

**MERSİN'DE YAĞMUR SUYUNUN TEMEL İYONİK  
BİLEŞİMİ-ASİT YAĞMURLARI**

**PELİN TÜRKER**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİMDALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
Aralık - 2005**

**MERSİN'DE YAĞMUR SUYUNUN TEMEL İYONİK BİLEŞİMİ-  
ASİT YAĞMURLARI**

**PELİN TÜRKER**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Türkan ÖZSOY**

**MERSİN  
Aralık - 2005**

## ÖZ

Doğu Akdeniz kıyısındaki sanayileşmiş Mersin kentinden, Aralık 2003-Ocak 2005 tarihleri arasında toplanan yağmur suları pH ve iletkenlikleri ile temel anyon ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ve temel katyon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) içerikleri açısından incelenmiştir. Çalışmanın amacı, yağmur suyunda mevcut antropojenik kaynaklı bileşenlerin derişimlerine dayanarak Mersin'in hava kalitesi hakkında bilgi edinmektir. Bu amaçla, ikisi kent merkezinde, birisi Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampüsü'nde yer alan toplam dört istasyondan örnekleme yapılmış, analiz edilen bileşenlerin yere ve zamana bağlı derişimleri belirlenmiştir.

Bir yıllık örnekleme dönemi içinde dört farklı istasyondan toplanan 157 adet yağmur suyu örneğinin pH değerleri 4.8-8.5 arasında değişmektedir ve hacim ağırlıklı ortalama pH 6.79'dur. Tüm örnekler içinde sadece 8 tanesi asidik yağış olarak değerlendirilebilir ( $\text{pH} < 5.6$ ). Atmosferde mevcut kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) içeriği açısından zengin mineral tozların ve antropojenik bir bileşen olan amonyağın ( $\text{NH}_3$ ) yaş çökmesine bağlı olarak tamponlanan yağmur sularının % 95'inin alkali karakterde olduğu belirlenmiştir.

Temel iyon derişimleri;  $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$  şeklinde sıralanmaktadır. Sülfat ve nitrat iyonlarının yağmur sularının asitliğine olan bağıl katkıları sırası ile % 71 ve % 29 olarak hesaplanmıştır. Antropojenik türler olan  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının ortalama derişimleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında Mersin kenti atmosferinin bu kirleticilerle aşırı yüklü olmadığı ve Mersin'de ciddi boyutlarda bir hava kirliliği problemi bulunmadığı sonucuna varmak olasıdır. Kent merkezinde yer alan istasyonlara ait örneklerin antropojenik iyonlar açısından daha zengin oluşu, nüfus yoğunluğu nedeni ile bu istasyonların evsel ısınma, endüstriyel ve/veya trafik emisyonları gibi yerel antropojenik kaynaklardan daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğu Akdeniz, Mersin, Temel iyonlar, Asit yağmuru, Alkali yağmurlar.

## ABSTRACT

The chemical composition of precipitation in the city of Mersin on the Mediterranean coast of Turkey has been studied. Spatial and temporal variability of rainwater constituents have been determined from samples collected at two central and two suburban stations for one year period between December 2003 – January 2005. A total of 157 samples covering all precipitation events were analyzed to determine pH, conductivity, as well as major anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and major cation ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) concentrations.

The pH varied in a wide range of 4.8-8.5 and the volume-weighted mean was found 6.79. Only 8 out of 157 samples in the acidic range ( $\text{pH} < 5.6$ ). The remaining highly alkaline samples being neutralized by either  $\text{NH}_4^+$  in rainwater or  $\text{CaCO}_3$  resulting from wet deposition of atmospheric dust.

The concentration of major ionic species has the following order:  $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{H}^+$ . The mean  $\text{SO}_4^{2-}$  is observed to be higher than  $\text{NO}_3^-$ . The relative contributions of sulfate and nitrate ions to the acidity of Mersin precipitation were found to be 71 % and 29 %, respectively. Comparison of the anthropogenic sulfate and nitrate concentrations with the literature data suggest that Mersin atmosphere is not heavily loaded by these ions and there is not serious air pollution problem within the city. Relatively higher  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations measured near the center of Mersin suggest increased pollution from local anthropogenic sources, e.g., residential heating, industrial and/or traffic emissions.

**Key Words:** Eastern Mediterranean, Mersin, Major ions, Acid rain, Alkaline rains.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 102Y144 No'lu proje ve Mersin Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen BAP-FEFKB (TÖ) 2004-3 No'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamı yönlendiren ve destekleyen tez danışmanı hocam Sayın Doç. Dr. Türkan ÖZSOY'a, deneysel aşamadaki özverili çalışmalarından dolayı bitirme tezi öğrencileri Ayşe YURDAKUL, Anya BEYTAROĞLU, Ayşegül COŞKUN, Duygu Selen SERİN ve Eyüp TÜRKOĞLU'na, grafik çizimleri konusundaki katkılarından dolayı dostum Derya ŞAHİN'e, tez hazırlama sürecinde gösterdiği anlayıştan dolayı çalıştığım Biyomer Biyoteknolojik Ürünler San. ve Tic. Ltd. Şti. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın İhsan MUTLU'ya, yüksek lisans eğitimim boyunca hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

HPLC ve ICP-AES analizleri sırasındaki destek ve yardımları için Mustafa Kemal Üniversitesi Öğretim Üyeleri Sayın Y. Doç. Dr. Abdullah ÖKSÜZ, Sayın Y. Doç. Dr. Kemal SANGÜN ve Merkez Araştırma Laboratuvarı Teknik Personeline, deneysel aşamanın başlangıcında sağladığı de-iyonize su için Kromsan Teknik Müdürü Sayın Turgut ELER'e, analizlerin bir kısmını laboratuvarında gerçekleştirmemize olanak sağlayan Doç. Dr. Serpil ÜNYAYAR'a ve laboratuvardaki yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Ayşin GÖZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZ</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1. HAVA KİRLETİCİLERİ VE KAYNAKLARI .....	4
2.1.1. Birincil Kirleticiler .....	4
2.1.2. İkincil Kirleticiler .....	5
2.2. YAŞ ÇÖKELME VE YAĞMUR SULARININ ASİTLİĞİ .....	6
2.3. ASİTLİĞİN NÖTRALİZASYONU .....	8
2.4. ATMOSFERDE ALKALİ TÜRLER .....	9
2.5. KIZIL YAĞMURLAR .....	10
2.6. ÜLKEMİZDE GERÇEKLEŞTİRİLEN İLGİLİ ÇALIŞMALAR ....	11
2.7. MERSİN'İN İKLİMİ VE METEOROLOJİSİ .....	12

<b>3. MATERYAL ve METOD</b> .....	14
3.1. YAĞMUR SUYUNUN ÖRNEKLENMESİ .....	14
3.1.1. Örnekleme İstasyonları .....	14
3.1.2. Örnek Kaplarının Hazırlanması .....	16
3.1.3. Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması .....	17
3.2. ANALİZLER .....	18
3.2.1. pH ve İletkenlik Ölçümü .....	18
3.2.2. Amonyum Analizi .....	18
3.2.3. HPLC ile Temel Anyonların Analizi .....	19
3.2.4. ICP-AES ile Temel Katyonların Analizi .....	20
3.3. VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ .....	20
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	23
4.1. YAĞIŞ VERİLERİ .....	23
4.2. GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR .....	25
4.3. İYON DEĞİŞİMLERİNİN YAĞMUR MİKTARINA BAĞLI DEĞİŞİMİ .....	26
4.4. PARAMETRELER ARASINDAKİ İKİLİ KORELASYON .....	28
4.5. YAĞMUR SULARININ ASİTLİĞİ ve İLETKENLİĞİ .....	29
4.5.1. pH .....	29

4.5.2. Elektriksel İletkenlik .....	30
4.5.3. İyon Derişimlerinin pH'a Bağlı Değişimi .....	32
4.5.4. Mersin'de Kızıl Yağmurlar .....	36
4.6. YAğMUR SULARININ İYONİK BİLEŞİMİ .....	37
4.6.1. İyonların Toplam İyonik Bütçeye Katkı Oranları .....	37
4.6.2. İyon Dengesi .....	38
4.6.3. İyon Derişimlerine Farklı Kaynakların Katkısı-İyonik Oranlar	40
4.6.4. Zenginleşme Faktörleri ( $EF_{deniz}$ ) .....	41
4.6.5. Nötralleşme Faktörleri .....	43
4.7. İYON DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAğLI DEğİŞİMİ .....	44
4.7.1. Zaman Serileri .....	44
4.7.2. Aylık Ortalamalar .....	49
4.8. İYON DERİŞİMLERİNİN YERE BAğLI DEğİŞİMİ .....	51
4.9. VERİLERİN LİTERATÜRDEKİ DEğERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI .....	52
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>54</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>62</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. WMO-QA/SAC tarafından simüle edilmiş asit yağmuru örneklerinde ölçülen değerler .....	21
Çizelge 4.1. Mersin’de 2004 yılı içinde toplanan yağmur örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar .....	25
Çizelge 4.2. Ölçülen parametreler arasındaki korelasyon matrisi .....	28
Çizelge 4.3 Mersin’de toplanan normal ve kızıl yağmurlara ait istatistiksel sonuçların karşılaştırılması .....	36
Çizelge 4.4. Mersin yağmurlarında ölçülen anyon ve katyonların toplam iyonik bütçeye katkı oranları .....	38
Çizelge 4.5. Mersin yağmurları için hesaplanan iyonik oranların deniz suyundaki oranlarla karşılaştırılması .....	41
Çizelge 4.6. Deniz (Sea-Salt-SS) ve diğer kaynaklardan (Non-Sea-Salt-NSS) iyon bütçesine olan katkı oranları .....	41
Çizelge 4.7. Mersin yağmurlarında ölçülen iyonların deniz suyuna göre zenginleşme faktörleri ( $EF_{deniz}$ ) .....	42
Çizelge 4.8. Mersin’de dört istasyondan toplanan yağmur örneklerinde ölçülen iyonların hacim ağırlıklı ortalamaları .....	51
Çizelge 4.9. Mersin yağmurlarında ölçülen pH, sülfat, nitrat, kalsiyum ve amonyum hacim ağırlıklı ortalama değerlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılması .....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Mersin’de yağmur suyu örnekleme istasyonları .....	14
Şekil 3.2.a. Elektronik yağış ölçer (Plüviograf) .....	15
Şekil 3.2.b. Elektronik yağış ölçerin kefesi ve veri yükleyicisi .....	16
Şekil 4.1. 2 No’lu istasyona 2004 yılı içerisinde düşen aylık yağış miktarlarının Mersin ili için 14 yıllık ortalama yağış değerleri ile karşılaştırılması .....	23
Şekil 4.2. 2 No’lu istasyonda yağış ölçerden okunan ve yağmur örnekleme kabından elde edilen yağış verilerinin karşılaştırılması .....	24
Şekil 4.3. Yağmur suyu hacmine (mL) karşı $\text{NH}_4^+$ derişimleri .....	27
Şekil 4.4. Mersin yağmurlarında ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı .....	29
Şekil 4.5.a.b.1 Nisan 2004 tarihinde Kuzey Afrika’dan kaynaklanan toz bulutunu gösteren uydu görüntüleri .....	31
Şekil 4.6.a. Mersin yağmurlarındaki kalsiyum derişimlerinin pH’a bağlı değişimi .....	33
Şekil 4.6.b. Mersin yağmurlarındaki sülfat derişimlerinin pH’a bağlı değişimi .....	33
Şekil 4.6.c. Mersin yağmurlarındaki klorür derişimlerinin pH’a bağlı değişimi .....	33

Şekil 4.6.d. Mersin yağmurlarındaki amonyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi .....	34
Şekil 4.6.e. Mersin yağmurlarındaki sodyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi .....	34
Şekil 4.6.f. Mersin yağmurlarındaki magnezyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi .....	34
Şekil 4.6.g. Mersin yağmurlarındaki nitrat derişimlerinin pH'a bağlı değişimi .....	35
Şekil 4.6.h. Mersin yağmurlarındaki potasyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi .....	35
Şekil 4.7. Mersin yağmurlarında ölçülen toplam anyon derişimlerinin toplam katyon derişimlerine göre dağılımı .....	39
Şekil 4.8.a. Mersin yağmurlarında ölçülen kalsiyum iyonu zaman serisi	45
Şekil 4.8.b. Mersin yağmurlarında ölçülen sülfat iyonu zaman serisi .....	45
Şekil 4.8.c. Mersin yağmurlarında ölçülen klorür iyonu zaman serisi ....	46
Şekil 4.8.d. Mersin yağmurlarında ölçülen amonyum iyonu zaman serisi	46
Şekil 4.8.e. Mersin yağmurlarında ölçülen sodyum iyonu zaman serisi ..	47
Şekil 4.8.f. Mersin yağmurlarında ölçülen magnezyum iyonu zaman serisi .....	47
Şekil 4.8.g. Mersin yağmurlarında ölçülen nitrat iyonu zaman serisi .....	48

Şekil 4.8.h. Mersin yağmurlarında ölçülen potasyum iyonu zaman serisi	48
Şekil 4.9.a. Mersin yağmurlarında sülfat iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi .....	49
Şekil 4.9.b. Mersin yağmurlarında nitrat iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi .....	50
Şekil 4.9.c. Mersin yağmurlarında amonyum iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi .....	50

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

**K<sub>a1</sub>** : 1. asitlik sabiti

**p<sub>CO2</sub>** : CO<sub>2</sub>'nin kısmi basıncı

**T** : Sıcaklık

**K<sub>H</sub>** : Henry sabiti

**PE** : Polietilen

**HDPE** : Yüksek yoğunluklu polietilen

**DBE** : Deniz Bilimleri Enstitüsü

**DMS** : Dimetil sülfür

**m** : Metre

**m<sup>2</sup>** : Metrekare

**cm** : Santimetre

**mm** : Milimetre

**μS** : Mikro siemens

**μeq** : Mikroekivalent

**μmol** : Mikromol

**VWM** : Hacim ağırlıklı ortalama (Volume weighted mean)

**s** : Saniye

**L** : Litre

**kg** : Kilogram

**A, B** : Hiperbolik regresyon katsayısı

**r** : Korelasyon katsayısı

**EF** : Zenginleşme faktörü ( Enrichment factor)

**Σ** : Toplam

**ss** : Deniz tuzundan kaynaklanan

**nss** : Deniz tuzundan kaynaklanmayan

**NF** : Nötralleşme faktörü

## 1. GİRİŞ

Doğal ya da antropojenik yollarla atmosfere salınan kirleticiler uzun ya da kısa menzilli bir taşınım neticesinde yağ ve/veya kuru çökme mekanizmaları yolu ile tekrar yeryüzüne dönerler. Pek çok kirleticinin atmosferden yeryüzüne taşınımında yağ çökme mekanizmaları, kuru çökmeye kıyasla daha önemli bir rol oynar [1]. Bu açıdan bakıldığında, yağ çökme örneklerinde kirletici parametrelerin kimyasal analizi ile yerel atmosferdeki hava kirliliğinin derecesi hakkında önemli bilgiler elde etmek mümkündür [2].

Hava kirleticilerinin en yaygın olanı  $SO_2$ 'dir. Her yıl tonlarca  $SO_2$  çeşitli kaynaklardan yayılarak atmosfere karışmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik üretmek amacıyla çok büyük miktarlarda katı ve sıvı yakıtlar yakan termik santrallerden oluşmaktadır.  $NO_x$ 'in atmosferdeki bulunuşu yaklaşık olarak yarı yarıya taşıt egsozu ve sabit yakma tesislerinden kaynaklanmaktadır.

Kirleticilerin yağmurla çökmesi ve bu çökmenin neden olacağı sonuçlar, ülkemizde çok az bilgi birikimi olan konulardan bir tanesidir. Yağ ve kuru çökme sonucunda atmosferden yeryüzüne geçen sülfat, nitrat gibi anyonlar, toksik metaller, kırsal bölgelerde toprağın ve göllerin asitleşmesine neden olmakta, kentlerde ise insan sağlığını doğrudan etkileyebilecek düzeylere erişmekte ve toprağa çökmeleri sonucunda da insanların özellikle çocukların sağlığını dolaylı olarak etkilemektedir. Endüstriyel faaliyetler, konutlarda ısınma amaçlı olarak kullanılan fosil kökenli yakıtlar, motorlu taşıtlardan çıkan egsoz gazları ve fosil yakıtlara dayalı olarak enerji üreten termik santraller faaliyetleri sonucu havayı kirletmekte, kükürt dioksit, azot oksitler, partikül madde ve hidrokarbon yaymaktadır. İki ile yedi gün arasında havada asılı kalabilen bu kirleticiler atmosferde çeşitli kimyasal reaksiyonlara uğrayarak zamanla çok uzaklara taşınabilmektedir. Bu kirleticiler, atmosferdeki su partikülleri ve diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sülfüroz asit ( $HSO_3$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve nitrik asit ( $HNO_3$ ) oluşumuna neden olmaktadır. Hiçbir yabancı maddeyle kirletilmemiş temiz atmosferde bile havanın bileşiminde bulunan karbondioksitin yağmur suyu içerisinde çözünmesine bağlı olarak yağmur suyu hafif asidik karakter taşır ve pH derecesi 5.6 civarındadır. Çeşitli yanma olayları sonucu

havaya karışan SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazlar atmosferde asit oluşumuna neden olmakta ve bunların yeryüzüne ulaşması ile asit yağmurlarını oluşturmaktadır. Bunların yeryüzüne dönüşleri kuru ve yaş asit depolanması sonucu oluşur. Bu gazlar atmosferde gaz çevrimine girerek nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) oluşumu ile sonuçlanan zincirleme reaksiyonları tamamlayarak asit yağmurlarının oluşmasını etkilemektedir.

Asit yağmurlarının bazı etkileri:

- En büyük etkisi ormanlar üzerinde olup, ağaçların en önemli organı olan yapraklardaki büyüme ve gelişmeyi engellemektedir.
- Asit yağmurları göl ve akarsularda asit dengesini bozarak, öncelikle duyarlı canlılar olmak üzere tüm canlıları etkilemekte, bazı türlerin de ölümüne yol açmaktadır.
- Yeryüzüne inen asit yağmurları, suya ve toprağa geçerek, onların fizyokimyasal yapısını değiştirmekte, neticede toprak ve suyla ilişkide olan canlılar etkilenmektedir.
- Tarihsel kalıntıların, çelik köprülerin, demiryollarının aşınmasına ve tahribatına neden olmaktadır.

Mersin, Türkiye'nin Doğu Akdeniz kıyısında yer alan sanayileşmiş bir kentidir. Mersin'in kuzeyi, Kuzeydoğu-Güneybatı istikametinde boydan boya uzanan Toros dağları ile çevrilidir. Nüfusunun özellikle son yıllarda hızla artmakta oluşu hava kirliliği problemlerini de beraberinde getirmektedir ve bugüne kadar Mersin il merkezinde İlçel Çevre İl Müdürlüğü'nün yaptığı kesikli SO<sub>2</sub> ve partikül madde ölçümleri dışında ciddi anlamda hava kirliliğini saptamaya yönelik herhangi bir araştırma çalışması yapılmamıştır.



Bu alışmada, Mersin'in farklı bölgelerinden seçilen dört farklı istasyondan bir yıl süre ile (Aralık 2003 - Ocak 2005) yağmur örnekleri toplanmıştır. Bu örneklerde pH ve iletkenlik ölümlerine ek olarak 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.

Çalışmanın amacı, Mersin yağmurlarının temel iyonik bileşimini saptamak, elde edilen sonuçları literatürdeki değerlerle kıyaslayarak şehrin hava kalitesi hakkında genel bir fikir edinebilmektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. HAVA KİRLETİCİLERİ VE KAYNAKLARI

Doğal hava bileşimini bozan bütün maddeler kirletici olarak tanımlanmasına rağmen bu maddeler genel olarak **Birincil** ve **İkincil kirleticiler** olarak sınıflandırılır. Doğal ya da antropojenik kaynaklardan doğrudan atmosfere salınanlara **birincil** (kükürt oksitler, azot oksitler, karbonmonoksit, partikül madde ve çeşitli hidrokarbonlar), atmosferde gaz fazında bulunan bileşenlerin, kısaca gaz-partikül dönüşümü adını verdiğimiz çeşitli kimyasal süreçlerden geçerek yoğunlaşması ile oluşanlara ise **ikincil kirleticiler** (ozon, sülfürik asit, nitrik asit) denir. Genel olarak havada askıda bulunan katı ve/veya sıvı parçacıklar şeklindeki aerosoller; hava kirliliği yaratmaları, küresel ölçekte yeryüzünün radyasyon bütçesi, dolayısı ile iklimi üzerinde önemli rol oynamaları ve kaynaklandıkları yerlerden çok uzak mesafelere kadar taşınabilmeleri nedeni ile son yıllarda üzerinde önemle durulan bir konudur [3].

#### 2.1.1. Birincil Kirleticiler

Doğal ve antropojenik kaynaklı olabilirler. Volkanlardan olan emisyonlar, orman yangınları, hayvan ve bitki artıklarının parçalanma ürünleri, yerkabuğundan kaynaklanan mineral toz ve okyanuslardan spre y şeklinde havaya yayılan deniz tuzu doğal kaynaklar arasında sayılırken, enerji üretimi ve endüstriyel üretim süreçleri sırasında yakılan fosil yakıtlar ile motorlu taşıt araçlarından kaynaklanan emisyonlar antropojenik kaynaklar sınıfındadır. Hava kirleticilerinin en yaygın olanı SO<sub>2</sub>'dir. Her yıl tonlarca SO<sub>2</sub> çeşitli kaynaklardan yayılarak atmosfere karışmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik üretmek amacıyla çok büyük miktarlarda katı ve sıvı yakıtlar yakan termik santrallerden oluşmaktadır. Atmosfere atılan NO<sub>x</sub>'in yaklaşık yarısı taşıt araçlarının egsozundan, diğer yarısı ise sabit yakma tesislerinden kaynaklanmaktadır.

### 2.1.2. İkincil Kirleticiler

Atmosferde en bol bulunan ikincil inorganik aerosol bileşenleri aşağıda verilmiştir:

Sülfürik asit,  $H_2SO_4$

Amonyum sülfat,  $(NH_4)_2SO_4$

Amonyum hidrojen sülfat,  $NH_4HSO_4$

Amonyum nitrat,  $NH_4NO_3$

Sodyum nitrat,  $NaNO_3$

Amonyum klorür,  $NH_4Cl$ .

PAN

Bu listeden de anlaşılacağı gibi; ikincil kirleticiler arasında en yaygın bulunanlar, atmosferdeki bolluk derecelerine göre sülfatlar, nitratlar ve klorürler şeklinde sıralanabilir.

**Sülfat** aerosolleri, genel olarak  $SO_2$ 'nin sülfürik aside oksitlenmesi ve daha sonra amonyak tarafından çeşitli derecelerde nötralizasyona uğraması sonucunda meydana gelir. Bunun dışında atmosferik sülfatın küçük bir kesimi, sülfürik asit üretiminden ve alçıtaşı (gypsum- $CaSO_4$ ) gibi sülfat minerallerini hammadde olarak kullanan endüstrilerden birincil kirletici şeklinde de kaynaklanabilmektedir. En iyi bilinen antropojenik  $SO_x$  kaynakları: Fosil yakıtlardır. Doğal sülfür kaynakları arasında ise okyanuslardan, karalardaki sulak alanlardan, toprak ve bitkilerden kaynaklanan biyojenik sülfür gazları, deniz tuzu partikülleri, volkanik emisyonlar, biyokütle (biyomass) yakımı ile toprak erozyonu ile atmosfere taşınan partiküller sayılabilir. Sülfat aerosollerinin  $SO_2$  dışındaki en önemli önsürücüsü denizdeki fitoplanktonlar tarafından üretilen dimetil sülfür (DMS -  $(CH_3)_2S$ ) bileşiğidir. Bu bileşik atmosferde sülfata oksitlenmektedir [4].

**Nitratlar**, azot oksitlerin ( $NO_x$ ) nitrik aside oksitlenmesi ve daha sonra amonyak ya da sodyum klorürle tepkimesi sonucunda oluşurlar. Atmosferik nitrat, sülfatın aksine büyük ölçüde antropojenik yollardan (fosil yakıtların yakılması, trafik emisyonları, nitrik asit ve gübre üretimi, vs.) kaynaklanırken tarımsal

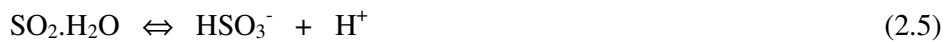
topraklardaki nitrifikasyon ve denitrifikasyon süreçleri ile gökyüzünde çakan şimşek olayları gibi doğal kaynaklar küçük ölçüde katkıda bulunur [5].

**Klorürler**, daha ziyade deniz tuzundan kaynaklanırlar. Atmosferdeki amonyak ve hidrojen klorür derişimi yüksek olduğunda ikincil amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) aerosolleri meydana gelir. Sülfat ve nitratın aksine ikincil klorür aerosollerinin atmosferik klorür derişimine olan katkısı oldukça küçüktür.

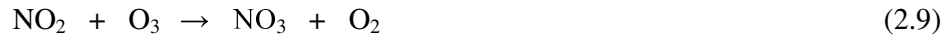
## 2.2. YAŞ ÇÖKELME VE YAĞMUR SULARININ ASİTLİĞİ

Yağmur suyunun asitliği, atmosferdeki asidik (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCOOH) ve bazik (NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) türlerin sulu ortamda uğradığı asit-baz tepkimelerinin dinamik bir sonucudur. Atmosferde gaz fazındaki kükürt (SO<sub>x</sub>) ve azot oksitler (NO<sub>x</sub>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> gibi temel asitlerin ön-sürücüleri olduklarından yağmur suyu içinde çözündüklerinde H<sup>+</sup>, sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ve nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) iyonlarına dönüşerek asit yağmurlarına neden olurlar [6]. Bu nedenle sülfat ve nitrat temel asidik anyonlar olarak adlandırılmaktadır.

Atmosferdeki SO<sub>2</sub>, homojen ve heterojen süreçlerle sülfürik aside dönüşür. Tepkimeler aşağıda verilmiştir [7]:



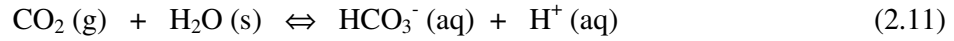
Azot oksitler ise gün ışığında hidroksil radikali, gece ise ozon vasıtası ile sırası ile nitrik asite ve nitrata dönüşürler. Tepkimeler aşağıdadır:



Amonyum derişiminin düşük olduğu deniz atmosferinde ise nitrik asit aşağıdaki tepkime uyarınca partikül nitrata dönüşür [8].



Atmosferin doğal bileşeni olan CO<sub>2</sub> de yine atmosferdeki su içerisinde çözüldüğünde zayıf bir asit olan karbonik asidi oluşturur (K<sub>a1</sub>= 4.45 x 10<sup>-7</sup>, T = 25°C).



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad (2.12)$$

Henry yasasına göre karbondioksitin çözünürlüğü, kısmi basıncı ile doğru orantılıdır:

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})] = K_H \times p_{\text{CO}_2} \quad (2.13)$$

Karbondioksit'in 25°C'daki Henry Sabiti, K<sub>H</sub> = 3.4 x 10<sup>-2</sup> mol/L.atm, atmosferdeki CO<sub>2</sub> derişimi 365 ppm olarak alınırsa kirletilmemiş temiz atmosferde yağmur suyunun pH'ı 5.6 olarak bulunur. Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak yağmur suyundaki bikarbonat iyonu derişimi de hesaplanabilir [9].

$$[\text{HCO}_3^-] = K_{a1} \cdot K_H \cdot p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] \quad (2.14)$$

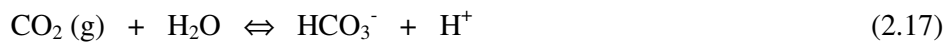
Yağmur sularının asitliğini etkileyen diğer bileşenler ise organik asitlerdir ve bunların arasında özellikle formik asit (HCOOH); metan (CH<sub>4</sub>) ve formaldehitin (HCHO) oksidasyonundan kaynaklanarak yağmur suyunun anyon derişimine katkıda bulunur [10]. Formik asit genelde zayıf bir asit olarak sınıflandırılmasına rağmen, yağmur suyunda pH > pK<sub>a</sub> olduğu zaman hemen tamamen ayrışmaya uğradığından (pH = 4.7'de ayrışma yüzdesi % 90) güçlü asitler kadar etkin bir proton vericisi gibi davranır [11]. Fakat bu bileşenlerin belirli bazı coğrafik bölgelerde asitliği önemli ölçüde değiştirmediği de ileri sürülmüştür [12].

### 2.3. ASİTLİĞİN NÖTRALİZASYONU

Atmosferde sadece asidik değil aynı zamanda alkali karakterli bileşenler de mevcuttur. Bunların en önemlileri de gaz fazındaki amonyak (NH<sub>3</sub>) ile aerosol kalsittir (CaCO<sub>3</sub>). Bu türler yağmur suyunun sahip olduğu pH derecelerinde kuvvetli baz gibi davranarak hidronyum (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) iyonları ile tepkimeye girerler ve sırası ile NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarını oluştururlar. Bu tepkimeler de yağmur suyunun pH'ının yükselmesine neden olur [13, 14].



Yağmur suyunda ölçülen amonyum derişimi, yağmur damlaları ile etkileşen amonyak miktarını yansıtmasına rağmen ölçülen bikarbonat derişimi gerçekte tepkiyen kalsit miktarının göstergesi değildir. Çünkü havanın doğal bileşenlerinden CO<sub>2</sub> de aşağıdaki denge tepkimesi uyarınca ortama bikarbonat iyonları sağlar;



Kalsitin suda çözünmesi ile bir mol kalsiyum iyonuna karşılık bir mol de bikarbonat iyonu açığa çıktığından yağmur suyunda ölçülen kalsiyum iyonu derişiminin alkali girdileri daha iyi temsil ettiği düşünölebilir.

Yağmur suyunda ölçölen nitrat ve amonyum derişimleri, doğrudan atmosferde mevcut nitrik asit ve amonyak miktarlarını yansıtmalarına rağmen sülfat ve kalsiyum derişimleri için durum biraz daha karmaşıktır. Çünkü bu iyonların atmosferdeki derişimlerine yine havadaki deniz tuzundan olan katkılar ihmal edilemeyecek seviyelerdedir.

#### 2. 4. ATMOSFERDEKİ ALKALİ TÜRLERİN KAYNAKLARI

Atmosferik amonyağın kaynağı, kırsal ve şehirsal bölgeler için tarımsal araziler ve buralarda geniş ölçüde kullanılan gübreler ile endüstriyel üretim süreçlerinde yakılan fosil yakıtlardır. Deniz atmosferi için ise en önemli kaynak deniz yüzeyinden olan salınımlardır. Karalardaki tarımsal araziler ile denizler ve diğer sucul ortamlardan atmosfere yayılan amonyağın doğal kaynağı ise bitki ve hayvan artıkları gibi biyolojik dokuların uğradığı anaerobik parçalanma süreçleridir. Bu kaynaklardan atmosfere salınan amonyak büyük ölçüde yağmur suları ile yıkanarak yeniden yeryüzeyine döner.

Atmosferdeki alkali türlerden aerosol kalsitin kaynağı ise, yerkabuğundan kaynaklanan mineral tozdur. Mineral tozun, özellikle kurak bölgelerden kaynaklandığı, atmosferik yollarla çok uzun mesafelere taşındıktan sonra karalara ve deniz yüzeylerine çökeldiğı iyi bilinen bir olgudur. Sahra Çölü'nün Doğı Akdeniz aerosollerinin yapısını etkileyen en önemli potansiyel kaynak bölgesi olduğı literatürde açıkça gösterilmiştir [15, 16, 17]. Bağımsız minerolojik analizler Sahra tozunun kalsit içeriğı bakımından zengin olduğunu kanıtlamaktadır. Örneğın, Batı Akdeniz'de, Korsika'da yapılan bir çalışmada bölgeye taşınan Sahra tozunun % 5-30 arasında kalsit ve biraz da alçıtaşı (gypsum-CaSO<sub>4</sub>) içerdiği bildirilmiştir [13]. Doğı Akdeniz'in Kilikya Baseni'nde yapılan bir çalışmada ise aerosollerin kalsit içeriğinin % 8-31 arasında değıştiğı rapor edilmektedir [18]. Bu tür toz taşınımı

olayları sırasında toplanan yağmur sularının pH'nın da yine Sahra tozunun yüksek kalsit içeriğine bağlı olarak aşırı derecede yükseldiği bildirilmektedir [13, 19, 20]. Akdeniz bölgesi için yağmur suyundaki asitliğin nötrleştirilmesinde Sahra'dan gerçekleşen toz taşınımının amonyağa oranla daha etkin bir rol oynadığı söylenebilir.

## 2.5. KIZIL YAĞMURLAR

Akdeniz'in güneyi Afrika kıtasındaki Sahra çölü ile, güney-doğusu ise Asya kıtasındaki Suudi Arabistan ve Suriye çölleri ile kuşatılmıştır. Küçük ve kapalı bir havza olması nedeni ile Akdeniz, mineral toz açısından son derece zengin bu kaynak bölgelerden atmosferik yollarla aktarılan toz girdisine karşı oldukça duyarlıdır. Bölgedeki klimatolojik koşullar da hava kütlelerinin sistematik olarak, özellikle ilkbahar aylarında Kuzey Afrika üzerinden taşınımına elverişlidir. Doğu Akdeniz bölgesi için hava kütleleri sonbahar aylarında daha ziyade Suudi Arabistan ve Ürdün üzerinden kaynaklanırken [21, 22]; Batı Akdeniz bölgesi için hava kütleleri çoğunlukla yaz aylarında aynı bölgeden kaynaklanmaktadır [23].

İlkbaharda (Mart-Mayıs) Kuzey Afrika üzerinde oluşan alçak basınç alanı oldukça etkindir ve Sahra siklonu cephe sistemleri ile birlikte hareket ederken, rüzgar yönünde ani değişimler, sıcaklıkta belirgin bir azalma, barometrik basınçta düşüş ve yağmur şeklinde çökme görülür. Böyle bir sistemle birlikte taşınan mineral toz ise demir içeriği bakımından zengin oluşu nedeniyle kıvılcık renkte olup bu taşınımına paralel meydana gelen yağmurlar “kıvılcık yağmur” olarak adlandırılmaktadır [24, 20]. ODTÜ Erdemli DBE Yerleşkesinin liman mendireğinde kurulu bulunan istasyonda 1991-1992 ve 1996-1998 tarihleri arasında toplanan aerosol örneklerinin eser element derişimleri, minerolojik bileşimleri ve eş zamanlı hava kütlelerinin yörüngeleri, uzaktan algılama verileri ve uzun mesafeli atmosferik toz taşınım model sonuçları ile birlikte incelenmiş ve yine benzer sonuçlara ulaşılmıştır [25].



## 2.6. ÜLKEMİZDE GERÇEKLEŞTİRİLEN İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Son yıllarda ülkemizde yürütülen atmosferik çalışmalar, özellikle Akdeniz bölgesi aerosollerinin eser elementel bileşimi konusunda önemli bir bilgi birikimi sağlamıştır [26, 27, 28]. Antalya [29, 30] ve İzmir [31] yakınlarında gerçekleştirilen araştırmalar yağmur suyunun gerek iyonik, gerekse eser elementel bileşimi konusunda önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Adı geçen çalışmaların çoğu antropojenik kaynakların doğrudan etkisi altında bulunmayan, yerel emisyon kaynaklarından etkilenmeyen kırsal bölgelerde gerçekleştirildiğinden elde edilen sonuçlar bir ölçüde kırsal bölge ya da bölgesel background atmosferi temsil etmektedir.

Ülkemizin Ege Bölgesi'nde, İzmir yakınlarında, endüstriyel emisyonların etkisi altında kalan bir kırsal bölgede gerçekleştirilen çalışmada ise yağmur sularının büyük ölçüde çevredeki tarım arazilerinde kullanılan gübrelerden kaynaklanan amonyak tarafından nötralleştirildiği, mineral tozun kalsit içeriğinin ise bu nötralleşme sürecine olan katkısının sadece % 16 seviyesinde olduğu rapor edilmiştir [31].

Ankara'da gerçekleştirilen bir çalışmada; sülfat, nitrat ve kalsiyum iyonlarının yağmur suyunun temel bileşenleri olduğu belirlenmiştir. Sülfatla kalsiyum iyonları arasında gözlenen yüksek korelasyona bağlı olarak da sülfatın atmosferde daha çok kalsiyum sülfat formunda bulunduğu rapor edilmiştir. Ankara'daki yağmur suları, havada yüksek miktarlarda mevcut mineral toz partikülleri tarafından nötralize edilmektedir. Bunun sonucu olarak da örneklerin % 70'inden fazlasında pH değeri 5.6'dan yüksek bulunmuştur [32].

Mersin'in 40 km kadar batısında yer alan ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'nde yağ çökme ile ilgili olarak bugüne kadar gerçekleştirilen araştırmalar ise deniz bilimlerine yönelik oldukça spesifik amaçlı olmasına rağmen [33] Kilikya Baseni'ne yağın yağmurların asidik ya da bazik karakteri hakkında genel bir fikir verecek niteliktedir [20]. Kuzeydoğu Akdeniz'de gerçekleştirilen bu çalışmada,

atmosferin yoğun miktarda, kurak bölgelerden düzensiz olarak taşınan mineral tozla yüklü olduğu rapor edilmiştir.

Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu İskenderun Körfezi'nde gerçekleştirilen bir çalışmada, şehrin farklı bölgelerinden toplanan yağmur örneklerinde analiz edilen element ve iyon derişimlerinin, mevsimsel olarak değişim gösterdiği ve çoğunlukla endüstriyel aktivitelerden ve rüzgarın yönünden etkilendiği ortaya konmuştur. Şehrin sanayi bölgesine yakın kesiminden toplanan yağmur örneklerinde daha düşük pH değerleri ölçülmüştür. Nitrat ve metalik iyon derişimleri geniş bir aralıkta değişkenlik göstermekte, sanayi bölgesinde kalsiyum ve demir derişimleri daha yüksek ölçülmektedir. Sanayinin etkisi altındaki kentte özellikle, antropojenik kaynaklı iyon derişimleri oldukça yüksek bulunmuştur [34].

İstanbul'da yağmur suyunun iyonik bileşimini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada ise kış aylarında ısınma amaçlı fosil yakıtların kullanımına bağlı olarak antropojenik iyon (nitrat ve sülfat) derişimlerinde yükselme gözlenmiştir. Sülfat ve nitrat iyonu derişimleri, Aralık-Mart döneminde toplanan yağmur örneklerinde oldukça yüksek, Nisan-Ekim dönemine ait örneklerde ise oldukça düşüktür. pH değerleri 2.4 - 8.5 arasında değişmektedir. Örneklerin %18.6'sı asidiktir (pH < 5.6). Bu çalışmada, kalsiyum sülfat ile amonyum sülfat türlerinin, anyon-katyon arasında gözlenen yüksek korelasyonlar nedeniyle asitliğin nötralleşmesinden sorumlu olduğu ileri sürülmüştür [35].

## 2.7. 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 18.6 °C dir. 50 yıllık gözlemlerde saptanan en yüksek sıcaklık 40 °C, en düşük sıcaklık ise -6.6 °C dir. Yaz aylarının ortalama sıcaklığı 25-33 °C arasında, kış aylarında ise 9-15 °C arasında değişmektedir. Deniz kıyısında kışın kar yağışı görülmez ancak Toroslar'ın eteklerinde ve kentin yayla kesimlerinde değişen miktarlarda kar yağışı gerçekleşmektedir [36].

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 rüzgar hızı 2.4 m/s’dir. Kuzeyli rüzgarlar az da olsa kış aylarında görülür.

Mersin Meteoroloji İstasyonu’ndan alınan uzun dönemli verilere göre yıllık toplam yağış miktarı 593.4 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 62 olup yıllık ortalama kapalı gün sayısı 45.2 dir. Mersin’de 50 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  $\text{kg}^2$ ’ye ulaşmıştır (Mersin Meteoroloji İl Müdürlüğü). Bunun dışında ölçülen en yüksek günlük yağış değeri 24 Ocak 1984’te 109 mm olarak gerçekleşmiştir. 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. Günlük ortalama güneşlenme süresi 7.4 saat olup yaz aylarında bu süre 8-10 saat arasında değişir. Bağıl nem ortalaması % 72 olup ortalama nem aylara göre % 65 - % 75 arasında değişmektedir [36].

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. YAĞMUR SUYUNUN ÖRNEKLENMESİ

##### 3.1.1. Örneklem İstasyonları

Mersin, 550.000 nüfuslu; petrol rafinerisi ve depoları, termal güç santrali, soda, krom, gübre ve cam endüstrisi gibi pek çok sanayi dalını bünyesinde barındıran bir kentimizdir. Endüstriyel kuruluşlar kentin doğu yakasında yer almaktadır. Yağmur örnekleme için kentin yerleşim bölgeleri içinde dört farklı istasyon belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Mersin’de yağmur suyu örnekleme istasyonları

1. istasyon, Toros Dağları eteğinde yer alan ve rakımın yaklaşık 60 m olduğu Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampüsü’dür. Kampüs tarım arazileri ve limon bahçeleri ile çevrilidir. 30 cm çaplı HDPE’den (yüksek yoğunluklu polietilen) yapılmış örnekleme kapları, merkezi ısıtma sistemi ile ısıtılan ve bacası bulunmayan Mersin Meslek Yüksek Okulu’nun (MMYO) çatısına yerleştirilmiştir.

2. istasyon, yeni gelişen, çoğunlukla bahçe içinde müstakil evlerin bulunduğu Yenişehir-Menteş Mahallesi’nde özel bir binanın çatısıdır. Özel bir örnekleme

düzeneğine sahip Elektronik yağış-ölçer(AkımElektronik, Pluviograph, Model PHD5-02) bu istasyona kurulmuştur. Yağış ölçer iki parçadan oluşmuş bir sistemdir (Şekil 3.2.a). Üst kısmında bulunan yağış toplama ağzı 200 cm<sup>2</sup>'lik yüzey alana sahiptir ve bu bölüm kapalı bir hazne içerisinde bir kefe ile bir veri yükleyici (data logger) içermektedir (Şekil 3.2.b). Sistemin alt kısmındaki kutu içerisinde ise PE (polietilen) malzemeden yapılmış yağmur örnekleme kabı bulunmaktadır.



Şekil 3.2.a. Elektronik Yağış Ölçer (Plüviograf)

Kefe, plastik bir malzemeden yapılmış olup kapasitesi 0.1 mm ve 0.2 mm yağış ölçmeye ayarlıdır (Şekil 3.2.b). Kefe, üzerinde önceden ayarlanan miktarda yağmur suyu biriktiğinde sağa veya sola devrilerek veri yükleyicinin hafızasına 1 puls'luk sinyal iletmekte ve yağış verileri, veri yükleyicinin 32 Kbyte'lık hafızasında depolanmaktadır. Veri yükleyicide biriken yağış verileri, plüviografin ilk kurulduğu yıl, ay, gün, saat, dakika, saniye, toplam puls, toplam yağış ve batarya (Lityum pil) ömrü ile birlikte, aletin sayısal ekranından okunabilmektedir.



Şekil 3.2.b. Elektronik Yağış Ölçer'in kefi ve veri yükleyicisi.

Nüfus yoğunluğunun fazla olduğu kent merkezinde yer alan 3. ve 4. istasyonlar ise sırası ile Çamlıbel'de elektrikle ısıtılan özel bir binanın çatısı ve Metropol civarında yer alan yine elektrikle ısıtılan bir iş merkezinin çatısı olup evsel ısıtma ve trafikten kaynaklanan kirleticilerin doğrudan etkisi altında bulunmaktadır.

### 3.1.2. Örnek Kaplarının Hazırlanması

Yağmur örnekleri 30 cm çapında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) den üretilmiş kaplarda toplanmış, anyon ile katyon analizleri için ayrı kaplar kullanılmıştır. Anyon analizi için toplanan örneklerde ek olarak pH, iletkenlik ve amonyum ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katyon analizlerinin yapılacağı örnekler için kullanılan kaplar ve cam malzemeler deterjanla yıkandıktan sonra % 10'luk  $\text{HNO}_3$  yıkama çözeltisi içinde bekletilmiş, ardından saf su ile ve de-iyonize su ile iyice çalkalanmıştır. Kullanılan yıkama çözeltisi (% 10'luk  $\text{HNO}_3$ ) ölçülen temel

anyonlardan nitrat iyonu içerdiğinden anyon örneklerinin toplandığı kapların temizliğinde sadece deterjanlı su ve de-iyonize su kullanılmıştır.

### 3.1.3. Ön Hazırlık ve Örneklerin Saklanması

Örnekler, yağmurun kesilmesinden hemen sonra mümkün olan en kısa sürede, kapların kapakları kapatılmış bir şekilde laboratuara ulaştırılmıştır. Analiz öncesi her iki örnek kabında toplanan yağmur hacmi volumetrik cam kaplarla ölçülmüştür.

Anyon kabındaki yağmur suyu örneği Millipore filtreleme düzeneği kullanılarak 0.22 µm'lik filtre kağıdından (Sartorius, sellüloz asetat) süzöldükten sonra farklı analizler için alt örneklere ayrılmıştır. Bu amaçla HDPE'den yapılmış 100 mL'lik örnek kapları kullanılmış ve örnekler HPLC'deki analizlere kadar + 4°C sıcaklıkta, buzdolabında saklanmıştır.

Amonyum analizi için ayrılan örnekler ise bu bileşenin kararsız oluşu nedeniyle mümkün olan en kısa sürede (ilk üç gün içerisinde) analiz edilmiştir.

Katyon kabındaki yağmur suyu örnekleri ise yine Millipore filtreleme düzeneği kullanılarak 0.45 µm'lik membran filtre kağıdından (MFS Micro Filtration System, sellüloz asetat) süzölmüş ve 250 mL'lik PET şişelere aktarılmıştır. Örneklere; koruma amacı ile MERCK 100452 Mavi bant, % 65'lik derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilmiş ve ilave edilecek asidin miktarı, örneğin pH'ı 1-2 arasında kalacak şekilde ayarlanmıştır. Katyon örnekleri ICP-AES'deki analizlere kadar + 4°C sıcaklıkta, buzdolabında saklanmıştır.

Örnekleme istasyonlarında yağmurun kesilmesinin ardından laboratuara getirilen örnekleme kaplarının yerine temiz örnekleme kapları konulmuştur. Örnekleme kapları yağmurun kesilmesini takiben laboratuara ulaştırıldığı için, aralıklarla yağmurun yağdığı durumda aynı gün içerisinde birden fazla örnekleme sözü konusu olmuştur. Bu tür örnekleme "ardıl örnekleme" olarak nitelendirilmiştir.

## 3.2. ANALİZLER

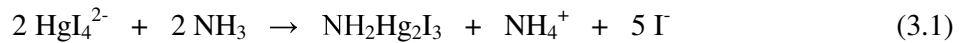
### 3.2.1. pH ve İletkenlik Ölçümü

Anyon kabında toplanan yağmur örnekleri filtrelendikten sonra pH ölçümü için;  $\pm 0.01$  pH birimi duyarlılıkla ölçüm yapan, sıcaklık kontrollü bir pH-metre (Mettler Toledo MP 120) kullanılmıştır. pH-metre belirli aralıklarla ve uzun bir süre kullanılmadı ise ölçüm öncesi pH'ı 4.01, 7.01 ve 10.01 olan tampon çözeltilere karşı kalibre edilmiştir. pH ölçümü sırasında cam beherdeki örneğe daldırılan elektrod hafif bir şekilde kesintisiz karıştırılmış ve elektrod tamamen kararlı bir hale ulaştıktan sonra okunan değer kaydedilmiştir.

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

### 3.2.2. Amonyum Analizi

Amonyum, spektrofotometrik Nessler Yöntemi ile ve Shimadzu UV-1601 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Nessler reaktifi, aşağıdaki tepkime uyarınca ortamdaki amonyum katyonu ile sarı renkli kompleks oluşturmaktadır:



$\text{HgI}_2$  (MERCK 104428), KI (MERCK 105043) ve NaOH (MERCK 106469) karışımından elde edilen Nessler reaktifi koyu renkli şişede ve + 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Stok standart çözelti, 105 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat süre ile kurutulan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'den (MERCK 101143, Suprapur) hazırlanmış ve bu çözelti + 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Stok standart çözelti 6 ay boyunca kararlıdır. Kalibrasyon



denklemini elde etmek için kullanılan standartlar, her analiz öncesi stok standart çözeltilerden uygun derişimlerde seyreltilerek, taze hazırlanmıştır.

Analiz öncesi standart çözeltilere ve örneklere Nessler reaktifi ilave edilmiş ve 10 dakika sonra standart ve örnek çözeltilerin absorpsansları 425 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede ölçülmüştür. Standart çözeltiler için elde edilen absorpsans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denklemden yararlanılarak örneklerin amonyum derişimi hesaplanmıştır.

### 3.2.3. HPLC ile Temel Anyonların Analizi

Temel anyon analizleri (Sülfat, Nitrat ve Klorür) için Mustafa Kemal Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan otomatik örnekleyicili, VYDAC 302 IC anyon değişim kolonu ile teçhiz edilen HP1090 model HPLC cihazı kullanılmıştır. Sistem bilgisayar kontrollü olup pik alanları bir yazılım programı ile hesaplanmıştır. Kullanılan dedektör 100 µL hacimli akış hücresine sahip UV-DAD dedektörüdür. Örnekler içinde kalan en ince partiküller bile anyon kolonunu tıkaıabileceğinden tüm örnekler analiz öncesi 0.22 µm'lik membran filtre kağıtlarından süzölmüştür. Taşıyıcı faz olarak pH'ı di-sodyum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , MERCK 106308) tampon çözeltisi ile 4.94'e ayarlanmış 1 mM'lık ftalik asit ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , MERCK 109611) çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti kolona verilmeden önce 30 dakika süre ile ultrasonik banyoda tutularak gaz kabarcıklarından arındırılmıştır. Klorür, nitrat ve sülfat iyonları için kalibrasyon eğrileri sırası ile 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10.0 mg/L derişimlerdeki standart NaCl (MERCK 106406 Suprapur),  $\text{NaNO}_3$  (MERCK 106546 Suprapur) ve  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (MERCK 105152 Suprapur) çözeltilerinin alete enjekte edilmesi ile hazırlanmış, örnekler için elde edilen pik alanları bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak bilgisayar yazılım programı tarafından hesaplanmıştır.

### 3.2.4. ICP-AES ile Temel Katyonların Analizi

Temel katyonlar Mustafa Kemal Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PC Pentium III ile kontrol edilen Varian Liberty-II Model Plasma 96, ICP-AES sistemi ile analiz edilmiştir. Cihaz "axial torch" ile ateşlenmekte olup plazma gücü 1.0 kW'dır. İntegrasyon süresi 1.5 s'dir ve her bir örnek için 3 okumanın ortalamasını vermektedir. Katyonlar için farklı derişimlerdeki standart çözeltiler (minimum 5 adet), 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimli MERCK CertiPUR ICP multi-element Standard çözelti IV'den seyreltilerek hazırlanmıştır.

### 3.3. VERİLERİN KALİTE KONTROLÜ

Tüm 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 30. İnterkalibrasyon Programı simüle asit yağmuru örnekleri kullanılmıştır. Bu örneklerin analizinden elde edilen sonuçlar doğru değerlerle karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. WMO-QA/SAC tarafından simüle edilmiş asit yağmuru örneklerinde ölçülen değerler (parantez içinde verilen değerler doğru değerlerdir).

Parametre	30 / No.1	30 / No.2	30 / No.3
pH	5.27 (5.36)	4.33 (4.42)	4.99 (4.99)
İletkenlik ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	12.0 (11.6)	42.0 (42.6)	21.0 (21.3)
$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.919 (0.919)	0.696 (0.706)	0.780 (0.810)
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.688 (0.556)	1.300 (1.044)	0.417 (0.362)
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.391 (0.391)	0.436 (0.447)	0.272 (0.277)
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.224 (2.281)	2.085 (2.080)	1.611 (1.619)
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.488 (0.465)	0.297 (0.260)	0.265 (0.240)
$\text{K}^+$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.280 (0.290)	0.275 (0.279)	0.192 (0.183)
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.083 (0.078)	0.016 (0.015)	0.139 (0.123)
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.344 (0.468)	0.173 (0.189)	1.244 (1.123)

Çizelge 3.1'deki değerler kullanılarak ölçülen her parametre için bağıl hata hesaplanmış ve pH, iletkenlik, sülfat, nitrat ve klorür ölçümlerinde analitik doğruluğun % 3.7'nin altında olduğu bulunmuştur. Potasyum için analitik doğruluk % 5'in altında iken sodyum ve magnezyum için % 6.4 - % 13.0 arasında değişmektedir. Amonyum ölçümlerinde ise hata oranının yüksek olduğu saptanmıştır. Bağıl hata % 15 - % 24.5 gibi oldukça yüksek değerler arasında değişmektedir. Kolorimetrik Nessler yöntemi ile yapılan tüm ölçümlerde bulunan değerler doğru değerlerin üzerindedir. Bu nedenle gelecekte gerçekleştirilecek olan benzer çalışmalarda öncelikli olarak amonyum ölçümlerinde hatanın nereden kaynaklandığı belirlenmelidir.

Amonyum ölçümlerinde hata spektrofotometrenin kendisinden (örneğin cihazın uzun süre kalibre edilmemiş olması) ya da yöntemden kaynaklanmış olabilir. Bunu belirleyebilmek için farklı bir spektrofotometrede aynı yöntemle paralel ölçümler yapılmalı, hatanın aletten kaynaklanıp kaynaklanmadığı belirlendikten

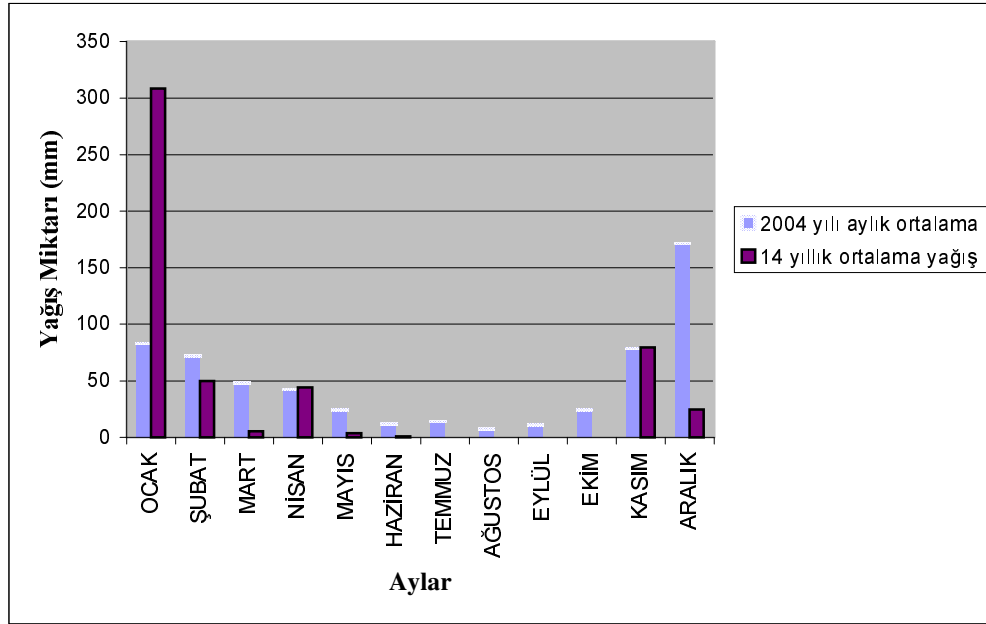
sonra farklı bir yöntemle, örneğin kolorimetrik indofenol yöntemi ile paralel ölçümler yapılarak hangi yöntemin daha doğru sonuç vereceği araştırılmalıdır.

Analizler sırasında hazırlanan laboratuvar blank'lerine ek olarak örnekleme dönemi boyunca tüm istasyonlardan aralıklarla 5 adet saha blank alınmış ve bunlar da yağmur örneklerine uygulanan aynı yöntemlerle analiz edilmişlerdir. Tüm iyonlar için saha blankler'inde ölçülen derişimler her parametre için belirlenen tayin sınırının altında bulunmuştur. Temel anyon ve katyonların tayin edilebilen en küçük derişimleri (detection limit) blank ölçümlerinin standart sapmalarının üç katı olarak belirlenmiştir. Buna göre temel anyonlardan klorür, nitrat ve sülfat iyonları için tayin sınırları sırası ile; 0.075, 0.070 ve 0.090 mg/L, temel katyonlardan sodyum, kalsiyum, potasyum ve magnezyum için tayin sınırları sırası ile; 0.004, 0.010, 0.005 ve 0.003 mg/L olarak bulunmuştur. Amonyum için bulunan tayin sınırı 0.005 mg/L'dir. Tüm iyonlar için herhangi bir örnekten hazırlanan 7 alt örnek analiz edilmiş ve sonuçların standart sapması ortalama değere bölünerek varyasyon katsayısı (tekrarlanabilirlik) hesaplanmıştır. Güvenilir bir analitik çalışmada varyasyon katsayısının % 10'un altında bulunması gereklidir. Klorür, nitrat, sülfat, sodyum, kalsiyum, potasyum, magnezyum ve amonyum iyonları için bulunan değerler sırası ile % 7.2, % 3.8, % 4.1, % 0.9, % 0.3, % 4.1, % 1.3 ve % 9.8 dir ve tüm iyonlar için varyasyon katsayısı % 10'un altında bulunmuştur

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. YAĞIŞ VERİLERİ

Mersin, Menteş Mahallesi'nde yer alan 2 No'lu istasyondan toplanan yağmur örneklerinin miktarı iki yolla ölçülmüş ve bu veriler Mersin Meteoroloji İstasyonu'ndan elde edilen son 14 yıllık (1990-2003) ortalama yağış verileri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Şekil 4.1). Örnekleme dönemi boyunca gözlenen en düşük aylık yağış miktarı 3.8 mm ile Mayıs ayında, en yüksek aylık yağış miktarı ise 314.6 mm ile Ocak ayında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.1. 2 No'lu istasyona 2004 yılı içerisinde düşen aylık yağış miktarlarının (koyu renkli sütunlar) Mersin ili için 14 yıllık ortalama yağış değerler (açık renkli sütunlar) ile karşılaştırılması.

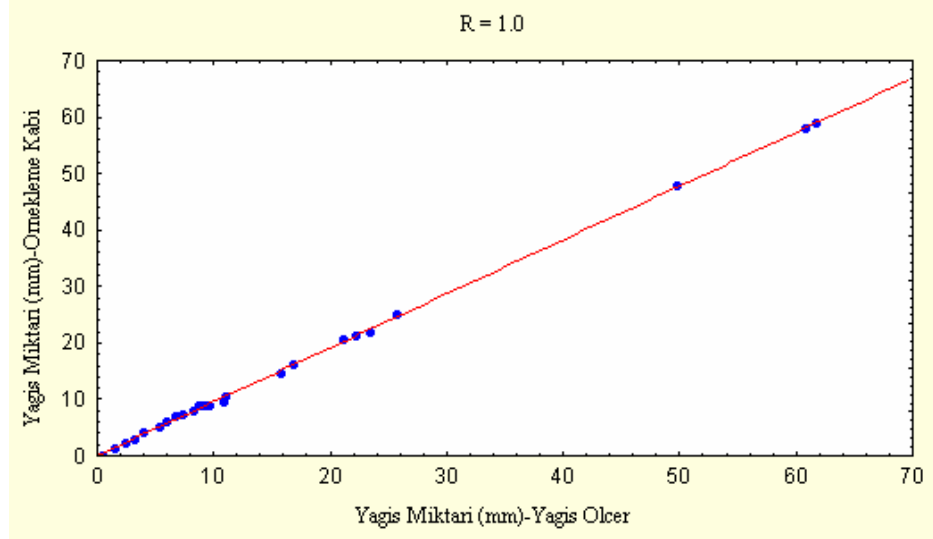
Örneklemin yapıldığı 2004 yılı içerisinde 2 No'lu istasyona düşen toplam yağış miktarı 530 mm olup 12 ay süresince gerçekleşen 55 yağış olayında  $m^2$ 'ye düşen ortalama yağış miktarı 9.6 kg'dır (min. 0.2 mm-max. 61.8 mm). 2004 yılında

Mersin'e düşen yağış miktarı, Mersin Meteoroloji İl Müdürlüğü'nün uzun dönemli ölçümlerine dayalı yıllık ortalama yağış miktarının (593.4 mm) oldukça altındadır ve son 14 yıllık aylık yağış ortalamalarına paralel bir değişim sergilememektedir.

Bir yıllık örnekleme dönemi boyunca 2 No'lu istasyonda  $m^2$ 'ye düşen yağış miktarı iki yolla belirlenmiştir:

1. İstasyonda mevcut yağış ölçerden yapılan okuma (mm-Yağış Ölçer) (Şekil 4.2).
2. Yağmur sularının örneklendiği kapların yüzey alanından yararlanılarak yapılan hesaplama (mm-Örnekleme Kabı).

İki farklı yolla ölçülen yağış miktarları birbirlerine karşı grafiğe geçirilmiş, 2 No'lu istasyona ait tüm veriler temelinde bu iki yağış miktarı arasındaki korelasyon katsayısı  $R = 1.0$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 2 No'lu istasyonda Yağış Ölçerden Okunan ve Yağmur Örnekleme Kabından Elde Edilen Yağış Verilerinin Karşılaştırılması.

## 4.2. GENEL İSTATİSTİKSEL SONUÇLAR

Aralık 2003 – Ocak 2005 arasındaki bir yıl boyunca Mersin'in farklı yerleşim bölgelerinde belirlenmiş 4 istasyondan toplanan 157 adet yağmur örneklerinde pH ve iletkenlik ölçümlerine ek olarak temel anyon ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ve temel katyon ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Mersin'de 2004 yılı içinde toplanan yağmur örneklerinde ölçülen parametrelere ait genel istatistiksel sonuçlar. İletkenlik değerlerine  $25^\circ\text{C}$  için sıcaklık düzeltmesi uygulanmış olup birimi  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'dir. Temel iyon derişimleri ise  $\mu\text{eq L}^{-1}$  cinsinden verilmiştir. VWM (Volume Weighted Mean) Hacim Ağırlıklı Ortalamayı ifade eder.

Parametre	Örnek Sayısı	Arit. Ort.	VWM	Geo. Ort.	Ortanca	En düşük	En yüksek
pH	156	6.93±0.72	6.79	6.90	6.99	4.82	8.45
İletkenlik	156	96.45±209.09		37.88	33.00	0	1439.58
$\text{Cl}^-$	155	191.83±655.64	72.42	59.74	53.21	5.98	6524.58
$\text{NO}_3^-$	155	86.18±156.19	26.93	38.89	30.91	3.61	1047.35
$\text{SO}_4^{2-}$	155	206.98±448.75	73.19	93.46	80.99	9.89	3182.70
$\text{NH}_4^+$	146	118.41±105.45	61.41	79.00	85.97	1.86	618.13
$\text{Na}^+$	153	160.90±677.73	41.73	32.58	32.50	0.36	7411.15
$\text{K}^+$	153	28.38±85.15	4.78	5.15	5.27	0.03	722.04
$\text{Ca}^{2+}$	153	602.59±1280.42	171.60	177.36	166.81	1.73	9323.28
$\text{Mg}^{2+}$	153	79.35±599.16	33.72	9.39	8.39	0.29	7336.87
$\text{H}^+$	156	0.56±1.64	0.65	0.12	0.10	0.004	15.14

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi tüm parametrelerin değışim aralığı çok geniş, aritmetik ortalamaların standart sapmaları çok yüksektir. Bu sonuçlar, meteorolojik koşullarda, atmosferdeki fiziksel ve kimyasal dönüşüm süreçlerinde, bileşenlerin kaynak emisyonlarında ve her yağış olayında toplanan yağmur miktarının farklı

olmasına bağılı olarak meydana gelen büyük değişkenliğin bir göstergesidir. Çizelge 4.1’de aritmetik ortalamaların yanı sıra geometrik ortalamaların ve ortanca (median) değerlerin verilmesinin nedeni bu ortalamaların ekstrem değerlerden etkilenmemesi nedeni ile genel ortalamaları daha gerçeğçi olarak temsil etmesidir.

Örneğin, 153 adet yağmur suyu örneğinde ölçülen  $SO_4^{2-}$  derişimlerinin aritmetik ortalaması  $206.98 \pm 448.75 \mu\text{eq L}^{-1}$  bulunurken geometrik ortalama ile ( $93.46 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) ortanca değer ( $80.99 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) birbirlerine oldukça yakındır.

#### 4.3. İYON DERİŞİMLERİNİN YAĞMUR MİKTARINA BAĞLI DEĞİŞİMİ

Analiz edilen parametreler sulu fazda çözünmüş iyonlar olduğundan derişimler yağmur miktarının bir fonksiyonudur ve yağmur hacmi arttıkça seyrelme sonucunda derişimler azalır. Bu çalışmada da iyon derişimlerinin toplanan yağmur örneği hacmine bağılı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Yağmur hacminin fazla olduğu örneklerde tüm iyon derişimleri, seyrelmenin etkisi ile oldukça düşük ölçülmüştür. Ayrıca ardıl örneklemelelerin yapıldığı yağış olaylarında ikinci ya da üçüncü olarak örneklenen yağmur sularının iyon derişimlerinde dereceli bir azalma olduğu belirlenmiştir. Örneğin, 21 Nisan 2004 tarihinde meydana gelen yağış olayında 2 No’lu istasyondan ardıl örneklemeleler yapılmış ve alınan üç yağmur suyu örneğinde ölçülen nitrat derişimleri sırası ile  $271.95 \mu\text{eq L}^{-1}$ ,  $34.84 \mu\text{eq L}^{-1}$  ve  $6.13 \mu\text{eq L}^{-1}$  bulunmuştur.

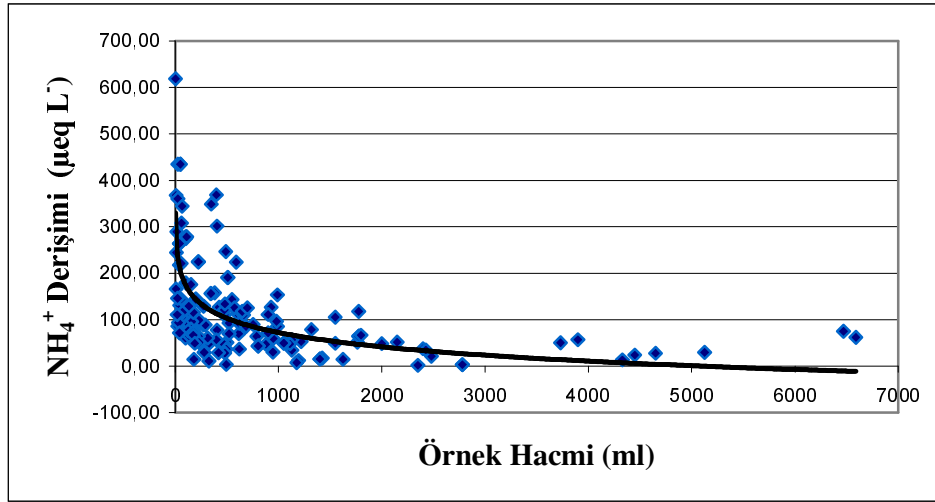
Aynı yağış olayında yapılan ardıl örneklemelelerde hiperbolik seyrelme profilleri elde edilmiştir [37]. Hiperbolik seyrelme profilleri;

$$C = A + B/V \quad (4.1)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu eşitlikte C: yağmur suyunda çözünmüş bileşen derişimi, V: yağmur suyu hacmi (mL), A ve B ise hiperbolik regresyon katsayılarıdır. A yağmur damlalarında çözünmüş bileşenin background derişiminin,



B ise aynı bileşenin yıkanma verimliliğinin bir ölçüsüdür. Bir başka ifade ile; A, yağmurun yağmadığı durumda bulut suyunda çözünmüş bileşen derişimini, B ise yağmur damlaları yere düşerken içinde çözünen bileşen derişimini ifade etmektedir. Bu terim özellikle yağmur hacminin çok düşük olduğu durumlarda önemlidir. Bu çalışmada analiz edilen her bir iyon için bulunan derişimler yağmur hacmine karşı grafiğe geçirilmiş ve tüm iyonların da hiperbolik seyrelme profili sergilediği gözlenmiştir. Şekil 4.3'te amonyum iyonunun seyrelme profili verilmiştir. Bu şekilde farklı yağış olaylarına ait veriler aynı grafik içerisinde sunulduğundan verilerin saçılma dereceleri birbirlerinden oldukça farklıdır. Çünkü her yağış süreci farklı koşullarda gelişmektedir, örneğin her yağış öncesi atmosferdeki aerosol yükü ve yağmur suyunun pH'ı değişkenlik göstermektedir.



Şekil 4.3. Yağmur suyu hacmine (mL) karşı  $\text{NH}_4^+$  derişimleri. Verilere en iyi uyan hiperbolik eğri ( $y = 378.82 + 44.402/x$ ,  $R = 0.40$ ) kesiksiz çizgi ile gösterilmiştir.

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

#### 4.4. PARAMETRELER ARASINDAKİ İKİLİ KORELASYON

Ölçülen türler arasındaki ikili korelasyon 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 149 veri için hesaplanmış ve Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Ölçülen parametreler arasındaki korelasyon matrisi

	Hacim (mL)	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Hacim (mL)	1.00										
H <sup>+</sup>	0.01	1.00									
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.38	0.14	1.00								
Ca <sup>2+</sup>	-0.22	-0.08	0.50	1.00							
K <sup>+</sup>	-0.18	-0.05	0.39	0.65	1.00						
Mg <sup>2+</sup>	-0.07	-0.02	0.06	0.63	0.46	1.00					
Na <sup>+</sup>	-0.13	-0.04	0.36	0.76	0.78	0.75	1.00				
Cl <sup>-</sup>	-0.12	-0.04	0.37	0.52	0.76	0.26	0.81	1.00			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.25	-0.06	0.64	0.70	0.69	0.38	0.71	0.70	1.00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.20	-0.06	0.48	0.74	0.81	0.64	0.93	0.84	0.83	1.00	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.24	-0.10	0.20	0.31	0.29	0.19	0.33	0.31	0.25	0.32	1.00

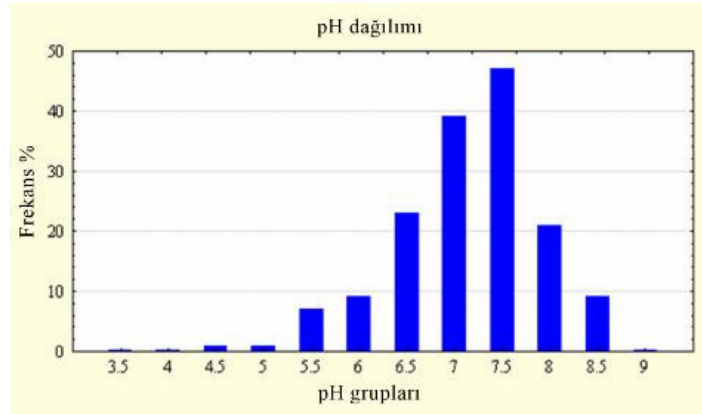
Çizelge 4.2’de ölçülen tüm iyon derişimleri yağmur miktarı ile ters korelasyon içersindedir. Bu da türlerin atmosferden ilk düşen yağmur ile birlikte yıkandığını ve daha sonra yağın yağmurun iyon derişimlerinin seyrelmesine neden

olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısı  $r = 0.30$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $r = 0.93$ ),  $\text{NaCl}$  ( $r = 0.81$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $r = 0.81$ ),  $\text{KCl}$  ( $r = 0.76$ ) ve  $\text{CaSO}_4$  ( $r = 0.74$ ) olduğu sonucu çıkarılabilir.

#### 4.5.YAĞMUR SULARININ ASİTLİĞİ ve İLETKENLİĞİ

##### 4.5.1. pH

Mersin’de bir yıl boyunca (Aralık 2003-Ocak 2005) dört farklı istasyondan toplanan 157 yağmur örneğinde ölçülen pH değerlerinin yüzde frekans dağılımı Şekil 4.4’te sunulmuştur. Örneklerin % 95’i, atmosferik karbondioksit ile dengede olan yağmur suyunun pH’ının 5.6 olduğu düşünülürse, alkali karakterlidir. Hacim ağırlıklı ortalama pH 6.79 bulunmuştur (Çizelge 4.1).



Şekil 4.4. Mersin yağmurlarında ölçülen pH değerlerinin frekans dağılımı.

Yağmur sularında gözlenen alkalitenin nedeni ise Mersin atmosferinde mevcut kalker ( $\text{CaCO}_3$ ) içeriği yüksek mineral tozdur. Bu toz yerel kaynaklı olabileceği gibi uzun mesafeli atmosferik taşınım yolu ile Kuzey Afrika, Ortadoğu ve Arap Yarımadası’ndaki kurak bölgelerden Mersin bölgesine taşınmaktadır [20].

Atmosferde askıda bulunan, kalsiyum, karbonat / bikarbonat içeriği açısından zengin mineral tozlar yağmur suyunun asitliğini nötrleştirmektedir. Örneklerin sadece 8'i asidik yağış olarak değerlendirilebilir. Düşük pH değerlerine ( $\text{pH} < 5.6$ ) sahip bu örnekler, sürekli yağışlı günlerde ardıl örnekleme yapıldığında havadaki tozlar yıkandıktan sonra toplanan ikincil veya üçüncül örneklerdir. Örneğin 21 Nisan 2004 tarihinde yapılan ardıl örneklemeelerde toplanan yağmur sularının pH değerleri sırası ile 7.65, 5.97 ve 5.12 olarak ölçülmüştür.

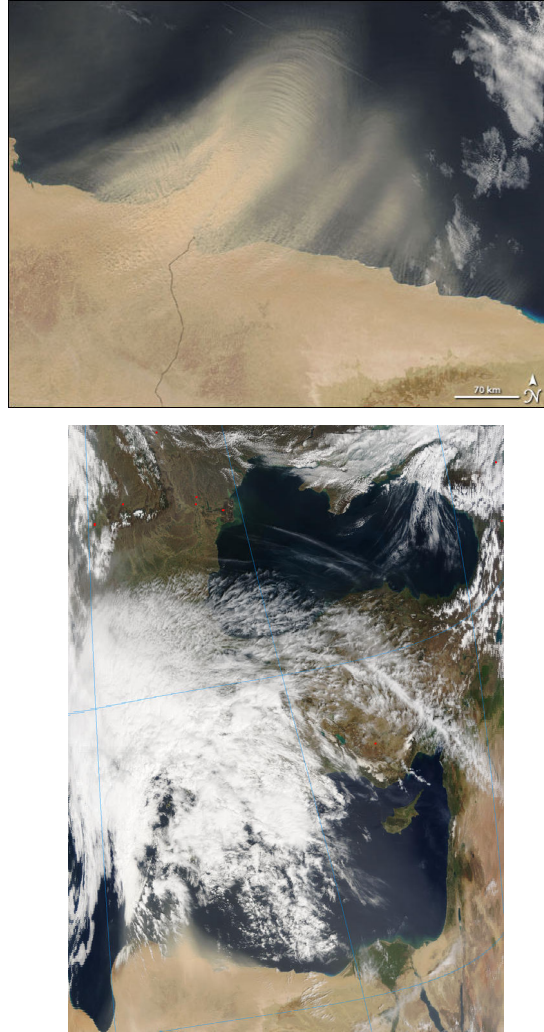
#### 4.5.2. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik; yağmur suyunun elektrik akımını iletme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Suların iletkenlik değeri, içinde iyonize olmuş maddelerin toplam derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Çözünmüş iyonların hareketliliği, yükü ve derişimi iletkenliğe etki eden diğer faktörlerdir. Saf suyun iletkenliği  $0.5 - 2 \mu\text{S}/\text{cm}$  arasında olup zamanla yükselebilir.

Elektriksel iletkenlik mikrosiemens ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) cinsinden ifade edilmektedir. Elektrolitik iletkenlik, metalik iletkenliğin tersine sıcaklık arttıkça yükselir ve her  $1^\circ\text{C}$ 'lık 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.

Mersin'de yağmur sularının elektriksel iletkenliğinin oldukça geniş bir aralıkta değiştiği gözlenmiştir ( $0 - 1456 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). 156 örneğin iletkenlik değerinin geometrik ortalaması  $39.7 \pm 3.5 \mu\text{S cm}^{-1}$ , aritmetik ortalaması ise  $97.3 \pm 208.2 \mu\text{S cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. En yüksek iletkenlik değerleri mineral toz içeriği yüksek, **kızıl yağmur** olarak nitelendirilebilen örneklere aittir. Bu örneklerin çözünmüş katı içeriği oldukça yüksektir ve mineral toz yüzeylerinin iyon adsorplama kapasitelerinin yüksek oluşu ve ek olarak sıvı-katı fazlar arasındaki adsorpsiyon-desorpsiyon süreçleri nedeniyle iletkenlik değerleri yükselmektedir. Örneğin, 1 Nisan 2004 tarihinde Sahra Çölü'nden episodik toz taşınımı gerçekleşmiş ve bu olaya ait uydu görüntüsü Şekil 4.5.a ve b'de sunulmuştur. Mineral toz taşınımını

takiben 2 Nisan 2004 tarihinde Mersin'e yağan yağmurlar örneklenmiş ve 1, 2 ve 3 No'lu istasyonlardan toplanan örneklerin iletkenlik değerleri sırası ile 1150, 812 ve 1456  $\mu\text{S cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler veri setine ait en yüksek iletkenlik değerleridir. Örnekleme dönemi boyunca toplanan 18 adet kızıl yağmur suyunda ölçülen iletkenlik değerlerinin geometrik ortalaması  $211.6 \pm 3.5 \mu\text{S cm}^{-1}$  olup bu değer, geri kalan 138 adet normal yağmur suyuna ait geometrik ortalamadan ( $32.0 \pm 3.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) yaklaşık 7 kat daha yüksektir (Çizelge 4.2). Buna benzer sonuçlar ODTÜ-Erdemli Yerleşkesi'nden toplanan yağmur suları için de rapor edilmiştir [38].



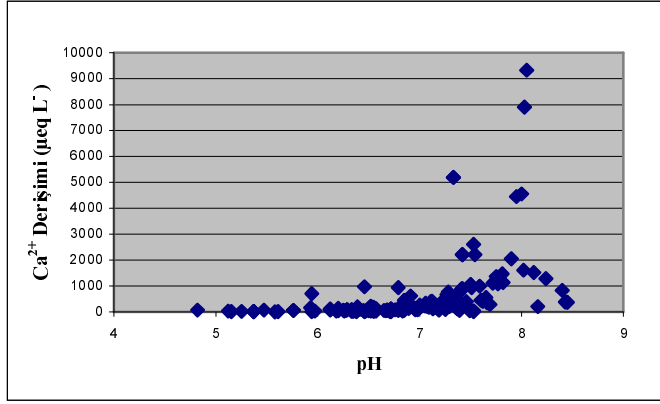
Şekil 4.5.a.b. 1 Nisan 2004 tarihinde Kuzey Afrika'dan kaynaklanan toz bulutunu gösteren uydu görüntüleri. [39].

Sürekli yağışın olduğu günlerde yapılan ardıl örneklemelelerde atmosferdeki tozların ve askıdaki diğer materyallerin yıkanmış olması nedeniyle örneklerin iletkenlikleri sıfıra çok yakın değerlerde ölçülmüştür. Örneğin, 31 Ocak 2004 -1 Şubat 2004 tarihleri arasında 1 No'lu istasyondan yapılan üç ardıl örneklemede ölçülen iletkenlik değerleri sırası ile  $22 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,  $18 \mu\text{S cm}^{-1}$  ve  $0 \mu\text{S cm}^{-1}$  (de-iyonize suya eşdeğer) olarak bulunmuştur.

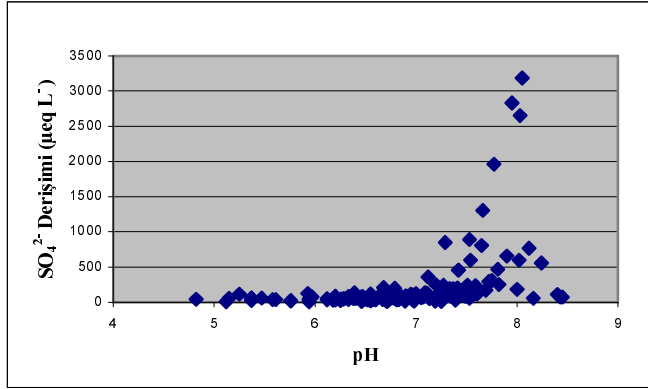
#### 4.5.3. İyon Derişimlerinin pH'a Bağlı Değişimi

Yağmur suyu 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'ı son derece önemli bir faktördür. Özellikle atmosferde antropojenik kökenli eser elementlerin çözünmüş-partikül çeşitliliği pH'a bağlıdır [40, 41].

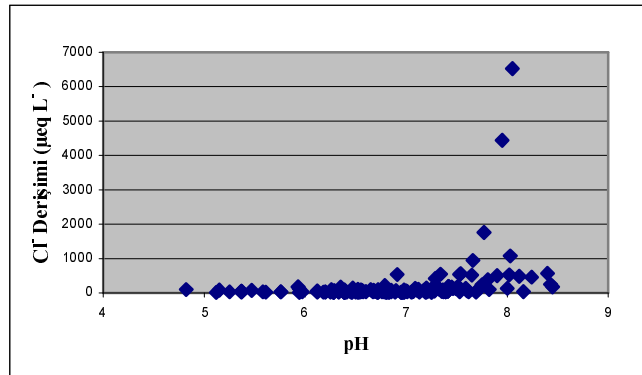
Bu çalışmada yağmur sularının sadece çözünmüş fazında ölçülen tüm iyonlar, çözünürlükleri son derece yüksek olan temel anyon ve katyonlar olduğundan yağmur sularının partikül fazları analiz edilmemiştir. Ankara'da yağmur suyu ile ilgili yapılan bir çalışmada temel katyonların çözünürlük dereceleri incelenmiş ve  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Na}^+$ 'nın çözünürlük dereceleri sırası ile  $\% 68.2 \pm 28.5$ ,  $\% 61.1 \pm 26.6$ ,  $\% 94.0 \pm 9.8$  ve  $\% 76.2 \pm 20.3$  olarak bulunmuştur [42]. Şekil 4.6.a,b,c,d,e,f,g,h'de Mersin yağmurlarında ölçülen çözünmüş iyon derişimleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir.



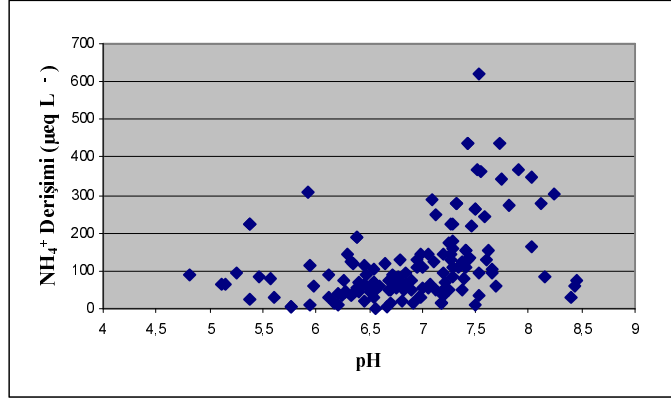
Şekil 4. 6.a. Mersin yağmurlarında kalsiyum iyonu derişimlerinin pH'a bağılı değişimi



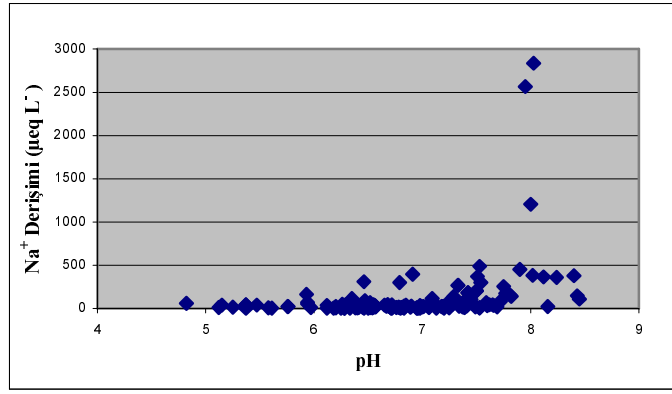
Şekil 4.6.b. Mersin yağmurlarında sülfat derişimlerinin pH'a bağılı değişimi



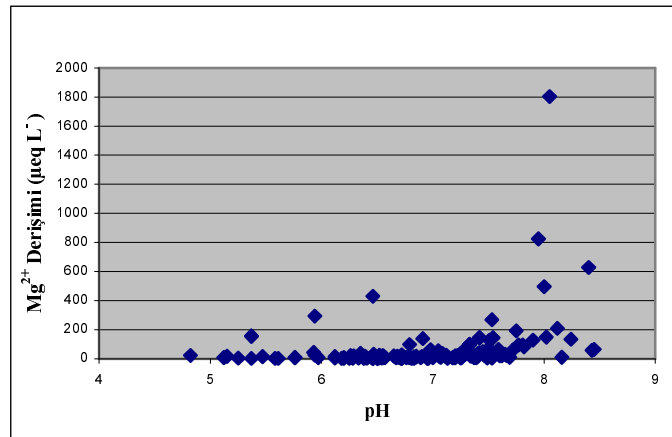
Şekil 4.6.c. Mersin yağmurlarında klorür derişimlerinin pH'a bağılı değişimi



Şekil 4.6.d. Mersin yağmurlarında amonyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi

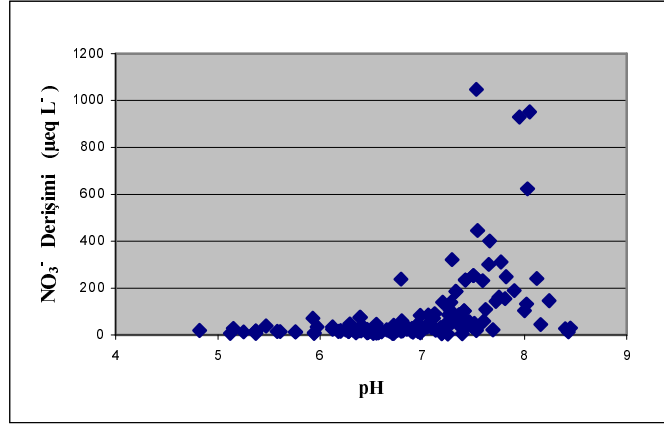


Şekil 4.6.e. Mersin yağmurlarında sodyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi

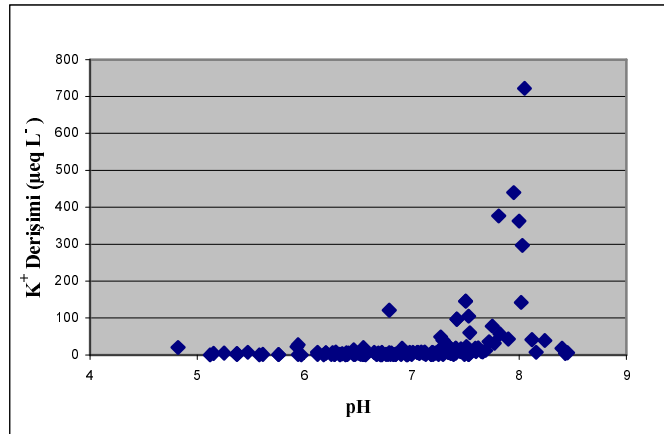


Şekil 4.6.f. Mersin yağmurlarında magnezyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi





Şekil 4.6.g. Mersin yağmurlarında nitrat derişimlerinin pH'a bağlı değişimi



Şekil 4.6.h. Mersin yağmurlarında potasyum derişimlerinin pH'a bağlı değişimi

Yukarıdaki grafikler incelendiğinde amonyum dışındaki tüm iyonlar için yüksek pH değerlerinde derişimlerin yükseldiği görülmektedir. Yüksek pH değerlerinin ölçüldüğü bu örnekler genelde yüksek oranda mineral toz partiküller içeren kızıl yağmur örnekleridir. Mineral toz partiküllerin iyon adsorplama kapasitesinin yüksek olmasına bağlı olarak bu örneklerde tüm iyon derişimleri de yüksek ölçülmüştür.

#### 4.5.4. Mersin’de Kızıl Yağmurlar

Tüm örnekleme dönemi boyunca 4 istasyondan toplam 18 adet yüksek oranda mineral toz içeren kızıl yağmur örneklenmiştir. Örneğin, 2 Nisan 2004 tarihinde tüm istasyonlardan toplanan örnekler yüksek oranda kızıl renkli mineral toz partikülleri içermektedir. Bu olayın nedeni 1 Nisan 2004 tarihinde Sahra Çölü’nden gerçekleşen episodik mineral toz taşınımıdır (Şekil 4.5.a,b). Atmosferden yıkanan mineral tozu yağmur sularının iyonik bütçesine ne ölçüde katkıda bulunduğunu anlayabilmek amacı ile örnekleme dönemi boyunca toplanan 18 adet kızıl yağmura ait veri seti ortalamaları ayrı olarak hesaplanmış ve bulunan değerler geri kalan 139 adet normal yağmur örneklerine ait ortalamalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Mersin’de toplanan normal ve kızıl yağmurlara ait istatistiksel sonuçların karşılaştırılması. İyon derişimleri  $\mu\text{eq L}^{-1}$  cinsinden hacim ağırlıklı ortalamalar olup iletkenlik değerleri  $\mu\text{S cm}^{-1}$  cinsinden geometrik ortalamalar olarak sunulmuştur.

Parametre	Örnek Sayısı		Normal Yağmur (139)	Kızıl Yağmur (18)
	Normal Yağmur	Kızıl Yağmur		
pH	139	17	6.67±0.65	8.35±0.25
İletkenlik	138	18	32.0 ± 3.0	211.6 ± 3.5
Cl <sup>-</sup>	138	17	57.47±118.51	544.82±2161.37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	138	17	24.61±76.62	100.28±367.06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	138	17	64.96±160.20	333.07±1144.49
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	135	17	58.83±97.37	144.36±134.45
Na <sup>+</sup>	136	17	29.72±68.97	435.35±2375.29
K <sup>+</sup>	136	17	3.27±23.82	44±239.68
Ca <sup>2+</sup>	136	17	139.66±714.70	1218.78±2982.51
Mg <sup>2+</sup>	136	17	20.42±53.04	469.68±3495.47
H <sup>+</sup>	139	17	0.67±1.73	0.061±0.03

Çizelge 4.3'teki değerler karşılaştırıldığında mineral toz içeren kızıl yağmurlarda ölçülen hidronyum iyonu dışındaki tüm iyon derişimlerinin normal yağmurlarda ölçülen değerlerden sırası ile yaklaşık 10, 4, 5, 2, 15, 15, 9, 23 misli daha yüksek olduğu görülmektedir. En fazla artış sırası ile magnezyum, sodyum, potasyum ve klorür iyonlarına aittir. Hidronyum iyonunda ise mineral tozun yüksek kalsit içeriğinin yağmur sularındaki asidik anyonları tamponlamasına bağlı olarak yaklaşık  $10^1$  basamak seviyesinde bir azalma meydana gelmiştir.

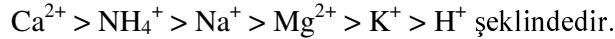
#### 4.6. YAĞMUR SULARININ İYONİK BİLEŞİMİ

##### 4.6.1. İyonların Toplam İyonik Bütçeye Katkı Oranları

Temel iyonların hacim ağırlıklı ortalama derişimleri  $Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > NO_3^- > K^+ > H^+$  sırasında bulunmuştur (Çizelge 4.1). Bu derişim sıralaması, anyonlar temelinde;



Katyonlar temelinde ise;



Sülfat ve klorür anyonlarının hacim ağırlıklı ortalama derişimleri arasındaki farklılık çok azdır. En yüksek derişimlere sahip iyonlar temelde topraktan kaynaklanan kalsiyum katyonu ile deniz tuzundan kaynaklanan klorür anyonudur. İkinci sırada yer alan sülfat'ın kaynağı ise temelde antropojenik kaynaklar olmak üzere deniz tuzu ve toprak'tır. Bu iki iyonun toplamı, iyonların toplam derişiminin % 50'sinden de fazladır. Bu da bir ölçüde Mersin atmosferinde doğal kaynakların etkin olduğunu göstermektedir. Yüzde temelinde her bir iyonun toplam iyonik bütçeye olan katkısı hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

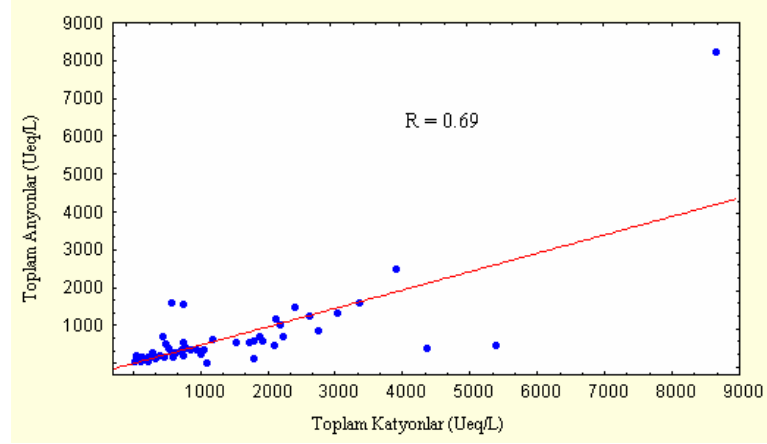
Antropojenik türler olarak değerlendirilen  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının toplam iyonik bütçe içerisindeki yüzdesi toplam % 33.6 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Mersin Yağmurlarında Ölçülen Anyon ve Katyonların Toplam İyonik Bütçeye Katkı Oranları

İyon	Derişim ( $\mu\text{eq/L}$ )	İyon/ $\Sigma$ İyon	Katyon/ $\Sigma$ Katyon	Anyon/ $\Sigma$ Anyon
$\text{Ca}^{2+}$	171.60	35.3	54.7	
$\text{Cl}^-$	72.42	14.9		42.0
$\text{SO}_4^{2-}$	73.19	15.0		42.4
$\text{NH}_4^+$	61.41	12.6	19.6	
$\text{Na}^+$	41.73	8.6	13.3	
$\text{Mg}^{2+}$	33.72	6.9	10.7	
$\text{NO}_3^-$	26.93	5.5		15.6
$\text{K}^+$	4.78	1.0	1.5	
$\text{H}^+$	0.65	0.1	0.2	

#### 4.6.2. İyon Dengesi

Anyonların toplam derişiminin, katyonların toplam derişimine oranı ( $\Sigma$ anyon)/( $\Sigma$ katyon) analizlerin eksiksiz yapıldığının, ölçümlerin tam olduğunun bir göstergesidir. Temel anyon ve katyonların tamamının ölçüldüğü durumda bu oranın 1.0 çıkması gerekir. 1.0 değerinden olan sapmalar ise bazı temel iyonların ölçülmemiş olduğunun ya da tüm iyonların ölçüldüğü durumda analizlerin hatalı yapıldığının bir göstergesidir. Mersin yağmurlarında ölçülen toplam katyon derişimleri ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{H}^+$ ) toplam anyon derişimlerine ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{Cl}^-$ ) karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.7’de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Mersin yağmurlarında ölçülen toplam anyon derişimlerinin toplam katyon derişimlerine göre dağılımı

Mersin yağmurları için bulunan  $(\sum \text{anyon})/(\sum \text{katyon})$  oranı hacim ağırlıklı ortalamalar cinsinden 0.54'tür. Aritmetik ortalamalar cinsinden bu değer  $0.64 \pm 0.46$  olarak hesaplanmıştır. Parametreler arasındaki korelasyon katsayısı ise  $R = 0.69$  olarak bulunmuştur. Bu oranın 1.0 değerinin oldukça altında çıkması analizlere dahil edilmeyen temel bir anyon daha bulunduğunu göstermektedir. Eksik anyon için iki olasılık söz konusudur. Bunlardan birincisi; format, asetat gibi organik anyonlar, ikincisi ise bikarbonat anyonudur. Literatürde özellikle ekvatorial bölge gibi tropik alanlarda organik anyonların toplam anyon kütesine olan katkısının % 30'lara kadar çıkabildiği [43], ancak orta enlemlerde bu anyonların katkısının ihmal edilebilir düzeylerde olduğu bildirilmiştir [44]. Mersin'in içinde yer aldığı Kilikya baseni kalker kayaçlarla kaplı olduğundan atmosferde mevcut olan aerosol kalsitin çözünmesinden kaynaklanan bikarbonat anyonunun, ölçümlerimizde eksik olan anyon olduğu sonucuna varılabilir. Bu anyonu doğrudan ölçen herhangi bir yöntem olmadığından bikarbonat derişimini, pH ve bu anyon arasındaki teorik ilişkiden yararlanarak hesaplamak olasıdır. Bikarbonat anyonu, yağmur suyunun  $\text{pH} > 5.0$  olduğu durumda anyon dengesini büyük oranda etkilemekte  $\text{pH} < 5.0$  olduğu durumda ise derişimi ihmal edilebilir düzeylere inmektedir [45]. Mersin yağmurlarının hacim ağırlıklı pH ortalaması 6.79 olduğundan bikarbonat derişiminin oldukça yüksek bulunacağı sonucu çıkarılabilir. Giriş bölümünde verilen

$$[\text{HCO}_3^-] = K_{a1} \cdot K_H \cdot p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] \quad (4.2)$$

eşitliği ile ölçülen pH değerlerinden hesaplanan bikarbonat anyonlarının hacim ağırlıklı ortalama değeri  $168.29 \pm 0.015 \mu\text{eq L}^{-1}$  olarak bulunur. Bu değer ölçülen anyonların toplam derişimine ( $168.98 \mu\text{eq/L}$ ) eşdeğerdır ve bu derişim iyon dengesi hesabına dahil edilirse hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde  $(\Sigma\text{anyon})/(\Sigma\text{katyon})$  oranı 1.07 olarak bulunur. Aritmetik ortalamalar temelinde ise bu oran  $0.90 \pm 0.76$  değerindedir.

#### 4.6.3. İyon Derişimlerine Farklı Kaynakların Katkısı - İyonik Oranlar

Mersin yağmurlarında ölçülen iyon derişimlerine denizden ve diğer kaynaklardan (toprak, antropojenik ve tanımlanmamış doğal kaynaklar) katkıları hesaplayabilmek için bu iyonların deniz tuzu içindeki oranlarından ve zenginleşme faktörlerinden (Enrichment Factors-EF) yararlanılmıştır. Bu hesaplamalarda yağmur suyunda ölçülen tüm sodyumun denizden kaynaklandığı varsayılarak sodyum referans element olarak kullanılmıştır. Yağmur sularında ölçülen iyonların deniz tuzundan kaynaklanmayan ( $X_{\text{nss}}$ ) fraksiyonlarını hesaplayabilmek için aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$X_{\text{nss}} = X_{\text{yağmur}} - [(\text{Na}_{\text{yağmur}}) * (X/\text{Na})_{\text{denizsuyu}}] \quad (4.3)$$

Deniz suyundaki iyonik oranlar için ise, 1982'de deniz suyu için verilen ortalama iyon derişimlerinden yararlanılmıştır [46]. Mersin yağmurlarında hesaplanan iyon oranları, deniz suyundaki oranlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Mersin yağmurları için hesaplanan iyonik oranların deniz suyundaki oranlarla karşılaştırılması [46].

Oran	Deniz suyu	Yağmur suyu
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	1.17	1.65
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	0.12	1.64
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0.043	3.89
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0.23	0.78
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0.021	0.10

Mersin yağmurlarında hesaplanan iyonik oranlar deniz suyundaki oranlardan daha yüksek bulunmuştur. Bu da yağmur suyunda çözünen iyon derişimlerine toprak ve antropojenik kaynaklar gibi başka kaynaklardan farklı derecelerde katkılar olduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.6. Deniz (Sea-Salt-SS) ve diğer kaynaklardan (Non-Sea-Salt-NSS) iyon bütçesine olan katkı oranları.

İyon	SS (%)	NSS (%)	Olası diğer kaynak
Cl <sup>-</sup>	80	20	Antropojenik
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	92	Antropojenik, toprak
Ca <sup>2+</sup>	1	99	Toprak, çimento
Mg <sup>2+</sup>	30	70	Toprak, bitkiler
K <sup>+</sup>	21	79	Toprak, bitkiler

#### 4.6.4. Zenginleşme Faktörleri

Atmosferdeki iyonların kaynakları hakkında nitel bilgi edinebilmek amacı ile kullanılan yöntemlerden birisi Faktör Analizi, diğeri ise Zenginleşme Faktörleridir. Zenginleşme Faktörleri; ölçülen iyonların yerkabuğuna ya da denizsel kaynaklarına

oranla yağmur suyu ya da aerosol içinde ne ölçüde zenginleştiğini ya da fakirleştiğini gösteren değerlerdir [47, 48]. İlk kez Zoller ve arkadaşları tarafından atmosferik çalışmalarda kullanılan ve çift normalizasyon tekniğinin uygulandığı bu hesaplama aşağıdaki formüllerle ifade edilmiştir [49]. Eğer bir iyonun yağmur suyu içindeki derişimi, tamamen havadaki deniz tuzundan kaynaklanıyorsa bu iyon için  $EF_{deniz}$  değeri 1.0 olacaktır. 1.0 değerinin üzerinde bulunan değerler farklı kaynakların katkısı sonucunda o iyonun deniz suyuna göre zenginleştiğini ifade eder.

$$EF_{yerkabuğu} = (x/Al)_{yağmur} / (x/Al)_{yerkabuğu} \quad (4.4)$$

$$EF_{deniz} = (x/Na)_{yağmur} / (x/Na)_{deniz} \quad (4.5)$$

Mersin yağmurlarında ölçülen iyonların, referans element olarak kullanılan ve tamamen denizden kaynaklandığı varsayılan sodyuma göre zenginleşme faktörleri Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Mersin yağmurlarında ölçülen iyonların deniz suyuna göre zenginleşme faktörleri ( $EF_{deniz}$ )

İyon	$EF_{deniz}$
$Cl^-$	1.4
$SO_4^{2-}$	13.7
$Ca^{2+}$	90.5
$Mg^{2+}$	3.4
$K^+$	4.8

Denizsel kaynaklara göre en fazla zenginleşen iyonlar sırası ile kalsiyum ve sülfat olup klorür iyonu herhangi bir zenginleşmeye uğramamıştır. Potasyum ve magnezyumun ise karasal kaynaklardan olan katkılar neticesinde deniz suyuna göre orta derecede zenginleştiği söylenebilir.



#### 4.6.5. Nötralleşme Faktörleri

Yağmur sularında nitrat (27.03 µeq/L) ve deniz tuzundan kaynaklanmayan (nss) sülfat (64.91 µeq/L) derişimlerinin tamamı serbest asit formunda bulunsaydı bu iki iyonun ait toplam hacim ağırlıklı ortalama olan 91.94 µeqL<sup>-1</sup>'lik derişim, 4.04 lık bir pH değerine karşı gelecekti. Oysa ortalama pH 6.79'dur ve bu değer hesaplanan 4.04'lık pH değerinden 2.75 pH birimi daha yüksektir. Bu sonuç Mersin yağmurlarındaki asitliğin büyük ölçüde nötrleştirildiğini göstermektedir. Nitrat ve nss-sülfatın toplam ortalama derişimleri ile H<sup>+</sup> iyonlarının ortalama derişimi arasındaki farktan asitliğin % 98.85 oranında nötrleştirildiği sonucuna varılmaktadır.

Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarının asitliğin nötrleştirilmesine ne ölçüde katkıda bulunduğunu anlayabilmek amacı ile her katyon için Nötralleşme Faktörü (NF) hesaplanmıştır:

$$NF_{Ca} = Ca^{2+} / (NO_3^- + SO_4^{2-}) \quad (4.6)$$

$$NF_{NH_4} = NH_4^+ / (NO_3^- + SO_4^{2-}) \quad (4.7)$$

$$NF_{Mg} = Mg^{2+} / (NO_3^- + SO_4^{2-}) \quad (4.8)$$

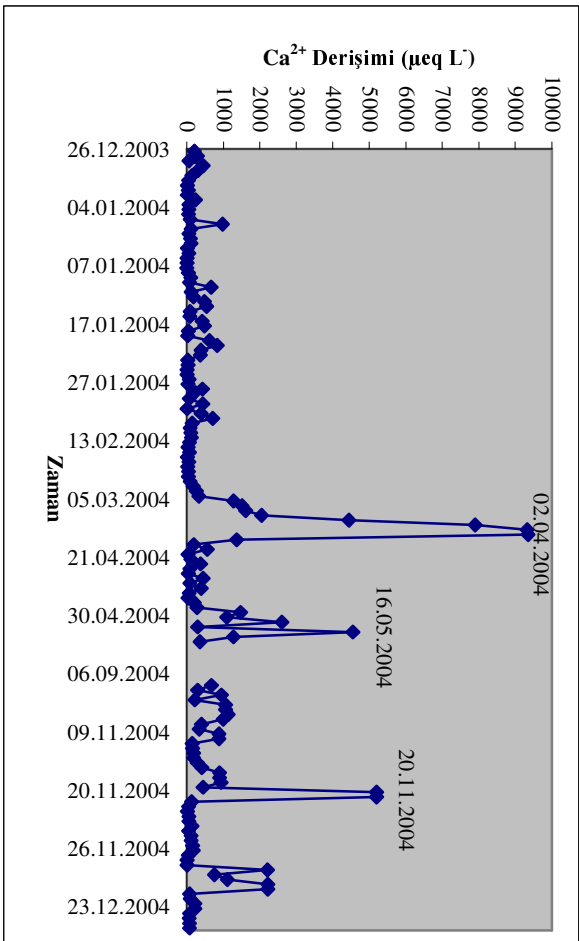
$$NF_K = K^+ / (NO_3^- + SO_4^{2-}) \quad (4.9)$$

Hacim ağırlıklı ortalama derişimler temelinde Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonları için bulunan NF değerleri sırası ile; 1.72, 0.67, 0.34 ve 0.05 şeklindedir. Bu sonuç, Mersin yağmurlarındaki asitliğin nötrleşmesinde rol oynayan temel faktörün yağmur sularının Ca<sup>2+</sup> içeriği olduğunu göstermektedir. İkinci etkin bazik katyon ise doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan amonyum iyonudur.

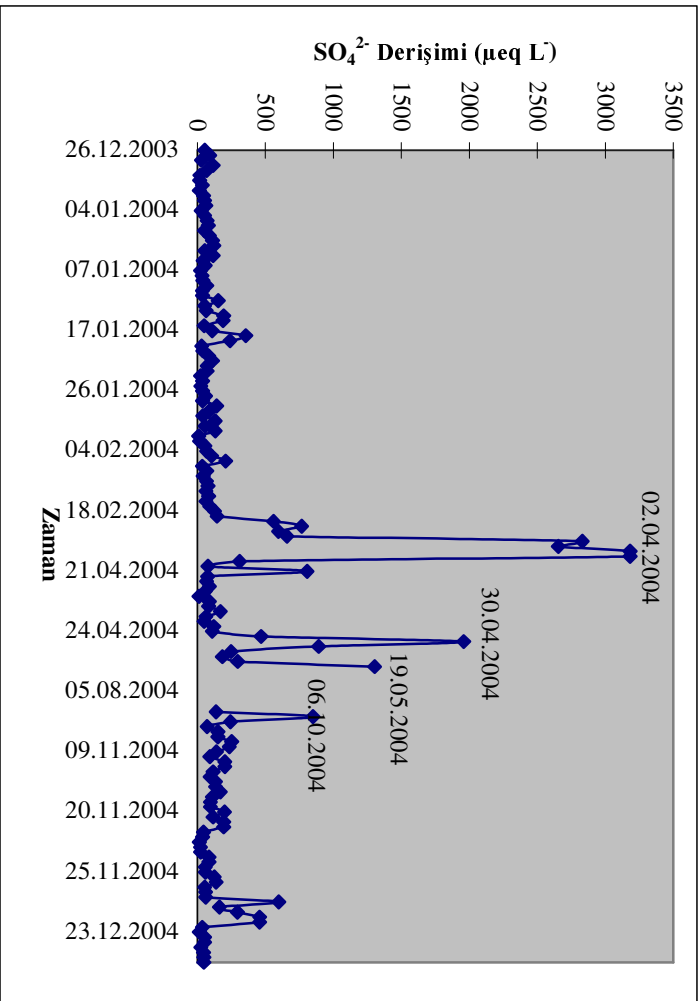
## 4.7. İYON DERİŞİMLERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ

### 4.7.1. Zaman Serileri

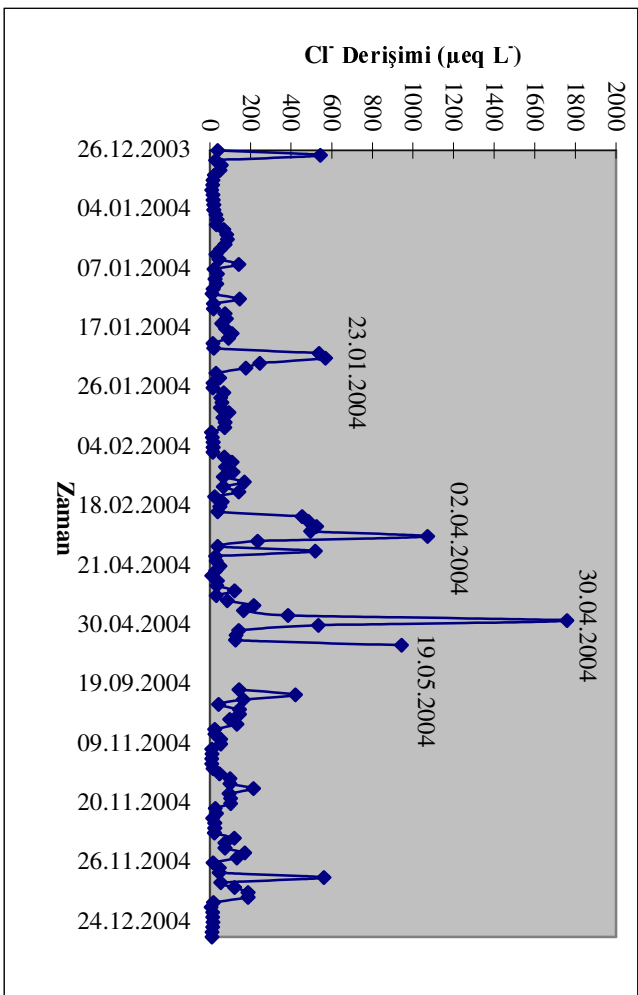
Yağmur sularında ölçülen iyon derişimleri bir dizi faktöre bağı olarak değışkenlik gösterir. Bu faktörler başta; yağış miktarı, rüzgar hızı ve yönü, bölgeyi etkisi altına alan hava kütlelerinin süpürdüğü yol gibi meteorolojik parametreler olmak üzere bu bileşenlerin doğal ve antropojenik kaynak şiddetleri ile yağış öncesi atmosferdeki derişimleri, yağmur suyunun pH'ı ve bu bileşenlerin o ortamdaki çözünürlük dereceleri şeklinde sıralanabilir. Bütün bu faktörlere bağı olarak yağmur suyunda ölçülen iyon derişimleri, mevsimsel ve günlük temelde hatta aynı yağış olayı içinde bile değışkenlik gösterir. Dolayısı ile literatürde verilen yıllık ortalama derişimler, tüm bu faktörleri içermemesi açısından fazla bir anlam taşımamaktadır. Her yağmur olayı farklı koşullarda geliştiğinden ölçülen derişimler de o olaya özgü sonuçlardır. Bu nedenle verilerin tek tek incelenmesi, değerlendirme sırasında yağış olayı esnasındaki meteorolojik faktörlerin de göz önünde tutulması gerekir. Bu amaçla bu bölümde her yağmur örneğı için ölçülen derişimler zaman serisi şeklinde grafiğe geçirilerek Şekil 4.8.a,b,c,d,e,f,g,h'de sunulmuştur.



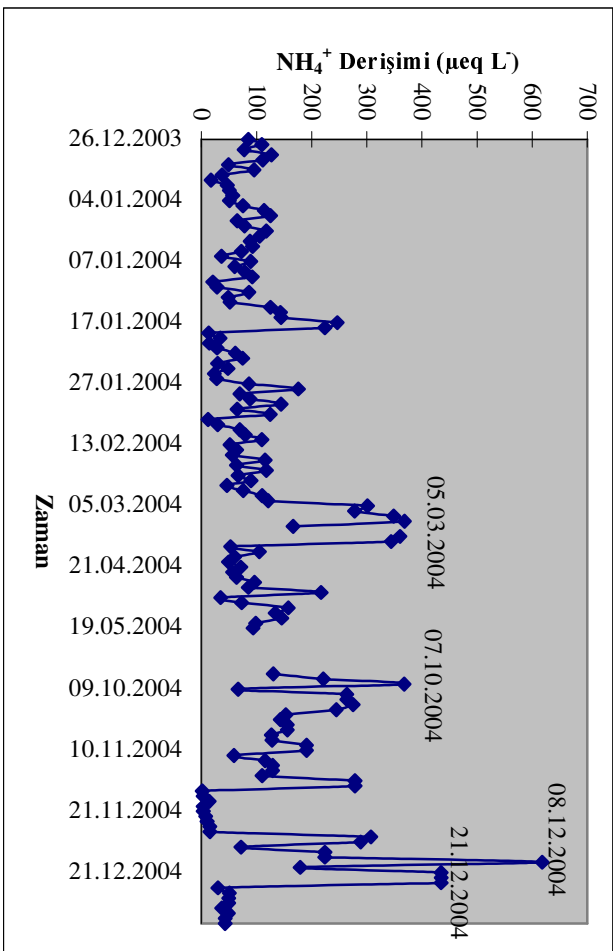
Şekil 4.8.a. Mersin yağmurlarında ölçülen kalsiyum iyonu zaman serisi



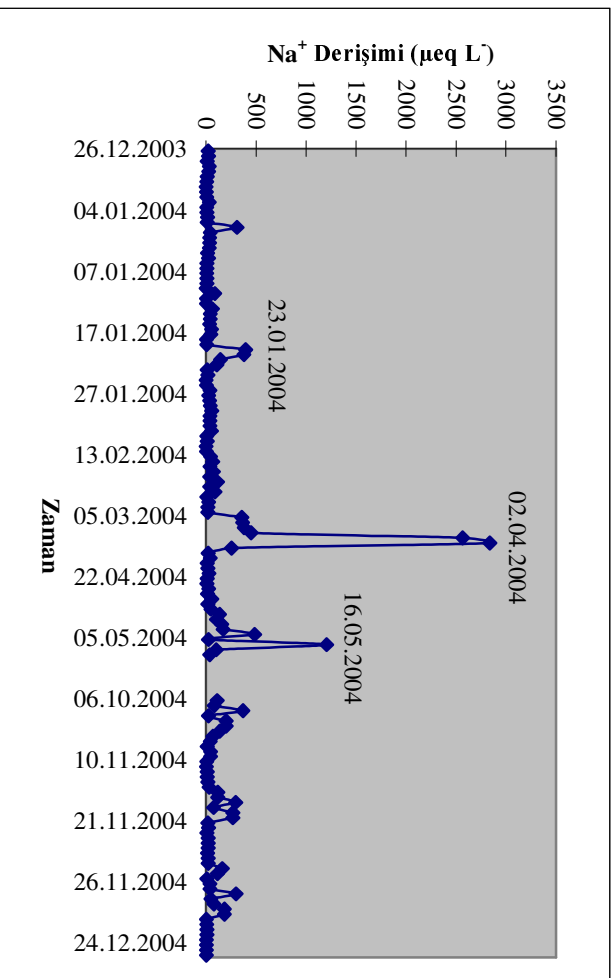
Şekil 4.8.b. Mersin yağmurlarında ölçülen sülfat iyonu zaman serisi



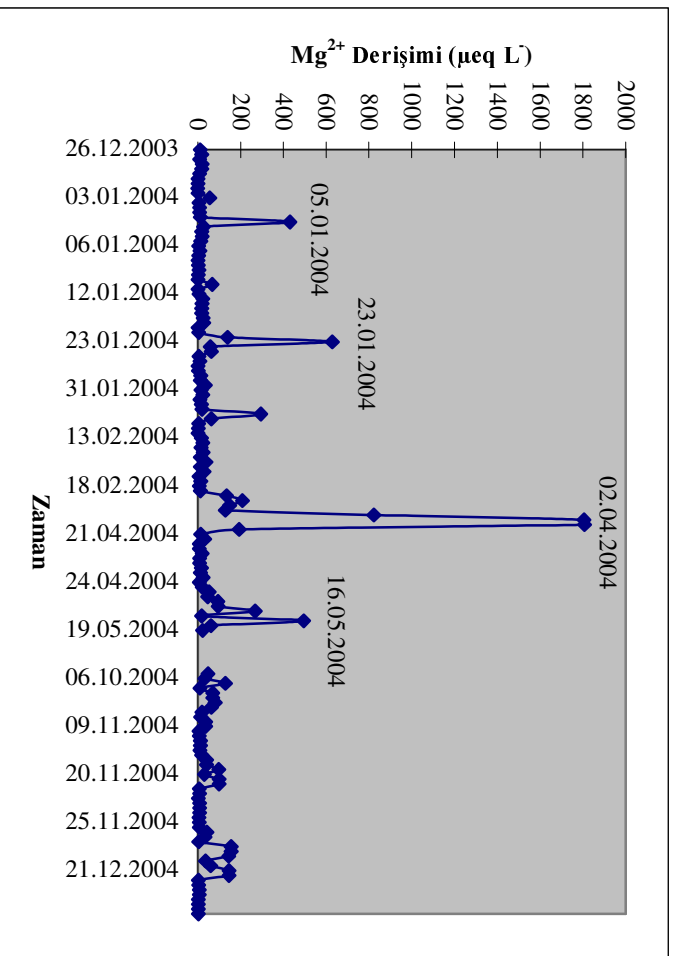
Şekil 4.8.c. Mersin yağmurlarında ölçülen klorür iyonu zaman serisi



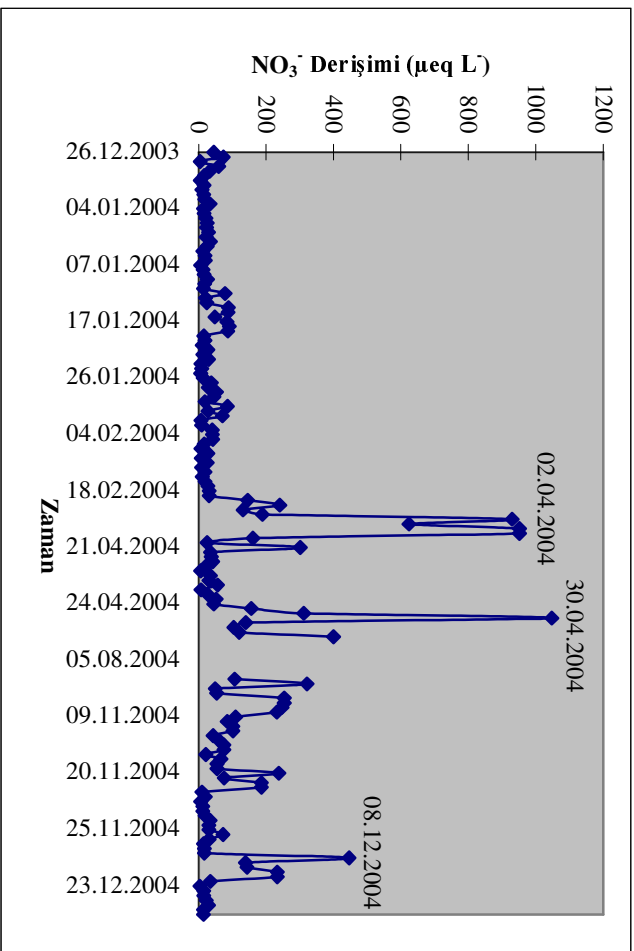
Şekil 4.8.d. Mersin yağmurlarında ölçülen amonyum iyonu zaman serisi



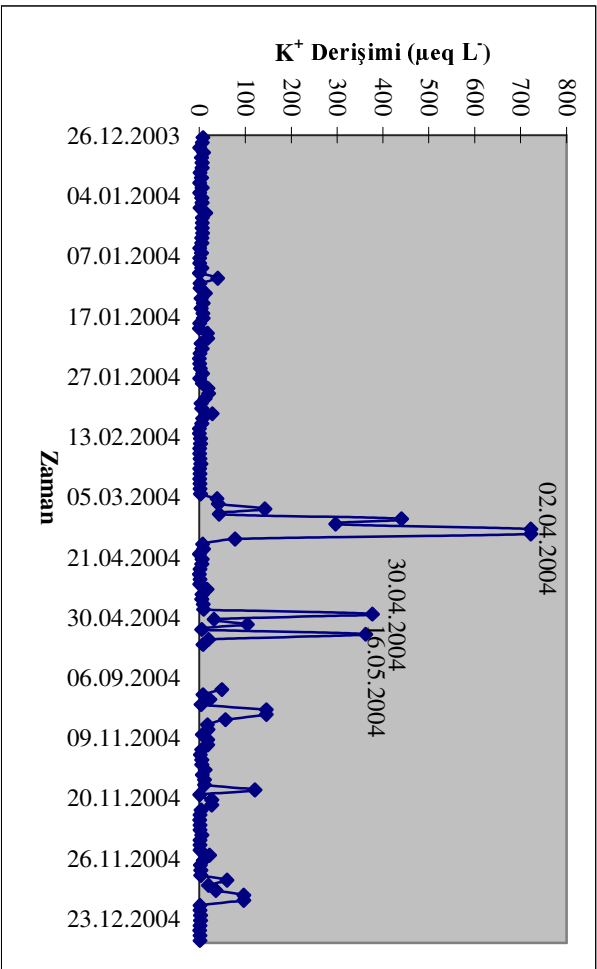
Şekil 4.8.e. Mersin yağmurlarında ölçülen sodyum iyonu zaman serisi



Şekil 4.8.f. Mersin yağmurlarında ölçülen magnezyum iyonu zaman serisi



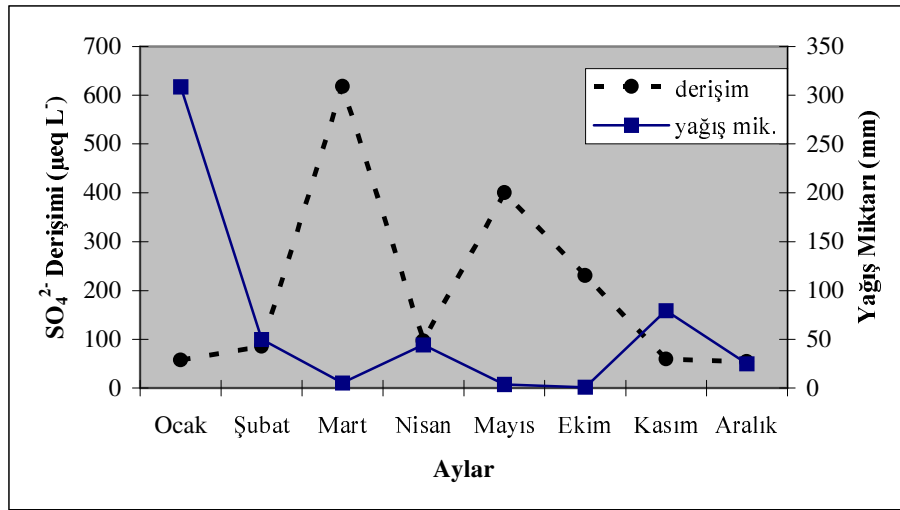
Şekil 4.8.g. Mersin yağmurlarında ölçülen nitrat iyonu zaman serisi



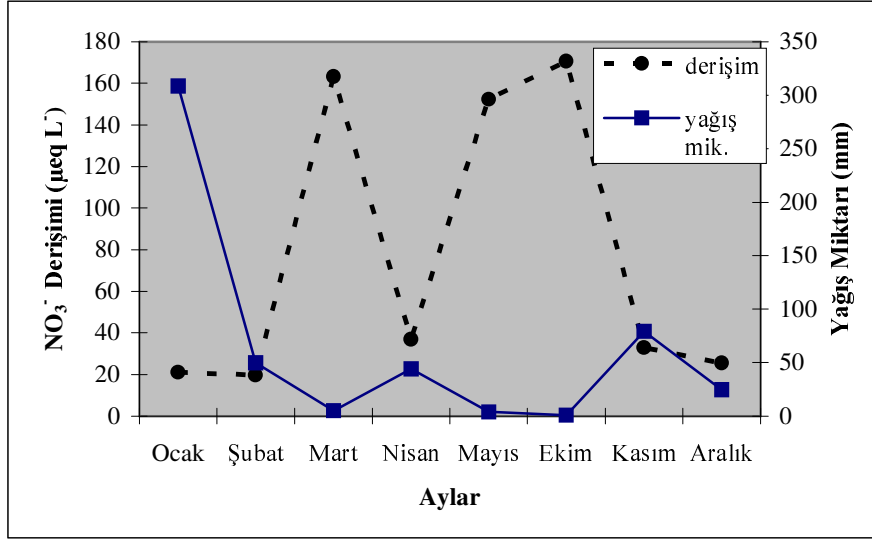
Şekil 4.8.h. Mersin yağmurlarında ölçülen potasyum iyonu zaman serisi

#### 4.7.2. Aylık Ortalamalar

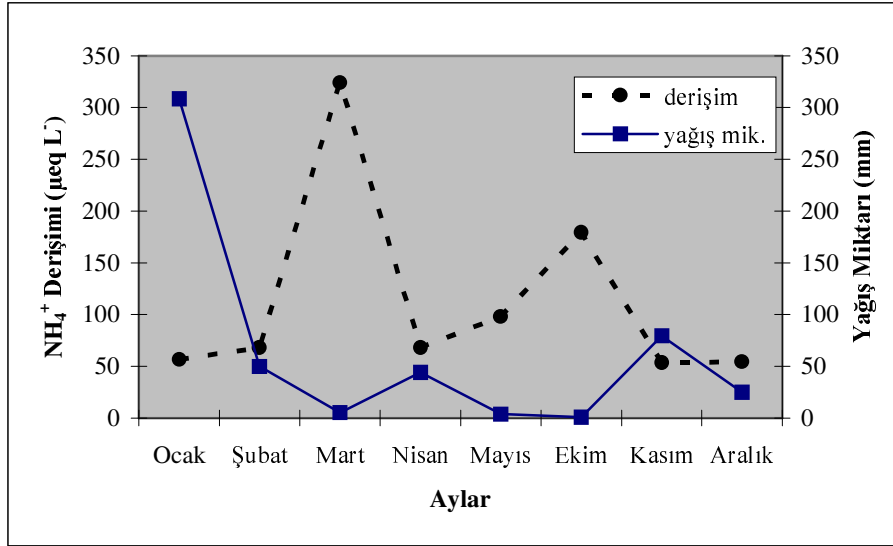
Mersin yağmurları için aylık hacim ağırlıklı ortalamalar hesaplanmış ve standart sapma sınırları içerisinde değerlerin birbirlerinden önemli derecede farklı olmadığı görülmüştür. Buna göre özellikle sülfat, nitrat ve amonyum iyonları için Mersin atmosferine katkıda bulunan antropojenik kaynakların şiddetinde zamana göre belirgin bir farklılık tespit edilememiştir. Değişimleri kontrol eden en önemli faktörlerin yağmur miktarı ile Kuzey Afrika'dan darbeler şeklinde bölgeye taşınan mineral toz olduğu görülmektedir. Şekil 4.9.a,b ve c'de antropojenik iyonlardan sırası ile sülfat, nitrat ve amonyum iyonlarının aylık ortalama değişimleri aylık yağış miktarı ile birlikte grafiğe geçirilerek sunulmuştur.



Şekil 4.9.a. Mersin yağmurlarında sülfat iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi.



Şekil 4.9.b. Mersin yağmurlarında nitrat iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi.



Şekil 4.9.c. Mersin yağmurlarında amonyum iyonu aylık ortalamalarının zamansal değişimi.

Şekil 4.9'da sunulan iyonların üçü de benzer bir değişim sergilemektedir. Sülfat için en yüksek derişimler Mart ve Mayıs aylarında ölçülürken nitrat ve amonyum için en yüksek değerler Mart ve Ekim aylarına aittir. Derişimlerin bu



aylarda yükselmesinin başlıca nedeni en düşük yağış miktarlarının bu aylarda (Mart: 5.2 mm, Mayıs: 3.8 mm, Ekim: 14.0 mm) gerçekleşmiş olmasıdır.

#### 4.8. İYON DERİŞİMLERİNİN YERE BAĞLI DEĞİŞİMİ

Mersin yağmurlarındaki iyon derişimlerinin yere bağıli değişimini incelemek amacı ile dört farklı istasyondan örnekleme yapılmış ve her bir istasyona ait hacim ağırlıklı ortalamalar hesaplanarak Çizelge 4.8'de karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur. Aynı yağış olayları için Mersin'in farklı bölgelerinden toplanan yağmur örneklerinin iyon derişimleri arasında önemli farklılıklar gözlenmektedir.

Çizelge 4.8. Mersin'de dört istasyondan toplanan yağmur örneklerinde ölçülen iyonların hacim ağırlıklı ortalamaları ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ). Parantez içindeki değerler örnek sayısını belirtmektedir. İletkenlik değerlerinin geometrik ortalamaları  $\mu\text{S cm}^{-1}$  cinsinden sunulmuştur.

Parametre	İst.1 (42)	İst.2 (53)	İst.3 (32)	İst.4 (30)	Genel (157)
pH	6.64	6.75	6.82	6.95	6.79
İletkenlik	31.4±3.7	38.7±3.3	49.3±3.7	45.4±3.5	39.7±3.5
Cl <sup>-</sup>	58.41	81.04	85.11	73.70	72.42
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	23.12	32.44	25.67	31.28	26.93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	66.28	78.52	74.80	78.35	73.19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	45.65	60.90	69.08	172.54	61.41
Na <sup>+</sup>	50.67	31.18	51.09	49.42	41.73
K <sup>+</sup>	7.05	3.52	5.08	5.08	4.78
Ca <sup>2+</sup>	193.42	121.74	204.09	244.64	171.60
Mg <sup>2+</sup>	140.60	36.32	21.79	30.84	33.72
H <sup>+</sup>	0.51	0.51	0.90	0.59	0.65

En yüksek iyon derişimleri kent merkezinde yer alan 3. ve 4. istasyonlara ait örneklerde ölçülmüştür. Kentin sanayi bölgesine daha yakın olan bu istasyonlarda nüfus ve trafik yoğunluğu oldukça yüksektir. Ek olarak, örnekleme dönemi boyunca

bu istasyonlara düşen yağış miktarı 1 ve 2 No'lu istasyonlara düşen yağış miktarından daha düşüktür (sırası ile 591, 529, 469, 468 mm). En düşük iyon derişimleri, kentin yerleşim bölgesinin dışında yer alan 1. istasyona aittir. Bu istasyonda insan faaliyetlerinin az, yağın yağmur miktarının ise fazla oluşu iyon derişimlerinin seyrelmesine neden olmuştur.

#### 4.9. SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

Asit yağmurları konusunun güncelleşmesini takiben dünyanın çeşitli bölgelerinde bu konu ile ilgili sayısız çalışma yürütölmüş ve yürütölmektedir. Bu konuda bulunabilecek literatür sayısı oldukça fazla olduğundan bu tez çalışmasından elde edilen verileri kıyaslamak amacı ile daha ziyade ölkemizde ve yakın komşu ölkelerde, özellikle de yakın zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalar seçilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Karşılaştırmada ise pH, antropojenik türlerden sülfat, nitrat ve amonyum ile karasal kaynaklı kalsiyum iyonlarının hacim ağırlıklı ortalama derişimleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.9. Mersin yağmurlarında ölçülen pH değerleri, sülfat, nitrat, kalsiyum ve amonyum derişimlerinin hacim ağırlıklı ortalama değerlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılması. İyon derişimleri  $\mu\text{mol L}^{-1}$  cinsinden verilmiştir.

İstasyon	Kaynak	pH	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$
<b>Mersin</b>	Bu çalışma	6.79	36.60	26.93	85.8	61.41
<b>İskenderun</b>	[34]	7.1	353.0	40.3	250.0	-
<b>Ankara</b>	[32]	6.1	75.0	61.0	105	19.0
<b>Ankara</b>	[50]	4.2	26.6	35.5	57.4	66.7
<b>Menemen</b>	[31]	5.6	33.0	23.0	40.5	43.0
<b>İstanbul</b>	[35]	6.2	242.3	124.0	90.0	150.0
<b>Atina</b>	[51]	5.4	50.0	23.6	68.5	21.9
<b>Selanik</b>	[52]	5.9	80.0	27.0	128.5	58.0
<b>Madrid</b>	[53]	6.5	126.0	45.0	195.0	44.0
<b>Irbid</b>	[54]	6.0	50.1	25.9	65.7	36.9
<b>Amman</b>	[55]	6.2	124.4	46.9	147.0	48.6
<b>Singapur</b>	[56]	4.2	41.7	22.3	8.0	19.1

Mersin yağmurlarında bulunan ortalama nitrat derişimi, Ankara ve İstanbul için rapor edilen değerlerden oldukça düşük, Atina, Selanik, Ürdün-Irbid ve Singapur için rapor edilen değerlere ise oldukça yakındır. Benzer şekilde, ortalama sülfat derişimi İzmir-Menemen için verilen değer dışında Çizelge 4.9'da yer alan diğer tüm şehirler için rapor edilen değerlerin altındadır. Amonyum derişimi ise nitrat ve sülfat iyonları için gözlenen durumun aksine, İstanbul dışında diğer tüm şehirler için verilen değerlerden yüksek bulunmuştur.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Mersin’de dört ayrı istasyondan, bir yıl süre (2004) ile toplanan yağmur suları, genel kimyasal bileşimi belirlemek amacı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla yağmur sularının pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüş temel iyonik bileşimi saptamak için kolorimetrik yöntemle amonyum analizi; HPLC ile sülfat, nitrat ve klorür analizi; ICP-AES ile sodyum, magnezyum, kalsiyum ve potasyum analizleri yapılmıştır.

Tüm veri seti için (toplam 157 örnek) hesaplanan hacim ağırlıklı ortalama pH değeri (6.79) Mersin yağmurlarının alkali karakterde olduğunu göstermektedir. En yüksek iletkenlik değerleri mineral toz içeriği yüksek, kızıl yağmur olarak nitelendirilebilen örneklerde ölçülmüştür. Yağmur hacminin fazla olduğu örneklerde tüm iyon derişimleri, seyrelmenin etkisi ile oldukça düşük bulunmuş, ek olarak ardıl örnekleme yapıldığı yağış olaylarında ikinci ya da üçüncü olarak örneklenen yağmur sularının iyon derişimlerinde dereceli bir azalma olduğu belirlenmiştir.

Temel iyonların ortalama derişimleri  $Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > NO_3^- > K^+ > H^+$  sırasında bulunmuştur. Temelde topraktan kaynaklanan kalsiyum katyonu ile denizden kaynaklanan klorür anyonunun toplam derişimi, iyonik bütçenin % 50’sinden fazlasını oluşturmaktadır. Antropojenik türler olarak değerlendirilen  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının iyonik bütçe içerisindeki yüzdesi toplam % 33.1 olarak hesaplanmıştır. Bu da bir ölçüde Mersin atmosferinde antropojenik kaynaklardan ziyade doğal kaynakların daha etkin olduğunu göstermektedir. Nitrat ve deniz tuzundan kaynaklanmayan nss-sülfatın toplam ortalama derişimleri ile  $H^+$  iyonlarının ortalama derişimi arasındaki farktan asitliğin % 98.85 oranında nötrleştirildiği sonucuna varılmaktadır. Başta  $Ca^{2+}$  ve ikinci sırada da  $NH_4^+$  iyonları asitliğin nötrleşmesinden sorumludur.

Mersin yağmurları için bulunan  $(\sum \text{anyon})/(\sum \text{katyon})$  oranı hacim ağırlıklı ortalamalar cinsinden 0.54’tür. Ölçülen pH değerleri kullanılarak hesaplanan

bikarbonat iyonları da anyon-kasyon dengesine dahil edilirse hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde  $(\sum \text{anyon})/(\sum \text{kasyon})$  oranı 1.07 olarak bulunur. Ölçülen iyonların deniz suyuna göre zenginleşme faktörleri ( $EF_{\text{deniz}}$ ) hesaplanmış ve denizsel kaynaklara göre en fazla zenginleşen iyonların sırası ile kalsiyum ve sülfat olduğu, klorür iyonunun ise herhangi bir zenginleşmeye uğramadığı belirlenmiştir. Aynı yağış olayları için iyon derişimlerinin yere bağılı değişimi incelendiğinde en yüksek iyon derişimlerinin kent merkezinde yer alan 3. ve 4. istasyonlara ait örneklere ait olduğu görülmektedir. Kentin sanayi bölgesine daha yakın olan bu istasyonlarda nüfus ve trafik yoğunluğu oldukça yüksektir.

Sülfat ve nitrat iyonlarının yağmur sularının asitliğine olan bağılı katkıları sırası ile % 71 ve % 29 olarak hesaplanmıştır. Antropojenik türler olan  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının ortalama derişimleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında Mersin kenti atmosferinin bu kirleticilerle aşırı yüklü olmadığı ve Mersin’de ciddi boyutlarda bir hava kirliliği problemi bulunmadığı sonucuna varmak olasıdır.

Bu çalışma başlangıcında örnekleme için seçilen dört istasyona ek olarak Mersin’in sanayi bölgesinin içinde (ATAŞ yakınlarında) ek bir istasyon belirlenmiş ancak ulaşım güçlüğü ve personel yetersizliği nedeni ile 5. istasyondan sürekli örnekleme yapılamamıştır. Mersin yağmurlarının kimyasal bileşimi konusunda daha net ve ayrıntılı bilgi edinebilmek için sanayi bölgesinden de örnekleme yapılmalı ve yerel olarak bölgedeki sanayi kuruluşlarından olan emisyonların hava kirliliğine ne ölçüde katkıda bulunduğu belirlenmelidir. Bu çalışmada ölçülen tüm parametreler konvansiyonel bileşenlerdir. Bu bileşenlere ek olarak antropojenik eser elementlerin ve organik bazı bileşenlerin de ölçülmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), “Atmospheric Transport of Contaminants Into the Mediterranean Region”, Reports and Studies, **26**: 53, (1985).
- [2] Beryland, M. E., Volberg, N. Sh., Lavrinenko, R. F. ve Rusina, E. N. “Problems of Correlation of Global and Local Monitoring of Air Pollution”, Environmental Monitoring and Assessment (Historical Archive), **2**: 393-402, (1982).
- [3] Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Cookley, J. A., Hansen, J. E. ve Hoffman D. J. “Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols”, Science, **255**: 423-430, (1992).
- [4] Bandy, A., Scott, D. L., Blonquist, B. W., Chen, S. M. ve Thornton, D. C. “Geophysical Research Letters”, **19**: 1125-27, (1992).
- [5] Katsoulis, B. D. ve Whelpdale, D. M. “Atmospheric Sulfur and Nitrogen Budgets for Southeast Europe”, Atmospheric Environment, **24A (12)**: 2959-2970, (1990).
- [6] Likens, G., Wright, R., Galloway, J. ve Butler, T. “Acid Rain”, Scientific American, **43**: 59-67, (1979).
- [7] Stockwell, W. R. ve Calvert, J. G. “The Mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> Reaction”, Atmospheric Environment, **17**: 2231, (1983).
- [8] Ottley, C. J. ve Harrison, R. M. “The Spatial Distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulfur and chlorine species over the North-Sea” Atmospheric Environment, **26A**: 1689-1699, (1992).
- [9] Granat, L. “On the Relation Between pH and the Chemical Composition of Atmospheric Precipitation”, Tellus, **24**: 550-560, (1972).
- [10] Keene, W. C., Galloway, J. N. ve Holden J. D. “Measurement of Weak Organic Acidity in Precipitation from Remote Areas of the World”, Journal of Geophysical Research, **88**: 5122-5130, (1983).
- [11] Vong, R. J. “Mid-Latitude Northern Hemisphere Background Sulphate Concentration in Rainwater”, Atmospheric Environment, **24A**: 1007-1018, (1990).
- [12] Keene, W. C. ve Galloway, J. N. “Organic Acidity in Precipitation of North America”, Atmospheric Environment, **18**: 2491-2497, (1984).

- [13] Loye-Pilot, M. D., Martin, J. M. ve Morelli, K. "Saharan Dust: Influence on the Rain Acidity and Significance for Atmospheric Input to the Mediterranean", *Nature*, **321**: 427-428, (1986).
- [14] Mamane, Y., Dayan, U. ve Miller, J. M. "Contribution of Alkaline and Acidic Sources to Precipitation in Israel", *Science of the Total Environment*, **61**: 15-22, (1987).
- [15] Ganor, E. ve Mamane, Y. "Transport of Saharan Dust Across the Eastern Mediterranean", *Atmospheric Environment*, **16 (3)**: 581-587, (1982).
- [16] Ganor, E. "The Frequency of Saharan Dust Episodes Over Tel Aviv, Israel", *Atmospheric Environment*, **28**: 2867-2871, (1994).
- [17] Dulac, F., Tanre, D., Bergametti, G., Buat-Menard, P., Desbois, M. ve Sutton, D. "Assessment of the African Airborne Dust Mass Over the Western Mediterranean Sea Using Meteosat Data", *Journal of Geophysical Research*, **97(D2)**: 2489-2506, (1992).
- [18] Kubilay, N. N., Saydam, A. C., Yemenicioğlu, S., Kelling, G., Kapur, S., Karaman, C. ve Akça, E. "Seasonal, Chemical and Mineralogical Variability of Atmospheric Particles in the Coastal Region of the Northeast Mediterranean", *Catena*, **28**: 313-328, (1997).
- [19] Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P. ve Mouvier, G. "Major Ions in Marine Rainwater with Attention to Sources of Alkaline and Acidic Species", *Atmospheric Environment*, **25A**: 763-770, (1991).
- [20] Özsoy, T. ve Saydam, A. C. "Acidic and Alkaline Precipitation in the Cilician Basin", *North-Eastern Mediterranean Sea, Science of the Total Environment*, **253**: 93-109, (2000).
- [21] Dayan, U. "Climatology of Back Trajectories from Israel Based on Synoptic Analysis", *Journal of Climate and Applied Meteorology*, **25**: 591-595, (1986).
- [22] Alpert, P., Neman, B. U. Ve Shay-El, Y. "Climatological Analysis of Mediterranean Cyclones Using ECMWF Data", *Tellus*, **42A**: 65-77, (1990).
- [23] Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. ve Dulac F., "Sattelite Climatology of African Dust Transport in the

- Mediterranean Atmosphere”, *Journal of Geophysical Research*, **103**: 13137-13144, (1998).
- [24] Avila, A. “Time Trends in the Precipitation Chemistry at a Mountain Site in Northeastern Spain for the Period 1983-1994”, *Atmospheric Environment*, **30 (9)**: 1363-1373, (1996).
- [25] Kubilay, N., Koçak, M., Özsoy, E. ve Saydam, A. C. “Mineral Tozun Doğu Akdeniz Atmosferindeki Değişimi: Afrika Çöllerinden Uzun Mesafeli Atmosferik Taşınımın Gösterilmesi”, IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB, Çevre Mühendisleri Odası, İçel (7-10 Kasım 2001).
- [26] Kubilay, N. ve Saydam, A. C. “Trace Elements in Atmospheric Particulates over the Eastern Mediterranean: Concentrations, Sources and Temporal Variability”, *Atmospheric Environment*, **29**: 2289-2300, (1995).
- [27] Güllü, G., Ölmez, I., Aygün, S. ve Tuncel, G. “Atmospheric Trace Element Concentrations Over the Eastern Mediterranean Sea: Factors Affecting Temporal Variability”, *Journal of Geophysical Research*, **103**: 21943-21954, (1998).
- [28] Güllü, G., Ölmez, I. ve Tuncel, G. “Temporal Variability of Atmospheric Trace Element Concentrations over the Eastern Mediterranean Sea, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*”, **55**: 1133-1148, (2000).
- [29] Al-Momani, İ. F., Tuncel, S., Eler, Ü., Örtel, E., Şirin, G. ve Tuncel, G. “Major Ion Composition of Wet and Dry Deposition in the Eastern Mediterranean Basin”, *Science of the Total Environment*, **164**: 75-85, (1995a).
- [30] Al-Momani, İ. F., Aygün, S. ve Tuncel, G. “Wet Deposition of Major Ions and Trace Elements in the Eastern Mediterranean Basin”, *Journal of Geophysical Research*, **103**: 8287-8299, (1998).
- [31] Al-Momani, İ. F., Ataman, O. Y., Anwari, M. A., Tuncel, S., Köse, C. Ve Tuncel, G. “Chemical Composition of Precipitation Near an Industrial Area at İzmir, Turkey”, *Atmospheric Environment*, **29**: 1131-1143, (1995b).
- [32] Tuncel, S. ve Ungör, S. “Rainwater Chemistry in Ankara, Turkey”, *Atmospheric Environment*, **30**: 2721-2727, (1996).



- [33] ÖZSOY, T. Ve Saydam, A. C. “Iron Speciation in Precipitation in the North-Eastern Mediterranean and its Relationship with Sahara Dust”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **40**: 41-76, (2001).
- [34] Örnektekin, S. ve Çakmaklı, S. “Chemical Composition and Acidity of Rain at the Gulf of Iskenderun, North-East Mediterranean”, *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **3**: 151-166, (2003).
- [35] Gülsoy, G., Tayanç, M. ve Ertürk, F. “Chemical Analyses of the Major Ions in the Precipitation of Istanbul, Turkey”, *Environment Pollution*, **105**: 273-280, (1999).
- [36] T.C. İçel Valiliği Çevre İl Müdürlüğü. İçel İli Çevre Durum Raporu, (1998).
- [37] Baeyens, W., Dehairs, F. ve Dedeurwaerder, H. “Wet and Dry Deposition Fluxes Above the North Sea”, *Atmospheric Environment*, **24A (7)**: 1693-1703, (1990).
- [38] Özsoy, T. “Kilikya Baseni Kıyısal Sistemine Taşınan Atmosferik Kirleticilerin Kaynaklarının Belirlenmesi-Atmosferik Girdilerin Deniz Ekosistemi Üzerine Olan Etkileri”, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü-Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin, (1999).
- [39] Earth Observatory, Nasa-New Images. (01.04.2004).  
Erişim: [http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/images\\_index.php3](http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/images_index.php3) [05.04.2004].
- [40] Losno, R., Bergametti, G. ve Buat-Menard, P. “Zinc Partitioning in Mediterranean rainwater”, *Journal of Geophysical Research Letters*, **15**: 1389-1392, (1988).
- [41] 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).
- [42] Kaya, G. “Chemical Composition and Fluxes of Pollutants in Wet and Dry Deposition”, Master of Science, METU-Dept. of Chemistry, Ankara, (1995).
- [43] Keene, W. C. ve Galloway, J. N. “The Biogeochemical Cycling of Formic and Acetic Acids Through the Troposphere: An Overview of Current Understanding”, *Tellus*, **40B**: 322-343, (1988).

- [44] Lacaux, J. P., Delmas, R., Kouaddio, G., Cros, B. ve Andreae, M. O. “Precipitation Chemistry in the Mayombe Forest of Equatorial Africa”, *Journal of Geophysical Research*, **97**: 6195-6206, (1992).
- [45] Khwaja, H. A. ve Hussain, L. “Chemical Characterization of Acid Precipitation in Albany, New York”, *Atmospheric Environment*, **24A (7)**: 1869-1882, (1990).
- [46] Broecker, W. ve Peng, T. H. “Tracers in the Sea, Lamont Doherty Geological Observatory, Palisades, New York” 690 pp, (1982).
- [47] Duce, R. A., Hoffman, G. L. ve Zoller, W. H. “Atmospheric Trace Metals at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites-Pollution or Natural?”, *Science*, **187**: 339-342, (1975).
- [48] Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K. J. T., Sanders, G. S. ve Corcoran, P. “Defining the Chemical Character of Aerosols from the Atmosphere of the Mediterranean Regions”, *Oceanologia Acta*, **16**: 231-246, (1993).
- [49] Zoller, W. H., Gladney, E. S. ve Duce, R. A. “Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole”, *Science*, **183**: 198-200, (1974).
- [50] Kaya, G. ve Tuncel, G. “Trace Element and Major Ion Composition of Wet and Dry Deposition in Ankara, Turkey”, *Atmospheric Environment*, **31**: 3985-3998, (1997).
- [51] Dikaiakos, J. G., Tsitouris, C. G., Siskos, P. A., Melissos, D. A. ve Nastos, P. “Precipitation Composition in Athens, Greece”, *Atmospheric Environment*, **24B (1)**: 171-176, (1990).
- [52] Samara, C. ve Tsitouridou, R. “Fine and Coarse Ionic Aerosol Components in Relation to Wet and Dry Deposition”, *Water, Air and Soil Pollution*, **120**: 77-88, (2000).
- [53] Hontaria, C., Saa, A., Almorox, J., Cuadra, L., Sanchez, A. ve Gasco, J. M. “The Chemical Composition of Precipitation in Madrid”, *Water, Air and Soil Pollution*, **146**: 35-54, (2003).
- [54] Al-Momani, I. F., Momani, K. A. ve Jaradat, Q. M. “Chemical Composition of Wet Precipitation in Irbid, Jordan”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **35**: 47-57, (2000).

- [55] Jaradat, Q. M., Momani, K. A., Jiries, A. G., El-Alali, A., Batarseh, M. I., Sabri, T. G. ve Al-Momani, I. F. "Chemical Composition of Urban Wet Deposition in Amman, Jordan", *Water, Air and Soil Pollution*, **112**: 55-65, (1999).
- [56] Hu, G. P., Balasubramanian, R. ve Wu, C. D. "Chemical Characterization of Rainwater at Singapore", *Chemosphere*, **51**: 747-755, (2003).

## **ÖZGEÇMİŞ**

21 Eylül 1979'da Tarsus'ta doğdum. İlkolulu Özel Tarsus İlkokulu, ortaokul ve lise öğrenimimi Tarsus Cengiz Topel Lisesi'nde tamamladım. Şubat 2002 tarihinde Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. Eylül 2002 tarihinde Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım. Şubat 2004 tarihinden itibaren özel bir firmada Üretim Sorumlusu olarak görev yapmaktayım.