksel iletkenlik arasında bariz bir ilişki olmamasına rağmen pH'nın 7-9 olduğu aralıkta pH ile elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenebilmektedir. Bu durumun nedeni, pH'nın asidik olduğu aralıkta karbondioksitin suyu tamponlama etkisi nedeniyle pH ile EC' nin değişmemesi, pH'nın bazik olduğu aralıkta ise karbondioksitin tamponlama etkisi az olduğu için pH'nın artmasıyla EC' nin de artması nedeniyle olabilir.

4.6.4. pH ve EC Değerlerinin Yağmur Hacmine Bağlı Değişimi



Şekil 4.6.c. Yaş çökeltme örneklerinde ölçülen H_3O^+ derişimlerinin örnek hacmine (mL) bağılı değişimi.



Şekil 4.6.d. Atmosferik çökeltme örneklerinde Örnek hacmi - EC ilişkisi.

Şekil 4.6.c' de yaş çökeltme örneklerinde H_3O^+ derişiminin yaş çökeltme örneklerinin hacmine bağılı değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi örnek hacmiyle H_3O^+ iyonu değişmemektedir.

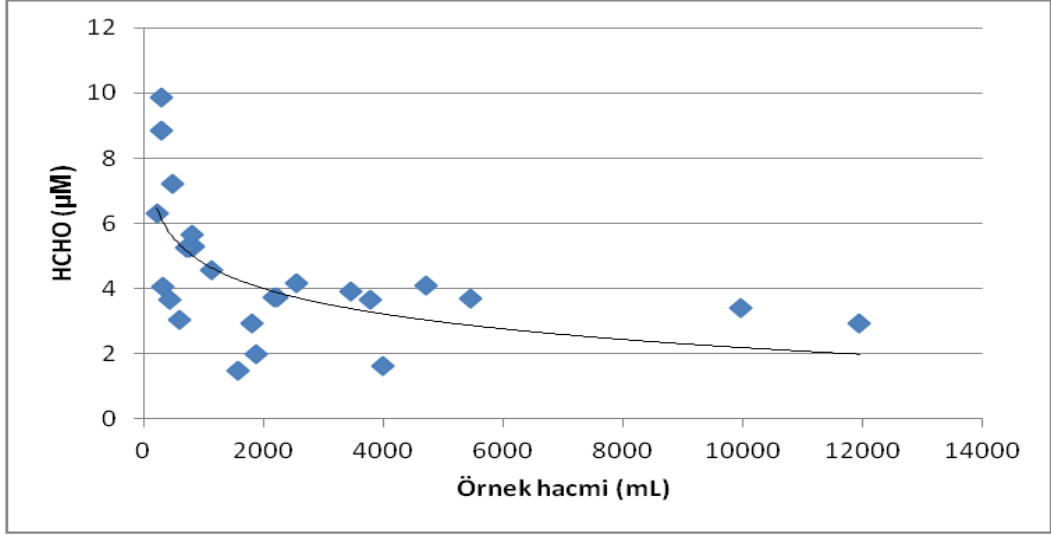
Şekil 4.6.d' de ise atmosferik çökeltme örnek hacminin EC' ye bağlı değişimi verilmiştir. EC değeri artan örnek hacmi ile azalma eğilimi göstermektedir.

4.7. FORMALDEHİT

4.7.1. Formaldehit Derişimi-Yağmur Hacmi İlişkişi

Formaldehit derişiminin yağmur suyu mikrarı ile olan ilişkişi önceki çalışmalarda (Kawamura ve ark., 2001; Pena ve ark., 2002; Seyfioğlu ve ark., 2006; Özsoy ve ark., 2008; Taguchi ve ark., 2012) tartışılmıştır. Pena ve ark., 2002 formaldehitin sulu fazda fotokimyasal olarak üretilmesi veya gaz fazından devamlı olarak sağlanması nedeniyle formaldehit derişimi ile yağmur suyu miktarı arasında pozitif korelasyon olduğunu rapor ederken Kawamura ve ark., 2001; Seyfioğlu ve ark., 2006; Özsoy ve ark., 2008 formaldehit derişiminin çoğunlukla yağmur suyuyla süpürölme mekanizması (washout) tarafından kontrol edildiğinden, formaldehit derişimi ile yağmur suyu miktarı arasında negatif korelasyon bildirmişlerdir. Taguchi ve ark., 2012 yaptıkları çalışmada ise az miktardaki yağışlarda tüm aldehitler içinde formaldehit miktarının çok fazla olmadığını ancak yağış miktarının artmasıyla beraber formaldehit miktarının da arttığını, seyrelme profilinin 20 mm' den daha az yağmur suyu için görüldüğünü rapor etmişlerdir.

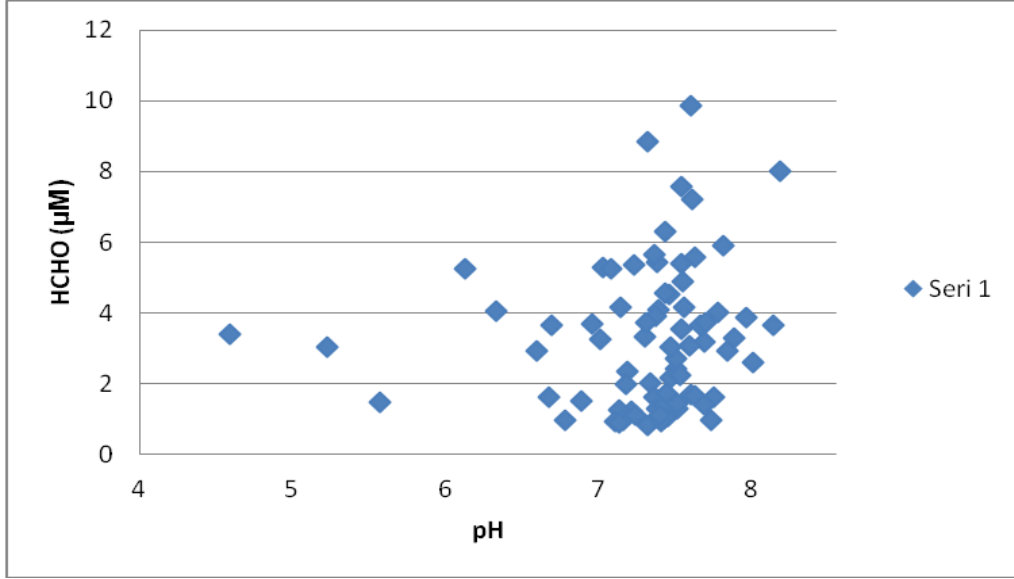
Yaş çökeltme örneklerinde diğer çalışmalarda olduğu gibi (Kawamura ve ark., 2001; Seyfioğlu ve ark., 2006; Özsoy ve ark., 2008; Taguchi ve ark., 2012) formaldehit derişiminin yağmur suyu hacmiyle azalma eğilimi sergilediği görülmüştür. Şekil 4.7.a' da Nash yöntemiyle ölçülen HCHO derişimlerinin seyrelme profilleri verilmiştir.



Şekil 4.7.a. Yaş çökeltme örneklerinde Nash yöntemiyle ölçülen HCHO derişimlerinin seyrelme profili.

4.7.2. Formaldehit Derişimi-pH İlişkisi

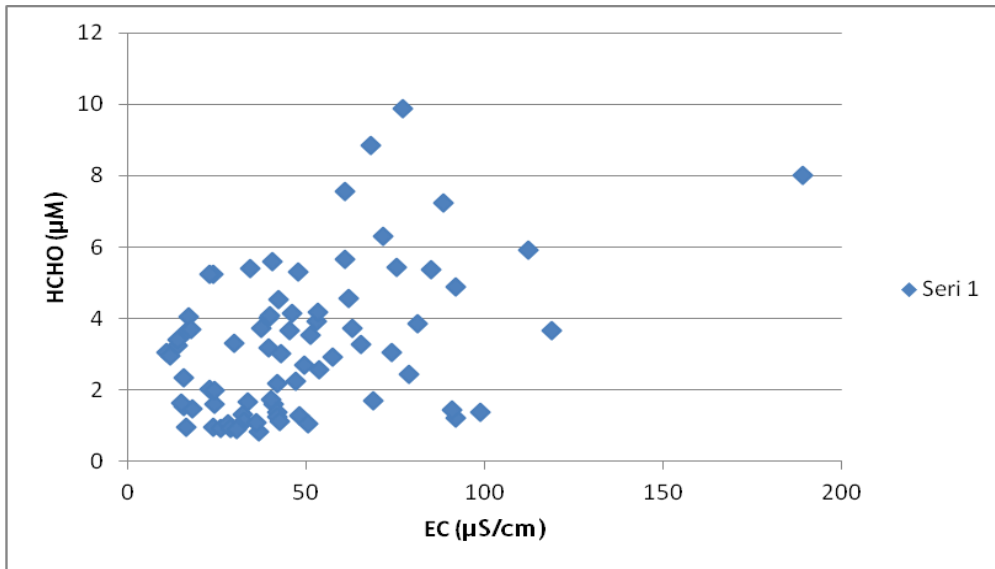
Yağmur suyu içindeki çözünmüş bileşenlerin derişimlerini kontrol eden faktör sayısı oldukça fazladır. Aerosollerin yaş çökeltme mekanizmaları ile atmosferden yıkanmaları sırasında yapılarındaki bileşenlerin atmosferik su içerisinde çözünme dereceleri yağmur suyunun kimyasının bir fonksiyonudur. Örneğin yağmur suyunun pH'sı son derece önemli bir faktördür. Özellikle atmosferde antropojenik kökenli eser elementlerin çözünmüş-partikül çeşitliliği pH'a bağlıdır [55, 56].



Şekil 4.7.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde Nash yöntemi ile ölçülen HCHO derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.

Şekil 4.7.b' de Atmosferik çökeltme örneklerinin HCHO derişimlerinin pH'a bağlı değişim grafiği verilmiştir. Görüldüğü gibi pH ile formaldehit derişimi arasında herhangi bir ilişki mevcut değildir.

4.7.3. Formaldehit Derişimi-EC İlişki



Şekil 4.7.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen EC (µS/cm) değerlerine karşı Nash yöntemiyle ölçülen HCHO derişimlerinin (µM) değişimi.

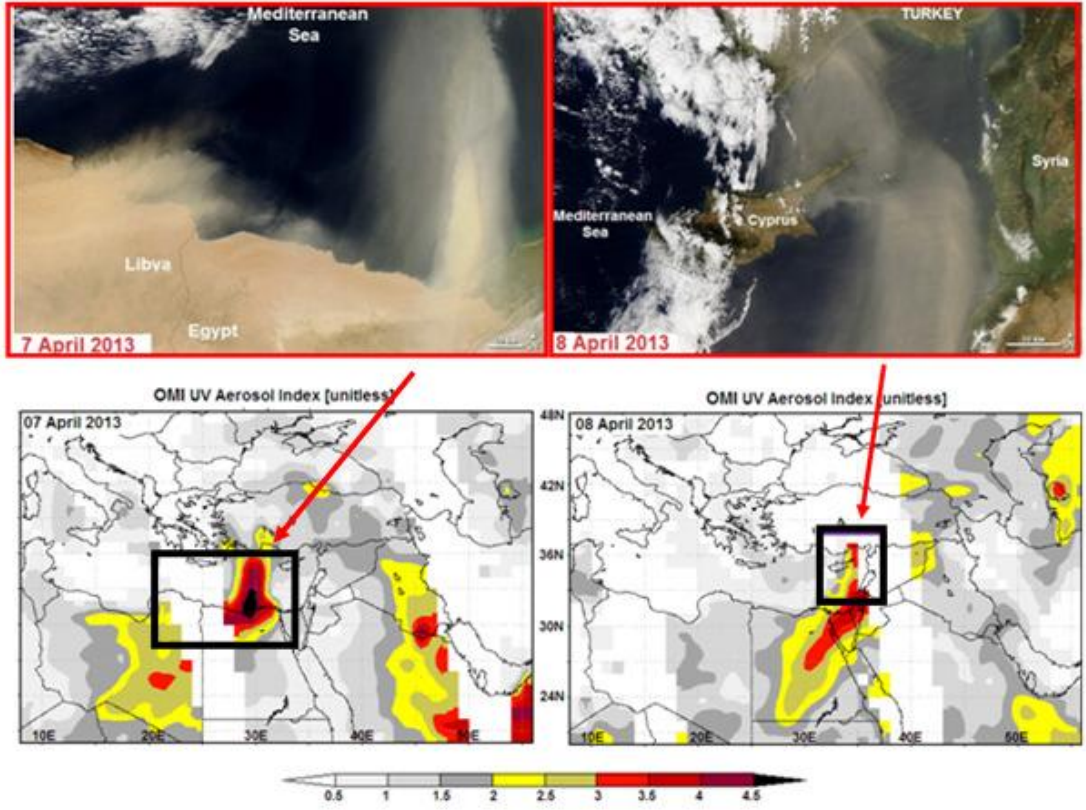
Şekil 4.7.c' de atmosferik çökme örneklerinin HCHO derişiminin EC değerine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi EC ile HCHO derişimi arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır.

4.8. MİNERAL TOZ TAŞINIMI VE KIZIL YAĞMUR ÖRNEKLERİ

Akdeniz'in güneyi Afrika kıtasındaki Sahra Çölü ile güneydoğusu ise Asya kıtasındaki Suudi Arabistan ve Suriye çölleri ile kuşatılmıştır. Küçük ve kapalı bir havza olması nedeniyle Akdeniz, mineral toz açısından son derece zengin bu kaynak bölgelerden atmosferik yollarla aktarılan toz girdisine karşı oldukça duyarlıdır. Bölgedeki klimatolojik koşullarda hava kütlelerinin sistematik olarak, özellikle ilkbahar aylarında Kuzey Afrika üzerinden taşınımına elverişlidir. Doğu Akdeniz bölgesi için hava kütleleri sonbahar aylarında daha ziyade Suudi Arabistan ve Ürdün üzerinden kaynaklanırken [57, 58]; Batı Akdeniz bölgesi için hava kütleleri çoğunlukla yaz aylarında aynı bölgeden kaynaklanmaktadır [59].

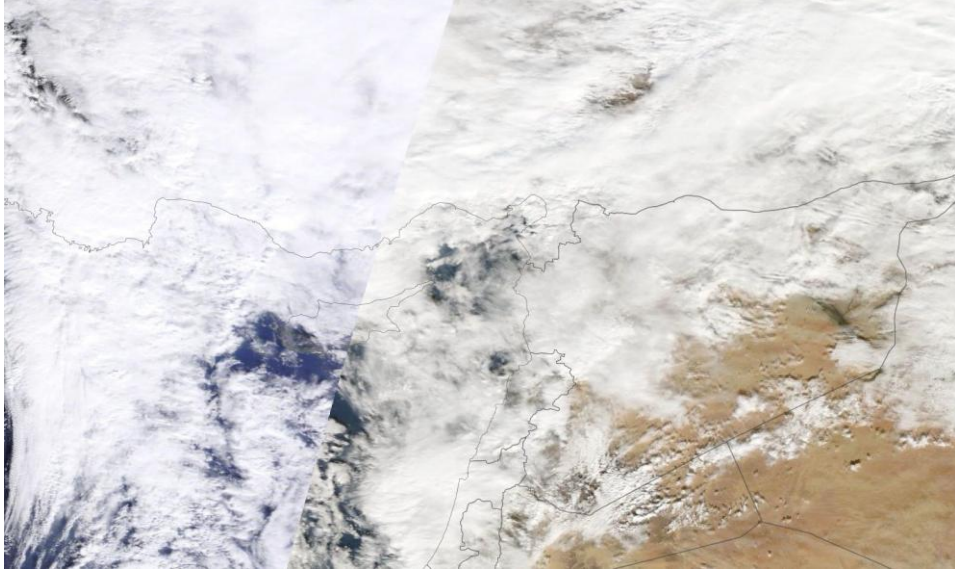
Türkiye'yi etkileyen önemli toz taşınım olaylarından biri 8 Nisan 2013 tarihinde gerçekleşmiştir. OMI-AI ve Aqua-MODIS uydusu gerçek zamanlı ürünü ile birlikte Sekil 4.8.a' da gösterilmiştir. Bu toz olayında, Mısır'ın kuzeyinde bir toz hareketliliği gerçekleşmiştir ve Akdeniz'den Türkiye'nin güneyine ulaşmıştır. Sonrasında ise Gürcistan'a kadar ilerlemiştir [60].

10 Nisan 2013 tarihinde alınan yağmur suyu örneğinde de pH ve EC değerlerinin bu mineral toz girdisinden etkilendiği görülmektedir. Buna göre bu tarihte pH derişimi 7,96, EC değeri ise 81,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8.a. 7-8 Nisan 2013 tarihlerine ait Aqua-MODIS gerçek zamanlı (üstte) ve OMI UV-AI (altta) ürünleri [60].

Toz taşınımının pH ve EC' ye etkisini daha iyi karşılaştırabilmek amacıyla toz taşınımının olmadığı 26 Ocak 2014 tarihine ait uydu görüntüleri şekil 4.8.b' de verilmiştir. 26 Ocak 2014 tarihli pH değeri 4,59 EC değeri ise 13,99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8.b 26 Ocak 2014 tarihli NASA uydu görüntüsü
<https://earthdata.nasa.gov/labs/worldview> [43].

Tüm örnekleme dönemi boyunca Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'nde bulunan örnekleme istasyonundan toplam 11 adet mineral toz içeren yağ çökeltme örneği toplanmıştır. Atmosferdeki mineral tozun formaldehit bütçesine ne ölçüde katkıda bulunduğunu anlayabilmek amacı ile örnekleme dönemi boyunca toplanan 11 adet kırmızı mineral toz örneklerine ait veri seti ortalamaları ayrı olarak hesaplanmış ve bulunan değerler geri kalan 24 adet normal yağmur suyu örneklerine ait ortalamalar ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma çizelge 4.8.a' da verilmiştir. Ayrıca kırmızı ve normal yağ çökeltme örnekleri için m^2 'ye düşen formaldehit miktarları hesaplanmıştır. Kırmızı yağmurlarla çökelen formaldehit miktarının $18,24 \text{ mg}/m^2$ normal yağmurlarla çökelen formaldehit miktarının ise $31,85 \text{ mg}/m^2$ olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.8.a Mersin’de toplanan kızıl ve normal yağ çökelme örneklerine ait istatistiksel verilerin karşılaştırılması. Formaldehit derişimleri μM cinsinden hacim ağırlıklı ortalamalar olup iletkenlik değeri $\mu\text{S cm}^{-1}$ cinsinden geometrik ortalamalar olarak sunulmuştur.

Parametreler	Kızıl (n:11)	Normal (n:24)
pH	7,41	5,25
EC	55,8	26,5
HCHO (Nash)	3,378	3,347

Yukarıdaki çizelgeden 11 adet kızıl yağmur suyu örneğinin pH, EC değerinin 24 adet normal yağmur örneğinden daha fazla olduğu görülmektedir. Kızıl yağmurlar yüksek oranda mineral toz içerdiğinden kızıl yağmur örneklerinde ölçülen pH ve EC değerlerinin daha yüksek çıkmasına neden olmuştur. Çizelgede görüldüğü gibi kızıl yağmurların ortalama formaldehit derişimi, normal yağmurlar için bulunan ortalama derişimden 0,031 μM kadar daha yüksektir. Kızıl ve normal yağmur örneklerinin birbirinden formaldehit içerikleri açısından farklı olup olmadığını daha iyi anlayabilmek için her iki veri setine student-t testi uygulanmıştır.

Çizelge 4.8.b kızıl ve normal yağmur örneklerinin formaldehit derişimleri veri setlerine uygulanan student-t testi sonucu.

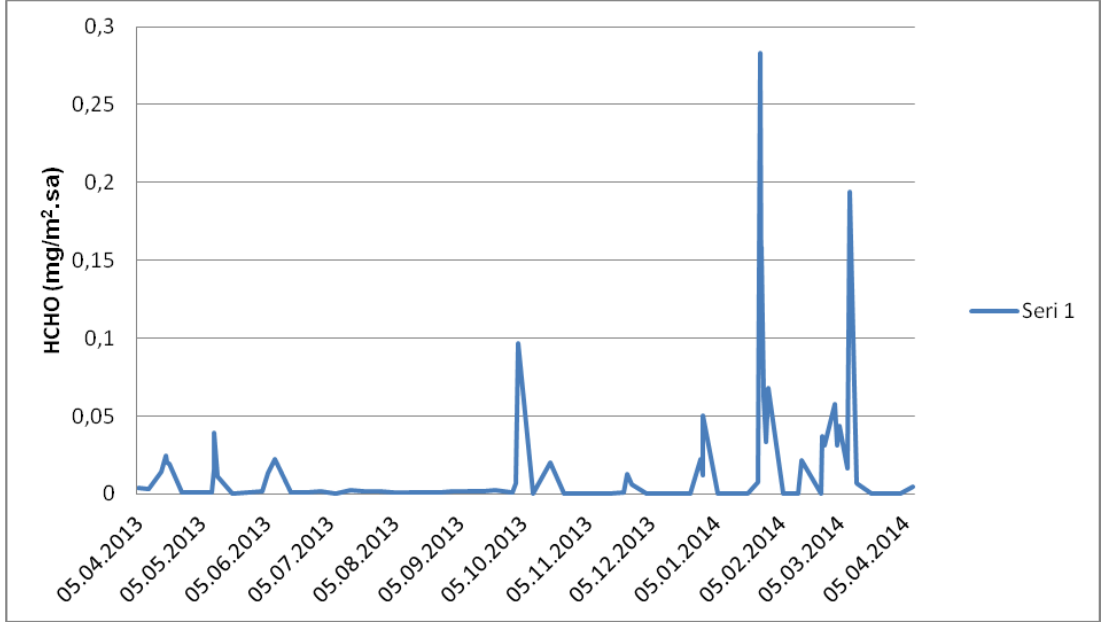
Student-t testi (serbestlik derecesi: 33)	
t değeri (% 95 güven seviyesinde)	0,90
t-kritik (% 95 güven seviyesinde)	2,02
SONUÇ	t değeri < t-kritik

Çizelge 4.8.b’ de verilen student t-testi sonuçlarına bakıldığında t değerinin t-kritik değerinden küçük olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu durumda t değeri t-kritik değerinden daha küçük olduğu için % 95 güven seviyesinde null hipotezi kabul edilir ve kızıl ve normal yağmur örneklerinin formaldehit içerikleri açısından aynı oldukları sonucuna varılabilir.

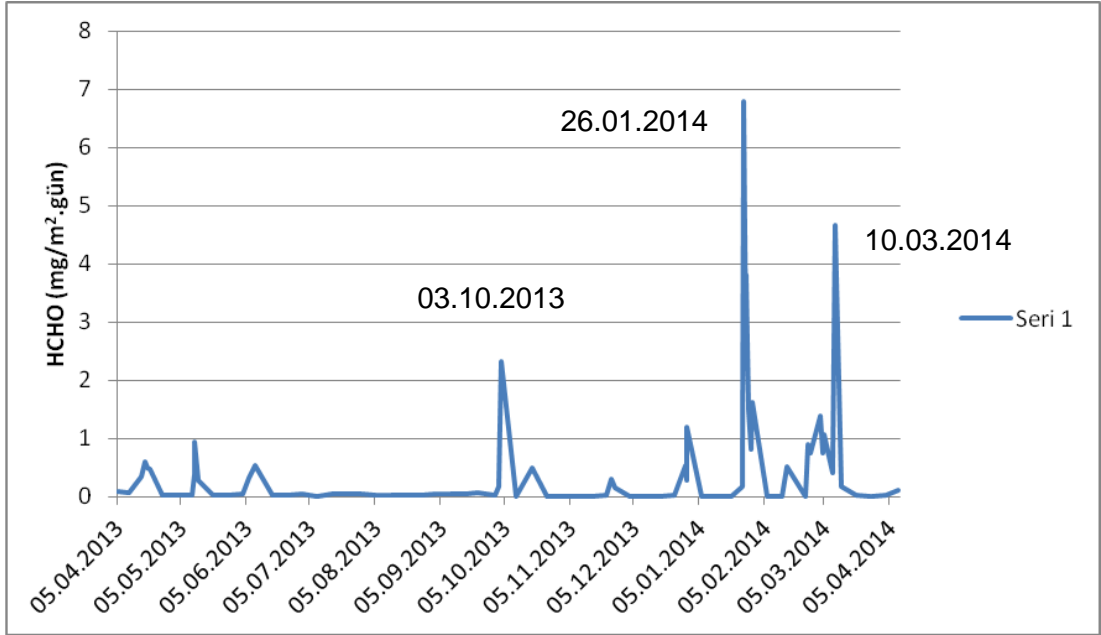
4.9. FORMALDEHİT DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ

4.9.1. Saatlik ve Günlük Zaman Serileri

Yağmur sularında ölçülen formaldehit derişimleri bir dizi faktöre bağı olarak değışkenlik gösterir. Bu faktörler başta yağış miktarı, rüzgar hızı ve yönü, bölgeyi etkisi altına alan hava kütlelerinin süpürdüğü yol gibi meteorolojik parametreler olmak üzere bu bileşenlerin doğal ve antropojenik kaynak şiddetleri ile yağış öncesi atmosferdeki derişimleri, yağmur suyunun pH'sı ve bu bileşenlerin o ortamdaki çözünürlük dereceleri şeklinde sıralanabilir. Bütün bu faktörlere bağı olarak yağmur suyunda ölçülen formaldehit derişimleri, mevsimsel ve günlük temelde hatta aynı yağış olayı içinde bile değışkenlik gösterir. Dolayısı ile literatürde verilen yıllık ortalama derişimler, tüm bu faktörleri içermemesi açısından fazla bir anlam taşımamaktadır. Her yağmur olayı farklı koşullarda geliştiğinden ölçülen derişimler de o olaya özgü sonuçlardır. Bu nedenle verilerin tek tek incelenmesi, değerlendirme sırasında yağış olayı esnasındaki meteorolojik faktörlerin de göz önünde tutulması gerekir. Bu amaçla bu bölümde her yağmur örneği için ölçülen formaldehit derişimleri saatlik, günlük ve aylık akı zaman serileri şeklinde grafiğe geçirilerek sırası ile Şekil 4.9.a, b ve e' de sunulmuştur. Ayrıca bu zaman serileri yağış miktarıyla karşılaştırılmış ilgili grafikler şekil 4.9.c, d ve f' de verilmiştir.



Şekil 4.9.a Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$) saatlik akı zaman serisi.

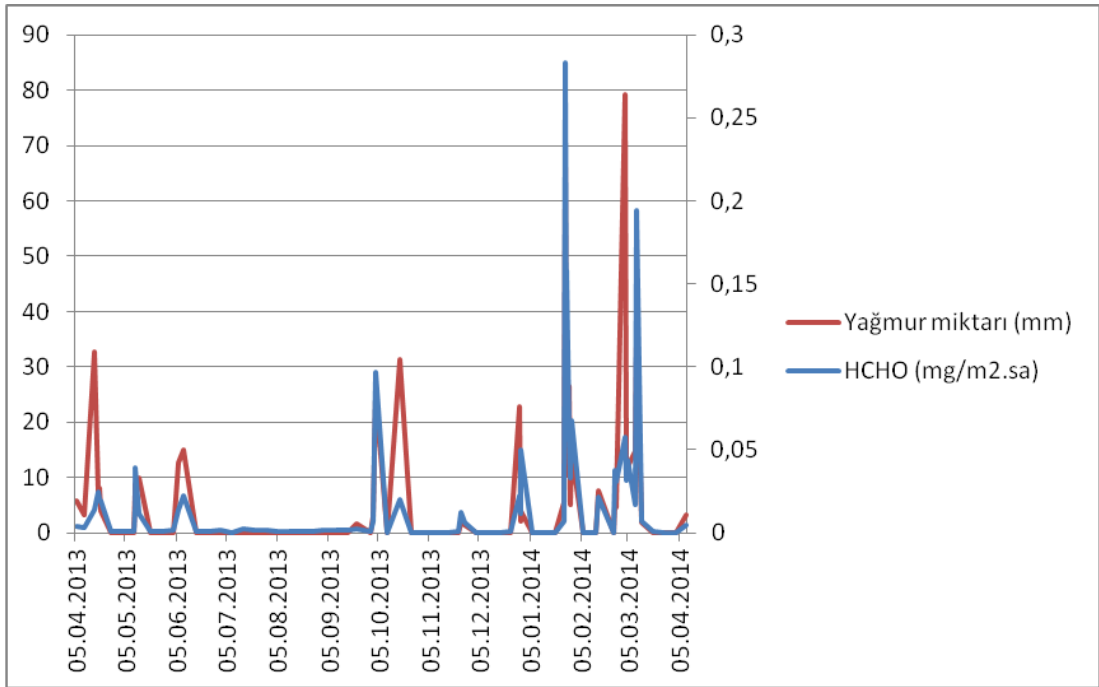


Şekil 4.9.b Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$) günlük akı zaman serisi.

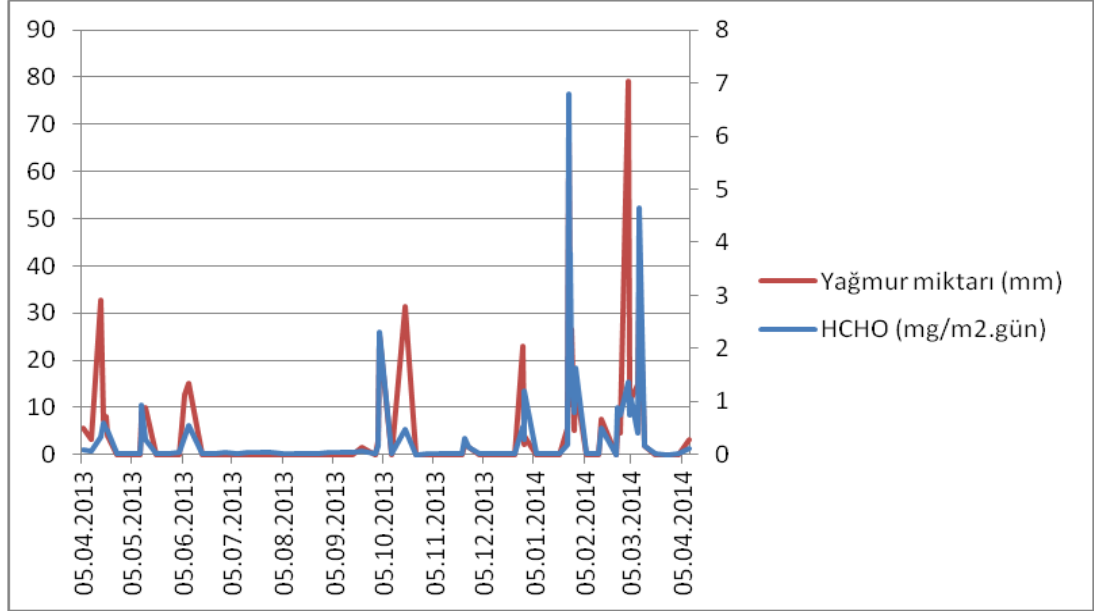
Yukarıdaki şekillerden formaldehit birikiminin en fazla olduğu tarihin 26/01/2014 tarihi olduğu görülmektedir. Bu tarihte 9960 mL yağmur yağışı

gerçekleşmiş ve yılın en yağışlı ayı ocak ayı olmuştur. Daha önceki yapılan bir çalışmada formaldehitin yaş çökmesinin %83,7 oranla toplam çökelmeye (kuru+yaş) baskın olduğu bulunmuştur [3]. Ocak ayının en yağışlı günü olması nedeniyle 26/01/2014 tarihinin en fazla formaldehit birikiminin olduğu gün olduğu düşünülmektedir.

Formaldehit birikiminin fazla olduğu tarihler incelendiğinde hepsinin yaş çökme örneği olduğu dikkat çekmiştir. Bunun için formaldehitin saatlik ve günlük akı değerleriyle örnekleme dönemi boyunca örnekleme istasyonuna düşen yağmur miktarı karşılaştırılmıştır.



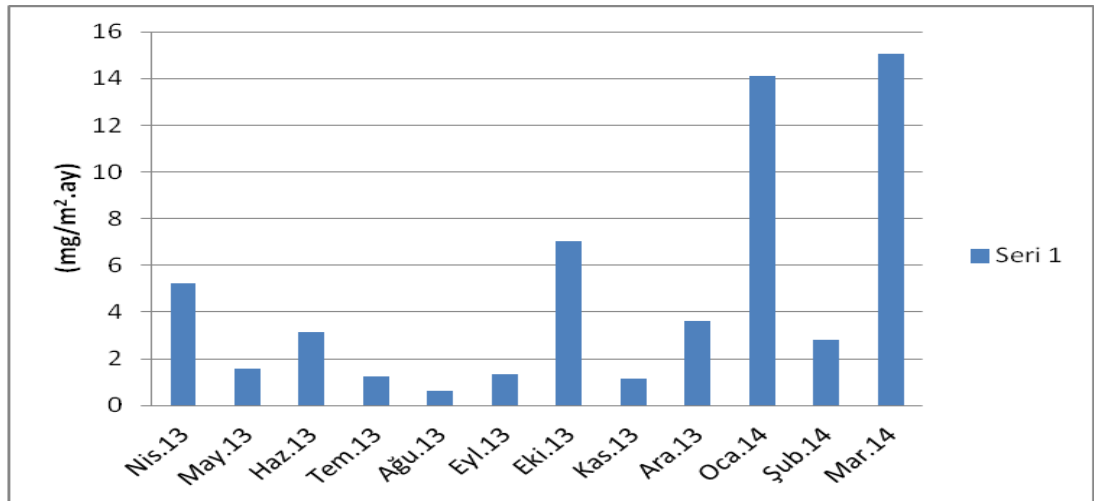
Şekil 4.9.c. HCHO birikimi (mg/m².sa) ile yağmur miktarının (mm) karşılaştırılması.



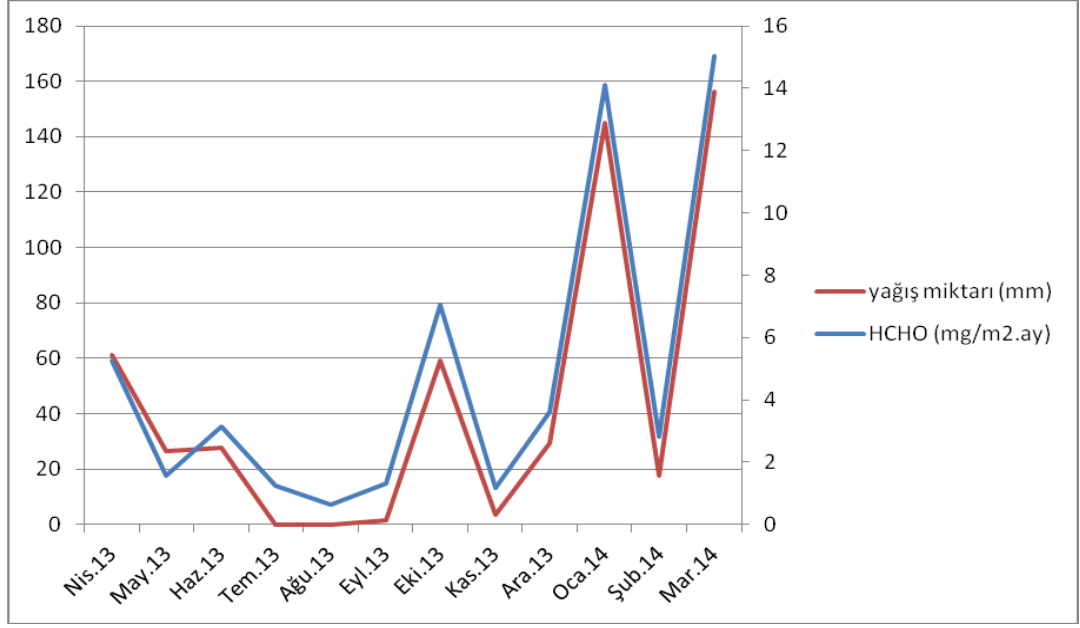
Şekil 4.9.d HCHO birikimi ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{gün}$) ile yağmur miktarının (mm) karşılaştırılması.

Formaldehitin saatlik ve günlük birikim miktarıyla metrekareye düşen yağmur miktarı arasındaki uyum şekil 4.9.c ve d’de görülmektedir. Bu durum yağ çökelpmenin formaldehit birikimine olan katkısını kanıtlar niteliktedir.

4.9.2. Aylık Formaldehit Akıları



Şekil 4.9.e Nash yöntemiyle ölçülen HCHO değerlerinin ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{ay}$) aylık akı zaman serisi.



Şekil 4.9.f HCHO birikimi (mg/m².ay) ile aylık yağış miktarının (mm) karşılaştırılması.

Yukarıdaki şekilde aylık formaldehit birikiminin aylık yağış miktarıyla karşılaştırılması verilmiştir. Formaldehitin aylık birikiminin aylık yağış miktarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Buna göre Mersin’ de mart ayı m²’ ye en çok yağmurun düştüğü aydır ve formaldehit birikiminin de en yoğun olduğu ay bu aydır.

Şekil 4.9.e’de soğuk geçen ocak ve mart ayında formaldehit birikiminin yüksek değerlerde olduğu gözlemlenmektedir. Bunun nedeni kışın bölgede ısınma amacıyla yakılan fosil yakıtlar ve motorlu taşıtların neden olduğu egzoz gazları gibi antropojenik kaynaklar olabileceği gibi normal koşullarda bir gaz olan formaldehitin kışın soğuk havada çözünürlüğünün artması ve fotoliz olaylarının azalması sonucu formaldehit oluşumunun artması gibi doğal kaynaklar da olabilir. Şubat ayının soğuk olmasına rağmen formaldehit birikiminin azalması Mersin Üniversitesi’ nin yarı yıl tatiline denk gelmesi sebebiyle taşıt emisyonuyla beraber fosil yakıtların kullanımının kısmen azalmasının etkisiyle olduğu düşünülmektedir. Formaldehit birikiminin en az olduğu ay ise ağustostur. Bu ayın hem sıcak geçmesi nedeniyle formaldehit çözünürlüğünün azalması ve fotoliz olayının artması hem de Mersin

Üniversitesi Yerleşkesi'nde taşıt trafiğinin minimuma inmesi sebebiyle formaldehit birikiminde epey bir azalma olmuştur.

4.10. FORMALDEHİT YILLIK AKI DEĞERLERİ

Elementlerin atmosferden karasal ve sucul ekosistemlere çökmesi, yağ ve/veya kuru çökme yolu ile gerçekleşebilir. Kuru çökme atmosferik kirleticilerin (sera gazları da dahil) sadece yerçekimi kuvveti etkisiyle atmosferden ayrılma süreci olarak tanımlanırken, yağ çökme bu kirleticilerin yağmur, kar ve dolu vasıtasıyla atmosferden yikanarak uzaklaştırılma mekanizmasıdır. Yıllık akı ise bir yıllık süre içinde bir m²'lik bir alana yağ ve kuru çökme yoluyla inen toplam formaldehit miktarıdır. Yıllık akı miktarı hesaplanırken bir yıl içinde yağ ve kuru çökme yoluyla atmosferden yeryüzüne inen toplam formaldehitin mg cinsinden miktarının 1 m²'lik birim alana düşen miktarı hesaplanır.

$$\text{Yıllık Akı} = \frac{\text{Toplam formaldehit miktarı (mg)}}{\text{Çökmenin olduğu alan (m}^2\text{).yıl}}$$

Bu hesaplamada, Mersin'de 2013- 2014 yılları arasındaki bir takvim yılı içinde toplanan her bir çökme örneğinde analiz edilen formaldehit derişimleri (mg/L) o örneğe ait yağmur hacmi (L) ile çarpılmış, bulunan formaldehitin toplam kütlesi, örneklemede kullanılan kabın yüzey alanına (m²) bölünerek formaldehite ait yıllık çökme akısı (mg/m².yıl) elde edilmiştir. 77 adet atmosferik çökme örneğinin yıllık çökme akısı 57,7 mg/m².yıl olarak bulunmuştur.

Yağ, kuru ve bulk çökme örnekleri için yıllık çökme akıları ise sırasıyla 50,1, 4,47 ve 3,16 mg/m².yıl olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan formaldehit taşınımının ağırlıklı olarak yağ çökme yolu ile gerçekleştiği görülmektedir.

4.11. SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

Atmosferden yağ ve kuru çökme yolu ile ekosisteme aktarılan formaldehitin miktarını saptama konusunda dünyanın çeşitli bölgelerinde çeşitli çalışmalar yürütülmüş ve yürütülmektedir. Literatürde yer alan ilgili çalışma sayısı fazla olmamakla birlikte bu tez çalışmasından elde edilen verileri kıyaslamak amacı ile daha önce gerçekleştirilen bazı çalışmalar karşılaştırmalı bir şekilde hacim ağırlıklı ortalama derişimler temelinde Çizelge 4.11’da sunulmuştur.

Çizelge 4.11 Mersin’de atmosferik çökme örneklerinde ölçülen formaldehitin hacim ağırlıklı ortalama derişimlerinin (μM) literatürdeki değerlerle kıyaslanması.

Çalışmanın yapıldığı bölge	Örneğin toplanma şekli	HCHO (μM)	Kaynak
Mersin, Türkiye	Yarı kırsal	Kuru+yağ çökme	Bu çalışma (2014)
		Yağ çökme	
		Kuru çökme	
Camarillo, CA, USA	Yarı kırsal	Yağ çökme	[20]
IVCC, Venezuela	Kırsal	Yağ çökme	[46]
Chaguaramas, Venezuela	Kırsal	Yağ çökme	[46]
La Paragua, Venezuela	Kırsal	Yağ çökme	[46]
Agra, India	Kırsal	Yağ çökme	[13]
Wilmington, NC, USA	Kentsel	Yağ çökme	[14]
Heraklion, Greece	Kentsel	Yağ çökme	[19]
Galicia, Northwest Spain	Kırsal	Yağ çökme	[17]
İzmir, Türkiye	Kentsel	Yağ çökme	[3]
Canada	Kentsel	Yağ çökme	[49]

		çökme		
Mersin, Türkiye	Yarı kırsal	Yaş çökme	1,3	[4]
İstanbul, Türkiye	Kentsel	Yaş çökme	7,9	[5]

*minimum ve maksimum derişimleri verilmiştir.

Bu tez çalışmasında ölçülen hacim ağırlıklı formaldehit derişimi Nash yöntemiyle 3,2 μM olarak bulunmuştur. Bu değerler çizelge 4.11' de görüldüğü gibi Economou ve Mihalopoulos tarafından Yunanistan'da yapılan çalışmada buldukları formaldehit derişimine yakındır.

Literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında, Mersin'de yarı kırsal bölgede yapılan bu çalışmada bulunan formaldehit derişimi yüksek olarak nitelendirilebilir. Mersin'de son yıllarda hızla artan araç sayısı ile birlikte trafik emisyonlarının da artması ve bölgede ısınma amaçlı fosil yakıtlarının kullanılması bu durumda önemli bir etkidir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Mersin Üniversitesi Çiftlikköy kampüsü'ndeki örnekleme istasyonundan 30 Mart 2013- 30 Mart 2014 tarihleri arasındaki bir takvim yılı süresince toplam 77 adet atmosferik çökeltme örneği toplanmıştır. Bu örneklerde pH ve elektriksel iletkenlik (EC) ölçümlerine ek olarak, iki farklı spektrofotometrik yöntemle (Nash ve kromotropik asit) formaldehit analizleri gerçekleştirilmiştir.

Atmosferik çökeltme örnekleri (n:77) için hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 5,53 olarak bulunmuştur. Yaş (n:35), kuru (n:33) ve bulk (n:9) çökeltme örnekleri için hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değerleri ise sırasıyla 5,44, 7,44 ve 7,37 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Mersin atmosferinden taşınan yaş ve kuru materyalin alkali karakterde olduğunu göstermektedir.

Tüm çökeltme örneklerinde ölçülen EC değerleri oldukça geniş bir aralıkta değişim göstermektedir (10,8 - 189,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Mersin'de yaz aylarına karşı gelen ve kurak geçen yaklaşık 95 gün boyunca haftalık olarak kuru çökeltme örneği alındıktan sonra 22 Eylül 2013 tarihinde mevsimin ilk yağmuru yağmış ve en yüksek EC değeri (189,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) bu tarihe ait yaş çökeltme örneğinde ölçülmüştür.

Formaldehit analizleri için kullanılan iki farklı spektrofotometrik yöntem (Nash ve kromotropik asit) doğrusal regresyon grafiği ($R^2:0,84$) ve istatistiksel Student-t testi ile karşılaştırılmış ve iki analiz yönteminin birbirleriyle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Yöntemler, tekrarlanabilirlik (CV %) ve analiz edilebilen en küçük derişimler (Detection limit) açısından karşılaştırıldığında Nash yönteminin (CV:%0,74-DL:0,47 μM), Kromotropik asit yöntemine (CV:%7,2-DL:0,67 μM) göre daha üstün olduğu görülmüştür. Ek olarak, Kromotropik asit yöntemiyle formaldehit analizleri sırasında, büyük olasılıkla yüksek derişimlerde mevcut nitrit ve nitrat iyonlarının yarattığı girişim nedeni ile örneklerde oluşması gereken kızıl-mor renkli kompleksler yerine kızıl-sarı renkli kompleksler meydana gelmiş, bu yöntemin atmosfer örnekleri için uygun olmadığı düşünülmüştür. Bu nedenlerle analitiksel açıdan Nash yönteminin daha güvenilir olduğuna karar

verilmiş ve tez kapsamında yapılan tüm değerlendirmelerde Nash yöntemiyle elde edilen formaldehit verileri kullanılmıştır.

Atmosferik çökme örneklerinin hacim ağırlıklı ortalama formaldehit derişimi 3,2 μM 'dır. Yaş, kuru ve bulk çökme örnekleri için ise ortalama derişimler sırası ile 3,4, 2,6 ve 2,2 μM bulunmuştur. Bu sonuçlar, Formaldehitin atmosferden daha ziyade yaş çökme yolu ile uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Atmosferik yaş çökme örneklerinin formaldehit derişimleri ile yağmur suyu hacmi arasında negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Formaldehit derişimleri ile EC ve pH değerleri arasında bir ilişki mevcut değildir.

Atmosferdeki mineral tozun formaldehit bütçesine ne ölçüde katkıda bulunduğunu anlayabilmek amacı ile yaş çökme örnekleri (n:35), kızıl yağmur (n:11) ve normal yağmur (n:24) şeklinde sınıflandırılmış ve kızıl yağmurların hacim ağırlıklı ortalama formaldehit derişiminin normal yağmurlar için bulunan ortalama derişimden 0,031 μM kadar daha yüksek olduğu görülmüştür. Kızıl yağmurlar yüksek oranda mineral toz içerdiğinden bu örneklerde ölçülen pH ve EC değerleri normal yağmurlarda ölçülen değerlerden çok daha yüksektir. Ancak, iki veri setine uygulanan Student-t testi %95 güven seviyesinde kızıl ve normal yağmur örneklerinin formaldehit içerikleri açısından farklı olmadığını göstermiştir

Formaldehit için saatlik, günlük ve aylık akı değerleri zaman serileri çıkarılarak bu antropojenik bileşenin kampüs atmosferinde zamana bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediği incelenmiştir. Formaldehit birikiminin fazla olduğu tarihlerin hemen hepsi yaş çökme örneklerine aittir. Formaldehit akısı zaman serilerinin yağış miktarı zaman serisi ile birebir çakışması dikkat çekicidir. Bu sonuç, formaldehitin atmosferden ağırlıklı olarak yaş çökme yolu ile uzaklaştırıldığının bir diğer göstergesidir.

Mersin Üniversitesi Çiftlikköy kampüsü'ne bir yılda atmosferden çökelen toplam formaldehit miktarı 57,7 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır. Yaş (50,1

mg/m².yıl), kuru (4,5 mg/m².yıl) ve bulk (3,2 mg/m².yıl) çökme akıları cinsinden bir karşılaştırma yapıldığında da taşınımın daha ziyade yağ çökme yolu ile gerçekleştiği açıkça görülmektedir.

Yıllık yağ çökme akıları cinsinden kızıl yağmurlarla çökelen formaldehit 18,2 mg/m².yıl, normal yağmurlarla çökelen formaldehit ise 31,9 mg/m².yıl'dır. Yıllık kuru çökme akıları cinsinden ise kızıl örneklerle çökelen miktar 3,1 mg/m².yıl bulunurken normal örneklerle çökelen miktar 1,4 mg/m².yıl olarak hesaplanmıştır.

Formaldehitin örnekleme istasyonuna hangi bölgelerden taşındığı hakkında daha kapsamlı yorum yapabilmek ve uzun menzilli taşınımların formaldehit derişimleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için atmosferik çökme örneklerinde ölçülen formaldehit değışimlerinin hesaplanacak olan hava kütleleri geri yörüngeleri ile bağlantılı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla örnekleme tarihlerinde istasyonu etkisi altına alan hava kütlelerinin farklı barometrik seviyeler için 3 günlük ve 3 boyutlu geri yörüngelerinin hesaplanması önerilmektedir.

Formaldehit çözünmüş bir organik bileşik olarak, atmosferdeki toplam organik karbon (TOC) bütçesine önemli ölçüde katkı sağlar. İleride gerçekleştirilecek benzeri çalışmalarda formaldehitin TOC bütçesine ne ölçüde katkı sağladığını belirleyebilmek ve formaldehit ile TOC arasındaki ikili ilişkiyi incelemek için toplanacak olan atmosfer örneklerinde formaldehit analizlerine ek olarak TOC ölçümlerinin de yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Benning, L. ve Wahner, A. “Measurements of Atmospheric Formaldehyde (HCHO) and Acetaldehyde (CH₃CHO) During POPCORN 1994 Using 2,4-DNPH Coated Silica Cartridges”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31:105-117, (1998).
- [2] Özsoy, T. ve Örnektekin, S. “Kuzeydoğu Akdeniz’de Kızıl Yağmurlar”, *Ekoloji*, 18(69): 20-31, (2008).
- [3] Seyfioğlu, R., Odabaşı, M. ve Çetin, E. “Formaldehyde Deposition in İzmir, Turkey” In: *Proceedings of First International Conference on Air Pollution and Combustion*, Middle East Technical University, 22-25 June 2005, Ankara, Turkey, pp.72, (2005).
- [4] Özsoy, T., Türker, P. ve Örnektekin, S. “Precipitation chemistry as an indicator of urban air quality in Mersin, North-Eastern Mediterranean”, *Water Air and Soil Pollution*, 189: 69-83, (2008).
- [5] Uyanık, E. “ Toplam ve Ardışık Örnekleyiciler ile Toplanan Yağmur Örneklerinin Formaldehit İçeriği Açısından İncelenmesi”, *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü*, Gebze, Turkey, pp. 91, (2012).
- [6] Winiwarter, V. ve Rácz, L. “Environmental History in Europe from 1994 to 2004 : Enthusiasm and Consolidation”, *Environment and History*, 10(4): 30-501, (2004).
- [7] Seinfeld, JH. ve Pandis, SN. “Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change”, 2nd edn. Wiley, New Jersey, (2006).
- [8] Grodzińska-Jurczak, M. ve Godzik, B. “Air pollution and atmospheric precipitation chemistry in Poland”, *Environ Review* 7:69– 79, (1999).

- [9] Klemm, O., Ziomas, I.C., Balis, D., Suppan, P., Sterm, J., Romero, R. ve Vyras, L.G. "A Summer Air Pollution Study in Athens, Greece", *Atmospheric Environment*, 32:2071-2087, (1998).
- [10] Weller, R. ve Schrems, O. "Meridional Distribution of Hydroperoxides and Formaldehyde in the Marine Boundary Layer of the Atlantic (48°N-35°S) Measured During Albatros Campaign", *Journal of Geophysical Research*, 105:14 401-14 412, (2000).
- [11] Deandrade, J.B., Pinheiro, H.L.C. ve Andrade, M.V. "The Formaldehyde and Acetaldehyde Content of Atmospheric Aerosol", *Journal of Brezilian Chemical Society*, 6:287-290, (1995).
- [12] Liggio, J. ve McLaren, R. "An Optimized Method for the Determination of Volatile and Semi-Volatile Aldehydes and Ketons in Ambient Particulate Matter", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83:819-835, (2003).
- [13] Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Maharaj Kumari, K. ve Srivastava, S.S. "HCHO, HCOOH and CH₃COOH in Air and Rain Water at a Rural Tropical Site in North Central India", *Atmospheric Environment*, 31:3867-3875, (1997).
- [14] Kieber, R.J., Rhines, M.F., Willey, J.D. ve Avery, G.B. "Rainwater Formaldehyde: Concentration, Deposition and Photochemical Formation", *Atmospheric Environment*, 33:3659-3667, (1999).
- [15] Polkowska, P., Skarzynska, K., Gorecki, T. ve Namiesnic, J. "Formaldehyde in Various Forms of Atmospheric Precipitation and Deposition from Highly Urbanized Regions", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 211–236, (2006).

- [16] Perrier, S., Houdier, S., Domine, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Sumner, A. L. ve Shepson, P. B., “Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack”, *Atmospheric Environment*, 36: 2695-2705, (2002).
- [17] Pena, R.M., Garcia, S., Herrero, C., Losada, M., Vazquez, A. ve Lucas, T. “Organic Acids and Aldehydes in Rainwater in a Northwest Region of Spain”, *Atmospheric Environment*, 36:5277-5288, (2002).
- [18] Taguchi, S., Murai, K., Takamatsu, M., Hayakawa, Y., Tamizu, S., Kuwata, M., Katayama, Y., Kuramitz, H. ve Hata, N., “Interpretation of the concentrations of aldehydes in rainwater over a wide area and Local Areas of Japan by some dominant factors”, *Atmospheric Environment*, 61:588-596, (2012).
- [19] Economou, C. ve Mihalopoulos, N. “Formaldehyde in the Rainwater in the Eastern Mediterranean: Occurrence, Deposition and Contribution to Organic Carbon Budget”, *Atmospheric Environment*, 36:1337-1347, (2002).
- [20] Grosjean, D. ve Wright, B. “Carbonyls in Urban Fog, Ice Fog, Cloudwater and Rainwater”, *Atmospheric Environment*, 17:2093-2096, (1983).
- [21] Cleveland, W. S., Graedel, T. E., ve Kleiner, B. “Urban formaldehyde: observed correlation with source emissions and photochemistry”, *Atmospheric Environment*, 11:357-360, (1977).
- [22] Sakugawa, H., Kaplan, R. ve Shepard, L.I. “Measurements of H₂O₂, Aldehydes and Organic Acids in Los Angeles Rainwater: Their Sources and Deposition Rates”, *Atmospheric Environment*, 27B:203-219, (1993).

- [23] Zimmerman, P. R., Chatfield, R. B., Fishman, J., Crutzen, P. J. ve Hanst, P. L. "Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation", *Geophysical Research Letters*, 5: 679-682, (1978).
- [24] Simon, H., Beck, L., Bhave, P., Divita, F., Hsu, Y., Luecken, D., Mobley, D., Pouliot, G., Reff, A., Sarwar, G. ve Strum, M. "The development and uses of EPA's SPECIATE database", *Atmospheric Pollution Research*, 1:196-206, (2010).
- [25] Viskari, E. L., Vartiainen, M. ve Pasanen, P. "Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland", *Atmospheric Environment*, 34:917–923, (2000).
- [26] de Andrade, J. B., Andrade, M. V. ve Pinheiro, H. L. C. "Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil", *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 9:219–223, (1998).
- [27] Ferrari, C. P., Kaluzny, P., Roche, A., Jacob, V. ve Foster, P. "Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Grenoble, France", *Chemosphere*, 37:1587–1601, (1998).
- [28] Reis, S., Simpson, D., Friedrich, R., Jonson, J. E., Unger, S. ve Obermeier, A. "Road traffic emissions – predictions of future contributions to regional ozone levels in Europe", *Atmospheric Environment*, 34: 4701–4710, (2000).
- [29] Jo, W.K. ve Lee, J.W. "In-vehicle exposure to aldehydes while commuting on real commuter routes in a Korean urban area", *Environmental Research Section A*, 88:44–41,(2002).

- [30] N. R. Dhar ve A. Ram, "Photosynthesis in tropical sunlight, The presence of formaldehyde in rain water", *Nature*, 129, 205 (1932).
- [31] Roffael, E. "Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels", *Holz als Roh Und Werkstoff*, 64(2):44-149, (2006).
- [32] Trez, L., Csiba. A., Juhasz, S., Szentgyorgyi, M., Lombai, G. ve Hullan, L. "Endogenous formaldehyde level of food and its biological significance", *Z Lebensm Unters Forsch A*, 205:300-304, (1997).
- [33] Moser, B., Bodrogi, F., Eibl, G., Lechner, M., Rieder, J. ve Lirk, P. "Mass spectrometric profile of exhaled breath--field study by PTR-MS", *Respir Physiol Neurobiol*, 145(2-3):295-300, (2005).
- [34] Jenkin, M.E. ve Clemitshaw, K.C. "Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer", *Atmospheric Environment*, 34:2499–2527, (2000).
- [35] Crawford, J., Davis, D., Olsen, J., Chen, G., Liu, S., Gregory, G., Barrick, J., Sachse, G., Sandholm, S., Heikes, B., Singh, H. ve Blake, D. "Assessment of upper tropospheric HO_x sources over the tropical pacific based on NAS GTE/PEM data: net effect on HO_x and other photochemical parameters", *Journal of Geophysical Research*, 104:16255–16273, (1999).
- [36] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications" Academic Press, San Diego, California, 2000s., (1999).
- [37] Zhang, R., Tie, X. ve Bond, D.W. "Impacts of anthropogenic and natural NO_x sources over the U.S. on tropospheric chemistry", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100: 1505-1509, (2003).

- [38] Southwell, M. W., Smith, J. D., Avery, J. B., Kieber, R. J. ve Willey, J. D. “Seasonal variability of formaldehyde production from photolysis of rainwater dissolved organic carbon”, Atmospheric Environment, 44: 3638-3643, (2010).
- [39] Meteoroloji Genel Müdürlüğü.
Erişim: <http://www.mgm.gov.tr>. [18/04/2014]
- [40] Euro meteo
Erişim: <http://www.eurometeo.com>. [24/07/2014]
- [41] National & Kapodistrian University of Athens School of Physics Division of Physics of Environment- Meteorology Atmospheric Modeling and Weather Forecasting Group
Erişim: <http://forecast.uoa.gr/LINKS/SKIRON>. [24/07/2014]
- [42] Physical Oceanography Department Institute of Marine Sciences Middle East Technical University
Erişim: <http://ocean.ims.metu.edu.tr>. [24/07/2014]
- [43] NASA Earth Data
Erişim: <https://earthdata.nasa.gov/labs/worldview>. [26/01/2014], [24/07/2014]
- [44] Van der Wal, J.F., Korf, C., Kuypers, A. T. J. M. ve Neele, J. “ İnterference by chemicals in the determination of formaldehyde” , Environment International, , 15:517-524, (1989).
- [45] Nash, T. “The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction”, Biochemical Journal, 55:416-421, (1953).
- [46] Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J. ve Santana, M. “HCHO and HCOOH in tropical rains”, Ambio, 20:115-118, (1991).

- [47] Klippel, W. ve Warneck, P. "Formaldehyde in rain water and on the atmospheric aerosol", *Geophysical Research Letters*, 5:177-179, (1978).
- [48] Georghiou, P.E. ve Ho, C.K. "The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde", *Canadian Journal of Chemistry*, 67(5): 871-876, (1989).
- [49] Feigl, F., "Spot Tests in Organic Analysis, 7th ed." Elsevier, Amsterdam, 434-435, (1966),.
- [50] Jungreis, E., "Spot Test Analysis, 2nd ed." Wiley, New York, 125-126, (1997).
- [51] Krug, E.L.R ve Hirt, W.E., "Interference of nitrate in the determination of formaldehyde by the chromotropic acid method" *Analytical Chemistry*, 49(12), (1977).
- [52] Zar, J. H., "Biostatistical Analysis, 2nd Edition" Prentice Hall, New Jersey, (1984).
- [53] Özsoy, T. ve Saydam, A. C. "Acidic and Alkaline Precipitation in the Cilician Basin", *North-Eastern Mediterranean Sea, Science of the Total Environment*, 253: 93-109, (2000).
- [54] Türker P. "Mersin'de Yağmur Suyunun Temel İyonik Bileşimi-Asit Yağmurları ", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 62 sayfa, (2005).
- [55] Losno, R., Bergametti, G. ve Buat-Menard, P. "Zinc Partitioning in Mediterranean rainwater", *Journal of Geophysical Research Letters*, 15: 1389-1392, (1988).

- [56] Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J. L. ve Losno, R. “Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in marine environment over the North-Atlantic ocean and Mediterranean Sea”, *Global Biogeochemical Cycles*, 8: 349-362, (1994).
- [57] Dayan, U. “Climatology of Back Trajectories from Israel Based on Synoptic Analysis”, *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25: 591-595, (1986).
- [58] Alpert, P., Neman, B. U. Ve Shay-El, Y. “Climatological Analysis of Mediterranean Cyclones Using ECMWF Data”, *Tellus*, 42A: 65-77, (1990).
- [59] Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. ve Dulac F., “Sattelite Climatology of African Dust Transport in the Mediterranean Atmosphere”, *Journal of Geophysical Research*, 103: 13137-13144, (1998).
- [60] Oğuz, K., Pekin, M. A. ve Dündar, C., “Uzaktan Algılama Verileri ile Toz Taşınımı Analizi”, *I. Meteorolojik Uzaktan Algılama Çalıştayı 5-7 Kasım 2013, Antalya*, pp. 11, (2013)

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Aşlı YENİLMEZ

Doğum Tarihi: 11/06/1987

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	Mersin Dumlupınar Lisesi	2001-2004
Lisans	Kimya	Pamukkale Üniversitesi	2007-2011
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2011-2014

(Varsa) Görevler: -

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Sinekli, D., Yenilmez, A. ve Özsoy, T., “Mersinde Atmosferik Çökeltme Örneklerinin İyonik Bileşimi”, 5. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu Bildiri Özetleri Kitabı, Eskişehir, 131, (2013).