

**MERSİN'DE ATMOSFERİK YAŞ ÇÖKELME  
ÖRNEKLERİNİN MAKRO BESİN TUZU  
İÇERİKLERİ**

**DİLEK SİNEKLİ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
ARALIK – 2012**

**MERSİN'DE ATMOSFERİK YAŞ ÇÖKELME  
ÖRNEKLERİNİN MAKRO BESİN TUZU  
İÇERİKLERİ**

**DİLEK SİNEKLİ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Türkan ÖZSOY**

**MERSİN  
ARALIK – 2012**

Dilek SİNEKLİ tarafından Doç.Dr. Türkan ÖZSOY danışmanlığında hazırlanan “Mersin’de Atmosferik Yaş Çökeltme Örneklerinin Makro Besin Tuzu İçerikleri” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Semal YEMENİCİOĞLU

Doç. Dr. Belgin GÖZMEN

Doç. Dr. Türkan ÖZSOY

İmza

.....



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08./01./2013 tarih ve 2013.01/09 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. A. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## ÖZ

Doğu Akdeniz kıyısındaki sanayileşmiş Mersin kentindeki Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsünden, Kasım 2011- Kasım 2012 tarihleri arasında toplanan kuru ve yaş çökme örneklerinin pH ve elektriksel iletkenliklerine ek olarak çeşitli makro besin tuzları analizleri (azot ( $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N}$ ), fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ), kükürt ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ), klorür ( $\text{Cl}^-$ ), sodyum ( $\text{Na}^+$ ), kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potasyum ( $\text{K}^+$ ) ve silika ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ )) gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler arasında nitrit ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ), fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) ve silika ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ) analizleri bu bölgede ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yaş ve kuru çökme örneklerinde fosfor türleri (çözünmüş reaktif fosfor(SRP), çözünmüş asit ile hidrolizlenebilen fosfor (SAHP), çözünmüş toplam fosfor (STP)) saptanmıştır. Literatürde atmosferik fosforun türlendirmesine ait herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu açıdan bu çalışma alanında ilk olma özelliği taşımaktadır. Bu tez çalışmasının amacı, Kuzeydoğu Akdeniz kıyı kenti olan Mersin'de atmosferden yaş ve kuru çökme yolu ile taşınan makro besin tuzlarının zamana ve meteorolojik koşullara bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediğini incelemektir. Ölçülen derişimler üzerinden besin tuzlarının yıllık akıları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile kıyaslanmıştır. Bir yıllık örnekleme dönemi boyunca Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü' ndeki istasyondan toplanan 114 adet kuru ve yaş çökme örneklerinin ( 32 kuru , 82 yaş) pH değerleri 4,39- 8,31 arasında değişmektedir ve hacim ağırlıklı ortalama pH 5,70' dir. Örneklerin % 87' si, atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH' sının 5,6 olduğu düşünülürse, alkali karakterlidir. Kuru ve yaş çökme örneklerinde hacim ağırlıklı ortalamalar karşılaştırıldığında kuru çökme yoluyla inen besin tuzu akısı yaş çökmeye kıyasla daha fazladır. Amonyum analizinde iki farklı yöntemi karşılaştırmak için yapılan t-testi sonuçlarına göre IC'de ölçülen ve spektrofotometrede ölçülen  $\text{NH}_4^+$  metodları arasında fark gözlenememiştir. Yine yapılan t-testi sonuçlarına göre fosfat analizlerinden askorbik asit metodu ve persülfat özümseme metodu ile aynı şey ölçülmektedir. Organik fosfor gözlenememiştir.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik kuru ve yaş çökme, Makro besin tuzları, Çözünebilir reaktif P, Toplam P, Fosfor türlendirmesi.

## **ABSTRACT**

Atmospheric bulk deposition samples have been collected at Mersin, an industrialized city on the southern coast of Turkey, during November 2011-November 2012. Totally, 114 bulk deposition samples (32 dry and 82 wet) covering all deposition events within one year period were analyzed to determine pH, electrical conductivity (EC) and macro nutrient type of element; Nitrogen ( $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N}$ ), Phosphorus ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ), Sulphur ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ), Chloride ( $\text{Cl}^-$ ), Sodium ( $\text{Na}^+$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Potassium ( $\text{K}^+$ ) and Silica ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ) concentrations. Among these parameters nitrogen in nitrite ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) form, Phosphorus ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) and Silica ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ) have been analyzed for the first time in Mersin Region. Additionally, phosphorus speciation study have been conducted. For this purpose, Soluble Reactive Phosphorus (SRP), Soluble Acid Hydrolyzable Phosphorus (SAHP), Soluble Total Phosphorus (STP) analyses have been performed in atmospheric bulk deposition samples since phosphorus measurements, particularly speciation type of studies in atmospheric samples are very limited relative to other macro-nutrients in all over the world. The aim of the study, was to examine the atmospheric abundance of macro-nutrients and to quantify their bulk deposition fluxes depending on time and meteorological conditions in the region. The pH varied from 4,39 to 8,31 with a volume-weighted-mean value of 5,70, reflecting a mainly neutral regime. Out of 114 atmospheric bulk deposition samples, 87 % reflects alkaline pH character, as compared to 5,60 of precipitation at equilibrium with atmospheric carbon dioxide. The comparison of the wet and dry depositional flux calculations revealed that nutrient type of elements are mostly transported by the way of dry deposition from the atmosphere in Mersin Region. In order to test for significant differences between concentrations of  $\text{NH}_4^+$  measured by two different methods (spectrophotometric and IC), the Student's t test (two-tail at 5%) was applied to the data. Similar test was also applied for SAHP and STP data sets in order to understand whether soluble organic P could have been measured or not. The results of this statistical test showed that there were no significant differences between the respective data sets of ammonium and phosphorus species measurements. Therefore, it can be safely concluded that in this study Soluble Organic Phosphorus (SOP) could not be observed.

**Key words:** Atmospheric bulk deposition, Macro-Nutrients, Soluble Reactive Phosphorus, Soluble Total Phosphorus, Phosphorus speciation.

## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen BAP-FBE K (DS) 2011-5 YL No' lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamı yönlendiren ve destekleyen tez danışmanı hocam Sayın Doç. Dr. Türkan ÖZSOY' a, deneysel aşamadaki özverili çalışmaları ve yardımlarından dolayı Yüksek Lisans öğrencisi Aslı YENİLMEZ' e, yüksek lisans eğitimim boyunca hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, arkadaşım Yener ÇERİBAŞ' a ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Labaratuarlarındaki derin dondurucu ve buzdolabını kullanmamı sağlayan Doç. Dr. Nermin ŞİMŞEK KUŞ ve Yrd. Doç. Dr Göktürk AVŞAR hocama ve Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ' ye ve destek veren tüm Kimya Bölümü kadrosuna sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa No</b>
<b>ÖZ</b> .....	İ
<b>ABSTRACT</b> .....	İİ
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	İİİ
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	İV
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	VIIİ
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	X
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	XIV
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2.KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR .....	4
2.2.MERSİN'İN İKLİMİ VE METEOROLOJİSİ.....	6
<b>3.MATERYAL ve METOD</b> .....	8
3.1.KURU VE YAŞ ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN ÖRNEKLENMESİ.....	8
3.1.1.Yağış ve Toz Tahminleri.....	8
3.1.2.Örnekleme İstasyonu.....	9
3.1.3.Örnek Kaplarının Hazırlanması.....	9
3.1.4.Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması.....	10

3.1.4.1.Kuru çökme örnekleri.....	10
3.1.4.2.Yaş çökme örnekleri.....	10
3.2.ANALİTİK YÖNTEMLER.....	12
3.2.1. pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçümü.....	12
3.2.2.İyon Analizleri.....	13
3.2.3.Amonyum Analizi.....	13
3.2.4.Fosfor Türlendirme Çalışması.....	14
3.2.4.1.Reaktif fosfor (ortofosfat) analizi.....	15
3.2.4.2.Asit ile hidrolizlenebilen fosfor analizi.....	15
3.2.4.3.Çözünmüş organik fosfor analizi.....	16
3.2.5.Çözünmüş Silika Analizi.....	17
3.3.VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ .....	17
<b>4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>20</b>
4.1.GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR.....	20
4.2. YAŞ VE KURU ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	22
4.3. AMONYUM ANALİZİ İÇİN KULLANILAN İKİ FARKLI YÖNTEMİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	23



4.3.2.Student t-test.....	24
4.4.pH VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK.....	26
4.4.1. pH.....	26
4.4.2. Elektriksel İletkenlik ( EC ).....	28
4.5 İYON DERİŞİMLERİ İLE YAĞMUR HACMI ARASINDAKİ İLİŞKİ.....	32
4.6. İYON DERİŞİMLERİNİN pH'A BAĞLI DEĞİŞİMİ.....	36
4.7.PARAMETRELER ARASINDAKİ İKİLİ KORELASYON.....	40
4.8.İYON DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ.....	42
4.8.1.Zaman Serileri.....	42
4.9.ELDE EDİLEN VERİLERİN FREKANS DAĞILIMLARI.....	45
4.10. YILLIK AKI DEĞERLERİ.....	48
4.11. SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI.....	49
<b>5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>54</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>61</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>ÇİZELGE</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 3.1. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 46. interkalibrasyon Programı yağmursuyu örnekleri ve QUASIMEME interkalibrasyon Programı nehir ağzı örneklerinde ölçülen değerler.....	18
Çizelge 4.1.a. Saha blank örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar.....	21
Çizelge 4.1.b. Atmosferik yaş ve kuru çökme örneklerine ait sonuçların genel istatistiksel değerlendirmesi. ....	21
Çizelge 4.2. Yaş ve kuru çökme örneklerinde ölçülen parametrelerin (EC: $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ve hacim ağırlıklı ortalamaların (mg/L) karşılaştırılması.....	22
Çizelge 4.3.a. WMO-GAW-46. Simule Yağmursuyu Örneklerinde spektrofotometrik ve IC yöntemleri ile ölçülen $\text{NH}_4^+$ derişimlerinin karşılaştırılması.....	23
Çizelge 4.3.b. Farklı iki yöntemle analiz edilen $\text{NH}_4^+$ derişimleri veri setlerine uygulanan Student t- testi sonucu.....	26
Çizelge.4.7. Ölçülen parameteler arasındaki ikili korelasyon.....	41
Çizelge 4.10 Mersin' de 2011- 2012 tarihleri arasındaki bir yıllık süreçte toplanan atmosferik çökme örneklerinde analiz edilen parametrelerin yıllık akı değerleri.....	48

Çizelge 4.11.a. Mersin'de atmosferik çökelme örneklerinde ölçülen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalama derişimlerinin (mg/L) literatürdeki değerlerle kıyaslanması.....49

Çizelge 4.11.b. Mersin'de atmosferik çökelme örneklerinde ölçülen besin tuzu elementlerinin yıllık akı değerlerinin ( $\text{mmol/m}^2 \cdot \text{yıl}$ ) literatürdeki değerlerle kıyaslanması.....50

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>SEKİL</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil.3.1. Yunanistan’ a ait bir siteden alınan yağış tahmini.....	8
Şekil.3.2. İngiltere’ye ait bir siteden alınan yağış tahmini.....	8
Şekil.3.3. Erdemli ODTÜ Deniz Bilimleri’ne ait siteden alınan yağış tahmini.....	8
Şekil.3.4. NASA uydu görüntüsü .....	8
Şekil 3.5. Mersin’de Yağmursuyu Örnekleme İstasyonu.....	9
Şekil 3.6. WMO-GAW-46 Simule Yağmursuyu Örneklerinin Sonuçlarının Halka Diyağramı.....	19
Şekil.4.3.a. IC ile ölçülen amonyum derişimlerine karşı spektrofotometrik amonyum derişimleri ( $R^2 : 0,61$ ).....	24
Şekil.4.4.a. Atmosferik çökme örneklerinde ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı.....	27
Şekil.4.4.b. Atmosferik yaş ve kuru çökme örneklerinde ölçülen $H_3O^+$ derişimlerinin örnek hacmine (mL) bağlı değışimi.....	27
Şekil.4.4.c. Atmosferik çökme örneklerinde ölçülen EC ( $\mu S/cm$ ) değerlerine karşı $Ca^{2+}$ derişimlerinin (mg/L) değışimi.....	29

Şekil 4.4.d 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye üzerinde atmosfer kolonundaki toplam toz yükünü gösterir model çıktısı.....	30
Şekil.4.4.e. 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye'de gerçekleşen toz fırtınasının uydu görüntüsü.....	30
Şekil.4.4.f. 18 Nisan 2012 tarihinde Ankara'da gerçekleşen toz fırtınasını gösteren bir fotoğraf.....	30
Şekil.4.4.g. Atmosferik çökelme örneklerinde Örnek hacmi - EC ilişkisi.....	31
Şekil.4.4.h. Atmosferik çökelme örneklerinde pH – EC ilişkisi.....	31
Şekil.4.5.a. Atmosferik çökelme örneklerinde ölçülen spektrofotometrik $\text{NH}_4^+$ derişimlerinin seyrelme profili.....	32
Şekil.4.5.b. Atmosferik çökelme örneklerinde IC ile ölçülen $\text{NH}_4^+$ derişimlerinin örnek hacmine bağlı değişimi.....	33
Şekil.4.5.c. Atmosferik çökelme örneklerinde ölçülen $\text{NO}_2^-$ derişimlerinin örnek hacmine bağlı değişimi.....	33
Şekil 4.5.d Atmosferik çökelme örneklerinde ölçülen $\text{NO}_3^-$ derişimlerinin örnek hacmine bağlı değişimi.....	34
Şekil.4.5.e. Atmosferik çökelme örneklerinde spektrofotometrik askorbik asit yöntemiyle ölçülen $\text{PO}_4^{3-}$ derişimlerinin (SAHP) örnek hacmine bağlı değişimi.....	34
Şekil.4.5.f. Atmosferik çökelme örneklerinde Spektrofotometrik Persülfat Özümseme yöntemiyle ölçülen $\text{PO}_4^{3-}$ derişimlerinin (STP) örnek hacmine bağlı değişimi.....	35

Şekil.4.5.g. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen SiO <sub>2</sub> derişimlerinin örnek hacmine bağlı değişim.....	35
Şekil.4.6.a. Atmosferik çökeltme örneklerinde IC ile ölçülen NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	37
Şekil.4.6.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde spektrofotometrik NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	37
Şekil.4.6.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	38
Şekil.4.6.d. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	38
Şekil.4.6.e. Atmosferik çökeltme örneklerinde Spektrofotometrik Askorbik Asit Yöntemiyle ölçülen PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> derişimlerinin (SAHP) pH'a bağlı değişimi.....	39
Şekil.4.6.f. Atmosferik çökeltme örneklerinde Spektrofotometrik Persülfat Özümseme Yöntemiyle ölçülen PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> derişimlerinin (STP) pH'a bağlı değişimi.....	39
Şekil.4.6.g. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen SiO <sub>2</sub> derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	40
Şekil 4.8.a. Ca <sup>2+</sup> - EC Zaman Serisi.....	43
Şekil.4.8.b. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - SAHP Zaman Serisi.....	44
Şekil.4.8.c.Na <sup>+</sup> - Cl <sup>-</sup> Zaman Serisi.....	44
Şekil.4.8.d. Na <sup>+</sup> - Ca <sup>2+</sup> Zaman Serisi.....	45

Şekil.4.9.a.pH frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.b. EC ( 25 °C ) frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.c. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( IC ) frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.d. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( spektro ) frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.e. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.f. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> frekans dağılımı.....	46
Şekil.4.9.g. SRP frekans dağılımı.....	47
Şekil.4.9.h. SAHP frekans dağılımı.....	47
Şekil.4.9.i. STP frekans dağılımı.....	47
Şekil.4.9.j. SiO <sub>2</sub> frekans dağılımı.....	47

## **SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

EC: Elektriksel iletkenlik

IC: İyon kromatografisi

UV- VIS: Görünür ultraviyole

TP: Toplam fosfor

ODTÜ: Ortadoğu Teknik Üniversitesi

°C: Santigrat derece

m/s: metre/ saniye

kg/ m<sup>2</sup>: kilogram/ metre kare

mm: milimetre

NASA: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi

HDPE: Yüksek yoğunluklu polietilen

M: molar

PE: Polietilen

mL: mililitre

µm: mikromolar



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

QUASIMEME: Denizlerde Çevresel İzleme için Bilgi ve Kalite Güvencesi Laboratuvar Performans Çalışması

$\mu\text{S}/\text{cm}$ : mikrosiemens/ santimetre

MEİTAM: ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi

$\mu\text{L}$ : mikrolitre

nm: nanometre

cm: santimetre

DIP: çözünmüş inorganik fosfor

DOP: çözünmüş organik fosfor

$\mu\text{g}/\text{L}$ : mikrogram/ litre

g: gram

PP: polipropilen

SRP: çözünmüş reaktif fosfor

SAHP: çözünmüş asitte hidrolizlenebilen fosfor

STP: çözünmüş toplam fosfor

VWM: hacim ağırlıklı ortalama

L: litre

LIS: Laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışması

R<sup>2</sup>: korelasyon katsayısı

| t |: t mutlak değeri

v: serbestlik derecesi

n: veri sayısı

t- kritik: kritik t değeri

%: yüzde

mg/ m<sup>2</sup>.yıl: miligram/ metrekare. yıl

mmol/ m<sup>2</sup>.yıl: milimol/ metrekare. yıl

## 1.GİRİŞ

Atmosferik taşınım süreçleri arasında yağ ve kuru çökeltme mekanizmaları, besin tuzları ile eser elementlerin karasal ve sucul ekosistemlere aktarılmasında önemli bir rol oynar. Özellikle azot (N) ve fosfor (P) gibi makro besin tuzlarının Doğu Akdeniz gibi oligotrofik (üretkenliği düşük) sistemler için önemi büyüktür [1].

Fosfor, Doğu Akdeniz’de birincil üretkenliği sınırlayıcı bir besin tuzudur ve bu bölgede deniz sularında N/P molar oranı 25 – 28 aralığında değişmektedir. Bu oran, standart N/P Redfield molar oranı olan 16 değerine kıyasla oldukça yüksek bir değerdir [1]. Nil nehri üzerine kurulan Aswan Barajı ile Akdeniz genelinde sulama rejimlerindeki değişiklikler son zamanlarda özellikle Doğu Akdeniz’ e tatlı su girdisinin azalmasına yol açmış bunun sonucunda atmosferik yollarla besin tuzu taşınımı Doğu Akdeniz için en önemli kaynak konumuna geçmiştir [2]. Oksijence zengin ve berrak olan oligotrofik sularda birincil üretim için gereken besin tuzları düşük derişimlerde. Batı Akdeniz’de atmosfer yolu ile denize çökelen besin tuzlarının birincil üretime olan katkısı hesaplanmış, ışıklı tabakadaki yıllık birincil üretimin % 25’ inin atmosferden taşınan inorganik azot katkısı ile gerçekleştiği ve bu oranın, batıya kıyasla daha az üretken Doğu Akdeniz’ de % 60'lara ulaştığı gösterilmiştir.

Fosfor biyolojik gelişim için temel bir elementtir. Deniz suyundaki inorganik ve organik fosfor çeşitleri denizde yaşayan organizmalar tarafından özellikle birincil form olan ortofosfat olarak sindirilebilir. Bu durumda deniz ekosisteminde hangi besin tuzunun fitoplankton dinamiklerini düzenlediğine dair bir tartışma ortaya çıkar. Bu tartışma atmosferik N<sub>2</sub>'nin siyanobakteri ve synechococcus gibi deniz organizmaları tarafından fiksasyonunun verimliliğine dayanır [3]. Doğu Akdeniz Bölgesi aynı zamanda Kuzey Afrika ve Orta Doğu gibi kurak bölgelerden kaynaklanan mineral tozun etkisi altındadır. Bölgenin klimatolojik koşulları özellikle ilkbahar aylarında hava kütlelerinin Kuzey Afrika üzerinden sistematik olarak toz taşınmasına elverişlidir. Böyle bir sistemle taşınan mineral toz demir içeriği

bakımından zengin oluşu nedeniyle kıvırl renkte olup bu taşıyım sırasında yağın yağmurlar “kıvırl yağmur” olarak nitelendirilmektedir [4].

Doğal azot çevrimi, tarımsal ve fosil yakıtların yakılması gibi çeşitli antropojenik faaliyetler sonucu önemli ölçüde değışmektedir. Tarımsal aktivitelerden atmosfere salınan azot temelde amonyak gazı (NH<sub>3</sub>), şeklinde olup yanma faaliyetleri sonucu salınan tür ise gaz fazındaki azot oksitler şeklinedir (NO<sub>x</sub>). Yaş ve/veya kuru çökelle mekanizmaları ile yeryüzüne geri dönen azot, ekosistemlerdeki biyolojik çeşitliliğı ve türlerin bileşimini değıştirirken toprakta asitlenmeye, ötrofikasyona (üretkenliğı ve biyo-kütlesi yüksek, aşırı gübrelenmiş) ve neticede aşırı azotun yüzey ve yer altı sularına sızmasına neden olur. Fazla miktarda azotun nehir ya da denizlere ulaşması da artan alg üretimine bağılı olarak ötrofikasyon ile sonuçlanır. Ekosistemlere aktarılan aşırı miktardaki azot aynı zamanda içme suyu kaynaklarındaki nitrat derişimlerinin yükselmesine, topraklarda ise kalsiyum ve potasyum gibi çeşitli besin tuzlarının kaybına yol açarak ek çevresel problemlere neden olur.

Temel besin tuzu elementlerinin atmosferden karasal ya da sucul ekosistemlere aktarılan miktarlarının bilinmesi çeşitli açılardan önemlidir:

1. Azot ve kükürt gibi besin tuzu özelliğini taşıyan elementlerin atmosferik akıllarını bilmek ekosistemler için geçerli kritik yük analizlerinde yararlıdır. Bir element için Kritik yük; o elementin, doğal ya da yarı-doğal bir alana herhangi bir zararlı etki yaratmayacak ölçüde çökelen miktarı veya o alanın söz konusu elementten herhangi bir zarar görmeden dayanabileceğı maksimum miktar olarak tanımlanabilir. Bu miktarlar ekosistemin incinebilirlik seviyesi ile ilgilidir. Örneğın öyle hassas sucul ortamlar mevcuttur ki kritik yük değeri sıfır olarak belirlenmiştir.
2. Bu akıllar, kirleticilerin taşıyımını ve aktarımını ile ilgili çoklu ortam modellerine veri oluşturmaktadırlar.
3. Atmosferik çökelle akılları bitki örtüsü ve kara kullanımındaki değışimlerle doğrudan bağılantılı olduğundan bu değerlerdeki değışimlerin bilinmesi bu

konuda karar veren yerel yöneticilerin geleceğe yönelik planlama çalışmaları açısından da önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, bir takvim yılı süresince Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'nden yaş ve kuru çökeltme örnekleri toplanmış ve bu örneklerde pH ve elektriksel iletkenliğe (EC) ek olarak çeşitli makro besin tuzları analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analiz edilen besin tuzu elementleri: Azot ( $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N}$ ), Fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ), Kükürt ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ), Klorür ( $\text{Cl}^-$ ), Sodyum ( $\text{Na}^+$ ), Kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Potasyum ( $\text{K}^+$ ) ve Silikadır ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ). Bu parametreler arasında nitrit ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ), fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) ve silika ( $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ) analizleri Mersin'de ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yaş ve kuru çökeltme örneklerinde fosfor türleri saptanmıştır. Literatürde atmosferik fosforun türlendirmesine ait herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu açıdan bu çalışma alanında ilk olma özelliği taşımaktadır. Makro besin tuzlarından nitrit, nitrat, sülfat, klorür, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum analizinde İyon Kromatografisi (IC) cihazı; amonyum, fosfat ve çözülmüş silika ölçümlerinde ise UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı, Kuzeydoğu Akdeniz kıyı kenti olan Mersin'de atmosferden yaş ve kuru çökeltme yolu ile taşınan makro besin tuzlarının zamana ve meteorolojik koşullara bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediğini incelemektir. Ölçülen derişimler üzerinden besin tuzlarının yıllık akıları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile kıyaslanmıştır. Yapılan çalışma aynı zamanda Kuzeydoğu Akdeniz'in atmosferik besin tuzu bütçesine Mersin kentindeki antropojenik kaynaklardan olan katkıyı da ortaya koymuştur.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Atmosferik çökeltme mekanizmaları çeşitli ekosistemlere temel bileşenlerin sağlanmasında önemli bir rol oynar. Bu bileşenler arasında çözünmüş azot, fosfor ve silika türleri gerek karasal [5, 6 ] gerekse denizsel [7, 8 ] ekosistemlerdeki birincil üretim için temel makro besin tuzlarıdır. Günümüzde artan çevresel problemlerden dolayı atmosfer kimyasına büyük önem verilmekte ve bu konuda yürütülen araştırmalar son yıllarda giderek artış göstermektedir. Bu çalışmalar sayesinde atmosferden yağ ve/veya kuru çökeltme yolu ile gelen besin tuzları hakkında önemli bir bilgi birikimi sağlanmıştır [9, 3, 10, 11, 1, 12, 13].

Besin tuzu elementlerinin atmosferik yollarla taşınımı ve biyojeokimyasal süreçler üzerindeki etkisi özellikle Doğu Akdeniz gibi oligotrofik sular açısından önemlidir [14, 15, 16 ]. Doğu Akdeniz için fosfor, birincil üretkenliği sınırlayıcı bir besin tuzudur ve bu bölgede deniz sularında N/P molar oranı 25 – 28 aralığında değişmektedir. Bu oran, standart N/P Redfield molar oranı olan 16 değerine kıyasla oldukça yüksek bir değerdir [17, 18 ]. Bu durumun ya sistem içersinde azotun aşırı ölçüde sabitlenmesinden [18] ya da fosfatın deniz suyu kolonu içersinde atmosferden çökelen Sahra tozu tarafından adsorbe edilmesinden [17] kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Ancak, Sahra tozu ve deniz suyu kullanılarak yapılan laboratuvar deneyleri, adsorpsiyon yolu ile kaybolan fosfat miktarının önemsiz olduğunu ortaya koymuştur [16, 19, 20 ]. Bunun üzerine, Doğu Akdeniz’de fosforun sınırlayıcı bir bileşen oluşunu açıklayıcı alternatif bir hipotez ileri sürülmüştür: Doğu Akdeniz’e besin tuzu sağlayan tüm kaynaklarda N/P molar oranı 16’nın çok üzerindedir ve atmosferik kaynaklarda bu değer 117 olarak bulunmuş ve atmosferin, Doğu Akdeniz için en büyük azot kaynağı olduğu ileri sürülmüştür [1].

Karalardan atmosfere olan azot emisyonları antropojenik faaliyetlere paralel bir artış göstermektedir [21] ve küresel olarak inorganik azot atmosferden okyanuslara daha ziyade  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NH}_4^+$  formlarında çökelmektedir [22]. Küresel

model sonuçlarına göre günümüzdeki atmosferik nitrat ve amonyum akıları, endüstri devrimi öncesi değerlerinin yaklaşık iki katıdır [23]. Küresel azot çevrimindeki değişimler oldukça iyi tanımlanmasına rağmen [24] küresel fosfor çevrimi üzerindeki antropojenik etkiler belirsizliğini korumaktadır [25]. Özellikle, atmosferik fosforun küresel biyojeokimyasal süreçlerdeki rolünü anlayabilmek için bugüne kadar gerçekleştirilen toplam (TP) ve çözülmüş P ( $PO_4^{3-}$ ) ölçümleri son derece sınırlıdır [12].

Azotun aksine, fosforun atmosferde gaz formunda bir türü mevcut değildir, dolayısı ile en önemli P kaynağı aerosollerle sınırlıdır [26] ve çözülmüş (biyolojik olarak kullanıma hazır) fosfor, antropojenik ya da mineral toz gibi doğal aerosollerden yağmur vasıtası ile yıkanarak çökelmeye uğramaktadır. Sahra ve Arap çölleri gibi kurak bölgelere olan coğrafik yakınlığı nedeniyle Doğu Akdeniz, havadan toz çökme hızının en yüksek olduğu bölgelerden birisi olup mineral çöl tozu son derece zengin bir TP kaynağıdır [27]. Üst yer kabuğu ortalama TP derişimi  $660 \text{ mg kg}^{-1}$  [28] olmasına rağmen bu değer toprağın türüne ve kaynağına göre önemli ölçüde değişmektedir. Batı Akdeniz’de örneklenen Sahra aerosollerindeki TP derişimi  $900 \pm 400 \text{ mg kg}^{-1}$  olarak ölçülmüştür [29]. Ancak, bu TP’nin çözünürlüğünün oldukça düşük olup özellikle Sahra tozundaki fosforun, antropojenik aerosollerdeki fosfordan (yağmur suyunda ve de deniz suyunda) çok daha az çözüldüğü çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (% 4 - %13 [16]; % 10 - %15 [29]; % 11 - %25 [14]). Öte yandan, fosil yakıt ve biyokütle yakımı, gübreler, deterjanlar ve pestisitler gibi antropojenik aerosollerden kaynaklanan TP’nin çözünürlüğünün % 40-100 arasında olduğu belirtilmektedir [14]. Atmosferik fosfor çeşitlenmesi ile ilgili 1999 yılında Fransa’da gerçekleştirilen bir çalışmada yağmur suyunda çözünür yani biyolojik olarak kullanıma hazır fosfor ile partikül fazdaki fosfor türleri ayrı ayrı analiz edilmiş; Sahra kaynaklı atmosferik mineral tozun önemli bir fosfor kaynağı olduğu ancak bu fosforun çözünürlüğünün son derece düşük olduğu öte yandan fosil yakıt veya biyokütle yakımı gibi antropojenik emisyonların çözünebilir fosfor içeriğinin yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Çözünür fosforun da ağırlıklı olarak organik türler olabileceği üzerinde durulmuştur [3].

Ülkemizde atmosferik makro besin tuzu bütçesini ilgilendiren çalışma sayısı oldukça azdır. Yakın bir zamanda kırsal bir istasyon olarak değerlendirilebilen ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsünde gerçekleştirilen bir çalışmada 1999- 2007 yılları arasında örneklenen aerosol ve yağmur sularında fosfat, silikat, nitrat ve amonyum ölçümleri yapılmış atmosferik girdilerde N/P molar oranı 233 olarak belirlenmiştir [13]. Mersin’de şehir hava kalitesi hakkında genel bir fikir edinebilmek amacı ile daha önce gerçekleştirilen bir yüksek lisans tez çalışmasında ise kentin farklı bölgelerinden seçilen dört ayrı istasyondan bir yıl süre ile yağmur örnekleri toplanmış ve bu örneklerde pH, elektriksel iletkenlik, temel anyon ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ve temel katyon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{NH}_4^+$ ) analizleri gerçekleştirilmiştir [30]. Tüm veri seti için hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değeri (6,79) Mersin yağmurlarının alkali karakterde olduğunu göstermiştir. Toprakten kaynaklanan  $\text{Ca}^{2+}$  ile denizden kaynaklanan  $\text{Cl}^-$  toplam derişimi iyonik bütçenin % 50’sinden fazlasını oluşturmaktadır. Antropojenik türler olarak değerlendirilen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının iyonik bütçe içerisindeki yüzdesi toplam % 33,1 olarak hesaplanmıştır. Bu da Mersin atmosferinin daha ziyade doğal kaynakların etkisi altında olduğunu göstermektedir. Yağmur sularının asitliği % 98,9 oranında nötrleşmektedir. Öncelikli olarak  $\text{Ca}^{2+}$  ve daha sonra  $\text{NH}_4^+$  asitliğin nötrleşmesinden sorumlu iyonlardır. Antropojenik türler olan sülfat ve amonyum iyonlarının ortalama derişimleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında Mersin kenti atmosferinin bu kirleticilerle aşırı yüklü olmadığı sonucuna varılmıştır.

## 2.2.MERSİN’İN İKLİMİ VE METEOROLOJİSİ

Mersin Akdeniz ikliminin tipik özelliklerine sahiptir. Genel olarak yazları sıcak ve kurak, kışları ise ılık ve yağışlı Akdeniz iklimi hüküm sürer. Yıllık sıcaklık ortalaması 19,3 °C’dir. 40 yıllık gözlemlerde saptanan en yüksek sıcaklık 38,5 °C, en düşük sıcaklık ise - 4,5 °C’dir. Yaz aylarının ortalama sıcaklığı 21,2 – 31,5 °C arasında, kış aylarında ise 6,6 - 16,5 °C arasında değişmektedir [31]. Deniz kıyısında kışın kar yağışı görülmez ancak Toroslar ’ın eteklerinde ve kentin yayla kesimlerinde değişen miktarlarda kar yağışı gerçekleşmektedir [32]. Mersin’de güney batıdan esen deniz ve kara meltemi, Nisan- Eylül ayları arasındaki altı aylık sürede gündüzleri



denizden karaya doğru, geceleri ise Toroslar'dan denize doğru esmektedir. Ortalama rüzgâr hızı 2,4 m/s'dir. Kuzeyli rüzgârlar az da olsa kış aylarında görülür.

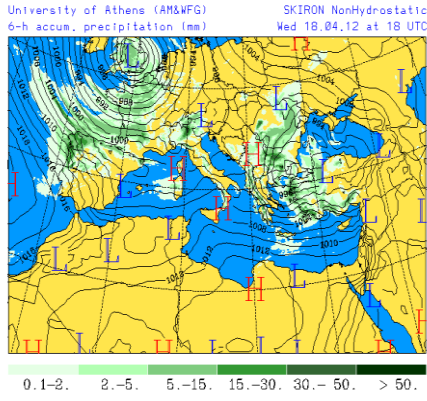
Mersin Meteoroloji İstasyonu'ndan alınan uzun dönemli verilere göre yıllık toplam yağış miktarı ortalaması 47,4 mm ( $\text{kg/m}^2$ )'dir. En fazla yağış Aralık ayında, en az yağış ise Ağustos ayındadır. Uzun yıllar yapılan ölçümlere göre yıllık ortalama yağışlı gün sayısı 5,55 olup yıllık ortalama güneşlenme süresi 7,5 saattir. Mersin'de 40 yıllık gözlem döneminde en fazla yağış 2001 yılının Aralık ayında gerçekleşmiş ve yaşanan sel felaketi esnasında üç gün içerisinde  $\text{m}^2$ 'ye düşen yağış miktarı 677,4 kg'a ulaşmıştır. Mersin'de önemli bir kuraklık olayı yaşanmamıştır. En az yağış 1982 yılında 209,4 mm olarak gerçekleşmiştir ve bu miktar normal yağış miktarının % 60 altındadır. Yağış miktarlarında kent merkezi ve kıyı şeridi ile 1000 m'lik yayla şeridi arasında farklılıklar görülmektedir. Yayla kesiminde yıllık yağış toplamı kıyı kesimine oranla 200 - 300 mm daha fazla olmaktadır. Yılın büyük bir bölümünde hava açık ve az bulutlu geçmektedir. Mersin, ülkemizin güneşlenme süresi en fazla olan illeri arasındadır [31].

### 3.MATERYAL VE METOD

#### 3.1.KURU VE YAŞ ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN ÖRNEKLENMESİ

##### 3.1.1.Yağış ve Toz Tahminleri

Kasım 2011- Kasım 2012 arasında bir yıllık süre içinde yapılan kuru ve yaş çökme örneklemeleri yapılırken yağışlı ve yağışsız günlerdeki hava tahminleri dört ayrı internet sitesinden takip edilmiştir. Bu internet siteleri Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ‘de verilmiştir.



Şekil.3.1. Yunanistan’ a ait bir siteden alınan yağış tahmini [33].

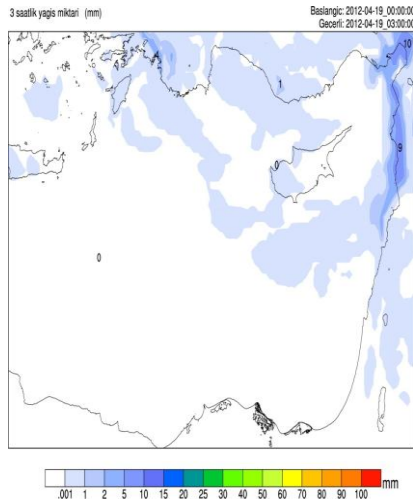
ADANA-SAKIRPASA

COUNTRY LAT LON ELEV REGION PROVINCE ZONE  
TURKEY 36.98 N 35.30 E 20 m - -

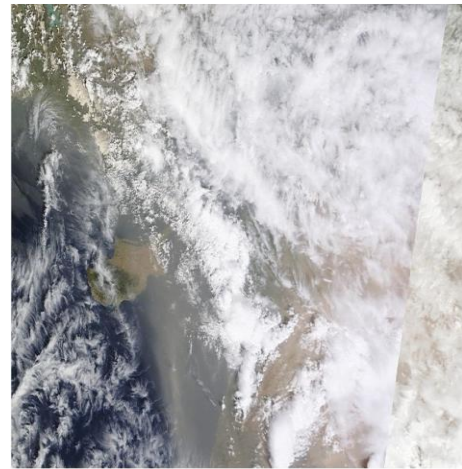
REPORT METEOMAR CLIMATE CHARTS WEBCAM

FORECAST	Pressure hPa	Temperature °C	Humidity %	Precipitation mm	Wind knots
<b>Tuesday</b>					
21 UTC	1017	10	75	0.0	NE-03
<b>Wednesday</b>					
00 UTC	1017	10	78	0.0	NNE-04
03 UTC	1016	9	78	0.0	NNE-05
06 UTC	1019	11	71	0.0	NNE-05
09 UTC	1019	13	64	0.0	NE-05
12 UTC	1018	14	62	0.0	NE-03
15 UTC	1019	12	72	0.0	N-04
18 UTC	1018	11	71	0.0	N-04
21 UTC	1018	11	71	0.0	N-04
<b>Thursday</b>					
00 UTC	1017	10	74	0.1	NNE-04
03 UTC	1016	10	77	0.2	NNE-04
06 UTC	1017	11	77	0.7	NNE-04
09 UTC	1017	12	71	0.3	NE-04
12 UTC	1016	13	69	0.4	ENE-04
16 UTC	1017	11	80	0.0	NE-04
18 UTC	1019	11	75	0.1	NNE-03
21 UTC	1020	10	68	0.0	NW-05
<b>Friday</b>					

Şekil.3.2. İngiltere’ye ait bir siteden alınan yağış tahmini [34].



Şekil.3.3. Erdemli ODTÜ Deniz Bilimleri’ne ait siteden alınan yağış tahmini [35].

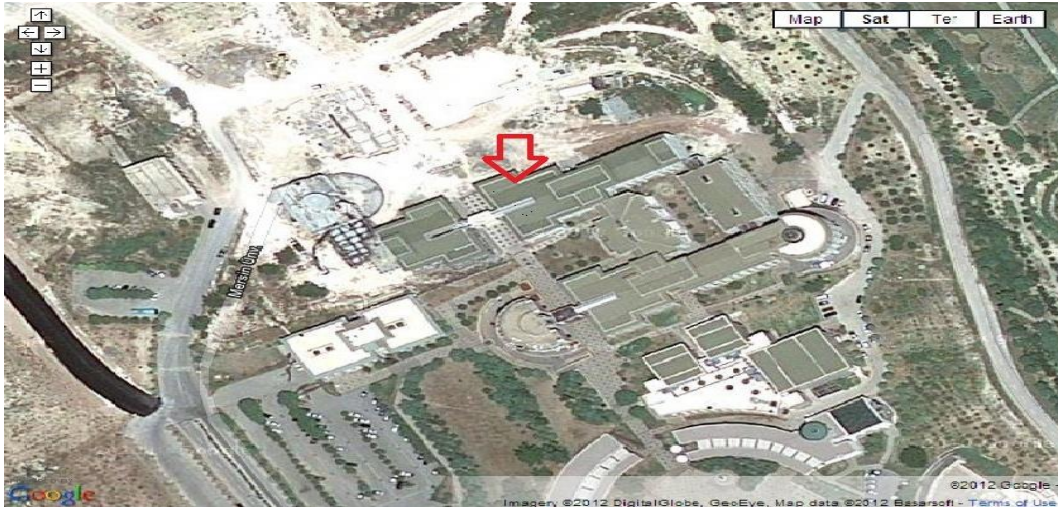


Şekil.3.4. NASA uydu görüntüsü [36].

### 3.1.2.Örnekleme İstasyonu

Mersin, yaklaşık 1,660,000 nüfuslu; depoları, termal güç santrali, soda, krom, gübre, çimento ve cam endüstrisi gibi pek çok sanayi dalını bünyesinde barındıran bir kentimizdir. Aynı zamanda kentin doğu yakasında bir organize sanayisi vardır.

Yağmur örneklerinin toplanacağı yerin öncelikli olarak güvenli bir alanda yer alması, ulaşımının kolay olması ve o nokta etrafında yaklaşık 50 m çapında dairesel bir alan içerisinde doğrudan kirletici yayan herhangi bir kaynağın (baca gibi) bulunmaması gerekir. Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü içerisinde bu kriterlere uygun bir binanın çatısı örnekleme istasyonu olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Mersin’de Yağmursuyu Örnekleme İstasyonu [37].

### 3.1.3.Örnek Kaplarının Hazırlanması

Yağmur örnekleri yüksek yoğunluklu polietilenden (HDPE) üretilmiş kaplarda toplanmış ve farklı analizler için farklı kaplar kullanılmıştır. İyon analizleri için bir kap, çözülmüş silika analizi için bir kap ve fosfor türlendirme çalışması için ayrı bir kap kullanılmıştır. Ayrıca iyon analizi için toplanan örneklerde ve fosfat türlendirme çalışması için toplanan örneklerde ek olarak pH, elektriksel iletkenlik ve

amonyum ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Fosfat türlendirme çalışması için kullanılan kaplar ve cam malzemeler deterjanlı su ile iyice yıkandıktan sonra iyice çeşme suyu ile durulanmış ve daha sonra 1 M'lık HCl yıkama çözeltisinde 48 saat bekletildikten sonra önce saf suyla daha sonra da de-iyonize suyla iyice çalkalanmış ve açık havada kurutulmuştur. Kullanılan yıkama çözeltisi (1 M'lık HCl) ölçülen temel anyonlardan klorür iyonunu içerdiği için iyon örneklerinin toplanacağı kapların temizliğinde sadece deterjanlı su ve de-iyonize su kullanılmıştır. Ayrıca çözülmüş silika analizinde kullanılacak kaplar da PE( polietilen) olduğu için onların temizliğinde de sadece deterjanlı su ve de-iyonize su kullanılmıştır.

#### 3.1.4.Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması

##### 3.1.4.1.Kuru çökeltme örnekleri

Yağmur yağmadığı zamanlarda kuru çökeltme örnekleri için yüksek yoğunluklu polietilen örnekleme kabı istasyona koyulduktan tam bir hafta sonra kabın kapağı kapatılmış bir şekilde laboratuara ulaştırılmıştır. Örnek kabının cidarları da yıkanacak şekilde 250- 300 mL ultra saf su ile kap içerisindeki örnekler çözülmüştür. Çözülmenin tamamlanabilmesi ve örneklerin oda sıcaklığına gelebilmesi için laboratuarda bir saat bekletilmiştir. Örnekler oda sıcaklığına geldikten sonra 0,45 µm selüloz asetat membran filtre kağıdından filtrelenmiş ve örneklerin ilk önce hacimleri, pH, ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Kuru çökeltme için istasyona koyulan bu kaptan IC analizi, spektrofotometrik  $\text{NH}_4^+$  analizi, fosfat analizleri ve  $\text{SiO}_2$  analizi için ayrı saklama kaplarına alt örnekler ayrılmıştır.

##### 3.1.4.2.Yaş çökeltme örnekleri

Yağış haritalarından takip edilerek yağmur yağmadan hemen önce istasyona koyulan yüksek yoğunluklu polietilen örnekleme kabı yağmurun kesilmesinden hemen sonra mümkün olan en kısa sürede kabın kapağı kapatılmış bir şekilde laboratuara ulaştırılmıştır. Örnekler oda sıcaklığına geldikten sonra 0,45 µm selüloz

asetat membran filtre kağıdından filtrelenmiş ve örneklerin ilk önce hacimleri, pH. ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Yaş çökelme için istasyona koyulan bu kaptan IC analizi, spektrofotometrik amonyum analizi, fosfat analizleri ve SiO<sub>2</sub> analizi için ayrı saklama kaplarına alt örnekler ayrılmıştır.

Hem kuru hem de yaş çökelme örneklerinde fosfat analizi için ayrılan örnekler 1 M'lık HCl yıkama çözeltisinde 48 saat bekletildikten sonra özel olarak yıkanmış PE (polietilen) kaplara alınmış analiz anına kadar -18 °C'de derin dondurucuda saklanmıştır.

IC analizleri (nitrit, nitrat, fosfat, sülfat, florür, klorür, bromür, sodyum, amonyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum) için ayrılan örnekler saf suyla yıkanmış PE kaplar içerisinde analiz anına kadar +4 °C' de buzdolabında saklanmıştır.

Silika analizi için ise PE pet şişelere örnek alınmış ve analiz anına kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır.

Bu alt örneklerden fosfat türlendirme çalışması için ayrılan örneklerle koruma amaçlı her 25 mL için 0,1 mL kloroform eklenmiştir. Diğer analizler için ayrılan örneklerle koruma amaçlı hiç bir madde ilave edilmemiştir. Parametreler arasında amonyum, en indirgenmiş azot türü olduğu için fazla bekletilmeden analiz edilmiştir.

Yağmur yağmadığı zamanlarda örnekleme kabı istasyona koyulduktan tam bir hafta sonra, yağmur yağdığı zamanlarda ise yağmurun kesilmesinden hemen sonra kapağı kapatılmış bir şekilde laboratuara getirilerek yerine temiz örnekleme kabı koyulmuştur. Yağmurun gün içerisinde aralıklarla yağdığı durumlarda aynı gün içerisinde birden fazla örnekleme söz konusu olmuştur. Bu tür örnekleme 'ardıl örnekleme' olarak nitelendirilmiştir.

### 3.2.ANALİTİK YÖNTEMLER

Analizlerde kullanılacak kimyasallar analitik saflıkta, standart bileşikler ise suprapure saflıkta olup Merck 'ten sağlanmıştır. Örnekleme dönemi boyunca dört adet saha blank örneği alınmıştır. Bu amaçla temiz bir örnekleme kabı istasyona taşınmış ve 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.

Analiz sonuçlarının doğruluğunu saptayabilmek amacı ile Standard Referans Madde olarak Dünya Meteoroloji Örgütü'nün (WMO) Kalite Kontrolü/Bilim Aktivite Merkezi (QA/SAC) tarafından Laboratuvarımıza gönderilen İnterkalibrasyon Programı simüle asit yağmuru örnekleri kullanılmıştır. Bu örnekler nitrit, nitrat, amonyum, sülfat, klorür, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve toplam çözünmüş fosforu içermektedir. Asit ile hidrolizlenebilen fosfor ve silika analizleri için ise ayrı bir standart referans maddeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla 1992-1996 yılları arasında Avrupa Birliği Fonu tarafından başlatılan ve 1996'dan sonra üye ülkelerin desteği ile yürütülen, proje ofisi 2005 yılına kadar İngiltere'de olup daha sonra Hollanda'ya taşınan "QUASIMEME-Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring Laboratory Performance Studies" "Denizlerde Çevresel İzleme için Bilgi ve Kalite Güvencesi-Laboratuar Performans Çalışması" Programına katılarak asit ile hidrolizlenebilen fosfor ve silika için gereken test materyali bu kuruluştan sağlanmıştır.

#### 3.2.1. pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçümü

pH ölçümü için  $\pm 0,01$  pH birimi duyarlılıkla ölçüm yapan, sıcaklık kontrollü bir pH-metre kullanmıştır (Metler Toledo MP120). 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 elektrot hafif bir şekilde kesintisiz karıştırmış ve elektrot tamamen kararlı bir hale ulaştıktan sonra okunan değer kaydedilmiştir.

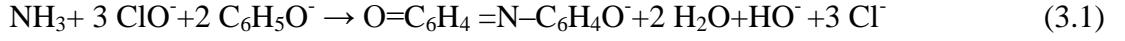
Yağmur sularının elektriksel iletkenliği ise otomatik sıcaklık kontrollü bir elektriksel iletkenlik-ölçerle ölçülmüştür (DİST H 198300/3 (mS) ve /4 ( $\mu$ S) Conductivity/TDS Metre). Elektriksel İletkenlik ölçer her ölçüm öncesi elektriksel iletkenliği belirli standart çözeltilere daldırılarak kalibre edilmiş ve ölçülen değerlere daha sonra 25 °C için sıcaklık düzeltmesi uygulanmıştır.

### 3.2.2. İyon Analizleri

İyon analizleri için ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde (MEİTAM) bulunan DIONEX ICS 3000 Dual iyon Kromatografisi cihazı (IC) kullanılmış ve bu cihazda yağmur sularının çözünmüş fazında nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), florür ( $\text{F}^-$ ), klorür ( $\text{Cl}^-$ ), sodyum ( $\text{Na}^+$ ), potasyum ( $\text{K}^+$ ), kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ), amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ) analizleri gerçekleştirilmiştir. Fosfor türlendirme çalışması açısından, IC ile ölçülen fosfat, reaktif fosfor (ortofosfat) olup yağmur örneklerinde toplam çözünmüş inorganik fosfor kesimine karşı gelmektedir.

### 3.2.3. Amonyum Analizi

Amonyum en indirgenmiş azot türü olduğu için fazla bekletilmeden mümkünse hemen (en geç ilk birkaç gün içerisinde) analiz edilmelidir. Bekletildiği takdirde önce nitrit daha sonra ise nitrata yükseltgenmektedir. Amonyum, IC ile de ölçülebilmesine rağmen iyon analizi için ayrılan alt örneklerin bazı durumlarda bekletilmesi gerekebilir. Ancak bu durum amonyum kaybına yol açabileceğinden bu parametrenin spektrofotometrik yöntemle hemen analiz edilmesi gerekir. Amonyum, Indofenol Mavisi Yöntemi [38] ile, Shimadzu UV-1601 UV-VIS Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Bu yöntemde, bazik koşullarda (pH=8-11.5) amonyak, hipoklorit ile monokloroamin oluşturur. Monokloroamin daha sonra aşağıdaki şekilde iki molekül fenol ile tepkimeye girer ve indofenol oluşur [39]:



Reaktif A: 3,50 g fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) ile 0,040 g sodyum nitroprusside (Na<sub>2</sub>Fe(NO)(CN)<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O) 100 mL deiyonize suda çözülmüş. Bu çözelti ışığa karşı duyarlı oluşu nedeniyle kahverengi şişelerde +4 °C sıcaklıkta saklanmıştır.

Reaktif B: 1,80 g sodyum hidroksit (NaOH) bir miktar deiyonize suda çözüldükten sonra üzerine 2 mL, 1 M'lık sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisi ilave edilmiş ve hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti de kahverengi şişede ve +4 °C' de saklanmıştır.

Analiz öncesi hazırlanan Standard çözeltiler ile örnekler deney tüplerine konmuş 5'er mL'lik miktarlarına 5'er mL deiyonize su ilave edilmiştir. Deney tüplerine reaktif A ve B'den 250'şer µL ilave edilerek karıştırılmıştır. 2 saat süre ile 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilen örnekler ve standart çözeltiler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan mavi renkli kompleksin absorbanı 635 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreler kullanılarak UV- VIS spektrofotometrede okunmuştur. Standart çözeltiler için elde edilen absorban değerlerinden yararlanılarak çizilen kalibrasyon (ölçümleme) doğrusundan örneklerin amonyum derişimleri hesaplanmıştır. Bu yöntemle ölçülebilen en düşük derişim 0.05 µmol/L'dir (0.05 µM).

#### 3.2.4.Fosfor Türlendirme Çalışması

Farklı kaynaklardan atmosfer yolu ile taşınan fosfor sulu ortamda, a) ortofosfatlar, b) piro-, meta- ve poli- gibi kondanse fosfatlar ve c) organik fosfatlar gibi çeşitli formlarda bulunur. Fosfor analizinde izlenecek temel yol; yukarıda sayılan çeşitli fosfor türlerini farklı yöntemlerle çözülmüş ortofosfata dönüştürerek ortofosfatı kolorimetrik yöntemle [40] tayin etmektir. Bu çalışmada örneklenen yağmur suları 0,45 µm gözenek genişliğindeki membran filtrelerden süzöldükten sonra süzöntüde:



1. Reaktif fosfor ya da çözülmüş inorganik fosfor (DIP).
2. Asit ile hidrolizlenebilen fosfor
3. Çözülmüş organik fosfor (DOP) analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.4.1.Reaktif fosfor (ortofosfat) analizi:

IC ile ölçülecek fosfat, reaktif yani biyolojik olarak kullanıma hazır ortofosfat olup bu kesim aynı zamanda çözülmüş inorganik fosfora (DIP) karşı gelir.

#### 3.2.4.2.Asit ile hidrolizlenebilen fosfor analizi:

Spektrofotometrik askorbik asit yöntemi [40] ile ölçülmüştür. Fosfat analizleri yüksek duyarlılık gerektirdiğinden optik yolu daha uzun (5 veya 10 cm'lik) hücrelerle ölçüm yapılmasına olanak sağlayan ve ME. Ü. İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Analitik Jena Marka Specord 210 Plus Model UV-VIS Spektrofotometreden yararlanılmıştır. Bu yöntemle ölçülen fosfor, gerçekte IC ile ölçülen reaktif fosfor ile asit ile hidrolizlenebilen fosfor toplamına tekabül eder. İki ölçüm arasındaki fark bize asit ile hidrolizlenebilen fosfor değerini verir. Askorbik asit yönteminde amonyum molibdat ile potasyum antimonil tartarat, asidik ortamda ortofosfat ile tepkimeye girerek fosfomolibdik kompleksi oluşturur ki bu bileşik yoğun molibden mavisi rengindedir. Analiz öncesi standart çözeltilere ve örneklere 1 damla fenolftalein indikatör çözeltisi ilave edilmiş, renk kırmızıya dönmüşse renk değişimi olmayıncaya kadar 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq) çözeltisinden eklenmiştir. Daha sonra standart çözeltilere ve örneklere reaktif karışımından ilave edilmiş ve 10 dakika sonra standart çözeltilerin ve örneklerin absorbansları 10 cm'lik hücreler kullanılarak 880 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede ölçülmüştür. Standart çözeltiler için elde edilen absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon doğrusundan yararlanılarak örneklerin fosfat derişimi hesaplanmıştır. Bu yöntemle ölçülebilir minimum P derişimi yaklaşık 10 µg/L'dir [40].

### 3.2.4.3.Çözünmüş organik fosfor analizi:

Filtrelenmiş yaş ve kuru çökeltme örnekleri belirli koşullarda özümseme işlemine tabi tutularak parçalandığında içindeki tüm organik bağlı fosfor ortofosfata çevrilir. Reaktif fosfor ve asit ile hidrolizlenebilen fosfor gibi organik bağlı fosforlar da örneklerin hem çözünmüş hem de askıdaki kesiminde bulunabilirler. Bu tez çalışmasında persülfat özümseme yöntemi kullanılarak organik bağlı fosfor ortofosfata dönüştürülmüş ve daha sonra askorbik asit yöntemi ile ortofosfat tayin edilmiştir. Bu yöntemle bulunan değer bize örnek içindeki toplam (organik + inorganik) çözünmüş fosforu verir ki bu toplamdan reaktif + asit ile hidrolizlenebilen fosfor toplamı çıkarılırsa çözünmüş organik fosfor değeri elde edilir.

Persülfat özümseme yöntemi: Bu yöntemle, yağmur örneklerinin hem çözünmüş hem de partikül kesiminde bulunabilen heksametafosfat gibi yüksek molekül kütleli fosfat türleri, piro- ve tripoli- fosfat türleri ve organik bağlı fosfor türleri, ortofosfata dönüştürülür. Filtrelenmiş kuru ve yaş çökeltme örneklerinin teflon kaplara alınan 25 mL' sine bir damla fenolftalein indikatör çözeltisi damlatıldığında renk kırmızıya dönerse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq) çözeltisinden renk değişmeyinceye kadar damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra örnekler 0,25 g potasyum persülfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ilave edilerek hacimleri 5 mL kalıncaya kadar bir hot plate üzerinde ısıtılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan örnekler deiyonize su ile 15 mL'ye seyreltilmiş ve bir damla fenolftalein indikatör çözeltisi damlatıldıktan sonra 1 N NaOH (aq) çözeltisi ile nötralize edilmiştir. Son hacim deiyonize su ile 50 mL' ye tamamlanmıştır. Aynı işlemde geçirilmiş standard çözeltiler ile örneklerin ortofosfat içerikleri spektrofotometrik askorbik asit yöntemine göre analiz edilmiştir [40].

### 3.2.5.Çözünmüş Silika Analizi

Çözünmüş silika spektrofotometrik heteropoli mavisi yöntemi [40] ile Shimadzu marka UV-1601 model UV-VIS Spektrofotometrede ölçülmüştür. Silika ( $\text{SiO}_2$ ), camın yapısında yer aldığından bu analizlerde cam malzeme kullanılmamalıdır. Bu nedenle sadece silika analizlerinde kullanılmak üzere PP (Polipropilen)'den üretilmiş laboratuvar malzemeleri satın alınmıştır. Bu yöntemde amonyum molibdat, pH yaklaşık 1,2' de silika ile tepkimeye girer ancak ortamda mevcut fosfat iyonları da tepkiyerek heteropoli asitler üretir. Oluşan molibdofosforik asidi parçalamak (fosfatın girişimini önlemek) için okzalik asit ilave edilir. Okzalik asit, sarı renkli molibdosilik asidi parçalayamaz. Oluşan sarı rengin şiddeti "molibdat-reaktif" silika derişimi ile orantılıdır. Heteropoli mavisi yönteminde sarı renkli molibdosilik asit, aminonaftolsülfonik asit ile indirgendiğinde mavi renkli heteropoli bileşimine dönüşür. Mavi renk, molibdosilikat yöntemindeki sarı renkten daha yoğun olup duyarlılığın yükselmesini sağlar. 25 mL'lik kuru ve yağ çökeltme örneğine 0,5 mL 1+1 HCl (aq) ve 1 mL amonyum molibdat reaktifi eklenmiş, karıştırılmış ve 5-10 dakika bekletildikten sonra 1 mL okzalik asit çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Bu işlemi takip eden 2 - 15 dakikalık süre aralığında 1 mL indirgeyici reaktif eklenmiştir. Oluşan mavi rengin şiddeti 1 cm'lik kuvars hücreler kullanılarak 815 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede ölçülmüştür. Bu yöntemle ölçülebilen minimum derişim  $50 \mu\text{g SiO}_2/\text{L}$ 'dir [40].

### 3.3.VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ

Asitle Hidrolizlenebilen Fosfor (SAHP) dışındaki parametreler için yapılan analiz sonuçlarının 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 46. İnterkalibrasyon Programı simule yağmursuyu örnekleri kullanılmıştır. SAHP verilerinin doğruluğunu test edebilmek amacı ile de QUASIMEME ( Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe

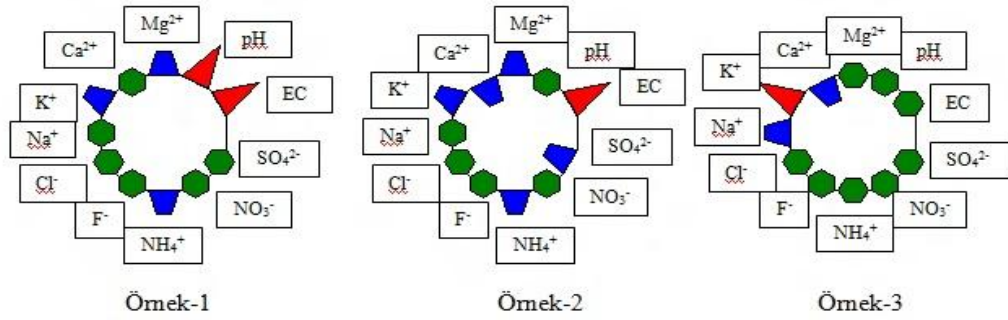
Laboratory Performance Studies) Interkalibrasyon Programı nehir ağızı örnekleri kullanılmıştır. Bu örneklerin analizinden elde edilen sonuçlar doğru değerlerle karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. WMO- QA/ SAC tarafından simule edilmiş 46. Interkalibrasyon Programı yağmursuyu örnekleri ve QUASIMEME Interkalibrasyon Programı nehir ağızı örneklerinde ölçülen değerler.

Parametre	Yöntem	Tayin Sınırı	Kesinlik (Varyasyon Katsayısı %)	Doğruluk (% Bağlı Hata)
pH	pH-metre	0,01 pH. Birimi	< 1,0	1,9
İletkenlik	EC/TDS metre	1 µS/cm	< 0,5	4,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Indofenol Mavisi	0,015 mg/L	0,8	1,9
F <sup>-</sup>	IC	0,003 mg/L	0,8	2,3
Cl <sup>-</sup>	IC	0,010 mg/L	0,6	0,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IC	0,004 mg/L	0,5	1,1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (SRP)	IC	0,010 mg/L	6,1	14,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC	0,010 mg/L	0,4	1,8
Na <sup>+</sup>	IC	0,010 mg/L	3,2	3,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	IC	0,002 mg/L	1,2	3,1
K <sup>+</sup>	IC	0,010 mg/L	2,7	8,0
Mg <sup>2+</sup>	IC	0,003 mg/L	2,0	6,3
Ca <sup>2+</sup>	IC	0,008 mg/L	1,7	9,0
SAHP	Askorbik Asit	0,015 mg/L	0,6	2,5
STP	Persülfat Özümseme	0,060 mg/L	90,0	0,0
SiO <sub>2</sub>	Heteropoly Mavisi	0,030 mg/L	8,5	0,0

Analizler sırasında hazırlanan laboratuvar blank’lerine ek olarak örnekleme dönemi boyunca aralıklarla dört adet saha blank alınmış ve bunlar da yağmur örneklerine uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmişlerdir. Tüm iyonlar için saha blank’lerinde ölçülen değerler tayin sınırının altında bulunmuştur. Temel anyon ve katyonların tayin edilebilen en düşük derişimleri (detection limit) blank ölçümlerinin standart sapmalarının üç katı olarak belirlenmiştir. Buna göre temel anyonlardan florür, klorür, nitrat, fosfat ve sülfat iyonları için tayin sınırları sırası ile 0,003, 0,010, 0,004, 0,010 ve 0,010 µg/L; temel katyonlardan sodyum, amonyum, potasyum,

magnezyum ve kalsiyum için tayin sınırları sırası ile 0,010, 0,002, 0,010, 0,003 ve 0,008 µg/L olarak bulunmuştur. Amonyum için bulunan tayin sınırı Indofenol mavisi yöntemi için 0,015 µg/L ve IC ile yapılan ölçüm için 0,002 µg/L' dir. Reaktif Fosfor (SRP) için tayin sınırı 0,010 µg/L, Asitle Hidrolizlenebilen Fosfor ( SAHP) için tayin sınırı 0,015 µg/L ve toplam fosfor (STP) için tayin sınırı 0,060 µg/L bulunmuştur. Tüm parametreler için herhangi bir örnekten hazırlanan yedi paralel örnek analiz edilmiş ve sonuçların standart sapması ortalama değere bölünerek varyasyon katsayısı (tekrarlanabilirlik %) hesaplanmıştır. Güvenilir bir analitik çalışmada varyasyon katsayısının % 10' un altında olması gerekir. Tüm parametreler için varyasyon katsayısı % 10' un altında bulunurken sadece Persülfat Özümseme metodunda varyasyon katsayısının % 90 olduğunu bulunmuştur. Bu sonuç da bize bu yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olmadığını, analiz sonuçlarının birbirinden çok saptığını göstermektedir.



Şekil 3.6. WMO-GAW-46 Simule Yağmursuyu Örneklerinin Sonuçlarının Halka Diyagramı [41].

Halka diyagramında yeşil altıgenler doğru ölçüm yapılan parametrelerin sonuçlarını, mavi dörtgenler kabul edilebilir sonuçları, kırmızı üçgenler kabul edilemeyen sonuçları göstermektedir. Ayrıca halkanın içine dönük olan geometrik şekiller ölçülen değerin doğru değerin altında olduğunu, halkanın dışına dönük olanlar ise ölçülen değerin doğru değerin üzerinde olduğunu ifade etmektedir. Bu durumda Şekil.3.6' da verilen halka diyagramına göre örnek-1 ve örnek-2 de elektriksel iletkenlik sonuçlarımızın, örnek-1 de pH ve örnek-3' de de potasyum sonucumuzun kabul edilemez olduğu görülmektedir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR

Kasım 2011- Kasım 2012 tarihleri arasındaki bir takvim yılı boyunca Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsündeki istasyondan 82'si yaş, 32'si kuru çökeltme örneği olmak üzere toplam 114 adet atmosferik çökeltme örneği toplanmıştır. Bu örneklerde pH, Elektriksel İletkenlik (EC), temel anyon ve temel kation ölçümlerine ek olarak çözülmüş reaktif fosfor (SRP), çözülmüş asitle hidrolizlenebilen fosfor (SAHP), çözülmüş toplam fosfor (STP) ve silika ( $\text{SiO}_2$ ) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçülen parametre sayısı oldukça fazladır. Bu nedenle yapılan değerlendirmelerde pH ve EC değerlerine ek olarak sadece besin tuzu değeri taşıyan elementler; fosfor, azot ve silika dikkate alınmıştır.

Analizler sırasında laboratuvar blank'lerine ek olarak örnekleme dönemi boyunca aynı istasyondan aralıklarla dört adet saha blank alınmış ve bunlar da yağmur örneklerine uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmişlerdir. Saha blank örneklerine ait sonuçların istatistiksel değerlendirmesi Çizelge 4.1.a' da sunulmuştur.

Yaş ve kuru çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel değerlendirmeler ise Çizelge 4.1.b'de görülmektedir.

Çizelge 4.1.a. Saha blank örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar. Elektriksel İletkenlik ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) 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							
Parametreler	Örnek Sayısı	Arit. Ort.	Geo. Ort.	VWM	Ortanca	En Düşük	En Yüksek
pH	8	5,31± 0,29	5,33	5,26	5,21	5	5,87
EC	8	1,39± 1,87	3,03		1,05	0	5,47
SRP	8	0,03± 0,03	0,01	0,02	0,005	0,005	0,06
SAHP	8	0,29± 0,05	0,29	0,29	0,28	0,21	0,34
STP	8	0,40± 0,20	0,46	0,39	0,32	0,32	0,85
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (IC)	8	1,14± 2,57	0,28	1,04	0,19	0,11	6,98
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (UV-VIS)	8	0,16± 0,07	0,15	0,16	0,16	0,06	0,30
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8	0,01± 0,02	0,002	0,009	0,001	0,001	0,06
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8	0,09± 0,07	0,05	0,09	0,08	0,002	0,20
SiO <sub>2</sub>	8	0,034±0,03	0,02	0,036	0,015	0,015	0,10

Çizelge 4.1.b. Atmosferik yağ ve kuru çökeltme örneklerine ait sonuçların genel istatistiksel değerlendirmesi. EC değerlerine ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) değerlerine 25 °C için sıcaklık düzeltmesi uygulanmıştır. Diğer derişimler ise mg/L cinsinden verilmiştir. VWM (Volume Weighted Mean) Hacim Ağırlıklı Ortalamayı ifade eder.

Atmosferik Yağ ve Kuru Çökeltme Örnekleri							
Parametreler	Örnek Sayısı	Arit. Ort.	Geo. Ort.	VWM	Ortanca	En Düşük	En Yüksek
pH	113	6,76± 0,86	6,70	5,70	6,89	4,39	8,31
EC	112	69,51± 69,70	42,20		51,97	0	491
SRP	114	0,17± 0,56	0,02	0,11	0,005	0,005	5,05
SAHP	114	1,80± 6,64	0,85	0,07	0,75	0,25	70,25
STP	111	2,63± 6,58	1,36	0,13	1,33	0,13	67,60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (IC)	114	1,32± 5,31	0,41	0,59	0,51	0,0009	56,12
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (UV-VIS)	112	0,69± 0,92	0,43	0,53	0,49	0,04	8,25
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	114	0,19± 0,34	0,03	0,10	0,09	0,001	1,73
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	114	5,65± 8,68	2,69	2,07	2,90	0,002	71,60
SiO <sub>2</sub>	109	0,69± 2,56	0,17	0,16	0,21	0,003	26,29

Çizelge 4.1.b' de görüldüğü gibi tüm parametreler için derişimlerin değişim aralığı çok geniş, aritmetik ortalamaların standart sapmaları yüksektir. Bu sonuçlar, meteorolojik koşullarda, atmosferdeki fiziksel ve kimyasal dönüşüm süreçlerinde, bileşenlerin kaynak emisyonlarında ve her yağış olayında toplanan yağmur miktarının farklı olmasına bağlı olarak meydana gelen büyük değişkenliğin bir göstergesidir. Çizelge 4.1.b'de aritmetik ortalamaların yanı sıra geometrik ortalamaların ve ortanca değerlerin verilmesinin nedeni bu ortalamaların ekstrem değerlerden etkilenmemesi nedeni ile genel ortalamaları daha gerçekçi olarak temsil etmesidir.

Örneğin, 114 adet kuru ve yaş çökeltme örneğinde ölçülen  $\text{NO}_3^-$  derişimlerinin aritmetik ortalaması  $5,65 \pm 8,68$  mg/L bulunurken geometrik ortalama ile (2,69 mg/L) ortanca değer (2,90 mg/L) birbirine oldukça yakındır.

#### 4.2. YAŞ VE KURU ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Kasım 2011 - Kasım 2012 tarihleri arasında Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'ndeki istasyondan toplanan 82 adet yaş ve 32 adet kuru çökeltme örneğinde analiz edilen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalamaları karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 4.2' de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Yaş ve kuru çökeltme örneğinde ölçülen parametrelerin (EC:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ve hacim ağırlıklı ortalamaların (mg/L) karşılaştırılması.

Parametreler	Tüm Örnekler (n = 114)	Kuru Çökeltme (n = 32)	Yaş Çökeltme (n = 82)
pH	5,70	6,98	5,68
EC	42,20	70,48	33,89
SRP	0,11	0,04	0,12
SAHP	0,07	0,16	0,07
STP	0,13	0,26	0,12
$\text{NH}_4^+$ (IC)	0,59	0,67	0,58
$\text{NH}_4^+$ (UV-VIS)	0,53	0,27	0,54
$\text{NO}_2^-$	0,10	0,07	0,10
$\text{NO}_3^-$	2,07	6,91	1,77
$\text{SiO}_2$	0,16 (n= 109)	0,64 (n= 32)	0,13 (n= 77)



Çizelge 4.2’ de verilen değerler SRP, spektrofotometrik olarak ölçülen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  haricindeki parametrelerde kuru çökeltmeden gelen katkının yağ çökeltmeden daha fazla olduğunu göstermektedir. Fakat analiz aşamasında kuru çökeltme örnekleri genelde 250- 300 mL ultra saf suyla çözülürken, yağ çökeltme örneklerinde hacim yağış miktarına göre değişmektedir. Örneğin 08 Ocak 2012 tarihinde alınan yağ çökeltme örneğinde hacim 13 L’dir. Hacim miktarları yağ çökeltme örneklerinde genelde daha fazla olduğundan besin tuzlarının VWM’ları kuru çökeltme örneklerinde daha fazla bulunmuş olabilir.

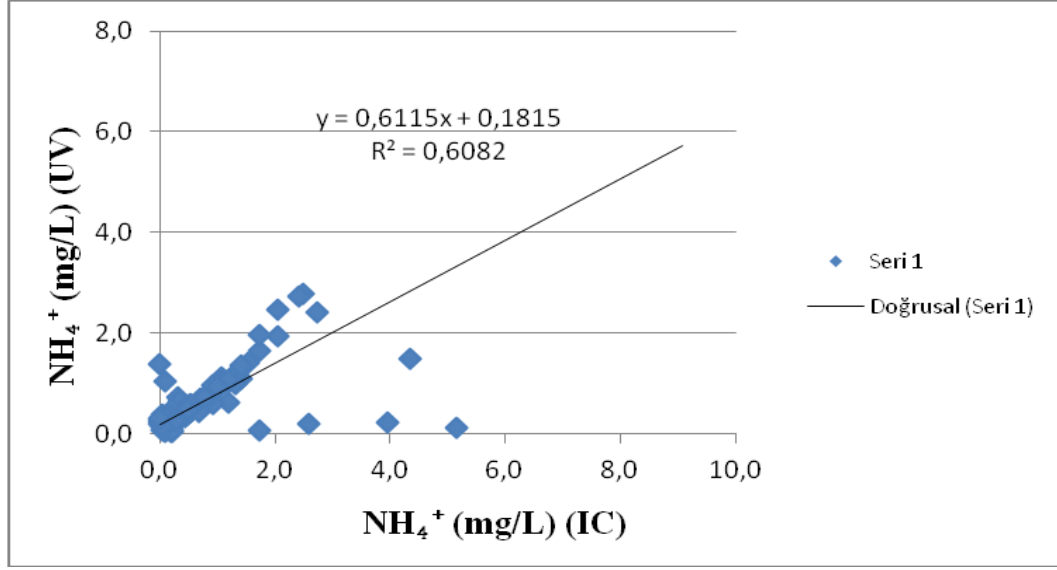
#### 4.3. AMONYUM ANALİZİ İÇİN KULLANILAN İKİ FARKLI YÖNTEMİN KARŞILAŞTIRILMASI

Amonyum analizleri için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem spektrofotometrik indofenol yöntemi, ikinci yöntem ise İyon Kromatografisi’dir (IC). Bu çalışmada analizlerin doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılan Standart Referans Maddelerde (WMO-GAW-46.Simule Yağmursuyu Örnekleri) her iki yöntemle bulunan amonyum derişimleri karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 4.3.a’da ve Şekil 4.3.a’da sunulmuştur.

Çizelge 4.3.a. WMO-GAW-46. Simule Yağmursuyu Örneklerinde spektrofotometrik ve IC yöntemleri ile ölçülen  $\text{NH}_4^+$  derişimlerinin karşılaştırılması.

LIS-46 Örnekleri	$\text{NH}_4^+$ (UV-VIS)			$\text{NH}_4^+$ (IC)		
	Ölçülen Değer	Hedef Değer	% Bağıl Hata	Ölçülen Değer	Hedef Değer	% Bağıl Hata
Örnek-1	0,641	0,699	9,1	0,705	0,699	0,9
Örnek-2	0,389	0,381	2,0	0,408	0,381	7,1
Örnek-3	0,227	0,221	2,7	0,224	0,221	1,4

Çizelge 4.3.a’daki bulgular, spektrofotometrik ölçümlerdeki ortalama bağıl hatanın (% 4,6) IC ile gerçekleştirilen ölçümlerdeki ortalama bağıl hatadan (% 3,1) daha yüksek olduğunu ancak, her iki yöntemle yapılan ölçümlerdeki bağıl hatanın kabul edilebilir bir seviyede olduğunu (< % 10) göstermektedir.



Şekil.4.3.a. IC ile ölçülen amonyum derişimlerine karşı spektrofotometrik amonyum derişimleri ( $R^2 : 0,61$ ).

Şekil 4.3.a’da ise Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsündeki istasyondan toplanan bütün örneklerde IC ile ölçülen amonyum derişimleri, spektrofotometrik yöntemle ölçülen amonyum derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen değerler arasındaki korelasyon katsayısı  $R^2 = 0,61$  olarak bulunmuştur.

#### 4.3.2.Student t-test

Bir parametre için iki farklı veri setinden hesaplanan aritmetik ortalamaların standart sapma sınırları içerisinde birbirlerinden önemli (significant) derecede farklı olup olmadığını anlayabilmek için veri setlerine Student t-testi uygulanmıştır. Test sonucunda elde edilen t mutlak değeri ( $|t|$ ), normal dağılım gösteren veri setlerinin çeşitli serbestlik dereceleri ( $v : n-1$ ) 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 [42].

$$t = \frac{X_1 - X_2}{S_{X_1 - X_2}}$$

$X_1 - X_2$  : 1. ve 2. veri setlerine ait aritmetik ortalamalar.

$S_{X_1 - X_2}$  : Ortalamalar arasındaki standart hata.

$S^2_{X_1 - X_2}$  : Ortalamalar arasındaki farkın varyansı.

$$S_{X_1 - X_2} = \left( \frac{S_p^2}{n_1} + \frac{S_p^2}{n_2} \right)^{1/2}$$

$$S_p^2 = \frac{SS_1 + SS_2}{v_1 + v_2}$$

$$SS_1 = (SD)^2 \cdot v$$

$$(SD)^2 = \text{Varyans}$$

$$v = n - 1$$

n= veri sayısı

İki farklı yöntemle gerçekleştirilen amonyum değerlerinin birbirlerinden önemli ölçüde farklı olup olmadığını kontrol etmek amacı ile iki ayrı veri setine Student t-test uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.b'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3.b. Farklı iki yöntemle analiz edilen  $\text{NH}_4^+$  derişimleri veri setlerine uygulanan Student t- testi sonucu.

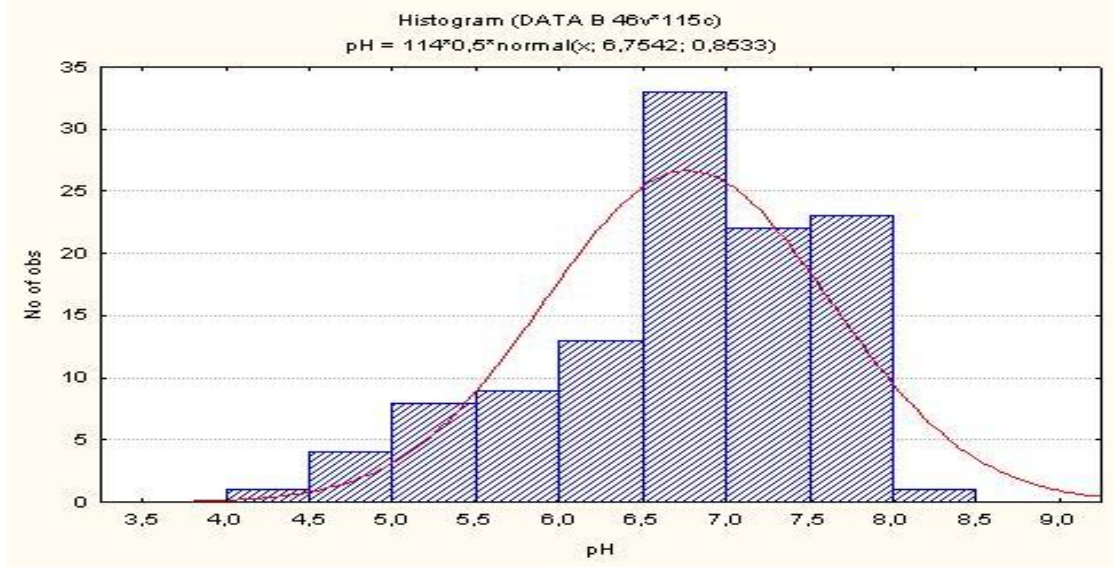
	$\text{NH}_4^+$ ( IC ) $\text{NH}_4^+$ ( UV- VIS ) ( v = 93 )
t değeri ( % 95 güven seviyesinde )	-1, 2289
t- kritik ( % 95 güven seviyesinde )	1, 986
<b>SONUÇ</b>	t değeri < t- kritik

Çizelge 4.3.b’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 null hipotezi reddedilemez, ortalamalar arasında önemli bir fark yok demektir. Bu durumda her iki metotla da ölçülen  $\text{NH}_4^+$  aynı demektir.

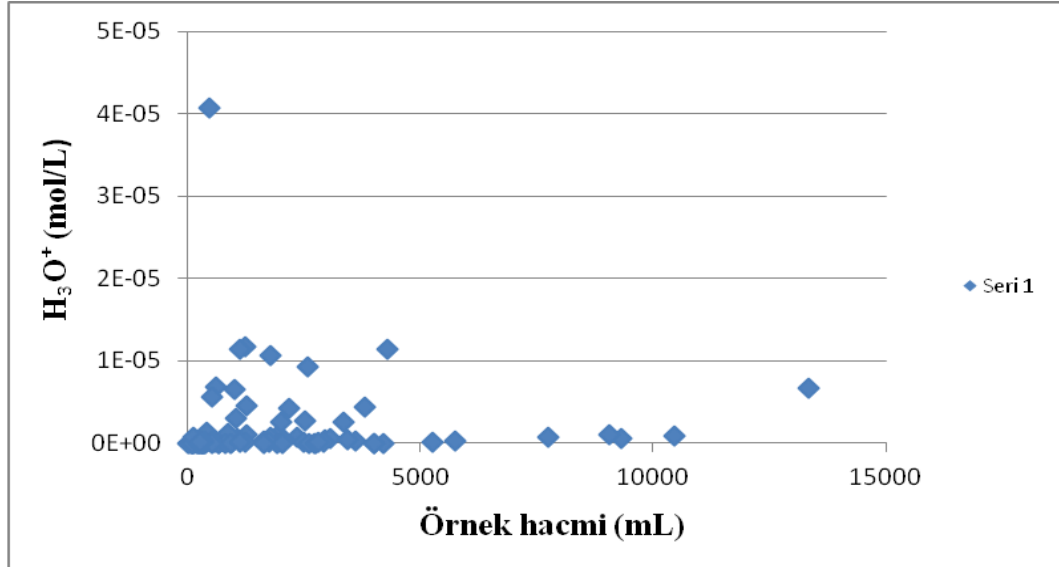
#### 4.4. pH VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

##### 4.4.1. pH

Mersin’ de bir yıl boyunca (Kasım 2011- Kasım 2012) toplanan 114 adet atmosferik yağ ve kuru çökeltme örneğinde ölçülen pH değerlerinin yüzde frekans dağılımı Şekil.4.4.a’da sunulmuştur. Örneklerin % 87’si, atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH ’sının 5,6 olduğu düşünülürse, alkali karakterlidir. Hacim ağırlıklı ortalama pH 5,70 bulunmuştur (Çizelge 4.1.b).



Şekil.4.4.a. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı.



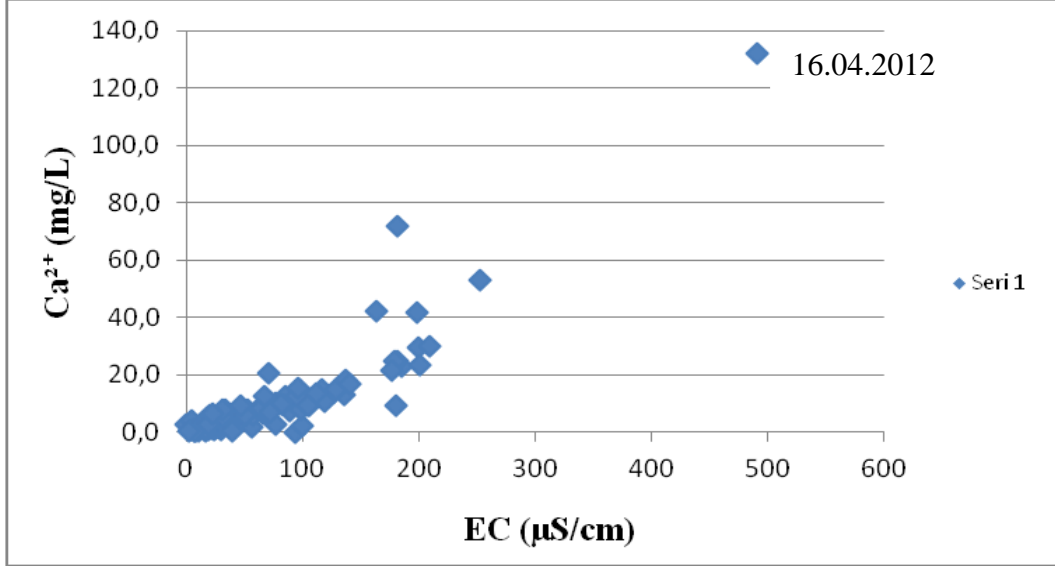
Şekil.4.4.b. Atmosferik yaş ve kuru çökeltme örneklerinde ölçülen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> derişimlerinin örnek hacmine (mL) bağılı değişimi.

#### 4.4.2. 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 [30].

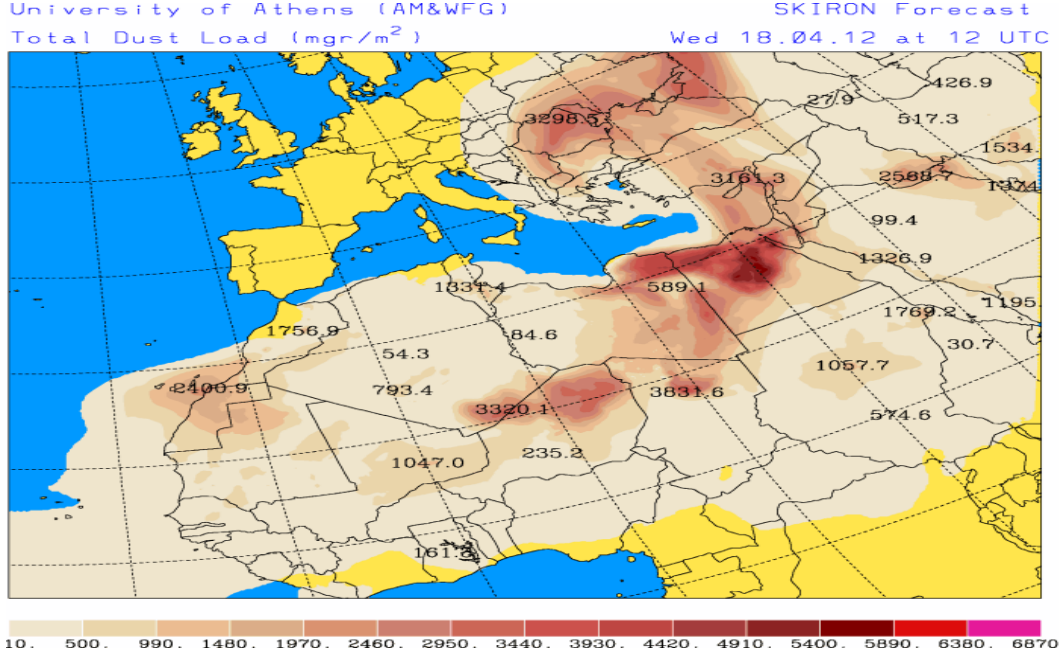
Elektriksel iletkenlik mikrosiemens ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) cinsinden ifade edilmektedir. Elektrolitik iletkenlik, metalik iletkenliğin tersine sıcaklık arttıkça yükselir ve her 1  $^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık için yaklaşık % 1,9'luk bir artış gösterir. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda ölçülen iletkenlik değerleri sıcaklık düzeltmesi yapıldıktan sonra 25  $^{\circ}\text{C}$  için verilir [30].

Mersin'de atmosferik yağ ve kuru çökeltme örneklerinde ölçülen EC değerlerinin oldukça geniş bir aralıkta değişim gösterdiği gözlenmiştir (0-491  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). 114 adet örneğin elektriksel iletkenlik değerlerinin geometrik ortalaması 42,20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , aritmetik ortalaması ise  $69,51 \pm 69,70$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir (Çizelge 4.1.b). En yüksek EC değeri (491  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye'de gerçekleşen toz fırtınasının olduğu günde ölçülmüş ve bu örnekte toz taşınımına bağlı olarak kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ) derişimi de (132,1 mg/L) yüksek bulunmuştur. Şekil.4.4.c'de atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen EC değerlerine karşı  $\text{Ca}^{2+}$  derişimleri grafiğe geçirilmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri yükseldikçe kalsiyum iyonlarının derişimi artmaktadır. Bu sonuç bize atmosferde mevcut mineral tozun, çeşitli iyonlar için bir taşıyıcı olarak rol oynadığını göstermektedir.

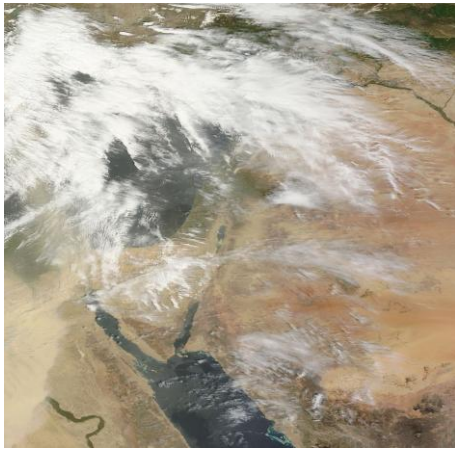


Şekil.4.4.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen EC ( $\mu\text{S/cm}$ ) değerlerine karşı  $\text{Ca}^{2+}$  derişimlerinin ( $\text{mg/L}$ ) değişimi.

Bu çalışmanın gerçekleştirildiği dönem içinde gözlenen en şiddetli toz taşınımına ait tahmini model çıktıları Şekil 4.4.d'de; uydu görüntüsü ve aynı tarihte Ankara'da çekilen bir fotoğraf Şekil 4.4.e'de sunulmuştur.



Şekil 4.4.d 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye üzerinde atmosfer kolonundaki toplam toz yükünü gösterir model çıktısı [33].



Şekil.4.4.e. 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye’de gerçekleşen toz fırtınasının uydu görüntüsü [36].

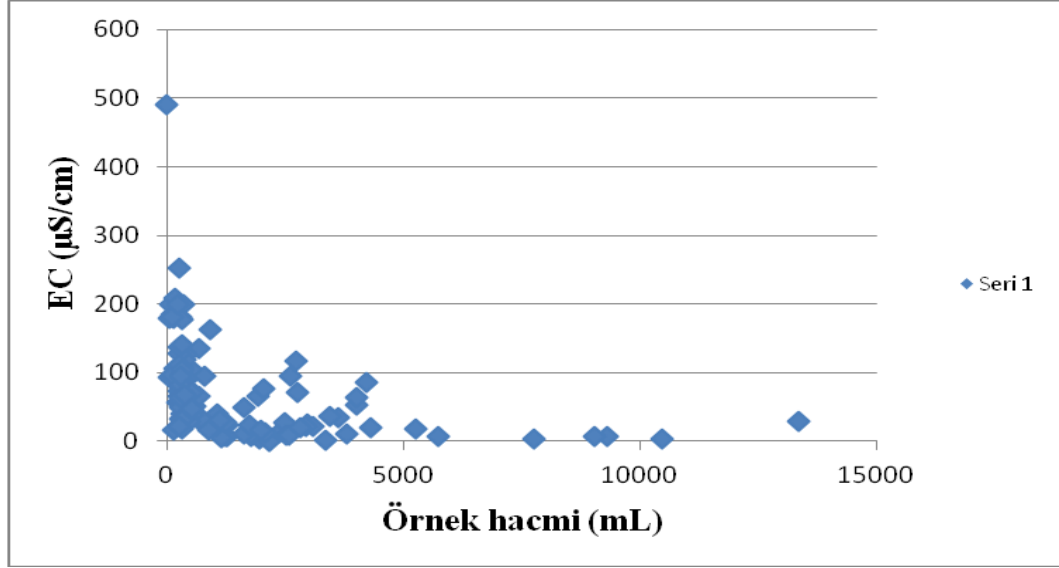


Şekil.4.4.f. 18 Nisan 2012 tarihinde Ankara’da gerçekleşen toz fırtınasını gösteren bir fotoğraf [43].

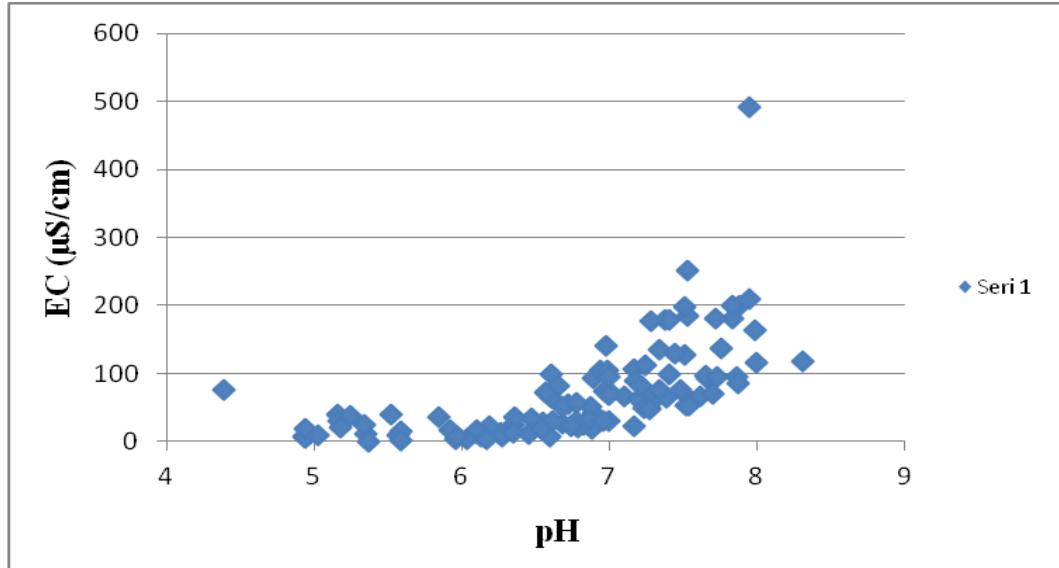
Şekil.4.4.d’de verilen tahmini toz modeli çıktısı ve Şekil 4.4.e’de verilen uydu görüntüsü 18 Nisan 2012 tarihindeki ölçümlerimiz ile uyumludur. Aynı tarihte Türkiye üzerindeki atmosfer kolonunda toplam toz yükü 3,16 g/m<sup>2</sup> gibi son derece



yüksek bir değere ulaşmıştır. 18 Nisan 2012’de Ankara, kent merkezinden alınan bir diğer görüntü de (Şekil 4.4.f) ölçümlerimizi destekler niteliktedir.



Şekil.4.4.g. Atmosferik çökeltme örneklerinde Örnek hacmi - EC ilişkisi.

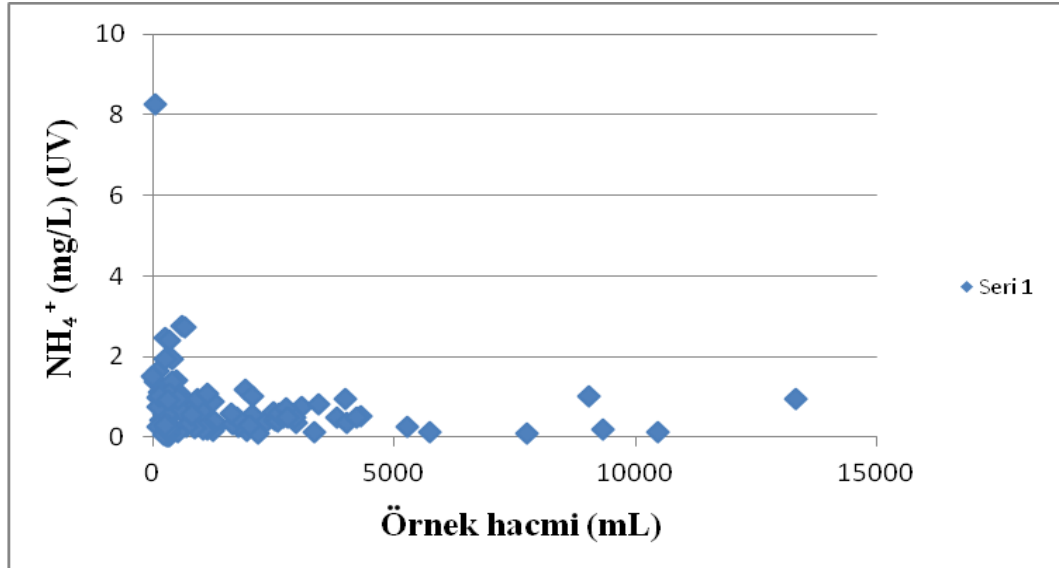


Şekil.4.4.h. Atmosferik çökeltme örneklerinde pH – EC ilişkisi.

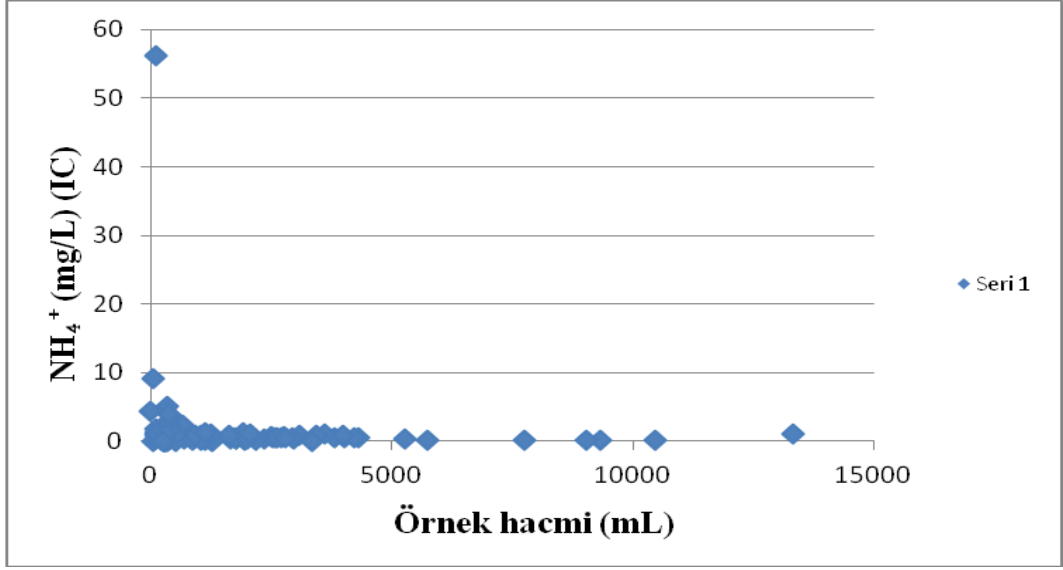
#### 4.5 İYON DERİŞİMLERİ İLE YAĞMUR HACMİ ARASINDAKİ İLİŞKİ

Ölçülen parametrelerin çoğu sulu fazda çözünmüş iyonlar olduğundan derişimler yağmur hacminin bir fonksiyonudur ve yağmur miktarı arttıkça seyrelme sonucunda derişimler azalır [44]. Bu çalışmada da iyon derişimlerinin toplam yağmur örneği hacmine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Yağmur hacminin fazla olduğu örneklerde tüm iyon derişimleri, seyrelmenin etkisi ile oldukça düşük ölçülmüştür.

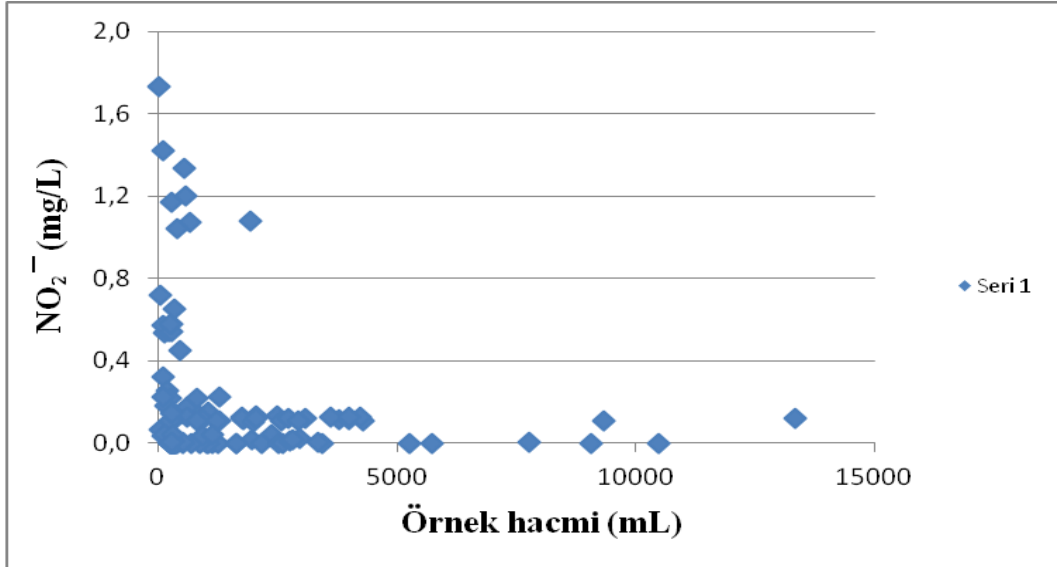
Ayrıca ardıl örneklemelemlerin yapıldığı yağış olaylarında ikinci ya da üçüncü olarak örneklenen yağmur sularının iyon derişimlerinde ve elektriksel iletkenlik değerlerinde dereceli bir azalma olduğu belirlenmiştir. Örneğin 23 Aralık 2011 tarihinde alınan iki ardıl örnekte  $Ca^{2+}$  derişimi sırası ile 2,9291 mg/L, 1,9860 mg/L şeklinde ölçülmüştür ve aynı örneklere ait EC değerleri azalan sıra ile şöyledir: 34  $\mu S/cm$ , 27  $\mu S/cm$ .



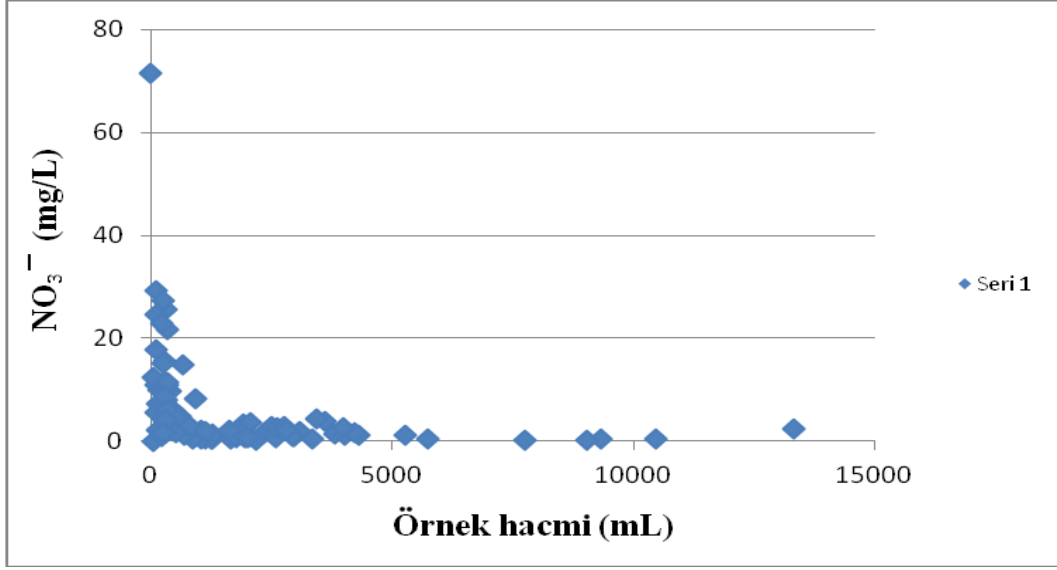
Şekil.4.5.a. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen spektrofotometrik  $NH_4^+$  derişimlerinin seyrelme profili



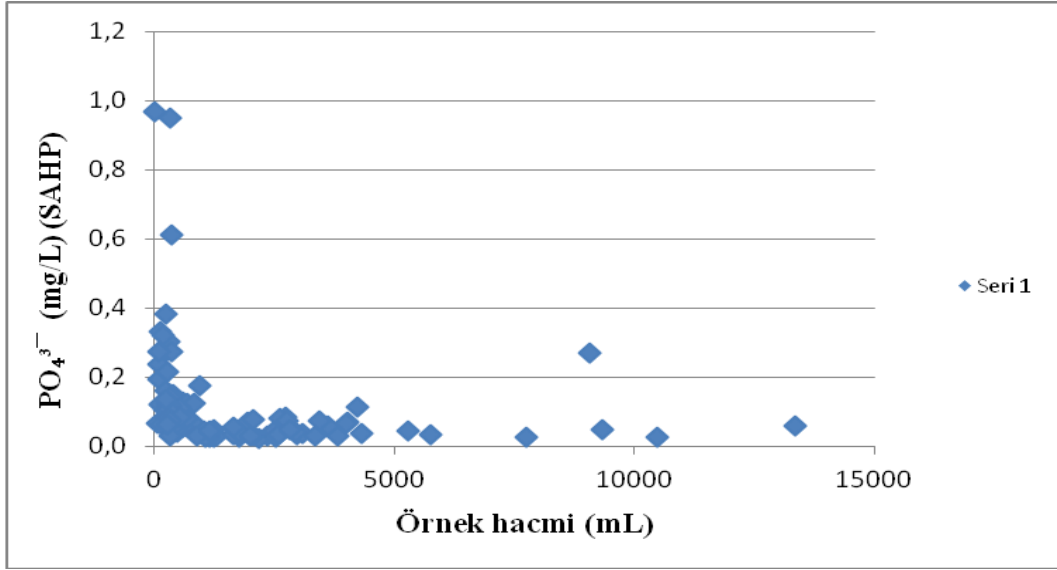
Şekil.4.5.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde IC ile ölçülen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> derişimlerinin örnek hacmine bağılı değişimi



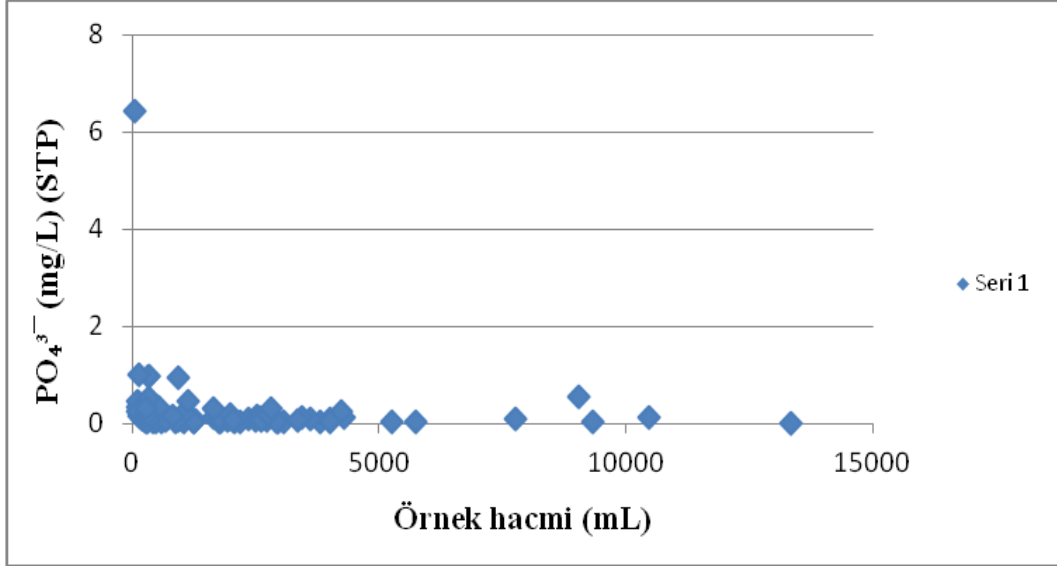
Şekil.4.5.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen NO<sub>2</sub><sup>-</sup> derişimlerinin örnek hacmine bağılı değişimi.



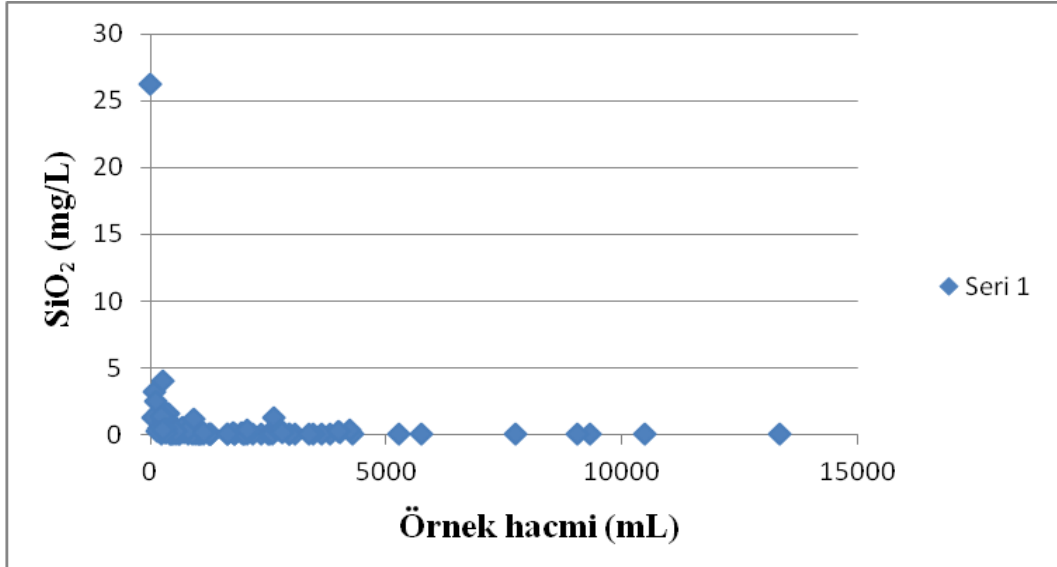
Şekil 4.5.d Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen  $\text{NO}_3^-$  derişimlerinin örnek hacmine bağılı değişimi.



Şekil.4.5.e. Atmosferik çökeltme örneklerinde spektrofotometrik askorbik asit yöntemiyle ölçülen  $\text{PO}_4^{3-}$  derişimlerinin (SAHP) örnek hacmine bağılı değişimi.



Şekil.4.5.f. Atmosferik çökeltme örneklerinde Spektrofotometrik Persülfat Özümseme yöntemiyle ölçülen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> derişimlerinin (STP) örnek hacmine bağlı değişimi.



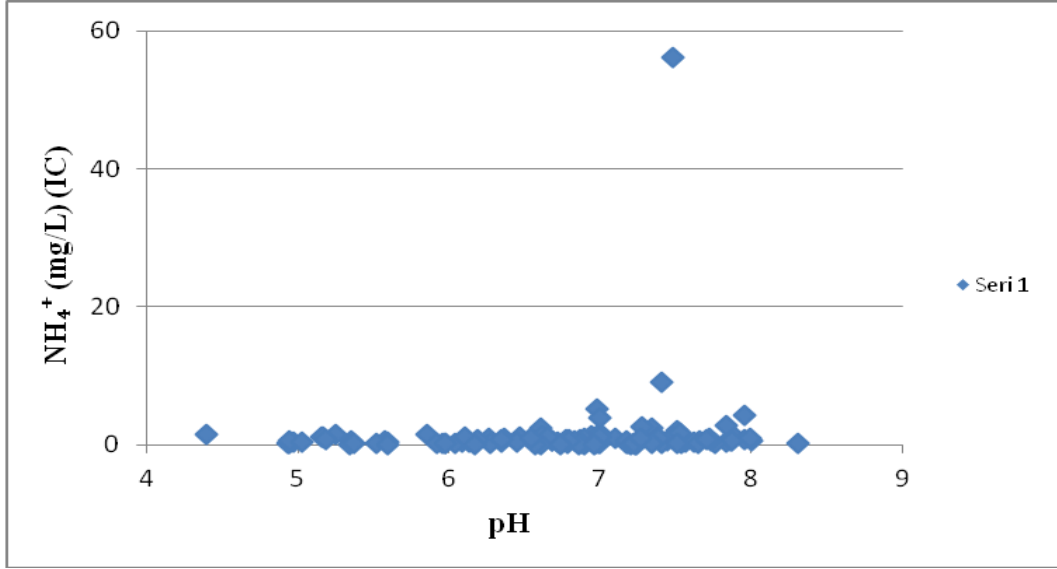
Şekil.4.5.g. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen SiO<sub>2</sub> derişimlerinin örnek hacmine bağlı değişimi.

Seyrelme etkisi nedeni ile yağmur suyu ile ilgili çalışmalarda yağmur hacmi dikkate alınmalı ve hacim ağırlıklı ortalamalar kullanılmalıdır. Bu nedenle bu çalışmada tüm parametreler ile ilgili değerlendirme ve yorumlarda hacim ağırlıklı ortalamalar kullanılmıştır.

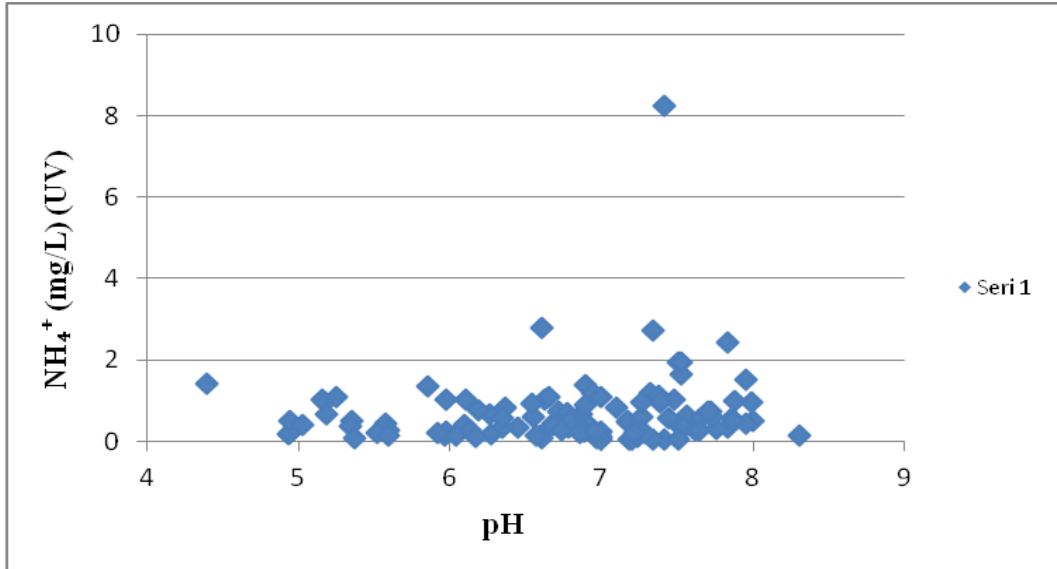
#### 4.6. İYON DERİŞİMLERİNİN pH'A BAĞLI DEĞİŞİMİ

Yağmursuyu içindeki çözünmüş bileşenlerin derişimlerini kontrol eden faktör sayısı oldukça fazladır. Aerosollerin yağ çökme 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. [45, 46].

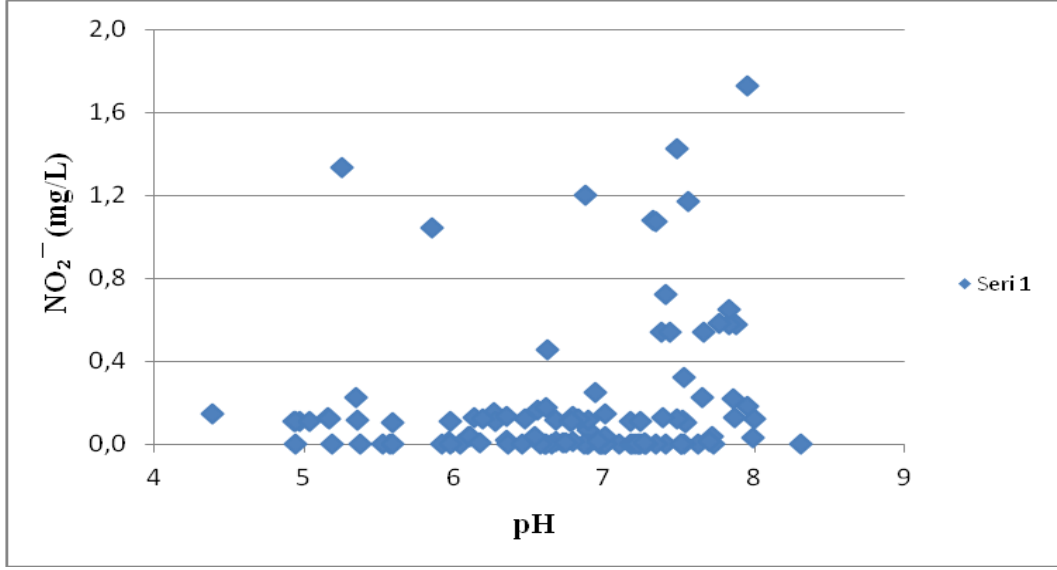
Bu çalışmada yağ ve kuru çökme örneklerinin sadece çözünmüş fazında ölçülen tüm iyonlar, çözünürlükleri son derece yüksek olan temel anyon ve katyonlar olduğundan yağmur sularının partikül fazları analiz edilmemiştir. Şekil 4.6.a, b, c, d, e, f, g'de Mersin yağmurlarında ölçülen iyon derişimleri (  $\text{NH}_4^+$  ( IC ),  $\text{NH}_4^+$  ( UV-VIS ),  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ( SAHP ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( STP ),  $\text{SiO}_2$  ) pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir.



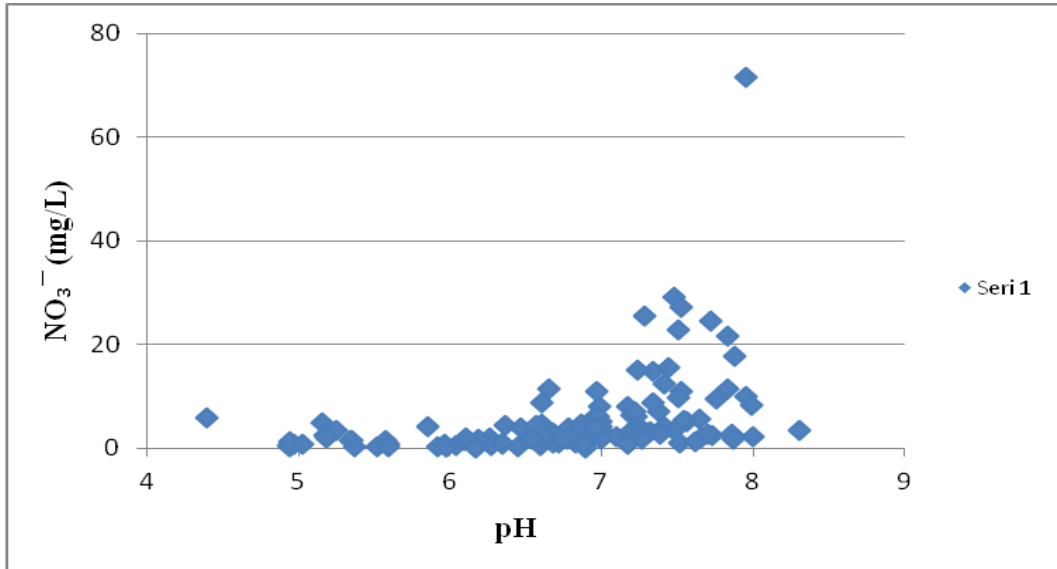
Şekil.4.6.a. Atmosferik çökeltme örneklerinde IC ile ölçülen  $\text{NH}_4^+$  derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.



Şekil.4.6.b. Atmosferik çökeltme örneklerinde spektrofotometrik  $\text{NH}_4^+$  derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.

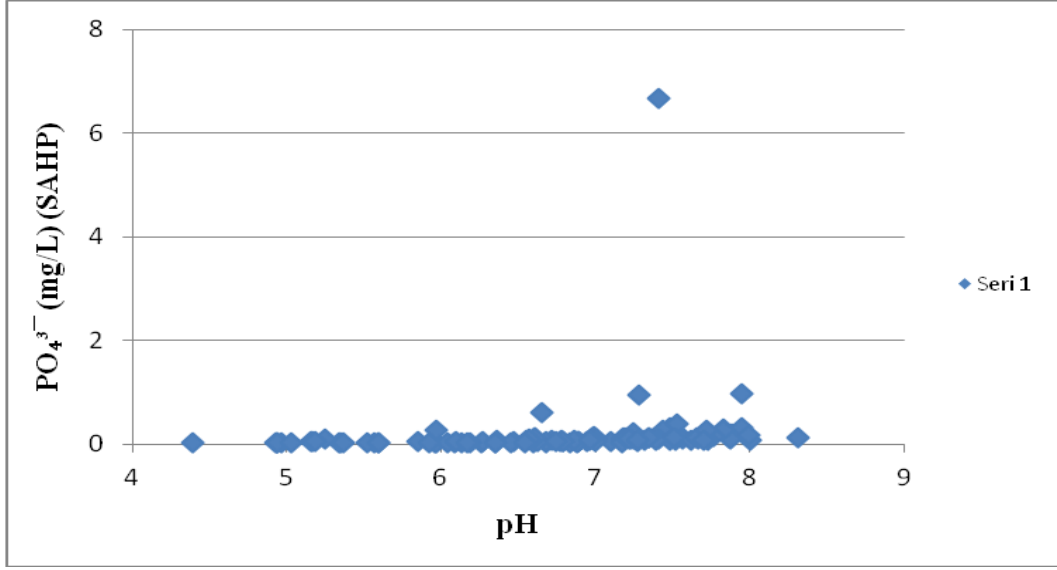


Şekil.4.6.c. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen NO<sub>2</sub><sup>-</sup> derişimlerinin pH'a bağılı değişimi.

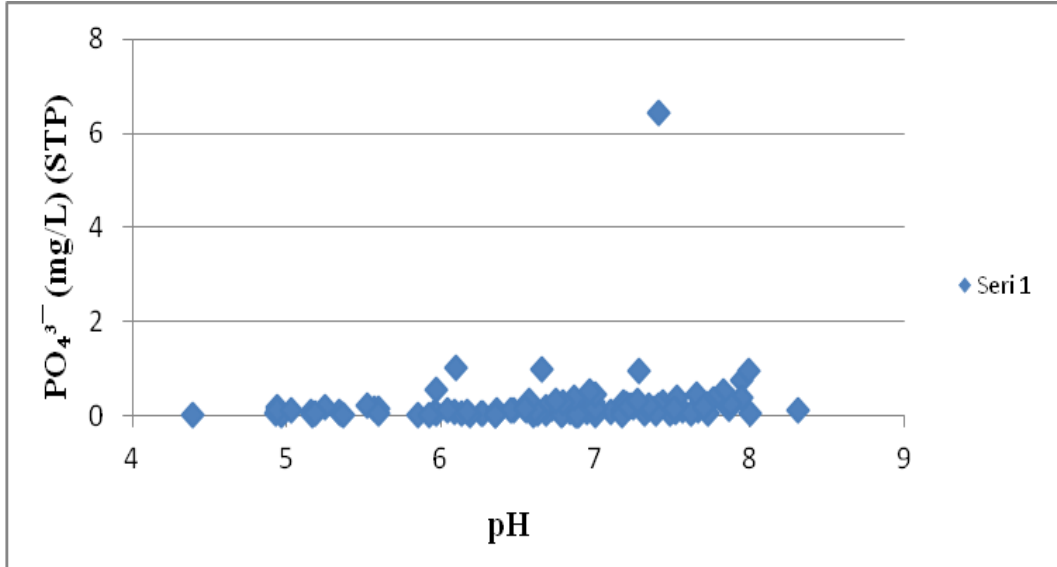


Şekil.4.6.d. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişimlerinin pH'a bağılı değişimi.

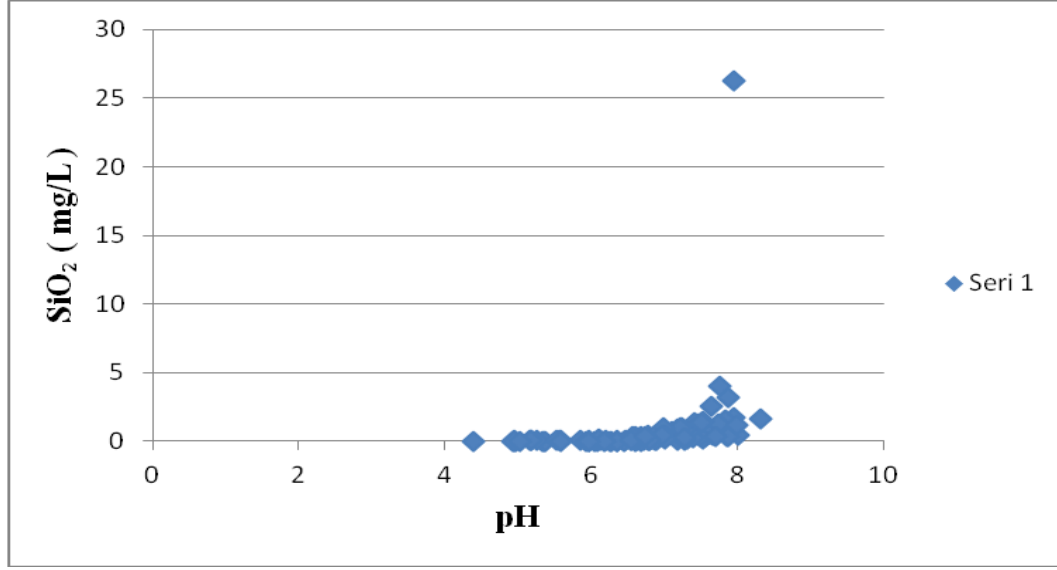




Şekil.4.6.e. Atmosferik çökeltme örneklerinde Spektrofotometrik Askorbik Asit Yöntemiyle ölçülen  $PO_4^{3-}$  derişimlerinin (SAHP) pH'a bağı değişimi.



Şekil.4.6.f. Atmosferik çökeltme örneklerinde Spektrofotometrik Persülfat Özümsene Yöntemiyle ölçülen  $PO_4^{3-}$  derişimlerinin (STP) pH'a bağı değişimi.



Şekil.4.6.g. Atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen SiO<sub>2</sub> derişimlerinin pH'a bağı değişimi.

Yukarıdaki grafikler incelendiğinde sadece NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dışındaki hemen tüm diğer iyonlar için yüksek pH değerlerinde derişimlerin yükseldiği görölmektedir. Yüksek pH değerlerinin ölçüldüğü örnekler genelde yüksek oranda mineral tozu partikülleri içeren kıvı yağmur örnekleridir. Mineral tozu partiküllerin iyon adsoplama kapasitesinin yüksek olmasına bağı olarak bu örneklerde tüm iyon derişimleri de yüksek bulunmuştur. Nitrit iyonlarında gözlenemeyen seyrelme profili muhtemelen bu parametrenin ölçümündeki yüksek belirsizlikten kaynaklanmaktadır. ( 3.3 )

#### 4.7.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. Toplam derişimler kullanılarak ölçülen iyonlar arasındaki ikili korelasyon matrisi % 95 güven sınırları içerisinde toplam 114 veri için hesaplanmış ve çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge.4.7. Ölçülen parameteler arasındaki ikili korelasyon

	pH	EC	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (IC)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (UV)	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SRP	SAHP	STP	SiO <sub>2</sub>
pH	1												
EC	0,62	1											
Na <sup>+</sup>	0,30	0,78	1										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (IC)	0,11	0,47	0,19	1									
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (UV)	0,12	0,33	0,11	0,78	1								
Ca <sup>2+</sup>	0,50	0,88	0,83	0,22	0,20	1							
Cl <sup>-</sup>	0,36	0,77	0,93	0,17	0,08	0,79	1						
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,18	0,43	0,37	0,41	0,38	0,41	0,35	1					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,40	0,88	0,81	0,34	0,24	0,91	0,83	0,50	1				
SRP	-0,04	0,07	0,02	0,52	0,81	0,06	0,03	0,37	0,13	1			
SAHP	0,16	0,31	0,19	0,18	0,79	0,25	0,22	0,22	0,26	0,81	1		
STP	0,17	0,29	0,13	0,69	0,77	0,23	0,17	0,17	0,23	0,83	0,97	1	
SiO <sub>2</sub>	0,28	0,74	0,86	0,31	0,11	0,87	0,83	0,49	0,84	-0,02	0,17	0,13	1

Korelasyon katsayısı  $r^2 = 0,30$  olduğunda türler arasında anlamlı bir ilişki olduğu söylenebilir. Buna göre en yüksek ikili korelasyon katsayılarına sahip anyon ve katyonlar göz önüne alınırsa Mersin atmosferinde aerosol fazında havadan yıkanan türlerin sırası ile NaCl ( $r^2 = 0,93$ ),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $r^2 = 0,91$ ),  $\text{NaNO}_3$  ( $r^2 = 0,81$ ),  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  ( $r^2 = 0,81$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $r^2 = 0,79$ ) olduğu sonucu çıkarılabilir.

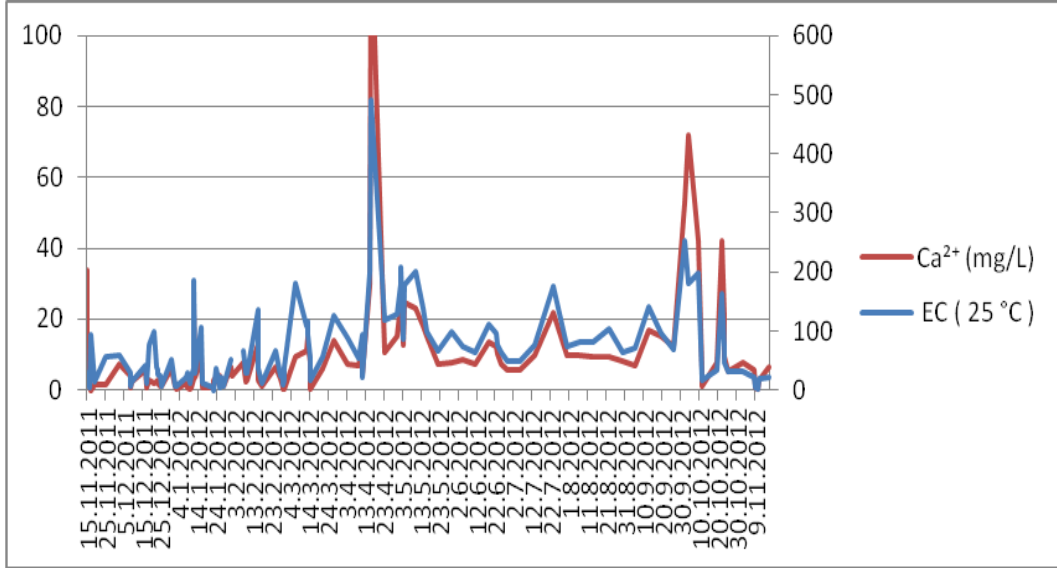
Bu tuzlardan nitratlar genelde, azot oksitlerin ( $\text{NO}_x$ ) nitrik aside oksitlenmesi ve daha sonra amonyak ya da sodyum klorürle tepkimesi sonucunda oluşurlar. Atmosferik nitrat büyük oranda antropojenik yollardan (fosil yakıtların yakılması, taşıt emisyonları, nitrik asit ve gübre üretimi, vs) kaynaklanırken, tarımsal topraklardaki nitrifikasyon ve denitrifikasyon süreçleri ile gökyüzünde çakan şimşek olayları [47] gibi doğal kaynaklar küçük ölçüde katkıda bulunur. Kalsiyum katyonunun kaynağı toprak, klorür anyonunun kaynağı ise deniz tuzudur. [48]. En önemli fosfor kaynağı ise aerosollerle sınırlıdır ve çözünmüş ( biyolojik olarak kullanıma hazır ) fosfor, antropojenik ya da mineral toz gibi doğal aerosollerden yağmur vasıtası ile yıkanarak çökelmeye uğramaktadır [49]. Ayrıca bu bölgede amonyum fosfat gübresinin kullanımı da antropojenik kaynaklardan biri olabilir [50].

#### 4.8. İYON DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ

##### 4.8.1. Zaman Serileri

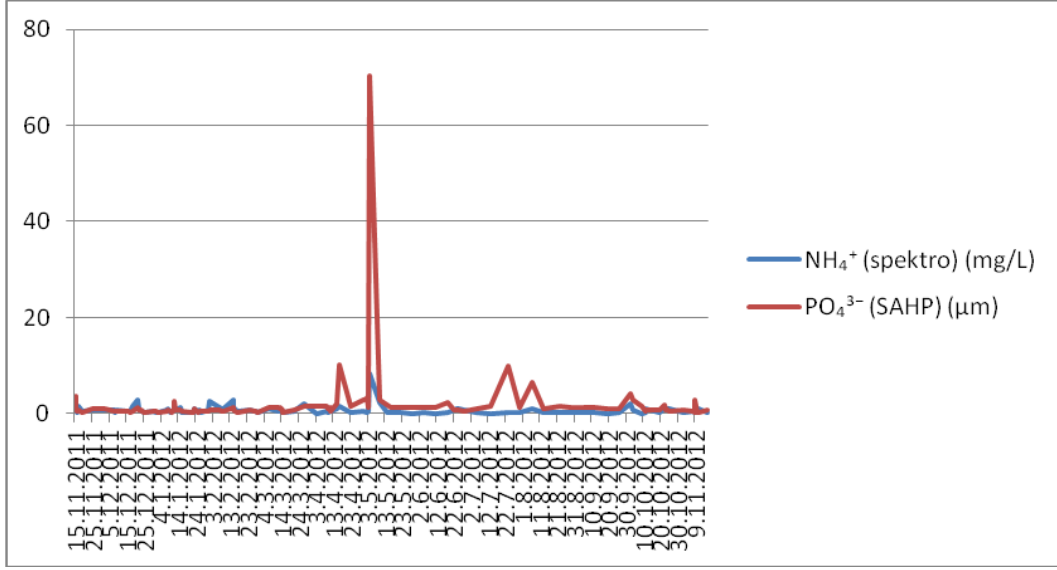
Yağmur sularında ölçülen iyon derişimleri bir dizi faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu faktörler başta; yağış miktarı, rüzgar hızı ve yönü, bölgeyi etkisi altına alan hava kütlelerinin süpürdüğü yol gibi meteorolojik parametreler olmak üzere bu bileşenlerin doğal ve antropojenik kaynak şiddetleri ile yağış öncesi atmosferdeki derişimleri, yağmur suyunun pH'sı ve bu bileşenlerin o ortamdaki çözünürlük dereceleri şeklinde sıralanabilir. Bütün bu faktörlere bağlı olarak yağmur suyunda ölçülen iyon derişimleri, mevsimsel ve günlük temelde hatta aynı yağış olayı içinde bile değişkenlik 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 çeşitli parametrelerin derişimleri ( $\text{Ca}^{2+}$  - EC,  $\text{NH}_4^+$  - SAHP,  $\text{Na}^+$  - Cl,  $\text{Na}^+$  -  $\text{Ca}^{2+}$ ) zaman serileri şeklinde grafiğe geçirilerek sırası ile şekil 4.8.a, b, c ve d'de sunulmuştur.



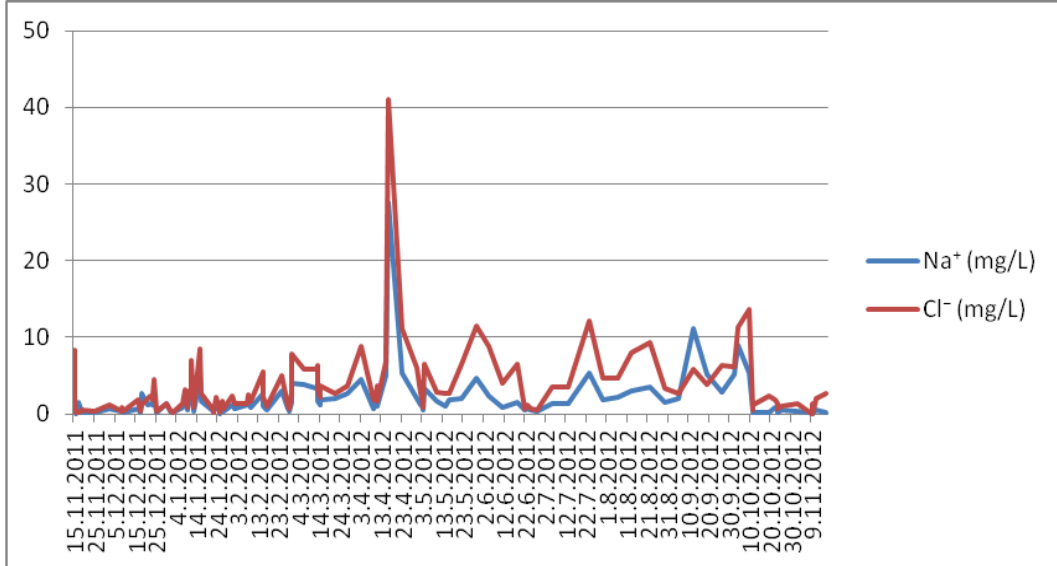
şekil 4.8.a.  $\text{Ca}^{2+}$  - EC Zaman Serisi

şekil 4.8.a'da sunulan  $\text{Ca}^{2+}$  derişimi ile EC arasındaki zaman serisi, bu iki parametrenin birbirine paralel bir değişim sergilediğini açıkça göstermektedir. Doğu Akdeniz bölgesi, Sahra ve Arap çölleri gibi kurak bölgelere olan coğrafik yakınlığı nedeniyle havadan toz çökelme hızının en yüksek olduğu bölgelerden birisidir [27]. Mineral toz ise  $\text{Ca}^{2+}$  yönünden zengin olduğu için Doğu Akdeniz'de atmosferik toz taşınımının arttığı günlerde EC değerlerinde de yükselme gözlenmektedir.

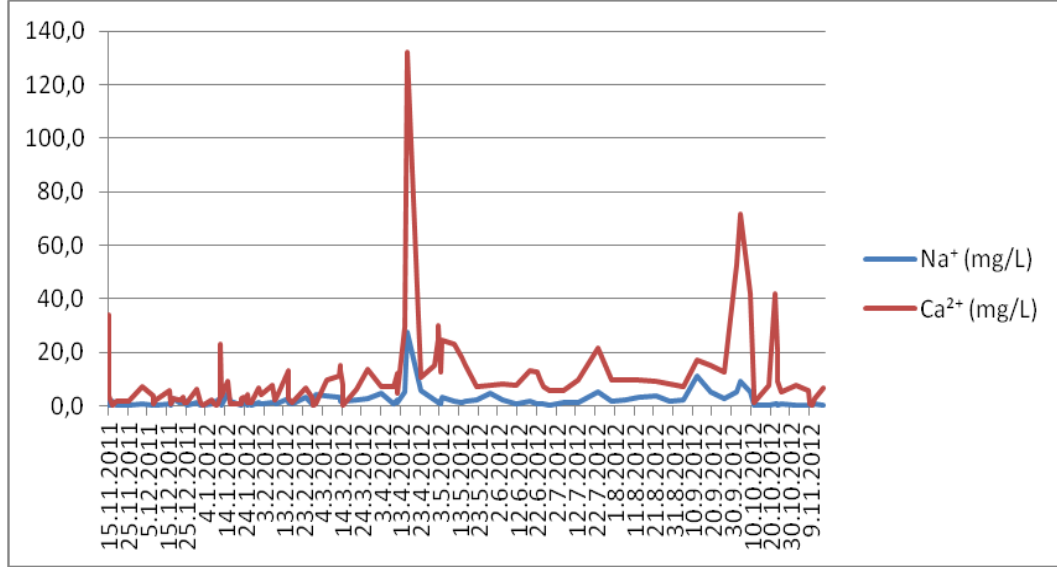


Şekil.4.8.b.  $\text{NH}_4^+$  - SAHP Zaman Serisi

Şekil 4.8.b’de görülen  $\text{NH}_4^+$  ve SAHP derişimlerinin sergilediği paralel değişim, örnekleme istasyonunun yer aldığı Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü civarındaki tarımsal alanlarda amonyum fosfat gübresi kullanımından kaynaklanmış olabilir [50].



Şekil.4.8.c.  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  Zaman Serisi



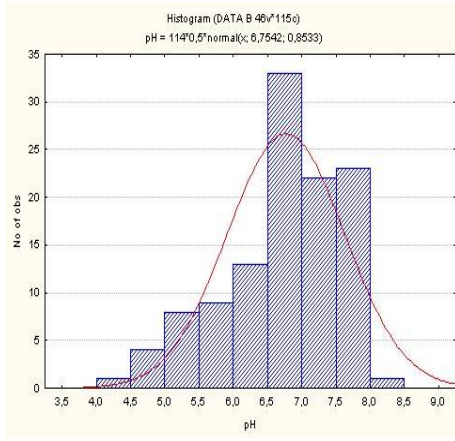
Şekil.4.8.d. Na<sup>+</sup> - Ca<sup>2+</sup> Zaman Serisi

Benzer şekilde, sodyum ve klorür iyonlarının birbirine paralel bir değişim sergilemesi (Şekil 4.8.c), her iki iyonun da ortak bir kaynağa (deniz tuzu) sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

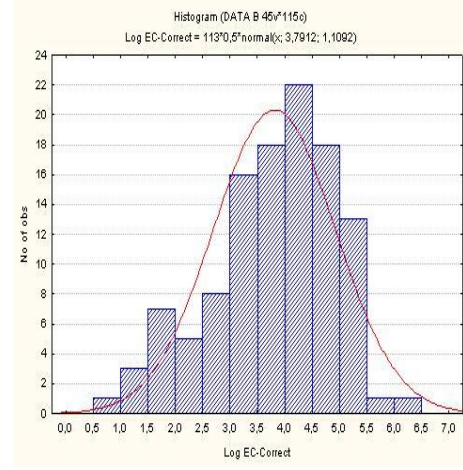
#### 4.9.ELDE EDİLEN VERİLERİN FREKANS DAĞILIMLARI

Atmosferik çalışmalarda analiz edilen parametrelerin derişimlerinin logaritmik değerleri frekans dağılımları açısından incelendiğinde gauss normal dağılım eğrisine uygun bir dağılım sergiler.

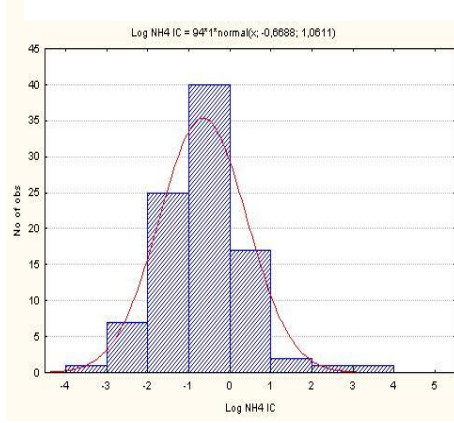
Şekil.4.9'da Mersin' de 2011- 2012 arasındaki bir yıllık süreçte toplanan yaş ve kuru çökeltme örneklerinde analiz edilen parametrelerin derişimlerinin logaritmik değerlerinin frekans dağılımları verilmiştir.



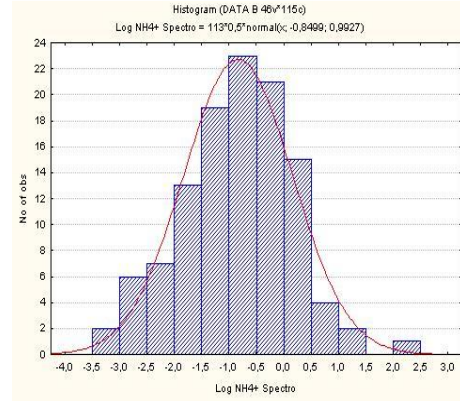
Şekil.4.9.a.pH frekans dağılımı



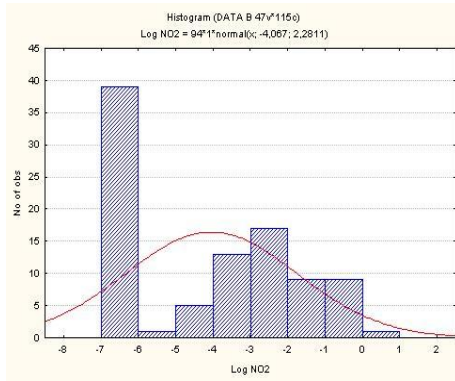
Şekil.4.9.b. EC ( 25 °C ) frekans dağılımı



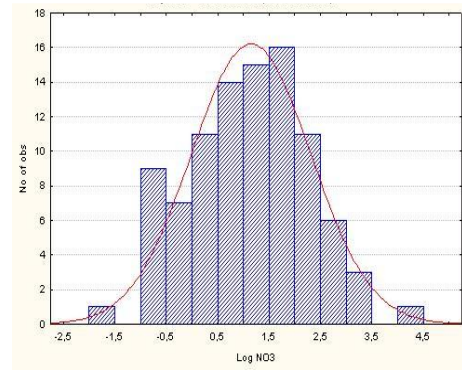
Şekil.4.9.c.  $\text{NH}_4^+$  ( IC ) frekans dağılımı



Şekil.4.9.d.  $\text{NH}_4^+$  ( spektro ) frekans dağılımı

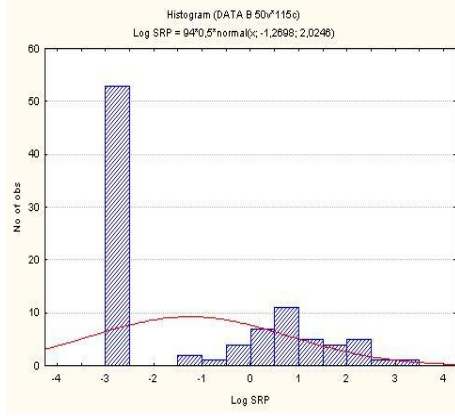


Şekil.4.9.e.  $\text{NO}_2^-$  frekans dağılımı

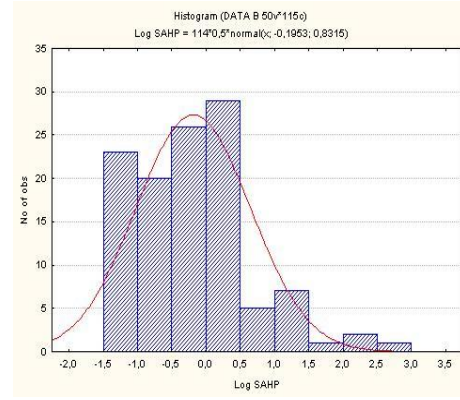


Şekil.4.9.f.  $\text{NO}_3^-$  frekans dağılımı

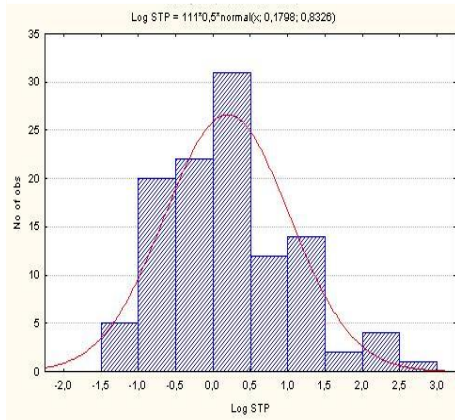




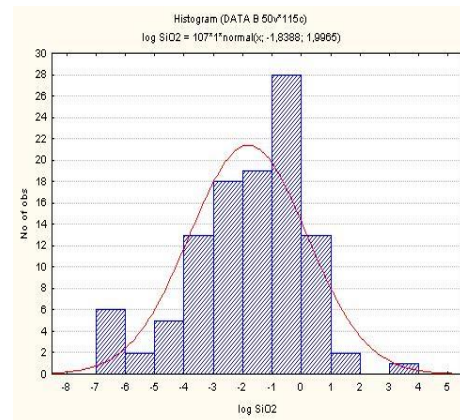
Şekil.4.9.g. SRP frekans dağılımı



Şekil.4.9.h. SAHP frekans dağılımı



Şekil.4.9.i. STP frekans dağılımı



Şekil.4.9.j. SiO<sub>2</sub> frekans dağılımı

Şekil 4.9' da verilen frekans dağılımı grafiklerinden SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> haricindekiler Log-normal dağılım göstermektedir. SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dışındaki parametrelerin derişimlerinin logaritmik değerlerinin frekans dağılımları normal dağılım gösterirken SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup>'nin normal dağılım göstermemesi bu parametrelerin analizindeki belirsizlikten kaynaklanmış olabilir (3.3).

#### 4.10. 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 yıkanarak uzaklaştırılma mekanizmasıdır. Yıllık akı ise bir yıllık süre içinde bir m<sup>2</sup>'lik bir alana yağ ve kuru çökme yoluyla inen toplam besin tuzu miktarıdır. Yıllık akı miktarı hesaplanırken bir yıl içinde yağ ve kuru çökme yoluyla atmosferden yeryüzüne inen toplam besin tuzunun mg cinsinden miktarının 1 m<sup>2</sup>'lik birim alana düşen miktarı hesaplanır.

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

Bu hesaplamada, Mersin'de 2011- 2012 yılları arasındaki bir takvim yılı içinde toplanan her bir çökme örneğinde analiz edilen parametrelerin derişimleri (mg/L) o örneğe ait yağmur hacmi (L) ile çarpılmış, bulunan besin tuzu elementinin toplam kütlesi, örneklemede kullanılan kabın yüzey alanına (m<sup>2</sup>) bölünerek o elemente ait yıllık çökme akısı (mg/m<sup>2</sup>.yıl) elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10 Mersin'de 2011- 2012 tarihleri arasındaki bir yıllık süreçte toplanan atmosferik çökme örneklerinde analiz edilen parametrelerin yıllık akı değerleri.

Parametreler	Tüm örnekler ( mg / m <sup>2</sup> .yıl ) ( n= 114 )
SRP	107,4
SAHP	69,8
STP	127,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	567,7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	94,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2000
SiO <sub>2</sub>	153,4

Çizelge 4.10'e göre Mersin'de karasal ve sucul ekosistemlere atmosferik çökeltme yolu ile en fazla taşınan besin tuzu elementi nitrat azotu olup en az taşınan besin tuzu elementi çözünmüş asitle hidrolizlenebilen fosfor'dur (SAHP). Mersin bölgesinde azot en fazla nitrat formunda taşınmaktadır. Nitrat akısı, amonyum akısından yaklaşık dört kat daha fazladır. Bu sonuç, literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olup Doğu Akdenizin yüzey sularındaki yüksek N/P molar derişimini destekler niteliktedir [1].

#### 4.11. SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

Atmosferden yaş ve kuru çökeltme yolu ile ekosistemlere aktarılan makro besin tuzlarının 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 ve yıllık akılar temelinde olmak üzere sırası ile Çizelge 4.11.a ve Çizelge 4.11.b'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11.a. Mersin'de atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalama derişimlerinin (mg/L) literatürdeki değerlerle kıyaslanması.

Parametre	Mersin (Bu çalışma) (2012)	GiritAdası [11] (2003)	Erdemli [13] (2010)	Singapur [51] (2011)	İsrail [14] (1999)	Erdemli [52] (2003)
pH	5,63	-	-	-	-	4,95
EC	41,20	-	-	-	-	51,4
SRP	0,14	0,012	0,047	0,008	0,057	0,048
SAHP	0,45	-	-	-	-	-
STP	0,06	0,023	-	0,026	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (IC)	0,64	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (UV-VIS)	0,53	0,384	0,74	0,17	0,451	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,08	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,19	1,11	2,294	0,30	2,542	-
SiO <sub>2</sub>	0,16	-	0,114	-	-	-

Bu tez çalışmasında ölçülen hacim ağırlıklı ortalama pH değeri, Erdemli için rapor edilen değerden daha yüksek bulunurken, EC değeri daha düşüktür. Hacim ağırlıklı ortalama SRP değeri Girit Adası, Erdemli, Singapur ve İsrail için rapor edilen değerlerden daha yüksek, hacim ağırlıklı ortalama STP değeri de Girit Adası ve Singapur için rapor edilen değerlerden daha yüksektir. Hacim ağırlıklı ortalama  $\text{NH}_4^+$  değeri Girit Adası, Singapur ve İsrail için rapor edilen değerlerden yüksekken, Erdemli için rapor edilen değerden düşüktür. Hacim ağırlıklı ortalama  $\text{NO}_3^-$  değeri de Girit Adası ve Singapur' dan yüksek, Erdemli ve İsrail' den düşüktür. Hacim ağırlıklı ortalama  $\text{SiO}_2$  değeri ise Erdemli' den yüksektir. Gerçekte sağlıklı bir kıyaslama yapabilmek için verilerin standart sapma değerlerinin de sunulmuş olması gerekmektedir.

Çizelge 4.11.b. Mersin'de atmosferik çökeltme örneklerinde ölçülen besin tuzu elementlerinin yıllık akı değerlerinin ( $\text{mmol/m}^2\cdot\text{yıl}$ ) literatürdeki değerlerle kıyaslanması.

Parametre	Mersin (Bu çalışma) (2012)	GiritAdası [11] (2003)	Erdemli [13] (2010)	Singapur [51] (2011)	İsrail [14] (1999)	Japonya [53] (2004)
<b>SRP</b>	1,11	0,07	0,34	0,30	0,30	0,175
<b>SAHP</b>	0,74	-	-	-	-	-
<b>STP</b>	1,06	-	-	-	-	0,251
<b><math>\text{NH}_4^+</math> (IC)</b>	27,20	-	-	-	-	-
<b><math>\text{NH}_4^+</math> (UV-VIS)</b>	28,02	11	23	13	13	-
<b><math>\text{NO}_2^-</math></b>	1,40	-	-	-	-	-
<b><math>\text{NO}_3^-</math></b>	27,12	9	22	20	20	-
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	2,55	-	0,92	-	-	-

Mersin'de hemen tüm parametreler için hesaplanan yıllık akı değerleri, Girit Adası, Erdemli, Singapur, İsrail ve Japonya için rapor edilen değerlerin çok üzerindedir.

## 5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsü'nden bir yıl süre ile (Kasım 2011-Kasım 2012) kuru ve yaş çökme örnekleri toplanmıştır. Bu örnekler Mersin'de atmosferden yaş ve kuru çökme yolu ile karasal ve sucul ekosistemlere aktarılan besin tuzu akıllarının saptanması amacı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla kuru ve yaş çökme örneklerinin pH ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüş, IC cihazında ise temel anyonlar ( F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ), temel katyonlar ( Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ), çözülmüş reaktif fosfor (SRP) analizleri gerçekleştirilmiştir. UV-VIS Spektrofotometre ile asitle hidrolizlenebilen fosfor (SAHP), toplam fosfor (STP), silisyum (SiO<sub>2</sub>) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca NH<sub>4</sub><sup>+</sup> hemen analiz edilmediği takdirde yükseltgendiği için spektrofotometrik olarak da ölçülmüş, aynı zamanda NH<sub>4</sub><sup>+</sup> analizi için iki farklı yöntem karşılaştırılmıştır.

Tüm veri seti için (toplam 114 adet örnek) hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değeri (5,70), atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH'sının 5,6 olduğu düşünülürse, Mersin'deki atmosferik çökme örneklerinin alkali karakterde olduğunu göstermektedir. En yüksek elektriksel iletkenlik değeri (491 µS/cm) Türkiye'de Nisan ayında gerçekleşen mineral toz içeriği yüksek toz fırtınasının gerçekleştiği gün elde edilmiştir.

Yağmur hacminin fazla olduğu örneklerde tüm derişimler, seyrelmenin etkisi ile oldukça düşük bulunmuş, ayrıca ardıl örnekleme yapıldığı yağış olaylarında ikinci yada üçüncü olarak örneklenen yağmur sularının pH, EC ve iyon derişimlerinde dereceli bir azalma olduğu belirlenmiştir.

Kuru ve yaş çökme örneklerinde ölçülen parametrelerden SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> haricindekiler normal dağılım göstermektedir. SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dışındaki parametrelerin derişimlerinin logaritmik değerlerinin frekans dağılımları normal dağılım gösterirken SRP ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nin normal dağılım göstermemesi bu parametrelerin analizindeki belirsizlikten kaynaklanmış olabilir (3.3).

Kuru ve yaş çökme örneklerinde analiz edilen parametrelerin sonuçlarına göre kuru çökme yoluyla inen makro besin tuzları yaş çökmeye kıyasla daha fazladır.

Amonyum analizinde iki farklı yöntemi karşılaştırmak için yapılan t-testi sonuçlarına göre IC ve spektrofotometre kullanılarak uygulanan  $\text{NH}_4^+$  metodları arasında fark gözlenmemiştir. İki metodla da bulunan sonuçlar birbirini destekler niteliktedir.

Analiz edilen parametrelerden  $\text{NH}_4^+$  ve SAHP derişimlerinin sergilediği paralel değişim, örnekleme istasyonunun yer aldığı Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampusü civarındaki tarımsal alanlarda amonyum fosfat gübresi kullanımından kaynaklanmış olabilir [50].

Fosfor türlendirmesi yapabilmek için askorbik asit metoduyla ve persülfat özümseme metoduyla fosfor analizleri gerçekleştirilmiştir. Her iki metodla da elde edilen veriler üzerinde t-testi uygulanmış ve metodlar arasında farklılık gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre persülfat özümseme metoduyla organik fosfor görülememiştir.

Ayrıca Mersin'de hemen tüm parametreler için hesaplanan yıllık akı değerleri literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırıldığında, Girit Adası, Erdemli, Singapur, İsrail ve Japonya için rapor edilen değerlerin çok üzerindedir.

Bu çalışma süresince kuru ve yaş çökme örneklerini filtrelemek için 0,45  $\mu\text{m}$  selüloz asetat membran filtre kağıtları kullanılmış ve filtreleme esnasında bu filtre kağıtları üzerinde toplanan partikül maddeler de toplam askıdaki fosfor analizi için  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  derin dondurucuda saklanmıştır. Fakat çalışma süresi ve personel sayısı yeterli olmadığı için bu analizler gerçekleştirilememiştir. Fosfor türlendirmesi konusunda daha net ve ayrıntılı bilgi edinebilmek için partikül formda bulunan toplam askıdaki fosfor analizleri de yapılmalıdır. Ayrıca çözünmüş formdaki toplam fosfor analizleri için kullandığımız persülfat özümseme yöntemi çok iyi sonuç

vermediği için (3.3) çözünmüş formdaki toplam fosfor için başka bir metot kullanılmalı veya yeni bir metot geliştirilmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Krom M. D., Herut B. ve Mantoura R. F. C. “Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation”, *Limnology and Oceanography*, 49: 1582-1592 (2004).
- [2]. Wikipedia  
Erişim: <http://www.wikipedia.org> [20.07.2011].
- [3]. Migon,C.,Sandroni,V. “Phosphorus In Rainwater:Partitioning Inputs And Impact On The Surface Coastal Ocean”,*American Society Of Limnology And Oceanography*,44: 1160-1165,(1999)].
- [4]. Özsoy T. ve Örnektekin S. “Kuzeydoğu Akdeniz’de Kızıl Yağmurlar”, *Ekoloji*, 18(69): 20-31 (2008).
- [5]. Campo J., Maas M., Jaramillo V. J., Martinez-Yrizar A. ve Sarukhan J. “Phosphorus cycling in a Mexican tropical dry forest ecosystem”, *Biogeochemistry*, 53: 161-179 (2001).
- [6]. Avila A. ve Rodrigo A. “Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment”, *Atmospheric Environment*, 38: 171-180 (2004).
- [7]. Duce R. A. “The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus and iron species on marine biological productivity”, In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (eds. P. Buat Menard). Kluwer, pp. 497-529 (1986).
- [8]. Pearl H. W., Willey J. D., Go M., Peierls B. L., Pinckney J. L. ve Fogel M. L. “Rainfall simulation of primary production in Western Atlantic Ocean Waters: Roles of different nitrogen sources and co-limiting nutrients”, *Marine Ecology Progress Series*, 176: 205-214 (1999).



- [9]. Guerzoni S., Chester R., Dulac F., Herut B., Loye-Pilot M. D., Measures C., Migon C., Molinaroli E., Moulin C., Rossini P., Saydam C., Soudine A. ve Ziveri P. “The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea”, *Progress In Oceanography*, 44: 147-190 (1999).
- [10]. Kouvarakis G., Mihalopoulos N., Tselepidis A. ve Stavrakakis S. “On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea”, *Global Biogeochemical Cycles*, 15: 805-817 (2001).
- [11]. Markaki Z., Oikonomou K., Koçak M., Kouvarakis G., Chaniotaki A., Kubilay N. ve Mihalopoulos N. “Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity”, *Limnology and Oceanography*, 48: 1557-1568 (2003).
- [12]. Mahowald N., Jickells T. D., Baker A. R., Artaxo P., Benitez-Nelson C., Bergametti G., Bond T. C., Chen Y., Cohen D. D., Herut B., Kubilay N., Losno R., Luo C., Maenhaut W., McGee K. A., Okin G. S., Siefert R. L. ve Tsukada S. “The global distribution of atmospheric phosphorus deposition and anthropogenic impacts”, *Global Biogeochemical Cycles*, 22: GB4026 (2008).
- [13]. Koçak M., Kubilay N., Tuğrul S. ve Mihalopoulos N. “Atmospheric nutrient inputs to the northern Levantine Basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs”, *Biogeosciences*, 7: 4037-4050 (2010).
- [14]. Herut B., Krom M. D., Pan G. ve Mortimer R. “Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes and possible impact”, *Limnology and Oceanography*, 44: 1683-1692 (1999).
- [15]. Herut B., Collier R. ve Krom M. D. “The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean”, *Limnology and Oceanography*, 47: 870-878 (2002).

- [16]. Carbo P., Krom M. D., Homoky W. B., Benning L. G. ve Herut B. "Impact of atmospheric deposition of N and P geochemistry in the Southeastern Levantine Basin", *Deep-Sea Research II*, 52: 3041-3053 (2005).
- [17]. Krom M. D., Kress N. ve Brenner S. "Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean", *Limnology and Oceanography*, 36: 424-432 (1991).
- [18]. Bethoux J. P., Morin P., Chaumery C., Connan O., Gentili B. ve Ruiz-Pino D. "Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change", *Marine Chemistry*, 63: 155-169 (1998).
- [19]. Pan G., Krom M. D. ve Herut B. "Adsorption-desorption of phosphate onto/from airborne dust and riverborne particulates in east Mediterranean seawater", *Environment Science and Technology*, 36: 3519-3524 (2002).
- [20]. Ridame C., Moulin T. ve Guieu G. "Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea", *Oceanologia Acta*, 26: 629-634 (2003).
- [21]. Galloway J. N. ve Cowling E. B. "Reactive nitrogen and the world: 200 years change", *Ambio*, 31: 64-71 (2002).
- [22]. Pearl H. W. ve Whitall D. R. "Anthropogenically-derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: Is there a link?", *Ambio*, 28: 307-311 (1999).
- [23]. Luo C., Zender C. S., Bian H. ve Metzger S. "Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions", *Atmospheric Environment*, 41: 2510-2533 (2007).

[24]. Vitousek P. M., Aber J. D., Howarth R. W., Likens G. E., Matson P. A., Schindler D. W., Schlesinger W. H. ve Tilman D. G. "Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences", *Ecological Applications*, 7(3): 737-750 (1997).

[25]. Bennett E. M., Carpenter S. R. ve Caraco N. F. "Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: A global perspective", *Bioscience*, 51(3): 227-234 (2001).

[26]. Graham W. F. ve Duce R. A. "Atmospheric pathways of the phosphorus cycle", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43: 1195-1208 (1979).

[27]. Herut B., Nimmo M., Medway A., Chester R. ve Krom M. D. "Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): Sources and fluxes", *Atmospheric Environment*, 35: 803-813 (2001).

[28]. Rudnick R. L. ve Gao S. "The composition of the continental crust", In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian) vol. 3, pp. 1-64 (2003).

[29]. Ridame C. ve Guieu C. "Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea", *Limnology and Oceanography*, 47(3): 856-869 (2002).

[30]. 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).

[31]. Meteoroloji Genel Müdürlüğü.

Erişim: <http://www.mgm.gov.tr>. [ 10.01.2013].

[32]. T.C. İçel Valiliği Çevre İl Müdürlüğü. İçel İli Çevre Durum Raporu, (1998).

[33]. 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>. [ 18.04.2012 ].

[34]. Euro meteo

Erişim: <http://www.eurometeo.com>. [ 18.04.2012 ].

[35]. Physical Oceanography Department Institute of Marine Sciences Middle East Technical University

Erişim: <http://ocean.ims.metu.edu.tr>. [ 18.04.2012 ].

[36]. NASA Earth Data

Erişim: <http://lance-modis.eosdis.nasa.gov/imagery>. [ 18.04.2012 ].

[37]. Mersin Üniversitesi

Erişim: <http://www.mersin.edu.tr>. [ 12.12.2012 ].

[38]. Staden J. F. ve Taljaard R. E. “Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis”, *Analytica Chimica Acta*, 344: 281-289 (1997).

[39]. Aminot A., Kirkwood D. S. ve Kerouel R. “Determination of ammonia in seawater by the indophenol-blue method: Evaluation of the ICES NUTS I/C 5 Questionnaire”, *Marine Chemistry*, 56: 59-75 (1997).

[40]. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. Prepared and Published jointly by APHA, AWWA, WEF, American Public Health Association, Washington DC (2005).

[41]. The Quality Assurance Science Activity Centre- Americas

Erişim: <http://qasac-americas.org/publications>. [ 15.06.2012 ].

- [42]. Zar, J. H., 1984. Biostatistical Analysis, 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice Hall, New Jersey.
- [43]. Uludağ sözlük  
Erişim: <http://galeri.uludagsozluk>. [19.04.2012]
- [44]. Baeyens W., Dehairs F. ve Dedeurwaerder H. “Wet and dry deposition fluxes above the North Sea. ”, Atmospheric Environment, 24A, 7, 1693-1703, (1990).
- [45]. Losno, R., Bergametti, G. ve Buat-Menard, P. “Zinc Partitioning in Mediterranean rainwater”, Journal of Geophysical Research Letters, 15: 1389-1392, (1988).
- [46]. 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).
- [47]. Katsoulis, B. D. ve Whelpdale, D. M., “Atmospheric sulfur and nitrogen budgets for Southeast Europe. ”, Atmos. Environ., 24A, No. 12, 2959- 2970, (1990).
- [48]. Özsoy, T., ‘ Kilikya Baseni Kıyısal Sistemine Taşınan Atmosferik Kirleticilerin Kaynaklarının Belirlenmesi Atmosferik Girdilerin Deniz Ekosistemi Üzerine Olan Etkileri’ , Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 230 s. , (1999).
- [49]. Graham, W. F. ve Duce, R., “Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. ”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1195- 1208, (1979).
- [50] Öner, P., Toros Gübre, Mersin, [pervin.oner@toros.com.tr](mailto:pervin.oner@toros.com.tr) ( 10 Aralık 2012) [Görüşme].
- [51] He, J. And Balasubramanian, R., “Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore ”, Atmospheric Environment, 45 (2011) 2760-2768, (2011).

[52] Özsoy, T. “Atmospheric wet deposition of soluble macro- nutrients in the Cilician Basin, north- eastern Mediterranean sea ”, J. Environ. Monit. , 5, 971-976 , (2003).

[53] Tsukada, S. ve Sugiyama, M. “Atmospheric bulk deposition of soluble phosphorus in Ashiu Experimental Forest, Central Japan: source apportionment and sample contamination problem ”, Atmospheric Environment, 39 (2005) 823- 836, (2004).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Dilek SİNEKLİ

**Doğum Tarihi:** 26/03/1985

**Öğrenim Durumu:** Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	Mersin 19 Mayıs Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	1999-2003
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2010-2012

**(Varsa) Görevler: -**

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Sinekli, D. ve Özsoy, T. "Phosphorus Speciation in Atmospheric Bulk Deposition Samples", 8. Ege Analitik Kimya Günleri Bildiri Özetleri Kitabı, İzmir, 54, (2012).