

85253

**KİLİKYA BAsENİ KIYISAL SİSTEMİNE TAŞINAN
ATMOSFERİK KİRLETİCİLERİN KAYNAKLARININ
BELİRLENMESİ**

**ATMOSFERİK GİRDİLERİN DENİZ EKOSİSTEMİ
ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ**

TÜRKAN ÖZSOY

**ME. Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM MERKEZİ**

**ME. Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

85253

HAZİRAN-1999

ÖZ

Türkiye'nin Güneydoğu Akdeniz kıyısında Erdemli istasyonunda Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında toplanan günlük aerosol örneklerinde IC ile Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonları ölçülmüştür. Aynı örneklerde daha önce ölçülmüş olan 13 eser element ile hava kütlelerinin üç boyutlu geri yörüngelerinin birlikte çözümlenmesi, bölgenin özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında episodik olarak Sahra Çölü kaynaklı mineral toz taşınımı etkisi altında olduğunu ortaya koymuştur. Aerosol sülfat ve nitrat derişimleri kış aylarında sıkça gerçekleşen yağışla yıkanmaları sonucunda görece azdır ve her iki anyon da belirgin bir mevsimsel değişim sergilemektedir. En yüksek nss- SO_4^{2-} derişimi Haziran 1992 ($21.78 \pm 8.49 \mu g/m^3$) ve Temmuz 1992 ($19.81 \pm 6.49 \mu g/m^3$) aylarında bulunmuş, en yüksek nitrat (NO_3^-) derişimi ise Nisan 1992'de ($7.74 \pm 4.02 \mu g/m^3$) ölçülmüştür. En yüksek nss-sülfat değerine sahip olan aerosol örneklerinde, nitrat derişimi ve Mn/V, Zn/Cd antropojenik element oranları görece düşük değerlere sahiptir. Bu örnekleri Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri Levant Baseni'ni süpürmektedir ve örneklerde ölçülen antropojenik eser elementlerin düşük değerleri hava kütlelerinin karakteristik deniz havası özelliklerini taşıdığıın göstergesidir. Bu sonuçlar, atmosferdeki nss-sülfat derişimlerine antropojenik kaynaklardan ziyade Levant Baseni'ndeki biyojenik kaynakların katkıda bulunduğunu göstermektedir. Temmuz 1992'de yüksek nss-sülfat içeren aerosol örneklerini Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri Karadeniz'den kaynaklanmaktadır ve bu örneklerin tarihleri Karadeniz genelinde gözlenen yaygın coccolithophorid patlamasının gerçekleştiği dönemle çakışmaktadır. Karadeniz, Levant Baseni'nden sonra atmosferik nss-sülfat derişimlerine katkıda bulunan en önemli biyojenik kaynak olarak değerlendirilebilir.

Birincil üretimde sınırlayıcı besin tuzu olarak kritik bir rol oynayan demirin Levant Baseni yüzey sularına atmosferik yollarla taşınan miktarı ve çözünürlüğü konusunda çevresel deneysel verileri sağlayabilmek için Şubat 1996 - Haziran 1997

tarihleri arasında Erdemli istasyonundan toplanan yağmur suyu örnekleri özellikle demir tür ve içerikleri açısından incelenmiştir. Çözünmüş demir, Fe(II), birincil üreticiler tarafından kullanıma hazır demir türü olduğundan yağmur sularının Fe(II) ve Fe(III) derişimleri spektrofotometrik olarak ölçülmüş, ek olarak aynı örneklerde pH, iletkenlik, AAS ile toplam çözünmüş demir, partikül demir ve partikül alüminyum analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanabilmesi için yağmurlu günlerde Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin geriye dönük yörüngeleri, ECMWF atmosfer modeli aracılığı ile hesaplanmıştır. Örnekleme dönemi boyunca toplanan yağmur sularının %28'i asidiktir, %58'inde ise Sahra'dan taşınan mineral tozun kalsit içeriğine bağlı olarak yüksek pH değerleri ölçülmüştür. Toprak kökenli elementler olan Fe ve Al'nin partikül fraksiyonları arasında güçlü bir korelasyon bulunurken çözünmüş demir türleri ile partikül demir arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. AAS ölçümü ile elde edilen toplam çözünmüş demir, Fe_{T_s} , ile gerçek çözünmüş demir türleri, Fe(II+III), arasında da herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Literatürde $0.45\mu m$ 'lik filtreden süzöldükten sonra AAS yöntemi ile ölçölen ve sıklıkla çözünmüş demir olarak değerlendirilen Fe_{T_s} demir fraksiyonunun, gerçek çözünmüş demire karşılık gelmediği ve büyük ölçüde kolloidal demir fraksiyonunu temsil ettiği bulunmuştur. Çözünmüş demir türlerinin yağmur sularındaki derişimleri, Kuzey Afrika ve/veya Ortadoğu Ülkeleri ile Arap Yarımadasından kaynaklanan episodik mineral toz taşınımları sırasında toplanan örneklerde, toz taşınımı bulunmayan duruma oranla daha yüksektir. Tüm örneklerin geometrik ortalamaları temelinde çözünme oranı incelendiğinde, Fe(II) ve gerçek çözünmüş demir Fe(II+III) çözünürlük yüzdesi sırası ile %1.56 ve %2.1, AAS. Fe_{T_s} çözünürlük yüzdesi ise yaklaşık %9.6 mertebesinde bulunmuştur. Episodik mineral toz taşınımı sırasında toplanan yağmur suyu örneklerinde ise en düşük çözünme oranları elde edilmiştir.

ABSTRACT

Daily aerosol filter samples collected at Erdemli on the southern coast of Turkey during the October 1991-December 1992 period were analyzed to determine concentrations of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions. The elemental compositions of aerosol samples collected at Erdemli, together with air mass trajectory analyses reveal sporadic dust transport from the Sahara during spring and fall. Aerosol sulfate and nitrate concentrations were low during the winter as a result of scavenging by precipitation, but reached maximum non-sea-salt sulfate (nss-SO_4^{2-}) concentrations of $21.78 \pm 8.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in June 1992, $19.81 \pm 6.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in July 1992 and maximum nitrate (NO_3^-) concentrations of $7.74 \pm 4.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in April 1992. Case studies, based on back trajectory analyses, nss-SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations and elemental ratios of Mn/V and Zn/Cd are used to identify the biogenic versus anthropogenic sources of nss-SO_4^{2-} in the Levantine basin of the Eastern Mediterranean. In July 1992, the coincidence of an enhanced coccolithophorid bloom in the Black Sea with high levels of nss-SO_4^{2-} suggests biogenic dimethylsulfide (DMS) to be a dominant source of nss-SO_4^{2-} transported from this region.

Precipitation samples collected at the Erdemli Station during February 1996-June 1997 were analyzed specifically for their iron content, providing experimental environmental data for the definitive examination of iron abundance and solubility in the region. The abundance and solubility of iron in the atmosphere has particular significance, as it could be a limiting nutrient in ocean primary productivity. Since the soluble iron species are known to be more readily bioavailable, spectrophotometric Fe(II) and Fe(III) analyses were performed for precipitation samples, along with pH, conductivity, total soluble iron (AAS. Fe_{TS}), particulate Al and particulate Fe measurements. Backward air trajectories corresponding to the rainy days were analysed to determine sources of acidic and alkaline materials transported to the Cilician Basin. About 28% of the rain samples were found to be acidic and the trajectories associated with half of the acidic precipitation events were

from the southeast Europe, Mediterranean Sea and Balkan Peninsula, while the other half were from the Anatolian mainland and the local sources. 58% of rain samples were found to be alkaline, with trajectories from North Africa and the Middle-East. Due to its CaCO_3 content, mineral dust from these arid regions significantly increased the pH of rain water. A strong correlation was found between particulate Fe and Al fractions, both of crustal origin. No correlation was observed between the soluble and insoluble fractions of iron. The Fe(II) concentration varied independently of the concentration of total soluble Fe ($\text{AAS.Fe}_{\text{T}_s}$) and total particulate Fe. The volume weighted mean soluble iron Fe(II+III) concentration of the precipitation samples collected during the episodic “red dust” events were found to be relatively higher. The geometric mean ratio of real soluble Fe, Fe(II) and Fe(II+III) to total Fe ($\text{AAS.Fe}_{\text{T}_s} + \text{Fe}_{\text{par}}$) were found to be 1.56% and 2.1% respectively while the mean ratio of total soluble Fe ($\text{AAS.Fe}_{\text{T}_s}$) to Total Fe was 9.6%. It is noteworthy that the lowest ratios for both species obtained from the precipitation samples thus mineral dust concentrations were relatively high.

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki araştırmalar ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün ve ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nün ayrı ayrı sağladıkları laboratuvar, malzeme, personel, kütüphane, bilgisayar gibi maddi olanakları ve her türlü destekleri ile gerçekleştirilmiştir. Sağladıkları olanaklar ve verdikleri destek nedeniyle ODTÜ DBE Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. İlkey Salihoğlu'na ve ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Gürdal Tuncel'e teşekkür ederim.

Tez danışmanlarım olan ODTÜ öğretim üyesi Prof. Dr. Cemal Saydam ve ME.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Y. Doç. Dr. Oya B. Nalçacı'ya esirgemedikleri yardım ve destekleri için teşekkür borçluyum. Çalışmanın başlangıcından sonuna kadar bilimsel yönlendirmeleri, önerileri, teşvikleri ve meteorolojik analizlerdeki yardımları nedeni ile ODTÜ DBE öğretim üyeleri Prof. Dr. Emin Özsoy ile Y. Doç. Dr. Nilgün Kubilay'a, ve ayrıca AAS analizleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Semal Yemenicioğlu'na şükranlarımı sunarım.

Analizler sırasındaki yardımları nedeni ile ODTÜ DBE laboratuvar teknisyenleri Sıdıka Ergin, Saim Cebe ve Mehmet Durmaz'a pek çok teşekkür borçluyum.

Yakın destek ve ilgilerini eksik etmeyen ME. Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümündeki tüm arkadaşlarıma ve özellikle Mutlu Yalvaç'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince gösterdikleri sabır, anlayış ve moral destek nedeni ile sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
KISALTMALAR LİSTESİ	ix
BÖLÜM	
1.GİRİŞ	1
1.1. Atmosferik Kirleticiler ve Kaynakları.....	1
1.1.1. Aerosol Sülfat, Nitrat ve Klorür.....	2
1.1.1.a. Sülfatlar.....	4
1.1.1.b. Nitratlar.....	5
1.1.1.c. Klorürler.....	6
1.1.2. Eser Elementler.....	6
1.2. Atmosferik Kirleticilerin Uzun Menzilli Taşınımı.....	8
1.3. Mineral Toz Taşınımı ve Alıcı Ortamlara Etkisi.....	9
1.4. Olası bir Mineral Toz-Demir-Sülfür-İklim İlişkisi.....	11
1.4.1. Mineral Toz ile İlişkili Demir Hipotezi.....	12
1.4.2. Atmosferik Demir Çeşitlenmesi.....	13
1.4.3. Deniz Suyunda Demir Çeşitlenmesi.....	15
1.5. Akdeniz Bölgesine Mineral Toz Taşınımı.....	17
1.5.1. Sahra Tozunun Özellikleri.....	19
1.5.2. Coccolithophorid Patlamaları.....	21
1.6. Akdeniz Bölgesinin Klimatolojisi.....	23
1.7. Hava Kütlelerinin 3-Günlük 3-Boyutlu Geri Yörüngeleri.....	26
1.8. Mineral Toz Taşınım Modeli.....	27

1.9. Uydu Gözlemleri.....	28
1.10. Kuzey Afrika'dan Mineral Toz Taşınımı-Coccolithophorid Patlamaları-Uydu Verilerine Dayalı Gözlemler.....	29
2. MATERYAL VE METOD.....	40
2.1. Örnekleme İstasyonu.....	40
2.2. Örneklerin Toplanması.....	40
2.2.1. Atmosferik Aerosol Örnekleri.....	40
2.2.2. Yağmur Suyu Örnekleri.....	41
2.3. Aerosol Örneklerinde Temel Anyon Analizleri.....	42
2.3.1. Örneklerin IC Analizine Hazırlanması.....	43
2.3.2. IC ile Temel Anyon Analizleri.....	43
2.3.3. Verilerin Kalite Kontrolü.....	44
2.4. Aerosol Örneklerinde Eser Element Analizleri.....	45
2.4.1. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	45
2.4.2. AAS ile Eser Element Analizleri.....	46
2.4.3. Verilerin Kalite Kontrolü.....	46
2.5. Yağmur Suyu Analizleri.....	48
2.5.1. Hacim, pH ve İletkenlik Ölçümü.....	48
2.5.2. Spektrofotometrik Çözünmüş Demir Analizleri.....	49
2.5.2.a. Fe(II) Analizi.....	49
2.5.2.b. Fe(II)+İndirgenabilir Fe(III) Analizi.....	50
2.5.3. AAS ile Toplam Çözünmüş Fe Analizi.....	51
2.5.4. Partikül Fe ve Partikül Al Analizleri.....	52
2.5.4.a. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	52
2.5.4.b. Alevli-AAS ile Örneklerin Analizi.....	52
2.6. Örnekleme İstasyonunu Etkileyen Hava Kütlelerinin 3-Günlük 3-Boyutlu Geri Yörüngelerinin Hesaplanması.....	52

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	54
3.A. KİLİKYA BASENİ ORTALAMA HAVA AKIM İSTATİSTİĞİ- YAĞIŞ OLAYLARI.....	54
3.B. AEROSOL ÖRNEKLERİNDE ÖLÇÜLEN TEMEL ANYON VE ESER ELEMENTLER.....	56
B.1. Ortalama Temel Anyon Derişimleri.....	56
B.2. Ortalama Eser Element Derişimleri.....	61
B.2.1. Eser Element Derişimlerine Katkıda Bulunan Temel Kaynak Türleri.....	62
B.2.2. Zenginleşme Faktörleri ve Elementel Oranlar.....	64
B.3. Atmosferik Kirletici Derişimlerinin Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması.....	67
B.3.1. Temel Anyonlar.....	67
B.3.2. Eser Elementler.....	68
B.4. Atmosferik Kirletici Derişimlerinin Zamansal Değişimi.....	69
B.4.1. Mevsimsel Ortalamalar.....	69
B.4.2. Aylık Ortalamalar.....	71
B.4.3. Temel Anyon Derişimlerinin Zaman Serisi.....	74
B.4.4. Zamansal Değişime Neden Olan Faktörler.....	75
B.4.4.a. Episodik Mineral Toz Taşınımı.....	75
B.4.4.b. Yağış.....	77
B.5. Aerosol Örneklerinin Bileşimi Üzerine Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları.....	79
B.6. Benzer Yörüngelere Sahip Hava Kütlelerinin Kirletici Taşıma Kapasitesi-Örnek Sonuçlar.....	86
B.7. Aerosol Nitrat ile nss-Sülfat Arasındaki İlişki.....	89
B.8. İstatistiksel Değerlendirmeler.....	91
B.8.1. Atmosferik Kirleticiler Arasındaki Lineer Korelasyon.....	91
B.8.2. Faktör Analizi.....	93
B.8.3. Student-t Testi.....	98

B.9. En Yüksek Aerosol Sülfat Derişimlerine ait Örnek Sonuçlar....	99
3.C. ATMOSFERİK DEMİR.....	108
C.1. Yağmur Örnekleme Dönemine ait Yağış Verileri.....	108
C.2. Ölçülen Parametrelere ait Genel İstatistiksel Sonuçlar.....	110
C.3. Derişimlerin Yağmur Hacmine Bağlı Değişimi.....	112
C.4. Parametreler Arasındaki İkili Korelasyon.....	114
C.5. Yağmur Sularının Asitliği ve İletkenliği.....	118
C.5.1. pH ve İletkenlik.....	118
C.5.2. Asitliğin Nötralizasyonu.....	121
C.5.3. Ölçülen Derişimlerin pH'a Bağlı Değişimi.....	123
C.6. Zamansal Değişkenlik.....	125
C.6.1. Yağış.....	125
C.6.2. Gece-Gündüz Değişimi.....	126
C.6.3. Zaman Serileri.....	128
C.6.4. Mevsimsel Ortalamalar.....	133
C.6.5. Demir ve Alüminyum Derişimlerinin Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması.....	134
C.7. Atmosferik Demirin Çözünürlüğü.....	135
C.7.1. Demir İçin Çözünürlük Tanımlaması.....	135
C.7.2. Demirin Çözünürlüğünü Etkileyen Faktörler.....	140
C.7.2.a. pH.....	140
C.7.2.b. Mineral Aerosollerin Yapısal Bileşimi.....	141
C.8. Demir ve Alüminyum için Çökelme Akıları.....	146
C.8.1. Yaş Çökelme Akıları.....	146
C.8.1.a. Zaman Serisi.....	148
C.8.1.b. Aylık, Mevsimsel ve Yıllık Akılar.....	151
C.8.1.c. Yaş Çökelme Akılarının Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması.....	152
C.8.2. Kuru Çökelme Akıları.....	153

C.8.3. Toplam Çökme Akılarının Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması.....	156
C.9. Demir ve Alüminyum için Yıkama Oranları.....	157
C.10. Yağmurlu Günlerde Bölgeyi Etkisi Altına Alan Hava Kütlelerinin Sektörel Sınıflandırılması.....	158
C.11. Asit Yağmurları Taşıyan Hava Kütleleri.....	159
C.12. Mineral Toz Taşıma Kapasitesine Sahip Hava Kütleleri.....	161
C.13. Antropojenik Etki Altında Kalan Hava Kütleleri.....	163
C.14. Yağmur Sularında Ölçülen Derişimler Üzerine Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları-Örnek Sonuçlar.....	164
C.15. Atmosferik Demir Girdilerinin Deniz Ekosistemi Üzerine Olası Etkileri.....	170
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	174
KAYNAKLAR.....	182
ÖZGEÇMİŞ.....	200
ÖZET.....	201
SUMMARY.....	206

ÇİZELGE LİSTESİ

ÇİZELGE

1. WMO-PRL simüle asit yağmuru örneklerinde analiz edilen temel anyon derişimleri.....	44
2. BCR standart referans maddelerinde analiz edilen eser element derişimleri..	47
3. WMO-PRL simüle asit yağmuru örneklerinde ölçülen pH değerleri.....	49
4. WMO-PRL simüle asit yağmuru örneklerinde AAS ile ölçülen toplam Fe derişimleri.....	51
5. Erdemli istasyonundan toplanan 303 adet aerosol örneğinde ölçülen temel anyon ve hesaplanan nss-sülfat derişimleri.....	57
6. Erdemli istasyonundan toplanan 303 adet aerosol örneğinde gözlenen eser element derişimleri.....	61
7. Kilikya Baseni'nde gözlenen atmosferik eser element derişimlerine temel kaynak türlerinin katkı yüzdeleri.....	63
8. İzleyici olarak seçilen elementlerin yerkabuğuna göre Zenginleşme Faktörleri (EF_{crust}).....	65
9. Erdemli veri seti için izleyici olarak kullanılan elementel oranların genel ve mevsimsel ortalamaları.....	66
10. Aerosol örneklerinde ölçülen temel anyon derişimlerinin dünyanın çeşitli istasyonlarından elde edilen değerlerle karşılaştırılması.....	68
11. Atmosferik kirleticilerin kış mevsimine ait ortalama derişimleri.....	70
12. Atmosferik kirleticilerin yaz mevsimine ait ortalama derişimleri.....	70
13. Havadaki toz yükünün düşük olduğu günlere ait temel anyon ve eser element ortalama derişimlerinin mineral toz yüklü aerosol örneklerine ait ortalama derişimlerle karşılaştırılması.....	77
14. Yerel atmosferdeki yağışın atmosferik bileşen derişimlerine etkisi.....	79
15. Analiz edilen kirletici bileşenler arasındaki korelasyon matriksi.....	92
16. Veri setinin tamamı için olası kaynak türlerini gösteren faktör matriksi.....	94

17. Yaz dönemi için olası kaynak türlerine karşı gelen faktör matrisi.....	95
18. Kilikya Baseninde birbirini izleyen günlerde örneklenen ve en yüksek nss-sülfat derişimlerine sahip aerosol örneklerinin nitrat derişimleri ile Mn/V ve Zn/Cd oranlarının, aynı parametrelerin yaz dönemi geometrik ortalamaları ile karşılaştırılması.....	105
19. Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde Erdemli istasyonundan toplanan yağmur suyu örneklerinde ölçülen parametrelere ait ortalamalar.....	111
20. pH, iletkenlik, çözünmüş, partikül ve toplam Fe ile partikül Al derişimleri arasındaki korelasyon matrisi.....	115
21. Gece ve gündüz toplanan yağmur sularında ölçülen çözünmüş Fe türlerinin hacim ağırlıklı ortalama derişimleri.....	127
22. Yağmur sularında ölçülen parametrelerin hacim ağırlıklı Ortalamalarının mevsimsel değişimi.....	133
23. Dünyanın çeşitli bölgelerinde örneklenen atmosferik su örneklerinin Fe (II) içerikleri.....	134
24. Dünyanın çeşitli bölgelerinde ölçülen AAS.Fe _{Ts} , Fe _{par} ve Toplam Fe derişimleri.....	135
25. Çözünmüş demir türlerine ait çözünlülük oranları.....	138
26. Sarı ve siyah filtre kağıtlarına ait yağmur sularında ölçülen hacim ağırlıklı ortalama derişimler.....	144
27. Demir türleri ile partikül Al için örnekleme döneminde gözlenen ve hesaplanan yağ çökme akıları.....	148
28. Mevsimsel ve yıllık temelde Kilikya Baseni'ne düşen gerçek yağ çökme akıları.....	152
29. Erdemli istasyonu için bulunan toplam yıllık yağ çökme akılarının literatür değerleri ile karşılaştırılması.....	153
30. Toprak kökenli elementlerin Kilikya Baseni'ne olan Toplam (yaş+kuru) çökme akıları.....	154
31. Toprak kökenli elementlerin Kilikya Baseni'ne olan toplam çökme akılarının literatürde kıyasal bölgeler için verilen değerlerle kıyaslanması.....	156

32. Toprak kökenli elementler için hesaplanan yıkanma faktörlerinin literatürde kıyasal bölgeler için verilen değerlerle kıyaslanması.....	158
33. Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasındaki yağmurlu günlere ait hava kütlelerinin sektörel frekansları.....	159
34. Aynı gün içinde hava kütlelerinin yön değiştirmesine bağlı olarak yağmur sularında ölçülen parametrelerde meydana gelen değişimler.....	167



ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL

1. Deniz etkisi altındaki atmosferde ikincil inorganik aerosoller
İçin verilen tipik boy dağılımı..... 3
2. Akdeniz'i etkileyen rüzgarlar..... 24
3. Doğu Akdeniz Bölgesini etkileyen meteorolojik depresyonların
oluşum bölgeleri ve geçiş alanları..... 25
- 4a. 6 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Kuzey Afrika'dan kaynaklanarak
Doğu Akdeniz üzerine yayılan toz bulutunu gösteren uydu görüntüsü..... 30
- 4b. 7 Nisan 1994 NOAA-09 AVHRR Ch-2: Doğu Akdeniz'in İsrail
Kıyılarında hapsolan toz bulutunu gösteren uydu görüntüsü..... 31
- 5a. 14 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Marmara Denizi, Rodos Adası
açıkları ve Antalya Körfezi'nde gözlenen parlak alanlar..... 32
- 5b. 15 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Levant Baseninde, Karadeniz'in
Batı kıyılarında ve Marmara Denizi'nde gözlenen parlak alanlar..... 32
- 6a. 8 Nisan 1994 00 UT'den 48 saat önceki sürede Batı Karadeniz'de
meydana gelen yaş çökelmeyi gösteren nümerik model sonucu..... 33
- 6b. 8 Nisan 1994 00 UT'den 48 saat önceki dönemde biriken toplam
(yaş+kuru) mineral tozu gösterir nümerik model sonuçları..... 33
7. 28 Mart 1995 NOAA-09 AVHRR Ch-4: Kuzey Afrika'dan kaynaklanan
mineral toz bulutunu gösterir uydu görüntüsü..... 34
- 8a. 4 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Ege Denizi ve Akdeniz'in
Tunus kıyılarında gözlenen parlak alanlar..... 35
- 8b. 5 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Girit ve Rodos Adası
açıklarında gözlenen parlak alanlar..... 35
- 8c. 6 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Kıbrıs Adası ile Orta ve Doğu
Karadeniz kıyılarında gözlenen parlak alanlar..... 36
- 9a. Coccolithophore grubundan *Emiliana huxleyi*'ye ait SEM görüntüsü..... 36
- 9b. Diatomlardan *Thalassiosira aestivalis*'e ait SEM görüntüsü..... 37

10. 4 Nisan 1996 NOAA-12 AVHRR Ch-2: Doğu Karadeniz kıyılarında ve Levant Baseni'nde eşzamanlı gözlenen parlak alanlara ait uydu görüntüsü.....	38
11. 5 Nisan 1996 tarihinde Erdemli kıyısının 2 mil açığından alınan deniz suyu örneklerinin SEM görüntüsü:	
a. <i>Syracosphaera pulchra</i> , <i>Emiliana huxleyi</i>	38
b. <i>Prorocentrum micans</i>	38
c. <i>Alexandrium pseudogonyaulax</i>	39
12. Aerosol ve yağmur suyu örneklerinin toplanmasında kullanılan sistemler...	42
13. Ağustos 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında Erdemli'ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin sektörel frekansları.....	55
14. Örnekleme bölgesine Ekim 1991-Aralık 1992 dönemindeki 15 ay süresince düşen yağış miktarının, 30 yıllık (1963-1994) ortalama aylık yağış miktarları ile karşılaştırılması.....	56
15. Log transformasyonu yapılmış temel anyon derişimlerinin frekans histogramları.....	58
16. Na_{ncr} deniz tuzu referansı alınarak hesaplanan nss-sülfat derişimlerine karşı Cl^- deniz tuzu referansı alınarak hesaplanan nss-sülfat derişimleri.....	60
17. Kilikya Baseni Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait aerosol örneklerinde ölçülen temel anyonların aylık ortalama derişimleri.....	72
18. Aerosol örneklerinde Mn, V ve Zn'nin toplam derişimleri ile antropojenik fraksiyonları aylık ortalamalarının zamansal değişimi.....	73
19. Tamamen toprak kökenli Al ile tamamen antropojenik kökenli olan Cd aylık ortalama derişimlerinin zamansal değişimi.....	73
20. Erdemli istasyonunda Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait günlük Yağış, Cl^- , nss- SO_4^- ve NO_3^- derişimlerinin zaman serisi.....	74
21. Emisyon kaynak bölgesi Batı Anadolu (NW-Sektör 2a) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri.....	81
22. Emisyon kaynak bölgesi Avrupa Kıtası (NW-Sektör 2b) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri.....	82
23. Emisyon kaynak bölgesi Doğu Akdeniz (SW-Sektör 3a) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri.....	84

24. Bahar aylarında emisyon kaynak bölgesi Kuzey Afrika (SW-Sektör 3b) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri.....	86
25. 22, 23 ve 24 Eylül 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay ve dikey yönde izledikleri yol.....	87
26. 28, 29 ve 30 Eylül 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay ve dikey yönde izledikleri yol.....	88
27. Aerosol nitrat ile nss-sülfat derişimleri arasındaki aylık ilişki.....	89
28. Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait aerosol örneklerinde ölçülen nitrat ve nss-sülfat derişimleri arasındaki genel ilişki.....	90
29. 1-2-3 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri.....	100
30. 8-9 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri.....	101
31. 14-15-16 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri.....	101
32. 25 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri.....	103
33. 27-28-29-30 Temmuz 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren geri yörüngeleri.....	104
34. 3 Ağustos 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri.....	107
35. Yağmur örnekleme kabından ve ODTÜ-DBE Meteoroloji İstasyonundan elde edilen yağış verilerinin karşılaştırılması.....	108
36. ODTÜ-DBE ve Erdemli Meteoroloji İstasyonlarından elde edilen yağış verilerinin karşılaştırılması.....	109
37. Örnekleme bölgesine Şubat 1996-Haziran 1997 zaman aralığında ve 1963-1994 yılları arasındaki 30 yıllık dönemde düşen yağış	

miktarlarının aylık değişimi.....	110
38. Yağmur hacmine karşı (a) Fe(II), (b) Fe(II+III) derişimleri.....	112
39. Yağmur örneklerinde ölçülen partikül Al derişimlerine karşı partikül Fe derişimleri ve lineer regresyon doğrusu.....	115
40. Yağmur örneklerinde gözlenen pH değerlerine karşı Fe(II) derişimleri.....	116
41. Çözünmüş Fe türleri arasındaki ilişki.....	117
42. Yağmur örnekleri pH değerlerine ait frekans histogramı.....	119
43. Yağmur sularında ölçülen iletkenlik değerlerinin pH gruplarına ve Al_{par} derişimlerine bağlı değişimi.....	121
44a. Çözünmüş Fe derişimlerinin hacim ağırlıklı ortalamalarının pH'a bağlı değişimi.....	123
44b. Toplam Fe, partikül Fe ve partikül Al ile AAS. Fe_{T_s} derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.....	124
45. Erdemli istasyonuna düşen günlük yağış miktarı zaman serisi.....	125
46. Partikül Al derişimlerine bağlı olarak yağmur suyu pH değerlerinde meydana gelen değişimin zaman serisi.....	129
47. Partikül Fe ve partikül Al derişimleri zaman serisi.....	129
48. Fe(II) ve Fe(III) derişimleri zaman serisi.....	130
49. Fe(II+III) ve AAS. Fe_{T_s} derişimleri zaman serisi.....	130
50. Partikül Al derişimlerine karşı (a) Fe(II), (b) Fe(III), (c) Fe(II+III) (d) AAS. Fe_{T_s} derişimleri.....	132
51. Çözünmüş Fe yüzdesinin pH'a bağlı değişimi.....	141
52. Fe(II) ve Fe(III) yaş çökelme akıları zaman serisi.....	148
53. Fe(II+III) ve AAS. Fe_{T_s} yaş çökelme akıları zaman serisi.....	149
54. Toplam Fe ve Partikül Al günlük yaş çökelme akıları zaman serisi.....	150
55. Partikül Al yaş çökelme akısı 20 mg/m^2 'yi aşan 1-7 arasında numaralandırılan yağmur örneklerine ait 700 ve 500 hPa'da	

hareket eden hava kütleleri geri yörüngeleri.....	150
56. Çözünmüş Fe yaş çökeltme akıları aylık değışimi.....	151
57. Partikül Fe, Toplam Fe ve Partikül Al yaş çökeltme akıları aylık değışimi...	152
58. 8 Şubat 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört farklı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin geri yörüngeleri.....	155
59. En düşük pH değerlerinin ölçüldüğü yağmur sularının yıkadığı hava kütlelerine ait geri yörüngeler.....	160
60. Asit yağmurları taşıyan hava kütlelerinin potansiyel emisyon kaynak bölgeleri.....	161
61. Kuzey Afrika üzerinde üst troposferde (500 hPa) hareket eden mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.....	162
62. (a) Üst troposferde (500 hPa) Kuzey Afrika üzerinde, (b) Sınır tabakasında (900 hPa) Orta Doğu ülkeleri üzerinde hareket eden mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.....	162
63. Anadolu Yarımadası üzerinde hareket eden mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.....	162
64. Antropojenik etki altında kaldığı düşünölen hava kütlelerinin (a) 900 hPa (b) 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde izledikleri yol.....	163
65. 7 Nisan 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.....	165
66. 17 Nisan 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.....	166
67. (a) 21 Mart 1997, 12 UT'de (b) 21 Mart 1997, 21 UT'de, (c) 22 Mart 1997, 9 UT'de ve (d) 22 Mart 1997, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.....	167
68. 5 Nisan 1997, 19 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.....	169

KISALTMALAR LİSTESİ

- AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AAS.Fe_{Ts}: 0.45µm'lik filtre kağıdından süzülen yağmur sularında AAS ile ölçülen toplam çözülmüş demir
AFS: Absolute Factor Scores Method
Al_{par}: Partikül Alüminyum
AVHRR: Advanced Very High Resolution Radiometer
BCR: Community Bureau of Reference
BDT: Birleşik Devletler Topluluğu, Eski Sovyetler Birliği
CCN: Cloud Condensation Nuclei
CZCS: Coastal Zone Colour Scanner
DMS: Dimetil Sülfür
DMSP: Dimetilsülfonyum propiyonat
ECMWF: European Center of Medium Range Weather Forecast (Avrupa Orta Ölçekli Hava Tahmin Merkezi, Reading, İngiltere)
F_D: Kuru çökeltme akısı
F_w: Yaş çökeltme akısı
Fe_{par}: Partikül Demir
GESAMP: Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution
GF: Graphite Furnace
HDPE: High Density Poly Ethylene
HEPA: High Efficiency Particulate Filters
HNLC: High Nutrient Low Chlorophyll
HRTP: High Resolution Picture Transmission
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
IC: Ion Chromatography
LAF: Laminar Air Flow Bench
MFS: Micro Filtration System
mS: mili Siemens (İletkenlik birimi)
MSA: Metan Sülfonik Asit
MTO: Mersin Ticaret ve Sanayi Odası
NE: North East
NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration
nss-sülfat: non-sea-salt sülfat (deniz tuzundan ileri gelmeyen sülfat)
NW: North West
PE: Polietilen
PRL: Precipitation Reference Laboratory
PTFE: Politetrafluoroetilen
SE: South East
SEM: Scanning Electron Microscope
UT: Universal Time
VWM: Volume Weighted Mean (Hacim Ağırlıklı Ortalama)
WMO: World Meteorological Organisation
YF: Yıkama Faktörü (Scavenging Ratio)

1. GİRİŞ

1.1. Atmosferik Kirleticiler ve Kaynakları

Doğal ya da antropojenik kaynaklardan atmosfere yayılan aerosoller, havada askıda bulunan katı ve/veya sıvı parçacıklar olarak tanımlanır. Çeşitli antropojenik faaliyetlerden kaynaklanarak hava kirliliği yaratmaları, global ölçekte yeryüzeyinin radyasyon bütçesi, dolayısı ile iklimi üzerinde önemli rol oynamaları (Charlson ve Ark., 1992) nedeni ile aerosoller ve bu bileşenlerin uzun mesafeli taşınımı, üzerinde önemle durulan bir konudur.

Aerosoller kaynaklarına göre farklı yapı ve bileşimlerde bulunabilir. Atmosferik aerosoller doğal ya da antropojenik kaynaklardan doğrudan atmosfere salınabileceği gibi (**birincil kirleticiler**) atmosferde gaz fazında bulunan kirletici bileşenlerin kısaca gaz-partikül dönüşümü adını verdiğimiz, çeşitli kimyasal süreçlerden geçerek yoğunlaşması yolu ile de (**ikincil kirleticiler**) meydana gelebilir. Kaynağı ne olursa olsun tüm aerosoller, atmosferdeki ömürleri sırasında yatay rüzgarlar ve dikey konvektif hava hareketleri ile kaynaklarından daha uzak mesafelere taşınmaları esnasında koagülasyon, çarpışma ve çökme gibi bir dizi dönüşüm süreçlerine maruz kalırlar. Tüm bu farklılıklara rağmen (ya da bu farklılıklar nedeni ile) atmosferik aerosoller oldukça tipik, üçlü bir boy dağılımı sergilemektedir:

Bunlardan birinci mode, çapı $<0.1 \mu\text{m}$ olan ve genellikle yanma süreçlerinden kaynaklanarak doğrudan atmosfere salınan ya da gaz-partikül dönüşümü yolu ile oluşan ikincil aerosolleri temsil etmekte ve genel olarak Aitken çekirdekçikleri olarak adlandırılmaktadır.

Akümülyasyon modu adı verilen ikinci mode, çapı $0.1-1.0 \mu\text{m}$ arasında değişen partiküllerden oluşmakta ve bu partiküller, yanma süreçlerinden

kaynaklanan çok daha küçük partiküllerin koagülasyonundan, uçucu bileşiklerin yoğunlaşmasından ve en ince mineral toz partiküllerinden meydana gelmektedir.

Boyu 2.5 μm 'den büyük olan partiküller ise genelde öğütme süreçlerinden kaynaklanan jeolojik orijinli kaba ve iri partikül modunu temsil etmektedir.

Atmosferdeki parçacıkların %80-90'ı inorganik bileşenlerden meydana gelirken geri kalan kısım organik madde ve biyolojik artıklardan oluşur (Cawse, 1987). Polenler, sporlar ve bitkisel kalıntılar da bu grupta yer alır. Havada askıda kalabilen partiküller için verilen üst boy sınırı A.B.D Sağlık standartlarına göre 10 μm olarak belirlenmiştir. 10 μm 'den daha büyük olan partiküller ise yerçekiminin etkisi ile hızlı bir şekilde çökmeye uğrayarak atmosferden uzaklaşır.

1.1.1. Aerosol Sülfat, Nitrat ve Klorür

Gaz fazında bulunan sülfürlü ve azotlu bileşiklerin, atmosferde çeşitli kimyasal dönüşümlere uğrayarak partikül şeklinde yoğunlaşması sonucunda meydana gelirler ve kaynakları genel olarak doğal ve antropojenik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Atmosferde en bol bulunan ikincil inorganik aerosol bileşenleri aşağıda verilmiştir:

Sülfürik asit, H_2SO_4

Amonyum sülfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Amonyum hidrojen sülfat, NH_4HSO_4

Amonyum nitrat, NH_4NO_3

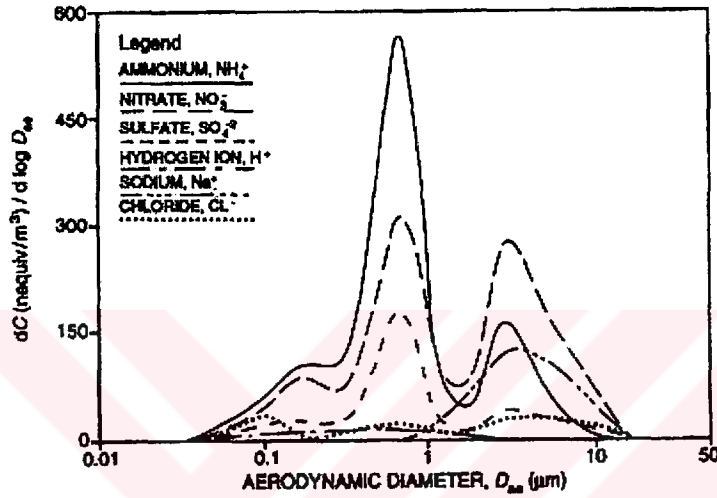
Sodyum nitrat, NaNO_3

Amonyum klorür, NH_4Cl .

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

şeklinde sıralanabilir. Şekil 1'de deniz etkisi altındaki atmosferde ikincil inorganik aerosoller için tipik bir boy dağılımı verilmiştir (Wall ve Ark., 1988).

Nitrat ve sülfat, atmosferik azot ve sülfürün oksitlenmiş son ürünleri olmaları nedeni ile, yağmur suyunun asitlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Miller ve Yoshinaga, 1981; Galloway ve Ark., 1982).



Şekil 1. Deniz etkisi altındaki atmosferde ikincil inorganik aerosoller için verilen tipik boy dağılımı (Wall ve Ark., 1988; Harrison ve Grieken, 1998'den).

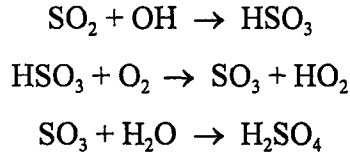
Doğal ya da antropojenik yollarla üretilen ve mikrondan daha küçük boyutlardaki (0.1-1.0 µm) sülfat aerosolleri, güneş ışınlarını absorblama ve saçma özellikleri yolu ile iklim üzerinde doğrudan bir soğutma etkisi yaratırken (Charlson ve Ark., 1990, 1992) aynı zamanda bulut yoğuşma çekirdeği (CCN) gibi davranarak bulut albedosunu değiştirmekte (Anderson ve Ark., 1992) ve dolaylı yoldan ek bir soğutma etkisi yaratmaktadır. Bu soğutma etkisinin, CO₂ ve diğer sera gazlarının atmosferdeki derişimlerinin yükselmesinden kaynaklanan global ısınmayı yarı yarıya dengeleyecek büyüklükte olduğu ileri sürülmektedir (Kiehl ve Briegleb, 1993).

1.1.1.a. Sülfatlar

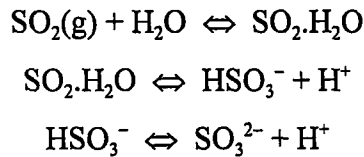
Sülfat aerosolleri, genel olarak SO₂'nin sülfürik asite oksitlenmesi ve daha sonra amonyak tarafından çeşitli derecelerde nötralizasyona uğraması sonucunda meydana gelir. Bunun dışında atmosferik sülfatın küçük bir kesimi, sülfürik asit üretiminden ve gypsum (CaSO₄) gibi sülfat minerallerini hammadde olarak kullanan endüstrilerden birincil kirletici şeklinde de kaynaklanabilmektedir. En iyi bilinen antropojenik SO_x kaynakları; enerji üretimi ve endüstriyel üretim süreçleri (cevher işleme, sülfürik asit, gübre, plastik, boya, cila, vs. üretimi) sırasında yakılan fosil yakıtlar ile, motorlu taşıt araçlarından kaynaklanan emisyonlardır. Doğal sülfür kaynakları arasında ise okyanuslardan ve karalardan (sulak alanlardan, toprak ve bitkilerden) kaynaklanan biyojenik sülfür gazları, deniz-tuzu partikülleri, volkanik emisyonlar, biyomass yakımı ile toprak erozyonu sonucunda atmosfere taşınan mineral toz partikülleri sayılabilir.

Atmosferde SO₂'nin sülfata oksitlenmesi iki mekanizma yardımı ile olur:

1. *Homojen gaz fazı tepkimeleri*: Bu tepkimelerde rol oynayan en önemli oksitleyici hidroksil radikalidir (Stockwell ve Calvert, 1983). Mekanizma aşağıda verilmiştir:



2. *Heterojen süreçler*: Gaz fazındaki SO₂, Bulut, sis ya da aerosol damlacıkları içine transfer olduktan sonra sıvı fazda oksidasyona uğrar. SO₂'nin sudaki çözünürlüğü çok yüksektir ve sulu fazda meydana gelen kimyasal dengeler aşağıda verilmiştir:



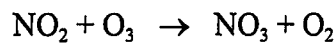
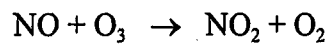
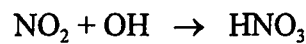
Deniz sınır tabakası (Marine Boundary Layer) içindeki NaCl gibi higroskopik aerosoller de SO₂ oksidasyonu için sulu bir ortam oluşturmaktadır (Chamiedes ve Stelson, 1992). Oksidasyon ürünü olan sülfat başlangıçta sülfürik asit şeklindedir, fakat troposferik havanın vazgeçilmez bileşenlerinden olan NH₃ tarafından çok hızlı bir şekilde nötrleştirilerek (NH₄)₂SO₄ bileşiğine döner.

Sülfat aerosollerinin SO₂ dışındaki en önemli önsürücüsü denizdeki fitoplanktonlar tarafından üretilen dimetil sülfür (DMS) bileşimidir. Bu bileşik iki yoldan sülfata oksitlenir. Birinci oksitlenme mekanizmasında ara ürün olarak SO₂ meydana gelirken ikincinde SO₂ ara ürün oluşturmaz (Bandy ve Ark., 1992). DMS oksidasyon hızı ise DMS derişimine ek olarak gündüz, hidroksil radikali derişiminin gece ise NO₃ derişiminin bir fonksiyonudur (Winer ve Ark., 1984).

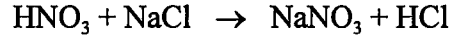
Şekil 1'de sülfat, ikili bir boy dağılımı sergilemektedir. Koagülasyon ve yoğunlaşma süreçleri ile meydana gelen ikincil sülfat aerosollerinin büyük bir kesimi akümülyasyon modunda (0.6 µm) yer alırken birincil sülfat partikülleri (gypsum minerali ve deniz tuzunun içerdığı sülfat) kaba, iri modu oluşturur.

1.1.1.b. Nitratlar

Genelde, 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, taşıt araç emisyonları, nitrik asit ve gübre üretimi, vs) kaynaklanırken, tarımsal topraklardaki nitrifikasyon ve denitrifikasyon süreçleri ile gökyüzünde çakan şimşek olayları (Katsoulis ve Whelpdale, 1990) gibi doğal kaynaklar küçük ölçüde katkıda bulunur. Gün ışığında en önemli oksitleyici hidroksil radikali, gece ise ozondur. Tepkimeler aşağıdadır:



Üçüncü tepkimede oluşan nitratın nitrik aside dönüşmesinde aldehitler gibi uçucu organik bileşikler önemli rol oynar. Amonyum derişiminin düşük olduğu deniz atmosferinde ise nitrik asit, aşağıdaki tepkime uyarınca partikül nitrata dönüşür (Ottley ve Harrison, 1992).



İkili bir boy dağılımı sergileyen nitrat aerosollerinin mikrondan küçük kesimi amonyum ile, iri kesimi ise sodyum ile bileşik oluşturur (Şekil 1). Karasal aerosollerle ilgili tüm çalışmalar nitratın sülfata oranla daha iri partiküller oluşturduğunu göstermektedir. Aynı sonucun deniz atmosferinden toplanan örnekler için de geçerli olduğu bildirilmiştir (Zhu ve Ark., 1992).

1.1.1.c. Klorürler

Atmosferdeki amonyak ve hidrojen klorür derişimi yüksek olduğunda ikincil amonyum klorür (NH_4Cl) aerosolleri meydana gelir. Sülfat ve nitratın aksine ikincil klorür aerosollerinin atmosferik klorür derişimine olan katkısı oldukça küçüktür (Şekil 1) ve bu aerosoller ince partikül kesimini oluştururken ($0.1 \mu\text{m}$) daha ziyade deniz tuzundan kaynaklanan klorürler iri partikül çapında yer alır.

1.1.2. Eser Elementler

Toksik oluşları ve canlılarda biyolojik birikime uğramaları nedeni ile eser elementlerin çoğu insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkilerde bulunmaktadır. Atmosferdeki eser elementlerin kaynakları çok çeşitlidir. Volkanik faaliyetler, biyojenik emisyonlar, toprak erozyonu ile rüzgarların taşıdığı tozlar, okyanus yüzeylerinden kaynaklanan deniz-tuzu spreyi ile orman yangınları eser elementlerin en iyi bilinen doğal kaynaklarını oluşturmaktadır.

Volkanik patlamalar, doğal kaynaklardan bir yılda atmosfere salınan toplam Cd ve Hg'nin %40-50'si ile toplam Cr, Cu, Ni ve Pb'nin %20-40'ını sağlamaktadır (Pacyna, 1987). Volkanik gaz ve partiküllerin içerdiği metal derişimlerinin çok değişken olması nedeni ile volkanlardan olan eser element emisyon akıları çok doğru bir şekilde tahmin edilememektedir.

Son çalışmalar biyojenik süreçlerin, özellikle kırsal alan atmosferindeki eser element bütçesi için çok önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir. Ormanlık alanlarda havadaki iz metallerin %60'dan fazlası biyojenik orijinlidir (Zoller, 1983).

Toprak erozyonundan kaynaklanan mineral tozlar, doğal kaynaklardan atmosfere salınan toplam Cr, Mn ve V emisyonlarının yarıdan fazlasını oluşturmaktadır. Sahra Çölü, Kuzey yarıkürenin toz çevrimi üzerinde, atmosferik toz bütçesine %50 oranında katkıda bulunarak, çok önemli bir rol oynamaktadır (Junge, 1979). Asya kaynaklı çöl tozlarının da uzun mesafelere taşınımı iyi bilinen bir olgudur (Rahn ve Ark., 1979). Arktik Bölge'ye taşınan Asya tozlarının, bu bölgedeki toplam aerosol kütesine en fazla katkıda bulunan kaynak olduğu gösterilmiştir (Pacyna ve Ottar, 1989). Sahra ve Asya tozlarının kimyasal bileşimi iyi bilinmekte ve bu kaynaklardan atmosfere olan eser element akıları oldukça doğru bir şekilde tahmin edilebilmektedir.

Deniz spreyi şeklinde okyanus yüzey sularından atmosfere taşınan eser elementler deniz-tuzu partikülleri üzerine tutunarak zenginleşmeye uğrar. Deniz-tuzu aerosolleri, doğal kaynaklardan atmosfere salınan eser elementlerin yaklaşık %10'unu oluşturmaktadır.

Orman yangınları ise belirli bölgeler için önemli bir emisyon kaynağıdır. Doğal kaynaklardan atmosfere yayılan Cu, Pb ve Zn'nin %10'undan fazlası orman yangınlarından ileri gelir.

Eser elementlerin antropojenik kaynakları: enerji üretimi, çeşitli endüstriyel süreçler, metal ve metal cevherlerinin kullanımı, atıkların yakılması ve araç trafiği şeklinde sıralanabilir. Eser elementlerin toplam miktarının yarısı, fosil yakıtların yakıldığı enerji üretim santrallerinden kaynaklanmaktadır. Termik santrallerde, sanayi kuruluşlarında ve evlerde yakılan kömür, antropojenik Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, As, Cr, Mn'in en önemli kaynağıdır. Fosil yakıtlardan petrol ve fuel-oil ise yakıldığında Ni ve V için önemli bir kaynak oluştururken Pb, Cd, Cu ve Zn çoğunlukla demir-dışı metal endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Pb için bir diğer önemli kaynak ise trafik emisyonlarıdır. Cr ve Mn'in en önemli kaynağı ise demir-çelik endüstrisidir (Nriagu ve Pacyna, 1988).

Eser elementlerin doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere olan emisyonları arasında bir kıyaslama yapılacak olursa antropojenik Pb, Cd, Zn, Ni ve V emisyonlarının doğal emisyonlardan sırası ile 18, 5, 3, 3 ve 2 misli daha fazla olduğu görülmektedir (Nriagu, 1989).

1.2. Atmosferik Kirleticilerin Uzun Menzilli Taşınımı

Doğal ya da antropojenik yerel kaynaklardan atmosfere atılan kirleticiler atmosferik yollarla kaynak bölgelerinin dışına taşınarak bölgesel, hatta küresel ölçekte problemler yaratabilmektedir. Çernobil'de 1986 yılında meydana gelen nükleer kazada atmosfere yayılan radyoaktif serpinti çok geniş bir alanı etkisi altına almıştır. Arktik Bölgenin özellikle bahar ve kış aylarında Avrupa-Asya kıtasından kaynaklanan atmosferik kirleticilerin etkisi altında olduğu bildirilmektedir (Heintzenberg ve Ark., 1991). Uzun menzilli atmosferik taşınımına verilebilecek bir diğer örnek asit yağmurlarıdır. İngiltere ve Almanya gibi sanayileşmiş ülkelerden yükselen SO₂ plümları sınırları aşarak İskandinav ülkelerine ulaşmış ve asit yağmurları şeklinde çökerek bu ülkelerdeki ormanların tahrip olmasına yol açmıştır.

Bir nokta kaynaktan çıkan kirletici plumu, yer kaynaklı konvektif ve turbulanslı süreçler tarafından yere indirilemeyecek bir yükseklikte hareket ediyorsa yeryüzeyine inmeden önce yüzlerce km'lik bir mesafeyi katedebilir. Bu tür taşınım Uzun-Menzilli Taşınım (Long-Range Transport) olarak bilinir. Atmosferin yerden ortalama 1000 m yükseklikteki bölümü karışım olaylarının çok yoğun olduğu en aktif bölümdür ve yağ ya da kuru çökme mekanizmalarının en etkin olduğu bu sınır tabakasında (Boundary Layer) kirleticiler uzun süre havada askıda kalma olanağı bulamaz dolayısı ile uzun-menzilli taşınım ancak serbest troposferde gerçekleşebilir. Yeryüzeyinden kaynaklanan tüm emisyonlar öncelikle atmosferin sınır tabakası içine yayılırlar. Serbest troposfere ancak difüzyon yolu ile ulaşabilen partiküller, çökme mekanizmalarının çok daha az etkin olduğu bu bölgede, daha hızlı rüzgarların yardımı ile uzun mesafelere taşınabilmektedir (Prospero, 1981b).

1.3. Mineral Toz Taşınımı ve Alıcı Ortamlara Etkisi

Mineral tozun, Kuzey Afrika ve Asya'nın kurak bölgelerinden kaynaklanarak atmosferik yollarla çok uzun mesafelere taşındıktan sonra kara ve okyanus yüzeylerine çökelediği iyi bilinen bir olgudur.

Sahra çölü tozlarının, gerek doğrudan yapılan yer ölçümleri ile gerekse uydudan yapılan gözlemlerle, sinoptik ölçekteki hava hareketleri sonucunda kaynağından çok daha uzun mesafelere taşındığını gösteren pek çok çalışma mevcuttur. Sahra çöl tozlarının atmosferik yollarla Karadeniz'e (Kubilay ve Ark., 1995), Doğu Akdeniz'e (Yaalon ve Ganor, 1979; Ganor ve Mamane, 1982; Ganor ve Ark., 1991; Ganor, 1994; Kubilay ve Saydam, 1995), Batı Akdeniz'e (Bergametti ve Ark., 1989; Martin ve Ark., 1990; Dulac ve Ark., 1992), Kuzey Avrupa'ya (Reiff ve Ark., 1986; Franzen ve Ark., 1994), Atlantik Okyanusu'na (Talbot ve Ark., 1986), Güney Amerika kıyılarına (Prospero ve Ark., 1981;1987), hatta Amazon bölgesine (Swap ve Ark., 1992) kadar taşınabildiği gösterilmiştir.

Bir yılda on milyonlarca ton toprak kökenli mineral partikül Sahra'dan kaynaklanarak Akdeniz Bölgesine çökmektedir (D'Almeida, 1986). Bu partiküller atmosferdeki taşınımları sırasında, uydu gözlemlerini önemli ölçüde engellemekte (Li ve McDonnell, 1988; Tanre ve Ark., 1992), bölgesel radyasyon bütçesini etkilemekte (Legrand ve Ark., 1992) ve yağmur suyunun pH'ını değiştirmektedir (Loye-Pilot ve Ark., 1986; Losno ve Ark., 1991). Mineral partiküller, yaş ya da kuru çökme süreçleri ile deniz ya da karasal ekosistemler üzerine çöktüğünde ise büyük olasılıkla fitoplankton üretkenliğini (Martin ve Fitzwater, 1988; Bergametti ve Ark., 1992) ve bitki örtüsü gelişimini (Swap ve Ark., 1992) arttırmaktadır.

Quetel ve Ark. (1993) ile Kremling ve Streu (1993), Afrika orijinli atmosferik girdilerin Batı Akdeniz ve Kuzey Atlantığın subtropikal sularına önemli ölçüde Al ve Fe partikülleri sağladığını bildirmektedir. Quetel ve Ark. (1993) aynı zamanda Kuzey Afrika'dan atmosfere yayılan alümina-silikat yapısındaki aerosollerin darbeler şeklinde alıcı ortamlara taşınması nedeni ile deniz ortamının biyojeokimyasal süreçleri üzerinde ani ve yatışkın olmayan etkilerde bulunduğunu ileri sürmektedir.

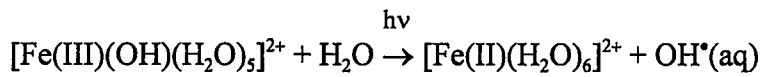
Küresel iklim değişimi üzerinde önemli rol oynamaları nedeni ile aerosollerin uzun mesafeli taşınımı, son yıllarda üzerinde önemle durulan bir konudur. Son zamanlardaki modelleme çalışmaları, antropojenik kaynaklı aerosollerin (özellikle sülfat aerosolleri) güneş radyasyonunu absorplama ve saçma yolu ile iklim üzerinde doğrudan soğutma etkisi yarattığını ortaya koymuştur (Charlson ve Ark., 1990; 1991; 1992). Mikrondan küçük (0.1-1.0 μ) partikül boyutlarına sahip bu aerosoller aynı zamanda bulut yoğuşma çekirdeği gibi davranarak bulut albedosunu değiştirmekte ve dolaylı yoldan ek bir soğutma etkisi yaratmaktadır (Charlson ve Ark., 1992). Bu soğutma etkisinin, atmosferdeki CO₂ ve diğer sera gazlarının derişiminin yükselmesinden kaynaklanan ısınmayı yarı yarıya dengeleyecek büyüklükte olduğu ileri sürülmektedir (Kiehl ve Briegleb, 1993).

Ek olarak deniz tabanından ve kutuplardan sütun şeklinde alınan (core) çamur ve buz örneklerinde tanımlanan çöl tozları, paleoiklimsel koşulların tahmin edilmesinde de önemli ipuçları oluşturmaktadır (Mayewski ve Ark., 1993).

1.4. Olası Bir Mineral Toz-Demir-Sülfür-İklim İlişkisi

Okyanuslara çökelen tipik mineral aerosoller kütlece yaklaşık % 3.5 oranında demir içermektedir ve bu demirin belirli bir kesimi de birincil üreticiler (fitoplanktonlar) için kullanıma hazır bir formdadır. Demir, okyanusların belirli bazı bölgelerinde özellikle yüzey sularında üretimi sınırlayıcı bir besin tuzudur. Zhuang ve Ark. (1992), mineral aerosollerin içerdiği demirin uzun mesafeli taşınım esnasında aşağıda verilen iki önemli süreç için önemli rol oynayacağını ileri sürmüştür:

1. Demirin bir kısmı fotokimyasal dönüşüm süreçleri ile Fe(II)'ye dönüşerek aerosol veya yağmur suyu ile birlikte açık okyanus yüzeyine ulaştığında fitoplanktonlar için kullanıma hazır mikrobesein tuzunu sağlaması.
2. Islak ortamda aerosol Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi ile atmosferik oksitleyici olan OH radikalinin oluşumu süreci:



Bu ek Fe(II), deniz yüzeyine ulaştığında birincil üretimi uyararak daha fazla DMS üretime yol açabilir, bu bileşikler oksitlendiğinde oluşacak olan daha fazla SO₂ ve H₂SO₄, mineral toz içindeki Fe(III)'ün çözünürlüğünü arttırıcı bir etkide bulunabilir. Ek olarak bulut veya sis damlacıkları içinde açığa salınacak olan OH radikalleri daha fazla SO₂'nin oksitlenmesine yol açacak ve dolayısı ile daha fazla H₂SO₄ üretilerek daha çok çözülmüş Fe(III) meydana gelecektir. Ek Fe(III), ikinci süreçte işaret edildiği şekilde daha fazla Fe(II) üreterek çevrim tamamlanacaktır.

1.4.1. Mineral Toz ile İlişkili Demir Hipotezi

Karasal girdilerin hiç olmadığı ve deniz tabanından upwelling yolu ile girdi sağlanmadığı durumlarda açık deniz ortamı için tek kaynağın atmosferik taşınım olduğu uzun yıllardan beri üzerinde durulan bir konudur (Duce 1986; Martin ve Gordon, 1988) Ekvatorial Pasifik Okyanusu gibi besin tuzu açısından oldukça zengin olan fakat birincil üretim açısından oldukça fakir olan HNLC (High-Nutrient Low Chlorophyll) bölgelerde birincil üretimin, Fe eksikliği nedeni ile düşük olduğu ileri sürülmüştür (Martin ve Fitzwater, 1988; Martin ve Gordon, 1988; Martin ve Ark., 1989, 1990). HNLC sularla gerçekleştirilen şişe-inkübasyon deneylerinde aynı bölgede henüz toplanan aerosol örneklerinin şişelere eklenmesi sonucunda birincil üretimin arttığı gözlenmiştir (O'Sullivan ve Hanson, 1991). Bunun üzerine 1993 yılında Ekvatorial Pasifiğin yüzey sularında geniş çaplı bir demir deneyi gerçekleştirilmiş (IronExI) ve yüzey sularında 4 nM'lık çözülmüş demir artışının bitkisel biyomass'da iki misli, klorofil derişimlerinde üç misli ve fitoplankton üretiminde ise dört misli bir artış meydana getireceği bulunmuştur. 1995 yılında gerçekleştirilen ikinci geniş ölçek demir-zenginleştirme deneyinde ise (IronExII) fitoplankton büyüme hızı ikiye katlanmış, nitrat seviyeleri yarıya düşmüş ve diatom gibi büyük hacimli birincil üreticiler baskın tür olarak ortaya çıkmıştır. Deney sonuçları, demirin, özellikle Ekvatorial Doğu Pasifik gibi HNLC bölgeler için fitoplankton üretiminde fizyolojik bir sınırlayıcı olduğunu tartışmasız ispatlamaktadır (Coale ve Ark., 1996). İkinci demir-zenginleştirme deneyi aynı zamanda Demir-DMS-İklim hipotezi için de önemli ve destekleyici sonuçlar sağlamıştır (Turner ve Ark., 1996).

IronExI ve IronExII deneylerine ek olarak daha pek çok çalışma, demir artışının fitoplankton biyokütlesinde bir artışa yol açacağını açıkça ortaya koymaktadır. Örneğin Kuzey-Batı Hint Okyanusu yüzey sularında Takeda ve Ark. (1995) tarafından gerçekleştirilen şişe inkübasyon deneylerinde ortama demir ve nitrat ilave edildiğinde diatom, coccolithophorid ve Phaeocystis türü fitoplankton topluluklarının büyüme hızlarının maksimum seviyelere ulaştığı gözlenmiştir.

Timmermans ve Ark. (1994), Kuzey Denizi'nin kuzey kısımlarında hem laboratuvarında hem de açık deniz ortamında gerçekleştirdiği bioassay deneylerinde *Emiliana huxleyi* bloom'unun sona erdiği dönemde aldığı denizsuyu örneklerine demir ilave etmiş ve bu örneklerde nitrat reductase aktivitesinin üç misli arttığını ve dolayısı ile büyüme hızında bir artış meydana geldiğini bulmuştur.

Demirin aynı zamanda Maine Körfezi'nde red-tide patlamalarını başlatıcı bir rol oynadığı ileri sürülmektedir (Wells ve Ark., 1991). Bu çalışmada demir ilavesinin kıyusal sularda toksik dinoflagellate türü olan *Alexandrium tamarense* bloomunu arttırmadığı fakat kıyıdan uzak bölgelerde red tide bloomlarında önemli artışlar meydana geldiği gözlenmiştir.

1.4.2. Atmosferik Demir Çeşitlenmesi

Atmosferik demir, hem doğal (mineral toz partiküllerinin taşınımı) hem de antropojenik (fosil yakıtlar ile katı atıkların yakılması) yollardan atmosfere salınır (Morales, 1979; Hansen ve Ark., 1984). Bu demir temel olarak Fe(III) oksitler şeklindedir. Atmosferik yollarla taşınan demirin okyanus sistemlerine olan etkisini anlayabilmek için bu metalin hangi formlarda bulunduğunu bilmek gerekir. Çünkü demirin su kolonu içindeki akıbeti, alıkonma süresi ve biyolojik açıdan kullanılabilirliği hangi oksidasyon basamağında bulunduğuna bağlıdır. Fe(II), Fe(III)'e kıyasla çözünürlüğü çok daha yüksek olan ve fitoplanktonlar tarafından biyolojik olarak kullanıma hazır olan türdür.

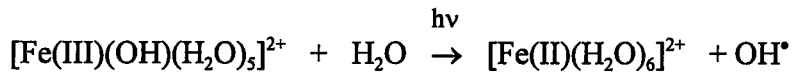
Atmosferik su damlacıkları (bulut, sis, yağmur damlaları veya sulu aerosoller), O_2 , O_3 , H_2O_2 ve OH radikalleri gibi kuvvetli oksitleyiciler içermesi nedeniyle sulu-faz fotokimyasal tepkimelerin gerçekleşebileceği uygun bir ortam olup troposferin kimyasal bileşimini ve demir gibi geçiş metallerinin çeşitlenmesini önemli ölçüde etkilemektedir. Böyle bir ortam içinde atmosferik demirin tepkime verebilmesi için öncelikle çözünmesi gereklidir. Demirin çözünürlüğü ise ortamın pH'sına kuvvetle bağlıdır (Mosello, 1989; Frogner, 1990). H_2SO_4 ve HNO_3 gibi

kuvvetli asitler temelde antropojenik orijinli olup atmosfere salınan SO₂ ve NO_x gazlarından kaynaklanmaktadır (Levy ve Ark., 1988). Kuvvetli asitlere ek olarak CO₂ gibi zayıf asit oluşturan atmosferik bileşenlerle düşük molekül kütleli organik asitler de yağmur suyunun toplam asiditesine katkıda bulunurlar. Bu asitleri nötrleştiren temel bileşikler ise mineral tozların CaCO₃ (kalsit) içeriği ile yine doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan NH₃'dür.

Aerosol partiküller, yağmurlarla yıkanarak hava ortamından uzaklaştırılmadan önce bulut içinde birbirini izleyen bir ıslanma/kuruma çevrimi içine girer. Bulut oluşumu ve buharlaşma süreçleri esnasında bu partiküller yaklaşık 10 kez yoğuşma/buharlaşma çevriminden geçer ve partikül yüzeylerinde gerçekleşen SO₂ oksidasyonu ile H₂SO₄ ve HNO₃ absorpsiyonu, yüzeydeki ince su film tabakasını aşırı derecede asitleştirir. ABD'nin New York eyaletinde bulut suyunun pH'ı 2.2 ölçülmüştür (Falconer ve Falconer, 1980). Normal koşullarda yağmur suyunun pH'ı 4-6 aralığında değişir ki bu değer, aerosol partiküllerin hava ortamından yıkanarak uzaklaştırılmadan önce maruz kaldığı koşulları tam olarak yansıtmamaktadır.

Sis ve bulut suyu, yağmur suyuna oranla daha yüksek derişimlerde çözünmüş bileşenleri içerir. Örneğin Behra ve Sigg (1990), Zürih'te toplanan sis suyu örneklerinde 3-7 pH aralığında 200 µM derişimlerde Fe(II) ölçmüştür. Aynı çalışmada pH düştükçe ölçülen Fe(II) derişimlerinin yükseldiği gözlenmiştir.

Yağmur, sis ve bulut suyu içindeki aerosol partiküllerin yapısında bulunan Fe(III) bileşikleri bir dizi fotokimyasal tepkimelerden geçerek Fe(II) bileşiklerine dönüşmekte ve OH radikalleri açığa çıkmaktadır (Faust ve Hoigne, 1990; Faust ve Zepp, 1993).



Bu tepkime güneş ışığının varlığında oldukça hızlı yürür. Bu nedenle bulut ve sis suyu ile aerosol partiküller içinde bulunan demirin önemli bir kesiminin

(%10-90) çözülmüş Fe(II) formunda bulunması beklenen bir sonuçtur (Behra ve Sigg, 1990; Zhuang ve Ark., 1992).

Zhu ve Ark., (1993), çözülmüş Fe(II) derişiminin gece/gündüz çevrimi içinde tutarlı bir değişim gösterdiğini ve Barbados'ta gündüz toplanan mineral aerosol örneklerinde, gece toplanan örneklere oranla iki misli daha fazla Fe(II) derişimlerinin ölçüldüğünü bildirmektedir. Bu sonuçlar, atmosferik su ve aerosoller içinde Fe(II)'nin oluşumu için anahtar tepkimenin, fotokimyasal indirgenme olduğu tezini desteklemektedir.

Aerosol yapıdaki Fe(III)'ün aynı zamanda doğrudan elektron transferi yolu ile SO₂, aldehit ve karboksilik asit gibi organik maddeler için önemli bir oksitleyici olduğu laboratuvar deneyleri ile kanıtlanmıştır (Faust ve Hoffmann, 1986; Martin ve Ark., 1991).

Zhuang ve Ark., (1992), atmosferik Fe ve S çevrimleri ile denizdeki biyolojik üretkenlik arasında önemli bir bağlantı olduğuna dikkat çekmektedir. Yukarıda verilen tepkime uyarınca Fe(II) ile OH radikalleri üretiminde iki potansiyel pozitif geri çevrim söz konusudur. Deniz yüzeylerine taşınan ve biyolojik olarak kullanıma hazır olan Fe(II), fitoplankton üretiminde bir patlamaya yol açar. Bu olay fitoplanktonlar tarafından üretilerek atmosfere salınan DMS üretimini de artırır. Bu bileşik atmosferde oksitlenince MSA, SO₂, H₂SO₄ ve sülfat aerosolleri meydana getirir. Asitliğin artışı, mineral tozun yapısındaki Fe(III)'ün daha fazla çözünmeye yol açar. Fotokimyasal tepkimelerle indirgenen Fe(III), daha fazla OH radikalının oluşumuna ve dolayısı ile yağmur damlalarında daha fazla SO₂'nin oksitlenmesine neden olur. Bu da daha fazla H₂SO₄ ve daha fazla çözülmüş Fe(III) demektir.

1.4.3. Deniz Suyunda Demir Çeşitlenmesi

Demirin deniz yüzeyindeki dağılımı, nereden kaynaklandığına ve kimyasal olarak hangi formda bulunduğuna bağlıdır. Demir genel olarak ya çözülmüş ya da

partikül halde bulunabilir. Çözünmüş demir; 0.45 μm gözenek genişliğine sahip membran filtreden geçen demir kesimi olarak tanımlanmaktadır. Demirin okyanus yüzey sularında kimyasal çeşitlenmesi, biyolojik açıdan kullanılabilirliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Anderson ve Morel, 1982). Bu çeşitlenme aynı zamanda deniz ortamındaki organik ve inorganik ligandlarla kompleks oluşturma, adsorpsiyon-desorpsiyon, çökelme-çözünme, iyon değişimi ve indirgenme-yükseltgenme (redox) gibi birbiri ile yarışan çeşitli süreçler tarafından kontrol edilmektedir. Oksijen açısından zengin yüzeysel sularda demirin termodinamiksel açıdan en kararlı türü Fe(III)'dür. Deniz suyunun doğal pH koşullarında Fe(III)'ün çözünürlüğü çok çok düşüktür, çünkü Fe(III), çözünmez kolloidal oksihidroksitler oluşturmak üzere çok hızlı bir şekilde hidrolizlenir.

Demirin oksijenli sularda termodinamiksel açıdan en kararlı oksitlenme basamağı Fe(III) olmasına rağmen hem tatlı sularda hem de deniz ortamında çözünmüş demirin önemli bir kesimini Fe(II)'nin oluşturduğu (Waite ve Morel 1984) bulunmuştur. Deniz suyundaki temel inorganik Fe(II) türleri Fe^{2+} , FeCl^+ , FeSO_4 , FeCO_3 ve FeOH^+ bileşikleri olup Fe(II)'nin doğal organik ligandlarla kompleks oluşturmasının da oksitlenme hızını düşüreceği öne sürülmektedir.

Deniz suyunda biyolojik açıdan kullanıma hazır tür olarak tanımlanan Fe(II)'nin üretimini yöneten mekanizma henüz kesin olarak bilinmemektedir. Katı yüzeyler üzerindeki Fe(III) komplekslerinin fotokimyasal tepkimelerle Fe(II)'ye indirgeneceği (Sulzberger ve Ark., 1989; Hoffmann, 1990) öne sürülmektedir ve deniz ortamında fotokimyasal yollarla üretilen Fe(II)'nin yeniden Fe(III)'e yükseltgenme hızının ise 2-7 kez daha yavaş olduğu bildirilmektedir. Demirin deniz yüzeyinde uğradığı fotokimyasal tepkimeler, Ekvatorial Pasifik'te gerçekleştirilen iki sefer sırasında incelenmiş ve Fe(II) ile reaktif Fe(III) derişimlerinin yüzey sularında gece/gündüz çevrimlerine bağlı olarak değişime uğradığı bulunmuştur (Johnson ve Ark., 1994).

Daha yakın zamanda gerçekleştirilen bir çalışmada ise Kuma ve Ark. (1996), demirin deniz suyundaki çözünürlüğünün Fe(III) ile kompleks oluşturabilecek veya koloidal Fe(OH)₃ kesimini stabilize edebilecek organik madde derişimine kuvvetle bağı olduğunu bildirmiştir.

Anderson ve Morel (1982) kıyusal sularda yaşayan bir diatom türü olan *Thalassiosira weissflogii*'nin büyüme hızı ile ortamdaki serbest Fe(III) iyonu derişimi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bu çalışma demirin fitoplanktonlar tarafından kullanımının, fotokimyasal ve redox süreçlere ek olarak biyokimyasal dönüşümler tarafından kontrol edilen demir çeşitlenmesine bağı olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

1.5. Akdeniz Bölgesine Mineral Toz Taşınımı

Sahra Çölü'nün, Doğu Akdeniz aerosollerinin yapısını etkileyen en önemli potansiyel kaynak bölgesi olduğu literatürde açıkça gösterilmiştir (Ganor ve Ark., 1982; Bergametti ve Ark., 1989b; Martin ve Ark., 1990; Dulac ve Ark., 1992; Ganor, 1994). Özellikle çöl gibi kurak bölgelerden kaynaklanan mineral toz, atmosfer yolu ile uzun mesafelere taşındıktan sonra karalara veya deniz yüzeylerine çökelmekte ve o bölgedeki ekosistemler üzerinde olası birtakım etkiler yaratmaktadır.

Akdeniz'in Güney ve Güneydoğu sınırları Afrika kıtasındaki Sahra çölü ile Asya kıtasındaki Suudi Arabistan ve Suriye Çölleri ile kuşatılmıştır. Küçük ve kapalı bir havza olması nedeni ile Akdeniz, komşusu olan ve mineral toz açısından son derece zengin bu kaynaklardan atmosferik yollarla aktarılan toz girdisine karşı oldukça duyarlıdır (Ganor ve Mamane, 1982; Bergametti ve Ark., 1989b; Martin ve Ark., 1990; Dayan ve Ark., 1991; Ganor, 1994). 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 (Dayan,

1986; Alpert ve Ark., 1990), Batı Akdeniz bölgesi için hava kütleleri çoğunlukla yaz aylarında aynı bölgelerden kaynaklanmaktadır (Moulin ve Ark., 1994).

Akdeniz, konumu itibarıyla hem antropojenik (Kuzeyindeki endüstrileşmiş ülkelerden) hem de doğal yollardan (Güney ve Güneydoğusunda yer alan çöllerden) atmosfere salınan aerosollerin etkisi altındadır. Bu nedenle, iki farklı kaynaktan atmosfere salınan parçacıkların karışarak homojen hale gelmesi sonucunda oluşan ve sadece Akdeniz atmosferine has, bir background aerosol kütlelerinin varlığından söz edilmektedir (Chester ve Ark., 1993).

EROS-2000 projesi kapsamında Kuzeybatı Akdeniz'de 5 yıllık bir zaman diliminde gerçekleştirilen araştırma sonucunda atmosferden denize çökelen materyalin %90'ının Sahra Çölünden kaynaklanan mineral toz olduğu bulunmuştur (Martin ve Ark., 1989; Loye-Pilot ve Ark., 1989). Yine aynı bölgede 16 ay boyunca toplanan aerosol örneklerinde eser element analizleri yapılmış ve atmosferik yollardan denize çökelen akı miktarlarının, bölgeye Rhone nehri ile taşınan akı miktarlarına hemen hemen eşit olduğu sonucuna varılmıştır (Guieu ve Ark., 1991a). Aynı çalışmada yağmur suyunun pH'sı (asitliği) ile metallerin çözünürlüğü arasında doğrusal bir ilişki olduğu vurgulanmıştır.

Son zamanlarda gerçekleştirilen araştırmalarda atmosfer yolu ile denize çökelen besin tuzlarının birincil üretime olan katkısı hesaplanmış, Batı Akdeniz'in ışıklı tabakasındaki yıllık birincil üretimin %25'inin atmosferden denize çökelen azotun katkısı ile olduğu ve bu oranın üretimi batıya kıyasla daha düşük olan Doğu Akdeniz'de %60'lara ulaştığı gösterilmiştir (Loye-Pilot ve Ark., 1989).

Akdeniz'in özellikle Doğu kesimi fosfor içeriği açısından fakir olup yüksek N:P oranı ile karakterize edilmektedir (Krom ve Ark., 1991). Ek olarak yaz aylarında yüzey sularının ısınması ve yoğunluk farkının artmasına paralel olarak gelişen tabakalaşma sonucunda dip sulardaki fosforun ışıklı bölgeye ulaşamadığı dönemlerde, atmosfer yolu ile taşınan fosforun birincil üretime olan katkısı gözardı

edilemeyecek boyutlara ulaşmaktadır (Bergametti ve Ark., 1992). Aynı çalışmanın bulguları Sahra tozunun fosfat açısından zengin olduğunu göstermektedir.

Akdeniz sedimanları üzerinde yapılan çalışmalar, Sahra bölgesinden büyük miktarlarda taşınan materyalin deniz tabanındaki kil minerallerinin dağılımını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur (Chester ve Ark., 1977; Tomadin ve Ark., 1984; Correggiari ve Ark., 1989). Batı Akdeniz bölgesinde nehirlerle taşınan çökeller, açık deniz tabanına ulaşmadan nehir ağızlarında birikime uğrar (Martin ve Ark., 1989), oysa atmosfer yolu ile uzun mesafelere taşınabilen karasal girdiler açık deniz tabanındaki terrigenic sedimanların oluşumunda rol oynar. Bilindiği kadarı ile Doğu Akdeniz bölgesinde su kolonu boyunca alümino-silikat yapısı içinde yer alan eser elementlerin deniz tabanına taşınımı konusunda herhangi bir ölçüm çalışması yapılmamıştır.

Yukarıdaki paragraflarda ele alınan etkiler dışında Doğu Akdeniz atmosferinde artan mineral toz yükü, iklim üzerinde, radyasyon dengesini güneş ışınlarını doğrudan yansıtma ve bulut çekirdeği oluşturma özellikleri yolu ile değiştirerek önemli bir rol oynamaktadır (Levin, 1993; Gilman ve Garrett, 1994).

Yaalon ve Ganor (1973), İsrail üzerine çökelen Sahra tozlarının karasal ekosistemler üzerinde de önemli etkilerde bulunduğunu vurgulamıştır. Özellikle Ortadoğu ülkelerinde gözlenen yoğun toz fırtınalarının toplumların faaliyetlerini ve ekonomisini olumsuz yönde etkilediği de bir diğer dikkat çekici olgudur (Ganor, 1994).

1.5.1. Sahra Tozunun Özellikleri

Okyanus bölgeleri içinde HNLC bölgeler olarak bilinen Ekvatorial Pasifik Okyanusu ile Antartika'ya mineral toz taşınımı minimum seviyede iken Ekvatorial Kuzey Atlantik Okyanusuna Sahra Çöltünden önemli ölçüde mineral toz taşınmaktadır (Prospero, 1981a; Uematsu, 1987). Bu tozun içerdiği demir derişimleri

ise ortamda hazır bulunan nitrat ve fosfat tuzlarının mikroorganizmalar tarafından asimilasyonuna yetebilecek seviyededir.

Demire ek olarak Sahra tozu, Zn, Mn, Co, Ni, ve Cu gibi sınırlayıcı olabilen mikro-nütrientleri de deniz ortamına sağlamaktadır. Sahradan darbeler şeklinde ve aralıklarla gerçekleşen bu taşınım, mikro-nütrientlerin, toz yüküne bağlı olarak ve bir seferde çok yüksek derişimlerde deniz ortamına girmesine neden olur (Kubilay, 1996). Bu konuda yapılan çalışmaların çoğunda metallerin tek tek potansiyel etkileri üzerinde durulmuştur, oysa mikro-nütrient metallerin birçoğunun arasındaki sinerjistik ve antagonistik etkileşimlerin, denizlerdeki fitoplankton üretimi ve tür dağılımlarının belirlenmesinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Bruland ve Ark., 1991).

Sahra tozunun deniz ortamı için önemli bir fosfat (PO_4^{3-}) kaynağı olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Graham ve Duce, 1979; Talbot ve Ark., 1986; Bergametti ve Ark., 1992). Ek olarak çöl tozu yüksek $CaCO_3$ içeriği (%5-30) nedeni ile asit yağmurlarını nötrleştirici bir etkiye de sahiptir (Loye-Pilot ve Ark., 1986; Mamane ve Ark., 1987; Losno ve Ark., 1991). $CaCO_3$ 'ün atmosferik sularda gözlenen düşük pH etkisi ile kısmen çözülmesi, ortam için ek bir çözülmüş inorganik karbon (DIC) kaynağı oluşturmaktadır. DIC ise *Emiliana huxleyi* gibi tek hücreli coccolithophorid'ler tarafından daha ziyade coccolith oluşumunda kullanılan bir bileşendir.

1991-1992 yıllarında Erdemli istasyonundan mesh tekniği ile toplanan atmosferik örnekler, organik karbon, kalsit ve kil mineralleri içerikleri açısından incelenmiş ve 14 Aralık 1990'da şiddetli bir toz fırtınası ile Kuzey Afrika'dan taşınan mineral tozların eşit miktarlarda smectite ve palygorskite kil mineralleri içerdiği görülmüştür (Kubilay ve Ark., 1997). Örneklerin tümü bol miktarda Quartz ve kuru ağırlık temelinde %8-%31 arasında değişen oranlarda kalsit içermektedir. Toplam kil mineral bolluğu, örnekten örneğe değişmesine rağmen smectite,

palygorskite ve kaolinite'den oluşan üç temel kil mineralinin bağıl oranlarının dikkat çekecek ölçülerde sabit kaldığı gözlenmiştir.

1.5.2. Coccolithophorid Patlamaları

Coccolithophore'lar nispeten küçük (3-40 μm), tek hücreli nanoplankton grubu organizmalardır ve hücrelerin dış kısmı, coccolith denen kalsit (CaCO_3) kabuklarla çevrilmiştir. Dünya denizlerinde en yaygın ve bol bulunan coccolithophore türü, sıcaklık ve tuzluluk gibi faktörlere geniş tolerans gösteren *Emiliana huxleyi*'dir (41 ppt-17 ppt tuzluluk ile 1°C-30°C sıcaklık aralığında yaşayabilir).

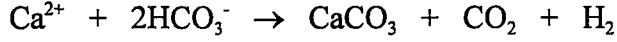
Coccolith kabukların ışığı saçma özellikleri nedeni ile *E. huxleyi* patlamaları, uydu görüntüleri ile belirlenebilmektedir. Nimbus-7 CZCS ve NOAA/AVHRR uydularından elde edilen visible görüntüler Kuzey Atlantik'te *E. huxleyi* patlamalarının sıklıkla ve geniş ölçekte meydana geldiğini göstermektedir (Ackleson ve Holligan, 1989; Balch ve Ark., 1991; Holligan ve Ark., 1983; 1989). Uydu görüntülerinde beliren parlak alanlar, patlamanın sonlarına doğru coccolith kabukların birbirinden ayrılması ve ışığı yansıtıcı yüzey alanda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanmaktadır. Çünkü normalde coccolithophore hücreleri, kabuklar birbirine yapışık iken, ışığı emme özelliği gösterirler (Balch ve Ark., 1991).

Maranon ve Ark. (1996) tarafından gerçekleştirilen mesocosm deneylerinde *E. huxleyi*'nin yüksek N:P oranına sahip besin ortamında daha hızlı ürediği ve bu türün düşük fosfat derişimlerine çok çabuk uyum gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuç Doğu Akdeniz gibi yüksek N:P oranına sahip ve fosfat eksikliğinin gözleendiği ortamların (Krom ve Ark., 1991) *E. huxleyi* türü organizmalar için doğal bir habitat oluşturabileceği tezini desteklemektedir.

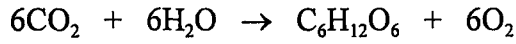
Coccolithophore'lar kendilerine has özel bir karbon kullanım mekanizmasına sahiptirler (Balch ve Ark., 1992). Coccolith kabukların oluştuğu kalsifikasyon

basamağında bol miktarda CO₂ açığa salınırken üretilen bu CO₂, (özellikle *E. huxleyi* bloomlarına has karbonun sınırlı olduğu ortam koşullarında) organik maddenin üretildiği fotosentez basamağında hemen kullanılarak tüketilir (Nielsen, 1995). Bu tepkimeler aşağıda verilmiştir;

Kalsifikasyon:



Fotosentez:



E. huxleyi dünya denizlerinin en büyük kalsit üreticisi olmasına rağmen global biyojeokimyasal karbon çevrimindeki rolü hala tartışılmaktadır. Kalsit, uzun dönemde deniz sedimanlarında birikerek gömülü kalan karbon türü iken (Whitfield ve Watson, 1983), kısa dönemde, kalsifikasyon basamağı, CO₂ kaynağı gibi davranır (Paasche, 1964; Balch ve Ark., 1992). Derin okyanus tabanına olan coccolith kalsit akışı, jeolojik zaman ölçeği içinde büyük ölçüde değişime uğramıştır ve *E. huxleyi*'nin, atmosfer ve okyanus tabanındaki sedimanlar arasındaki CO₂ alışverişini belirleyen en önemli faktör olduğu ileri sürülmektedir (Dymond ve Lyle, 1985; Sarmiento ve Ark., 1988).

Coccolithophore grubu organizmalar aynı zamanda en önemli DMS üreticileridir. Bu bileşik atmosferde oksitlenerek sülfat aerosollerine dönüşmekte ve bu aerosoller gerek doğrudan gerekse dolaylı yollardan iklim üzerinde ek bir soğutma etkisi yaratmaktadırlar. Biyolojik üretkenlik ile atmosferik DMS ve sülfat aerosolleri arasındaki yakın ilişki literatürde açık bir şekilde gösterilmiştir (Ayers ve Ark., 1991; Prospero ve Ark., 1991).

Jeolojik buzul/ara-buzul geçişlerinde atmosferik CO₂ ile derin deniz tabanındaki kalsit birikimleri arasında yakın bir ilişki gözlenmiştir. Bu mekanizmayı destekleyen hipotez, bu geçiş dönemlerinde deniz yüzeylerine atmosfer yolu ile

büyük miktarlarda taşınan toz ve beraberindeki demirin yüzeydeki üretkenliği arttırdığı ve bunun sonucunda atmosferden büyük miktarlarda CO₂'nin uzaklaştırıldığı ve Atmosferik DMS derişimlerinin yükseldiği yolundadır. Bu hipotezi destekleyen kanıtlar ise Vostok, Antartika'dan sütun şeklinde alınan buz (ice-core) örneklerinden elde edilmiştir. Bu örneklerde, mineral toz kaynaklı demir derişimleri yükseldiğinde (De Angelis ve Ark., 1987) MSA ile onun sürücüsü DMS (Saigne ve Legrand, 1987) ve sülfat (Legrand ve Ark., 1991) derişimleri de yükselmekte, atmosferik CO₂ seviyeleri (De Angelis ve Ark., 1987) ile buz sıcaklıkları (Jouzel ve Ark., 1987) ise azalmaktadır.

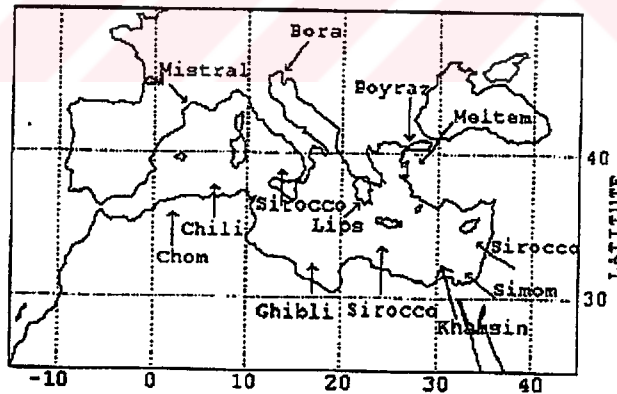
1.6. Akdeniz Bölgesinin Klimatolojisi

Akdeniz yüksek yarımada ve dağlarla çevrili kapalı bir denizdir. Kilikya Bölgesinin coğrafyası ile Akdeniz'in klimatolojik ve meteorolojik özellikleri, doğal ya da antropojenik kaynaklı kirleticilerin, atmosferik yollarla bölgeye uzun menzilli taşınımında önemli rol oynar. Doğu Akdeniz Bölgesi, Batıda Girit Adası, Kuzeyde Anadolu yarımadası, Doğuda Suriye, Lübnan ve İsrail, Güneyde de Mısır ve Libya tarafından çevrilidir. Bölgeyi çevreleyen kıtalar, hava akımları için yer yer engel ya da geçitler oluşturabilen oldukça karmaşık bir topografik yapıya sahiptir. Topografyanın, sınır tabakası içinde geniş-ölçek atmosferik hareketle olan etkileşimi nedeni ile aerosollerin yatay taşınımı ve dikey konvektif karışımı üzerinde etkisi büyüktür.

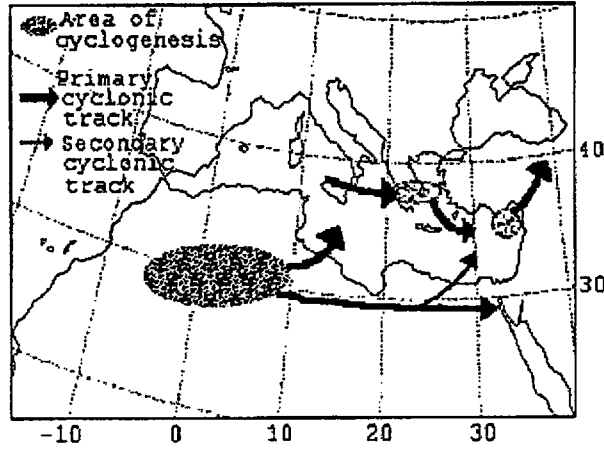
Akdeniz bölgesi klimatolojik açıdan yaz aylarında (Haziran-Eylül) sıcak ve kurak kış aylarında (Kasım-Şubat) ise ılık ve yağışlı olarak karakterize edilir. Geçiş mevsimi olarak adlandırılan ilk ve sonbahar mevsimleri ise farklı uzunluklarda hüküm sürer. Kuzey Afrika siklonik geçişlerinin hakim olduğu kararsız ve değişken kış mevsimini genelde oldukça uzun bir ilkbahar (Mart-Mayıs) mevsimi izlemektedir. Bunun tersi durumda ise ilkbahar mevsimi daha çok yaz mevsimini andırır. Sonbahar ise sadece bir ay süre ile (Ekim) etkisini hissettirir (Brody ve Nestor, 1980; Özsoy, 1981; Milliman ve Ark., 1992).

Şekil 2’de Akdeniz atmosferine potansiyel emisyon kaynaklarından aerosol taşıyan rüzgarlar görülmektedir. Kuzey Afrika üzerinden Akdeniz’e ulaşan Güney-Batı ve Güney-Doğulu çöl rüzgarları bölgeye toz taşıma özelliğine sahiptirler. Yaz aylarında görülen ve Meltem ismi ile anılan Kuzeyli ve Batılı rüzgarlar, İç Anadolu’dan kaynaklanan kirletici emisyonları Erdemli istasyonuna taşıma potansiyeline sahiptir. Ek olarak, Türkiye’nin Güneyindeki Toros dağları arasındaki geçitlerin neden olduğu şiddetli Poyrazlar ise kış aylarında İç Anadolu emisyonlarını Akdeniz kıyısına taşırlar.

Sonbahar ve kış mevsiminde (Kasım-Nisan ayları arasında) Doğu Akdeniz bölgesine ulaşan alçak basınç alanları, genellikle Ege Denizinin Güneyi ile Kıbrıs Adası yakınlarında oluşurlar. İlkbaharda (Mart-Mayıs) Kuzey Afrika’da oluşan alçak basınç alanları ise daha etkindir (Bkz. Şekil 3). Cephe sistemleri alçak basınç alanları ile hareket ettiğinden böyle bir sistemin geçişi sırasında rüzgar yönünde ani değişimler, sıcaklıkta belirgin bir azalma, barometrik basınçta düşüş ve yağmur şeklinde çökeltme görülür.



Şekil 2. Akdeniz’i etkileyen rüzgarlar (Brody ve Nestor, 1980; Kubilay, 1996’dan).



Şekil 3. Doğu Akdeniz Bölgesini etkileyen meteorolojik depresyonların oluşum bölgeleri ve geçiş alanları (Brody ve Nestor, 1980; TÜBİTAK 1997a'dan)

Kış döneminde Doğu Akdeniz'in belirli bölgelerinde siklon merkezleri oluşurken (Şekil 3) aynı dönemde Orta Avrupa, ya da Balkanlar üzerinde yerleşen soğuk bir yüksek basınç merkezi ile birlikte hareket eden bir antisiklonik dolaşım meydana gelir. Ilık dönemdeki iklimsel koşullar ise temel olarak iki yarı-durgun hava sistemi ile tanımlanır. Bu sistemler, Azor antisiklonu ile Anadolu ya da Irak platosu üzerinde meydana gelen alçak-basınç sistemleridir. Bu oluşum neticesinde Batı ve Doğu Akdeniz kıyıları arasında 10-20 hPa'lık bir basınç farkı meydana gelir (Millan ve Ark., 1997).

Afrika'nın Kuzeyi ile Avrupa'nın Güneyi arasında enlemsel ve bitki örtüsündeki farklılıklar nedeni ile özellikle yaz mevsiminde daha da belirginleşen bir sıcaklık gradienti meydana gelir. Yaz döneminde birbiri ile denge halinde bulunan iki yarı-durgun sinoptik ölçek hava sistemlerinin varlığına ek olarak Afrika ve Avrupa kıtalarının farklı ısınması neticesinde Kuzeyden Güneye doğru bir hava akımı oluşur (Meteorological Office, 1962; Kallos ve Ark., 1998'den). Sonuç olarak geniş ölçek hava kütleleri atmosfer kolonu içinde alçalarak ve alt katmanlardaki hava kütlelerini sıkıştırarak hareket eder. Ek olarak dağlık bölgelerdeki ara geçitler, Akdeniz'e doğru olan taşınımı hızlandırıcı bir etkide bulunur. Kara ve deniz arasındaki sıcaklık farkına ek olarak topografyanın da etkisi ile çeşitli ölçeklerde

meydana gelen termal dolaşım, Kuzey Afrika kıyıları üzerinde daha da kuvvetlidir.

Atmosferik ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi, uzun menzilli taşınımın gösterilmesi ve ortalama hava akımı modelinin belirlenebilmesi, hava kütlelerinin yörüngelerinin (air-mass trajectory) hesaplanması ile mümkündür (Martin ve Ark., 1990). Yörüngelerin hesaplanmasında kullanılan modeller, izlenen hava kütlelerinin havadaki sirkülasyonu takip ettiğini varsayıp atmosferik taşınım yörüngesini kaynaktan başlayarak zaman içerisinde ileri veya alıcı (receptor) bölgesinden başlayarak zaman içerisinde geriye doğru hesaplarlar. Bu yöntem kullanılarak Dayan (1986) tarafından İsrail'e beş yıllık bir zaman diliminde ulaşan hava kütlelerinin yörüngelerinin sektörlere ayrılması, Doğu Akdeniz'e ulaşan hava kütlelerinin kaynakları hakkında fikir vermiştir. Anılan çalışmada 850 hPa barometrik basınç seviyesinde bölgeye ulaşan hava kütlelerinin %66'sı Kuzeyden, %18'i Güney-Batıdan %5'i ise Güney-Doğudan kaynaklanmaktadır, hesaplanan hava kütlelerinin %11'i ise belirlenen sektörlerden herhangi birine dahil edilememiştir.

1.7. Hava Kütlelerinin 3-Günlük 3-Boyutlu Geri Yörüngeleri

Atmosferik ölçümleri yorumlayabilmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, hava kütlelerinin belirli bir dönem içindeki geri yörüngelerini modellemektir. Yer seviyesinde örneklenen aerosollerin içerdiği kimyasal bileşenlerin uzun-dönemli taşınımını değerlendirebilmek ve o bölgeye has ortalama hava akım yönünü karakterize edebilmek için hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri (Back Trajectory) 3 boyutlu (3-D) olarak hesaplanır (GESAMP, 1985; Merrill 1985; Miller ve Harris, 1985; Dayan, 1986; Martin ve Ark., 1987; 1990). Örnekleme yapıldığı noktaya 900-, 850- 700- ve 500- hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin üç boyutlu ve üç günlük geri yörüngeleri, her örnekleme günü için 12 UT'de sona ermek üzere hesaplanmıştır. Bunun için İngiltere, Reading'de bulunan ECMWF'in kullanıcıya açık, Global Weather Experiment Analysis arşivlerinden elde edilen rüzgar alanlarını kullanan bir model

çalıştırılmıştır. Trajectory modelinin bilgisayar kodu, Kallberg (1984) tarafından tanımlanmış olup modelin bazı yönleri, Fransa'da Martin ve Ark., (1987) tarafından bağımsız olarak geliştirilen metoda benzemektedir.

Elde edilen ölçüm sonuçları, örnekleme istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin geri yörüngeleri ile karşılaştırıldığında, Kuzey Afrika ve Orta Doğu'daki çöllerden kaynaklanan mineral toz partiküllerinin, bölgeye, daha ziyade geçiş mevsimlerinde taşındığını ortaya koymaktadır. Hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketi ise üç boyutlu geri yörünge hesaplamalarına sinoptik dikey rüzgar bileşeninin katılması ile elde edilmiştir. Dikey yöndeki taşınım, cephesel taşınım olarak tanımlanmakta ve birbirinden farklı barometrik seviyeler için dikey yöndeki hareketlerin karşılaştırılması ile belirlenmektedir.

1.8. Mineral Toz Taşınım Modeli

Trajectory hesaplamaları atmosferik taşınımı ancak kalitatif olarak tanımlayabildiği için elde edilebilecek sonuçlar sınırlıdır. Mineral toz taşınım sürecini simüle edebilmek için daha kesin yöntem, tahminsel toz derişimi eşitliğini içeren 3-boyutlu atmosferik modeli uygulamaktır.

Bu çalışmada, Nickovic ve Dobricic (1996) tarafından geliştirilen sınırlı alan toz taşınım modeli kullanılmıştır. Bu model, temel olarak orta-ölçek hava olaylarını simüle ve/veya tahmin etmek amacıyla geliştirilen ETA step-mountain atmosferik modelin (Mesinger ve Ark., 1988) biraz daha gelişmiş şeklidir. Toz taşınım amaçlandığı için orijinal ETA modeline toz derişim eşitliği ilave edilmiştir. Model atmosferik toz taşınımının temel tüm özelliklerini simüle eder. Model integrasyonu sırasında toz, model atmosferi ile çeşitli mekanizmalar eşliğinde etkileşimde bulunur. Mineral tozun yerden havalanması, çöl toprağının durumu ve çöl yüzeyinin hemen üzerindeki turbulent koşullar dikkate alınarak parametreleştirilir. Çöl yüzeyinden kalkarak atmosfere karışan toz, ETA modelinin turbulent karışım ve dikey advection mekanizmaları ile atmosferin daha üst tabakalarına aktarılır ve

modelin yatay advection düzeni içinde çok uzun mesafelere kadar taşınır. Toz, atmosferde izlediği yol boyunca temel olarak iki farklı mekanizma ile yeryüzeyine çökebilir. Bu mekanizmalar:

1. Yerçekiminin etkisi ile olan kuru çökme
2. Yağ çökme

mekanizmalarıdır. Yağ çökme süreci ile tozun atmosferden uzaklaştırılması esnasında, toz derişimini, modelin simüle edilen yağış miktarı kontrol eder. Toz simülasyonunun çoğu bileşeni, Akdeniz bölgesinde sıklıkla gözlenen orta-ölçek siklonik geçişler, fırtınalar ve konvektif fırtınalar gibi daha küçük ölçekte gerçekleşen atmosferik süreçlere kuvvetle bağımlıdır. Atmosferik toz çevrimini doğru bir şekilde simüle edebilmek için çalışılan bölge yaklaşık 60 km² lik kutulara bölünmüş, dikey yönde ise 17 model seviyesi kullanılmıştır. Toz kaynak noktaları ise çöllerin coğrafik dağılımına göre belirlenmiştir (Wilson ve Henderson-Sellers, 1984). ETA modeli her 24 saatte bir ECMWF'den elde edilen meteorolojik verilerle initialize edilmekte, 3-boyutlu derişim alanı için, birinci gün model run'ından elde edilen değerler, bir sonraki günün model integrasyonunda initial koşul olarak kullanılmaktadır.

1.9. Uydu Gözlemleri

Yerküreyi uzaktan algılayan uydular yaklaşık 30 yıldan beri etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde uydulardan elde edilen görüntülerdeki ayırım gücü 10m'ye kadar inmiş olup 1m ayırıcılık sağlayabilen sensörlerin geliştirilmesi için çalışılmaktadır. Özel olarak deniz yüzeyleri için tasarlanan uyduların kullanıma girmesi ise daha yenidir. Bunlar arasında Seasat mikrodalga sensörleri ile donatılmış olup bulut örtüsü ne olursa olsun gece ve gündüz veri toplayabilmektedir. Nimbus-7 üzerine takılan CZCS ise kullanımdan çıkıncaya kadar yaklaşık 7 yıl süre ile denizin renginde değişim sergileyen global görüntüler sağlamıştır. NOAA'nın AVHRR sistemi yaklaşık 20 yıldan beri kullanımdadır ve 4-kanalda birden tarama yapabilen bu radyometre elektromanyetik spektrumun görünür bölge/IR yakını ve termal IR aralıklarına düşen radyasyonu ölçebilmekte ve deniz suyu yüzey sıcaklığındaki

değişimleri 0.5°C duyarlıkla tespit edilebilmektedir. NOAA uyduları üzerindeki AVHRR radyometreleri, visible (0.58-0.68 μm) ve yansıyan IR (0.725-1.1 μm) bantlarındaki radyasyonu 4 kanalda birden yüksek-kalitede ve dijital olarak ölçebilmektedir. Uydu yeryüzeyine tam dikey konumda iken uzaysal ayırıcılık gücü 1.1 km kadardır. Radyometre ölçümlerinin bütünü yerel HRPT alıcı istasyonlarından doğrudan ya da teyp kayıtlarında geçici sürelerle depolama yolu ile elde edilebilmektedir. Deneysel amaçlarla yörüngeye oturtulan ve deniz yüzeylerinden görüntüler elde eden bu uydular aynı zamanda okyanusların, atmosferin ve yerküre üzerinde buzla kaplı alanların nasıl bir etkileşim içinde olduğunu ve bu etkileşimlerin gerek kısa-dönem hava olaylarını gerekse uzun-dönemli iklimsel değişimleri nasıl kontrol edebileceğini anlama bakımından büyük yararlar sağlamıştır.

1.10. Kuzey Afrika'dan Mineral Toz Taşınımı-Coccolithophorid Patlamaları- Uydu Verilerine Dayalı Gözlemler

Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında örneklenen 339 adet aerosol örneğinde ölçülen ortalama Al derişimi $1255 \pm 2030 \text{ ng/m}^3$ olup buna karşı gelen toz yükü yine aynı dönem için ortalama $15.5 \pm 25.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 'dür (Kubilay, 1996). Arap yarımadasının bitişiğindeki Arap Denizi üzerinde toz derişimi yaklaşık $15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 'dür ve buna benzer kıyısal bölgeler "toz yüklü" olarak değerlendirilmektedir (Chester ve Ark., 1991). Örnekleme dönemi boyunca toz yükü derişimleri $0.25-279 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ aralığında değişmektedir ve bu geniş derişim aralığı, ortalama derişimlerdeki yüksek standart sapmayı açıklamakta ve aynı zamanda mineral tozun, Kuzey Afrika ve Ortadoğu çöllerinden episodik darbeler şeklinde taşındığını göstermektedir (Kubilay ve Ark. 1998, yayınlanmamış). Toz derişimlerinin geometrik ortalaması $8.4 \pm 3.1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ olarak hesaplanmıştır ve bu ortalama derişim, dünya okyanusları içinde kaydedilen en yüksek değerdir.

Yeryüzeyinin kurak ve yarı-kurak bölgelerinden rüzgarlarla atmosfere yayılan ve sinoptik ölçekteki hava kütleleri ile uzun menzilli taşınımına uğrayan

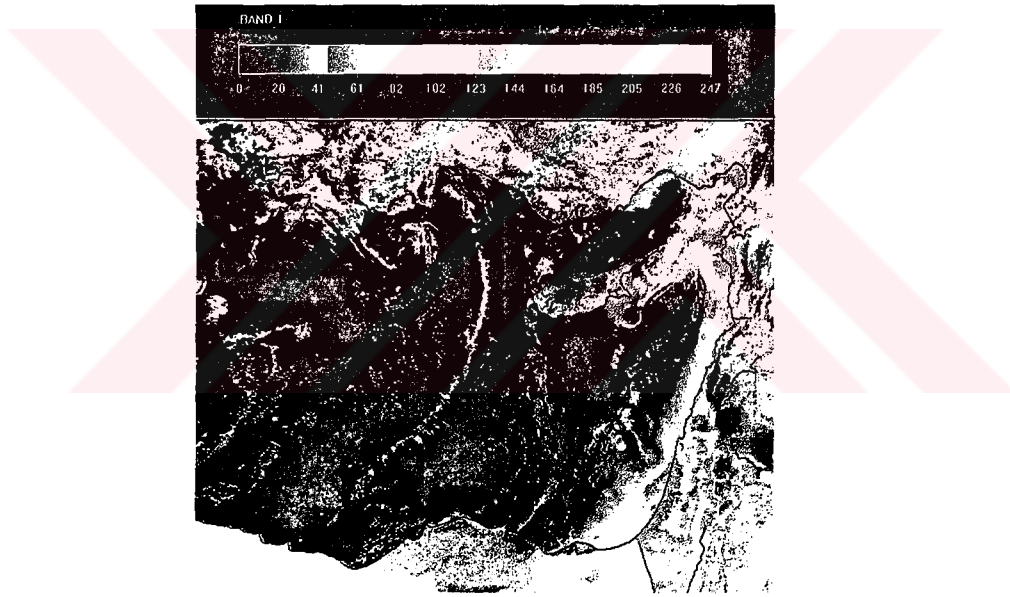
mineral toz partiküllerinin, okyanuslara çökelediğinde yüzeydeki mikroskopik deniz canlıları için bir besin tuzu kaynağı oluşturduğu ileri sürülmüştür (Duce, 1986; Martin ve Fitzwater, 1988).

ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü Erdemli Yerleşkesine H RTP (High-Resolution Picture Transmission) alıcı istasyonu'nun kurulmasını takiben özellikle bahar aylarında Doğu Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz yüzey sularında coccolithophorid patlamalarına özgü parlak alanlar içeren görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntülerin, özellikle Kuzey Afrika'dan kaynaklanan siklonik hava kütleleri ile taşınan mineral tozun deniz yüzeyine çökmesini takiben meydana gelmesi oldukça dikkat çekicidir. Deniz yüzeyindeki parlak alanların tümü de toz taşınımını izleyen 6 ile 8 gün içinde ve tozun çökelmeye uğradığı yol boyunca ortaya çıkmaktadır. 6-8 günlük süre, coccolithophorid patlamasının başlangıcından, coccolith kabukların birbirinden ayrılmasına kadar geçen süreye eşittir (Balch ve Ark., 1992). Bu da mineral tozun taşınması ile deniz yüzeyinde meydana gelen ve coccolithophorid patlamalarının göstergesi olan parlak alanların ortaya çıkması arasındaki zaman farkını açıklamaktadır.



Şekil 4a. 6 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Kuzey Afrika'dan kaynaklanarak Doğu Akdeniz üzerine yayılan toz bulutunu gösteren uydu görüntüsü.

6 Nisan 1994 tarihinde İçel ili kıyıları Őimdiye kadar görülmemiŐ ölçülerde çok kesif bir toz bulutunun etkisi altında kalmıŐ ve havada uzun süre asılı kalan ve çok ince tane boyutuna sahip mineral toz partikülleri, görüŐ mesafesinin azalmasına neden olmuştur. Aynı gün alınan aerosol örneklerindeki toz yükü derişimi 1600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak llmŐtr (Karakoç, 1995). Bu değer Erdemli istasyonunda Őimdiye kadar gözlenen en yüksek toz yüküdür. Toz yükü derişiminin iki gün içinde tekrar normal seviyeye düŐmesi olayın episodik karakterini açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 4a ve 4b'de Akdeniz'in doğu kıyıları boyunca uzanan gri-beyaz alanlar yüksek bulut örtüsünü andırmaktadır fakat görüntüdeki daha dağınık (az yoğun) ve keskin olmayan sınırlar bu taşınımın havadaki mineral toz partiküllere ait olduğu izlenimini uyandırmaktadır (Saydam, 1995a).



Şekil 4b. 7 Nisan 1994 NOAA-09 AVHRR Ch-2: Doğu Akdeniz'in İsrail kıyılarında hapsolan toz bulutunu gösteren uydu görüntüsü.

6-7 Nisan 1994 tarihinde gerçekleşen bu olaydan yaklaşık 8 gün sonra 15 Nisan 1994'de Doğu Akdeniz'in Kıbrıs Adası açıklarında ve Batı Karadeniz kıyılarında visible range ıŐıęın deniz yüzeyinden yansımāsından kaynaklanan parlak alanları içeren uydu görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 5b).

Nümerik atmosferik toz modeli simülasyonu (Nickovic ve Dobricic, 1996), 6-7 Nisan 1994 tarihinde Kuzey Afrika'dan kaynaklanarak Doğu Akdeniz üzerine taşınan toz bulutunun, temel olarak iki ayrı bölge üzerine çökelediğini göstermektedir (Şekil 6). Yaş ve kuru çökme mekanizmaları için ayrı uygulanan analizler, yaş çökmenin Batı Karadeniz üzerinde (Şekil 6a), kuru çökmenin ise Levant Baseni'nin doğusunda gerçekleştiğini ortaya koymuştur. ETA toz modelinden elde edilen sonuçlar ile uydu görüntüleri arasında uyum söz konusudur.

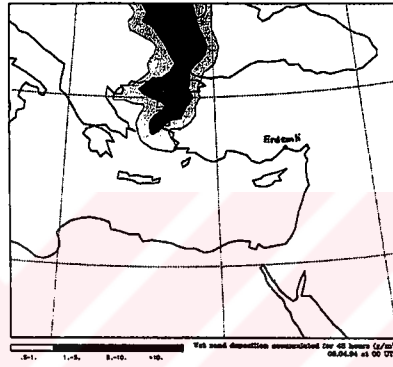


Şekil 5a. 14 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Marmara Denizi, Rodos Adası açıkları ve Antalya Körfezi'nde gözlenen parlak alanlar.



Şekil 5b. 15 Nisan 1994 NOAA-11 AVHRR Ch-1: Levant Baseni'nde, Karadeniz'in Batı kıyılarında ve Marmara Denizi'nde gözlenen parlak alanlar.

İki farklı mekanizma ile mineral tozun çökmeye uğradığı alanlar ile Şekil 5'de göze çarpan parlak alanların aynı oluşu oldukça dikkat çekicidir. Doğu Akdeniz, Marmara Denizi ve Batı Karadeniz, farklı özellikler taşıyan deniz ortamları olup bu denizler arasındaki sıcaklık farklılıkları 10°C 'a tuzluluk farklılıkları ise 23'e kadar ulaşabilmektedir. Böylesine farklı özellikler arzeden deniz ortamlarında eşzamanlı meydana gelen fitoplankton patlamalarını kontrol eden faktörün, ancak sinoptik ölçekte cereyan eden ve ortak bir etki yaratabilen bir atmosferik olay olduğu düşünülmektedir (Saydam, 1995b; Saydam ve Ark., 1995).



Şekil 6a. 8 Nisan 1994 00 UT'den 48 saat önceki sürede Batı Karadeniz'de meydana gelen yağ çökmeyi gösteren nümerik model sonucu. Yağ çökme sadece Karadeniz ve Marmara bölgelerinde meydana gelmiştir.

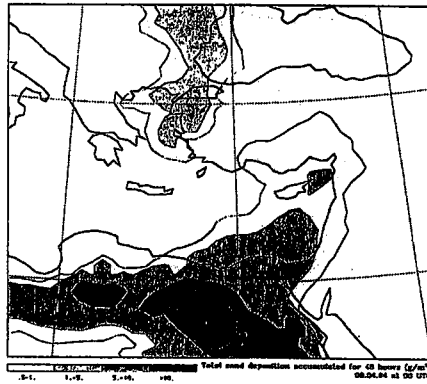
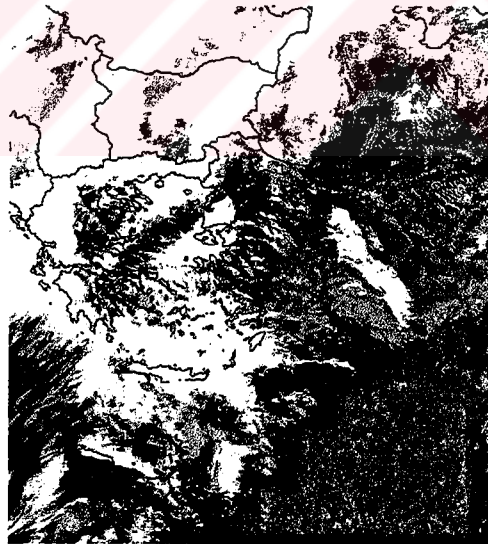


Figure 3 Numerical model results showing total (wet + dry) deposition (in units of g/m^2) accumulated during the 48 hours preceding 08 April 1994 00 UTC. Wet deposition occurs only in the Black Sea and Marmara regions.

Şekil 6b. 8 Nisan 1994 00 UT'den 48 saat önceki dönemde biriken Toplam (Yağ+Kuru) mineral tozu (g/m^2) gösterir nümerik model sonuçları.

Fitoplankton patlamaları gibi önceden tahmin edilemeyen ve çok kısa dönemlerde meydana gelen olaylar için yerinde örnekleme yapabilmek oldukça güçtür. Raslantı sonucu ODTÜ-DBE'ye ait BİLİM araştırma gemisi, uydu görüntüleri ile parlaklıkların belirlendiği 14-15 Nisan 1994 tarihlerinde Marmara Denizinde faaliyette iken bölgede alışılmadık ölçüde red tide patlaması gözlenmiştir. Alınan deniz suyu örneklerinin biyolojik analizi coccolithophorid bloomlarının baskın türü olan *Emilana huxleyi* ile red tide bloomlarının baskın türü olan *Noctilucua miliaris*'in varlığını kanıtlamaktadır.

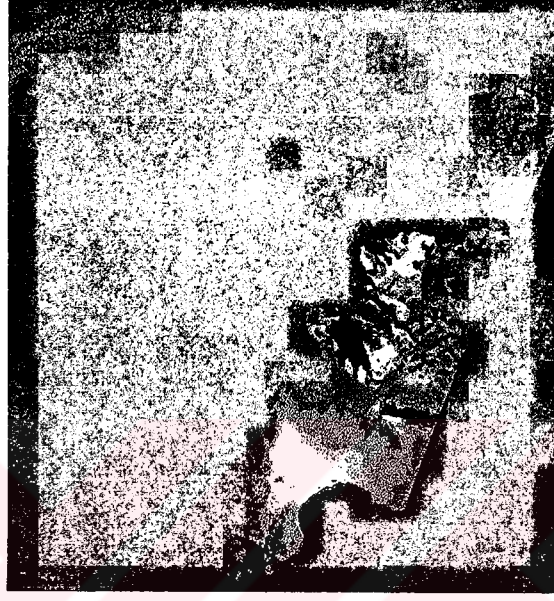
Bir diğer benzeri olay; 28 Mart 1995 tarihinde yine Kuzey Afrika'dan taşınan mineral toz bulutunun denize çökmesi sonucunda gözlenmiş, 4 Nisan 1995'de Ege Denizi ve Akdeniz'in Tunus kıyılarında, 5 Nisan 1995'de Girit ve Rodos Adaları açıklarında, 6 Nisan 1995'de ise Kıbrıs Adası ile Orta ve Doğu Karadeniz kıyılarında parlak alanlar meydana gelmiştir. Şekil 7, 28 Mart 1995 tarihinde Kuzey Afrika'dan kaynaklanan mineral toz bulutunu gösterir uydu görüntüsüne aittir.



Şekil 7. 28 Mart 1995 NOAA-09 AVHRR Ch-4: Kuzey Afrika'dan kaynaklanan mineral toz bulutunu gösterir uydu görüntüsü.

Çöl tozunun uzun menzilli taşınımını simüle etmek için ECMWF'in Mars Arşivlerini kullanarak run edilen ETA Step Mountain koordinat modeli de uydu görüntüsünü destekleyici sonuçlar sergilemektedir. Model sonuçlarına göre mineral

tozun yayıldığı esnada çökelmeye uğradığı alanlar ile belirli bir zaman farkı ile (8-10 gün) HRPT uydu merkezinden elde edilen parlak alanların (Şekil 8a, 8b, 8c) aynı oluşu oldukça dikkat çekicidir (TÜBİTAK, 1997b). Birgün ara ile meydana gelen parlak alanlara ait uydu görüntüleri ise sırası ile Şekil 8a, 8b ve 8c'de, verilmiştir.



Şekil 8a. 4 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Ege Denizi ve Akdeniz'in Tunus kıyılarında gözlenen parlak alanlar.

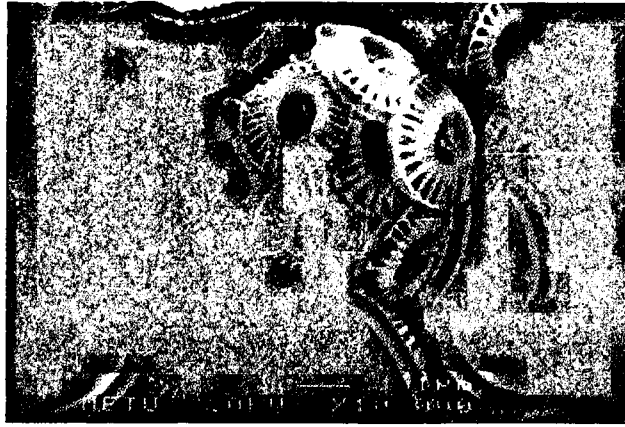


Şekil 8b. 5 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Girit ve Rodos Adası açıklarında gözlenen parlak alanlar.

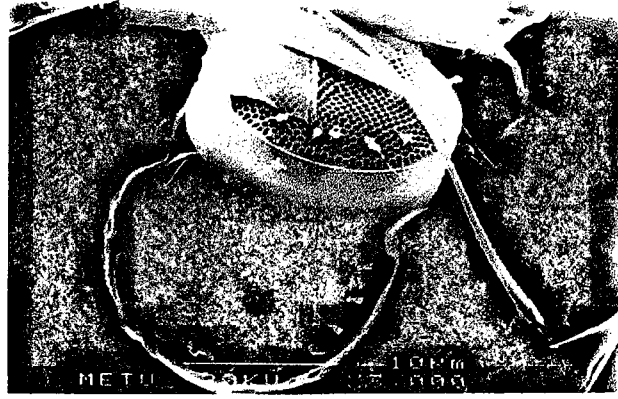


Şekil 8c. 6 Nisan 1995 NOAA-12 AVHRR Ch-1: Kıbrıs Adası ile Orta ve Doğu Karadeniz kıyılarında gözlenen parlak alanlar.

6 Nisan 1995 tarihinde uydu merkezinden elde edilen görüntüler üzerine Levant Baseni'nin Taşucu açıklarından (35° - 36° N- 32° - 33° E) su örnekleri toplanmış ve örnekler elektron mikroskobu ile (SEM) incelenmiştir. Bu incelemelerde parlak alanlarda baskın fitoplankton türlerinin coccolithophore grubundan *Emiliana huxleyi* (Şekil 9a) ile diatomlardan *Thalassiosira aestivalis*'e (Şekil 9b) ait olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 9a. Coccolithophore grubundan *Emiliana huxleyi*'ye ait SEM görüntüsü.



Şekil 9b. Diatomlardan *Thalassiosira aestivalis*'e ait SEM görüntüsü.

Sahra çölünden bir diğer toz taşınımı 28-29 Mart 1996 tarihinde gerçekleşmiş ve önceki bölümlerde verilen örneklerde olduğu gibi toz taşınımını izleyen günlerde uydu merkezinden yine parlak alanlar içeren görüntüler elde edilmiştir.

Şekil 10, Doğu Karadeniz kıyılarında ve Levant Baseninde 4 Nisan 1996 tarihinde meydana gelen parlak alanları göstermektedir. ETA Step Mountain koordinat model sonuçlarına dayanarak yağmur olayının gerçekleşeceği önceden tahmin edilebilmesine rağmen yağmur, Erdemli istasyonunun yaklaşık 40 km kadar doğusuna yağmış bu nedenle örnekleme yapılamamıştır. Buna rağmen Erdemli kıyılarından yaklaşık 2 mil açığından alınan deniz suyu örnekleri süzülerek SEM ile incelenmiştir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucunda gözlenen fitoplankton türleri aşağıda verilmiştir (Eker, E., 1996, Yayınlanmamış veriler):

- 1- Coccolithophore grubundan *Syracosphaera pulchra* ile *Emiliana huxleyi* türüne ait olan coccosphere'ler (Şekil 11a)
- 2- Dinoflagellate grubundan *Prorocentrum micans* (Şekil 11b)
- 3- Toksik Dinoflagellate grubundan *Alexandrium pseudogonyaulax* (Şekil 11c).

Uydu merkezinden iki yıl üstüste benzeri olayların gözlenmesi üzerine yaş/kuru örnekleme düzeneği ile yağmur suyu örnekleri toplanarak bu örneklerde Fe(II) analizleri yapılması planlanmıştır.



Şekil 10. 4 Nisan 1996 NOAA-12 AVHRR Ch-2: Doğu Karadeniz kıyıları ve Levant Baseni'nde eşzamanlı gözlenen parlak alanlara ait uydu görüntüsü.



Şekil 11a. 5 Nisan 1996 tarihinde Erdemli kıyısının 2 mil açığından alınan deniz suyu örneklerinin SEM görüntüsü - coccolithophorid grubundan *Syracosphaera pulchra* ile *Emiliana huxleyi* türüne ait coccosphere'ler görülmektedir.



Şekil 11b. 5 Nisan 1996 tarihinde Erdemli kıyısının 2 mil açığından alınan deniz suyu örnekleri SEM görüntüsü - Dinoflagellate grubundan *Prorocentrum micans*.



Şekil 11c. 5 Nisan 1996 tarihinde Erdemli kıyısının 2 mil açığından alınan deniz suyu örnekleri SEM görüntüsü - Toksik dinoflagellate grubundan *Alexandrium pseudogonyaulax*.

Alümino silikat yapısındaki mineral toz, özellikle Sahra çölünden ve yüksek derişimlerde sporadik olaylar şeklinde taşınmaktadır. Tozun yüksek makro ve mikro besin tuzları içeriği, yağ çökeltme esnasında biyolojik olarak kullanıma hazır demir türü Fe(II)'yi deniz yüzeyine sağlıyor olması ve aynı zamanda içerdiği yüksek kalsit'in deniz yüzeyinde ek bir çözülmüş inorganik karbon kaynağı oluşturması nedeni ile red tide, coccolithophorid ve diatom gibi fitoplankton patlamalarına neden olması kuvvetli bir olasılıktır. Fitoplankton patlamalarının deniz yüzeyinde yama şeklinde bir dağılım göstermesi de sinoptik ölçek alçak basınç sistemlerine eşlik eden toz fırtınalarının hareket etme özelliğine bağlı olarak patlamaların, ancak tozun deniz yüzeyinde çökeldiği alanlar içinde sınırlı kalabileceği şeklinde açıklanabilir. Fitoplankton patlamalarının genelde Kuzey Afrika'dan kaynaklanan siklonik hava kütlelerinin neden olduğu şiddetli yağmur olaylarından sonra gözlenmesi ise ileri sürülen hipotezi destekler niteliktedir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme İstasyonu

Örnekleme istasyonu, Türkiye'nin Güneydoğu Akdeniz kıyısındadır (36°33'54" N-34°15'18" E). En yakın şehir merkezleri, istasyonun sırası ile 7 ve 45km doğusunda yer alan Erdemli kasabası ile endüstrileşmiş Mersin kentidir. İstasyon, herhangi bir yerel nokta veya alansal kirlenici kaynağın doğrudan etkisi altında olmaması bakımından uzun mesafeli atmosferik taşınımın değerlendirilebilmesi için standartlara uygun örneklemenin yapılabileceği ideal bir noktada yer almaktadır. İstasyona en yakın çevrede tarımsal ve turistik faaliyetler söz konusudur. Petrol rafinerisi, krom sanayii, termal elektrik santrali ile gübre fabrikası, örnekleme istasyonunun 60 km Doğusunda faaliyetlerini sürdürürken, yaklaşık 40km kadar Batıda SEKA'ya ait bir fabrika ambalaj kağıdı ile kağıt hamuru üretmektedir.

2.2. Örneklerin Toplanması

2.2.1. Atmosferik Aerosol Örnekleri

Aerosol Filtre örnekleri, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü Limanının mendireğine 1990 yılında inşa edilen 22 m yüksekliğindeki kuleden toplanmıştır. Kulede aerosol örnekleri için bir adet standart yüksek emiş güçlü hava pompası ile bir adet yağ/kuru çökeltme örnekleyicisi bulunmaktadır (Şekil 12). General Motor Works Inc., OH firmasına ait GMWL-2000 Model, yüksek debili hava pompası 24 saat süre ile çalıştırılarak günlük örnekleme yapılmış ve pompadan ortalama 1.17 ± 0.46 m³/dak akış hızı ile geçen hava içindeki partiküller, 20.3X25.4 cm boyutlarındaki Whatman-41 sellüloz filtre kağıtları (Whatman International Ltd, Maidstone, England) üzerinde toplanmıştır. Whatman-41 filtre kağıtlarının hava akımına karşı direnci düşüktür ve eser element ve iyon analizleri için uygun vasıflara sahiptir. Filtre tutucusu kaynaksız paslanmaz çelikten imal edilmiştir ve kesintisiz

çalıştırılabilen hava pompası 0.01 µm boyuttaki partiküllerin örnekleme için uygundur. Cihaz ve bileşenleri 0.08 µm kalınlığında Alüminyum bir koruyucu başlık altına monte edilmiştir. Hava akışı, PN G25 Model kalibrasyon kiti ile periyodik olarak kalibre edilebilen, değişken bir orifis-metre ile kontrol edilmekte ve örnekleme süresi bir sayaç tarafından kaydedilmektedir. Hava akış hızı bir takometre yardımı ile dairesel bir çizelge üzerine kaydedilmekte ve bu sayede voltaj değişmesine ya da filtre kağıdındaki partikül yükünün artmasına bağlı olarak hava akış hızında meydana gelen değişiklikler anında tespit edilebilmektedir. Pompadan geçen toplam hava hacmi ise örnekleme süresi ile havanın ortalama kütleli akış hızından hesaplanır.

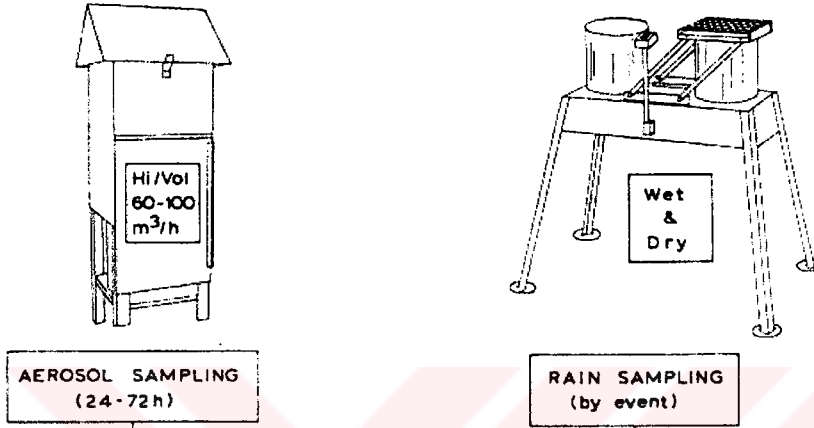
Filtre kağıtlarının pompaya yerleştirilmesi ve 24 saat sonra aerosol örneklerinin pompadan alınması sırasında polietilen eldivenler giyilerek teflon kaplı pens kullanılmıştır. Blank (şahit) filtreler için de örneklere uygulanan aynı yöntem kullanılmış, aynı şekilde hava pompasına yüklenmiş fakat hava geçirilmemiştir. Blank ya da aerosol filtre örneklerinin tümü polietilen torbalara konarak laboratuvara getirilmiş ve analiz anına kadar +4°C sıcaklıkta korunmuştur.

2.2.2. Yağmur Suyu Örnekleri

Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında yağın yağmur suları, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün mendireğinde bulunan Yaş/Kuru Çökme Örnekleyicisi (Wet&Dry Sampler Analyzer, Model ARS 1000, MTX İtalya S.p.A) ile toplanmıştır (Şekil 12). Sistem; biri yaşdığı ise kuru çökme örneklerine ait 30 cm çapında HDPE iki adet kovadan oluşmuştur. Yağmur başladığında sensöre çarpan ilk damlacıklar yaş çökme kovası üzerinde duran kapağı harekete geçirir, yaş çökme kovasının üzeri açılırken kuru çökme kovasının üzeri kapanır. Yağmurun sona ermesi ile sensör, kapağın tekrar eski konumuna dönmesini sağlar.

Çözünmüş demir analizleri için 17 aylık dönemde gece ve gündüz yağın her yağmur örnekleme çalışılmış, ulaşım kolaylığı ve pratik oluşu gibi nedenlerle

gece yağın yağmur örnekleri Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün çatısından toplanmıştır. Bu amaçla yine 30 cm çapında plastik kovalar kullanılmıştır. Örnekleme kapları, Polietilen örnek şişeleri ile analiz sırasında kullanılan cam malzemenin tümü, kullanım öncesi minimum 48 saat süre 1M HCl çözeltisinde bekletilmiş, çift destile, deiyonize su ile çalkalandıktan sonra kullanılmıştır.



Şekil 12. Aerosol ve yağmur suyu örneklerinin toplanmasında kullanılan sistemler (Guerzoni ve Ark., 1991).

Yağ çökme örnekleri, yağmurun kesilmesinden hemen sonra mümkün olan en kısa zamanda laboratuvara getirilerek analize hazırlanmıştır.

2.3. Aerosol Örneklerinde Temel Anyon Analizleri

Aerosol örneklerinde temel anyon derişimlerinin belirlenmesinde İyon Kromatografi (IC) kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan bu yöntem, doğal sular, yağmur suları ve aerosol örnekleri gibi farklı matrixlere sahip örneklerde mevcut inorganik iyonların aynı anda ölçülmesine olanak sağlar (Small ve Ark., 1975; Wang ve Ark., 1983). Yöntemin esası; iyonların ayrılması için spesifik bir durgun ve bir hareketli faz kullanan bir HPLC metodudur.

2.3.1. Örneklerin IC Analizine Hazırlanması

ODTÜ-DBE laboratuvarındaki temiz ortamda kesilerek polietilen torbalara konan filtre kağıtlarının 1/4'ü, Ankara ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde atmosferik örnekler için özel olarak tasarlanan laboratuvarında açılarak analize hazırlanmıştır. Bu laboratuvarında 5 adet yüksek emiş güçlü partikül filtresi, (HEPA) sürekli çalıştırılarak tozdan arındırılmış bir ortam yaratılmaktadır. Bu yolla 1µm'den daha küçük partiküller bile %99.9 verimlilikle giderilmektedir. Yapılan ölçümler laboratuvar içindeki partikül derişiminin, dışındaki derişimden yaklaşık 50 kez daha düşük olduğunu göstermiştir.

Filtre kağıtları, 50 mL distile deiyonize su ilavesi ile beherlere konmuş ve 30 dakika süre ile ultrasonik banyoda tutularak özütlenmiştir. Örnekler içinde kalan en ince partiküller bile iyon kromatografinin kolonunu tı kayabileceğinden örneklerin analiz öncesi süzülmesi gerekmektedir. Bu amaçla 0.22 µm gözenek genişliğine sahip sellüloz asetat membran filtreler kullanılmış ve filtre sistemine bir pompa vasıtası ile hafif bir vakum uygulanmıştır. Olası herhangi bir kirlenmeyi minimuma indirebilmek için hazırlık sırasında teflon kaplı pensler kullanılmış ve sadece bir kez kullanılan polietilen eldivenler giyilmiştir. İyon analizi için hazırlanan örnekler analiz anına kadar +4°C sıcaklıkta saklanmıştır.

2.3.2. IC ile Temel Anyon Analizleri

Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında toplanan 303 adet aerosol filtre örneğinde klor, sülfat ve nitrat iyonlarının analizi için, ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan ve atmosferik örnekler için optimize edilmiş, VYDAC 302 IC anyon kolonlu bir Varian model 2010 HPLC kullanılmıştır. Sistem bilgisayar kontrollü olup peak alanları, Peak 2 adlı yazılım vasıtası ile hesaplanmaktadır. Kullanılan dedektör, 100 µL hacimli akış hücresine sahip bir JASCO model 875 UV-VIS dedektörüdür. Hazırlanan örnekler, 100 µm'lik standart bir loop (halka) türü enjeksiyon sistemi ile iyon kromatografina doğrudan enjekte edilmiştir. Taşıyıcı

faz olarak pH'ı sodyum tetra borat ile 4.94'e ayarlanmış olan 1mM derişimli ftalik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti, içindeki çözünmüş gazların kolona zararlı olacağı düşüncesi ile, alete verilmeden önce 30 dak. süre ile ultrasonik banyoda tutularak gazlardan arındırılmıştır. Klor, Nitrat ve Sülfat iyonları için kalibrasyon eğrileri, sırası ile 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0 ve 10.0 M derişimlerdeki standart NaCl, NaNO₃ ve K₂SO₄ çözeltilerin alete enjekte edilmesi ile hazırlanmıştır.

2.3.3. Verilerin Kalite Kontrolü

İyon analizlerinden elde edilen sonuçların doğruluğunu test edebilmek amacı ile standart referans madde olarak World Meteorological Organization (WMO) Precipitation Reference Laboratory (PRL) tarafından hazırlanarak ilgili laboratuvarlara gönderilen simüle edilmiş asit yağmuru örnekleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar, sertifikalı değerlerle birlikte Çizelge 1'de sunulmuştur. Analitik kesinlik; klor, nitrat ve sülfat iyonları için sırası ile %12, %3 (1143 No'lu örnek gözardı edildiğinde) ve %10 civarındadır. Temel anyonların tayin sınırları (detection limit), blank ölçümlerinin standart sapmasının iki katının filtre kağıdından geçen günlük ortalama hava miktarına (1680 m³) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Ölçülen iyonlar için tayin sınırları (ng/m³) şöyledir: Cl⁻(14.1), NO₃⁻(4.0), SO₄⁼(4.8).

Çizelge 1. WMO-PRL simüle edilmiş asit yağmuru örneklerinde analiz edilen temel anyon derişimleri (parantez içinde verilen değerler sertifikalıdır)

Anyon (µg/L)	<u>Simüle edilmiş asit yağmuru örnekleri</u>		
	No.1143	No.2369	No.3595
Cl ⁻	0.39 (0.40)	2.06 (2.85)	1.21 (1.29)
NO ₃ ⁻	0.05 (0.14)	2.07 (2.12)	1.73 (1.79)
SO ₄ ⁼	0.40 (0.52)	3.70 (4.01)	2.65 (2.71)

2.4. Aerosol Örneklerinde Eser Element Analizleri

Ağustos 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında 17 ay süren örnekleme sırasında 339 adet aerosol filtre örneği toplanmış ve bu örneklerde 13 eser element analizi gerçekleştirilmiştir (Kubilay, 1996). Bu tez kapsamı içerisinde elde edilen temel anyon analizi sonuçlarının değerlendirilmesi sırasında eser element analiz sonuçları da kullanılacağından aerosol örneklerinin eser element analizine nasıl hazırlandığı ve analizlerin nasıl gerçekleştirildiği konusunda kısaca bilgi verilecektir. Ayrıntılı bilgi için literatüre başvurulabilir (Kubilay ve Saydam, 1995; Kubilay, 1996).

2.4.1. Örneklerin Analize Hazırlanması

Poliyeten torbalar içerisinde laboratuvara getirilen aerosol filtre örnekleri temiz bir ortamda, LAF HF906 (Laminar Air Flow Bench) içinde torbalardan çıkarılarak misina ile dört eşit parçaya bölünmüştür. Bu işlem sırasında da sadece bir kez kullanılan poliyeten eldivenler giyilerek teflon kaplı pens kullanılmış ve olası bir kirlenmeyi önlemek amacı ile azami özen gösterilmiştir.

Örneklerin eser element analizine hazırlanmasında Saydam (1981)'de verilen yöntemden yararlanılmıştır. Aerosol filtre kağıtlarının 1/4'ü, 50 mL hacimli PTFE beherlere konarak üzerine 25 mL %65 HNO₃ (Nitrik asit) MERCK Suprapur ilave edilmiştir. Üzerleri teflon kapaklarla örtülen beherler, 130°C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde 10-12 saat boyunca asitle özümsemeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda kapaklar kaldırılarak buharlaşma hızlandırılmış ve beherlerin içinde yaklaşık 10 mL asit kaldığında üzerlerine 5 mL %40 HF (Hidroflorik asit) MERCK Suprapur ilave edilmiştir. Beherler tekrar teflon kapaklarla örtülerek ısıtıcı üzerinde 6-8 saat daha bekletilmiş ve daha sonra kapaklar açılarak Hidroflorik asitin tamamen uçması sağlanmıştır. Örnek içerisinde kalabilecek küçük bir HF kalıntısını dahi bertaraf edebilmek için beherlere üç kez 5'er mL HNO₃ eklenerek her seferinde asit tamamen buharlaştırılmıştır. Bu şekilde çözeltiye geçirilen aerosol örnekleri balon joje

içersinde deiyonize edilmiş (Millipore-Milli Q) su ile 25 mL'ye sulandırılarak AAS ile analiz anına kadar polietilen şişeler içersinde ve +4°C sıcaklıkta korunmuştur.

2.4.2. AAS ile Eser Element Analizleri

Asitle özümşenerek çözeltiliye geçirilen aerosol örneklerindeki eser element analizleri için; elektrotermal ve alev atomizasyonlu, bilgisayar kontrollü, otomatik örnek alıcısı olan GBC-906 model (GBC Scientific Equipment Pty Ltd. Australia) atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır (Kubilay, 1996). Cihaz, background düzeltme için bir deuterium (D2) lambası içermektedir. Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Na ve Zn; alevli AAS yöntemi ile analiz edilmiş, örnek değişimi, FS3000 oto-örnekleyici sayesinde otomatikleştirilmiştir. Al dışındaki elementler için hava-asetilen karışımı alev kullanılırken Al analizi için nitröz oksit-asetilen karışımı alev kullanılmıştır.

Cd, Co, Ni, Pb ve V analizi için PAL3000 oto-örnekleyici ile teçhiz edilen alevsiz elektrotermal atomlaştırıcı AAS yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde alevin yerini elektrikle ısıtılan grafit fırın almıştır ve duyarlık (sensitivity), alevli yöntemle göre ve analiz edilen elemente bağlı olarak 10-200 kez daha yüksek olabilmektedir. Cihaz, derişimi bilinen standartlara karşı kalibre edilmiştir. Bu amaçla kurutularak nemsiz ortamda oda sıcaklığına getirilen saf bileşiklerden 1000 ppm derişimli stok çözeltiler hazırlanmış ve analiz sırasında kullanılan standartlar ise bu stok çözeltilerin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrisini oluşturan standart çözelti derişim aralığı ise analiz edilen örneklerdeki eser element derişimlerini içine alacak şekilde ayarlanmıştır.

2.4.3. Verilerin Kalite Kontrolü

Eser element analizlerinden elde edilen verilerin kalite kontrolü için Community Bureau of Reference (BCR) tarafından kirlilik kontrolü amacı ile hazırlanarak dağıtılan standart maddelerden toprak (Light Sandy Soil, CRM 142) ile

evsel atık (sewage sludge, CRM 144) referans olarak kullanılmıştır. Çizelge 2’de referans maddelerde ölçümü yapılan eser element sonuçları sertifikalı değerlerle karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.

Eser elementlerin tayin sınırları (detection limit), blank ölçümlerinin standart sapmasının iki katının filtre kağıdından geçen günlük ortalama hava miktarına (1680 m³) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Ölçülen eser elementler için tayin sınırları (ng/m³) şöyledir: Na(30), Mg(25), Ca(30), Al(10), Fe(15), Mn(1.6), Co(0.01), V(0.2), Cr(1.9), Ni(1.3), Zn(2.2), Pb(1.0), Cd(0.02) (Kubilay, 1996).

Çizelge 2. BCR standart referans maddelerinde analiz edilen eser element derişimleri (µg/g) (Kubilay, 1996).

	CRM-142		CRM-144	
	Sertifikalı değerler	Ölçülen değerler	Sertifikalı değerler	Ölçülen değerler
Cd	0.25±0.09	0.24	4.82±0.97	4.33
Co	(7.9)	7.8	9.06±0.60	8.85
Cr	(74.9)	71.8	(485.4)	474.4
Mn	(569)	556	449±13	428
Ni	29.2±2.5	28.8	942±22	936
Pb	37.8±1.93	37.6	495±19	487
Zn	92.4±4.4	92.5	3143±103	3097
Ca*	(35.3)	32.3	(40.5)	37
Mg*	(6.57)	6.21	(5.55)	4.95
Al*	(50.2)	47.7	(24.25)	22.75
Fe*	(19.58)	18.82	(44.3)	42.6
Na*	(5.72)	5.86	(3.41)	3.33

(*) değerler mg/g cinsindedir

Parantez içinde verilen değerler sertifikalı değildir.

Eser element analizleri için kullanılan genel analitik yöntemin tekrarlanabilirliği (reproducibility) ve analitik kesinlik (analytical precision) için varyasyon katsayısı (coefficient of variation) hesaplanmış ve ölçülen her element için varyasyon katsayısı %10'un altında bulunmuştur (Kubilay, 1996).

2.5. Yağmur Suyu Analizleri

Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında gerçekleşen her yağmur olayı örneklenmiş ve bu örneklerde pH, Spektrofotometrik çözülmüş Fe(II) ile indirgenebilir Fe(III), 0.45 µm'den filtrelenmiş yağmur sularında AAS ile toplam çözülmüş demir, filtre kağıtlarında ise yine aynı yöntemle partikül demir ve partikül Al analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.5.1. Hacim, pH ve İletkenlik Ölçümü

Laboratuvara getirilen yağmur sularının hacmi dereceli silindir kullanılarak ölçülmüş ve bu amaçla toplanan yağmur suyu miktarına uygun hacimde mezürler seçilmiştir. Hacmi ölçülen örnekler daha sonra 0.45 µm gözenek genişliğine sahip membran filtre kağıtlarından (MFS, cellulose acetate, 47 mm diameter), hafif bir vakum uygulanarak süzölmüş ve yapılacak analizlere uygun yöntemlerle ve yetecek miktarlarda ayrı kaplara bölünmüştür.

pH ölçümü için WTW firmasına ait Model pH537, Microprocessor pH-metre kullanılmış, her ölçüm öncesi pH-metre, pH:6.94, pH:3.97 standart tampon çözeltiler kullanılarak kalibre edilmiştir. Ölçüme yetecek miktarda yağmur suyu, disposable poliethylene kaplara aktarılmış ve içine batırılan cam elektrod tamamen kararlı hale geldikten sonra göstergedeki değer kaydedilmiştir. Ölçüm esnasında örnek hafif bir şekilde karıştırılmıştır.

pH ölçümlerinin kalite kontrolünde WMO-PRL tarafından hazırlanan simüle edilmiş asit yağmurları standart referans madde olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar sertifikalı değerlerle birlikte Çizelge 3'de sunulmuştur. pH ölçümleri için sertifikalı değerlerle ölçülen değerler arasındaki fark ortalama %5 civarındadır.

Çizelge 3. WMO-PRL simüle asit yağmuru örneklerinde ölçülen pH değerlerinin sertifikalı değerlerle karşılaştırılması.

pH	Simüle edilmiş asit yağmuru örnekleri		
	No.1143	No.2369	No.3595
Ölçülen değer	4.06	3.40	3.37
Sertifikalı değer	4.49	3.51	3.53

Yağmur sularında iletkenlik ölçümleri ise Cole Palmer Firmasına ait -30°C - +150°C sıcaklık ile 0-20 mS iletkenlik aralığına sahip Model 4070 Conductivity Meter ile gerçekleştirilmiştir.

Günlük yağış miktarları ise ODTÜ-DBE'nin çatısına kurulmuş olan rüzgar yönü sensörüne sahip, sıcaklık, basınç, rüzgar hızı ve yağış miktarını otomatik olarak ölçebilen Aandrea Meteoroloji İstasyonundan elde edilmiştir.

2.5.2. Spektrofotometrik Çözünmüş Demir Analizleri

2.5.2.a. Fe(II) Analizi

Fe(II) analizi için ayrılan örnekler asitlendirilmemiş, yağmur suları laboratuvara getirildikten sonra en kısa (yaklaşık 1 saat) sürede analiz edilmiştir.

Yağmur sularında Fe(II) analizi için Moss ve Mellon (1942) tarafından verilen Bipyridine yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem; Fe(II) iyonlarının 2,2'-bipyridine (C₁₀H₈N₂) reaktifi ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleksin, 519-520nm (görünür bölge) dalga boyundaki ışığı absorplamasına dayanan spektrofotometrik bir ölçüm tekniğidir. Oluşan kompleks birkaç saat süre ile kararlılığını koruyabilmektedir. Renk şiddeti ise 3-10 aralığında pH'den bağımsızdır. Bu yöntem demir derişimi 0.05-4.00 mg/L arasında değişen tüm doğal sulara uygulanabilmektedir. Ortamda 20 mg/L'den daha yüksek derişimlerde mevcut olan CN, CrO₄, PO₄ gibi anyonlarla, 10 mg/L'den daha yüksek derişimlerde mevcut olan

Cu, Zn ve Co gibi katyonlar, bipyridine ile tepkime verdiklerinden dolayı girişime neden olabilirler. Spektrofotometrik demir analizinde kullanılan tüm cam malzeme, filtreleme düzeneği ile örnekleme kovaları, analiz öncesi 48 saat süre ile 1M HCl'de bekletilmiş, çift distile, deiyonize su ile çalkalandıktan sonra kullanılmıştır.

50 mL'lik balon joje içinde süzölmüş yağmur suyunun belirli bir hacmine ilave edilen 1 mL 2,2'-bipyridine reaktifi, ortamda mevcut olan Fe(II) iyonlarını kısıkaçlayarak hapseder. Ortam pH'ı, 2 mL sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tampon çözeltisi ilavesi ile ayarlandıktan sonra hacmi 50 mL'ye tamamlanan örneklerin renk şiddeti, yağmur suyu yerine saf su kullanılarak hazırlanan blank'e karşı 519 nm dalga boyunda ve 10 cm'lik hücre içinde spektrofotometrede okunur. Demir amonyum sülfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak 200 ppm'lik stok demir çözeltisi hazırlanır. Stok çözelti seyreltilerek elde edilen ara standartlara, yukarıda belirtilen reaktiflere ek olarak 2 mL hidroksilamin hidroklorür (HONH_2Cl) çözeltisi ilave edilir. Kuvvetli bir indirgeyici olan bu reaktif ortamdaki çözönmüş Fe(III) iyonlarını Fe(II)'ye indirger. Ara standartların renk şiddeti 519 nm dalga boyunda ve 10 cm'lik hücre içinde blank'e karşı okunarak kalibrasyon eğrisi elde edilir. Yağmur sularının Fe(II) derişimi ise bu kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanır.

2.5.2.b. Fe(II)+İndirgenebilir Fe(III) Analizi

Yağmur suyunda Fe(II) analizi için kullanılan yöntem bu kez hidroksil amin hidroklorür ilavesi ile tekrarlanır. Bu kuvvetli indirgeyici sayesinde ortamdaki çözönmüş Fe(III) iyonları, Fe(II)'ye indirgenerek kırmızı renkli kompleks oluşturur. Renk şiddetinin spektrofotometrede 10 cm'lik hücre içinde ve 519 nm dalga boyunda ölçülmesi ile bulunan demir derişimi, toplam çözönmüş demir derişimi olarak yorumlanır. Bu analiz sonucu ile Fe(II) analizinden elde edilen değer arasındaki fark, indirgenebilir Fe(III) değerini verir.

2,2'-bipyridine yöntemi ile tayin edilebilen en küçük Fe(II) derişimi $0.02 \mu\text{M}$ dır ($1 \mu\text{g/L} = 1 \text{ ppb Fe(II)}$).

2.5.3. AAS ile Toplam Çözünmüş Demir Analizi

Süzülerek (0.45 µm) PE kaplar içinde asitlendirilmiş olan (0.1M HNO₃) yağmur suları analiz anına kadar 4°C sıcaklıkta saklanmış ve bu örneklerin toplam demir içerikleri alevsiz, elektrotermal atomizasyonlu AAS yöntemi ile ölçülmüştür. Kullanılan başlık GF 2000/3000 grafit fırın başlığı olup örnekler, 40 örneğin sığıdığı PAL3000 oto-örnekleyiciye yerleştirilmiştir. Elektriksel olarak ısıtılan ve pirolitik olarak kaplanmış grafit tüplerin hacmi küçük olduğundan 20 µL gibi çok küçük örnek hacmi gerektirmektedir ve hassasiyet, alev iyonizasyonuna oranla 10-200 kez daha yüksektir. Demir analizleri için aşağıdaki AAS koşulları uygulanmıştır:

Atomizasyon sıcaklığı: 2300°C

Dalga boyu: 248.3 nm

SLIT : 0.2 nm

Lamba akımı: 7 mA

Bu yöntemle ölçülen en küçük demir derişimi 1nM'dır ve Fe analizlerinin varyasyon katsayısı %4 olarak bulunmuştur.

Süzülmüş yağmur sularında toplam demir analizlerinin kalite kontrolünde, WMO-PRL'a ait simüle edilmiş asit yağmurları, standart referans madde olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar, sertifikalı değerlerle birlikte Çizelge 4'de sunulmuştur.

Çizelge 4. WMO-PRL simüle asit yağmuru örneklerinde AAS ile ölçülen Toplam Fe derişimlerinin sertifikalı değerlerle karşılaştırılması.

AAS.FeTs (mgFe/L)	<u>Simüle edilmiş asit yağmuru örnekleri</u>	
	No.4704	No.5930
Ölçülen değer	0.080	0.045
Sertifikalı değer	0.080	0.041

AAS ile toplam demir ölçümleri için sertifikalı değerlerle ölçülen değerler arasındaki fark %1'den de düşüktür.

2.5.4. Partikül Fe ve Partikül Al Analizleri

2.5.4.a. Örneklerin Analize Hazırlanması

Yağmur sularının süzül­düğü filtre kağıtları UNEP (1995)'de verilen yöntemden yararlanılarak partikül Fe ve Al analizine hazırlanmıştır. Filtre kağıtlarının tamamı, Questron Corporation, Q45 EnviroPrep Model mikrodalga fırının 100 mL hacimli beherlerine konarak üzerine 1 mL kral suyu (HNO₃ 65% Merck suprapur:HCl 30% Merck Suprapur, 1:3 v/v) ile 6 mL derişik HF 48% Merck ISO, Analytical grade ilave edilmiştir. Kaplar, oda sıcaklığında ağızları açık bir halde 1 saat kadar bekletildikten sonra, şeffaf kapaklarla örtülmüş ve mikrodalga fırında 1/2 saat (20 dak %81 güçte ve 10 dak %40 güçte) tutulmuştur. Her set içinde örneklere uygulanan aynı yöntemle en az iki blank ve bir BCR (Light Sandy Soil CRM-142) örneği hazırlanmıştır. Çeker ocakta açılan kapların içinde en küçük HF kalıntısını bile tamamen uçurabilmek amacı ile örnekler, 2.7 g borik asit (H₃BO₃ Merck ISO analytical grade) içeren plastik balon jojelerde deiyonize edilmiş (Millipore-Milli Q) su ile 50 mL'ye seyreltilmiş ve analiz anına kadar polietilen şişelerde ve +4°C sıcaklıkta korunmuştur.

2.5.4.b. Alevli AAS Yöntemi ile Örneklerin Analizi

Bölüm 2.4.2'de verilen yöntemle, elektrotermal ve alev atomizasyonlu, bilgisayar kontrollü, otomatik örnek alıcısı olan GBC-906 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

2.6. Örnekleme İstasyonunu Etkileyen Hava Kütlelerinin 3-Günlük 3-Boyutlu Geri Yörüngelerinin Hesaplanması

Temel anyon analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan hava kütlelerinin geriye dönük yörüngeleri Kubilay (1996) tarafından hesaplanmış ve eser element analiz sonuçlarının yorumunda kullanılmıştır.

Ekim 1991-Aralık 1992 döneminde Erdemli'ye 900 (990 m), 850 (1460 m), 700 (3000 m) ve 500 (5560 m) hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin üç günlük ve üç boyutlu geri yörüngelerinin hesaplanmasında ECMWF'in CRAY C90/UNICOS süper bilgisayarında bulunan kullanıcıya açık bir model kullanılmıştır. Bu model, yine aynı merkezde hazırlanarak arşivlenmiş (MARS) rüzgar bileşenlerini (u,v,z) kullanarak koordinatları verilen bir alıcı ortam için istenilen tarihlere ait geriye dönük yörüngeleri hesaplayabilmektedir. Enlem ve boylam için grid aralığı 1.875 derecedir ve model, hava parselinin yeni konumunu her 15 dakikada bir, lineer uzaysal ve zamansal interpolasyon yolu ile yeniden hesaplamaktadır (Kallberg, 1984). Bu çalışmada 1.5X1.5 derecelik çözücülük kullanılmıştır. Bilgisayar zamanından tasarruf edebilmek için daha kaba bir çözücülük de seçilebilir. Belirli bir gün ve yer için yapılan hesaplama ile elde edilen veriler, hava parselinin saatlik konumu (enlem ve boylamı) ile saatlik basınç ve rüzgar bileşenlerini içerir. Hava parselinin saatlik koordinatlarının horizontal mercator projeksiyon haritasına çizilmesi ile hava kütlelerinin örnekleme istasyonuna ulaşmaya kadar son üç gün süresince atmosfer kolonu içinde izlediği yol bulunmuş olur (Kubilay, 1996).

Hava kütleleri yörüngelerinin üç gün için hesaplanmasının nedeni, hareketteki yanal belirsizliğin üç günden sonra çok artmasıdır. Bu güne kadar hava kütlelerinin yörüngelerini hesaplayan çeşitli modellerle yapılan çalışmalarda, bir günden sonra hesaplanan yörüngelerde belirsizliğin 140-290 km, üç günden sonra ise 350-495 km olduğu gösterilmiştir (Whelpdale ve Moody, 1990). Günümüzde yaygın olarak kullanılan birkaç yörünge hesaplama modeli mevcuttur ve bu çalışmada kullanılan model, Martin ve Ark., (1990; 1987) tarafından kullanılan üç boyutlu hareket modeli ile aynı prensiplere dayanmaktadır. Hesaplanan yörüngeler, hava kütlelerinin kaynaklandığı bölgeleri gösterir ancak yağış gibi ugradıkları orta ölçek meteorolojik değişimler hakkında bilgi vermez. Bu nedenle ölçülen derişimlerindeki değişimleri açıklayabilmek için örnekleme istasyonunun 9 km doğusundaki Erdemli Meteoroloji İstasyonundan elde edilen yerel günlük yağış verileri kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.A. KİLİKYA BASENİ ORTALAMA HAVA AKIM İSTATİSTİĞİ-YAĞIŞ OLAYLARI

Erdemli örnekleme istasyonuna Ağustos 1991-Aralık 1992 ayları arasında 900 (990 m), 850 (1460 m), 700 (3000 m) ve 500 (5560 m) hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri Bölüm 2.6'da verildiği şekilde hesaplanmıştır (Kubilay, 1996).

Bölgeyi etkisi altına alan hava kütlelerinin coğrafik kaynaklarını belirlemek amacı ile, geri yörüngeler kaynak bölgelerine göre sınıflandırılmış, istasyonun bulunduğu koordinat merkez seçilerek rüzgar gülü 90°'lik açılarla dört coğrafik sektöre bölünmüştür (Şekil 13). Farklı barometrik seviyelerdeki her bir hava kütlesi örnekleme istasyonuna ulaşmadan üç günlük zaman içerisindeki yörüngesi hangi sektörde daha uzun bir yol izlemişse o sektöre dahil edilmiştir. Buna göre;

Yerel atmosferi belirleyen emisyon kaynak bölgeleri: Doğu Anadolu (sektör 1a), Batı Anadolu (sektör 2a), Doğu Akdeniz (sektör 3a) ve Ortadoğu ülkeleri (sektör 4a) olarak sınıflandırılırken,

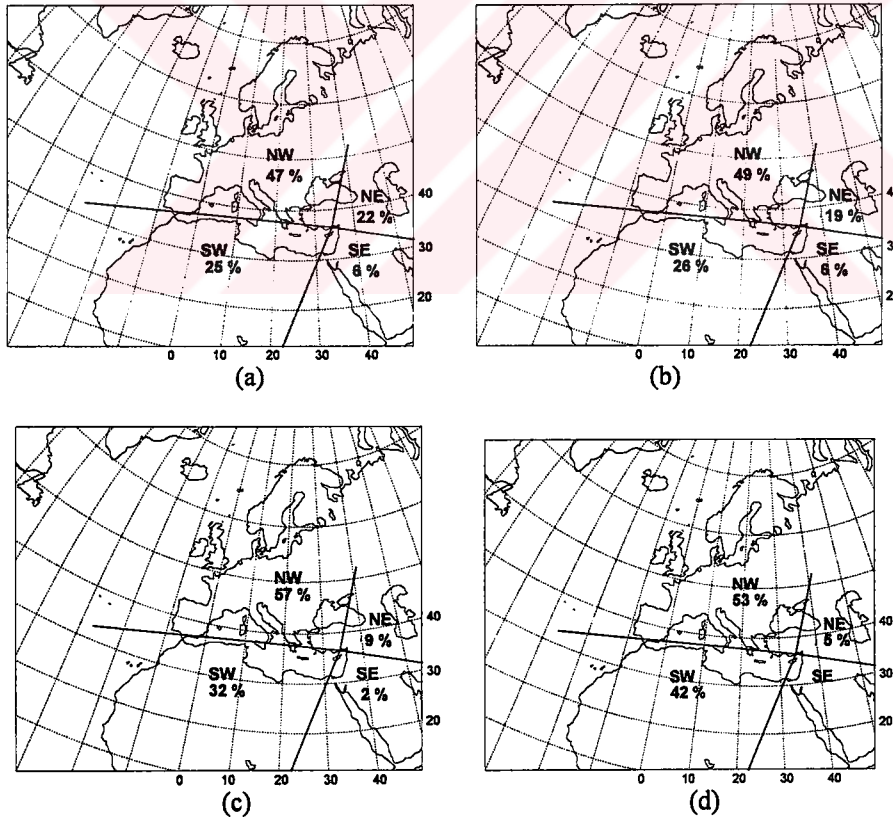
Uzun menzilli atmosferik taşınımına uygun potansiyel kaynak bölgeleri: Birleşik Devletler Topluluğu (BDT) (sektör 1b), Avrupa kıtası (sektör 2b), Kuzey Afrika (sektör 3b) ve Arap Yarımadası (sektör 4b) şeklinde gruplandırılmıştır.

Kubilay (1996) tarafından Ağustos 1991-Aralık 1992 arasında toplam 513 adet günlük hava kütleleri geri yörüngeleri hesaplanmış ve dört farklı barometrik seviye için hava kütlelerinin sektörel frekansları bulunmuştur (Şekil 13). Hava kütlesi son üç günlük taşınımı sırasında zamanının en büyük bölümünü yukarıda tanımlanan sektörlerden hangisinde geçirmişse o sektöre dahil edilmiş ve o sektörün frekansı toplam 513 yörüngenin yüzdesi şeklinde ifade edilmiştir.

Şekil 13c ve 13d'de atmosferin serbest troposfer bölgesindeki hava akım yönlerini temsil eden sektörel frekans dağılımları tutarlılık içindedir ve serbest troposferde baskın hava akım yönlerinin Kuzey-Batı (NW) ve Güney-Batı (SW)

olduğu görülmektedir. Benzer durum atmosferin aktif olan bölgesi için de geçerlidir ve sınır tabakası içinde seyreden hava kütleleri bu iki sektörün yanısıra ihmal edilemeyecek frekanslarda Kuzey-Doğu (NE) sektöründen de kaynaklanmaktadır (Şekil 13a, 13b).

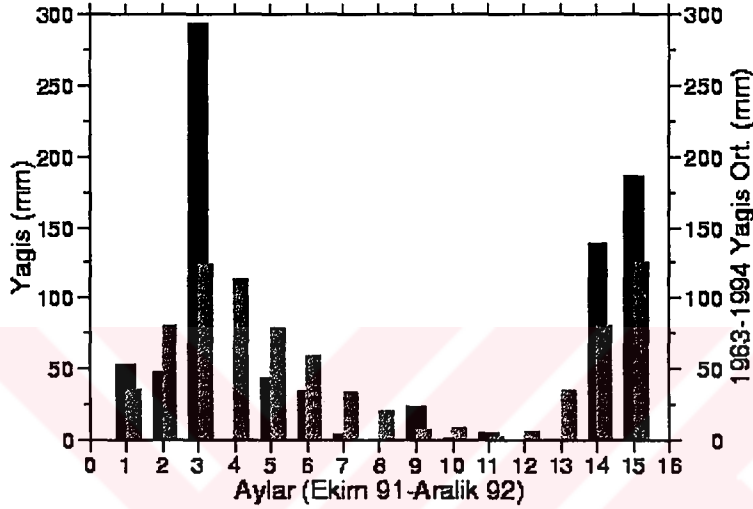
Hava kütlelerinin sektörel frekansları aynı zamanda mevsimsel bir değişim sergilemektedir. Örneğin, sınır tabakası yörüngeleri, sadece kış ve bahar aylarında Güney-Doğu sektöründen (Ortadoğu Bölgesi and Arap Yarımadası) kaynaklanırken yaz aylarında yörüngelerin yarısı Kuzey-Batı (Batı Anadolu and Avrupa kıtası) diğer yarısı da Kuzey-Doğu (Doğu Anadolu and BDT) ve Güney-Batı (Akdeniz ve Kuzey Afrika) sektörlerinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada 850 hPa barometrik basınç seviyesi için elde edilen hava akım yönleri sektörel frekansının İsrail’de beş yıllık (Dayan, 1986) ve Platanos’da (Girit) dokuz yıllık (GESAMP, 1985) çalışmalar sonucu elde edilen hava akımı klimatolojileri ile tutarlıdır (Kubilay, 1996).



Şekil 13. Ağustos 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında Erdemli’ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin sektörel frekansları (Kubilay, 1996).

(a) 900 hPa, (b) 850 hPa, (c) 700 hPa, (d) 500 hPa.

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün Erdemli'nin 45 km doğusundaki Mersin İstasyonu için verdiği 30 yıllık (1963-1994) ortalama yağış miktarları Şekil 14'de, 1991 ve 1992 yılları için Erdemli Meteoroloji İstasyonundan alınan aylık yağış miktarları ile karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur. 1991-92 yılları içinde düşen yağış miktarlarının mevsimlere göre dağılımı bölge için verilen klimatolojik dağılım ile uyumludur.



Şekil 14. Örnekleme bölgesine Ekim 1991-Aralık 1992 arasındaki 15 ay süresince düşen yağış miktarının (siyah sütunlar), 30 yıllık (1963-1994) ortalama aylık yağış miktarları ile (gri sütunlar) karşılaştırılması.

3.B. AEROSOL ÖRNEKLERİNDE ÖLÇÜLEN TEMEL ANYON VE ESER ELEMENTLER

B.1. Ortalama Temel Anyon Derişimleri

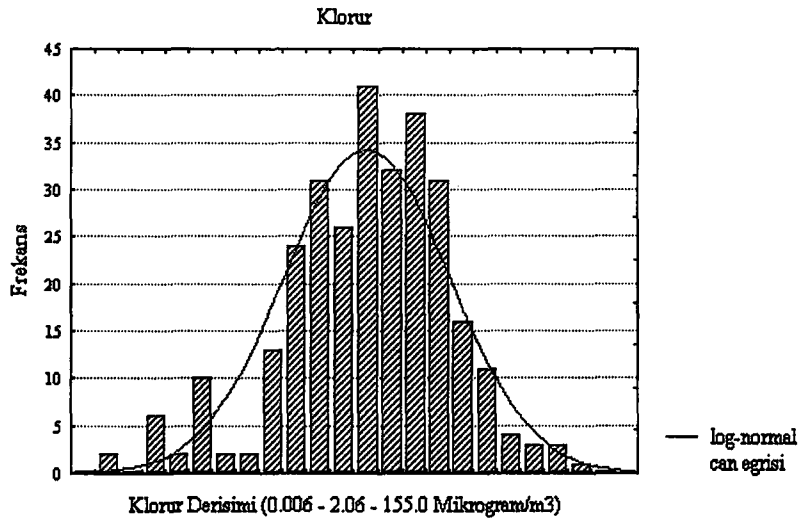
Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında toplanan 303 adet aerosol örneğinde temel anyon analizleri yapılmış, ölçülen iyonların aritmetik ve geometrik ortalama derişimleri ile standart sapmaları, medyan değerleri ve derişim aralıkları Çizelge 5'de verilmiştir. Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} için verilen derişim aralığı çok geniştir, ölçülen değerler, kaynak emisyonlarındaki, hava akımlarındaki değişimlere ve yağış gibi küçük ölçek meteorolojik olaylara bağlı olarak büyük değişim göstermektedir.

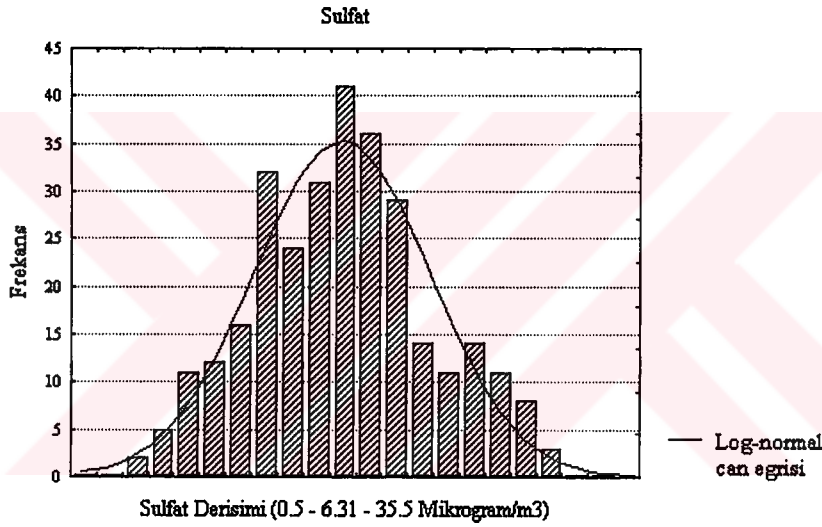
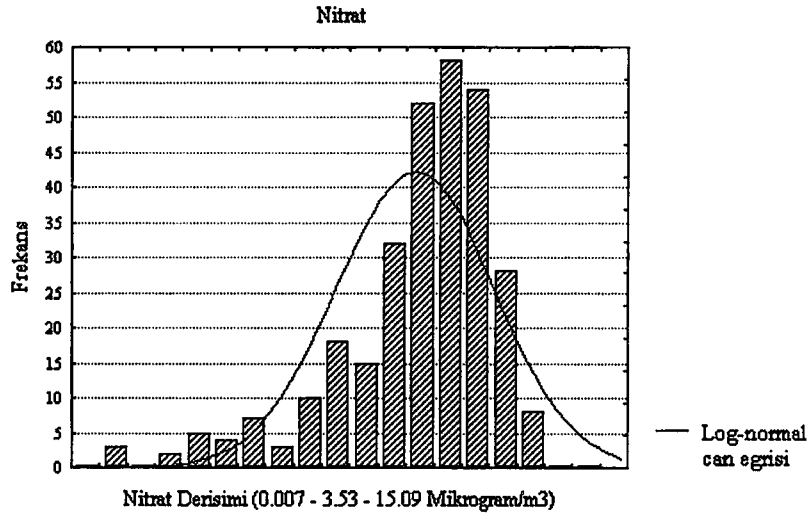
Dolayısı ile aritmetik ortalamaların standart sapmaları çok yüksektir. Geometrik ortalamalar ile medyan değerler arasındaki uyum, iyon derişimlerinin frekans değerlerinin log-normal bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Genelde çevresel çalışmalar sonucu elde edilen ve log-normal bir dağılım gösteren veri setlerini en iyi geometrik ortalama ve standart sapmaları temsil eder. Ancak, literatürde yaygın olarak aritmetik ortalamalar verildiğinden sonuçların karşılaştırılması amacı ile aritmetik ortalamalar ile standart sapmaları da Çizelge 5'e dahil edilmiştir.

Çizelge 5. Erdemli İstasyonundan toplanan 303 adet aerosol örneğinde ölçülen temel anyon ve hesaplanan nss-sülfat derişimleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Anyon	Arit.ort.	Geo.ort.	Medyan	Min.-Max.
Cl^-	5.55 ± 11.3	1.24 ± 1.50	2.13	0.02 - 110
NO_3^-	2.74 ± 2.73	1.05 ± 1.34	1.90	0.01 - 15.04
$\text{SO}_4^{=}$	7.31 ± 6.52	4.14 ± 1.17	5.48	0.82 - 35.46
nss- $\text{SO}_4^{=}$	6.57 ± 6.54	2.12 ± 1.89	4.47	0.00 - 35.28

Ölçülen her iyon için frekans histogramları hazırlanmış, frekansların log-normal dağılıma uydukları varsayılarak bu hipotezin doğruluğu "Kolmogorov" testi aracılığı ile incelenmiştir. Bu inceleme sonunda iyon derişimlerinin tamamının % 95 ve daha yüksek bir güvenilirlikle log-normal bir dağılım sergilediği görülmüştür. Tipik log-normal dağılım gösteren Cl^- , NO_3^- ve $\text{SO}_4^{=}$ için hazırlanmış histogramlar ve bunlara istatistiki olarak uydurulmuş olan log-normal dağılım eğrisi Şekil 15'de sunulmuştur.





Şekil 15. Log transformasyonu yapılmış temel anyon derişimlerinin frekans histogramları ve normal dağılımlarını gösteren çan eğrileri.

(a) Klorür, (b) Nitrat, (c) Sülfat

Atmosferik nss-sülfat derişimleri, deniz tuzunun içerdiği SO_4^- , ölçülen toplam SO_4^- derişiminden çıkarılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{nss-SO}_4^- = (\text{SO}_4^-)_{\text{toplam}} - (\text{SO}_4^- / \text{Cl}^-)_{\text{denizsu}} \cdot (\text{Cl}^-)_{\text{toplam}}$$

$$(\text{SO}_4^- / \text{Cl}^-)_{\text{denizsu}} = 0.1401 \text{ (Riley ve Skirrow, 1975)}$$

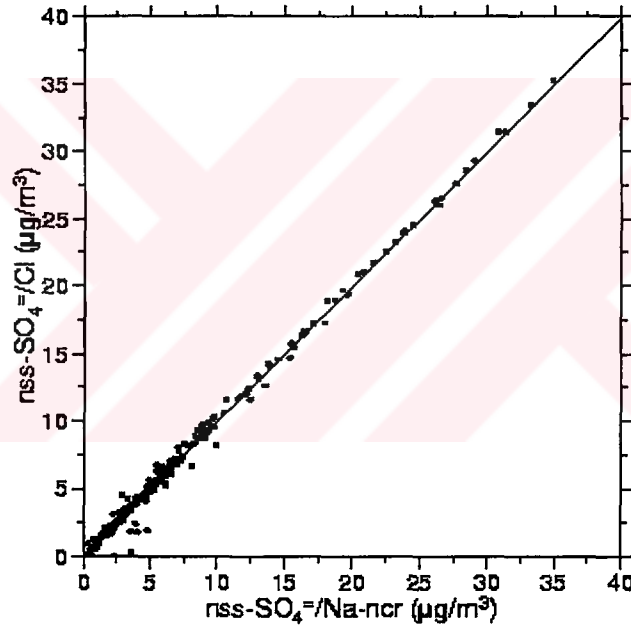
Literatürde deniz tuzundan ileri gelmeyen sülfatın (nss-sülfat) hesaplanmasında aerosol örneklerinin Na^+ derişimleri kullanılmaktadır. Erdemli'den toplanan aerosol örneklerinde katyon analizleri yapılmadığından bu amaçla Cl^- derişimlerinden yararlanılmıştır. Atmosferde asidik türlerle tepkime verdiğiinden dolayı Cl^- konservatif özellikleri olmayan bir bileşendir. Literatürde atmosferdeki partiküllere tutunarak uzun mesafelere taşınan deniz tuzu yapısındaki klorür iyonlarının asidik bileşenlerle tepkiyerek HCl oluşturduğu ve özellikle denizden uzak, karasal bölgelerde toplanan aerosol örneklerinde önemli ölçüde klorür kaybı meydana geldiği bildirilmektedir (Mihalopoulos ve Ark. 1997). Bu durumda, aerosol Cl^-/Na^+ oranı, deniz suyundaki Cl^-/Na^+ oranından daha düşük bulunmaktadır. Fakat, bu durum ODTÜ-DBE limanı mendireğine inşa edilen kuleden, yani tam deniz kıyısından toplanan Erdemli aerosol örnekleri için geçerli değildir.

Cl^- derişimleri kullanılarak yapılan nss-sülfat hesaplamalarının geçerli olduğunu göstermek amacı ile önce tüm aerosol örnekleri için ölçülen toplam Na derişimlerinin topraktan kaynaklanmayan fraksiyonları (Na_{ncr}), Bölüm B.2.2'de verilen şekilde hesaplanmış ve bu değerler tüm verilerin $\text{Cl}^-/\text{Na}_{\text{ncr}}$ oranlarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Erdemli veri seti için bulunan ortalama $\text{Cl}^-/\text{Na}_{\text{ncr}}$ oranı (1.80), deniz suyu için verilen değerle (1.795, Riley ve Skirrow, 1975'den) aynıdır. Bu sonuç, Erdemli istasyonundan toplanan aerosol örneklerinde herhangi bir Cl^- kaybı olmadığını göstermektedir. Na 'nın toprak ve deniz dışında başka bir kaynağı bulunmadığı için Na_{ncr} sadece deniz tuzundan kaynaklanan Na fraksiyonudur.

Deniz tuzundan ileri gelmeyen sülfat (nss-sülfat) derişimlerinin hesaplanmasında aerosol Na^+ kullanımı en yaygın yöntem olmasına rağmen Dulac ve Ark. (1987) özellikle Akdeniz bölgesinde yapılan çalışmalarda, deniz tuzu partiküllerini izleyici element olarak Na 'nın kullanılmasında dikkatli olunması gerektiğini bildirmiştir. Dulac ve Ark. (1987) tarafından Batı Akdeniz'deki seferler sırasında toplanan ve $\text{Na}/\text{Al} < 3$ olan aerosol örneklerine, toprak kökenli kaynakların %20'den daha fazla katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Deniz atmosferini temsil ettiği

düşünülen ve $\text{Na}/\text{Al} > 6$ olan örneklerde bile bu katkı %10'dan daha fazladır. Erdemli veri seti için bu oran Çizelge 7'de gösterildiği gibi %22 seviyesindedir ve oldukça yüksektir. Bu nedenle bu çalışmada nss-sülfat hesabında deniz tuzu referansı olarak Cl^- kullanımı tercih edilmiştir.

Cl^- derişimleri kullanılarak hesaplanan nss-sülfat değerlerinin güvenilirliğini test etmek amacı ile 303 aerosol örneğinin nss-sülfat derişimleri, aynı zamanda Na_{ncr} temelinde hesaplanmış ve bu hesaplamada deniz suyunun ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$) oranı 0.2517 (Riley ve Skirrow, 1975) alınmıştır. Bu yöntemle elde edilen nss-sülfat derişimleri, Cl^- temelinde hesaplanan derişimlere karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 16).



Şekil 16. Na_{ncr} deniz tuzu referansı alınarak hesaplanan nss-sülfat derişimlerine karşı Cl^- deniz tuzu referansı alınarak hesaplanan nss-sülfat derişimleri ve lineer regresyon doğrusu ($R=1.00$).

Şekil 16'da görüldüğü gibi iki ayrı yöntemle, birbirinden bağımsız analizler sonucu bulunan değerlerden hesaplanan nss-sülfat derişimleri tam bir tutarlılık içindedir. Lineer korelasyon katsayısının $R=1.00$ oluşu nss-sülfat hesabında Cl^- kullanımının geçerli olduğunu ispatlamaktadır.

Kilikya Baseni aerosolleri için hesaplanan nss-sülfat derişimleri ölçülen toplam sülfat derişimlerinin ortalama %90'ı kadardır. Bu oran Güllü (1996) tarafından Antalya istasyonundan toplanan aerosol örnekleri için %90.7 olarak bulunmuştur.

B.2. Ortalama Eser Element Derişimleri

Kubilay (1996) tarafından eser element analizi uygulanan 339 adet aerosol örneğinden 303 adetine iyon analizi uygulanmış ve bu örneklere ait eser element derişimleri, iyon analizi sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanıldığından bu tez kapsamı içine alınarak Çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6. Erdemli İstasyonundan toplanan 303 adet aerosol örneğinde gözlenen eser element derişimleri (ng/m³), Kubilay (1996).

Element	Arit. ort	Geo. ort.	Medyan	Min.-Max.
Al	1215±2060	619±3.2	599	21 - 22568
Fe	1218±2397	620 ±3.0	613	35 - 30393
Mn	18.5 ±25.2	11.4±2.7	12.0	1 - 306
Ni	7.3 ± 6.4	5.5±2.2	5.7	0.1 - 56
Cr	12.5 ±11.1	8.7±2.6	8.9	0.07 - 66
Co	0.75 ± 1.21	0.3±3.4	0.4	0.004 - 11.2
V	10.3 ± 9.3	7.8±2.2	8.4	0.29 - 123
Zn	25.3 ±25.0	17.5±2.9	17.7	1 - 206
Pb	55.2 ±80.0	31.3±2.9	30.0	1.4 - 733
Cd	0.31±0.36	0.21±2.44	0.22	0.005 - 3.7
Ca	4494±4827	2956±2.5	2954	230 - 52840
Na	3396±4956	1871±3.1	2160	44 - 44960
Mg	1740±1980	1200±2.4	1270	67 - 14582

Çizelge 6'dan görüleceği gibi her element için ölçülen derişim aralığı çok geniş, aritmetik ortalamaların standart sapmaları çok yüksektir. Daha önce Batı Akdeniz'de gerçekleştirilen benzer çalışmalarda mikro ve sinoptik ölçekli meteorolojik olayların etkisinin yanısıra kaynak emisyonlarındaki zamana bağımlı derişimin, aerosollerin eser element derişimlerinde kısa zaman birimlerinde (günlük)

bile büyük değişimlere neden olduğu gösterilmiştir (Dulac ve Ark. 1987; Bergametti ve Ark. 1989; Guerzoni ve Ark. 1989).

B.2.1. Eser Element Derişimlerine Katkıda Bulunan Temel Kaynak Türleri

Kapalı bir deniz olan Akdeniz'in aerosol bileşimine katkıda bulunan temel kaynaklar; toprak, deniz, antropojenik emisyonlar ve tanımlanmamış doğal kaynaklar olarak sınıflandırılabilir.

Aerosol bileşimine deniz ve toprağın katkısını belirleyebilmek amacı ile Na deniz tuzunun izleyicisi, Al ise alümina silikat yapısındaki toz parçacıklarının işaretleyicisi olarak kullanılmış, ve her iki temel kaynağın da değişmeyen oranlarda eser element içerdikleri varsayılmıştır (Rahn, 1976; Schneider, 1987; Chester ve Ark. 1993).

Bu çalışmada Taylor (1964) tarafından verilen global kayaç ile Martin ve Whitfield (1983) tarafından verilen deniz suyu bileşimleri kullanılmıştır. Toprak katkısı belirlenirken aerosollerde ölçülen Al elementinin %100'ünün topraktan kaynaklandığı varsayılmış ve toprak için verilen sabit eser element/Al oranları kullanarak diğer elementlerin topraktan kaynaklanan miktarları belirlenmiştir.

Deniz atmosferinde yapılan çalışmalarda Na'nın %99'u deniz tuzundan ileri gelmektedir (Arimato ve Ark. 1987). Fakat, Dulac ve Ark. (1987) özellikle Akdeniz atmosferindeki aerosollerde toprak kökenli Na'nın ihmal edilemeyecek oranlarda bulunduğunu göstermiştir (Bölüm B.1). Bu nedenle aerosol örneklerinde sadece deniz tuzundan kaynaklanan, yani toprak kökenli olmayan Na miktarını (Na_{ncr}) hesaplayabilmek için aşağıdaki (1) No'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$Na_{ncr} = Na - \{ Al (Na/Al)_{crust} \} \dots \dots \dots (1)$$

Na ve Al, aerosol örneğinde ölçülen sodyum ve alüminyum derişimleridir. Aerosol örneklerinde ölçülen her bir elementin topraktan ve deniz tuzundan kaynaklanmayan fraksiyonlarını (sırası ile X_{ncr} ve X_{nss}) hesaplayabilmek için ise aşağıdaki (2) ve (3) No'lu eşitliklerden yararlanılmıştır. X, aerosol örneklerinde ölçülen element derişimini ifade eder.

$$X_{ncr} = X - \{ Al (X/Al)_{crust} \} \dots \dots \dots (2)$$

$$X_{nss} = X - \{ Na_{ncr} (X/Na)_{seawater} \} \dots \dots \dots (3)$$

Eser elementlerin topraktan ve denizden kaynaklanan fraksiyonlarının, toplam derişimden çıkarılması ile elde edilen fraksiyonun, antropojenik ve tanımlanmamış doğal yerel emisyonlar olabileceği kabul edilmektedir (Kubilay, 1996). Çizelge 7'de toprak, deniz ve diğer kaynakların, ölçülen her elementin toplam derişimine olan katkı yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 7. Kilikya Baseni'nde gözlenen atmosferik eser element derişimlerine temel kaynak türlerinin katkı yüzdeleri (Kubilay, 1996).

Element	Toprak	Deniz	Diğer
Al	100	-	-
Fe	53	-	47
Mn	70	-	30
Ni	13	-	87
Cr	13	-	87
Co	58	-	42
V	21	-	79
Zn	4	-	96
Pb	1	-	99
Cd	0	-	100
Ca	15	5	80
Na	22	78	-
Mg	21	23	56

Çizelge 7'den denizin, sadece Ca ve Mg elementlerine katkıda bulunduğu ve topraktan kaynaklanan Na oranının ise %22 olduğu görülmektedir. Atmosferik Zn,

Pb ve Cd derişimlerine ise deniz ve toprağın hiç katkısı yoktur ve bu elementler literatürde antropojenik kaynakların işaretleyicisi olarak kullanılmaktadır.

B.2.2. Zenginleşme Faktörleri ve Elementel Oranlar

Bu tez kapsamında, atmosferik nss-sülfat derişimlerinin antropojenik fraksiyonlarını izleyebilmek amacı ile antropojenik kaynakların işaretleyicisi olan metallerden Zn ve Cd'ye ek olarak sırası ile %70 ve %21 oranlarında topraktan kaynaklanan ve atmosferde, topraktaki miktarlarının üç ya da dört misli oranında zenginleşmeye uğrayan iz metallerden Mn ve V kullanılmıştır.

Mn'ın en önemli kaynağı sanayide ve evlerde yakılan kömür ile demir-çelik endüstrisidir. V ise temelde petrol ya da fuel-oil yakımından kaynaklanır. Zn ve Cd'nin ise pek çok ortak kaynağı bulunmasına rağmen bu iki metal çoğunlukla demir-dışı metal endüstrisinden kaynaklanmaktadır (Nriagu ve Pacyna, 1988). Bu metallere doğal kaynaklardan olan diğer katkılar gözardı edilmiş ve topraktan kaynaklanmayan fraksiyonlarının, tamamen antropojenik olduğu varsayılmıştır. Bu elementlerin doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere olan emisyonları arasında bir kıyaslama yapılacak olursa antropojenik Cd, Zn ve V emisyonlarının doğal emisyonlardan sırası ile 5, 3 ve 2 misli daha fazla olduğu görülmektedir (Nriagu, 1989).

Antropojenik işaretleyicilerden Pb'nin kullanılmamasının nedeni ise bu metalin atmosferik derişimlerinin, uzun menzilli taşınımından ziyade yerel trafik emisyonlarından etkilenmesidir (Kubilay, 1996). İzleyici olarak seçilen eser elementlerin yerkabuğuna göre zenginleşme faktörleri (EF_{crust}) azalan sıra ile Çizelge 8'de verilmiştir. Aerosol örneklerindeki eser element derişimleri log-normal bir dağılım sergilediği, log-normal dağılım gösteren değişkenlerin lineer kombinasyonundan elde edilen değerlerin de log-normal dağılım göstermesi beklendiği ve bu tip verileri geometrik ortalamaların daha iyi temsil ettiği bilindiği için Çizelge 8'de geometrik ortalamalar kullanılmıştır.

Çizelge 8. İzleyici Olarak Seçilen Elementlerin Yerkabuğuna göre Zenginleşme Faktörleri (EF_{crust})

EF_{crust}	Geo. Ort.
EF_{Cd}	140±3.3
EF_{Zn}	33.2±2.9
EF_V	7.6±2.6
EF_{Mn}	1.6±1.9

Zenginleşme faktörleri, ilk kez Zoller ve Ark. (1974) ve Rahn (1976) tarafından, atmosferik çalışmalarda kullanılan bir “çift normalizasyon” tekniğidir. Elementlerin, toprak ya da deniz kaynağı esas alınarak iki tür zenginleşme faktörü hesaplanabilir. Bir X elementi için yerkabuğuna göre zenginleşme faktörü (EF_{crust}) aşağıda verilen denklikle hesaplanır:

$$EF_{crust} = \frac{(X/Al)_{aerosol}}{(X/Al)_{crust}}$$

Eğer bir elementin, aerosol örneğindeki derişimi, tamamen havadaki alümina silikat yapıdaki toz parçacıkları ile açıklanabiliyorsa bu element için EF_{crust} değeri 1 olacaktır. Toprağa göre zenginleşme faktörleri hesaplanırken yerel kayaçlar yerine global bileşimlerin kullanılması, bazı elementlerin EF_{crust} değerlerinde sahte zenginleşmeye neden olabilmektedir. Dolayısı ile yerel kayaçlar yerine global değerlerin kullanılması EF_{crust} değerlerinde farklılıklara neden olabileceğinden EF_{crust} değerleri 10'un üzerinde olan elementler, yerkabuğuna göre zenginleşmiş sayılmaktadır.

Gerçekte toprak kökenli olupta antropojenik kaynaklardan büyük ölçüde etkilenen ve üzerinde en fazla çalışma yapılan elementler Mn ve V'dir. Yukarıdaki sıralamaya göre, Erdemli istasyonunda Mn ve V için hesaplanan zenginleşme faktörlerinin geometrik ortalaması 1-10 arasında bulunduğundan, bu elementlerin Kilikya Baseni'nde zenginleşmediği sonucuna varılabilir. Batı Akdeniz'in çeşitli istasyonlarında hesaplanan zenginleşme faktörleri ile bir kıyaslama yapılacak olursa Erdemli istasyonundaki EF_{Mn} 'nin (1.6), Batı Akdeniz'deki değerlerden; 2.7

(Bergametti ve Ark. 1989b), 2.9 (Guieu, 1991b) oldukça düşük olduğu görülmektedir. Erdemli istasyonunda Zn ve Cd için hesaplanan EF_{crust} değerleri sırası ile 33 ve 140 olarak bulunmuştur ve bu sonuçlara göre Zn, zenginleşmiş, Cd ise aşırı derecede zenginleşmiş elementler grubunda yer almasına rağmen Zn için hesaplanan EF_{Zn} değeri, Batı Akdeniz’de bulunan zenginleşme faktörlerinden; 151 (Chester ve Ark. 1991b) ve 186 (Guieu, 1991b), beş ya da altı misli daha düşüktür.

Aerosol örneklerindeki antropojenik nss-sülfat fraksiyonunu izleyebilmek amacı ile tamamen antropojenik olduğu varsayılan nitrat derişimlerine ek olarak iki bağımsız elementel orandan (Mn/V, Zn/Cd) yararlanılmış ve bu oranların hesaplanması sırasında Mn, V ve Zn’nin topraktan kaynaklanmayan fraksiyonları (X_{ncr}) kullanılmıştır. Cd’ye ise topraktan herhangi bir katkı olmadığı için bu metalin toplam derişimi alınmıştır. Erdemli veri seti için Mn/V ile Zn/Cd oranlarının genel ve mevsimsel geometrik ortalamaları Çizelge 9’da sunulmuştur.

Çizelge 9. Erdemli veri seti için izleyici olarak kullanılan elementel oranların genel ve mevsimsel ortalamaları. Örnek sayıları parantez içinde verilmiştir.

	GENEL	(303)	YAZ	(68)	KIŞ	(146)
E. oran	Arit.ort.	Geo.	Arit.ort.	Geo.	Arit.ort.	Geo.
Mn/V	0.85±1.0	0.02	1.00±0.81	0.06	0.79±0.99	0.01
Zn/Cd	106±117	74.6	99±71	51.1	102±151	72.1

Kış mevsimine ait Mn/V oranı, yaz mevsimine oranla daha düşük bulunmasına rağmen her iki mevsimdeki ortalamalar arasındaki fark, uygulanan student-t testine göre önemli değildir. Aynı durum Zn/Cd oranı için de geçerlidir. Erdemli istasyonunda bulunan Mn/V oranı aritmetik ortalaması (0.85), Avrupa için rapor edilen ortalama değerden (2.00) (Rahn, 1981) önemli ölçüde düşüktür. Zn/Cd oranı aritmetik ortalaması (106) ise, Chester ve Ark. (1993) tarafından Akdeniz’in kıyı istasyonları için rapor edilen ortalamadan (75) ve Yaaqub ve Ark. (1991) tarafından İngiltere’nin güney doğusundaki bir istasyondan, Batı Avrupa’yı süpüren hava kütlelerinin taşıdığı aerosol örnekleri için rapor edilen ortalamadan (67) önemli ölçüde yüksektir.

B.3. Atmosferik Kirletici Derişimlerinin Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

B.3.1. Temel Anyonlar

Aerosol örneklerinde ölçülen ortalama temel anyon derişimleri dünyanın çeşitli istasyonlarından elde edilen değerlerle karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 10'da sunulmuştur.

Erdemli istasyonunda gözlenen ortalama anyon derişimleri, Doğu Akdeniz'in diğer istasyonlarından elde edilen ortalama değerlere çok yakın olup Batı Akdeniz'de ölçülen değerlerden ise oldukça yüksektir (Çizelge 10). Kırsal kesimde yapılan çalışmalar arasında en yüksek partikül sülfat değerleri İsrail, Etzion'da ölçülmüştür ve aynı istasyonda gözlenen $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'lük maksimum partikül sülfat derişiminin uzak kaynaklardan uzun mesafeli atmosferik taşınım yolu ile bölgeye ulaştığı belirtilmektedir (Luria ve Ark. 1996).

Güllü (1996) tarafından Antalya istasyonundan toplanan 493 aerosol örneğinin ortalama nitrat derişimi, Erdemli ortalamasının yaklaşık yarısı kadardır. Ayrıca Na derişimleri kullanılarak hesaplanan 518 nss-sülfat derişimi ortalaması da nispeten daha düşük bulunmuştur (Çizelge 10).

İngiltere'nin Hazelrigg ve Hemsby istasyonları ile Batı Karadeniz için verilen ortalama nitrat değerleri Erdemli İstasyonundan elde edilen ortalama değerlerden oldukça yüksektir ve Avrupa kıtasından atmosfer yolu ile taşınan kirleticiler bu durumun nedeni olarak gösterilmiştir (Harrison ve Pio, 1983; Yaaqub ve Ark. 1991; Hacısalihoğlu ve Ark. 1992).

Ortalama değerler arasında bir diğer dikkat çekici nokta ise karalar arasında yer alan istasyonlardan elde edilen nitrat ve nss-sülfat değerlerinin uzak deniz atmosferinin etkisi altındaki istasyonlardan elde edilenlere oranla yüksek oluşudur.

Çizelge 10. Aerosol örneklerinde ölçülen temel anyon derişimleri aritmetik ortalaması ve standart sapmalarının dünyanın çeşitli istasyonlarından elde edilen değerlerle karşılaştırılması. Tüm derişimler $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsindedir ve örnek sayısı parantez içinde belirtilmiştir.

İstasyon	Cl^-	NO_3^-	nss-SO_4^-
Erdemli ^a (303)	5.55±11.3	2.74±2.73	6.57±6.54
Antalya ^p (313)	2.00±3.40	1.18±0.84	5.06±3.58*
Doğu Akdeniz,Finokalia ^b (49)	1.38±1.69	1.51±1.13	8.20±4.14
Doğu Akdeniz, Etzion, İsrail ^c (169)	-	-	7.43±6.91 ♦
Doğu Akdeniz, Etzion, İsrail ^c (93)	-	-	6.05±3.89 ♦
Batı Akdeniz ^d	-	-	4.63*
Batı Akdeniz, Blanes ^e	-	1.28±0.88	-
Batı Akdeniz, Mallorca ^f (10)	0.97±0.75	1.03±0.36	1.52±0.60*
Doğu Karadeniz ^g (4)	-	2.10±0.80	4.30±1.60
Batı Karadeniz ^g (14)	-	9.10±2.60	3.10±0.80
U.K., Hazelrigg ^h (65)	4.22±2.45	5.27±5.02	8.29±8.11*
U.K., Hemsby ⁱ (302)	4.58±3.53	6.82±6.82	5.22±4.66
Kuzeybatı Hint Okyanusu ^j (96)	-	0.60±0.55	1.60±1.50
Bermuda ^k (78)	3.90	-	0.91±1.70
Barbados ^l (343)	-	-	0.82±0.63
İzlanda ^m	-	0.24	0.64
Pasifik, Oahu ⁿ (56)	-	0.35±0.18	0.37±0.34
Orta Pasifik, Fanning ⁿ (48)	-	0.18±0.08	0.64±0.15

^aBu çalışma, ^bMihalopoulos ve Ark. (1997), ^cLuria ve Ark. (1996), ^dBergametti ve Ark. (1989), ^eAlarcon ve Cruzado (1988), ^fSimo ve Ark. (1991), ^gHacısalıhoğlu ve Ark. (1992), ^hHarrison ve Pio (1983), ⁱYaaqub ve Ark. (1991), ^jSavoie ve Ark. (1987), ^kChen ve Duce (1983), ^lArimoto ve Ark. (1992), ^mProspero ve Ark. (1995), ⁿProspero ve Ark. (1985), ^pGüllü (1996).

* Rapor edilen SO_4^- ve Na^+ derişimlerinden hesaplanmıştır.

♦ Deniz tuzundan kaynaklanan sülfatın, toplam partikül sülfatın yaklaşık %10'u olduğu varsayılarak rapor edilen ortalama partikül sülfat derişiminden hesaplanmıştır.

B.3.2. Eser Elementler

Kubilay (1996) tarafından elde edilen sonuçlar, kapalı bir deniz olan Doğu Akdeniz atmosferinin, daha ziyade çevresindeki karalardan kaynaklanan mineral toz ile antropojenik emisyonların etkisi altında olduğunu ortaya koymuştur.

Batı Akdeniz kıyılarında EROS projesi çerçevesinde gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlarla Erdemli istasyonundan elde edilen veriler arasındaki en göze çarpan farklılık Erdemli aerosollerindeki Al ve Fe gibi toprak orijinli elementlerin daha yüksek, Cd, Zn ve Pb gibi antropojenik kaynaklı elementlerin ise daha düşük ortalama derişimlere sahip olmasıdır.

Chester et al, (1993) tarafından Akdeniz kıyılarından gemi ile toplanan aerosol örneklerinin eser element ortalamaları, Cr, Ni ve Pb dışında Erdemli istasyonundan elde edilen değerlerle uyumludur. Erdemli istasyonunda gözlenen yüksek Cr ve Ni değerlerine Doğu Akdeniz kıyılarını çevreleyen dağlık bölgelerdeki kayaçların rüzgarla aşınması ile atmosfere taşınan tozların neden olduğu düşünülmektedir. Aslaner (1973), Tolun ve Pamir (1975) Türkiye'nin güney kıyılarındaki kayaçların Cr ve Ni bakımından zengin olduğunu göstermiştir. Ek olarak, Guerzoni ve Ark. (1989), Adriyatik Denizinden toplanan aerosol örneklerindeki yüksek Cr ve Ni değerlerini, Balkanların bu elementlerce zengin ofiyolitik minerallerinin (bazaltik kayaçlar) rüzgarlarla aşınması sonucunda atmosfere yayılması ile açıklamışlardır.

Pb ise, motorlu araçlardan kaynaklandığı için uzun menzilli taşınımından ziyade yerel trafik emisyonlarından etkilenmektedir. Batı Akdeniz'de kurşunsuz benzin tüketiminin yaygın olmasına ve bu önlem sonucunda Avrupa'da atmosferdeki Pb derişimlerinde bir düşüş gözlenmesine (Nicolas ve Ark. 1992) rağmen, Blanes (Chester ve Ark. 1991b), Cap Ferrat (Chester ve Ark. 1990c) ve Tour du Valat (Guieu, 1991b) gibi batı Akdeniz istasyonlarda ölçülen Pb derişimleri, Erdemli istasyonunda ölçülenlerden yüksektir (Kubilay, 1996).

B.4. Atmosferik Kirlenici Derişimlerinin Zamansal Değişimi

B.4.1. Mevsimsel Ortalamalar

Atmosferik kirlenici derişimlerinde belirgin bir mevsimsel değişim olduğunu gösterebilmek amacı ile örnekleme döneminin yaz (Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül) ve kış (Kasım, Aralık, Ocak ve Şubat) mevsimlerinde gözlenen ortalama temel anyon, Mn, V, Zn, Cd ve ile yer kabuğunun işaretleyicisi olarak kabul edilen Al derişimleri aşağıdaki Çizelge 11 ve 12'de sunulmuştur.

Çizelge 11. Atmosferik kirleticilerin kış mevsimine ait ortalama derişimleri n=146. İyon derişimleri $\mu\text{g}/\text{m}^3$, eser element derişimleri ise ng/m^3 cinsindedir.

Bileşen	Arit. ort.	Geo. Ort.	Medyan
Cl^-	7.1±12.5	1.2	2.2
NO_3^-	1.23±1.10	0.58	1.05
nss- $\text{SO}_4^{=}$	3.2±1.9	1.2	3.0
Al	540±707	343	351
Mn	10.0±9.4	7.1	7.2
V	8.7±6.2	6.8	7.2
Zn	19.7±22.6	13.3	13.9
Cd	0.26±0.28	0.18	0.19

Çizelge 12. Atmosferik kirleticilerin yaz mevsimine ait ortalama derişimleri n=68. İyon derişimleri $\mu\text{g}/\text{m}^3$, eser element derişimleri ise ng/m^3 cinsindedir.

Bileşen	Arit. ort.	Geo. ort.	Medyan
Cl^-	3.95±4.5	2.23	3.61
NO_3^-	4.42±1.81	4.06	4.15
Nss- $\text{SO}_4^{=}$	15.1±8.5	12.6	13.3
Al	1404±702	1213	1237
Mn	24.4±11.3	21.9	24.0
V	12.9±7.3	10.8	10.5
Zn	41.3±30.5	31.8	32.0
Cd	0.57±0.57	0.42	0.43

Çizelge 11 ve 12'den görüleceği gibi temel anyonlardan nitrat ve nss-sülfat ile eser elementlerin ortalama derişimleri, yağışlı kış aylarında minimum seviyelere düşerken kurak yaz aylarında değişen oranlarda artış göstermiştir. Bunun nedeni kış aylarında etkin olan yağışlarla, aerosollerin atmosferden uzaklaşmasıdır. Temel anyonlardan Cl^- ise diğer bileşenlerden farklı bir durum sergilemektedir. Yaz ayları ortalama Cl^- derişimi, kış ayları ortalamasından iki misli daha düşüktür. Bu durum Doğu Akdeniz'deki cephe sistemlerinin yarattığı yağışlar sırasında esen güçlü rüzgarların deniz tuzu oluşumunu arttırması ile açıklanabilir (Bölüm B.4.4.b).

Benzer mevsimsel değişim, kışa oranla yazın atmosferik kirletici derişimlerinin daha yüksek oluşu Batı Akdeniz'de de gözlenmiş (Bergametti ve Ark. 1989b) ve bu durumun nedeni olarak iki faktör öne sürülmüştür:

1. Kirleticilerin karasal emisyonlarındaki mevsimsel değişimler ve/veya bu kirleticileri reseptör noktaya taşıyan hava akımlarının mevsimsel değişim göstermesi.

2. Atmosferik partiküllerin yaz ve kış mevsimlerinde atmosferden uzaklaşma hız ve mekanizmalarının birbirlerinden farklı oluşu.

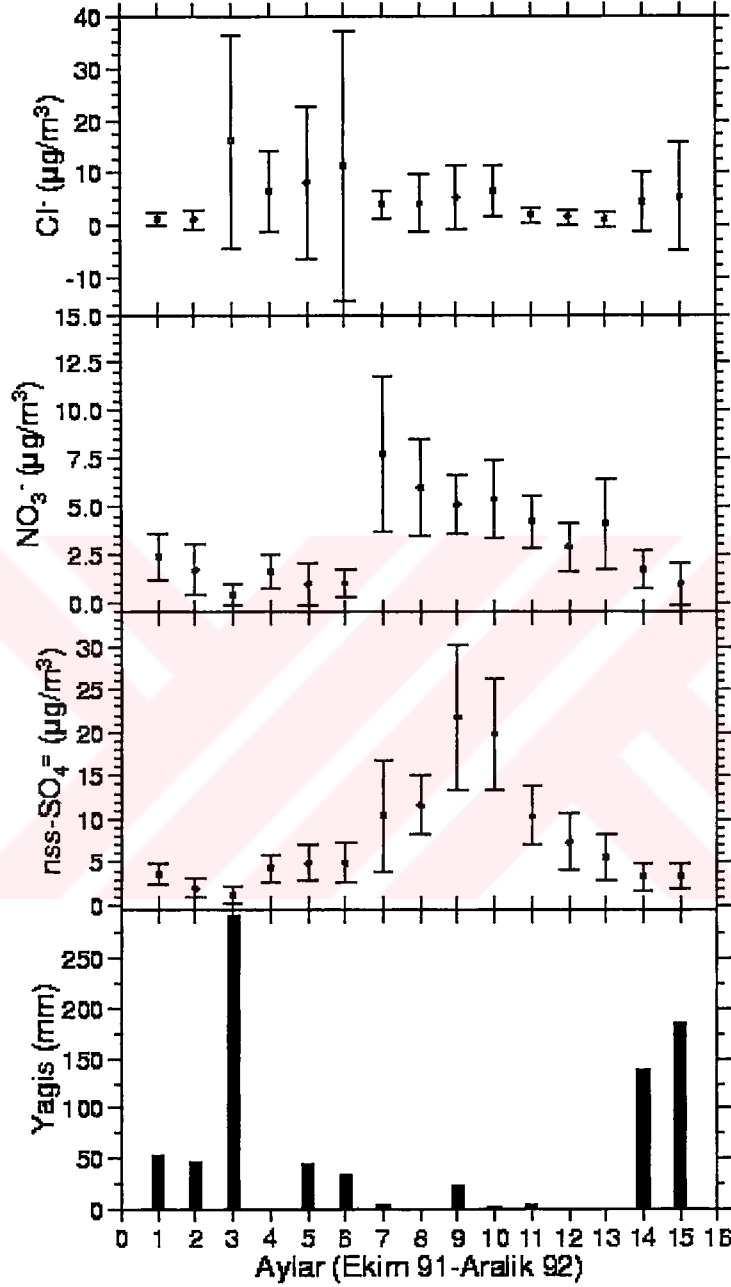
Batı Akdeniz'e kıyasla Doğu Akdeniz'e ulaşan hava kütlelerinin ortalama hava akım yönleri belirgin bir mevsimsel değişim sergilemektedir (Bölüm 3.A) (Kubilay, 1996; GESAMP, 1985; Dayan, 1986). Bu nedenle Kilikya Baseni için atmosferik kirletici derişimlerinin mevsimsel değişim göstermesinde yukarıdaki faktörlerden her ikisinin de etkin olduğu düşünülebilir (Kubilay, 1986).

B.4.2. Aylık Ortalamalar

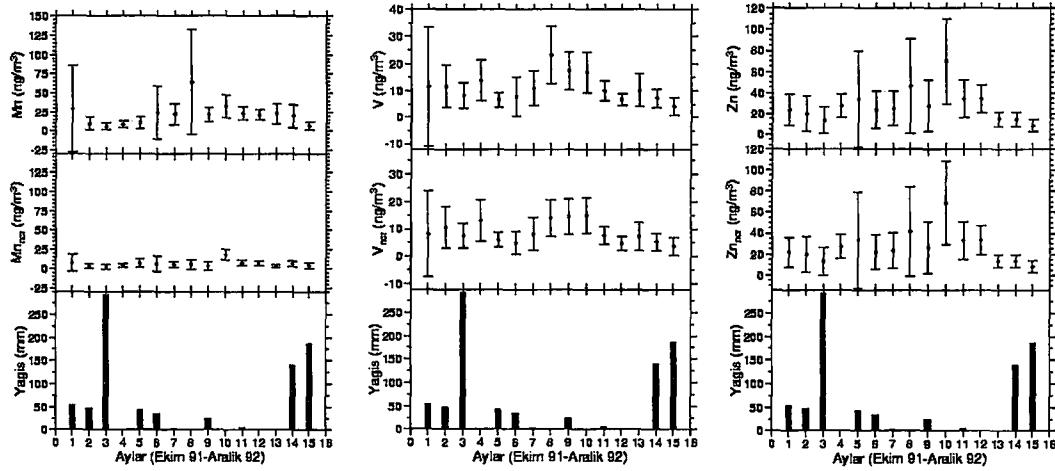
Şekil 17, temel anyonlar için verilen aylık ortalamalar, standart sapmaları ile birlikte değerlendirildiğinde nitrat ve nss-sülfat derişimlerinde belirgin bir mevsimsel değişim olduğunu göstermektedir. Haziran 1992 ayının ortalama nss-sülfat derişimi ($21.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Kasım 1991 ayı ortalamasından ($2.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$) on misli daha yüksektir. Aerosol nitrat ve nss-sülfat için maksimum değerler sırası ile bahar ve yaz aylarında gözlenmiştir (Şekil 17). Temel anyonlardan Cl^- 'nin yağışlı (Aralık, Şubat, Mart) aylardaki ortalama derişimi ve standart sapmaları Bölüm B.4.4.b'de açıklanan nedenlerden ötürü yüksek bulunmuştur.

Mn, V ve Zn'nin toplam derişimleri ile antropojenik fraksiyonlarının aylık ortalamaları (Mn_{ncr} , V_{ncr} , Zn_{ncr}), yağış verileri ile birlikte sırası ile Şekil 18'de sunulmuştur. Zn ve V'nin gerek toplam gerekse antropojenik fraksiyon derişimleri student-t testi sonuçlarına göre belirgin bir mevsimsel değişim sergilememektedir. Mn için de aynı durum sözkonusudur. Özellikle antropojenik Mn derişimlerinin ortalaması, yağışlı aylara rağmen örnekleme dönemi boyunca fazla bir değişime uğramadan sabit kalmıştır. Mn, Bölüm B.2.1'de açıklandığı gibi %70 oranında yerkabuğundan kaynaklanan bir elementtir ve toplam Mn derişimleri, tamamen

topraktan kaynaklanan Al derişimlerine paralel bir aylık değişim izlemektedir (Şekil 18 ve Şekil 19).

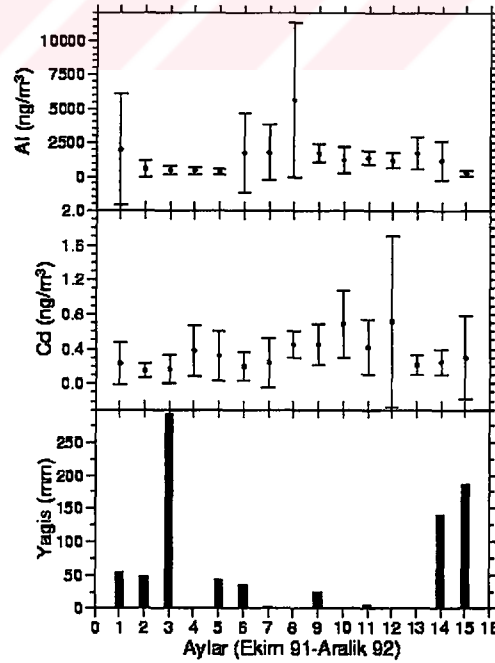


Şekil 17. Kilikya Baseni Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait aerosol örneklerinde ölçülen temel anyonların aylık ortalama derişimleri ve aylık ortalama yağış verileri.



Şekil 18. Aerosol örneklerinde Mn, V ve Zn'nin toplam derişimleri ile antropojenik fraksiyonları aylık ortalamalarının (Mn_{ocr} , V_{ocr} , Zn_{ocr}), yağış verileri ile birlikte zamansal değişimi.

Toprak kökenli Al ile antropojenik kökenli Cd'nin aylık ortalama derişimleri Şekil 19'da sunulmuştur. Bahar aylarındaki episodik mineral toz taşınımına bağlı olarak, Al ortalama derişim ve standart sapmaları bu aylarda yükselmekte, yağışlı aylarda ise düşmektedir. Cd ise, değişen oranlarda antropojenik fraksiyonlara sahip olan Zn, V ve Mn'ye benzer şekilde, yağışa rağmen belirgin bir aylık değişim sergilememektedir.

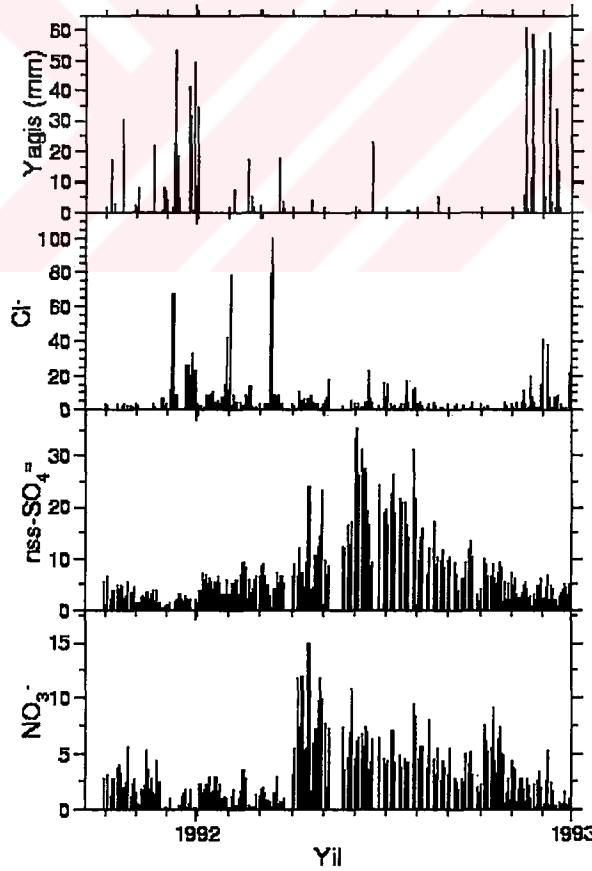


Şekil 19. Tamamen toprak kökenli Al ile tamamen antropojenik kökenli olan Cd aylık ortalama derişimlerinin yağış verileri ile birlikte zamansal değişimi.

Sonuç olarak, antropojenik emisyonların işaretleyicisi element derişimlerinde yağmura bağılı olarak bir değışme olmaması, Cd, Zn, V ve Mn gibi kirleticilerin yerel emisyonlardan kaynaklandığını ve lokal atmosferdeki derişimlerini ise, emisyon şiddetindeki değışimlerden ziyade yer seviyesindeki rüzgarların yön ve hızının belirlediğini göstermektedir.

B.4.3. Temel Anyon Derişimlerinin Zaman Serisi

Günlük aerosol örneklerinin klorür, nitrat ve nss-sülfat derişimlerinin zaman serisi aynı döneme ait yağış verileri ile birlikte Şekil 20’de sunulmuştur. Örnekleme pompasındaki teknik arızalar nedeni ile Mart ve Mayıs 1992 aylarında bazı günler örnek alınamamıştır (Kubilay 1996). Yağışlı günlerde aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimlerinin düşük, klorür derişimlerinin ise bunun aksine yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 20. Erdemli İstasyonunda Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait günlük yağış (mm), Cl^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), nss-SO_4^{2-} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ve NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) derişimlerinin zaman serisi.

B.4.4. Zamansal Değişime Neden Olan Faktörler

B.4.4.a. Episodik Mineral Toz Taşınımı

Aerosol nitrat ve nss-sülfat için maksimum değerler sırası ile bahar ve yaz aylarında gözlenmiştir ve bu aylar aynı zamanda özellikle Sahra çölünden en yoğun toz taşınımının gerçekleştiği dönemle çakışmaktadır (Kubilay, 1996).

Bu çalışmada Al derişimi, atmosferik toz yükünün göstergesi olarak kullanılmıştır (Prospero ve Nees, 1987; Chester ve Ark., 1991). Orta Akdeniz’de, Sardunya’da gerçekleştirilen kesintisiz örnekleme çalışması, ortalama $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ’lük derişimin üzerinde gerçekleşen episodik toz taşınımının Sahra’dan kaynaklandığını göstermektedir (Guerzoni ve Ark. 1992). Yerkabuğundaki Al oranının %8.2 (Taylor, 1964) olduğu varsayılırsa bu toz yüküne karşı gelen Al derişiminin $2500 \text{ ng}/\text{m}^3$ olduğu bulunur. Bu çalışmada $2500 \text{ ng}/\text{m}^3$ Al derişimi, Kilikya Baseni atmosferinde Sahra çöl tozlarının varlığını gösteren kimyasal izleyicinin eşik değeri olarak kabul edilmiş ve örnekleme dönemi boyunca, ilkbahar (Mart-Mayıs) ve yaz (Haziran-Eylül) aylarında Kuzey Afrika’dan, sonbaharda (Ekim-Kasım) ise Ortadoğu Ülkeleri ve Arap Yarımadasından kaynaklanan episodik toz taşınımının 17 kez eşik değerini aştığı tespit edilmiştir (Kubilay ve Ark. 1998, Yayında). 17 episodik toz taşınımı neticesinde toplam 31 gün süresince havadaki Al derişimi $2500 \text{ ng}/\text{m}^3$ ’ün üzerinde ölçülmüştür. Yaz mevsiminde gerçekleşen toz taşınımının derişimleri nispeten düşüktür. Bunun nedeni ise bu mevsimde atmosferde meydana gelen termal tabakalaşma neticesinde tozun, uzun menzilli taşınımına uğradığı troposferin üst tabakalarından alt tabakalara yayılamamasıdır (Kubilay ve Saydam, 1995). Episodik toz taşınımı olaylarının Kilikya Baseni aerosollerinin anyonik ve elementel bileşimini nasıl etkilediğini görebilmek amacı ile atmosferdeki toz yükünün fazla (tozlu, $\text{Al} \geq 2500 \text{ ng}/\text{m}^3$) olduğu günlere ait ortalama derişimler, toz yükünün düşük (tozsuz, $\text{Al} < 2500 \text{ ng}/\text{m}^3$) olduğu günlere ait ortalama derişimlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 13).

Mineral tozun, nitrat ve sülfat gibi atmosferik oksitlenme ürünleri ile deniz tuzu için havada birikebilecekleri uygun bir ortam oluşturduğu düşünülecek olursa (Andreae, 1986), 17 episodik toz taşınımı sonucunda havadaki Al derişiminin 2500 ng/m³'ün üzerine çıktığı toplam 31 aerosol örneğine ait ortalama nitrat ve nss-sülfat derişimlerinin, havadaki toz yükünün düşük olduğu günlere ait ortalamalardan yüksek çıkmasını beklemek doğaldır. Havadaki toz yükünün fazla olduğu günlere ait ortalama nitrat derişimi (5.78±3.75 µg/m³), tozsuz günlere ait nitrat ortalamasından (2.54±2.35 µg/m³) iki misli daha yüksek bulunurken, nss-sülfat ile klorür ortalama derişimleri arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir; episodlara ait nss-sülfat derişimlerinin ortalaması (6.94±3.52 µg/m³), tozsuz örneklerin nss-sülfat ortalaması ile (6.63±6.63 µg/m³) hemen hemen aynıdır. Aynı durum deniz tuzu için de geçerlidir. Episodlara ait klorür derişimi ortalaması (6.91±17.66 µg/m³), tozsuz günlerin ortalamasından (4.88±9.87 µg/m³) büyük bir farklılık göstermemektedir. Buna göre mineral toz yüzeylerinin deniz tuzu ve nss-sülfatın aksine nitratı biriktirdiği ve mineral toz taşınımı ile eşzamanlı seyreden antropojenik kaynak emisyonlarının nss-sülfat derişimlerine bir katkıda bulunmadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 13'de verilen aritmetik ortalamaların birbirlerinden önemli ölçüde farklı olup olmadığını anlayabilmek için tüm ortalamalara student-t testi uygulanmıştır (Bölüm B.8.3).

Çizelge 13'den görüleceği gibi episodik mineral toz taşınımları, deniz kaynaklı Cl⁻ ve Na'ya ek olarak, bütünüyle antropojenik kökenli olan Cd ile antropojenik ve biyojenik kaynaklı olabilen nss-sülfat derişimleri dışındaki tüm bileşenlerin derişimlerini, toprak kökenli fraksiyon derecelerine bağlı olarak değişen oranlarda etkilemiştir. Bu etkilenmenin derecesi, tozlu örneklerin bileşen derişimlerindeki artış oranına göre, Al (7.2), Fe (6.8), Co (5.0), Mn (4.8), Mg (3.5), Ca (3.2), Ni (2.8), V (2.5), NO₃⁻ (2.3), Cr (2.3), Pb (1.8), Zn (1.5), Na (1.4), Cl (1.4), Cd (1.1), nss-SO₄⁼ (1.05) sırası ile azalmaktadır. Bu sıralamanın ilk sıralarında doğal olarak toprak kökenli elementler, sonunda ise antropojenik ve deniz kaynaklı bileşenler yer almaktadır.

Çizelge 13. Havadaki toz yükünün ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) düşük olduğu günlere ait temel anyon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ve eser element ortalama derişimlerinin (ng/m^3) mineral toz yüklü aerosol örnekleri ortalama derişimleri ile karşılaştırılması. Örnek sayıları parantez içinde verilmiştir.

Bileşen	$\text{Al}<2500 \text{ ng}/\text{m}^3$	*	$\text{Al}\geq 2500 \text{ ng}/\text{m}^3$
	Tozsuz (272)		Tozlu (31)
Cl^-	4.88 ± 9.87	*	6.91 ± 17.6
NO_3^-	2.54 ± 2.35		5.78 ± 3.75
nss-SO_4^{2-}	6.63 ± 6.63	*	6.94 ± 3.52
Toz Yüğü	9.5 ± 0.3		68.4 ± 55.8
Al	781 ± 644		5607 ± 4573
Fe	820 ± 882		5555 ± 6207
Mn	13.9 ± 10.2		66.8 ± 59.9
Ni	6.2 ± 4.2		17.4 ± 11.9
Cr	11.1 ± 9.6		25.7 ± 16.1
Co	0.53 ± 0.51		2.67 ± 2.85
V	9.0 ± 6.2		22.9 ± 20.6
Zn	24.0 ± 23.1		36.5 ± 30.3
Pb	52.1 ± 82.1		91.9 ± 107.8
Cd	0.32 ± 0.39	*	0.36 ± 0.25
Ca	3878 ± 3529		12198 ± 9164
Na	3109 ± 4546	*	4334 ± 7765
Mg	1416 ± 1288		4953 ± 4165

*Uygulanan Student-t testine göre birbirinden farklılık göstermeyen aritmetik ortalamalar.

B.4.4.b. Yağış

Şekil 20’de yağmurlu günlere ait nitrat ve nss-sülfat derişimlerinin düşük olduğu görülmektedir. Çizelge 14’de ise yağışlı ve kuru günlere ait ortalama nitrat ve nss-sülfat derişimleri, yağışsız geçen günlerin ortalamalarından sırası ile 3 ve 2 misli daha düşüktür. Bu farklılık aerosol nitrat ve sülfatın yerel atmosferden yağmur ile yıkanmasına bağlanabilir.

Çizelge 14’de bir diğer dikkat çekici nokta ise yağmurlu günlere ait ortalama Cl^- derişiminin kuru günlerin ortalamasından yaklaşık iki misli daha yüksek oluşudur. Buna benzer durum Cl^- gibi, deniz tuzundan kaynaklanan Na için de geçerlidir. Yağmurlu ve kuru günlere ait Na ortalamaları, uygulanan student-t testine

göre önemli ölçüde farklı olmamasına rağmen, yağmurlu günlerin Na derişimi nispeten daha yüksektir. Bu durum, Doğu Akdeniz'deki cephe sistemlerinin yarattığı yağış olayları sırasında esen güçlü rüzgarların deniz tuzu oluşumunu artırması ile açıklanabilir. Literatürde rüzgar hızına bağlı olarak havadaki deniz tuzu derişiminin arttığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Tsunogai ve Kondo, 1972). Deniz atmosferinde Na'nın deniz tuzundan kaynaklandığını gösteren en önemli veri, ölçülen Na derişimleri ile deniz yüzeyindeki rüzgar hızı arasındaki yüksek korelasyondur.

R/V Bilim'in Doğu Akdeniz'deki seferleri esnasında toplanan aerosol örneklerindeki Na derişimi ile yüzey rüzgar hızı arasındaki ilişki Karakoç (1995) tarafından araştırılmış ve bu iki parametre arasında lineer bir ilişki bulunmuştur ($R=0.903$). Deniz yüzeyinde ölçülen rüzgar hızı (m/s), Na derişimlerinin logaritmasına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen regresyon doğrusunun dikey eksenini kestiği, yani rüzgar hızının sıfır olduğu noktada, Na derişiminin pozitif bir değer alması dikkat çekicidir. Bu da aerosol Na'nın tek kaynağının deniz tuzu olmadığının bir göstergesidir.

Karasal bölgelerde, havadaki iri partiküllerin yağmur damlaları tarafından daha etkin bir biçimde yıkandığı bulunmuştur. (Scott, 1981). Çizelge 14'de kuru/yağışlı gün ortalama derişim oranının her bir element için farklı olduğu görülmektedir. Bu oran, farklı partikül boyutlarındaki kirleticilerin, yağmurla atmosferden ne kadar etkin bir biçimde uzaklaştırıldığına ve bu elementlerin çözünürlüklerine bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin, mineral toz partiküllerinin temel bileşenleri, antropojenik kökenli elementlere oranla daha iri partikül boyutunda olduklarından, yağış ile daha etkin bir şekilde atmosferden uzaklaştırılabilirler. Nitekim, Co, Ca, Mn ve Al gibi toprak kökenli elementler için hesaplanan oranların nispeten yüksek oluşu bu sonucu destekler niteliktedir.

Çizelge 14. Yerel atmosferdeki yağışın atmosferik bileşen derişimlerine etkisi, Yağışlı ve yağışsız günlere ait ortalama temel anyon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ve eser element (ng/m^3) derişimleri. Örnek sayıları parantez içinde verilmiştir.

Bileşen	Yağışlı gün. (n=67)	*	Kuru gün. (n=236)	Oran Kuru/Yağışlı
Cl^-	7.98±11.2		4.29±10.7	0.54
NO_3^-	1.06±1.68		3.27±2.55	2.70
$\text{Nss-SO}_4^{=}$	3.38±5.19		7.64±6.84	1.82
Toz Yüğü	9.47±21.9		17.74±28.0	1.87
Al	777±1797		1455±2297	1.87
Fe	934±3717	*	1528±2834	1.64
Mn	9.36±15.0		22.4±28.8	2.39
Ni	4.8±5.42		8.1±6.6	1.69
Cr	8.1±7.6		13.8±11.8	1.70
Co	0.33±0.55		0.88±1.33	2.67
V	7.0±5.7		11.5±10.4	1.65
Zn	14.2±21.3		28.9±25.6	2.04
Pb	50.0±97.5	*	59.0±84.1	1.18
Cd	0.20±0.22		0.36±0.41	1.77
Ca	2130±2996		5509±5354	2.60
Na	4002±4306	*	3016±5104	0.75
Mg	1378±1504	*	1910±2234	1.39

*Uygulanan Student-t testine göre birbirinden farklılık göstermeyen aritmetik ortalamalar.

B.5. Aerosol Örneklerinin Bileşimi Üzerine Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları

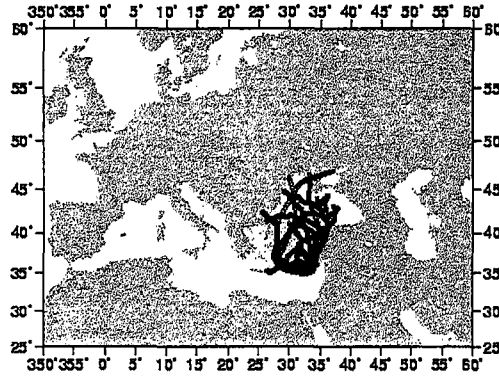
Bu bölümde, aerosol örneklerinin kaynaklandığı ve reseptör bölgeye ulaşınca kadar 3 gün süre ile havada izlediği yolun, aerosol bileşimi üzerinde bir değişime neden olup olmadığı tartışılmaktadır. Bu amaçla hava kütlelerinin gerek serbest troposferde gerekse sınır tabakası içinde sektörel frekansının en yüksek olduğu iki coğrafik yön, NW ve SW temel alınmış (Şekil 13) ve bu iki yön için temel anyon derişimleri, Mn, V ve Zn'nin antropojenik fraksiyonları ile Cd derişimlerinin mevsimsel ortalamaları karşılaştırılmıştır.

Aerosol örneklerini emisyon bölgelerine göre sınıflayabilmek amacı ile hava kütlelerinin 3 günlük hesaplanan geri yörüngelerinden yararlanılmıştır. Örnekleme yer seviyesinde yapıldığından aerosol örnekleri, yere en yakın, 900 hPa basınç seviyesine göre sınıflandırılmıştır. NW ve SW sektörlerini temsil eden örnekler için, her seviyedeki hava kütlelerinin, aynı sektörden kaynaklanmış olması ve zamanının büyük bir bölümünü yine aynı sektör içinde geçirmesi koşulu aranmıştır. Atmosferik taşınım süreçlerinde, uzun mesafeli bir taşınımından bahsedebilmek için hava kütleleri geri yörüngelerinin kapsadığı coğrafik alanın ölçeğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle partikül bileşimi üzerinde değişim yaratması bakımından hava kütleleri geri yörüngeleri her iki sektör içinde, izledikleri mesafeye göre uzun ve kısa menzilli olmak üzere gruplandırılmıştır.

Şekil 21’de emisyon kaynak bölgesi Batı Anadolu (Sektör 2a) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri ile incelenen parametrelerin mevsimsel ortalamaları görülmektedir.

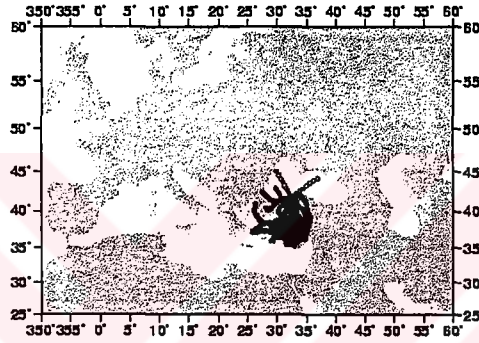
Şekil 22’de ise emisyon kaynak bölgesi Avrupa kıtası (NW-Sektör 2b) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri geri yörüngeleri ile incelenen parametrelerin mevsimsel ortalamaları görülmektedir. Temel anyon derişimleri $\mu\text{g}/\text{m}^3$, eser elementlerin antropojenik fraksiyonlarının derişimleri ise ng/m^3 cinsindedir.

Şekil 21’den görüleceği gibi NW yönünde kısa yol (Sektör 2a) kateden hava kütleleri, Batı Anadolu’yu süpürürken uzun yol katedenler yaz aylarında Doğu Avrupa’dan kış ve bahar aylarında ise bazen daha da uzaktan, Atlantik Okyanusundan kaynaklanmaktadır (Şekil 22). Mevsimler arasında bir kıyaslama yapılacak olursa, yaz ve bahar mevsimlerine ait aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimlerinin kış mevsimi ortalamalarından önemli derecede yüksek olduğu, elementlerin antropojenik fraksiyon ortalamalarının ise mevsimsel bir farklılık sergilemediği görülmektedir.



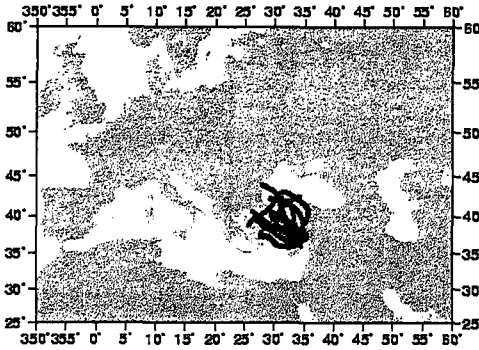
YAZ (Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül) Sektör 2a

$\text{Cl}^-: 4.4 \pm 5.2$ $\text{nss-SO}_4^{2-}: 13.2 \pm 8.8$ $\text{NO}_3^-: 4.3 \pm 2.1$ $\text{Al}: 1360 \pm 640$
 $\text{Mn}_{\text{ncr}}: 9.1 \pm 7.7$ $\text{V}_{\text{ncr}}: 9.0 \pm 7.8$ $\text{Zn}_{\text{ncr}}: 44.3 \pm 45.7$ $\text{Cd}: 0.47 \pm 0.40$ $n=16$



KIŞ (Kasım, Aralık, Ocak, Şubat) Sektör 2a

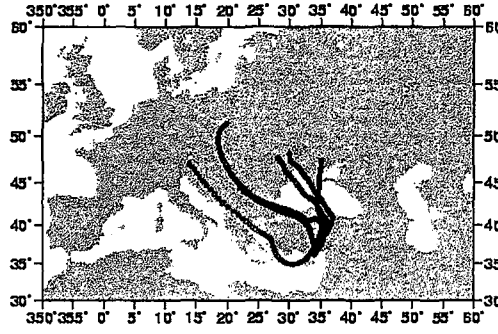
$\text{Cl}^-: 2.9 \pm 3.8$ $\text{nss-SO}_4^{2-}: 3.6 \pm 2.1$ $\text{NO}_3^-: 1.9 \pm 1.0$ $\text{Al}: 506 \pm 495$
 $\text{Mn}_{\text{ncr}}: 6.0 \pm 6.0$ $\text{V}_{\text{ncr}}: 7.7 \pm 4.8$ $\text{Zn}_{\text{ncr}}: 29.4 \pm 40.3$ $\text{Cd}: 0.28 \pm 0.27$ $n=19$



BAHAR AYLARI (Mart, Nisan, Mayıs, Ekim) Sektör 2a

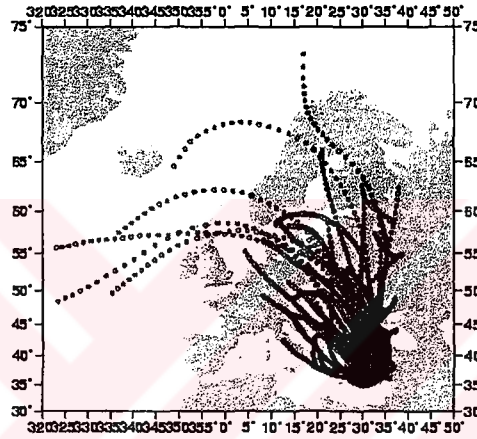
$\text{Cl}^-: 2.1 \pm 1.9$ $\text{nss-SO}_4^{2-}: 10.3 \pm 6.0$ $\text{NO}_3^-: 5.3 \pm 4.3$ $\text{Al}: 804 \pm 598$
 $\text{Mn}_{\text{ncr}}: 6.0 \pm 4.3$ $\text{V}_{\text{ncr}}: 7.8 \pm 4.7$ $\text{Zn}_{\text{ncr}}: 26.4 \pm 17.3$ $\text{Cd}: 0.31 \pm 0.24$ $n=11$

Şekil 21. Emisyon kaynak bölgesi Batı Anadolu (NW-Sektör 2a) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri ve karakteristik mevsimsel temel anyon ve eser elementlerin antropojenik fraksiyonlarının ortalama derişimleri. (Temel anyonlar $\mu\text{g}/\text{m}^3$, antropojenik eser element fraksiyonları ise ng/m^3).



YAZ-Sektör 2b

Cl⁻:1.2±1.2 nss-SO₄⁼:11.2±11.3 NO₃⁻:3.3±2.1 Al:1410±425
Mn_{ncr}:4.9±2.1 V_{ncr}:5.8±5.3 Zn_{ncr}:22.6±8.7 Cd:0.66±0.81 n=6



KIŞ-Sektör 2b

Cl⁻:5.2±5.0 nss-SO₄⁼:3.9±2.0 NO₃⁻:1.1±0.9 Al:376±322
Mn_{ncr}:3.8±3.5 V_{ncr}:9.2±7.2 Zn_{ncr}:17.1±12.0 Cd:0.26±0.37 n=46



BAHAR AYLARI-Sektör 2b

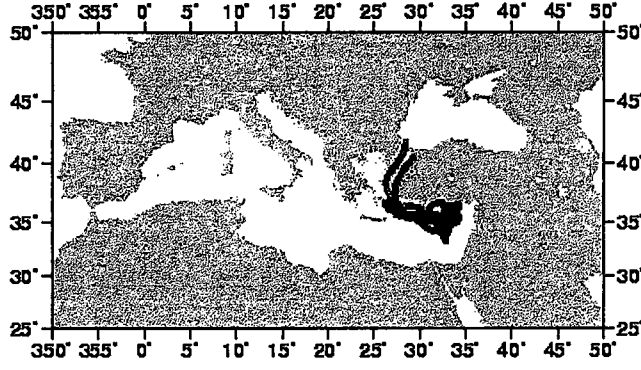
Cl⁻:2.3±1.2 nss-SO₄⁼:6.2±3.2 NO₃⁻:2.7±2.6 Al:628±414
Mn_{ncr}:4.1±1.7 V_{ncr}:3.9±2.7 Zn_{ncr}:15.3±8.5 Cd:0.15±0.10 n=18

Şekil 22. Emisyon kaynak bölgesi Avrupa kıtası (NW-Sektör 2b) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri (Temel anyonlar µg/m³, antropojenik eser element fraksiyonları ng/m³).

Hava kütleleri mevsimler arasında coğrafik ölçek açısından çok farklı alanları kapsamalarına rağmen, yaz ve kış mevsimleri içinde kısa ya da uzun yol izleyen hava kütleleri ile Erdemli'ye ulaşan aerosollerin temel anyon ve antropojenik element fraksiyonları ortalama derişimleri arasında belirgin bir farklılık yoktur. Ancak bahar mevsimlerinde Avrupa üzerinden kaynaklanıp uzun bir yol izleyen hava kütlelerinin taşıdığı nss-sülfat, nitrat, Mn_{ncr} , V_{ncr} , Zn_{ncr} ve Cd derişimleri, Batı Anadolu'dan kaynaklanan örneklerden önemli ölçüde düşüktür. Bu da bize, Avrupa'dan bariz ölçülerde uzun menzilli bir kirletici taşınımının gerçekleşmediğini, gerçekleşse bile, böyle bir taşınımın yerel emisyon kaynaklarının baskısı altında gizli kalacağını göstermektedir.

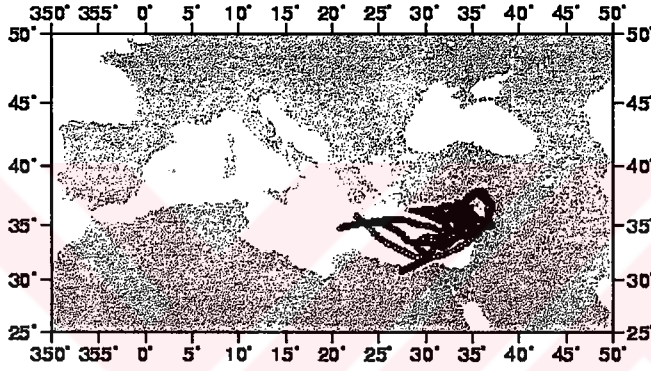
Aerosol nitrat ve nss-sülfat için en düşük ortalama derişimler kış mevsiminde uzun yol izleyen hava kütlelerinin taşıdığı örneklerde ölçülmüştür. Bunun nedeni Kilikya Baseni'nde kış aylarında sıklıkla görülen yağıştır. Bahar ayları da kış ayları kadar yağışlı geçmesine rağmen bahar aylarına ait nss-sülfat ve nitrat derişimleri, hem uzun hem de kısa yol kateden hava kütleleri için kış aylarına oranla iki, üç hatta dört misli daha yüksektir. Elementlerin antropojenik fraksiyonları ile Cd derişimleri ise hem kış hem de bahar mevsimlerinde farklılık göstermemektedir. Bu da bize aerosol örneklerine sadece lokal kaynaklardan antropojenik bir katkı olduğunu gösterir. Antropojenik element derişimleri kış ve bahar aylarında değişmeden sabit kalırken aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimlerinde bahar aylarında görülen artış bu iki temel anyon için bazı ekstra kaynakların varlığını akla getirmektedir.

NW yönünde, temel anyonlar ve antropojenik elementler için en yüksek derişimler, sektör 2a'da yaz mevsiminde gözlenmiştir. Aynı durum toprak kaynaklı Al için de geçerlidir. Bu mevsimde yağışın olmayışı toprak, deniz ya da antropojenik kaynaklı bileşenlerin atmosferde birikimini sağlamaktadır. Şekil 23'de emisyon kaynak bölgesi Doğu Akdeniz olan (SW-sektör 3a) aerosol örneklerini temsil eden hava kütlelerinin izlediği yol ile incelenen parametrelerin mevsimsel ortalamaları birlikte verilmiştir. SW yönünde, 900 hPa barometrik basınçta kısa yol kateden hava



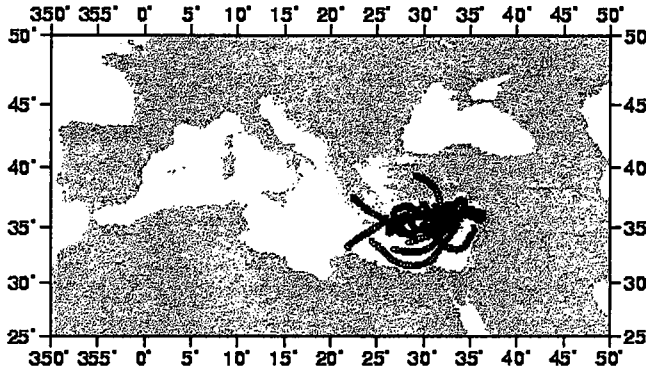
YAZ-Sektör 3a

Cl ⁻ :2.2±1.8	nss-SO ₄ ⁼ :17.5±8.1	NO ₃ ⁻ :4.6±1.5	Al:895±400
Mn _{ncr} :7.2±4.3	V _{ncr} :11.3±7.1	Zn _{ncr} :47.0±9.7	Cd:0.51±0.34 n=9



KIŞ-Sektör 3a

Cl ⁻ :6.0±10.3	nss-SO ₄ ⁼ :2.3±1.3	NO ₃ ⁻ :1.3±1.3	Al:398±185
Mn _{ncr} :3.9±3.5	V _{ncr} :8.7±5.1	Zn _{ncr} :18.4±14.2	Cd:0.20±0.13 n=14



BAHAR-Sektör 3a

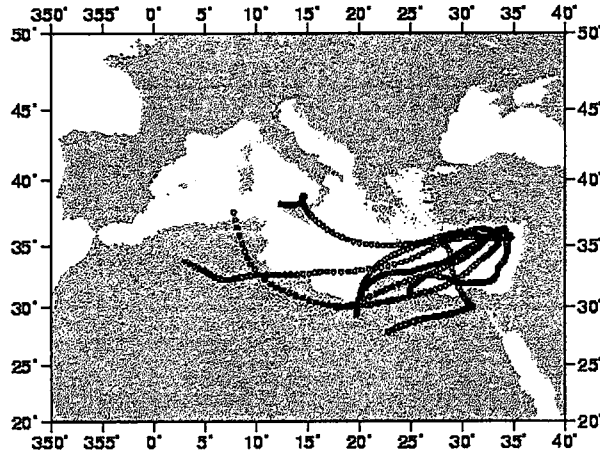
Cl ⁻ :1.5±1.9	nss-SO ₄ ⁼ :5.8±2.7	NO ₃ ⁻ :4.5±2.9	Al:328±170
Mn _{ncr} :3.2±3.3	V _{ncr} :7.0±5.0	Zn _{ncr} :14.7±8.0	Cd:0.20±0.11 n=17

Şekil 23. Emisyon kaynak bölgesi Doğu Akdeniz (SW-Sektör 3a) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri ve karakteristik temel anyonlar ile eser elementlerin antropojenik fraksiyonlarının mevsimsel ortalama derişimleri.

kütleleri Doğu Akdeniz'i süpürmektedir. Karakteristik deniz havası özellikleri taşıyacağı düşünülen örneklerin ortalama nitrat ve nss-sülfat derişimleri yaz, bahar ve kış ayları sırasında azalırken, antropojenik element derişimleri ise yaz, kış ve bahar ayları sırasında azalmaktadır. Al derişimi ise yine yağış farklılıkları nedeni ile yaz mevsiminde yüksek, kış ve bahar aylarında ise düşüktür. Hava kütlelerinin Doğu Akdeniz'i süpürmesi nedeni ile toprak kaynaklı Al elementinin yaz mevsiminde de düşük bir ortalama vermemesinin nedeni, deniz ve kara arasında, atmosferin sınır tabakası içinde cereyan eden günlük soğuma ve ısınma çevrimlerinin neden olduğu konvektif hava hareketidir (Kubilay, 1996). NW sektöründe aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimleri için gözlenen durum bu sektör için de geçerlidir. Bu mevsimlere ait antropojenik element derişimleri aynı seviyede kalırken bahar aylarının nss-sülfat ve nitrat derişimleri, kış aylarından sırası ile 2.5 ve 3 misli daha yüksek bulunmuştur.

SW yönünde, yaz ve kış mevsimlerinde, 3b sektöründen uzun mesafeli bir taşınımı temsil edecek hava kütesine rastlanmamıştır. Bahar mevsiminde SW yönünde, 900 hPa barometrik basınçta uzun mesafeli yol izleyen hava kütleleri Kuzey Afrika'dan kaynaklandıktan sonra örnekleme istasyonuna ulaşmaya kadar Doğu Akdeniz üzerinde hareket etmiştir. Şekil 24'de emisyon kaynak bölgesi Kuzey Afrika olan aerosol örneklerini (8 adet) temsil eden hava kütlelerinin izlediği yol üstüste çizilmiş, incelenen parametrelerin aritmetik ortalamaları ile standart sapmaları ise şeklin altında verilmiştir.

SW yönünde kısa (Sektör 3a) ve uzun (Sektör 3b) yol izleyen hava kütlelerinin taşıdığı aerosol nitrat, sülfat ile antropojenik element fraksiyonları arasında herhangi bir farklılık yoktur. Sadece toprak kökenli Al ile deniz kökenli Cl⁻ derişimlerinde önemli bir farklılık sözkonusudur. Uzaktan, Kuzey Afrika'dan kaynaklanan hava kütleleri, lokal denizi süpüren hava kütlelerine oranla 15 misli daha yüksek derişimlerde mineral toz ile yüklüdür.



BAHAR -Sektör 3b

Cl^- :4.8±3.7	nss-SO ₄ ²⁻ :7.0±3.0	NO ₃ ⁻ :4.8±2.9	Al:4740±2580
Mn _{ncr} :1.1±2.7	V _{ncr} :7.3±6.8	Zn _{ncr} :12.9±6.7	Cd:0.15±0.14
			n=8

Şekil 24. Bahar aylarında emisyon kaynak bölgesi Kuzey Afrika (SW-Sektör 3b) olan aerosol örneklerini temsil eden hava kütleleri yörüngeleri ve karakteristik temel anyon ve eser elementlerin antropojenik fraksiyonlarının ortalama derişimleri.

NW ve SW yönünde uzun menzilli (Sektör 2b, Sektör 3b) hareket eden hava kütleleri arasında bir kıyaslama yapılacak olursa bahar aylarında Kuzey Afrika üzerinden kaynaklanan hava kütlelerinin Al ve Cl⁻, derişimlerinin Avrupa üzerinden kaynaklanan hava kütlelerinden önemli ölçüde yüksek olduğu görülmektedir. Temel anyon ve eser elementlerin antropojenik fraksiyonlarında (Mn_{ncr} dışında) ise önemli bir farklılık yoktur. Bu da bizi daha önceki paragraflarda da ileri sürdüğümüz sonuca, Avrupa'dan bariz ölçülerde uzun menzilli bir kirletici taşınımının gerçekleşmediği sonucuna götürmektedir.

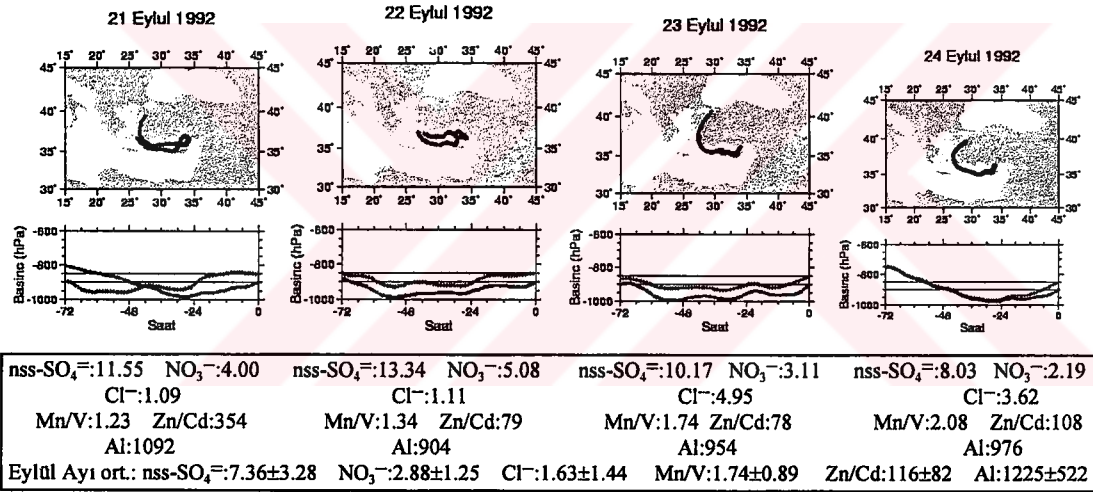
B.6. Benzer Yörüngelere Sahip Hava Kütlelerinin Kirletici Taşıma

Kapasitesi: Örnek Sonuçlar

Bundan önceki bölümlerde, Kilikya Baseni'ne ulaşan hava kütlelerinin ortalama hava akım yönlerinin belirgin bir mevsimsel değişim sergilediği (Bölüm 3.A) ve buna bağlı olarak atmosferik kirletici derişimlerinde büyük değişimler meydana geldiği (Bölüm B.5) açıkça gösterilmiştir. Hava kütleleri akım yönünde etkili mevsimsel değişimi ve aerosollerin atmosferden yaş çökme mekanizmaları

ile uzaklaştırılmaları sonucu kirletici derişimlerinde meydana gelebilecek değişimleri elimine edebilmek amacı ile lokal atmosferde yağışın gözlenmediği, oldukça kısa bir zaman dilimi içerisinde ve birbirini izleyen birkaç gün süresince etkisini sürdüren ve farklı yörüngeler izleyen hava kütleleri arasında bir karşılaştırmaya gidilmiştir. Bu amaçla hiç yağış olayının gerçekleşmediği Eylül ayı seçilmiş ve Erdemli'ye bu ay içinde birbirini takip eden günlerde ulaşan hava kütlelerinin taşıdığı kirletici derişimleri incelenmiştir.

Şekil 25'de 21, 22, 23 ve 24 Eylül 1992'de sınır tabakası içinde 900 ve 850 hPa basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri, bu örneklerin temel anyon, Al derişimleri ve elementel oranları ile birlikte verilmiştir.

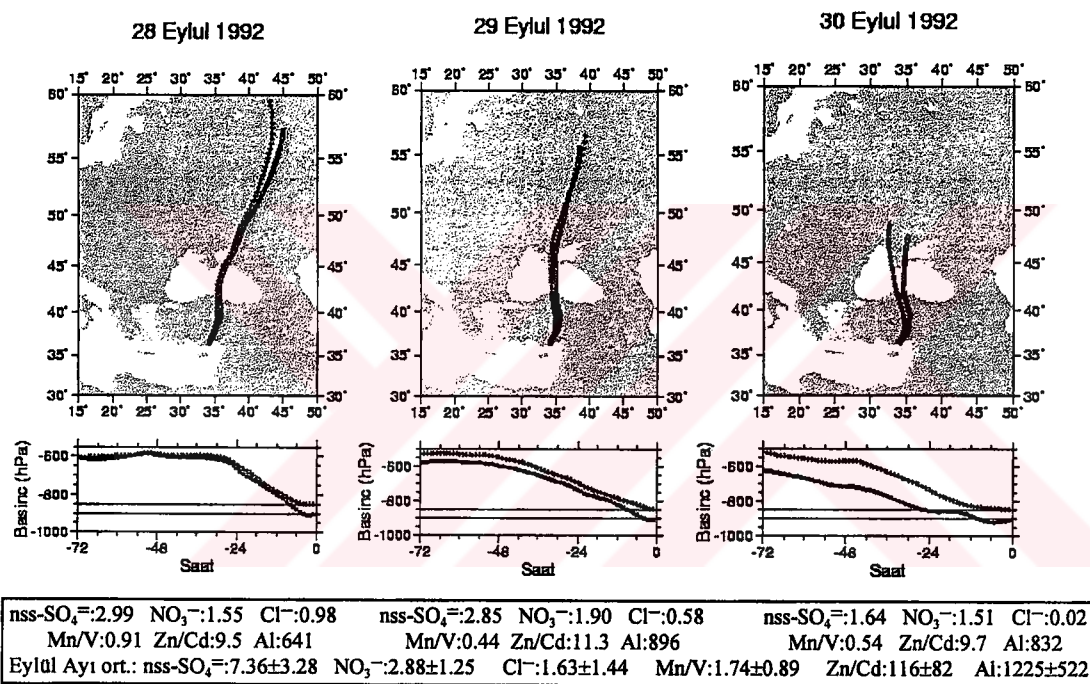


Şekil 25. 21, 22, 23 ve 24 Eylül 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay ve dikey yönde izledikleri yol.

Birbirini izleyen dört gün süresince sınır tabakası hava kütleleri, gerek kapsadıkları coğrafik alan, gerekse atmosfer kolonu içindeki hareket şekilleri açısından birbirine benzer yörüngeler izlemişlerdir. Dört gün boyunca sınır tabakası içinde hapsolan ve izobarik bir hareketle Levant Baseni'ni süpüren hava kütlelerinin kirletici derişimleri birbiri ile tutarlıdır. Aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimleri Eylül ayı ortalamalarından yüksek, Al derişimleri ise, hava kütlelerinin çoğunlukla deniz üzerinde hareket etmesi ve Kuzey Afrika üzerinden herhangi bir mineral toz

taşınımın gerçekleşmemesi nedeni ile düşüktür. Anyonik kirleticilere ek olarak Mn/V ile Zn/Cd oranlarının yüksek oluşu, 21, 22, 23 ve 24 Eylül 1992 tarihlerinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yerel antropojenik kaynakların etkisi altında kaldığını göstermektedir.

Bir diğer örnek, 28, 29 ve 30 Eylül 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınç seviyesinde Erdemli'ye ulaşan ve benzer yörüngeler çizen hava kütleleridir (Şekil 26).



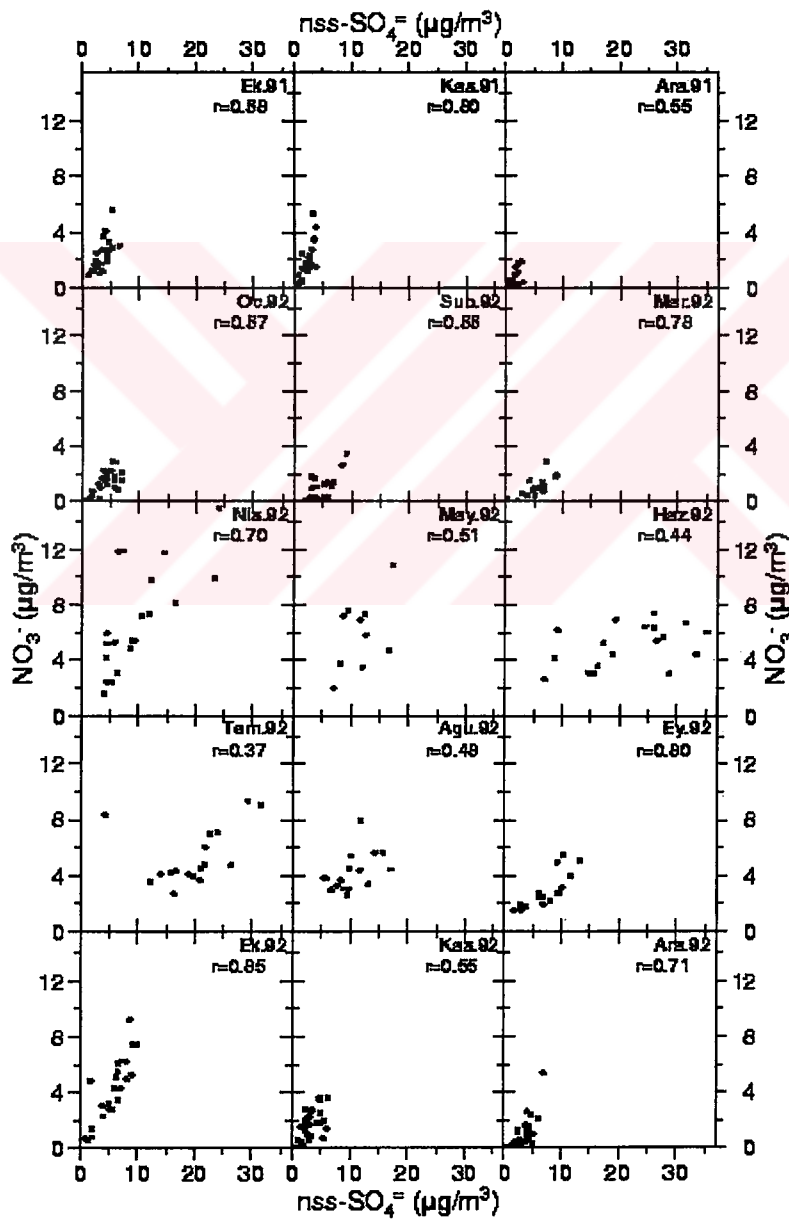
Şekil 26. 28, 29 ve 30 Eylül 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay ve dikey yönde izledikleri yol.

Birbirini izleyen üç gün boyunca (28, 29, 30 Eylül 1992) Kilikya Baseni, BDT'den (Eski Sovyetler Birliği) kaynaklanan ve antisiklonik hareket gösteren hava kütlelerinin etkisi altında kalmıştır. Hava kütlelerinin alçalarak hareket etmesi sonucunda kuzeydeki potansiyel kaynaklardan herhangi bir kirletici taşınımı gerçekleşmemiş ve bu günlere ait aerosol örneklerinde çok düşük anyonik derişimler ölçülmüştür. Al derişimleri de Eylül ayı ortalamasının altındadır. Elementel oranların da düşük oluşu 28, 29 ve 30 Eylül 1992 tarihlerinde Kilikya Baseni'nin,

hava kütlelerinin özellikle dikey yöndeki hareketlerine bağlı olarak, minimum düzeyde bir antropojenik etki altında kaldığı söylenebilir.

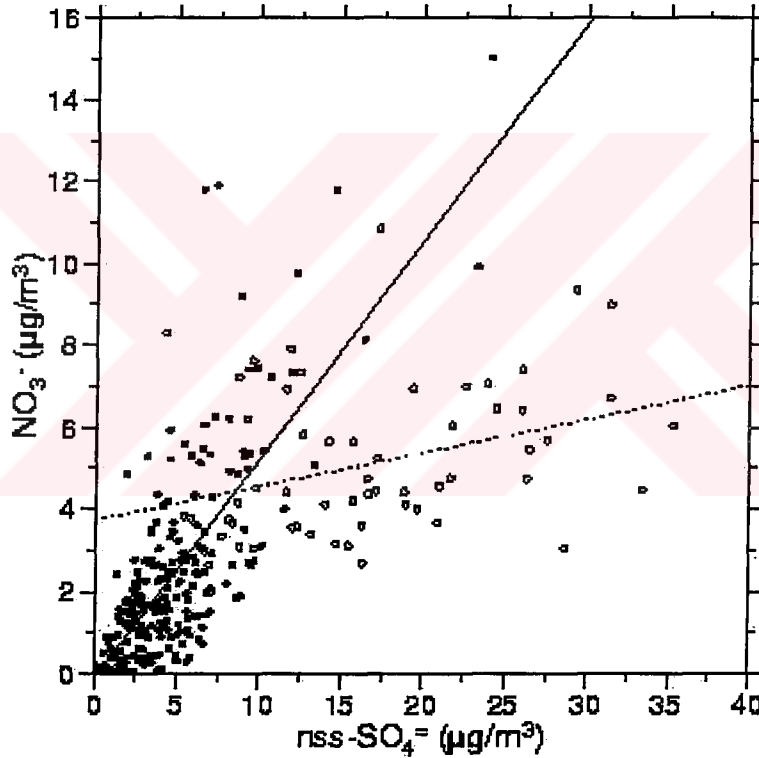
B.7. Aerosol Nitrat ile nss-Sülfat Arasındaki İlişki

Atmosferik nitrat ve nss-sülfat derişimleri arasındaki aylık ilişki, lineer regresyon korelasyon katsayıları (r) ile birlikte Şekil 27'de sunulmuştur.



Şekil 27. Aerosol nitrat ile nss-sülfat derişimleri arasındaki aylık ilişki.

Genel olarak, sonbahar, kış ve erken ilkbahar aylarında aerosol nitrat ile nss-sülfat derişimleri arasındaki korelasyonun yüksek oluşu ($r=0.75$), bu iki anyonun belirtilen mevsimlerdeki kaynaklarının ortak olduğunu göstermektedir. Kış ve bahar aylarındaki yüksek korelasyon, yaz döneminde (Mayıs, Haziran, Temmuz ve Ağustos 1992) bozulmakta ve korelasyon katsayısı $r=0.34$ 'e düşmektedir. Bunun nedeni ise büyük bir olasılıkla atmosferik nitrat ve sülfat seviyelerine ortak olmayan bazı ekstra kaynaklardan olan katkılardır. Erdemli istasyonuna ait aerosol nss-sülfat derişimleri, nitrat derişimlerine karşı grafiğe geçirildiğinde tüm verilerin iki ayrı kolda yoğunluk kazandığı görülmektedir (Şekil 28).



Şekil 28. Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait aerosol örneklerinde ölçülen nitrat ve nss-sülfat derişimleri arasındaki genel ilişki ve bu ilişkiyi ortaya koyan lineer regresyon doğruları.

Yaz dönemine ait 61 veriye lineer regresyon analizi uygulandığında elde edilen regresyon doğrusunun (kesikli çizgi) denklemi aşağıda verilmiştir:

$$y = 3.73 + 0.08 x$$

$$r=0.34$$

y ve x sırası ile $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimlerini ifade eder. Geri kalan 242 aerosol örneğine uygulanan lineer regresyon analiz sonucu Şekil 28'de koyu çizgi ile belirtilmiş, doğru denklemi ise aşağıda verilmiştir:

$$y = -0.15 + 0.53 x \quad r = 0.75$$

Regresyon doğrularının dikey ekseni kestiği noktaların standart hataları kesikli ve koyu renkli çizgiler için sırası ile 0.536 ve 0.167'dir. Bu değerler, yaz dönemine ait regresyon doğrusunun dikey ekseni, gerçekte pozitif bölgede kestiğini gösterir. Bunun anlamı ise yaz döneminde atmosferde hiç nss-sülfat bulunmadığında bile havada yaklaşık $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ derişimde nitratın daima mevcut olmasıdır. Atmosferdeki antropojenik nitrat ile sülfatın ortak kaynak sayısı çok fazla olmasına rağmen özellikle yaz döneminde bu iki temel anyonun kaynakları farklılaşmaktadır. Bu dönemde atmosferik nitrat derişimlerine katkıda bulunabilecek kaynaklar:

1. Turistik faaliyetlerin artışına paralel olarak trafik emisyonlarındaki artış,
2. Tarımsal amaçlarla yerel topraklarda geniş ölçüde kullanılan amonyum nitrat gübresi olabilir.

B.8. İstatistiksel Değerlendirmeler

B.8.1. Atmosferik Kirleticiler Arasındaki Lineer Korelasyon

Atmosferdeki kirletici derişimlerine katkıda bulunan kaynak türlerini belirlemek için sık kullanılan bir yöntem bu parametreler arasındaki ilişkileri ortaya koyan korelasyon katsayılarının incelenmesidir. Bu katsayılar, kaynaklar hakkında ön tahminlerin olması halinde yararlı olmakla birlikte kaynaklar hakkında hiç bir bilginin bulunmadığı durumlarda güvenilir değildir. Ek olarak, lineer korelasyon sabitleri otokorele (autocorrelated) olduğundan sadece bu sabitlere bakarak kaynaklar hakkında bir yargıya varmak doğru değildir. Kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesinde daha sağlıklı olan yöntem Faktör Analizidir.

Kilikya Baseni aerosollerine katkıda bulunan kaynaklar hakkında kirleticiler arasındaki ilişki yardımı ile bilgi edinebilmek için Çizelge 15’de verilen korelasyon matrisi oluşturulmuştur.

Çizelge 15’de, toprak kökenli elementler; Al, Mn, Fe, Co, Ni, Mg, V, Ca ve Cr, arasında kuvvetli bir korelasyon olduğu görülmektedir. Al ve Zn arasındaki anlamlı korelasyonu ($r=0.25$) bu iki elementin aynı kaynaktan atılması ile açıklamak mümkün değildir. Birbirleri ile pek ilişkili olmayan bu iki element arasındaki korelasyon, tek bir örneğe karşı gelen hava kütlelerinin atmosferin farklı yüksekliklerinde farklı bölgelerden kaynaklanması ve atmosferik taşınım sırasında çeşitli kaynaklardan atılan emisyonların difüzyonla birbirine iyice karışmasının bir sonucudur. Bu durum kaynakların izlenmesini zorlaştırmakta ve taşınım mekanizmasına bağlı sahte korelasyonlar oluşturmaktadır.

Çizelge 15. Analiz edilen kirletici bileşenler arasındaki korelasyon matrisi

Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nssSO ₄ ⁼	Ca	Na	V	Co	Al	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Pb	Cd	Mg	
Cl ⁻	1.00															
NO ₃ ⁻	-0.19	1.00														
nss-SO ₄ ⁼	-0.14	0.67	1.00													
Ca	0.20	0.31	0.16	1.00												
Na	0.94	-0.12	-0.07	0.29	1.00											
V	-0.30	0.43	0.37	0.33	0.02	1.00										
Co	0.18	0.24	0.22	0.68	0.21	0.69	1.00									
Al	0.05	0.27	0.18	0.58	0.08	0.72	0.84	1.00								
Fe	0.06	0.25	0.22	0.47	0.06	0.62	0.72	0.85	1/00							
Mn	0.10	0.31	0.24	0.61	0.13	0.76	0.89	0.95	0.78	1.00						
Ni	0.23	0.42	0.25	0.56	0.17	0.74	0.79	0.78	0.68	0.82	1.00					
Cr	0.04	0.51	0.37	0.39	0.05	0.65	0.55	0.50	0.39	0.54	0.63	1.00				
Zn	0.06	0.39	0.39	0.32	0.12	0.33	0.27	0.25	0.35	0.39	0.33	0.25	1.00			
Pb	-0.01	0.42	0.21	0.17	-0.03	0.29	0.16	0.16	0.26	0.16	0.35	0.32	0.20	1.00		
Cd	-0.01	0.20	0.28	0.18	0.04	0.26	0.18	0.16	0.17	0.23	0.22	0.16	0.42	0.13	1.00	
Mg	0.60	0.15	0.10	0.71	0.57	0.53	0.77	0.77	0.63	0.80	0.73	0.38	0.26	0.13	0.14	1.00

Temel anyonlardan Cl⁻, Na ve Mg elementleri ile kuvvetli bir korelasyon içindedir ve bu durum bize bu iki elementin deniz tuzundan kaynaklandığını, Ca’nın da Na ve Mg ile oluşturduğu anlamlı korelasyonlar ise atmosferik Na ve Mg derişimlerine topraktan da katkıda bulunulduğunu göstermektedir.

Aerosol nitrat ile nss-sülfat arasındaki yüksek korelasyonun nedeni ise bu iki anyonun pek çok ortak kaynağının bulunması ve ikincil kirleticiler olarak benzer

doğalarından kaynaklanmaktadır. Aerosol nitrat; V, Mn, Ni, Cr, Zn ve Pb ile korelasyonlar oluştururken, nss-sülfat; V, Ni, Cr, Zn ve Cd gibi elementlerle korelasyon içindedir. Bu elementlerin atmosferik derişimlerine antropojenik kaynaklardan değişen oranlarda katkıda bulunulduğu bilinen bir olgudur. İkili lineer korelasyon katsayıları, verilerin tümü temelinde aerosol nitrat ve nss-sülfat'ın antropojenik kökenli olduğunu göstermektedir.

B.8.2. Faktör Analizi

Faktör analizi, atmosferik çalışmalarda, çok sayıdaki parametrenin analizi ile elde edilen geniş veri setlerine uygulanan, karmaşık matris matematiği içeren bir varyans analizidir. Çevresel uygulamalarda, aerosollerin temel kaynak gruplarının tespitinde geniş ölçüde kullanılan (Hopke ve Ark. 1976) faktör analizi, en basit şekli ile, aralarında ilişki olan bileşenleri olabildiğince küçük sayıda grupta (faktörde) toplar. Geniş bir veri setinde, kirletici derişimleri zamana karşı grafiğe geçirildiğinde bazılarının benzer değişimler sergilediği, derişimlerin birlikte yükselip azaldığı görülür. Derişimlerin birbirine benzer olması, iki kirletici arasında mevcut bir ilişkiden dolayıdır, bu kirleticiler ya ortak bir kaynaktan atmosfere salınmışlardır ya da benzer taşınım süreçleri ile reseptör bölgeye ulaşmışlardır. Bu ilişki sadece belirli sayıdaki elementler arasında mevcuttur, elementler birden fazla tür kaynaktan atmosfere salınıyorsa ne zamana karşı çizilen grafikler ne de basit lineer korelasyon katsayıları bu ilişkiyi ortaya koyamaz.

Faktör analizi, birbirleri ile bir şekilde ilişkili olan kirleticileri faktörler halinde gruplayıp ilişkili olmayan diğer kirleticilerden ayırır. Analiz sonunda ortaya çıkan faktörler, aynı kaynaktan atmosfere salınan kirletici kümeleri halindedir. Faktör analizinin bir dezavantajı, kalitatif sonuçlar vermesidir. Analiz esnasında derişimlerin normalize edilmesi sonucunda indirgenmiş değişkenler elde edilmekte ve tüm matematiksel işlemler bu indirgenmiş değişkenlerle sürdürülmektedir. Normalizasyon esnasında derişim değerleri kaybolduğundan sonuçlar kantitatif olmamaktadır. Örneğın, faktör analizi ile kaynak türleri belirlenebilirken her

kaynağın kirlenici derişimlerine ne kadar katkıda bulunduğu hesaplanamaz. Bu tür hesaplamalar için Absolute Factor Scores Metodu (AFS) gibi daha farklı istatistiksel metodlar kullanılmaktadır.

Bu çalışmada “Statistica” paket programı kullanılarak temel anyon verilerine eser element sonuçları ile birlikte faktör analizi uygulanmış, Veri setinin ortak faktörler altında gruplanabilmesi için ‘Varimax Rotasyonu’ kullanılmıştır. Faktör analizi sonucunda, genel kural, Eigen değerleri>1 olan faktörler kaynak olarak açıklanır. Eigen değeri<1 olan bir faktörün veri seti içindeki varyansın açıklanabilmesine katkısı da küçüktür fakat bu faktör fiziksel bir anlam taşıyorsa gruplamaya dahil edilebilir. Toplam 16 değışkenin (3 anyon ve 13 eser element) ölçülen derişimlerine iki farklı veri seti temel alınarak faktör analizi uygulanmıştır.

1. 303 adet aerosol örneği ile

2. Yaz dönemine ait 61 adet aerosol örneğinin oluşturduğu veri setlerine uygulanan analiz sonuçları sırası ile Çizelge 16 ve Çizelge 17’de sunulmuştur. Değışkenlerin her faktördeki katkı değerleri (Faktör loading) için 0.30’dan büyük olanlar değerleri Çizelge 16 ve 17’ye dahil edilmiştir.

Çizelge 16. Veri setinin tamamı için olası kaynak türlerini gösteren faktör matrisi.

Değışkenler	Faktör1	Faktör2	Faktör3	Faktör4	Komünalite
Ca	0.81	-	0.31	-	0.80
Co	0.82	-	-	-	0.79
Al	0.87	-	-	-	0.85
Fe	0.84	-	-	0.31	0.90
Mn	0.84	-	0.37	-	0.90
Ni	0.63	-	-	0.50	0.67
Mg	0.72	0.56	-	-	0.88
Na	-	0.93	-	-	0.88
Cl ⁻	-	0.93	-	-	0.86
Zn	0.38	-	0.66	0.35	0.68
Cd	-	-	0.71	-	0.62
NO ₃ ⁻	-	-	0.69	0.35	0.78
nss-SO ₄ ⁼	-	-	0.84	-	0.76
Pb	-	-	-	0.77	0.67
V	-	-	-	0.71	0.74
Cr	-	-	-	0.71	0.66
Eigen değeri	7.98	2.19	1.27	0.97	
Varyans (%)	49.9	13.7	8.0	6.0	77.6
Kaynak Türü	Toprak	Deniz	Yanma	Petrol yakımı	

Çizelge 17. Yaz dönemi için olası kaynak türlerine karşı gelen faktör matrisi.

Değişkenler	Faktör1	Faktör2	Faktör3	Faktör4	Komünalite
Ca	-	-	0.86	-	0.76
Co	0.79	-	-	0.33	0.80
Al	0.83	-	-	-	0.79
Fe	0.88	-	-	0.31	0.81
Mn	0.64	-	0.52	0.38	0.83
Ni	0.74	-	0.39	0.50	0.72
Mg	-	-	0.78	-	0.73
Na	-	0.82	-	-	0.80
Cl ⁻	-	0.78	-	-	0.64
Zn	-	-	0.57	0.65	0.81
Cd	-	-	-	0.81	0.67
NO ₃ ⁻	0.44	-	-	0.54	0.53
nss-SO ₄ ⁼	0.50	0.36	-	0.40	0.68
Pb	-	-0.64	-	-	0.44
V	0.67	-	-	0.35	0.62
Cr	0.67	-	-	0.35	0.62
Eigen değeri	5.15	2.57	2.02	1.35	-
Varyans (%)	32.3	16.3	12.7	8.8	70.1
Kaynak Türü	Yerel Toprak	Deniz	Karışık Sahra+Antr- opojenik	Antropojenik	

Çizelge 16'da görülen dört faktör, veri seti içerisindeki toplam varyansın %78'ini açıklayabilmektedir. İlk üç faktörün Eigen değerleri >1, dördüncü faktörün ise 0.97'dir. Çizelgelerin son sütununda verilen komünalite değerleri ölçülen kirleticilerin zaman içerisindeki değişiminin, dört faktörle yani dört kaynak türü ile açıklanabilen yüzdesini ifade eder. Kirleticilerin çoğu için Komünalite değerleri 0.70'de büyüktür. Bu da çoğu kirleticinin aerosollerdeki varyansının %70'den fazlasının belirlenen bu dört faktörle açıklanabildiğini gösterir. Faktör1, Ca, Co, Al, Fe, Mn, Ni, Mg gibi toprak kökenli elementlerden oluşmuştur ve topraktan (yerel ya da uzak) kaynaklanan aerosol türünü temsil eden bu faktörle veri seti içerisindeki varyansın yarısını (%50) açıklamak mümkündür. Faktör2, toplam varyansın %14'ünü açıklamaktadır. Na ve Cl⁻ ile bir ölçüde Mg'nin katkı değerlerinin yüksek olduğu bu faktör, deniz yüzeyinden atmosfere salınan deniz tuzu parçacıklarını temsil etmektedir. Toprak ve deniz kaynaklarını temsil eden bu iki faktörle açıklanabilen kümülatif varyans yaklaşık %64'tür ve bu sonuç, daha önce Kubilay (1996) tarafından ileri sürülen ve Kilikya Baseni'nin, antropojenik emisyonlardan ziyade doğal kaynakların etkisi altında olduğu yolundaki sonucu desteklemektedir.

Çizelge 16'da Faktör3 ve Faktör4 iki antropojenik kaynağı temsil etmektedir. Bunlardan Zn, Cd, NO_3^- ve $\text{nss-SO}_4^{=}$ 'in katkı değerlerinin yüksek olduğu Faktör3, çinko-kadmiyum ocakları gibi yanma kaynaklarını belirlerken, Pb, V, Cr ve Ni'nin katkı değerlerinin yüksek olduğu Faktör4, büyük olasılıkla petrol ve türevlerinin yakıldığı kaynakları belirlemektedir. Her iki antropojenik kaynağın açıkladığı kümülatif varyans, toplam sistem varyansının sadece %14'üdür.

Yaz dönemine (Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos) uygulanan faktör analizi (Çizelge 17), Ca, Mg, Cr, V, NO_3^- ve $\text{nss-SO}_4^{=}$ gibi değişkenlere çeşitli kaynaklardan olan katkı yüzdeleri açısından farklılık göstermektedir. Yaz dönemine ait analizde ekstrakte edilen dört faktör, toplam sistem varyansının %70'ini açıklamaktadır.

Faktör1, yine toprak kökenli bileşenleri temsil etmektedir fakat bu kez Ni ve Cr'nin bu gruptaki katkı değerleri yüksek görünmektedir. Ni ve Cr bakımından zengin olduğu bildirilen yerel toprakların (Tolun ve Pamir, 1975), bu grubun kaynak türü olduğu söylenebilir. NO_3^- ve $\text{nss-SO}_4^{=}$ 'in Faktör1'de katkı değerlerinin görülmesi, bu iki anyonun özellikle yaz mevsiminde toprak kökenli kaynaklarının ortaya çıkması ile açıklanabilir. Bu kaynaklar da büyük olasılıkla ilkbahar ve yaz başlangıcında yerel tarımsal topraklarda kullanılan sentetik gübreler olabilir. 1992 yılında Mersin ili içinde kalan tarımsal arazilere 20 000 ton'dan fazla NH_4NO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yapısındaki gübre uygulandığı bildirilmiştir (MTO, 1993). Gübrelerin bir kısmı rüzgar etkisi ile havaya taşınarak doğrudan nitrat ve sülfat aerosollerini meydana getirebilir. Buna benzer sonuçlar Türkiye'nin Ege kıyılarında da gözlenmiş, toplanan yağmur sularında ölçülen yüksek amonyum derişimlerine, çevredeki tarım arazilerine uygulanan amonyum nitrat ve sülfat gübrelerinden kaynaklanan birincil nitrat ve sülfat aerosollerinin neden olabileceği üzerinde durulmuştur. (Al-Momani ve Ark. 1995). Aerosol nitrat'ın komünalite değeri, bu kirletici için dört faktörle gözlenen varyansın ancak %53'ünün açıklanabildiğini, geriye kalan %47'nin ise açıklanamadığını göstermektedir. Yaz aylarında bölgede artan turistik aktiviteye paralel olarak artan taşıt araç emisyonlarının aerosol nitrat

için özellikle yaz aylarında kaynak teşkil edebileceği düşünülebilir, ancak yine taşıt araçlarından atmosfere yayılan Pb ile aerosol nitrat arasında ikili lineer bir korelasyonun bulunmaması bu olasılığı ortadan kaldırmaktadır.

Faktör2 katkı değerleri oldukça yüksek olan Na ve Cl⁻'yi içerdiğinden yine deniz kaynağını temsil etmektedir. Bu faktör için en ilginç sonuç aerosol sülfatın düşük de olsa bu kaynak grubunda bir loadinge sahip oluşudur. Bu sonuç, deniz kökenli biyogenik kaynakların aerosol nss-sülfat derişimlerine katkıda bulunabileceğini açıkça ortaya koymaktadır. Deniz kaynağını temsil eden bu faktör aynı zamanda, komünalitesi çok düşük olan Pb ile negatif yüklüdür ve kurşun için elde edilen bu sonucun nedeni bilinmemektedir. Faktör2 ile açıklanabilen toplam varyans %16'dır.

Büyük ölçüde Ca ve Mg ile, daha küçük ölçüde de Zn, Mn ve Ni ile yüklü olan Faktör3, Kuzey Afrika'dan kaynaklanan ve antropojenik emisyonlardan etkilenmiş olan, Ca ve Mg içeriği açısından zengin (Levin ve Ark. 1990) ikinci bir toprak kaynağını temsil etmektedir ve bu kaynağın temsil ettiği varyans %13'dür.

Cd, Zn ve NO₃⁻ katkı değerlerine sahip Faktör4 ise antropojenik kaynak olarak değerlendirilebilir. Bu faktörle açıklanan toplam varyans ise sadece %9'dur.

Toplam veri seti için uygulanan faktör analizinde aerosol nitrat ve nss-sülfat, ikincil kirleticiler olarak benzer doğaları gereği, sadece tek bir ortak antropojenik faktörde ortaya çıkmalarına rağmen, yaz döneminde bu iki anyona katkıda bulunan kaynak türleri farklılaşmış, aerosol nitrat katkı değerleri; yerel toprak ve antropojenik kaynaklar arasında dağılırken nss-sülfat katkı değerleri; deniz, toprak ve antropojenik kaynaklar arasında paylaşılmıştır. Bu sonuç, faktör analizi gibi çok değişkenli istatistiksel bir analizden çıkarılabilecek en dikkate değer sonuçtur.

Basit ya da çoklu regresyon ve faktör analizi gibi istatistiksel analizler, atmosferik kirleticilerin genel kaynak türlerini belirleyen yararlı bir araç olarak

kabul edilebilir fakat tüm diğer istatistiksel teknikler gibi özellikle çevresel verilerin değerlendirilmesinde, güvenilir sonuçlara ulaşmada birtakım dezavantajlara sahiptir. Çünkü, atmosferik hava hareketleri ve taşınım süreçleri, gerçekte, atmosferik örnekleme ve analiz çalışmalarından elde edilen tipik, sınırlı sayıdaki bir veri setini temsil eden değişken sayısına kıyasla daha yüksek serbestlik derecelerine sahiptir ve bu nedenle veriler üzerinde birtakım düzeltmeler yapılmadan, ölçülen parametreler arasında kantitatif ilişkiler kurulması oldukça zordur. Bu çalışmada, analiz edilen kirleticilerin ortalama derişimlerinin standart sapmalarının çok yüksek oluşu, atmosferik süreçlerin episodik karakterinin açık bir göstergesidir. İstatistiksel analizlerin sahip olduğu tüm bu kısıtlamalar nedeni ile sadece istatistiksel sonuçlara dayalı bir değerlendirme sunmak yerine Bölüm B.9'da, yaz döneminde gözlenen en yüksek nss-sülfat derişimlerine ait case sonuçlar altı bağımsız parametre eşliğinde incelenerek değerlendirilmiştir.

B.8.3. Student-t Testi

Bir parametre için iki farklı veri setinden hesaplanan aritmetik ortalamaların standart sapma sınırları içerisinde birbirlerinden önemli (significant) derecede farklı olup olmadığını anlayabilmek için veri setlerine Student-t testi uygulanır. Test sonucunda elde edilen -t mutlak değeri ($|t|$), normal dağılım gösteren veri setlerinin çeşitli serbestlik dereceleri ($v:n-1$) için verilmiş olan kritik t değerinden %95'lik güvenilirlik sınırları içerisinde büyükse, iki ortalama arasındaki fark önemlidir (significant) denir. Küçük ise, standart sapmalar dahilinde iki ortalamanın birbirinden önemli derecede farklı olmadığı sonucuna varılabilir (Zar, 1984).

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

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

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

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

$$S_{X_1, X_2} = \left(s_p^2/n_1 + s_p^2/n_2 \right)^{1/2}$$

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

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

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

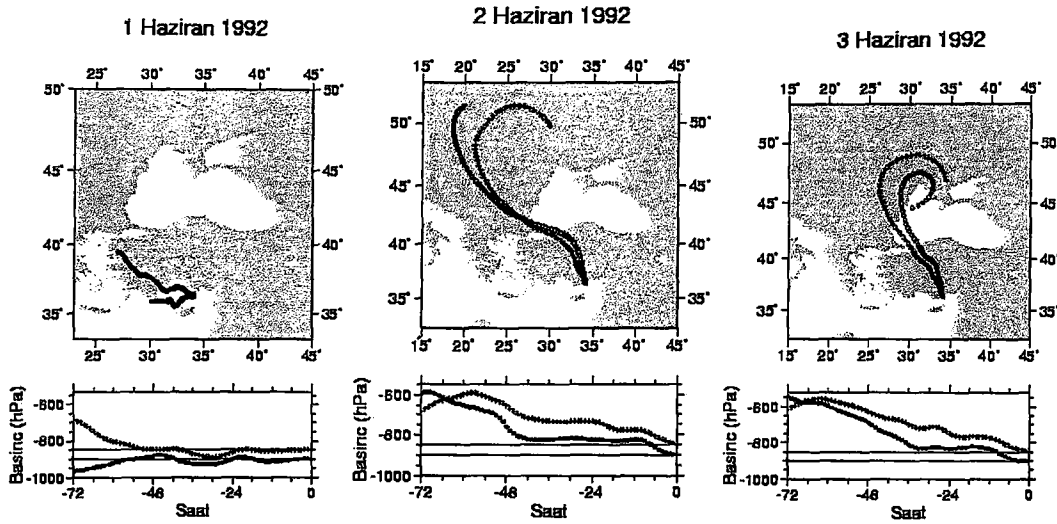
$$v = n - 1$$

$$n = \text{Veri sayısı.}$$

B.9. En Yüksek nss-Sülfat Derişimlerine Ait Örnek Sonuçlar

Atmosferik taşınım süreçlerinin çok değişken ve episodik karakterine bağlı olarak atmosferik veriler, görelî ortalamalar etrafında büyük saçılma gösterirler. Bu nedenle istatistiksel sonuçlara ek olarak, sonuçları tamamlayıcı örnek (case) durumların ele alınarak incelenmesi ve bu temelde bir değerlendirilmeye gidilmesi önemlidir. Aşağıda verilen tarihler, yaz döneminde en yüksek nss-sülfat derişimlerinin gözleendiği örneklere aittir. Aerosol örneklerine ait nss-sülfat derişimlerinde meydana gelen değişimler; nitrat derişimleri, Mn/V ile Zn/Cd oranları ile birlikte değerlendirilmiş ve bu değerlendirmelerde aerosol örneklerini Erdemli'ye taşıyan hava kütlelerinin yatay ve dikey yönlerde üç boyutlu izledikleri yol ile çevre denizlerde gözlenen fitoplankton patlamalarından yararlanmıştırdır.

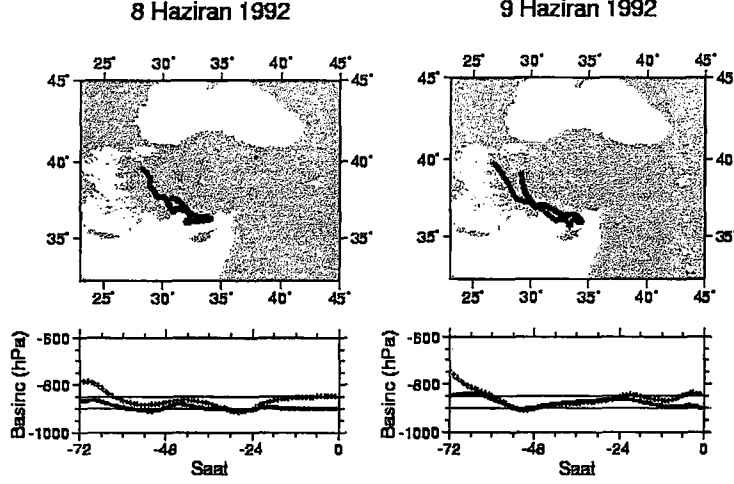
1-2-3 Haziran 1992. Hava kütlelerinin bu tarihlerde izledikleri yol, düşey yöndeki hareketleri ile birlikte sırası ile Şekil 29'da verilmiştir. Erdemli'ye 1 Haziran 1992'de 900 hPa basınç seviyesinde ulaşan hava kütlesi yerel deniz üzerinde izobarik bir hareketle sınır tabakası içine hapsolmuş ve oldukça kısa bir yol izlemiştir.



Şekil 29. 1-2-3 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan sınır tabakası hava kütlelerinin (900, 850 hPa) dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

Sınır tabakası hava kütlelerinin üç gün boyunca oldukça kısa bir yörünge çizmesi ve örnekleme istasyonuna daha önceden uzun süre yağmur yağmaması, kirleticilerin lokal atmosferde birikmesine neden olmuş ve nss-sülfat derişimleri, Mayıs 1992 ayının ortalama derişimi olan $11.6 \pm 3.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün üç katına ulaşmıştır. Birbirini izleyen üç gün boyunca sırası ile $28.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $33.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $35.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (veri setinin maksimum değeri) nss-sülfat derişimleri ölçülmüştür. 2 Haziran ve 3 Haziran'da (Şekil 29), 900 ve 850 hPa'da Erdemli'ye ulaşan hava kütleleri atmosfer kolonu içinde alçalarak hareket etmiştir ve nss-sülfata ek olarak aerosol nitrat derişimlerinde de üç gün boyunca görülen dereceli artış, ($3.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $6.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) üst seviyelerdeki hava kütlelerinin sınır tabakasındaki hava kütlelerini bastırması sonucudur. Tüm bu etkiler sonucunda temel anyonlar lokal atmosferde birikime uğramıştır. Bu örneklere ait ortalama Mn/V (0.06) ve Zn/Cd (17) oranları ile ortalama nitrat derişiminin ($4.52 \pm 1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), yaz dönemine ait geometrik ortalamalardan daha düşük oluşu, 1-2-3 Haziran 1992 örneklerinde antropojenik etkinin düşük olduğunu göstermektedir. Birincil üretimin ve dolayısı ile DMS üretiminin kıyısız kıta sahanlıklarında yüksek olduğu göz önüne alınırsa bu tarihlere ait en yüksek nss-sülfat derişimlerinin, lokal denizden, biyojenik emisyonlardan kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

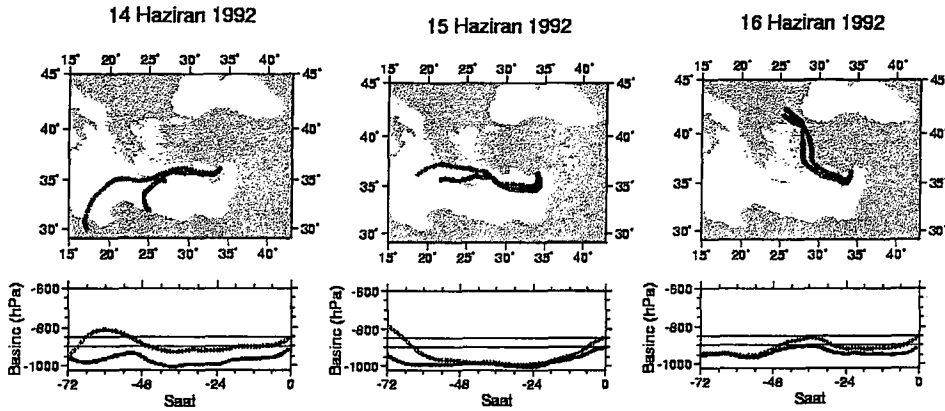
8-9 Haziran 1992. Şekil 30'da görüldüğü gibi, sınır tabakası içinde kalan hava kütleleri, Batı Anadolu'nun iç kısımları ile kıyısal bölgede oldukça kısa bir yol izlemiştir.



Şekil 30. 8-9 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin (900, 850 hPa) dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

8 ve 9 Haziran'da ölçülen nss-sülfat derişimleri sırası ile $31.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ile $26.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dür, buna karşılık ortalama Mn/V (0.08) ile Zn/Cd (17) oranlarının ve antropojenik elementlerden Pb'nin derişiminin ($19 \text{ ng}/\text{m}^3$) düşük oluşu, nss-sülfat için biyojenik kaynakların baskın etkisini hala sürdürdüğü izlenimini vermektedir.

14-15-16 Haziran 1992. 900 ve 850 hPa seviyelerdeki hava kütleleri Doğu Akdeniz'i süpürürken deniz sınır tabakası içinde, deniz yüzeyine çok yakın bir seviyede hareket etmişlerdir.



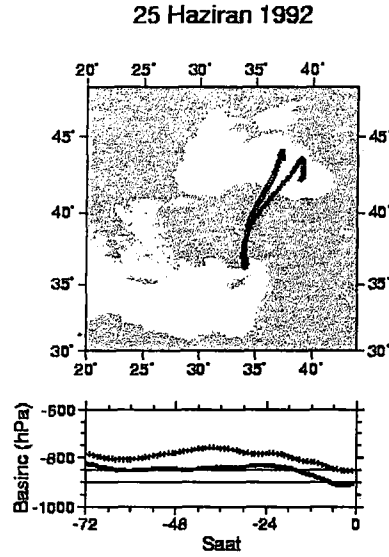
Şekil 31. 14-15-16 Haziran 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin (900, 850 hPa), dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

14-15 Haziran 1992 örneklerine ait düşük ortalama nitrat derişimi ($3.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ile düşük Mn/V (0.12) ve Zn/Cd (31) oranları, hava kütlelerinin karakteristik deniz havası özelliklerini taşıdığını göstermektedir. 14 Haziran ($14.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ve 15 Haziran ($16.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 1992'de ölçülen nss-sülfat derişimlerinin kaynağı, büyük bir olasılıkla, Bannock Baseni'ne ($34^\circ 17.8'N - 20^\circ 01'E$) yerleştirilen sediman tuzaklarına (sediment trap) ait bulguların ortaya koyduğu coccolithophorid türü *E. huxleyi* patlamalarıdır. Haziran ortaları ile Temmuz 1992 döneminde sediman tuzaklarında yaklaşık 1×10^8 coccolith/ $\text{m}^2/\text{gün}$ dikey çökme akısı ile *E. huxleyi*'ye ait kabuk (coccolith) birikimi gözlenmiştir (Patricia Ziveri, Yazılı görüşme). Kabuklar için tipik çökme hızının $100 \text{ m}/\text{gün}$ olduğu varsayılırsa, su kolonu boyunca çökelen maddenin, sediman tuzagının yerleştirildiği 2900 m derinliğe ulaşabilmesi için gereken süre yaklaşık bir aydır. Bu süre bize fitoplankton patlamasının da yaklaşık bir ay kadar önce yani aerosol örneklerine ait 14-15 Haziran 1992 tarihlerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

15 Haziran 1992'de sınır tabakası içindeki hava kütleleri Bannock Baseni üzerinden kaynaklanırken 14 Haziran 1992'de Kuzey Afrika'dan kaynaklanmış, aynı baseni süpürerek biyojenik kaynaklı sülfat aerosollerini, örnekleme istasyonuna taşımıştır (Şekil 31).

16 Haziran'da ise her iki seviyedeki hava kütleleri yön değiştirerek NW'e yönelmiş, Ege Denizi ile Batı Anadolu'nun kıyısız bölgelerini süpürmüştür. Hava kütlelerinin bu tarihte biyojenik sülfat kaynağından uzaklaşması sonucunda nss-sülfat derişimi iki misli azalmış ($8.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$), fakat bu arada nitrat derişimi ($4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ile Mn/V (0.00) ve Zn/Cd (40) oranları fazla değişmemiştir.

25 Haziran 1992. Şekil 32'de sınır tabakası içinde kalan hava kütlelerinin, Vladimirov ve Ark. (1997) tarafından Temmuz 1992, CoMSBlack-92 seferinde çok yoğun bir coccolithophore, *Emiliana huxleyi* patlamasının gözlendiği Doğu Karadeniz'den kaynaklandığı ve izobarik bir hareketle Erdemli istasyonuna ulaştığı görülmektedir.

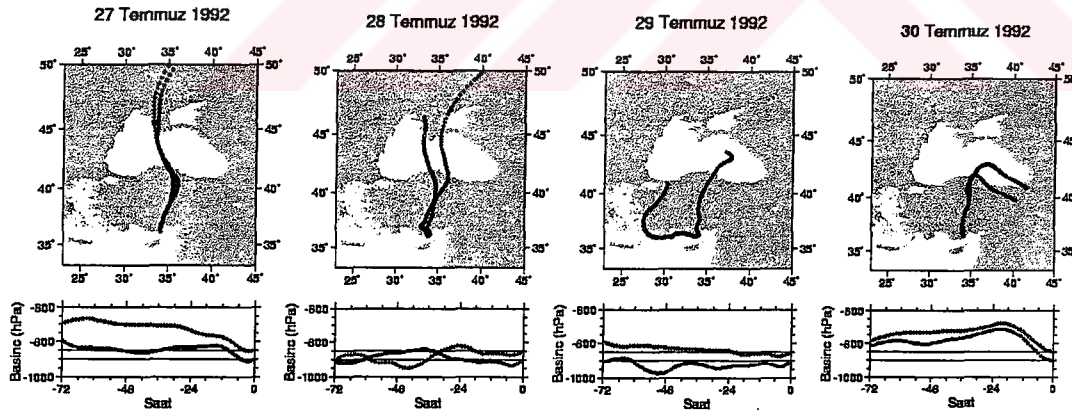


Şekil 32. 25 Haziran 1992’de Erdemli’ye ulaşan hava kütlelerinin (900, 850 hPa), dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

Rapor edilen coccolithophorid patlaması, 1923 yılından beri gözlenen en yoğun patlamadır ve periferik bölgenin aksine (Sur ve Ark. 1994) Karadeniz’in en derin, orta bölgesinde meydana gelmiştir. Fitoplankton patlaması esnasında ölçülen secchi disk derinliği, minimum 6.2 m’dir. Aynı dönemde Karadeniz’in kuzeyinde gerçekleştirilen fitoplankton tür tayini çalışmasında coccolithophorid türü organizma yüzdesinin, 1987-1992 dönemine ait verilerin maksimumu olan %91.4’e ulaştığı ortaya konmuştur (Mankovsky ve Ark. 1996). Deniz suyuna sütlü turkuaz rengini veren aynı yoğun patlama, bağımsız bir gözlemlerle; R/V Bilim’in 3-26 Temmuz 1992 tarihleri arasındaki seferi sırasında bilimsel personel tarafından da doğrulanmıştır (U. Niermann, Sözlü görüşme). Aşağıdaki paragraflarda tartışılacağı gibi, Erdemli istasyonundan 25 Haziran-3 Ağustos tarihleri arasında toplanan örnekler içinde, hava kütleleri Karadeniz’den kaynaklanan ya da daha Kuzeyden kaynaklanarak Karadeniz’i süpüren yörüngelere sahip aerosollerin alışılmadık derecede yüksek nss-sülfat derişimlerine sahip oluşu dikkat çekicidir. Coccolithophorid patlamasının tüm Karadeniz’de 7 Temmuz-2 Ağustos tarihleri arasında gerçekleştiği bildirilmesine (Vladimirov ve Ark. 1995) rağmen bizim sonuçlarımız, patlamanın yaklaşık iki hafta önce başladığını ve 25 Haziran-3 Ağustos tarihleri arasında biyojenik sülfat kaynağı oluşturduğunu göstermektedir. Karadeniz’de gerçekleşen yoğun fitoplankton

patlamasının, yine Karadeniz üzerinden kaynaklanan ve çok yüksek nss-sülfat derişimlerine sahip aerosol örneklerinin tarihi ile çakışması ilgi çekicidir. 25 Haziran 1992'de ölçülen nss-sülfat derişimi ($24.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$), daha önce birbirini izleyen üç günde (16-17-18 Haziran 1992) toplanan aerosol örneklerine ait ortalama derişimden ($8.27 \pm 1.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) üç misli daha yüksektir. Bu üç gün boyunca hava kütleleri NW yönünde birbirine benzer yörüngeler izlemişlerdir. 17 Haziran'da (0.2 mm) ve 18 Haziran'da (22.9 mm) lokal atmosferde yağan yağmur nedeni ile 25 Haziran'a ait aerosol nitrat derişimi ($6.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 16-17-18 Haziran'a ait ortalama derişimden ($4.33 \pm 1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) biraz yüksek bulunmuştur. 25 Haziran 1992 örneğinin Mn/V (0.08), Zn/Cd (40) ile Pb derişimi ($29.0 \text{ ng}/\text{m}^3$) düşük olduğundan antropojenik etkinin belirgin olmadığı ve Karadeniz'deki biyojenik emisyonların, nss-sülfat için daha baskın bir kaynak teşkil ettiği söylenebilir.

27-28-29-30 Temmuz 1992. Şekil'de 27 ve 28 Temmuz 1992'de sınır tabakası içinde hareket eden hava kütlelerinin 25 Haziran 1992 örneğine benzer bir yol izlediği görülmektedir.



Şekil 33. 27-28-29-30 Temmuz 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin (900, 850 hPa), dikey yöndeki hareketlerini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

Bu tarihlerde, Kuzeyden kaynaklanarak Karadeniz'i süpüren hava kütlelerinin Kilikya Baseni'ne taşıdığı ve yüksek derişimlerde nss-sülfat içeren

örneklere ait analiz sonuçları, karşılaştırma amacı ile hava kütleleri birbirini izleyen günlerde Doğu Akdeniz'i süpüren örneklerle birlikte Çizelge 18'de sunulmuştur.

27, 28 Temmuz örneklerine ait nss-sülfat derişimleri sırası ile 29.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 31.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dür. Bir sonraki gün, yani 29 Temmuz 1992'da 900 hPa hava kütlelerinin yön değiştirerek Batı Anadolu ile SW Anadolu kıyılarını süpürmesi sonucunda nss-sülfat derişimi önceki iki güne kıyasla yaklaşık 7 misli azalmıştır (Çizelge 18). 850 hPa seviyesindeki hava kütlesi geri yörüngesi Doğu Karadeniz'den kaynaklanmasına rağmen atmosfer kolonu içinde alçalarak hareket etmesi nedeni ile kirletici taşıma kapasitesi minimum seviyededir.

Çizelge 18. Kilikya Baseni'nde birbirini izleyen günlerde örneklenen ve en yüksek nss-sülfat derişimlerine sahip aerosol örneklerinin nitrat ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) derişimleri ile Mn/V ve Zn/Cd oranlarının, aynı parametrelerin yaz dönemi geometrik ortalamaları ile karşılaştırılması

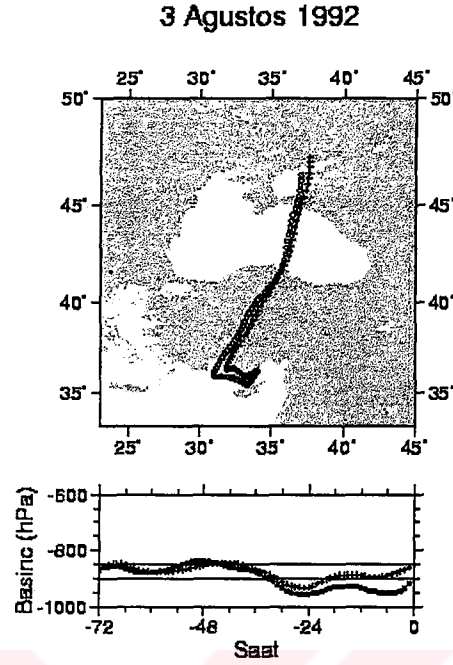
Tarih	nss-sülfat	nitrat	Mn/V	Zn/Cd
Doğu Akdenizi süpüren hava kütlelerinin taşıdığı aerosol örnekleri				
1 Haziran 1992	28.68	3.05	0.00	23.2
2 Haziran 1992	33.40	4.46	0.16	11.9
3 Haziran 1992	35.28	6.05	0.02	8.7
8 Haziran 1992	31.42	6.71	0.03	16.4
9 Haziran 1992	26.50	5.45	0.14	19.7
14 Haziran 1992	14.67	3.15	0.24	25.3
15 Haziran 1992	16.30	3.59	0.00	38.0
16 Haziran 1992	8.67	4.15	0.00	41.0
Yaz. Geo. Ort.	12.57	4.06	0.06	51.1
Karadeniz ve Anadolu yarımadasını süpüren hava kütlelerinin taşıdığı aerosol örnekleri				
27 Temmuz 1992	29.29	9.34	1.45	146.0
28 Temmuz 1992	31.44	8.99	-	132.0
29 Temmuz 1992	4.24	8.29	1.70	133.0
30 Temmuz 1992	21.79	6.06	1.61	131.0

(-) V_{ncr} 'nin sıfır olduğunu gösterir.

Birbirini izleyen dört gün (27, 28, 29, 30 Temmuz 1992) boyunca elementel oranlar ile aerosol nitrat derişimleri, yaz dönemi için verilen geometrik ortalamaların üzerindedir ve bu durum, sınır tabakası içinde hareket eden ve örnekleme istasyonuna ulaşmadan önceki üç günlük yolculuklarının büyük bir bölümünü kara üzerinde geçiren hava kütlelerinin antropojenik kaynaklardan önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Antropojenik etkinin bu denli belirgin olması, ve her iki elementel oranın dört gün boyunca tutarlılığını sürdürmesi nedeni ile 29 Temmuz 1992'de diğer örneklere yakın yüksek bir nss-sülfat derişiminin ölçülmesi gerektiği düşünülebilir. Oysa bu tarihte, 900 hPa seviyesindeki hava kütlelerinin farklı bir yörünge izlemesi sonucunda nss-sülfat derişiminde 7 misli azalma meydana gelmiştir. Aynı tarihlerde kuvvetli bir biyojenik sülfat kaynağı olan Karadeniz, hava kütleleri geri yörüngesinin geçici olarak yön değiştirmesi neticesinde bu örneğin nss-sülfat derişimine katkıda bulunamamıştır. Bir sonraki gün, 30 Temmuz 1992'de 900 hPa seviyesindeki hava kütlelerinin yeniden Karadeniz'den kaynaklanması sonucunda nss-sülfat derişiminde 5 misli bir artış meydana gelmiştir. Bu artışın nedeni, bir önceki paragrafta ayrıntıları ile açıklanan Karadeniz'deki *E. Huxleyi* patlamasıdır. Fitoplankton patlamasının ölçeği ve belkide şiddetinin azalmasına bağlı olarak 30 Temmuz 1992'deki nss-sülfat derişimi, 27 ve 28 Temmuz örneklerine oranla biraz daha düşüktür.

Basit ve kaba bir hesapla, sadece bu dört ardıl aerosol örneği dikkate alınarak 29 Temmuz 1992'de ölçülen $4.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nss-sülfat derişimi, background antropojenik derişim olarak kabul edilirse ve 27-28-30 Temmuz 1992 örneklerine ait ortalama nss-sülfat derişiminin ($27.51 \pm 5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$) antropojenik+biyojenik kaynaklı olduğu varsayılırsa Karadeniz'deki biyojenik kaynakların, Kilikya Baseni atmosferik nss-sülfat derişimlerine yaklaşık %85 oranında bir katkıda bulunduğunu söylemek olasıdır.

3 Ağustos 1992. Şekil 34, sınır tabakası içindeki her iki hava kütlelerinin de Karadeniz üzerinden başlayarak birbirine benzer bir yol izlediği ve izobarik bir hareketle atmosferik kirleticileri Erdemli'ye taşıdığını göstermektedir.



Şekil 34. 3 Ağustos 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin (900, 850 hPa), dikey yöndeki hareketini de içeren üç günlük, üç boyutlu geri yörüngeleri.

3 Ağustos 1992'deki hava kütleleri, 30 Temmuz 1992'dekine benzer yörüngeler izlemesine rağmen 3 Ağustos 1992 örneğinin Mn/V (1.18) ile Zn/Cd (124.0) oranları aynı yüksek seviyelerde kalırken nss-sülfat derişimi $9.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e düşmüştür. Elementel oranlar ile aerosol nitrat derişiminin yüksek seviyelerde seyretmesi bu örnek için antropojenik etkilerin hala devam ettiğini göstermektedir. nss-sülfat derişiminde meydana gelen iki misli azalma, Karadeniz'deki fitoplankton patlamasının bu tarihe kadar sona ermiş olması ve *E. Huxleyi* gibi önemli bir DMS üreticisinden kaynaklanan biyojenik emisyonların kesilmesi ile açıklanabilir.

3.C. ATMOSFERİK DEMİR

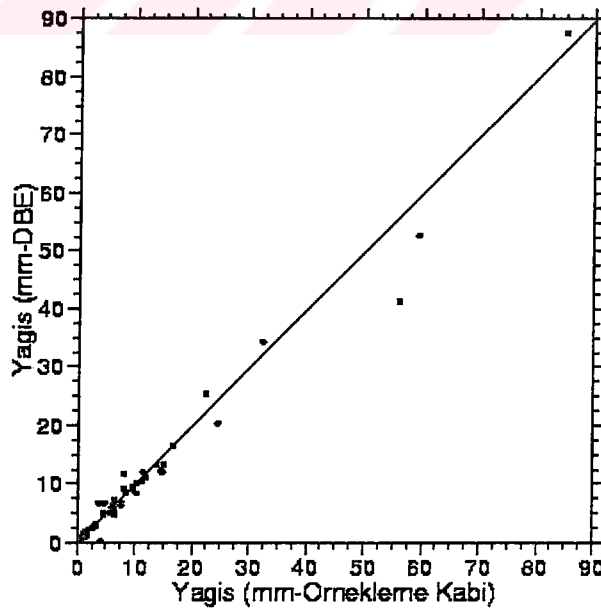
C.1. Yağmur Örnekleme Dönemine Ait Yağış verileri

Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde Erdemli İstasyonuna yağan yağış miktarı iki yolla ölçülmüş ve elde edilen değerler istasyonun 9 km Doğusunda yer alan Erdemli meteoroloji istasyonundan elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Örnekleme döneminde m^2 'ye düşen yağmur miktarı,

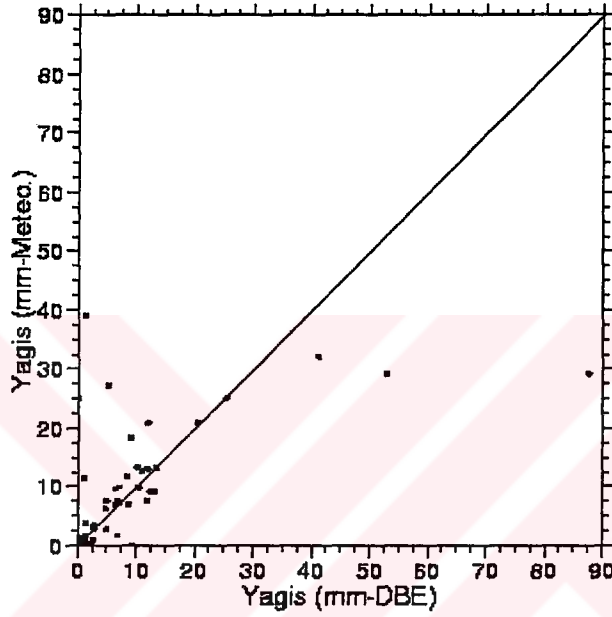
1. ODTÜ-DBE'nin çatısında bulunan meteoroloji istasyonunda mevcut yağış ölçerden okunmuş, (mm-DBE),
2. Yağmur sularının örneklendiği yağ-kuru örnekleme kovanının yüzey alanından (660 cm^2) yararlanılarak hesaplanmıştır, (mm-örnekleme kabı).

ODTÜ-DBE meteoroloji istasyonundan okunan yağış verileri (mm-DBE), örneklenen yağmur suyu hacminden hesaplanan değerlere karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 35) ve tüm veriler temelinde bu iki yağış değeri arasındaki korelasyon katsayısı $R=0.98$ olarak hesaplanmıştır.



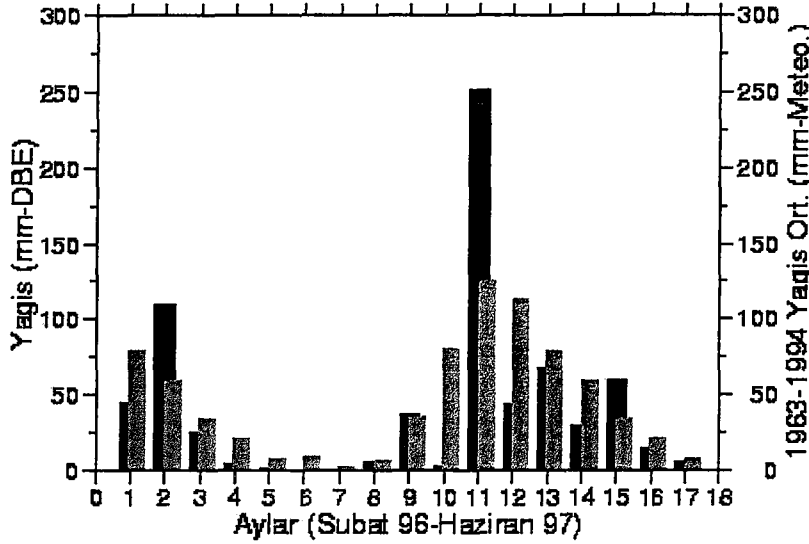
Şekil 35. Yağmur örnekleme kabından ve ODTÜ-DBE Meteoroloji istasyonundan elde edilen yağış verilerinin karşılaştırılması.

Erdemli meteoroloji istasyonundan alınan yağış verileri ile (mm-Meteo.), mm-DBE ve mm-örnekleme kabı arasındaki korelasyon sırası ile $R=0.55$ ve $R=0.65$ olarak bulunmuştur. Erdemli ve ODTÜ-DBE meteoroloji istasyonları arasındaki 9 km'lik mesafe nedeni ile iki meteoroloji istasyonundan elde edilen yağış verileri birbirinden oldukça farklıdır. Şekil 36'da lineer regresyon doğrusundan olan sapmalar açıkça görülmektedir.



Şekil 36. ODTÜ-DBE ve Erdemli Meteoroloji İstasyonlarından elde edilen yağış verilerinin karşılaştırılması.

Yağmur sularının örneklendiği 17 aylık döneme ait aylık yağış verileri, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün Erdemli'nin 45 km Doğusundaki Mersin İstasyonu için verdiği 30 yıllık (1963-1994) ortalama yağış miktarları Şekil 37'de 1996 ve 1997 yılları için ODTÜ Meteoroloji İstasyonundan alınan aylık yağış miktarları ile karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur. 1996-97 yılları içinde düşen yağış miktarlarının mevsimlere göre dağılımı bölge için verilen klimatolojik dağılım ile uyumludur.



Şekil 37. Örnekleme bölgesine Şubat 1996-Haziran 1997 zaman aralığında (siyah sütunlar) ve 1963-1994 yılları arasındaki 30 yıllık dönemde (gri sütunlar) düşen yağış miktarlarının aylık değişimi.

Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde örnekleme istasyonuna düşen toplam yağış miktarı, 710 mm (DBE) olup 17 ay süresince gerçekleşen 87 yağmur olayında m^2 'ye düşen ortalama yağış miktarı 8.7 kg'dır (Min. 0.2 mm-Max. 87.6 mm).

C.2. Ölçülen Parametrelere ait Genel İstatistiksel Sonuçlar

Şubat 1996 - Haziran 1997 döneminde ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü Erdemli Yerleşkesinden toplanan yağmur suyu örneklerinde pH, iletkenlik, spektrofotometrik çözülmüş demir [Fe(II) ile Fe(III)] , AAS ile Toplam çözülmüş demir [AAS.Fe_{Ts}] ve partikül demir [Fe_{par}] analizlerine ek olarak partikül alüminyum [Al_{par}] ölçümleri yapılmış, toplam 87 adet yağmur suyu örneğine ait aritmetik ortalamalar, geometrik ortalamalar, hacim ağırlıklı ortalama derişimler ile minimum ve maksimum değerler Çizelge 19'da sunulmuştur.

Yağmur suyunda eser element türlerinin derişimleri toplanan yağmur suyunun hacmine bağlı olarak değişir. Dawson (1980), ilk düşen 0.5 mm'lik yağmurdaki iyon derişimlerinin, aynı yağış olayında yağın toplam yağmurdaki

derişimlerden 50 misli daha fazla olabileceğini göstermiştir. Derişimlerdeki seyrelmeyi gösterebilmek ve partiküllerin yağ çökme yolu ile atmosferden uzaklaşma süreçleri hakkında bilgi edinebilmek amacı ile birçok araştırmacı aynı yağış sırasında ardıl örnekleme gerçekleştirmiştir (Lim ve Ark. 1991; Chester ve Ark. 1997). Bu çalışmalar sonucunda yağış şiddeti ile derişimler arasında ters ilişki olduğu, yağışın başlangıç devresinde derişimlerin azaldığı, son devresinde ise arttığı ortaya konmuştur. Bu nedenlerle ve elde edilen sonuçları diğer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla kıyaslayabilmek için ölçülen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalamaları da (VWM) hesaplanarak Çizelge 19'a dahil edilmiştir.

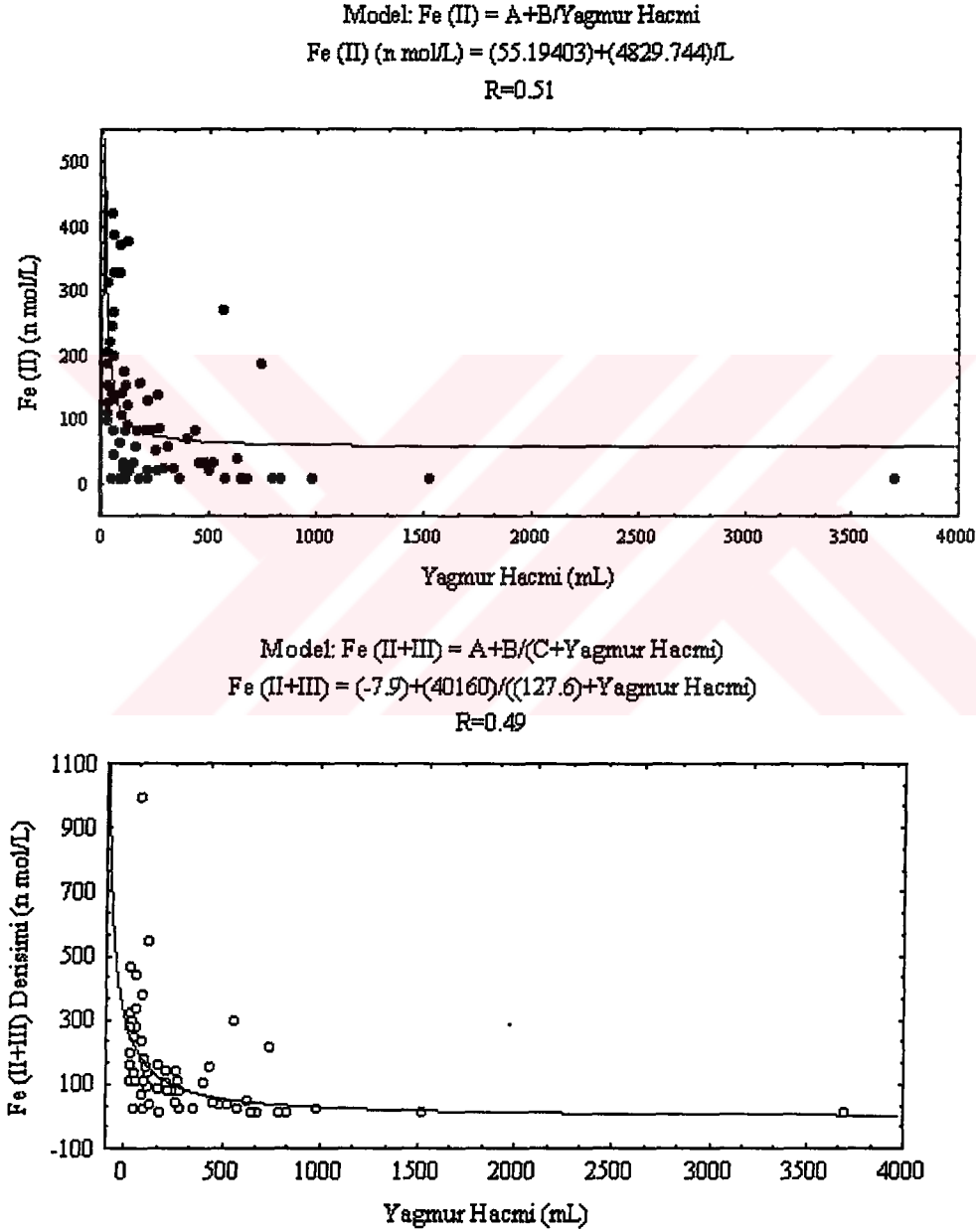
Çizelge 19. Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde Erdemli istasyonundan toplanan yağmur suyu örneklerinde ölçülen parametrelere ait Aritmetik, Geometrik ve hacim ağırlıklı ortalamalar (VWM) ile ölçülen minimum ve maksimum derişimler. Örnek sayısı parantez içinde verilmiştir ve tüm derişimler nmol/L cinsindedir.

Parametre	Arit. Ort.	Geo. ort.	VWM	Min.–Max.
pH (87)	5.6±0.9	5.5	4.95	3.5–7.6
İletkenlik, μ S (41)	74.6±79.6	51.4		12.9–391.0
Fe(II) (83)	110.2±108.6	62.1	53.8	10.0–422.0
Fe(III) (83)	28.3±78.9	8.0	14.3	0.0–664.0
Fe(II+III) (84)	141.4±150.4	84.2	68.8	10.0–994.0
AAS.Fe _{Ts} (77)	1469±3650	350.5	1029	28–26609
Fe _{par} (83)	22600±68610	2497	16315	72–533995
Toplam Fe (80)	24313±69830	3989	17334	120–534000
Al _{par} (84)	88766±247520	15277	56308	370–1843032

Çizelge 19'dan görüleceği gibi, ölçülen tüm parametrelerin standart sapmaları çok yüksektir. Min. ve Max. değerlerin oluşturduğu geniş değişim aralığı, meteorolojik koşullarda, atmosferdeki fiziksel ve kimyasal dönüşüm süreçlerinde, hava kütlelerinin taşınım modellerinde ve kaynak emisyonlarında meydana gelen büyük değişkenliğin bir ölçüde göstergesi olarak kabul edilebilir.

C.3. Derişimlerin Yağmur Hacmine Bağlı Değişimi

Yağış miktarına bağlı olarak derişimlerde meydana gelen değişimleri göstermek amacı ile çözünmüş türlerden sırası ile Fe(II) ve Fe (II+III) derişimleri, örneklenen yağmur suyu hacmine karşı grafiğe geçirilerek sırası ile Şekil 38a ve 38b'de sunulmuştur.



Şekil 38. Yağmur hacmine karşı (a) Fe(II), (b) Fe(II+III) derişimleri. Verilere en iyi uyan hiperbolik eğriler kesiksiz çizgi ile gösterilmiş, hiperbolik eğrilerin denklikleri, hiperbolik regresyon katsayıları ile korelasyon katsayıları (R) grafiklerin içinde verilmiştir.

Şekil 38'de görüldüğü gibi yağmur suyunda çözülmüş Fe derişimleri, örneklenen yağmur suyu hacmine karşı grafiğe geçirildiğinde,

$$C = A + B/P$$

eşitliği ile ifade edilen hiperbolik bir seyrelme profili elde edilmektedir. Bu eşitlikte,

C: Yağmur suyunda çözülmüş bileşen derişimi (nmol/L)

P: Yağmur suyu hacmi (mL)

A,B: Hiperbolik regresyon katsayılarıdır.

Regresyon katsayılarından A, yağmur damlalarında çözülmüş bileşenin background derişiminin, B ise aynı bileşenin yıkanma verimliliğinin bir ölçüsüdür. Bir başka deyişle A, yağmurun olmadığı durumda bulut suyunda çözülmüş bileşen derişimini, B ise yağmur damlaları yere düşerken içinde çözünen bileşen miktarını temsil eder. Bu terim özellikle yağmur hacminin çok düşük olduğu durumlarda önemlidir.

Çözülmüş bileşen derişimleri ile yağmur hacmi arasındaki hiperbolik ilişki aynı zamanda, yağış başladıktan çok kısa bir süre sonra maksimum yıkanma verimliliğine ulaşıldığını da göstermektedir.

Aynı yağış olayında ardıl örnekleme yapıldığında verilere tam uyum gösteren hiperbolik seyrelme profilleri elde edilebilmektedir (Baeyens ve Ark. 1990). Derişimler, yağmur hacmi ile dereceli olarak azalır. Bu çalışmada ise farklı yağış olaylarına ait örnekler aynı grafik içinde gösterilmiştir ve her yağış süreci farklı koşullarda geliştiğinden (örneğin yağış öncesi atmosferin aerosol yükünün ve yağmur suyu pH'inin değişiklik göstermesi gibi) verilerin ortalama hiperbolik eğri etrafındaki saçılma derecesi yüksektir. Bu nedenlerle Toplam çözülmüş Fe ve Fe(II) için çok yüksek korelasyon katsayıları (sırası ile 0.49, 0.51) elde edilememiştir.

Çözünmüş bileşenlerin aksine partikül Fe ve Al derişimleri, yağmur hacmine karşı grafiğe geçirildiğinde veriler hiperbolik bir eğriye uyum göstermemektedir. Aynı durum yağmur sularının 0.45 µm gözenek genişliğine sahip membran filtre kağıtlarından süzöldükten sonra AAS ile analiz edilen ve yine literatürdeki çoğu çalışmada çözönmüş demir olarak tanımlanan AAS.Fe_{Ts} derişimleri ile Fe(III) derişimleri için de geçerlidir. AAS.Fe_{Ts}, Fe(III), Partikül Fe ve Partikül Al için sırası ile 0.083, 0.063, 0.097, 0.086 olarak elde edilen düşük korelasyon katsayıları, yağmur miktarının, kolloidal ve partikül formdaki bileşenlerin derişimlerini kontrol eden tek ya da en önemli faktör olmadığını göstermektedir. Kilikya Baseni, Kuzey Afrika'dan kaynaklanan episodik mineral toz taşınımının etkisi altındadır dolayısı ile yağış olayları öncesinde atmosferin mineral tozla ne ölçüde yüklü olduğu, aerosollerdeki demirin minerolojik yapısı, aynı gün bölgeyi etkisi altında bulunduran hava kütlelerinin kaynakları ve rüzgar hızı ile yönü gibi meteorolojik parametreler yağmur suyunda partikül element derişimlerini etkileyen önemli faktörler arasında sayılabilir. AAS.Fe_{Ts} ve Fe(III) derişimlerinin yağmur hacmine bağımlı olmaması ise iki parametrenin temsil ettiği demir fraksiyonları arasındaki benzerliği ve bu parametreleri kontrol eden temel faktörün aerosollerin minerolojik yapısı olabileceğini akla getirmektedir.

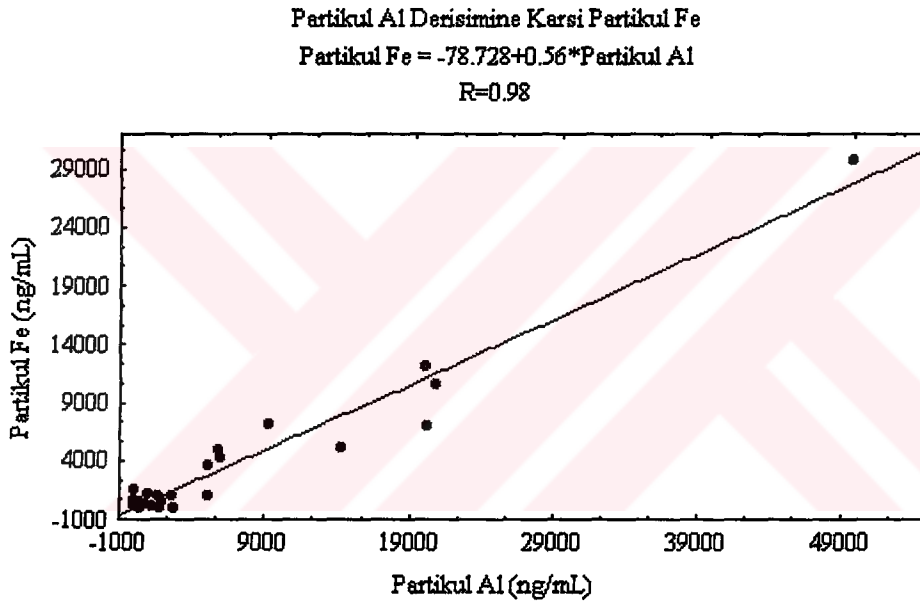
C.4. Parametreler Arasındaki İkili Korelasyon

Kilikya Baseni'nde yağmur suyu bileşimine katkıda bulunan kaynaklar hakkında bir ölçüde bilgi edinebilmek amacı ile Çizelge 20'de gösterilen korelasyon matriksi oluşturulmuştur.

Toprak kökenli elementler olan Al ve Fe'nin özellikle partikül fraksiyonları arasında kuvvetli bir korelasyon mevcuttur. Yağmur sularında partikül Al'ye karşı partikül Fe derişimlerinin plot edildiği Şekil 39'da, iki parametre arasındaki mükemmel korelasyon (R=0.98) açıkça görölmektedir.

Çizelge 20. pH, İletkenlik, çözünmüş, partikül ve toplam demir ile partikül alüminyum derişimleri arasındaki korelasyon matrisi.

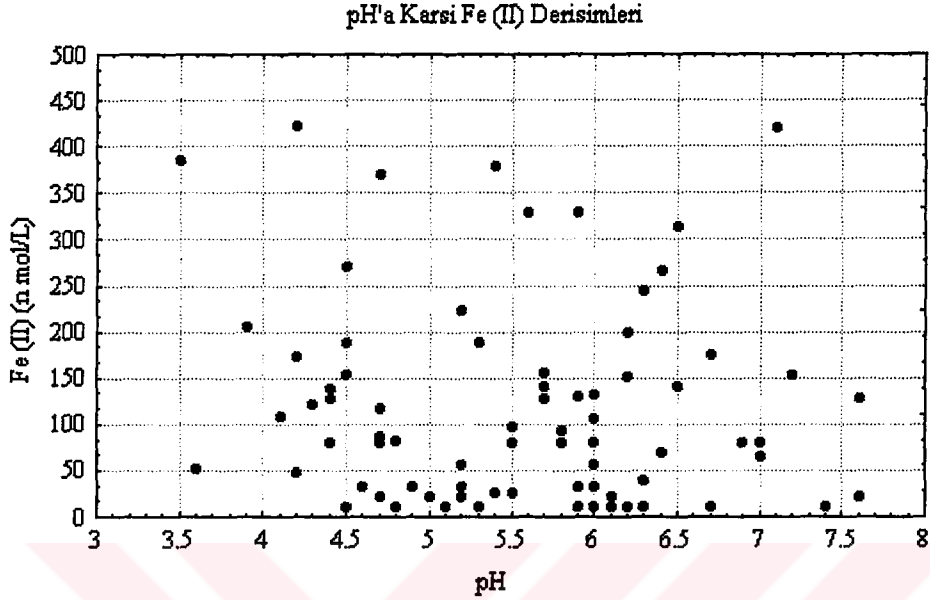
	pH	μS	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II+III)	AAS.Fe _T	Fe _{Par}	Top.Fe	Al _{Par}
PH	1.00								
μS	0.40	1.00							
Fe(II)	-0.12	0.42	1.00						
Fe(III)	-0.08	0.18	0.27	1.00					
Fe(II+III)	-0.10	0.35	0.86	0.72	1.00				
AAS.Fe _{Ts}	0.11	0.15	0.14	0.01	0.10	1.00			
Fe _{Par}	0.48	0.81	-0.01	-0.03	-0.02	-0.01	1.00		
Top.Fe	0.48	0.83	-0.00	-0.03	-0.01	0.04	1.00	1.00	
Al _{Par}	0.42	0.81	0.02	-0.05	-0.00	-0.00	0.98	0.98	1.00



Şekil 39. Yağmur örneklerinde ölçülen partikül Al derişimlerine karşı partikül Fe derişimleri ve lineer regresyon eğrisi.

Buna karşılık çözünmüş demir türleri ile partikül Fe ve Al derişimleri arasında hiç bir ilişki yoktur (Çizelge 20). Çözünmüş demir türleri, örneğin Fe(II) ile pH arasında da çok zayıf ters bir ikili korelasyon olduğu görülmektedir. Şekil 40'da örnekleme dönemi boyunca ölçülen Fe(II) derişimlerinin pH değerlerine bağlı değişimi görülmektedir. Fe(II) derişimleri ile partikül Fe ve partikül Al derişimleri arasında herhangi bir ilişkinin bulunmaması, atmosferik demirin çözünlülüğünün, pH ve atmosferdeki mineral toz yükünden ziyade, tozun minerolojik yapısı ve

havada uğradığı jeokimyasal ve fotokimyasal çevrimler sonucunda mineral örgüdeki demir içeriğinin ne derecede çözünebildiği ile ilişkili olduğunu göstermektedir.



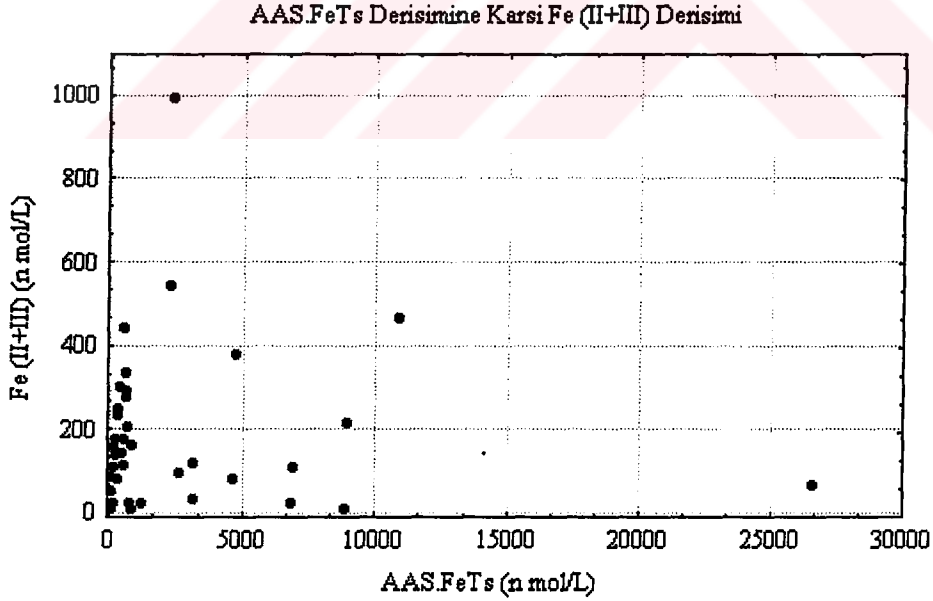
Şekil 40. Yağmur örneklerinde gözlenen pH değerlerine karşı Fe(II) derişimleri.

Demirin atmosferde iki ayrı oksitlenme basamağında bulunan Fe(II) ve Fe(III) türlerinin çözünebilirlikleri ile uğradıkları redox çevrimler birbirinden farklıdır. Demir türlerinin redoks çevrimleri üzerinde fotokimyasal tepkimelerin önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir (Zhuang ve Ark. 1992a,b). Fakat aynı zamanda fotokimyasal tepkimelerin demirin çözünebilirliği üzerinde fazlaca etkili olmadığı da ileri sürülmektedir (Zhu ve Ark. 1993a).

Aerosoller atmosferde taşınmaları esnasında, bulutların oluşumu ve dağılımı sırasında bir dizi ıslanma ve kuruma çevrimi içine girerler ve bu çevrimler esnasında çok düşük pH koşullarına maruz kalabilirler. Dolayısı ile yağmur suyunun ulaştığı son pH, aerosollerin geçirdiği ıslanma/kuruma çevrimleri sırasında bazik türlerle olan tepkimeler veya aerosoller üzerinde su buharının yoğunlaşmasına bağlı olarak meydana gelen seyrelme neticesinde aerosolün atmosferde uğradığı değişik pH koşullarını yansıtmaz.

Sahra kaynaklı aerosollerde demirin çözünürlüğü, pH'ın bir fonksiyonu olarak laboratuvar koşullarında bulut içi çevrim süreçleri simüle edilerek incelenmiş (Spokes ve Ark. 1995), ve düşük pH'lerde demirin hızlı çözündüğü ve ardıl pH değişimleri ile yaratılan çevrimlerin, demirin çözünürlüğünü arttırdığı ortaya konmuştur. Dolayısı ile demirin çözünürlüğü, mineral aerosollerin havada uğradığı değişimlere kuvvetle bağlıdır ve çözünürlüğün açıklanabilmesi için basit pH-çözünürlük ilişkisi yeterli değildir.

Çizelge 20'de çözülmüş Fe(II) ve Fe(III) türleri arasında zayıf bir korelasyon olduğu göze çarpmaktadır. AAS.Fe_{Ts}, çözülmüş demirden ziyade koloidal demiri temsil eden değerlerdir (Bölüm C.7.1) ve Çizelge 20'den de görüleceği gibi bu parametre ile gerçek çözülmüş demir türleri Fe (II+III) arasında bulunması gereken korelasyon hiç yok denebilecek kadar azdır. Bu durum AAS.Fe_{Ts} derişimlerine karşı Fe (II+III) derişimlerinin grafiğe geçirildiği Şekil 41'den de anlaşılmalıdır.



C.5. Yağmur Sularının Asitliği ve İletkenliği

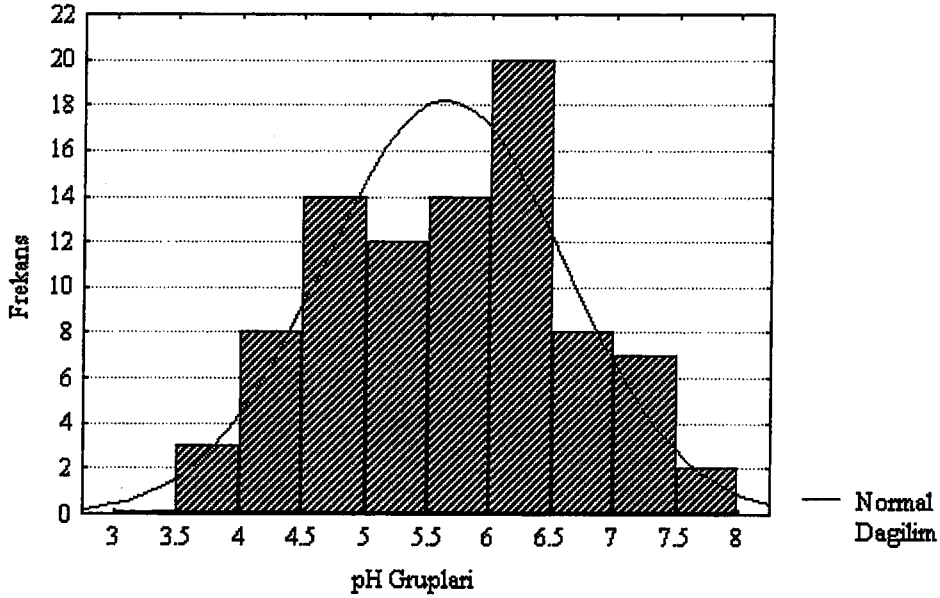
C.5.1. pH ve İletkenlik

Atmosferde bulunan asidik ve bazik bileşenlerle yağmur suyu arasında gerçekleşen asit-baz tepkimeleri yağmur suyunun pH'ını belirler. Havadaki HNO₃ ve H₂SO₄ bileşenleri ile bunların gaz fazındaki önsürücüleri (NO_x ve SO_x) yağmur suyunda çözünerek ortama H⁺ iyonları sağlar (Likens ve Ark. 1979), dolayısı ile pH düşer. Asidik bileşenler NO₃⁻ ve SO₄⁼ iyonlarına dönüşür.

Asit yağmurlarına neden olan kirletici bileşenlerin bulunmadığı temiz atmosferde bile yağın yağmur hafif asidiktir (pH=5.6). Bunun nedeni ise atmosferik CO₂'nin yağmur suyu ile verdiği denge tepkimeleridir (Galloway ve Ark. 1982, Pszeny ve Ark. 1982).

Yağmur sularının asitliğini etkileyen diğer bileşenler ise organik asit ve bazlardır fakat çoğu zaman bu bileşenlerin asitliği önemli ölçüde değiştirmedikleri ileri sürülmüştür (Keene ve Galloway, 1984). Batı Akdeniz'de yağmur suları ile yapılan çalışmada da organik asitlerin katkısının önemsiz bir seviyede olduğu fakat Güney Atlantik Okyanusundan toplanan yağmur sularında ise bu katkının ihmal edilemeyecek boyutlarda olduğu bildirilmiştir (Losno ve Ark. 1991). Güney Amerika ekvatorial ormanlarından gelen hava kütlelerinin taşıdığı yağmur sularında hesaplanan H⁺ derişimleri, ölçülen değerlerden düşüktür. Tüm bu bileşenlerin atmosferik derişimleri yer ve zaman açısından büyük değişkenlik gösterdiği için yağmur sularının pH değerleri de yerel ve zamansal olarak geniş bir aralıkta değişim sergiler. Örneklem dönemi boyunca ölçülen tüm pH değerlerine ait frekans dağılımı Şekil 42'de sunulmuştur.

Şekil 42'den de görüleceği gibi yağmur örneklerinin %3'ünün pH'ı 4.0'ün altındadır. Asidik olarak tanımlayabileceğimiz (pH ≤ 5) örneklerin oranı ise %28 dir. Yağmur örneklerinin yarıdan fazlasının (%58) pH'ı 5.5 değerinin üzerindedir.



Şekil 42. Yağmur örnekleri pH değerlerine ait frekans histogramı ve normal dağılımı gösteren çan eğrisi.

Akdeniz genelinde yağmur sularının pH'ının havadan yıkanan materyalin türüne kuvvetle bağımlı olduğu gösterilmiştir (Batı Akdeniz için Loye-Pilot ve Ark. 1986; Doğu Akdeniz için Al-momani, 1995). Örneğin, Batı Avrupa'yı süpüren hava kütlelerinin getirdiği yağmur sularının şehirsiz kirliliğin göstergesi olan siyah partiküller içerdiği ve bu yağmurların pH'ının 4.1-5.6 arasında değiştiği gösterilmiştir (Loye-Pilot ve Ark. 1986). Bu durumun tersine Kuzey Afrika'yı süpüren hava kütlelerinin taşıdığı yağmur sularının ise kızıl sahra tozları içerdiği ve pH değerlerinin, sahra tozlarındaki kalsit'in (CaCO_3) çözünmesine bağlı olarak 6 hatta 7'ye kadar yükseldiği bildirilmiştir.

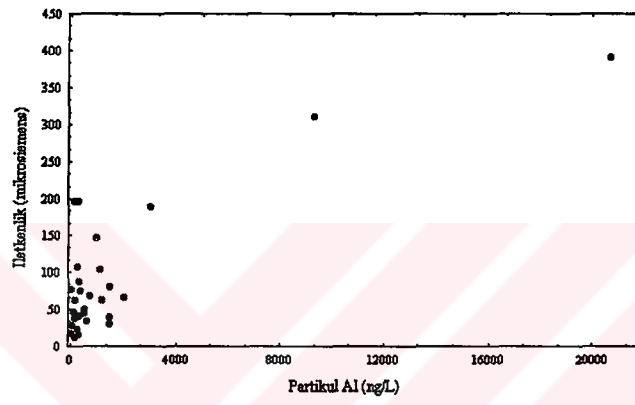
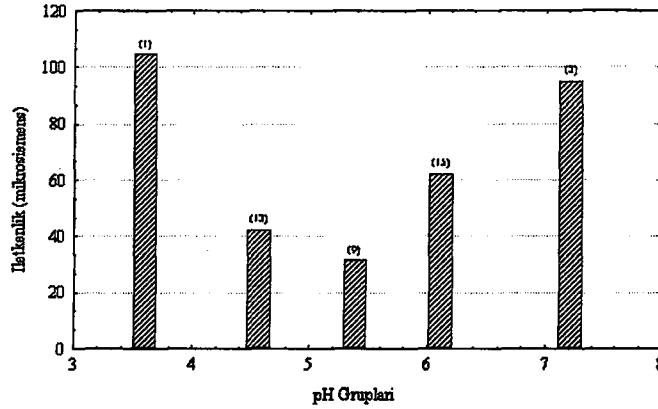
Bu çalışmada da yağmur suyu örneklerinin yarıdan fazlasında gözlenen yüksek pH değerleri, yine aynı şekilde "Kuzey Afrika'dan kaynaklanan kalsit içeriği yüksek mineral tozların Kilikya Baseni'ne taşınımı ile" açıklanabilir. Hava kütlelerinin kaynaklandığı Batı Akdeniz'e taşınan Sahra tozlarının X-ray diffraction ile yapılan minerolojik analizi, bu tozun %5-30 arasında değişen oranlarda kalsit içerdiğini ortaya koymuştur (Loye-Pilot ve Ark. 1986).

Erdemli istasyonundan toplanan yağmur sularının pH değerleri 3.5-7.6 arasında değişmektedir (Çizelge 19) ve pH değerleri geometrik ortalaması 5.5 bulunmuştur. Yağmur sularında özellikle çözülmüş bileşenlerin derişimi, örneklenen yağmur hacmine kuvvetle bağımlı olduğundan (Bölüm C.3) pH değerlerinin hacim ağırlıklı ortalamalarını hesaplayabilmek amacı ile pH değerleri önce H_3O^+ derişimi cinsinden ifade edilmiş ve bu değerler örnek hacmi ile çarpıldıktan sonra toplanarak toplam yağmur suyu hacmine bölünmüştür. Örnekleme dönemi boyunca ölçülen pH değerlerinin hacim ağırlıklı ortalaması 4.95'dir.

Yağmur sularının iletkenliği, iyon derişimine, iyonik yük ve iyon hareketliliğine bağılıdır. İletkenlik ölçümleri, örneğin çözülmüş katı içeriğindeki derişimleri tahmin etmede pratik bir yol sağlar. İnorganik asitler, bazlar ve tuzlar iletkenliğe katkıda bulunurlar. Ampirik bir faktör yardımı ile iletkenlik ölçümlerinden su örneğindeki çözülmüş mineral içeriği kabaca tahmin edilebilir. İletkenlik birimi iki şekilde verilebilir:

$$1 \text{ mS/m} = 10 \text{ } \mu\text{mhos/cm}$$

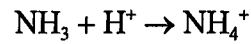
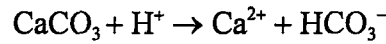
Yağmur sularında ölçülen iletkenlik değerleri 12.9-391.0 μS aralığında değişmektedir (Çizelge 19). Mineral toz içeriği yüksek olan örneklerin iletkenlik değerleri oldukça yüksektir. Örneğin sarı renkli filtre kağıdına sahip 18 yağmur suyunda ölçülen iletkenlik değerlerinin geometrik ortalaması (133.4 μS) olup, bu değer tüm yağmur sularına ait geometrik ortalamadan (51.4 μS) 2.5 misli daha yüksektir. Çizelge 20'de iletkenlik değerlerinin, Fe(III) ve AAS.Fe_{Ts} dışındaki tüm parametrelerle çeşitli derecelerde korelasyon içinde bulunduğu görülmektedir. pH gruplarına ve partikül Al (mineral toz yükü) derişimlerine bağılı olarak iletkenlik değerlerindeki derişim Şekil 43'de gösterilmiştir. Sütunlar üzerinde parantez içinde verilen sayılar, pH gruplarına ait örnek sayısını işaret etmektedir.



Şekil 43. Yağmur sularında ölçülen iletkenlik değerlerinin pH gruplarına ve Al_{par} derişimlerine bağılı değişimi.

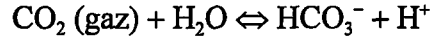
C.5.2. Asitliğin Nötralizasyonu

Atmosferde mevcut olan aerosol kalsit (CaCO₃) ve gaz fazındaki amonyak (NH₃) gibi alkali türler, yağmur suyundaki hidronyum (H₃O⁺) iyonları ile tepkimeye girerek sırası ile bikarbonat HCO₃⁻ ve amonyum NH₄⁺ iyonları oluştururlar (Loye-Pilot ve Ark. 1986; Mamane ve Ark. 1987). Bu tepkimeler pH'in yükselmesine neden olur.



Yağmur suyunda ölçülen amonyum derişimi, yağmur damlaları ile etkileşen NH₃ (amonyak) miktarını göstermesine rağmen, ölçülen bikarbonat derişimi,

gerçekte tepkiyen kalsit miktarının göstergesi değildir. Çünkü havanın doğal bileşenlerinden CO₂ de aşağıdaki denge tepkimesi uyarınca ortama bikarbonat iyonları sağlar.



Fakat kalsitin suda çözünmesi ile bir mol kalsiyum iyonuna karşılık bir mol de bikarbonat iyonu açığa çıktığı için yağmur sularında ölçülen kalsiyum iyonu derişiminin alkali girdileri daha iyi temsil ettiği düşünülebilir.

Ölçülen nitrat ve amonyum derişimleri, doğrudan atmosferde mevcut nitrik asit ve amonyak miktarlarını yansıtmasına rağmen sülfat ve kalsiyum derişimleri için durum biraz daha karmaşıktır. Çünkü bu iyonların atmosferik derişimlerine deniz tuzu kaynaklarından olan katkılar ihmal edilemeyecek seviyededir.

Batı Akdeniz'de yapılan çalışmalarda yağmur sularının genelde kalsit içeriği yüksek Sahra tozları ile nötrleştirildiği bulunmuştur (Loye-Pilot ve Ark. ,1986; Losno ve Ark. 1991). Öte yandan Türkiye'nin Ege Bölgesi'nde, İzmir yakınlarında tarımsal fakat endüstriyel kirlilik etkisi altındaki bir alanda yapılan çalışmada yağmur sularının NH₃ ile nötrleştirildiği bildirilmiştir (Al-momani ve Ark. 1995).

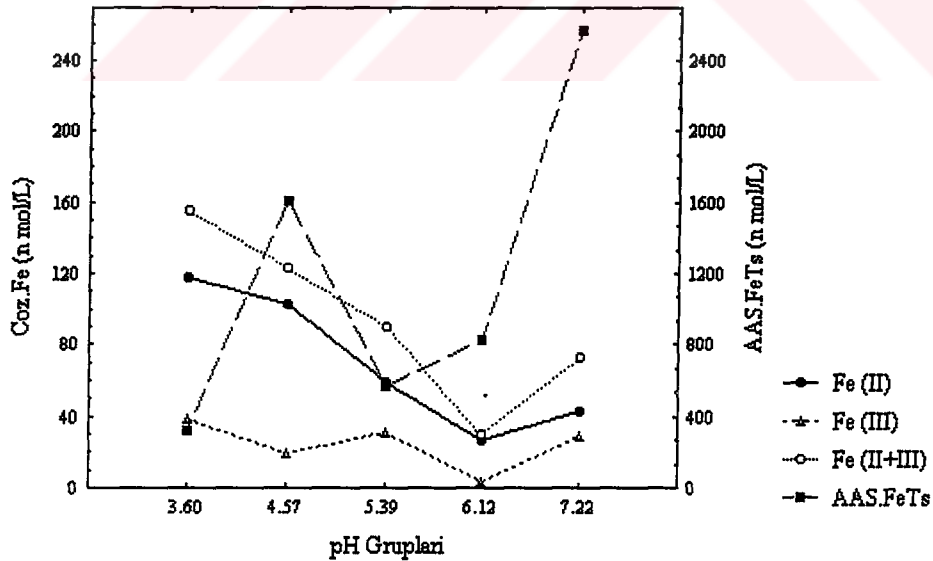
Doğu Akdeniz'de, Antalya'dan toplanan yağmur sularında yapılan iyon analizleri, ölçülen nitrat iyonu derişimlerinin %64'ünün HNO₃ şeklinde, sülfat derişimlerinin ise çok küçük bir kesiminin H₂SO₄ şeklinde bulunduğunu ortaya koymuştur (Al-momani, 1995). Bu sonuçlar Doğu Akdeniz yağmur sularındaki asitliğin daha ziyade HNO₃'den ileri geldiğini göstermektedir. Aynı çalışmada nitrat iyonlarının %36'sı ile sülfat iyonlarının %11'inin Ca²⁺ ile birleştiği ve asitliğin daha ziyade kalsit ile nötrleştirildiği bulunmuştur. NH₄⁺ ile birleşen nitrat ve sülfat kesiminin çok düşük oluşu, genel nötrleşme süreci içerisinde NH₃'ün katkısının önemsiz olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada da yağmur sularında artan mineral toz derişimine bağlı olarak pH değerlerinde gözlenen yükselme (Bölüm C.5.3, Şekil 44b), Kilikya Baseni yağmur sularının nötralleşmesine neden olan en önemli bileşenin yerel ya da Kuzey Afrika kaynaklı kalsit içeriği yüksek mineral toz olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

C.5.3. Ölçülen Derişimlerin pH'a Bağlı Değişimi

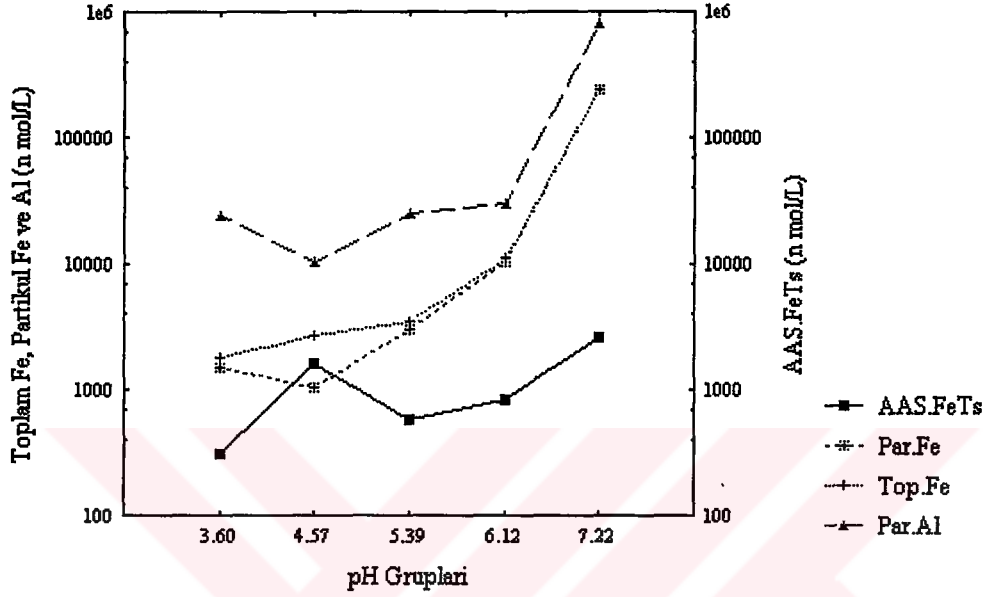
pH, eser elementlerin yağmur suyu içinde partikül-çözünmüş fraksiyon çeşitliliğini kontrol eden önemli bir parametredir (Losno ve Ark. 1988; Chester ve Ark. 1990). Genel olarak yağmur suyunun pH'ı düştükçe eser elementlerin çözünmüş fraksiyonlarına ait derişimler yükselmektedir.

Yağmur suları, pH değerlerine göre gruplandırılmış ve çözünmüş demir türleri ile partikül demir ve Alüminyum derişimlerinin hacim ağırlıklı ortalamaları, pH gruplarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 44a ve 44b).



Şekil 44a. Çözünmüş demir derişimlerinin hacim ağırlıklı ortalamalarının pH'a bağlı değişimi.

Şekil 44a'da çözünmüş Fe türlerinden özellikle Fe(II) derişimlerinin pH'a bağlı bir değişim göstermesi dikkat çekicidir. En yüksek Fe(II) derişimleri asit yağmurlarında ölçülmüştür. Fe(III) derişimleri ise değişen pH ile birlikte belirgin bir değişim göstermemektedir. Benzer durum AAS.Fe_{Ts} derişimleri için de geçerlidir.



Şekil 44b. Toplam Fe, partikül Fe ve partikül Al ile AAS.Fe_{Ts} derişimlerinin pH'a bağlı değişimi.

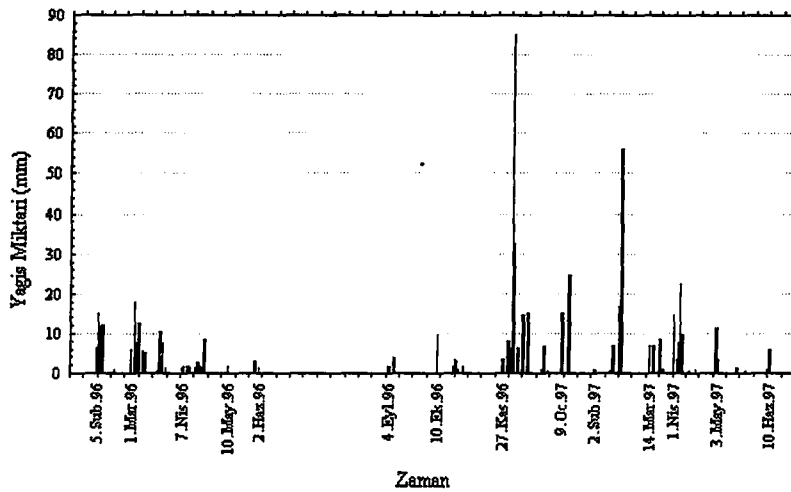
Şekil 44b'deki derişimler, karşılaştırma amacı ile logaritmik ölçekte sunulmuştur. Toplam ve partikül Fe ile partikül Al değerlerinin pH gruplarına göre benzer bir değişim sergilemesi beklenen bir sonuçtur. Atmosferdeki mineral toz yüküne bağlı olarak Erdemli istasyonundan toplanan yağmur sularının Partikül Al ve Toplam Fe derişimleri de yükselmekte ve mineral tozun yüksek kalsit içeriği, pH değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır. Partikül Al ve Toplam Fe ile pH arasındaki korelasyon katsayıları sırası ile 0.42 ve 0.48 bulunmuştur (Çizelge 20). Partikül Al ve Fe fraksiyonları ile pH arasında mevcut olan pozitif korelasyon, çözünmüş Fe fraksiyonu ile pH arasında geçerli değildir ($R=-0.12$). Genel olarak Şekil 44a ve 44b, Toplam Fe derişimlerinin AAS.Fe_{Ts} derişimlerinden 10^1 hatta 10^2 basamak seviyesinde daha yüksek, gerçek çözünmüş Fe türlerinin ise AAS.Fe_{Ts} derişimlerinden 10^1 basamak seviyesinde daha düşük olduğunu göstermektedir.

C.6. Zamansal Değişkenlik

C.6.1. Yağış

Akdeniz iklimi genelde yazları sıcak ve kurak kışları ise ılık ve yağışlı olarak tanımlanır. Kış mevsimindeki yağışlar, bu mevsimde gelişen siklonik fırtınaların, çoğunlukla Doğu Akdeniz üzerinde gözlenen antisiklonik hava kütlelerini bloke ettiğinde meydana gelir (Martin ve Ark. 1984). Yağışlar, özellikle kış sonu, ilkbahar başlangıcında yoğunluk kazanmakta ve bu dönemlerde hava kütleleri çoğunlukla Orta Avrupa üzerinden kaynaklanmaktadır. Fakat bazen, Atlantik üzerinde oluşan derin bir alçak basınç alanı Kuzey Afrika üzerine sarkarak Güney-Batı yönünden Akdeniz üzerinde şiddetli bir hava akımına neden olur (Dayan ve Miller, 1989; Guerzoni ve Ark. 1989) ve bu olaylar neticesinde kış döneminde (Ekim-Mayıs ayları arasında) Sahra üzerinden Akdeniz'e doğru hareket eden toz fırtınaları meydana gelir (Bucher, 1989). Bu dönemde aynı zamanda episodik toz taşınımları ile siklonik fırtınalara eşlik eden şiddetli yağış olayları da gözlenmektedir.

Bu çalışmada da Kilikya Baseni'ne yağan yağmurların Ekim-Mayıs ayları arasında yoğunluk kazandığı ve bölgenin genel klimatolojik koşullarına uyum gösterdiği bulunmuştur (Şekil 37). Şekil 45'de ise Erdemli istasyonuna Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında yağan günlük yağmur miktarı zaman serisi görülmektedir.

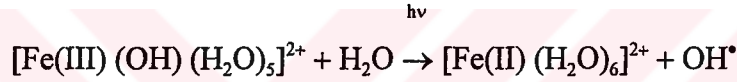


Şekil 45. Erdemli istasyonuna düşen günlük yağış miktarı (mm) zaman serisi.

C.6.2. Gece-Gündüz Değişimi

Weschler ve Ark. (1986), atmosferik su damlacıkları içinde bulunan temel Fe(III) bileşiklerinin $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ve $[\text{Fe}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ kompleksleri olduğunu ve bu komplekslerin dağılımını etkileyen temel faktörün pH olduğunu ileri sürmektedir. pH 2.5-5.0 arasında en fazla bulunan Fe(III) türü, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (veya kısaca FeOH^{2+}) kompleksidir.

Yağmur, sis ve bulut içindeki Fe(III) bileşiklerinin fotokimyasal tepkimelerle indirgenerek Fe(II)'ye dönüştüğü ve bu arada önemli bir atmosferik oksitleyici olan OH^\bullet radikalleri açığa çıkardığı bilinen bir olaydır (Faust ve Hoigne, 1990; Faust ve Zepp, 1993).

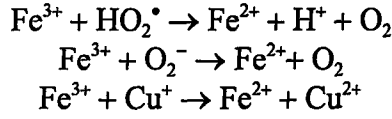


Atmosferik su damlacıklarında ölçülen Fe(II) derişimleri için bir diğer kaynak, atmosferde en bol bulunan organik ligandlardan oksalat ile Fe(III)'ün oluşturduğu Fe(III)-oksalat, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ kompleksidir. Işığa oldukça duyarlı olan bu bileşik demir-hidroksit kompleksleri gibi fotoliz yolu ile Fe(II)'ye indirgenir (Zuo ve Hoigne, 1992).

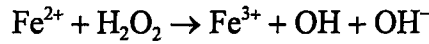
Yukarıdaki fotokimyasal tepkimelere ek olarak yağmur damlaları içinde Fe(III) kompleksleri aynı zamanda ortamda mevcut olan hidroperoksi/süperoksit radikalleri ile ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^-$) veya geçiş metallere Cu(I) ile kimyasal tepkimeler yolu ile de Fe(II)'ye indirgenmektedir ve günışığında fotokimyasal tepkimelerle eşzamanlı yürüten bu kimyasal tepkimelerle Fe(III)-oksalat komplekslerinin fotoliz hızı, Fe(II)'nin oksitlenme hızından daha yüksektir (Sedlag ve Hoigne, 1993). Bu nedenle atmosferde günışığında yapılan ölçümlerin tümünde gözlenen baskın demir türü, Fe(II)'dir. Gece ise fotokimyasal tepkimelerin yerini Fenton tepkimesi adı verilen tepkime alır ve Fe(II) nispeten düşük hızlarla H_2O_2 ile veya O_3 ile Fe(III)'e

yükseltgenir, dolayısı ile atmosferik su örneklerinde gece ölçülen Fe(II) derişimleri gündüz ölçümlerine kıyasla daha düşük bulunur.

Kimyasal indirgenme tepkimeleri:



Fenton tepkimesi:



Barbados'ta mineral aerosol örnekleri ile yapılan bir çalışmada çözünmüş Fe(II) derişimlerinin gece/gündüz çevrimi içinde tutarlı bir değişim gösterdiği ve gündüz toplanan mineral aerosol örneklerinde, gece toplananlara oranla iki misli daha fazla Fe(II) derişimleri ölçüldüğü bildirilmiştir (Zhu ve Ark. 1993b).

Fe(II) derişimleri üzerinde fotokimyasal tepkimelerin önemli rol oynadığı düşünülerek Erdemli istasyonundan toplanan yağmur örneklerinde gece-gündüz ayırımına gidilmiş ve örnekleme dönemi boyunca 22 adet gece, 44 adet gündüz örneğine ait hacim ağırlıklı ortalama derişimler (nmol/L) Çizelge 21'de karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.

Çizelge 21. Gece ve gündüz toplanan yağmur sularında ölçülen çözünmüş demir türleri hacim ağırlıklı ortalama derişimleri.

Parametre	GECE (22)	GÜNDÜZ (44)
Yağış (mm)	232.1	233.0
PH	5.14	6.37
Fe(II)	40.2	64.2
Fe(III)	19.3	19.3
Fe (II+III)	59.1	83.5

Bölüm C.5.3'de özellikle Fe(II) derişimleri ile pH arasında ters bir ilişki olduğu ve artan pH ile birlikte Fe(II) derişimlerinde önemli bir azalma meydana

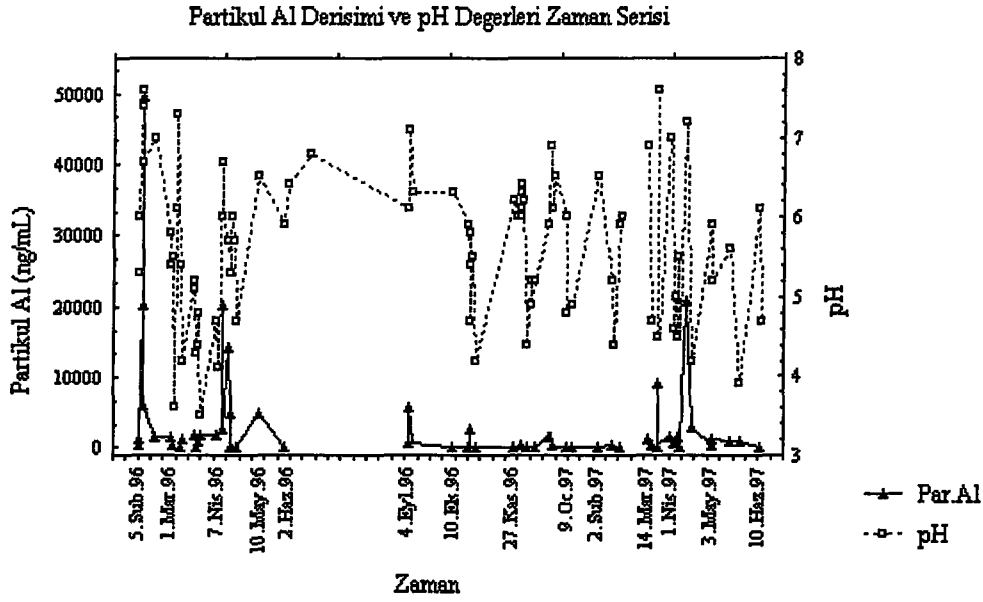
geldiği gösterilmiştir. Gece ve gündüz toplanan yağmur örneklerinin Fe(III) derişimleri arasında hiç bir farklılık yokken gündüz örneklerine ait Fe(II) derişimlerinin hacim ağırlıklı ortalaması gece örneklerinden yaklaşık %60 oranında daha yüksek bulunmuştur. Gündüz örneklerinin ortalama pH değeri, gece örneklerinden bir birim daha fazla olmasına rağmen bu sonucun gözlenmesi, Fe(II) nin oluşumu için ışık yolu ile indirgenmenin anahtar tepkime olduğu tezini desteklemektedir.

C.6.3. Zaman Serileri

Yağmur suyunda ölçülen derişimler, bir dizi faktöre bağı olarak değışmektedir. Bu faktörler, başta yağış miktarı, rüzgar hızı, yönü ve bölgeyi etkisi altına alan hava kütlelerinin izlediği yol gibi meteorolojik parametreler olmak üzere bu bileşenlerin doğal ve antropojenik kaynak şiddetleri ile yağış öncesi atmosferdeki derişimleri şeklinde sıralanabilir. Bütün bu faktörlere bağı olarak yağmur suyunda ölçülen tüm parametrelerin derişimleri, mevsimsel ve günlük temelde ve hatta aynı yağış olayı içinde bile değışim göstermektedir. Dolayısı ile literatürde verilen yıllık ortalama derişimler, tüm bu faktörleri içermemesi açısından fazla bir anlam taşımamaktadır. Bu bölümde her yağmur örneğine ait derişimler zaman serisi içinde karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir.

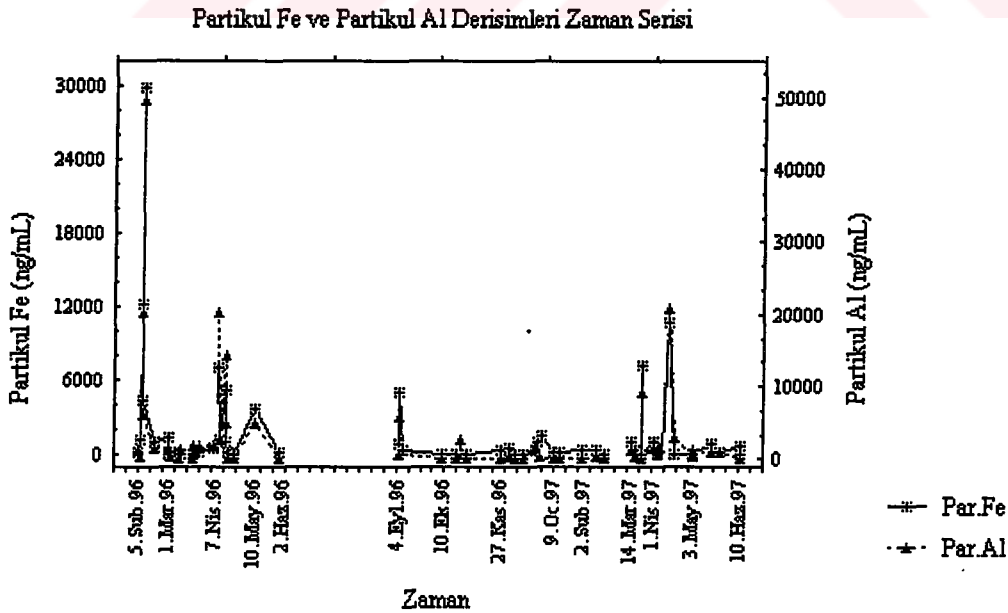
Erdemli istasyonunu yağmur sularında ölçülen çözünmüş ve partikül tür derişimleri kıyaslamalı olarak ve zaman serisi şeklinde sunulmuştur. Şekil 46, Partikül Al derişimlerine bağı olarak pH değerlerinde meydana gelen değışimi göstermektedir.

Şekil 46'da Al derişiminin pik verdiği yağmur sularının pH değerlerinin 6'nın üzerinde olduğu görülmektedir. Partikül Alüminyum derişimi ile pH değerleri arasındaki korelasyon ($R=0.42$) bu sonucu desteklemektedir. pH değerlerinde meydana gelen bu yükselmenin nedeni Bölüm C.5.2'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



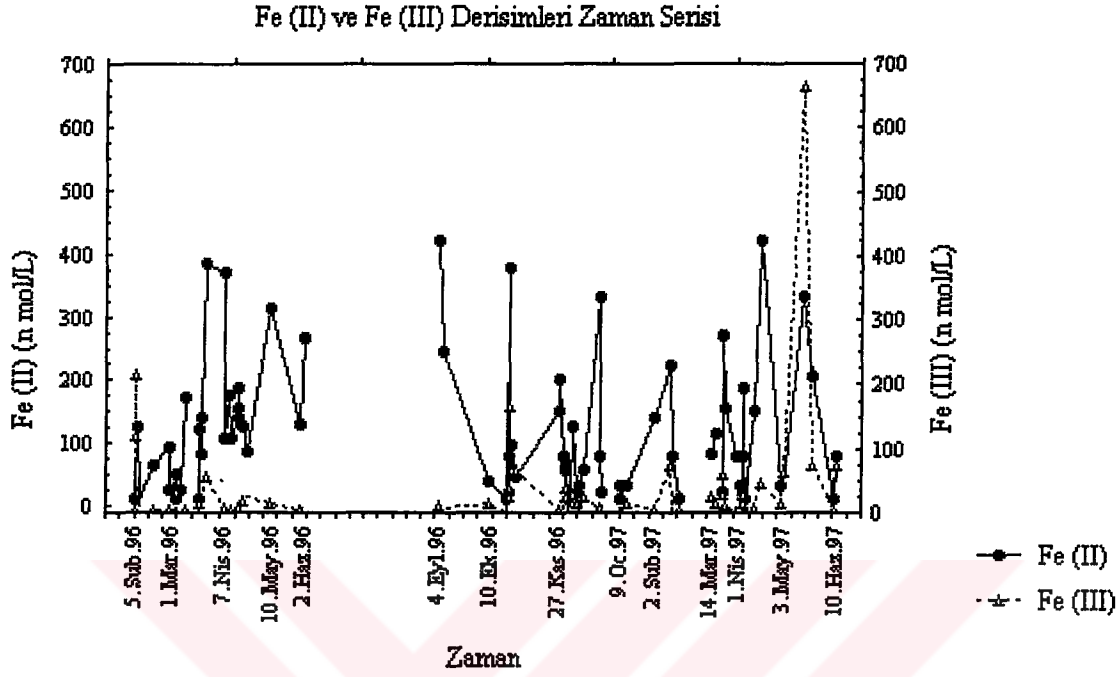
Şekil 46. Partikül Al derişimlerine bağlı olarak yağmur suyu pH değerlerinde meydana gelen değişimin zaman serisi.

Şekil 47’de Partikül Fe derişimleri ile Partikül Al derişimleri zaman serisi aynı grafik üzerinde görölmektedir. Her ikisi de toprak kökenli olan bu elementlerin partikül fraksiyon derişimlerinin birbirlerine paralel bir değişim sergilemesi beklenen bir sonuçtur.

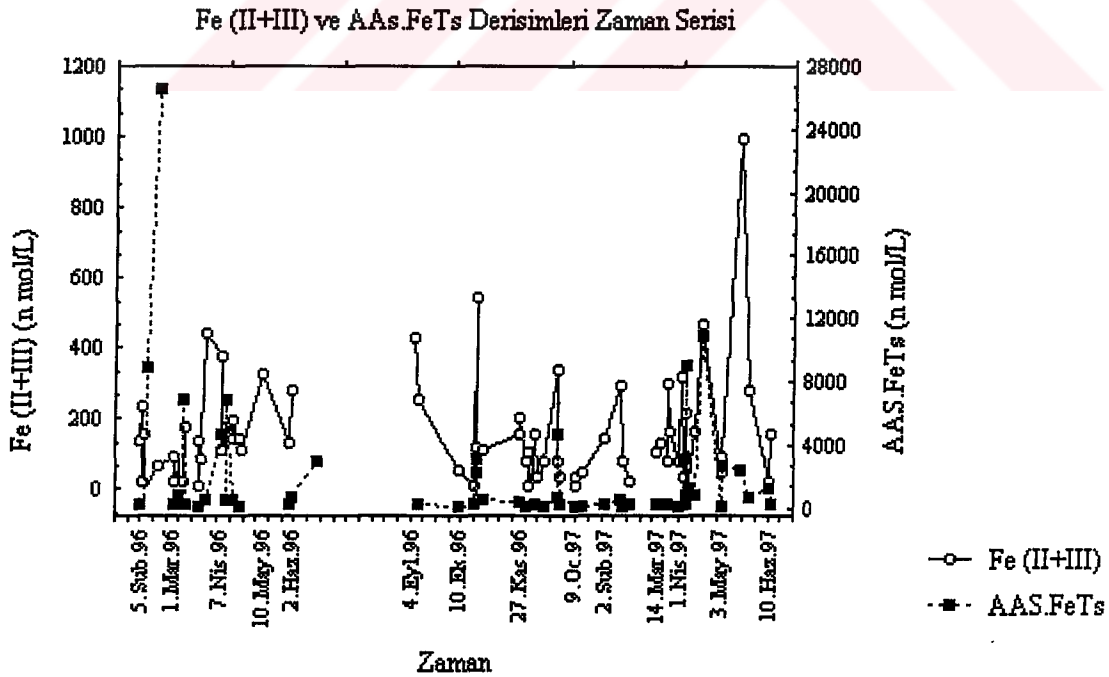


Şekil 47. Partikül Fe ve Partikül Al derişimleri zaman serisi.

Şekil 48 ve Şekil 49'da sırası ile Fe(II) ve Fe(III) derişimleri ile Fe(II+III) ve AAS.Fe_{Ts} derişimleri zaman serileri karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir.

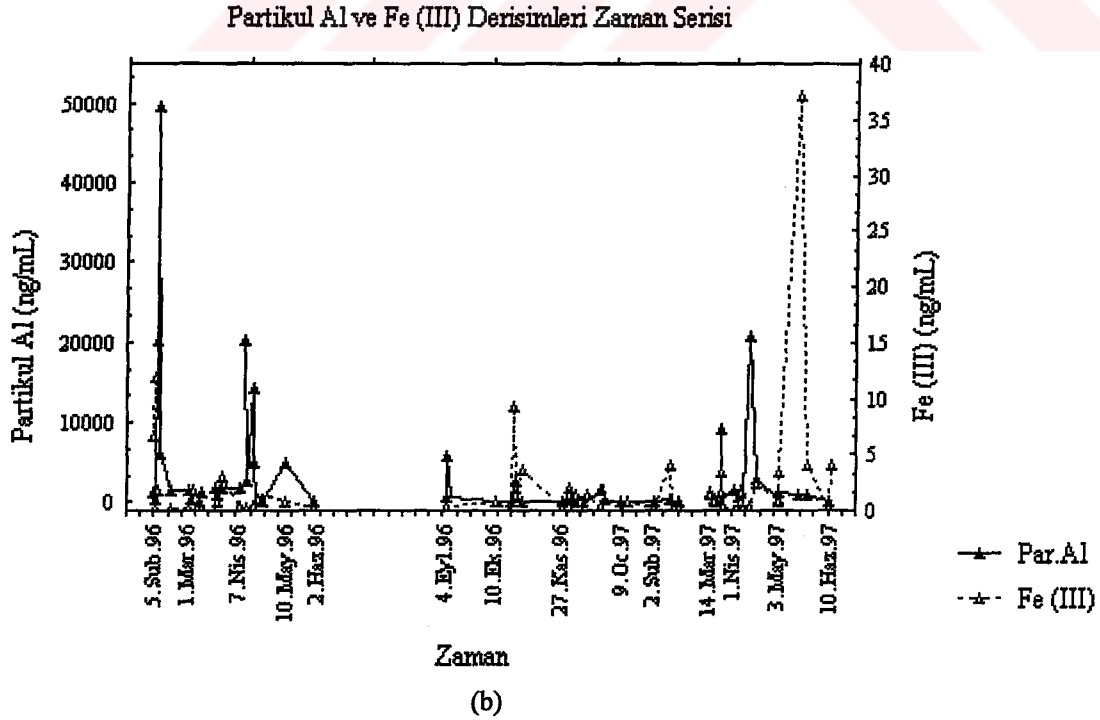
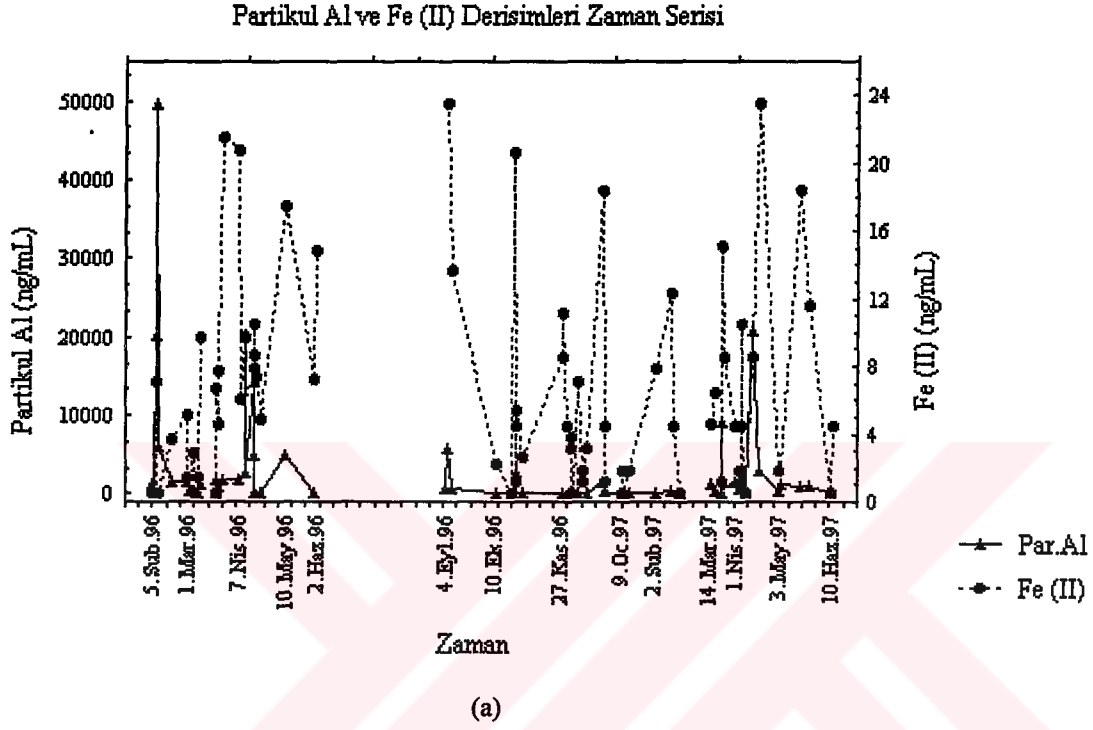


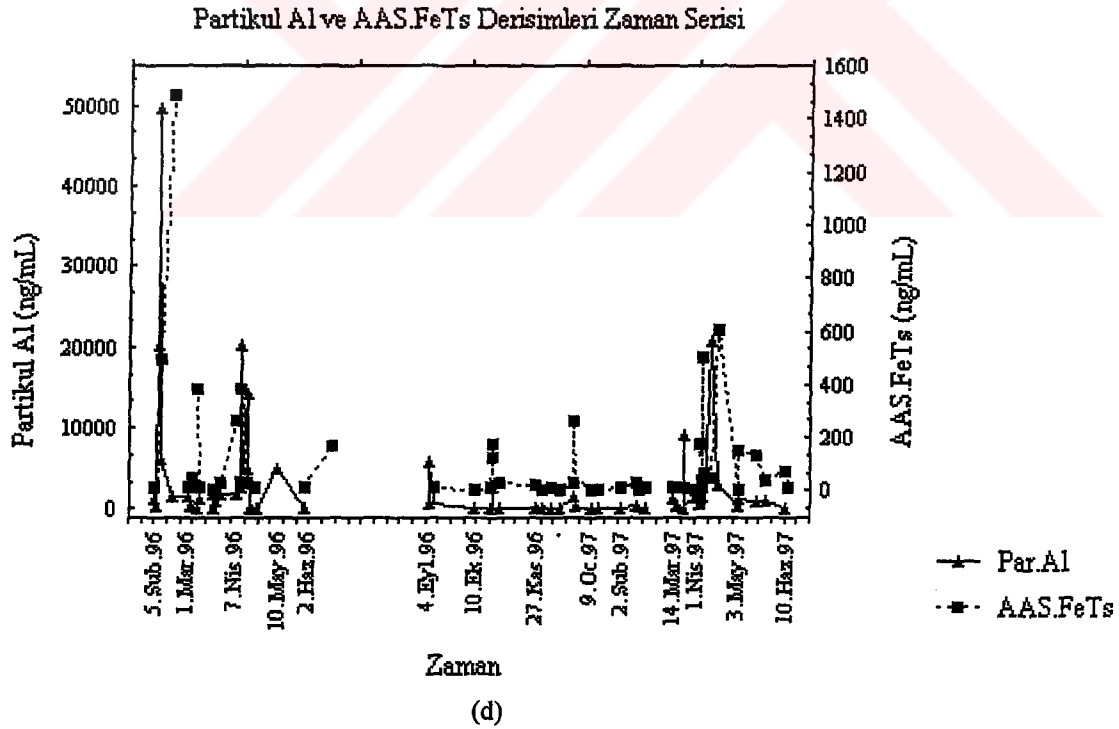
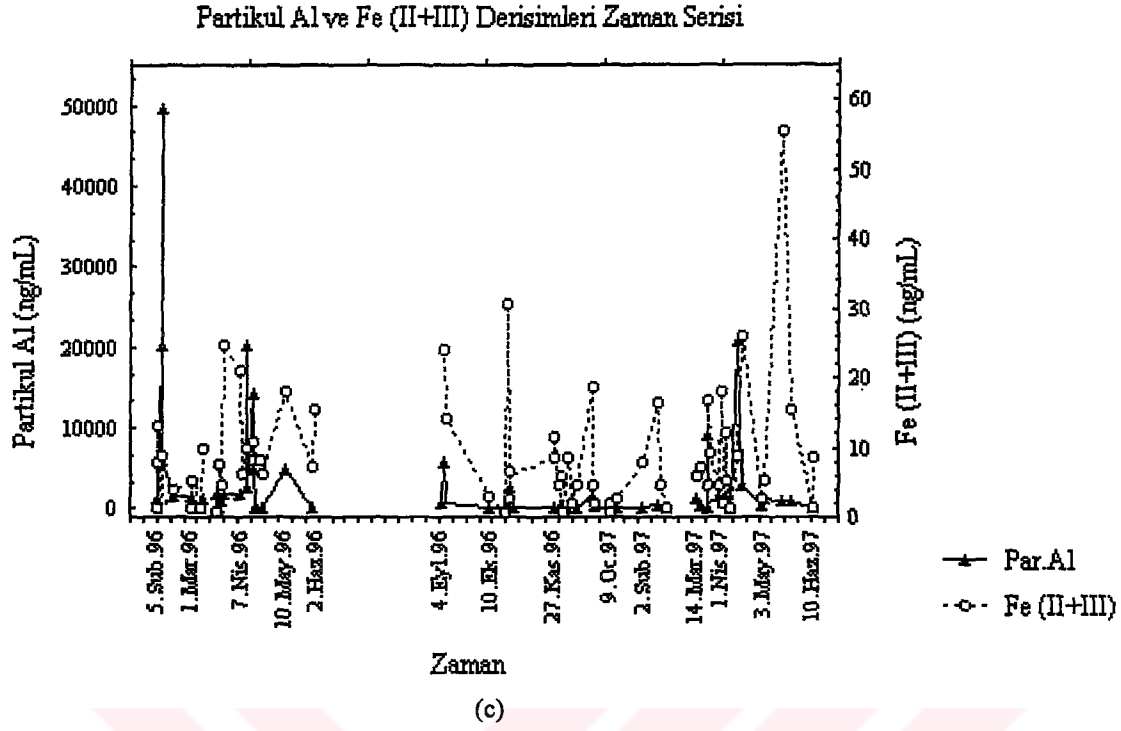
Şekil 48. Fe(II) ve Fe(III) derişimleri zaman serisi.



Şekil 49. Fe(II+III) ve AAs.Fe_{Ts} derişimleri zaman serisi.

Şekil 48 ve Şekil 49'da görüldüğü gibi çözülmüş demir türleri arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Çizelge 20'de Fe(II) ile Fe(III) derişimleri (0.27) ve Fe(II+III) ile AAS.Fe_{Ts} derişimleri (0.10) arasındaki korelasyon katsayılarının çok düşük oluşu da bu sonuçları desteklemektedir.





Şekil 50. Partikül Al derişimlerine karşı (a) Fe(II), (b) Fe(III), (c) Fe(II+III), (d) AAS.Fe_{Ts} derişimleri.

Atmosferdeki mineral toz yükünün çözünmüş demir derişimleri üzerinde herhangi bir değişime neden olup olmadığını anlayabilmek için yağmur sularında ölçülen ve mineral toz göstergesi olan partikül Alüminyum derişimlerine karşı sırası ile Fe(II), Fe(III), Fe(II+III) ve AAS.Fe_{Ts} derişimleri grafiğe geçirilmiş ve yukarıda, Şekil 50’de zaman serisi şeklinde sunulmuştur.

Şekil 50’den de görüldüğü gibi mineral toz, çözünmüş Fe türlerinden Fe(II), Fe(III) ve dolayısı ile Fe(II+III) derişimleri ile eşzamanlı bir değişim göstermemekte, fakat AAS.Fe_{Ts} derişimleri, bir faz farkı ile mineral toz yüküne paralel bir değişim sergilemektedir.

C.6.4. Mevsimsel Ortalamalar

Yağmur sularında ölçülen parametrelerin Kış (Kasım-Aralık-Ocak-Şubat), Yaz (Haziran-Temmuz-Ağustos-Eylül) ve Bahar (Mart-Nisan-Mayıs-Ekim) aylarına ait hacim ağırlıklı ortalama derişimleri Çizelge 22’de sunulmuştur. Tüm derişimler µg/L cinsinden verilmiştir.

Çizelge 22. Yağmur sularında ölçülen parametrelerin hacim ağırlıklı ortalamalarının mevsimsel değişimi.

Parametre	KIŞ	YAZ	BAHAR
Yağış (mm)	442.7	14.4	252.9
pH	5.46	4.87	4.61
Fe(II)	1.45	7.3	5.2
Fe (II+III)	1.91	10.3	6.4
AAS.Fe _{Ts}	45.2	18.7	87.2
Fe _{par}	1239	548.8	513.6
Toplam Fe	1284	582.2	598.7
Al _{par}	1882	677.9	1169

Kış aylarında toplam Fe ve partikül Al derişimleri yaz ve bahar aylarına oranla yaklaşık iki misli yüksek olmasına rağmen çözünmüş Fe(II) ve Fe(II+III)

derişimlerinin yaz ve bahar mevsimlerinden sırası ile 5 ve 3 misli düşük olduğu gör÷lmektedir. Fakat AAS.Fe_{Ts} derişimleri için aynı sonuç geçerli değildir.

C.6.5. Çözünmüş ve Toplam Demir Derişimlerinin Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

Literatürdeki çalışmalar, sis ve bulut suyunda ölçülen çözünmüş demir derişimlerinin yağmur suyuna oranla daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin Behra ve Sigg (1990), Zürih'te toplanan sis örneklerinde 3-7 pH aralığında 200 µM'a kadar çıkabilen derişimlerde Fe(II) ölçmüşlerdir. Aynı istasyondan toplanan yağmur suyu örneklerindeki Toplam Fe derişimleri ise 0.5-2.0 µM aralığında değişmektedir ve pH düştükçe Fe(II) derişimlerinin yükseldiği rapor edilmiştir. Çizelge 23'de bu tez çalışmasında yağmur suyu örneklerinde ölçülen Fe(II) derişimleri, literatürde verilen diğer sonuçlarla karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur. Çizelge 23'deki Fe(II) derişimlerinin tümü de spektrofotometrik yöntemle ölç÷lmüştür.

Çizelge 23. Dünyanın çeşitli bölgelerinde örneklenen atmosferik su örneklerinin Fe(II) içerikleri (µM).

İstasyon	Atmosferik su	Fe(II) µM
Delaware Körfezi, Los Angeles ^a	Bulut suyu	0.10-5.30
Zürih, İsviçre ^b	Sis suyu	200
Massachusetts Körfezi, Boston ^c	Yağmur suyu	0.025-0.10
Erdemli	Yağmur suyu	0.02-0.422

^aErel ve Ark. (1993), ^bBehra ve Sigg (1990), ^cZhuang ve Ark. (1995).

Çizelge 23'de, yağmur suları için verilen Fe(II) değerleri üst derişimleri arasında bir kıyaslama yapılacak olursa Erdemli istasyonunda ölçülen derişimlerin Boston'da ölçülen değerlerden dört misli yüksek olduğu görülür.

Aşağıdaki paragraflarda ise 0.45 µm filtre kağıdından süz÷ldükten sonra AAS yöntemi ile ölçülen ve literatürde çözünmüş Fe olarak tanımlanan çeşitli istasyonlardaki demir derişimleri kıyaslamalı olarak sunulmuştur. Çizelge 24'ün ilk

dört sırasında ve Kuzey Denizi için verilen toplam Fe derişimleri bulk deposition şeklinde örneklenen yağmur sularına aittir. Bu örneklerin toplam demir içerikleri, filtrelenmeden doğrudan AAS yöntemi ile ölçülmüşlerdir.

Çizelge 24'de Pasifik ve Atlantik Okyanusu kıyılarından toplanan yağmur sularında ölçülen Toplam Fe derişimlerinin karalarla çevrili istasyonlardan önemli ölçüde düşük olduğu görülmektedir. Akdenizdeki istasyonlar arasında ise aritmetik ortalamalar temelinde en yüksek AAS.Fe_{Ts} derişimleri Antalya'da, en yüksek Toplam demir derişimleri ise Erdemli'de ölçülmüştür.

Çizelge 24. Dünyanın çeşitli bölgelerinde ölçülen AAS.Fe_{Ts}, Partikül ve Toplam demir derişimleri (µg/L). Örnek sayıları parantez içinde verilmiştir.

İstasyon	AAS.Fe _{Ts}	Fe _{par}	Toplam Fe
Enewetak Atolü, Pasifik ^a	-	-	0.2-2.7
Bermuda, Atlantik ^b (18)	-	-	1.9-13.0
Minnesota-Wisconsin ^c	-	-	5.0-1400
İngiltere ^d	-	-	130-3100
Zürich, İsviçre ^e	-	-	28.0-111.7
Kuzey Denizi ^f (22)	-	-	430±500
Antalya ^g (38)	180±110	336±426	531±446
Tour du Valat ^h (45)	16±28	361±625	-
	0.6-8.3	18.0-7045	-
Erdemli (77)	82±204	1262±3832	1358±3900
	1.6-1486	4.0-29800	6.7-29800

^aArimato ve Ark. (1985), ^bJickells ve Ark. (1984), ^cPratt ve Ark., 1984: Graedel ve Ark., 1985'den, ^dPeirson ve Ark., 1974: Graedel ve Ark., 1985'den, ^eBehra ve Sigg (1990), ^fBaeyens ve Ark. (1990), ^gAl-momani (1995), ^hGuieu ve Ark. (1991).

C.7. Atmosferik Demirin Çözünürlüğü

C.7.1. Demir için Çözünürlük Tanımlaması

Eser elementlerin doğal sulardaki çözünmüş fraksiyonları, genelde 0.4-0.5 µm gözenek genişliğine sahip filtre kağıdından geçen kesimi olarak tanımlanır. Fakat çözünmüş demir için bu tanımlamanın geçerli ya da yeterli olmadığı çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur:

Wu ve Luther (1994), Kuzeybatı Atlantik sularında yaptıkları çalışmada pratik olarak; çözünmüş demirin, $< 0.2 \mu\text{m}$ 'lik fraksiyon, koloidal demirin, $0.2-0.4 \mu\text{m}$ arasındaki fraksiyon, partikül demirin ise $> 0.4 \mu\text{m}$ 'lik fraksiyon olduğunu kabul etmiş fakat demirin gerçek çözünürlüğünün bilinmediğini ileri sürmüştür. Çünkü, kabul gören kolloid tanımı, $1-1000 \text{ nm}$ boyut aralığına giren partiküller şeklindedir (Vold ve Vold, 1966: Wu ve Luther, 1994'den) ve bu tanıma göre pratikte koloidal olarak tanımlanan demir fraksiyonu gerçekte koloidal materyalin tümünü içermeyeceği gibi, çözünmüş olarak tanımlanan fraksiyon da bir miktar koloidal partikül içerecektir.

Aerosollerin atmosferde özellikle bulut içinde uğradıkları farklı koşullar (pH, iyon gücü ve bağıl nem gibi) nedeniyle yapılarında bulunan bileşikler, bir dizi çözünme-çökme-yeniden çözünme süreci içine girerler. Deniz sınır tabakasında çok hızlı cereyan eden konvektif karışım süreçleri esnasında mineral çözelti içinde bulunabilecek olan Fe(III) bileşikleri arasında denge sabiti en düşük olanlar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Fe_2O_3 bileşikleridir (sırası 3.16×10^{-4} , 1.74×10^{-4}) ve yukarıda bahsedilen çevrim süreçleri esnasında pH değişimine bağlı olarak ilk çökecek olan bileşikler yine denge sabiti en düşük olan hematite ve demir sülfattır (Zhu ve Ark. 1992).

Literatürde demirin çözünürlüğü ile ilgili çalışmaların çoğunda $0.4 \mu\text{m}$ gözenek genişliğinde filtre kullanılmıştır ve bu çalışmalarda çözelti içine son derece küçük koloidal partiküller şeklinde yayılmış bulunan hematite'in büyük bir kısmı büyük olasılıkla filtre kağıdından geçerek gerçekte çözünmediği halde çözünmüş demir olarak değerlendirilmiştir. Oysa 0.45 ve $0.05 \mu\text{m}$ 'lik filtre kağıdından süzülerek ölçülen Fe(III) derişimleri arasında 10^1 basamak seviyesinde bir farklılık olduğu bildirilmiştir (Byrne ve Kester, 1976).

Erel (1991), asidik veya nötral koşullardaki doğal sularda çözünmüş element fraksiyonunu partikül kesimden tamamen ayırabilmek için ultra-filtrasyon ya da diyaliz membran kullanılması gerektiğini ve demirin daha ziyade $0.025 \mu\text{m}$ 'den büyük partiküllere yapıştığını bildirmektedir. Mississippi Nehrinde (Shiller ve

Boyle, 1987; Sivan ve Ark., 1998'den) ve eutrophic göllerde (De Haan ve De Boer, 1986) yapılan demir ile ilgili çalışmalarda da çözülmüş demirin partikül fraksiyondan ayrılabilmesi için 0.025 μm 'lik filtreler kullanılması gerektiği bildirilmiştir. Sivan ve Ark., (1998) de aynı şekilde sadece 0.025 μm 'den geçen demir kesiminin gerçek çözülmüş demir olabileceğini ileri sürmektedir.

Bu çalışmada yağmur suları, literatürdeki pek çok çalışma gibi 0.45 μm gözenek genişliğindeki membran filtre kağıtlarından süzölmüş ve süzöntüdeki çözülmüş demir derişimleri iki ayrı yöntemle (spektrofotometrik ve AAS) ölçölmüştür. Şekil 44a'dan da açıkça görölebileceği gibi AAS yöntemi ile ölçölen ve AAS.Fe_{Ts} olarak adlandırılan çözülmüş demir derişimleri, spektrofotometrik yöntemle ölçölen gerçek çözülmüş demir Fe(II+III) derişimlerinden 10, 20 hatta 40 kez daha yüksektir. Dolayısı ile literatürdeki pek çok çalışmada olduğu gibi AAS yöntemi ile ölçölen ve çözülmüş demir olarak tanımlanan değerler, gerçekte çözülmüş demire ait olmayıp toplanan materyalin minerolojik yapısına bağlı olarak büyük ölçüde kolloidal demir fraksiyonunu temsil etmektedir.

Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında toplanan yağmur sularında spektrofotometrik ve AAS yöntemi ile elde edilen değerler kullanılarak demirin çözünlörlük yüzdesi hesaplanmış ve Çizelge 25'de çözülmüş demir yüzdesine ait aritmetik ve geometrik ortalamalar ile hacim ağırlıklı ortalamalar, minimum ve maksimum değerlerle birlikte sunulmuştur.

Geometrik ortalamalar temelinde yağmur sularının Fe(II) içeriği %1.6 olup gerçek çözülmüş demir yüzdesi Fe(II+III) ise %2.1 dir. Hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde ise bu değer %0.4'e kadar düşmektedir. Bir diğer ilginç sonuç, literatürde 0.4 μm 'lik filtreler kullanılarak AAS yöntemi ile ölçölen ve çözülmüş demir olarak tanımlanan kesimin geometrik ortalamalar temelinde sadece %20'sinin gerçek çözülmüş demir, geri kalan %80'inin ise kolloidal demir olduğudur. Hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde aynı değerlendirme yapılacak olursa AAS.Fe_{Ts} değerlerinin yaklaşık %93.6'sının kolloidal demirden olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 25. Çözünmüş demir türlerine ait çözünürlük yüzdeleri.

Oranlar (%)	Art. ort.	Geo.ort.	VWM	Min.–Max.
Fe(II)/Toplam Fe (80)	6.10±10.8	1.56	0.31	0.002–64.4
Fe(II+III)/Toplam Fe (80)	7.51±12.6	2.10	0.40	0.005–65.4
AAS.Fe _{Ts} /Toplam Fe (76)	25.3±29.2	9.64	6.18	0.018–99.3
Fe(II)/Fe(II+III) (78)	79.8±24.9	71.6	78.20	4.2–100.0
Fe(II)/AAS.Fe _{Ts} (75)	35.7±31.7	16.6	5.02	0.11–96.5
Fe(II+III)/AAS.Fe _{Ts} (75)	43.1±35.4	20.7	6.42	0.11–99.9
Fe _{Par} /Al _{Par} (59)	56.6±41.6	34.8	60.0	22.6–161.0

Literatürde demirin çözünürlüğü ile ilgili olarak çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen çalışmalarda oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin Zürih varoşlarından toplanan sis suyu örneklerinde Fe(II), toplam çözünmüş demirin %20-90'ını oluşturmaktadır (Behra ve Sigg, 1990). Bu çalışmada ise elde edilen aynı değer %4-100 arasında değişmektedir. Zhuang ve Ark. (1992) ise Kuzey Pasifik'ten toplanan aerosol partikülleri içinde Fe(II)'nin toplam demirin %11-100'ünü oluşturduğunu (hacim ağırlıklı ortalama %56) rapor etmektedir. Kuzey Atlantik'te, Barbados'ta ise Zhuang tarafından önce ortalama %49 olarak bildirilen Fe(II) yüzdesi daha sonra Zhu ve Ark. (1993c) tarafından düzeltilerek %15 olarak rapor edilmiştir. Zhuang ve Ark. doğrudan incelememesine rağmen bu derece yüksek Fe(II)'nin varlığını fotokimyasal süreçlere bağlamıştır. Yine Barbados'ta Alizelerle taşınan Sahra tozlarını içeren aerosol filtre kağıtları özütlenmiş ve Fe(II)'nin toplam demirin %1'inden de daha düşük bir kesimini oluşturduğu gözlenmiştir (Zhu ve Ark. 1993c). Anılan çalışmada özütlenen filtre örneklerinin günışığında tutulması sonucunda Fe(II) derişimlerinin yükseldiği bildirilmiştir. Çizelge 25'de hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde Fe(II)'nin toplam demirin %0.31'ini oluşturduğu görülmektedir ve bu çalışmadan elde edilen sonuç, Zhu ve Ark. (1993c) tarafından elde edilen sonuçlarla tutarlıdır.

Demirin çözünürlüğü ile ilgili bir diğer çalışmada ise Kuzey Afrika kaynaklı aerosoller ile şehirseller aerosoller fotokimyasal indirgenmeye tabi tutulmuş ve

Fe(II)'nin Kuzey Afrika kaynaklı aerosollerde toplam aerosol demirin %0.9'unu, şehirseller aerosollerde ise %8.4'ünü oluşturduğu bulunmuştur (Jickells ve Spokes, 1995).

Daha yakın zamanda gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Barbados'tan toplanan Kuzey Afrika kaynaklı mineral aerosol filtre kağıtları pH=1 olan 1M NaCl çözeltisi ile özütlenerek demirin çözünürlüğü incelenmiş (Zhu ve Ark., 1997) ve Fe(II)'nin mineral aerosoldeki toplam demirin sadece küçük bir kesimini (ortalama %1.6) oluşturduğu bulunmuştur. Bu değer Çizelge 25'de görülen geometrik ortalama ile hemen hemen aynıdır (%1.56). Anılan çalışmada gerçek çözünmüş demir derişimleri, Fe(II+III), gece/gündüz farklılığı göstermeden mineral toz derişimine paralel bir değişim sergilemekte, Fe(II) derişimleri ise gece/gündüz değişimi ile birlikte gerçek çözünmüş demir derişimlerinden bağımsız değişmektedir. Oysa bizim sonuçlarımız mineral toz derişimi ile çözünmüş demir türleri arasında herhangi bir ilişki olmadığını ortaya koymaktadır (Bölüm C.4). Bunun dışındaki sonuçlar ise Zhu ve Ark. (1997) tarafından verilen sonuçlarla tutarlıdır.

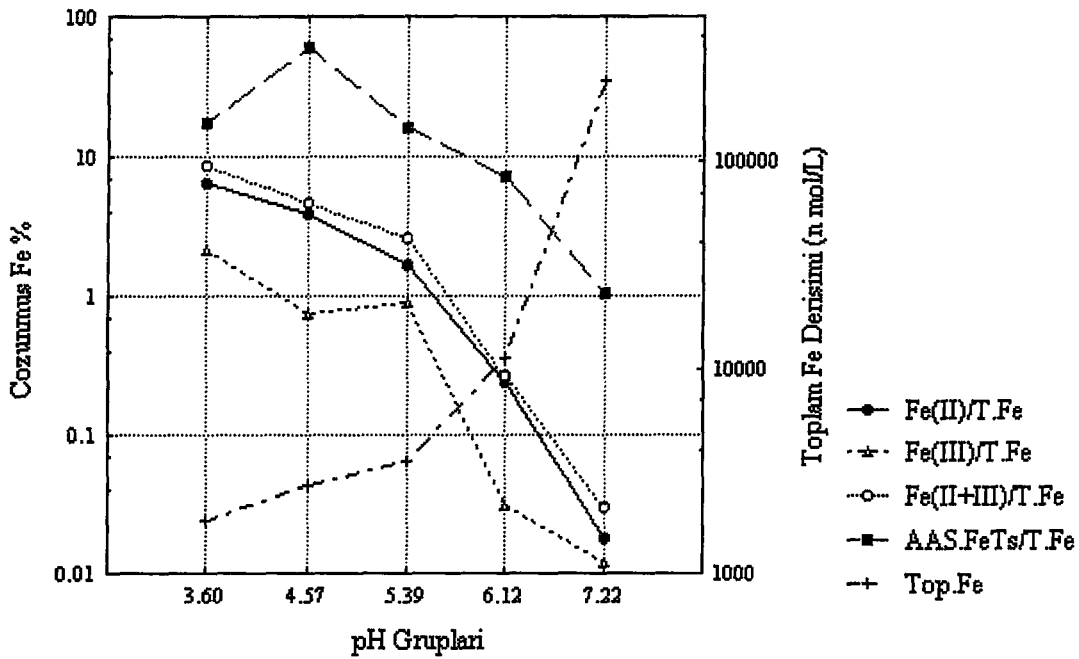
Yukarıda verilen çeşitli çalışmalar, analizlerde kullanılan yöntemler kadar (aerosol örneklerinin özütlenme yöntemi ya da yağmur sularının filtrelenme yöntemi gibi) havadan toplanan aerosol örneklerinin karakteri ve yapısal bileşiminin göz önünde tutulması gereken son derece önemli faktörler olduğunu ortaya koymaktadır. Bu tez çalışmasında, mineral toz yükünün fazla olduğu yağmur örneklerinde demirin çözünürlük yüzdesinin oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, literatürde farklı yöntemlerle gerçekleştirilen diğer çalışmalarla tutarlılık içindedir (Zhu ve Ark., 1997; Jickells ve Spokes 1995). Dolayısı ile mineral toz partikül yapısındaki demirin yapısal örgü içine kuvvetle bağlandığı ve fazla reaktif olmadığı yolunda bir sonuca varmak olasıdır.

C.7.2. Demirin Çözünürlüğünü Etkileyen Faktörler

C.7.2.a. pH

Aerosollerin yaş çökme mekanizmaları ile atmosferden uzaklaşmaları sırasında yapılarında bulunan eser elementlerin akıbeti, yağmur suyunun kimyasının bir fonksiyonudur ve elementlerin çözünmüş/partikül çeşitlenmesi birbiri ile ilişkili bir dizi faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden birisi de yağmur suyunun pH'ıdır. Yağmur suyu örneklerinde ölçülen eser elementler arasında özellikle antropojenik kökenli olan (Cu, Zn ve Pb gibi) elementlerin çözünmüş-partikül çeşitliliği pH'a bağlıdır (Losno ve Ark., 1988; Lim ve Ark., 1994). Bu elementlerin çözünürlüğü pH'a karşı grafiğe geçirildiğinde düşük pH'lerdeki yüksek çözünürlüğü, yüksek pH'lerdeki düşük çözünürlük oranlarından ayıran keskin bir eğim olduğu görülmektedir ve bu eğim klasik pH 'adsorpsiyon sınırı' olarak adlandırılmaktadır (Chester ve Ark., 1997). Fakat eser elementlerin yağmur suyundaki pH-çözünürlük ilişkisini kontrol eden süreçler basit ve tek basamaklı olmayan oldukça karmaşık süreçlerdir ve bu ilişki Batı Akdeniz'de Cap Ferrat'ta aynı yağmur olayında yapılacak ardıl bir örnekleme ile incelenmiştir (Chester ve Ark., 1997). Bu çalışmada eser elementlerin başlangıçta yağmur çözeltisi içine salınması ile birlikte pH değerinde hızlı bir düşüş olduğu gözlenmiştir.

Şekil 51'de yağmur suları pH değerlerine göre gruplandırılmış ve her gruba ait pH değeri o grupaki örneklerin hacim ağırlıklı ortalama pH değeri cinsinden ifade edilmiştir (3, 4, 5, 6 ve 7 pH gruplarına ait ortalamalar sırası ile 3.60, 4.57, 5.39, 6.12, 7.22 dir). Sol taraftaki dikey ekseninde çözünmüş demir türlerinin hacim ağırlıklı ortalamalarının toplam demir derişimi hacim ağırlıklı ortalamasına oranı, sağ taraftaki ekseninde ise farklı pH gruplarına ait toplam Fe derişimleri logaritmik ölçeklerde sunulmuştur. 3-4 ve 4-5 pH grupları arasında çözünmüş Fe oranları ile Toplam Fe derişimleri açısından 2 ya da 3 misli gözlenen farklılıklar, 5'in üzerindeki pH grupları için daha da büyümekte, 10 hatta 20 misline kadar çıkabilmektedir.



Şekil 51. Çözünmüş Fe yüzdesinin pH'a bağlı değişimi.

Bu açıdan bakıldığında $pH \geq 5.39$ değeri, demir çözünürlüğünde hızlı bir düşüşün gözlemlendiği eşik değeri (klasik pH adsorpsiyon sınırı) olarak kabul edilebilir.

C.7.2.b. Mineral Aerosollerin Yapısal Bileşimi

Atmosferik aerosoller genel olarak, mineral partiküller, tuz ve asidik türlerin karmaşık bir karışımıdır ve oldukça higroskopiktir (Andreae ve Ark., 1986). Mineral aerosollerin yapısındaki demir, temel olarak hematite (Fe_2O_3) (Lewis ve Macias, 1980), demir hidroksit veya demir/alüminyum-silikatlar şeklindedir (Zhuang ve Ark., 1990). Okyanuslar üzerinde higroskopik aerosollerin yapısında bulunduğu düşünülen bu minerallerden hematite ($\alpha-Fe_2O_3$), demir oksit hidroksit veya goethite ($\alpha-FeO(OH)$) ve demir hidroksit ($Fe(OH)_3$) yapısındaki Fe(III) iyonunun çözünürlüğü çeşitli pH koşullarında incelenmiş ve $0.05\mu m$ gözenek genişliğinden filtrelenen yağmur suyunda $pH=4.0-4.5$ aralığı için $Fe(OH)_3$ 'ün çözünürlüğü hematite'den ve goethite'den 10^5 basamak seviyesinde daha yüksek bulunmuştur (Zhu ve Ark., 1992). Bu nedenle Aerosollerin minerolojik yapısı çözünmüş Fe(III) iyonlarının ve dolayısıyla Fe(II) iyonlarının derişimi açısından son derece önemlidir.

Avrupa Birliği Komisyonu Çevresel Araştırma ve Gelişme Programı çerçevesinde yürütölen EROS 2000 (Biogeochemical Processes in the Northwestern Mediterranean) projesi kapsamında yağmur suyu içinde eser element çeşitlenmesi ile ilgili laboratuvar ve saha çalışmaları, çözünlölüğün daha ziyade havadan yıkanan aerosolün türüne bağlı olduğunu ortaya koymuştur (Guieu ve Ark., 1997). Yerkabuğu kaynaklı mineral tozları yıkayan yağmur sularında çözünmüş element derişimleri minimum seviyede iken antropojenik kaynaklı kirletici ağırlıklı aerosolleri yıkayan yağmur sularında çözünmüş element fraksiyonları maksimum seviyede bulunmuştur. Laboratuvar deneyleri de, saha çalışmalarından elde edilen bu sonuçları desteklemektedir. Mineral toz ağırlıklı aerosol yapısında elementlerin hareketli, yani çözünebilir fraksiyonları minimum, şehirsel kirlilik ağırlıklı aerosol yapısında ise maksimum seviyededir (Chester ve Ark., 1993b).

Bu tez kapsamı içinde elde edilen sonuçlar, atmosferik demirin çözünlölölüğu araştırılırken aerosol örneklerinin minerolojik açıdan da incelenmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Elde edilen ve çok geniş bir aralıkta değişim gösteren çözünlölölük oranlarına ayrıntılı bir açıklama getirebilmek için en azından yağmur öncesi günlerde toplanan aerosol örneklerinde bulunan baskın demir minerallerinin tayin edilmesi gerekmektedir.

Elimizde atmosferik demir mineralleri ile ilgili herhangi bir veri bulunmadığı için bu konuda kaba da olsa sadece bir fikir vermesi açısından toplanan yağmur suyu örnekleri filtre kağıtlarında Munsell sistemine göre bir renk sınıflaması yapılmış ve bu sınıflamada çok karakteristik iki renk, sarı (10 YR 8/4 - 7/4) ve koyu gri-siyah (N 4/0 ve N 1.5/0) temel alınmıştır. Kuzey Afrika'dan episodik olarak taşınan mineral tozlar karakteristik sarı, kıvıl-sarı renklidir ve örnekleme dönemi boyunca toplanan 18 yağmur suyuna ait filtre kağıdında sarı ya da kıvıl-sarı renk gözlenmiştir. Bu örneklerden 8'ine ait hava kütleleri Kuzey Afrika'dan 9'una ait hava kütleleri Ortadoğu'dan ve sadece birine ait hava kütleleri ise İç Anadolu'dan kaynaklanmakta ve yerel kıvısal bölge içinde hareket etmektedir (Bölüm C.12). Bu örneklerin tümünde yüksek pH değerleri ölçölmüştür.

Antropojenik etki altında kaldığı düşünölen hava kütlelerini yıkayan yağmur suyu örnekleri filtre kağıtları ise koyu-gri veya siyah renklidir ve genelde kış aylarında toplanan yağmur sularından sadece 10 tanesinin filtre kağıdında siyah renk gözlenmiştir. Bu örneklere ait hava kütlelerinin dört farklı barometrik seviyede hareket eden 3 günlük geri yörüngeleri incelenmiş ve hava kütlelerinin büyük bir kısmının yine Kuzey Afrika ve Ortadoğu Ülkelerinden kaynaklandığı ve sadece iki örneğe ait hava kütlelerinin Avrupa üzerinde hareket ettiği görölmüştür. Avrupa üzerinden gelen hava kütlelerine ait yağmur sularının pH'ı 4.5 olup, geri kalan 8 örneğin pH'ı 5.9-6.4 arasında değişmektedir. Hava kütleleri Kuzey Afrika'dan kaynaklandığı belirlenen 8 koyu gri renkli örneğin partikül Al derişimleri oldukça düşüktür (24 - 481 ng/mL arasında değişmektedir). Bu nedenle ölçölen yüksek pH değerlerinin, mineral tozun yüksek kalsit içeriğinden ziyade NH_4^+ gibi antropojenik kaynaklı bileşenlerden ileri geldiğini söylemek olasıdır.

Sarı ve siyah renkli örneklerde ölçölen derişimlerin hacim ağırlıklı ortalamaları Çizelge 26'da karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.

Çizelge 26'da sarı renkli örneklerin çözünmüş ve partikül demir türlerinin tamamına ait ortalamaların (gerek hacim ağırlıklı gerekse geometrik ortalamalar temelinde) siyah renkli örneklerden yüksek olduğu görölmektedir. Geometrik ortalamalar temelinde bir karşılaştırma yapılacak olursa sarı renkli örneklerin Fe(II), Fe(II+III) ve AAS.Fe_{Ts} derişimleri siyah renkli örneklerden yaklaşık 4 misli; Toplam Fe derişimleri ise yaklaşık 12 misli daha yüksektir. Hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde ise bu farklılık daha da yükselmektedir. Yukarıdaki değerler demirin çözünlüğü açısından incelendiğinde ise bu durum tersine dönmekte ve daha farklı bir tablo ortaya çıkmaktadır. VWM temelinde siyah renkli örneklerdeki demirin gerçek çözünlüğü (Fe(II+III)/Toplam Fe), sarı renklilere oranla oldukça yüksek (yaklaşık 16 misli) gözükürken geometrik ortalamalar temelinde bu farklılık daha da azalmaktadır (yaklaşık 3 misli).

Çizelge 26. Sarı ve Siyah renkli filtre kağıtlarına ait yağmur sularında ölçülen hacim ağırlıklı ortalama derişimler (nmol/L). Çözünmüş demir oranları ise kütesel temelde hesaplanarak % şeklinde sunulmuştur.

Parametre	Sarı (18)		Koyu gri-siyah (10)	
	VWM	Geo. ort.	VWM	Geo. Ort.
Toplam Yağış (mm)	72.0		313.6	
pH	6.56	6.69	5.34	5.76
İletkenlik (μ S)	-	133.4	-	37.8
Fe(II)	66.0	93.0	38.3	22.6
Fe(III)	9.8	5.4	6.2	3.6
Fe(II+III)	76.3	118.3	45.3	28.7
AAS.Fe _{Ts}	4394	861	793	201
Fe _{par}	128208	42248	3898	2912
Toplam Fe	132398	47607	4691	3886
Al _{par}	433817	152443	7522	5410
Fe(II)/Toplam Fe	0.05	0.20	0.82	0.58
Fe(II+III)/Toplam Fe	0.06	0.24	0.96	0.73
AAS.Fe _{Ts} /Toplam Fe	3.32	2.25	16.9	5.18
Fe(II+III)/AAS.Fe _{Ts}	1.74	8.49	5.71	14.27
Fe(II)/Fe (II+III)	86.5	72.3	84.6	76.4
Fe _{par} /Al _{par}	61.2	52.8	99.0	98.0
Toplam Fe/Al _{par}	63.2	58.2	129.0	148.7

Literatürde demirin çözünürlüğü ile ilgili çalışmalarda antropojenik demir'in çözünürlüğü, doğal mineral demirden daima daha yüksek bulunmuştur (Chester ve Ark., 1993b). Aynı yazar, şehrsel aerosollerdeki demirin çözünürlüğünün %58'e kadar çıkabilirken kirlilik etkisinden uzak mineral aerosollerde bu oranın sifıra yaklaştığını bildirmektedir. Al-momani (1995), Antalya istasyonunda örneklenen yağmur sularındaki demirin çözünürlüğünü, kış ve yaz mevsimleri için sırası ile %58 ve %31 olarak bulmuş ve antropojenik katkıların kış mevsiminde daha yüksek olduğunu ileri sürmüştür. Bu çalışmalarda çözünmüş demir, 0.4 μ m filtreden geçen ve AAS tekniği ile ölçülen demir olarak tanımlanmıştır. Çizelge 26'da aynı yöntemle bulunan AAS.Fe_{Ts}/Toplam Fe oranı, Al-momani (1995) tarafından verilen değerlerle kıyaslanacak olursa geometrik ortalamalar temelinde hesaplanan demir çözünürlüğünün 10¹ basamak seviyesinde daha düşük olduğu görülür. Bu çalışmada da antropojenik olarak değerlendirebileceğimiz demirin çözünürlüğü (%5.18), doğal mineral tozdaki demirin çözünürlüğünden (%2.25) yaklaşık iki misli daha yüksek

bulunmuştur. Demirin gerçek çözünürlüğü ise çok daha düşük seviyelerdedir (sarı ve siyah örnekler için bulunan geometrik ortalamalar sırası ile; %0.24, %0.73).

Bu tez çalışmasında yağmur suyu örneklerinde çözünmüş Al derişimleri ölçülemediği için antropojenik demirin varlığını tayin edebilmek için ipucu teşkil edebilecek Toplam Fe/Toplam Al oranı elde edilememiş, fakat literatürde Alüminyumun çözünürlüğü ile ilgili yapılan çalışmalara dayanarak kaba bir oran hesaplanmıştır. Atmosferik alüminyumun çözünürlüğü, Chester ve Ark., (1997) tarafından pH'ın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve Batı Akdeniz'de Cap Ferrat istasyonunda toplanan yağmur sularında Al'nin çözünürlüğü, ortalama %17 olarak bulunmuştur. Aynı istasyonun Akdeniz'e özel, Avrupa'nın antropojenik kaynaklı aerosollerini ile Sahra'dan taşınan mineral tozların karışımından oluşan, bir aerosol yükünün etkisinde kaldığı bildirilmiştir (Chester ve Ark., 1993a). Tanımı dolayısı ile Erdemli istasyonunda örneklenen koyu gri-siyah filtre kağıtlı yağmur sularının yıkadığı aerosoller bu sınıflamaya dahil edilir ve Al'nin çözünürlüğünün bu örnekler için ortalama %17 olduğu varsayılırsa Toplam Fe/Toplam Al oranı 1.23 olarak bulunur. Bu değer Al-momani (1995) tarafından Antalya'dan toplanan yağmur örneklerinde bulunan ortalama Toplam Fe/Toplam Al oranı ile (1.2) hemen hemen aynıdır. Bu sonuca dayanarak Erdemli istasyonunda, özellikle kış mevsiminde toplanan 10 adet yağmur suyunun, antropojenik kaynakların etkisinde kalan örnekleri temsil ettiğini söylemek olasıdır.

Prospero ve Nees (1987), Miami, Florida'da toplanan yağmur sularında, Sahra'dan kaynaklanan mineral tozların içerdiği Alüminyumun çözünürlüğünün (Çözünmüş Al/Toplam Al oranının) 0.005-0.48 arasında değiştiğini ve çözünmüş Al fraksiyonunun (0.45 µm filtreden geçen kesim) ortalama %5 olduğunu bildirmektedir. Erdemli istasyonundan toplanan ve Kuzey Afrika ya da Arap çöllerinden kaynaklandığı belirlenen hava kütlelerinin taşıdığı mineral tozları yıkayan 18 yağmur suyu örneği için Al'nin çözünürlüğü %5 olarak kabul edilirse Toplam Fe/Toplam Al oranı 0.614 olarak bulunur. Bu değer, global kayalardaki Fe/Al oranı, 0.68 (Taylor, 1964) ile topraktaki Fe/Al oranı, 0.56 (Martin ve

Whitfield, 1983) arasına düşen bir değerdir ve sarı renkli filtrelere sahip olan 18 yağmur örneğinin, antropojenik kaynaklardan etkilenmediği sonucuna varılabilir.

Erdemli istasyonundan toplanan yağmur sularının antropojenik kaynaklardan ne ölçüde etkilendiğini belirleyebilmek amacı Al'nin ortalama çözünürlüğü, %5 varsayılarak Fe/Al oranı hesaplanmıştır. Hacim ağırlıklı ortalamalar temelinde tüm örneklere ait Fe/Al oranı 0.605'dir. Bu değer global kayaç ve toprak kompozisyonundan hesaplanan değerlere oldukça yakındır ve Erdemli istasyonuna yağın yağmurların genel olarak antropojenik kaynaklardan olan katkıları yansıtmadığı sonucuna varılabilir.

C.8. Demir ve Alüminyum için Çökelme Akıları

Okyanuslar, atmosferik kirleticilerin çökebileceği en büyük rezervuarlardır. Troposferik taşınım ya da nehirlerle okyanuslara ulaşan kirleticiler hakkında güvenilir tahminler yapılabilmesi için bu elementlerin biyojeokimyasal çevrimlerinin iyi bilinmesi gereklidir. Daha önceleri okyanuslardaki kimyasal bileşiklerin en önemli kaynağının nehir girdileri olduğu düşünülürken son yirmi yıl içerisinde atmosferik girdilerin de çok önemli bir kaynak olduğu anlaşılmıştır (Duce ve Ark., 1983; Arimoto ve Ark., 1987).

C.8.1. Yaş Çökelme Akıları

Atmosferik çökelme, yağ ve/veya kuru çökelme olmak üzere iki yolla gerçekleşebilir. Pek çok kirleticinin atmosferden okyanusa taşınımında yağ çökelme mekanizmaları daha önemli rol oynar (GESAMP, 1985). Kuru çökelme süreçleri ise özellikle kirlilik kaynaklarına yakın olan kıyısal bölgelerde ve yağışın nadiren görüldüğü yaz mevsiminde önem kazanır.

Bir element için yıllık veya mevsimsel temelde yağ çökelme akısı, en yaygın şekilde,

$$(F_w)_x = C_x \cdot P$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte,

C_x : X elementinin yağmur suyundaki hacim ağırlıklı ortalama derişimi, ng/L

P: Yıllık veya mevsimsel yağmur miktarıdır, kg/m²

Bu çalışmada yağmur sularının örneklendiği Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasındaki 17 aylık dönemde Erdemli istasyonuna düşen toplam yağış miktarı, P = 710 mm olarak bulunmuştur.

Bir elementin gerçek yıllık yağış çökme akısı ise, her yağmur örneğinde ölçülen derişimin aynı yağış olayında m²'ye düşen yağmur miktarı ile çarpılması ve her örnek için ayrı ayrı hesaplanan yağış çökme akılarının toplamından bulunabilir.

$$F_w = \sum_{i=1}^N C_i \cdot P_i \quad (i = 1, N)$$

C_i = elementin i örneğindeki derişimi,

P_i = i yağmur olayındaki yağmur akısı,

N = yağmur örneklerinin sayısıdır.

Bir elementin gerçek yıllık yağış çökme akısı ile hacim ağırlıklı ortalama derişiminden hesaplanan yağış çökme akısı arasında daima bir fark mevcuttur. Bu fark, her yağmur örneğinde ölçülen element derişimlerinin, hacim ağırlıklı ortalama derişime göre pozitif ya da negatif yönlerde salınım göstermesi ve her olayda farklı hacimlerde yağmur suyu örnekleme kaynağından kaynaklanır. Bu farklılık aynı zamanda bu iki parametrenin (element derişimi ile yağmur suyu hacmi) non-lineer değişkenliği şeklinde de yorumlanabilir. Kuzey Denizi'nde elementlerin yağış çökme akıları ile ilgili yapılan çalışmada gerçek yağış çökme akıları ile hesaplanan akılar arasında 10² basamak seviyesinde bir farklılık gözlenmiştir (Baeyens ve Ark., 1990). Bu çalışmada demir türleri ile partikül Al için yağış çökme akıları her iki yoldan da hesaplanmış ve örnekleme dönemi temelinde (17 ay) elde edilen sonuçlar Çizelge 27'de sunulmuştur.

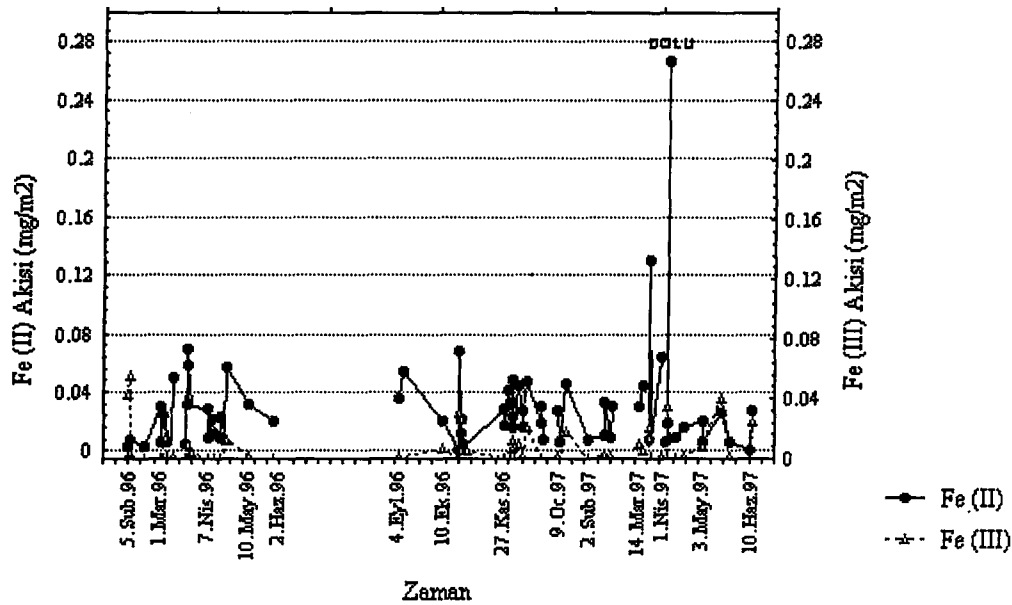
Çizelge 27. Demir türleri ile partikül Alüminyum için örnekleme döneminde gözlenen (gerçek) ve hesaplanan yaş çökeltme akıları (mg/m^2). Parantez içindeki değerler analiz edilen örnek sayısını göstermektedir.

	Min.- Max.	Gerçek F_w	Hesap. F_w	% fark
Fe(II) (83)	0.00044-0.267	2.139	2.133	-0.3
Fe (II+III) (84)	0.00094-0.306	2.731	2.728	-0.1
AAS- Fe_{Ts} (77)	0.00093-12.72	33.50	42.48	+27.0
Fe_{par} (84)	0.0028-357.86	667.3	646.9	-3.0
Toplam Fe (81)	0.0094-357.92	693.8	687.3	-0.9
Al_{par} (84)	0.0100-596.70	1118	1079	-3.5

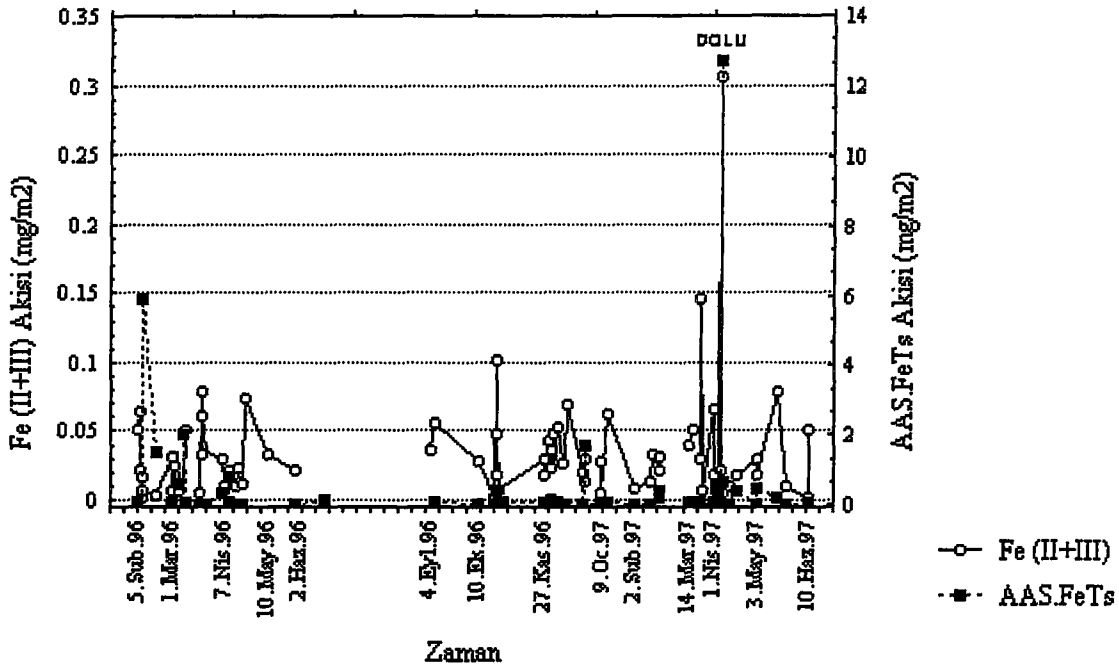
Bu değerlerin yaklaşık değerler olduğu göz önünde tutulmalıdır. Çünkü bir elementin yaş çökeltme akısı, derişimlerde ve yağış miktarında meydana gelen değişimlere kuvvetle bağımlıdır. Nitekim, Çizelge 27'den görülebileceği gibi tüm parametreler için hesaplanan gerçek akılar çok geniş bir aralıkta değişmektedir.

C.8.1.a. Zaman Serisi

Yağmur sularında ölçülen çözünmüş ve partikül derişimler, istasyona düşen yağış miktarı ile çarpılarak günlük yaş çökeltme akıları (mg/m^2) hesaplanmış ve Şekil 52, 53, 54a,b'de karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.

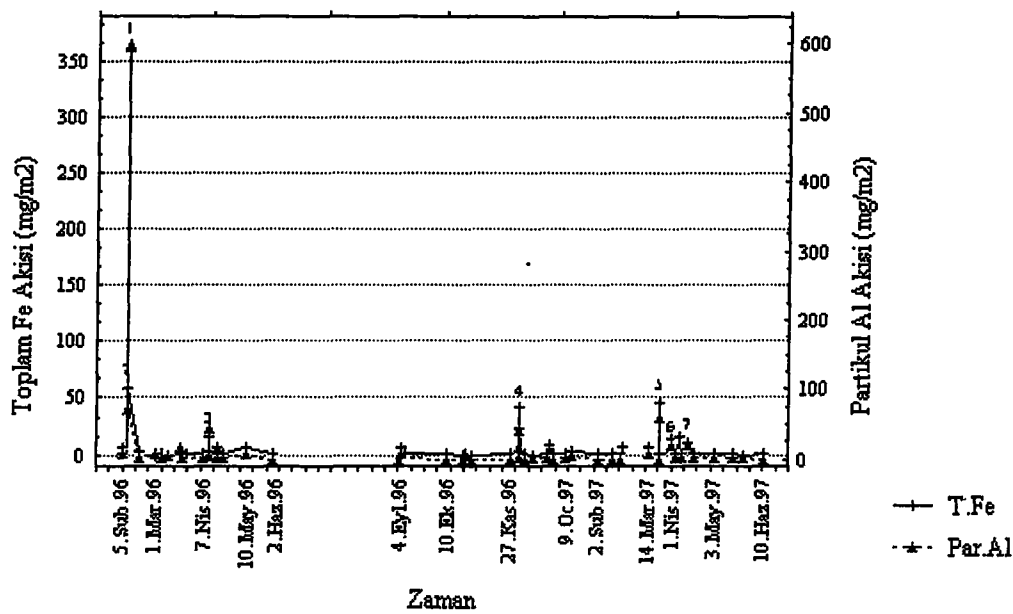


Şekil 52. Fe(II) ve Fe(III) yaş çökeltme akıları zaman serisi

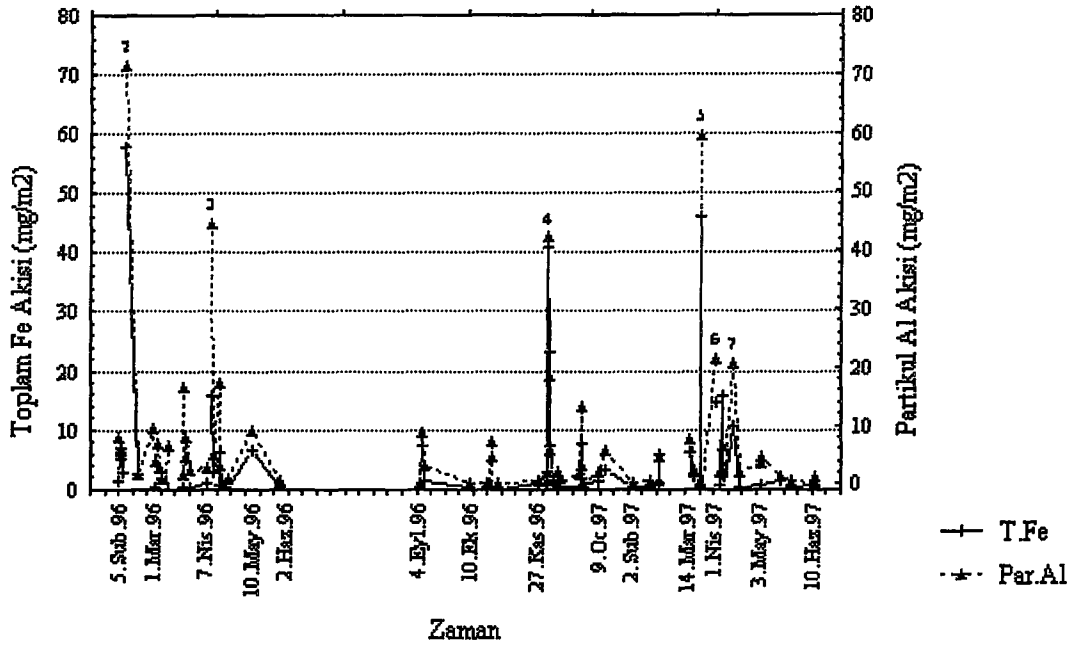


Şekil 53. Fe(II+III) ve AAS.Fe_{Ts} yağ çökeltme akıları zaman serisi.

Şekil 52 ve 53, Erdemli istasyonuna düşen en yüksek Fe(II) (0.234 mg/m²) ve AAS.Fe_{Ts} (11.15 mg/m²) akılarının 5 Nisan 1997 gecesi-6 Nisan 1997 sabahı yağın dolu olayı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bu olay, bulut içi konvektif karışım süreçlerinin demirin çözünürlüğü üzerinde ne kadar önemli rol oynadığının açık bir göstergesidir. Ayrıntılı açıklamalar Bölüm C.14'de sunulmuştur.

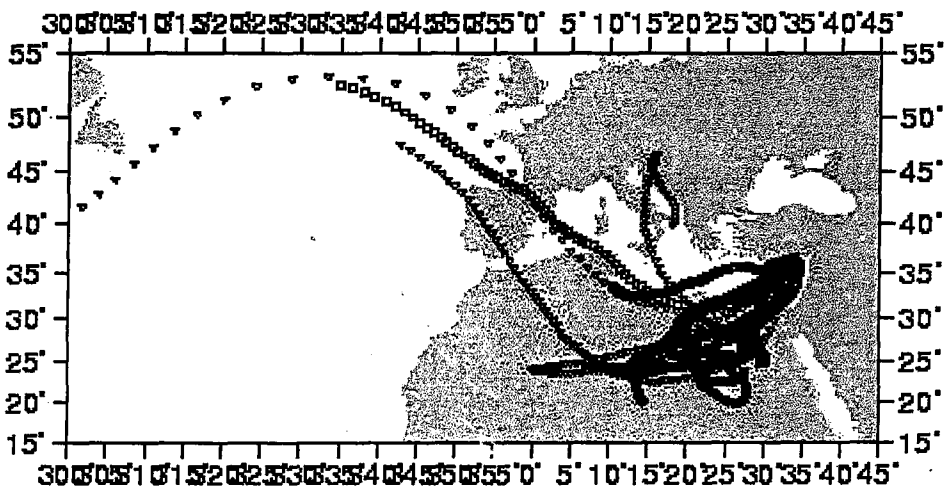


Şekil 54a. Toplam Fe ve Partikül Al günlük yağ çökeltme akıları zaman serisi.



Şekil 54b. Toplam Fe ve Partikül Al günlük yaş çökeltme akıları zaman serisi (Şekil 54b'deki 1 No'lu pik, dikey eksen dışında tutularak çizilmiştir).

Şekil 54'de Toplam demir ile Partikül Al günlük yaş çökeltme akılarının paralel bir değişim sergilediği görülmektedir. Partikül Al çökeltme akısı 20 mg/m^2 değerini aşan yağmur örnekleri 1-7 arasında işaretlendirilmiştir bu örneklere ait 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde hareket eden hava kütlelerinin tümü de Kuzey Afrika'dan kaynaklanmakta ve dikey yönde siklonik bir hareket sergilemektedir (Şekil 55).

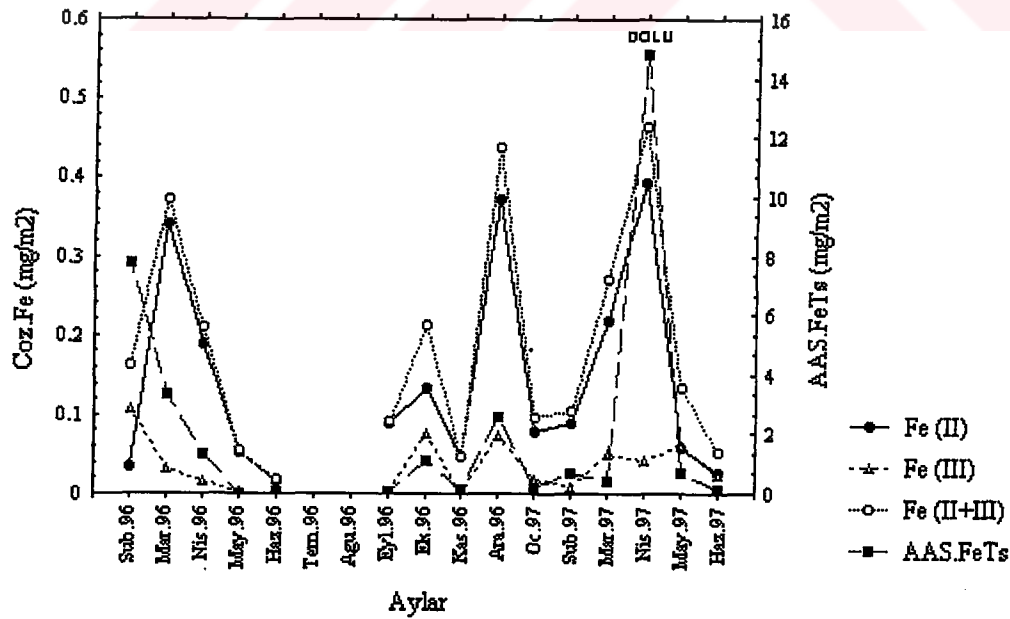


Şekil 55. Partikül Al yaş çökeltme akısı 20 mg/m^2 'yi aşan 1-7 arasında numaralandırılan yağmur örneklerine ait 700 ve 500 hPa hava kütleleri geri yörüngeleri.

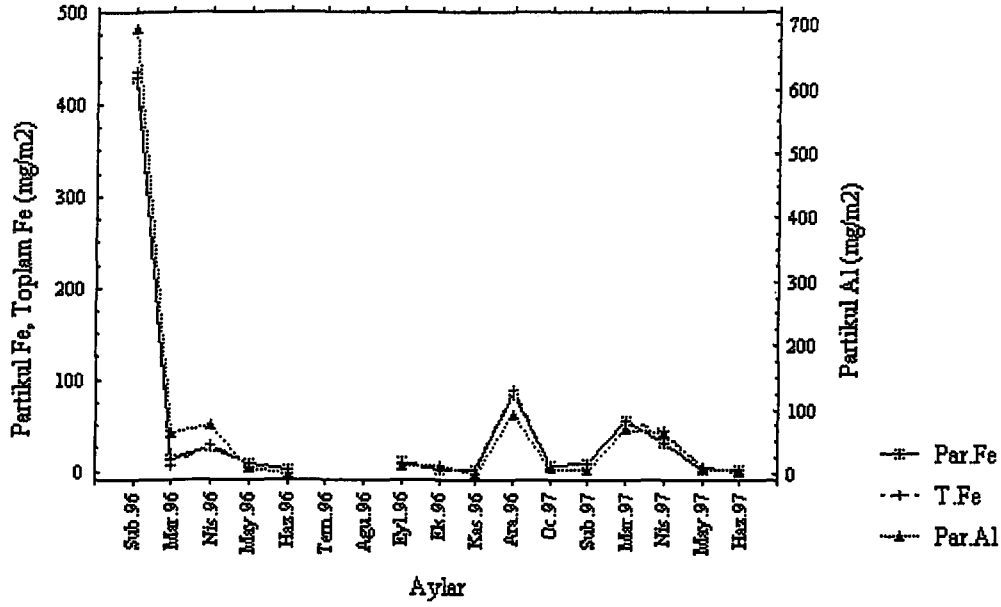
C.8.1.b. Aylık, Mevsimsel ve Yıllık Akılar

Çözünmüş Fe aylık toplam yağ çökeltme akıları Şekil 56'de verilmiştir. En yüksek Fe(II) akılarının sırası ile Nisan 1997, Aralık 1996 ve Mart 1996 aylarına ait olduğu, en yüksek AAS.Fe_{Ts} akılarının ise Nisan 1997 ve Şubat 1996 aylarında gerçekleştiği görülmektedir. Toplam Fe ve Partikül Al akıları ise çözünmüş demir türlerine kıyasla daha farklı bir aylık değişim sergilemektedir. Partikül türler, sırası ile Şubat 1996, Aralık 1996 ve Mart 1997 aylarında maksimum akı değerlerine ulaşmaktadır (Şekil 57).

Mevsimsel ve yıllık temelde yağ çökeltme akıları (mg/m²) Çizelge 28'de sunulmuştur. Çizelge 28'de bahar aylarında Kilikya Baseni'ne düşen yağış miktarı, kış aylarında düşen miktarın yaklaşık yarısı kadar olmasına rağmen çözünmüş demir türlerine ait akıların kış aylarından yaklaşık iki misli daha yüksek olduğu görülmektedir. 6 Nisan 1997 de gerçekleşen tek dolu olayı ile, m²'ye düşen AAS.Fe_{Ts} miktarı, bahar aylarında bölgeye düşen toplam AAS.Fe_{Ts} miktarının yarısından daha fazladır.



Şekil 56. Çözünmüş Fe yağ çökeltme akıları aylık değişimi.



Şekil 57. Partikül Fe, Toplam Fe ve Partikül Al Yaş çökeltme akıları aylık değişimi.

Çizelge 28. Mevsimsel ve yıllık temelde Kilikya Baseni'ne düşen gerçek yaş çökeltme akıları (mg/m²).

Akı (mg/m ²)	Kış	Yaz	Bahar	Toplam	Yıllık
Yağış (mm)	442.7	14.4	252.9	710.0	526.7
Fe(II)	0.62	0.13	1.25	2.14	1.59
Fe(II+III)	0.85	0.16	1.51	2.73	2.03
AAS.Fe _{Ts}	11.3	0.35	20.7	32.4	24.0
Fe _{par}	525	10.6	131	667	494
Toplam Fe	538	10.6	144	693	518
Al _{par}	801	9.8	291	1118	829

Yıllık temelde Kilikya Baseni'ne yaş çökeltme yolu ile düşen Toplam Fe'nin %95'ini partikül, %5'ini ise koloidal (<0.45 µm)+çözünmüş Fe fraksiyonu oluşturmaktadır. Gerçek çözünmüş Fe oranı ise çok düşük seviyelerdedir (%0.4).

C.8.1.c. Yaş Çökeltme Akılarının Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

Erdemli istasyonu için bulunan Fe ve Al yıllık yaş çökeltme akıları, literatürde yer alan diğer kıyusal istasyonlara ait sonuçlarla kıyaslama amacı ile Çizelge 29'da sunulmuştur. Erdemli istasyonunda Al için toplam yaş (çözünmüş +

partikül) çökme akısı hesaplanırken Al'nin çözünürlüğünün %5 olduğu varsayılmıştır.

Çizelge 29'da görüldüğü gibi Atlantik Okyanusu kıyılarında yer alan istasyonlar için verilen toplam Fe ve Al yaş çökme akıları, Batı ve Doğu Akdeniz istasyonlarından önemli ölçüde düşüktür. Akdeniz kıyısındaki istasyonlar arasında bir kıyaslama yapılacak olursa Erdemli, en yüksek toplam yaş çökme akısına sahip istasyondur.

Çizelge 29. Erdemli istasyonu için bulunan toplam yıllık yaş çökme akılarının literatür değerleri ile karşılaştırılması ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{yıl}$).

İstasyon	Al	Fe
Bermuda ^a	7.4	-
Maryland ^b	17.6	14
Sargasso D. ^c	-	31.8
Kuzey Denizi ^d	61	60
Antalya ^e	92	84
Tour du Valat ^f	307	160
Erdemli	873	518

^aJickells ve Knap (1984), ^bScudlark ve Ark., 1994, ^cJickells ve Ark., 1987,

^dBaeyens ve Ark., 1990, ^eAl-momani (1995), ^fGuieu ve Ark., 1991a.

C.8.2. Kuru Çökme Akıları

Kuru çökme süreçleri, atmosferik toplam çökmenin önemli bir kesimini oluşturmaktadır fakat kuru çökme akısının doğrudan ölçülmesi, yapılan ölçümün doğal çökme olayını ne ölçüde temsil ettiği bilinmediğinden oldukça zordur (Hicks ve Williams, 1980).

Kuru çökme akılarının hesaplanmasında deneysel ya da matematiksel yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan deneysel yöntem; kuru çökme kovaları, petri dish ya da disk gibi inert yüzeyler üzerinde toplanan materyalin analizidir. Toplayıcı yüzey olarak kullanılan malzemelerin çeşitliliğine bağlı olarak elde edilen yaş çökme hızları da farklılık göstermektedir. Kuru

çökme akılarının tahmininde kullanılan ve daha güvenilir bulunan diğer yöntem matematiksel model kullanımına dayanır. Literatürde, Akdeniz Bölgesi için verilen kuru çökme akılarının (F_D) çoğu bu yöntemle ve aşağıda verilen eşitlikle, elementin aerosoldeki derişimi (C) ile çökme hızının (V_d) çarpılmasından bulunmuştur (Voldner ve Ark., 1986; Guieu ve Ark., 1991a; Kubilay, 1996).

$$F_D = V_d \cdot C$$

Verilen eşitlikte çökme hızı; partikül boyutu, havanın bağıl nemi, rüzgar hızı ve atmosferin vizkozitesi pek çok parametrenin fonksiyonu olarak değişebilmektedir. Çökme hızlarının hesaplanabilmesi için aerosollerin partikül boyut dağılımlarının bilinmesi gerekmektedir (Slinn ve Slinn, 1980). Aerosollerin partikül boyutlarının tanımlanmasında herhangi bir partiküle aerodinamik olarak eşdeğer ve yoğunluğu 1 g/cm^3 olan kürenin çapını ifade eden “aerodinamik çap” terimi kullanılmaktadır.

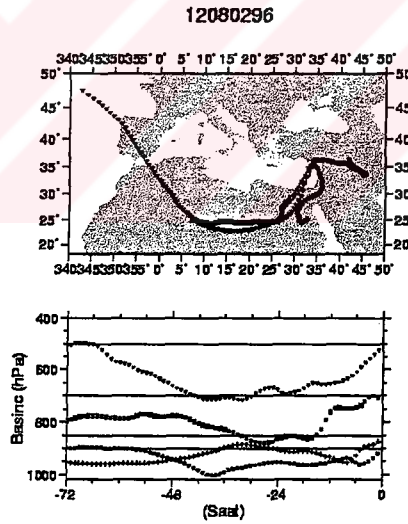
Bu tez kapsamında Kilikya Baseni'ne yaş+kuru çökme yolu ile atmosferden olan Toplam Fe ve Al girdilerinin hesaplanmasında kuru çökme akıları olarak Kubilay (1996) tarafından Erdemli istasyonunda 1992 yılı için mevsimsel temelde hesaplanan değerler kullanılmıştır. Kubilay (1996), bu hesaplamada toprak kökenli elementler (Al ve Fe gibi) için kuru çökme hızının (V_d) 1 cm/s (GESAMP, 1989) olduğunu varsaymıştır. Alüminyum için yaş çökme akısı (partikül+çözünmüş) bulunurken Erdemli istasyonunun antropojenik kaynaklardan ziyade doğal mineral toz taşınımının etkisi altında olduğu düşünülmüş ve toprak kökenli bu elementin çözünürlüğünün %5 olduğu varsayılmıştır.

Çizelge 30. Toprak kökenli elementlerin Kilikya Baseni'ne olan toplam (yaş+kuru) çökme akıları (mg/m^2). Yaş ve kuru çökme miktarlar, toplam çökme akısının yüzdesi şeklinde ifade edilmiş ve parantez içinde verilmiştir.

Element	Kış	Yaz	Bahar	Toplam ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{yıl}$)
Al	710 (92,8)	155 (5,95)	517 (45,55)	1382 (64,36)
Fe	490 (86,14)	167 (4,96)	422 (27,73)	1079 (50,50)

Çizelge 30'da kış mevsiminde Al ve Fe'nin %85'den daha büyük bir kesiminin yaş çökelmeye uğradığı fakat yaz mevsiminde ise bu durumun tam tersine çevrildiği dikkat çekicidir. Bu durum, Dulac ve Ark., (1992) tarafından vurgulanan, Akdeniz gibi kurak iklime sahip denizlerde yaz mevsiminde kuru çökeltme süreçlerinin baskın olduğu sonucunu desteklemektedir. Bahar mevsiminde yağın yağış miktarı, kış mevsiminde yağın miktarın yaklaşık yarısı kadar olmasına rağmen Al ve Fe toplam çökeltme akılarının her iki mevsimde de birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu da bölgenin, özellikle bahar aylarında Kuzey Afrika ve Ortadoğu çöllerinden episodik olarak taşınan mineral tozların etkisinde olduğunu göstermektedir.

8 Şubat 1996 tarihinde Kuzey Afrika'dan kaynaklanan toz bulutu siklonik bir hareketle (Şekil 58) Doğu Akdeniz ve Kilikya Baseni üzerine yayılmış ve aynı günün akşamı örneklenen yağmur suyunda çok yüksek derişimlerde partikül Al derişimi ölçülmüştür.



Şekil 58. 8 Şubat 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört farklı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin geri yörüngeleri.

Toz taşınımının episodik karakterini açıkça ortaya koyan bu tek olayda Erdemli istasyonuna düşen Al akısı, 628 mg/m^2 olup bu değer yıl temelinde toplam Al akısının yaklaşık yarısına (%45), kış mevsimine ait Toplam Al akısının ise %88'ine karşı gelmektedir. Aynı olayda gerçekleşen toplam Fe akısı ise 358 mg/m^2

dir ve bu değer de yıl temelinde toplam Fe akısının %33'ünü, kış mevsimine ait toplam Fe akısının ise %73'ünü oluşturmaktadır. Batı Akdeniz'deki çalışmalarda da mineral toz işaretleyicisi elementlerin yıllık akı miktarlarının %30 gibi önemli bir bölümünün tek bir episodik olayla sağlandığı gözlenmiştir (Bergametti ve Ark., 1989b).

C.8.3. Toplam Çökelme Akılarının Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

Kuzey Batı Akdeniz'de (Tour du Valat) elementlerin çökelme akıları ile ilgili çalışmalarda kuru çökelmenin, toplam çökelme akılarının önemli bir kesimini oluşturduğu (Al ve Fe için sırası ile %68 ve %80) bulunmuştur (Guieu ve Ark., 1997). Bu tez kapsamında Kubilay (1996) tarafından verilen kuru çökelme akıları kullanılarak hesaplanan toplam çökelme akıları içinde bu oranlar, Al ve Fe için sırası ile %36 ve %50 dir. Tour du Valat ve Erdemli istasyonlarında elde edilen kuru çökelme yüzdeleri arasındaki bu farklılık, kuru çökelme akısı hesaplama yönteminin farklılığından kaynaklanmış olabilir. Kuzeybatı Akdeniz'deki çalışmada Al ve Fe için kuru çökelme akıları, deneysel olarak ölçülen toplam çökelme akılarından yine deneysel yöntemle ölçülen yaş çökelme akılarının çıkarılması ile elde edilmiştir. Enewetak Atolünde ise Al ve Fe kuru çökelme akıları, toplam çökelme akılarının sırası ile %17.5 ve %23'ünü oluşturmaktadır (Arimato ve Ark., 1985).

Çizelge 31. Toprak kökenli elementlerin Kilikya Baseni'ne olan toplam çökelme akılarının (mg/m².yıl) literatürde kıyasal bölgeler için verilen değerlerle kıyaslanması.

İstasyon	Al	Fe
Erdemli	1382	1079
Tour du Valat ¹	918	840
Cap Cavallo ²	970	720
Kuzey Denizi ³	38-150	38-150
Baltık Denizi ³	-	87

¹Guieu ve Ark., (1997), ²Bergametti (1987), ³GESAMP (1989)

Çizelge 31'de toprak kökenli elementlerin Kilikya Baseni'ndeki yıllık toplam çökeltme akılarının, Batı Akdenizdeki iki istasyondan yüksek olduğu görülmektedir. Baltık ve Kuzey Denizi'nde Fe için bulunan akılar birbirine yakın olup, her iki deniz için verilen Al ve Fe akıları Doğu ve Batı Akdeniz için verilen değerlerin çok altındadır.

C.9. Demir ve Alüminyum İçin Yıkama Oranları

Yıkama Oranı (Faktörü) YF, (Washout ya da Scavenging Ratio), Elementlerin atmosferden yaş çökeltme mekanizmaları ile uzaklaştırılma verimliliğinin bir ölçüsüdür ve özellikle yağmur örneklerine ait eser element derişim verilerinin bulunmadığı durumlarda yaş çökeltme akılarının (F_w) hesaplanmasında sıklıkla kullanılır. Bu oran aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$YF = (C_{\text{yağmur}}/C_{\text{hava}}) \cdot \rho$$

$C_{\text{yağmur}}$ ve C_{hava} , sırası ile elementin yağmur suyundaki (ng/L) ve havadaki (ng/m³) derişimi, ρ ise elementlerin yağmur suyu ve havadaki derişim birimleri farklı olduğundan ifadeyi boyutsuz kılmak için kullanılan havanın yoğunluğudur (1200 g/m³, 20°C ve 760 mm Hg) (Kane ve Ark., 1994).

Yıkama Faktörünün kullanımı eleştirilmesine rağmen Kane ve Ark., (1994), elementlere özgü oranların, coğrafik bölgelere göre tutarlılık gösterdiğini ve aerosol partikül boyutuna bağlı olarak sistematik bir farklılık sergilediğini ileri sürmüştür. Herhangi bir element için gerçeğe yakın bir yıkama oranının hesaplanabilmesi, yağmur örneklerinde ölçülen eser element derişimlerinin yağmurdan birgün önce toplanan aerosol örneğinde ölçülen derişimlere oranlanması ile mümkündür. Bu tez kapsamında yağmur suyu örneklerine paralel olarak aerosol örnekleri de toplanmış, fakat bu örneklerin ancak bir kısmı analiz edilebilmiştir. Bu nedenle Fe ve Al için yıkama oranlarının hesaplanmasında yağmur sularında ölçülen hacim ağırlıklı

derişimler kullanılmış, bu elementlerin aerosol derişimleri için ise Kubilay (1996) tarafından verilen 339 aerosol örneğine ait geometrik ortalamalar esas alınmıştır.

Yağmur sularında sadece partikül Al derişimleri ölçüldüğünden Alüminyumun tüm örnekler için ortalama çözünürlüğünün %5 seviyesinde olduğu varsayılmıştır. Erdemli istasyonunda Fe ve Al için bulunan yıkanma oranları literatürde verilen diğer değerlerle karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 32’de sunulmuştur.

Çizelge 32. Toprak kökenli elementler için hesaplanan yıkanma faktörlerinin (YF) literatürde kıyasal bölgeler için verilen değerlerle kıyaslanması.

İstasyon	YF _{Al}	YF _{Fe}
Erdemli	2800	1696
Cap Ferrat ^a	467	-
Akdeniz ^b	1250	1250
Bermuda ^c	-	49
Enewetak (Pasifik) ^d	-	590

^aChester ve Ark., 1997, ^bGESAMP (1989), ^cJickells ve Ark., (1984), ^dMerrill ve Duce (1983).

Çizelge 32’de Kilikya Baseni’nde Fe ve Al için hesaplanan yıkanma faktörlerinin Akdeniz, Atlantik ve Uzak Pasifik okyanusu için bulunan değerlerden önemli ölçüde yüksek olduğu görülmektedir.

C.10. Yağmurlu Günlerde Bölgeyi Etkisi Altına Alan Hava Kütlelerinin Sektörel Sınıflandırılması

Yağmurlu günlerde Erdemli istasyonunu etkisi altına alan hava kütlelerinin coğrafik kaynaklarını belirlemek amacı ile Bölüm 3.A’da verilen yöntemle hava kütleleri geri yörüngeleri kaynak bölgelerine göre sınıflandırılmıştır. Bu amaçla istasyonun bulunduğu koordinat, merkez seçilerek rüzgar gülü 90°’lik açılarla dört coğrafik sektöre bölünmüş, yerel ve uzun menzilli potansiyel emisyon kaynaklarının bulunduğu bölgeler; Doğu Anadolu ve BDT (sektör1), Batı Anadolu ve Avrupa kıtası (sektör2), Doğu Akdeniz ve Kuzey Afrika (sektör3) ile Ortadoğu Ülkeleri ve

Arap Yarımadası (sektör4) olmak üzere dört ana gruba ayrılmıştır. Farklı barometrik seviyelerdeki her bir hava kütlesi, örnekleme istasyonuna ulaşmadan üç günlük zaman içerisindeki yörüngesi hangi sektörde daha uzun bir yol izlemişse o sektöre dahil edilmiştir.

Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde yağmurlu günlere ait toplam 78 adet günlük hava kütleleri geri yörüngeleri hesaplanmış ve dört farklı barometrik seviye için hava kütlelerinin sektörel frekansları bulunmuştur. Hava kütlesi son üç günlük taşınımı sırasında zamanının en büyük bölümünü yukarıda tanımlanan sektörlerden hangisinde geçirmişse o sektöre dahil edilmiş ve o sektörün frekansı toplam 78 yörüngenin yüzdesi şeklinde ifade edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 33'de sunulmuştur.

Çizelge 33. Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasındaki yağmurlu günlere ait hava kütlelerinin sektörel frekansları.

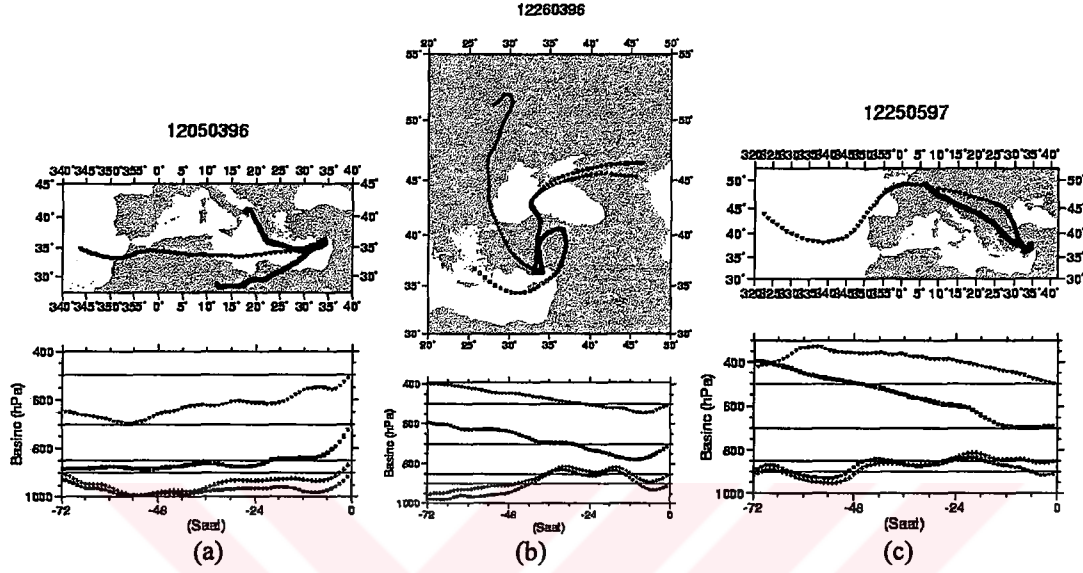
hPa	Sek.1 (NE)	Sek.2 (NW)	Sek.3 (SW)	Sek.4 (SE)
900	% 17	% 41	% 23	% 19
850	% 12	% 44	% 28	% 16
700	% 1	% 47	% 49	% 3
500	% 1	% 50	% 49	% 0

Çizelge 33'de tüm seviyelerde hareket eden hava kütlelerinin yaklaşık yarısının NW yönünden kaynaklandığı, Üst troposferde (700, 500 hPa) hareket eden hava kütlelerinin yarı yarıya NW ve SW yönleri olmak üzere genelde Batıdan kaynaklandığı görülmektedir. Çizelge 33'deki değerler, Kubilay (1996) tarafından verilen 513 adet hava kütlesi geri yörüngesinin sektörel sınıflaması ile uyumludur (Bkz. Şekil 13). Sadece yağmurlu günlerde, SE yönünden kaynaklanan hava kütlelerinin yüzdesi daha yüksektir.

C.11. Asit Yağmurları Taşıyan Hava Kütleleri

Örneklenen yağmur sularının %28'i asidiktir ($pH \leq 5.0$). 5 Mart 1996, 26 Mart 1996 ve 25 Mayıs 1997 tarihlerinde örneklenen yağmur sularının pH'ı ise

4.0'ün de altındadır. Bu örneklere ait, dört farklı barometrik basınç seviyesinde hareket eden hava kütlelerinin örnekleme istasyonuna ulaşmadan önce 3 gün boyunca izledikleri yol ile düşey yöndeki hareketleri Şekil 59'de sunulmuştur.



Şekil 59. En düşük pH değerlerinin, (a) pH=3.6 (b) pH=3.5 (c) pH=3.9 ölçüldüğü yağmur sularının yıkadığı hava kütlelerine ait geri yörüngeler.

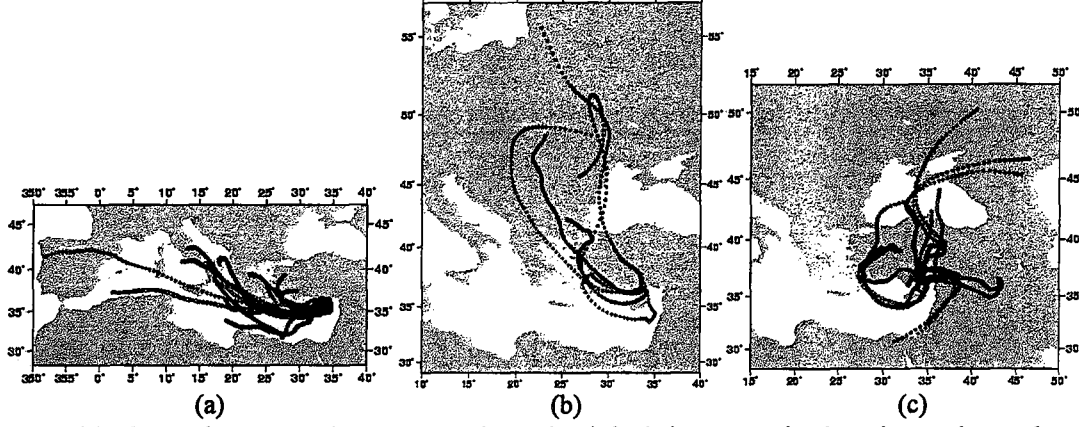
Atmosferik kirleticilerden asidik bileşenleri içeren bu yağmurlara ait hava kütlelerinin kaynak bölgelerini belirleyebilmek amacı ile pH'ı \leq 5.0 olan yağmur sularının örneklendiği günlere ait hava kütleleri geri yörüngeleri tek tek incelenmiş ve genel olarak:

a) İtalya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkeleri ile Doğu Akdeniz Bölgesi (9 adet) ve Balkan Yarımadası üzerinde (3 adet), uzun menzilli ve

b) Anadolu yarımadası (6 adet) ile istasyona çok yakın yerel emisyon kaynakları üzerinde (3 adet), kısa menzilli hareket eden hava kütlelerinin kirlenme taşıma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

Yukarıda verilen bölgelerden kaynaklanarak asidik yağış getiren uzun menzilli hava kütlelerine ait yörüngeler, ait oldukları bölgelere göre sınıflandırılarak üstüste çizilmiş ve atmosferin yeryüzeyine en yakın bölümü olan sınır tabakası (900, 850 hPa) içinde hareket eden hava kütlelerinin izledikleri yol sırası ile Şekil 60'da

sunulmuştur. Sınır tabakası içinde hareket eden hava kütlelerinin tümü de izobarik bir hareket sergilemişlerdir. Antisiklonik hareket gösteren hava kütleleri (Balkan Yarımadası üzerinde hareket eden iki adet) Şekil 60b'ye dahil edilmemiştir.



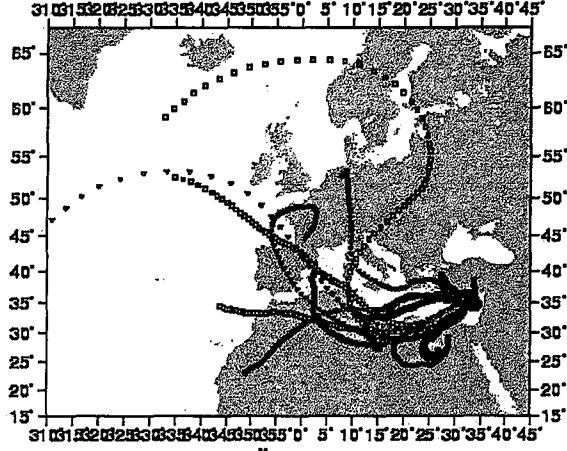
Şekil 60. Asit yağmurları taşıyan hava kütlelerinin potansiyel emisyon kaynak bölgeleri.

C.12. Mineral Toz Taşıma Kapasitesine Sahip Hava Kütleleri

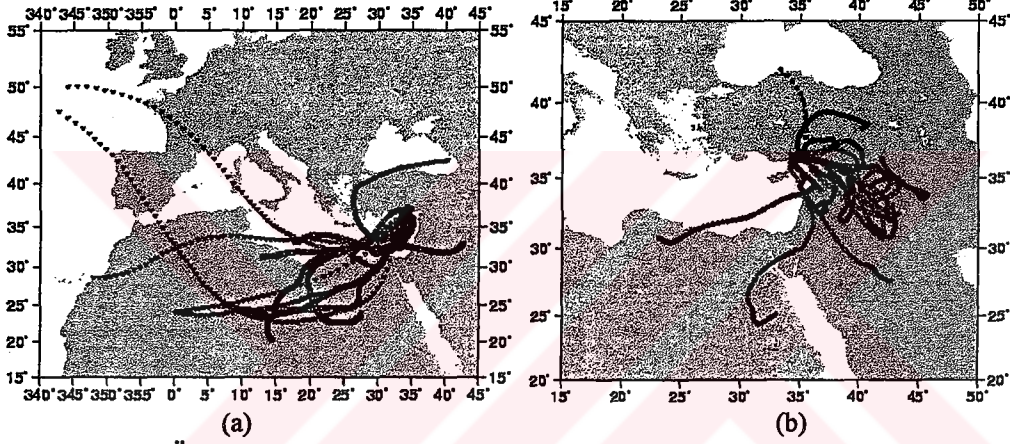
Örnekleme dönemi boyunca toplanan 18 yağmur suyuna ait filtre kağıdında sarı ya da kıvılsarı renk gözlenmiştir (Bölüm C.7.2.b). Bu örneklerden 8'ine ait hava kütleleri Kuzey Afrika'dan, 9'una ait hava kütleleri Ortadoğu'dan ve sadece birine ait hava kütleleri ise İç Anadolu'dan kaynaklanarak yerel kıyısız bölge içinde hareket etmektedir. Bu yağmurların tümünde yüksek pH değerleri ölçülmüştür ve partikül Al derişimleri 133-49725 ng/mL aralığında değişmektedir. Kurak ya da yarı-kurak bölgelerden mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri kaynak bölgelerine göre:

- 1-Kuzey Afrika, 500 hPa (Şekil 61),
- 2-Ortadoğu -Arap Y.Adası, 500 hPa (Şekil 62a), 900 hPa (Şekil 62b),
- 3-Anadolu Yarımadası, tek örnek tüm seviyeler (Şekil 63),

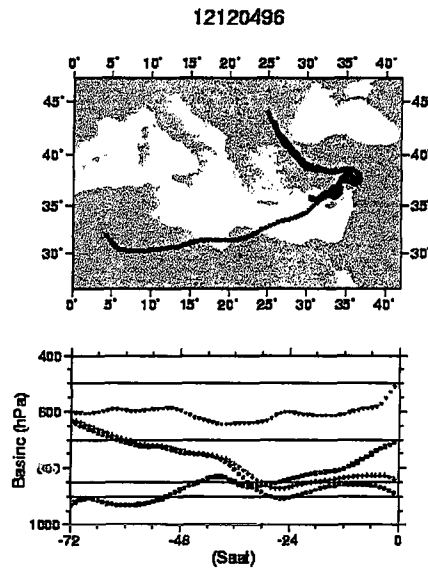
şeklinde üç ana grupta toplanarak bu gruplara ait hava kütleleri yörüngeleri üstüste çizilmiştir. Şekillere dahil edilen ve üst troposferde hareket eden hava kütlelerinin tümü de siklonik bir hareket sergilemektedir.



Şekil 61. Kuzey Afrika üzerinde Üst troposferde (500 hPa) hareket eden mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.



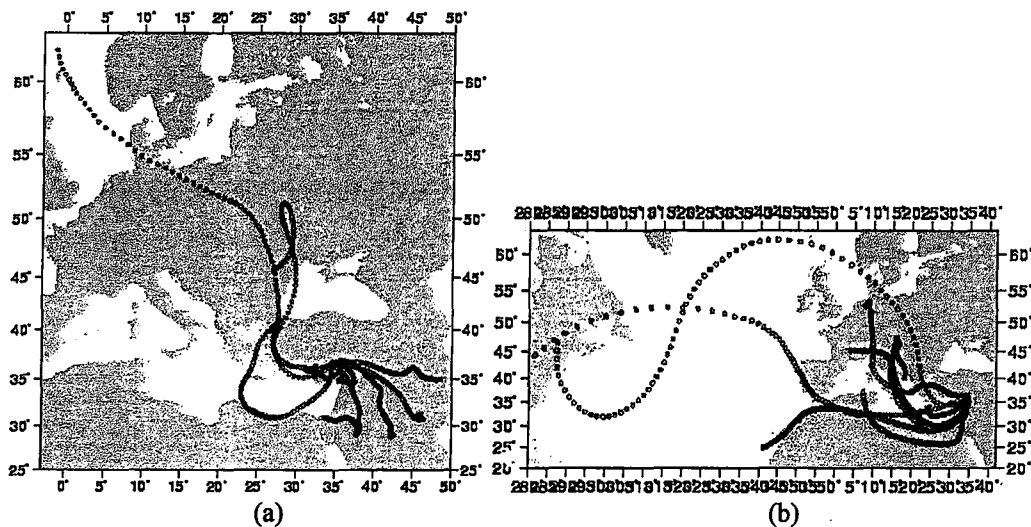
Şekil 62. (a) Üst troposferde (500 hPa) Kuzey Afrika üzerinde (b) Sınır tabakasında (900hPa), Ortadoğu Ülkeleri üzerinde hareket eden, mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.



Şekil 63. Anadolu Yarımadası üzerinde hareket eden, mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri.

C.13. Antropojenik Etki Altında Kalan Hava Kütleleri

Bölüm C.7.2.b'de antropojenik etki altında kaldığı düşünülen koyu-gri veya siyah renkli filtre kağıtlarına sahip yağmur suyu örneklerine ait sonuçlar sunulmuştur. Genelde kış aylarında toplanan bu örneklerin tarihleri sırası ile 6 Şubat 1996, 6 Mart 1996, 3 Aralık 1996, 4 Aralık 1996 (iki adet örnekleme yapılmıştır), 5 Aralık 1996, 20 Şubat 1997, 21 Şubat 1997, 22 Mart 1997 ve 6 Nisan 1997 (dolu örneği)'dir. Bu örneklere ait hava kütlelerinin dört farklı barometrik seviyede hareket eden 3 günlük geri yörüngeleri incelenmiş ve hava kütlelerinin büyük bir kısmının yine Kuzey Afrika ve Ortadoğu'dan kaynaklandığı ve sadece iki örneğe (22 Mart 1997 ve 6 Nisan 1997) ait hava kütlelerinin Avrupa üzerinde hareket ettiği görülmüştür. Avrupa üzerinden gelen hava kütlelerine ait yağmur sularının pH'ı 4.5 olup, geri kalan 8 örneğin pH'ı 5.9-6.4 arasında değişmektedir. Antropojenik etki altında kaldığı düşünülen 900 ve 500 hPa yörüngeleri sırası ile Şekil 64a ve b'de üstüste çizilmiştir. 900 hPa seviyesinde toplam 9 adet hava külesinden 6'sının Ortadoğu'dan kirletici taşıma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. 500 hPa seviyesinde ise Kuzey Afrika'dan kaynaklanan 8 koyu gri renkli örneğin partikül Al derişimleri oldukça düşüktür (24-481 ng/mL arasında değişmektedir). Bu nedenle ölçülen yüksek pH değerlerinin, mineral tozun yüksek kalsit içeriğinden ziyade NH_4^+ gibi antropojenik kaynaklı bileşenlerden ileri geldiğini söylemek olasıdır.



Şekil 64. Antropojenik etki altında kaldığı düşünülen hava kütlelerinin (a) 900 hPa ve (b) 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde izledikleri yol.

C.14. Yağmur Sularında Ölçülen Derişimler Üzerine Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları-Örnek Sonuçlar

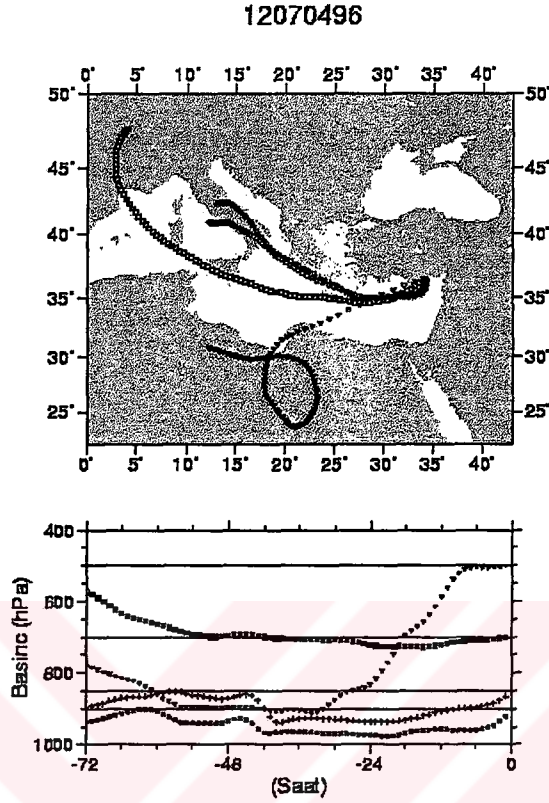
Örnekleme istasyonunu etkisi altında bulunduran hava kütleleri, sıcaklık ve yoğunluklarına bağlı olarak atmosferin farklı katmanlarında hareket eden hava kütlelerinin karışımından oluşmaktadır ve farklı barometrik seviyelere ait hava kütleleri bazen aynı bazen farklı yönlerde yani farklı potansiyel emisyon kaynak bölgeleri üzerinde hareket etmektedir. Bu durumda örnekleme istasyonundan toplanan atmosferik örneklerin (aerosol veya yağmur suyu), farklı potansiyel emisyon kaynaklarının karışımını temsil eden bir bileşime sahip olduğu söylenebilir.

Erdemli istasyonunda yağmur suyu örnekleme dönemi için hesaplanan toplam 126 adet (yağmurlu günlere ve bir gün öncesine ait) geri yörünge 92'sinde (%73) farklı seviyelerdeki hava kütleleri, farklı yönler üzerinde hareket etmektedir. Bu nedenle yağmur sularında ölçülen derişimler üzerine hava kütlelerinin sektörel katkıları belirleyebilmek amacı ile istatistiksel bir sınıflamaya gitmek yerine örnek (case) sonuçlar temelinde inceleme yapılmıştır.

Bölüm C.11'de asit yağmurları taşıyan uzun menzilli hava kütlelerinin genel olarak Güney Avrupa ve Balkan Yarımadası ülkeleri ile Doğu Akdeniz üzerinden, kısa menzilli hava kütlelerinin ise Anadolu Yarımadası ile yerel bölge üzerinden kaynaklandığı açıklanmış, Bölüm C.5.3'de ise Kuzey Afrika ya da Ortadoğu ülkelerinden episodik mineral toz taşınımına bağlı olarak yağmur sularının pH değerlerinde bir yükselme olduğu görülmüştür. Bu bölümde ise bu sonuçlar ışığında kabaca örnekleme istasyonuna göre Kuzey ve Güneyden kaynaklanan hava kütlelerinin karışımı sonucunda ölçülen parametrelerde meydana gelen değişim aşağıda verilen örneklerle ele alınmıştır.

7 Nisan 1996. Şekil 65'de sınır tabakası hava kütlelerinin (900 ve 850 hPa) İtalya'dan kaynaklanarak Yunanistan ve Doğu Akdeniz üzerinde hareket ettiği, üst

troposfere ait hava kütesinin (500 hPa) ise Kuzey Afrika'dan kaynaklandığı görülmektedir.

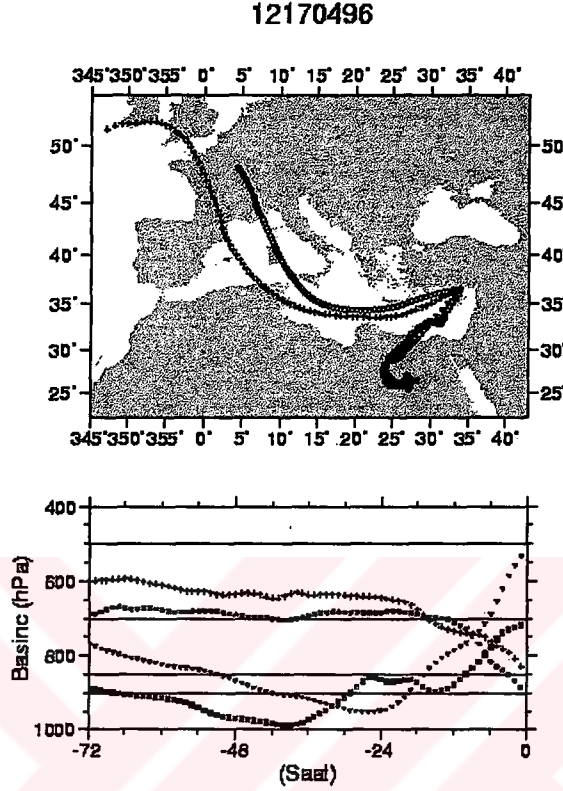


Şekil 65. 7 Nisan 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.

Bu örneğin pH'ı 4.7, partikül Al derişimi 1864 ng/mL, Fe(II) derişimi ise oldukça yüksektir (371 nmol/L, 20.72 ng/mL). Partikül Al derişimi ile 500 hPa seviyesindeki hava kütesinin düşey yöndeki hareketi (siklonik), Kuzey Afrika'dan mineral toz taşınımının gerçekleştiğini ve mineral toz içindeki demirin, sınır tabakası içinde hareket eden hava kütleleri tarafından taşınan asidik bileşenler vasıtası ile çözüldüğünü göstermektedir.

17 Nisan 1996. Şekil 66'da 700 ve 500 hPa seviyesindeki hava kütlelerinin siklonik hareketlerle Kuzey Afrika'dan mineral toz taşıdığı (Partikül Al:14185 ng/mL) ve bu kütlelerin Güney Avrupa ülkelerinden kaynaklanan ve kirletici taşıma potansiyeline sahip sınır tabakası hava kütleleri ile karıştığı görülmektedir. Bu

karışım sonucunda pH 5.3'e düşmüş ve bu örnekte de nispeten yüksek Fe(II) derişimi ölçülmüştür (188 nmol/L, 10.50 ng/mL).

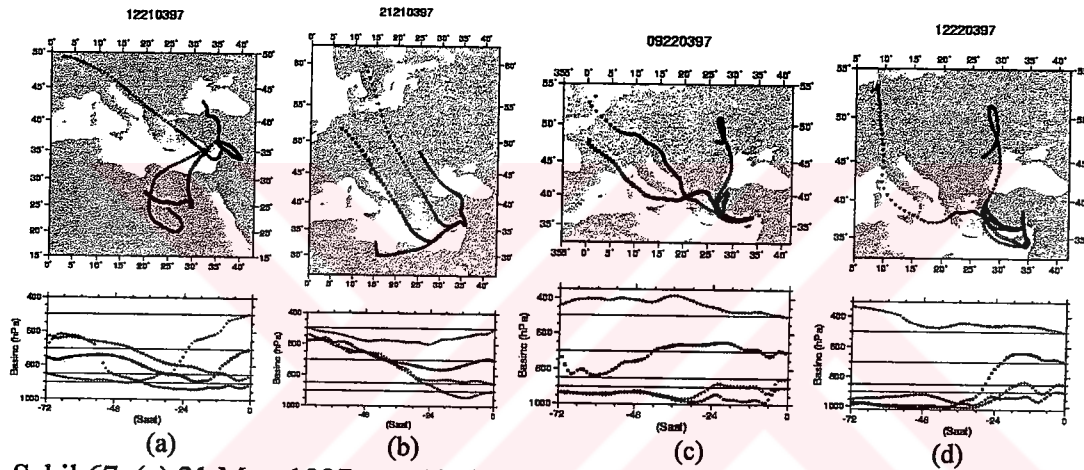


Şekil 66. 17 Nisan 1996, 12 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.

22 Mart 1997: Bu tarihe kadar hesaplanan hava kütleleri geri yörüngeleri belirtilen tarihlerde, saat 12'de (12 UT) örnekleme istasyonuna ulaşan hava kütlelerine aittir. 22 Mart 1997 günü içinde ardıl olarak iki adet yağmur suyu örneklenmiş ve bu örneklerde birbirinden çok farklı değerler ölçülmesi nedeniyle hava kütlelerinin geri yörüngeleri, aynı gün içinde alınan örneklerin saatlerine uygun olarak yeniden hesaplanmıştır.

21 Mart 1997 tarihi için run edilen ETA mineral toz modeli, Kuzey Afrika'dan mineral tozun kalktığını ve yağmur olayının gerçekleşeceğini göstermiştir (E. Özsoy, sözlü görüşme). Gün boyunca fırtınalı hava koşullarının hakim olduğu gözlenmiş ve beklenen yağmur gece saat 21 sularında yağmaya başlamıştır. Gece boyunca toplanan örneklerin analizi, 22 Mart 1997 sabahı saat

7'de gerçekleştirilmiştir (Örnek A). 21 ve 22 Mart 1997 tarihlerinde farklı saatlerde Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerine ait geri yörüngeler zaman sırası içerisinde Şekil 67'de sunulmuştur. 22 Mart 1997 günü sabah saat 7 ile gece saat 23 arasında gün boyu aralıklarla yağın yağmurun analizi ise aynı gün saat 23'de gerçekleştirilmiştir (Örnek B). A ve B şeklinde kodlanan örneklere ait sonuçlar aşağıda Çizelge 34'de sunulmuştur. Bu case sonuçlar bize hava kütlelerinin 12 saatten de kısa zaman aralıklarında (9 hatta 3 saat içinde) yön değiştirdiğini ve bu değişime paralel olarak ölçülen derişimlerde büyük değişimler meydana gelebileceğini göstermektedir.



Şekil 67. (a) 21 Mart 1997 saat 12'de (b) 21 Mart 1997 saat 21'de (c) 22 Mart 1997 saat 9'da (d) 22 Mart 1997 saat 12'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.

Çizelge 34. Aynı gün içinde hava kütlelerinin yön değiştirmesine bağlı olarak yağmur sularında ölçülen parametrelerde meydana gelen değişimler (nmol/L).

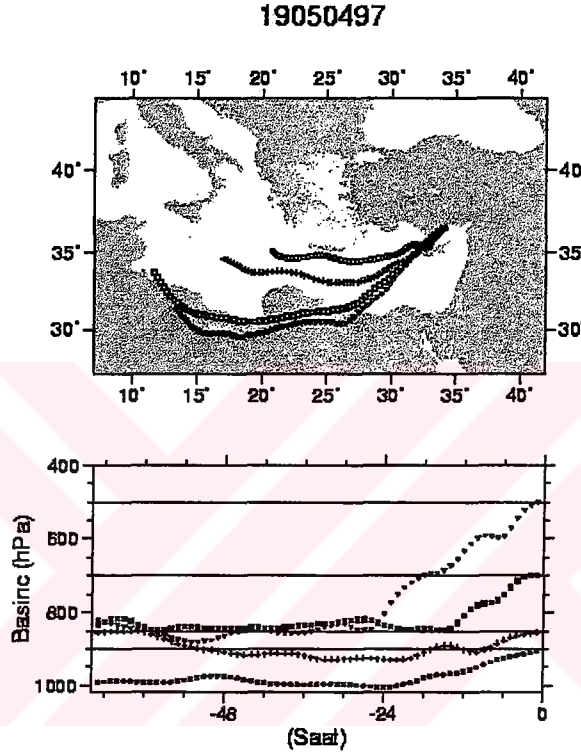
Örnek:	A	B
Renk	Sarı	Gri
Yağış (mm)	6.21	8.48
PH	7.6	4.5
İletkenlik (μ S)	311.0	66.3
Fe(II)	21	271
Fe(III)	61	30
Fe (II+III)	82	301
AAS.Fe _{Ts}	177	332
Fe _{par}	128942	519
Toplam Fe	129119	850
Al _{par}	343625	1780

Şekil 67a'da 21 Mart 1997 saat 12'de 700 ve 500 hPa seviyelerindeki hava kütlelerinin Kuzey Afrika'dan, 900 hPa seviyesindeki hava kütlelerinin ise İç Anadolu ve Suriye'den mineral toz taşıdığı ve Şekil 67b'de ise aynı gün saat 21'de istasyona ulaşan hava kütlelerinin yön değiştirerek antisiklonik bir hareketle Avrupa üzerinde hareket ettiği görülmektedir. Antisiklonik hava hareketine bağlı olarak istasyon üzerinde gece geç saatlerde meydana gelen durgunluk neticesinde aerosol yükünün daha da yoğunlaştığı söylenebilir. Nitekim aynı saatlerde yağmaya başlayan yağmur örneğinde (örnek A) çok yüksek partikül Fe ve Al derişimleri ölçülmüştür, pH değeri çok yüksektir, Filtre kağıdının rengi koyu sarı olup iletkenlik değeri de gözlenen en yüksek değerlerden biridir. Oysa Fe(II) değeri bunun tam aksine B örneğinde ölçülen değerden yaklaşık 10 misli daha düşüktür. Şekil 67c ve 67d'de Erdemli'ye sırası ile sabah saat 9 ve 12'de ulaşan ve Örnek B tarafından yıkanan hava kütlelerine ait geri yörüngeler görülmektedir. Anılan saatlerde hava kütlelerinin kirletici taşıma potansiyeline sahip bölgeler üzerinde hareket etmesi sonucunda pH değeri düşmüş ve daha önce sunulan örneklerde (7 ve 17 Nisan 1996) olduğu gibi asidik bileşenler, atmosferik demirin çözünmesine neden olmuştur. Ölçülen Fe(II) derişimi (271 nmol/L, 15.13 ng/mL) oldukça yüksektir. Bu örnek aynı zamanda, Erdemli istasyonuna düşen dolu (0.234 mg/m²) örneğinden sonra en yüksek Fe(II) akısına (0.128 mg/m²) sahip örnektir (Bölüm C.8.1.a, Şekil 51).

5-6 Nisan 1997 (Dolu Örneği). 5 Nisan 1997 gecesini örnekleme istasyonundaki fırtınalı hava koşulları beraberinde dolu getirmiş ve gece yarısından sonra yağın dolu örneğinin analizine ait sonuçlar, 5 Nisan 1997 saat 19'da Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin geri yörüngeleri ile birlikte Şekil 68'de sunulmuştur. Dolu örneği, yağmur örnekleri içinde en yüksek çözünmüş demir, Fe(II) ve AAS.Fe_{Ts} akısına sahip örnektir.

Bir yağmur bulutu 0.1 mm'den daha küçük çaplı binlerce su damlacığından oluşur. Bu su damlacıkları bulutla birlikte yükseldiğinde donma noktasının altındaki sıcaklıklarda donmamış fakat aşırı soğuk damlacıklara dönüşürler. Bulut içinde aynı anda mevcut olan buz kristalleri, bu aşırı soğuk su damlacıklarını kendilerine doğru

çekerek daha iri buz partiküllerini (kar) oluştururlar. Hava, bu büyümüş ve ağırlaşmış buz ya da kar tanelerini artık taşıyamaz duruma gelince tanecikler yere düşmeye başlar ve bu düşüş sırasında uğradıkları nem ve sıcaklık koşulları bu taneciklerin yere ulaştıkları formu belirler, örneğin yere inerken erilerse yağmur, erimezlerse kar oluştururlar.



Yağış: 25.4 mm, pH: 4.5, İletkenlik: 39.6 μ S, Fe(II): 188 nmol/L, Fe(III): 28 nmol/L, Fe(II+III): 216 nmol/L, AAS.Fe_{Ts}: 8968 nmol/L; Fe_{par}: 2113 nmol/L, Toplam Fe: 11080 nmol/L, Al_{par}: 9229 nmol/L
AAS.Fe_{Ts}/Toplam Fe: 0.81

Şekil 68. 5 Nisan 1997 19 UT'de Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri geri yörüngeleri.

Kümülonimbus gibi aktif fırtına bulutlarında ise ağırlaşarak düşmeye başlayan yağmur damlaları, bulut içinde yukarı yönelmiş şiddetli bir akım ile pek çok küçük damlacıklara ayrılır ve bu damlacıklar konvektif hava hareketi ile tekrar bulutun üst tarafına taşınarak orada buz taneciklerine dönüşürler. Bu buz parçacıkları ise yukarı yönelmiş şiddetli hava akımını kırabilecek boyuta ulaşıncaya kadar bulut içindeki nemli ortamda bir aşağı bir yukarı dönerek dolaşırlar. Nem sayesinde

üzerlerine daha fazla su yapışır, yapışan su üst seviyelerde tekrar donar ve dereceli büyüme neticesinde “Dolu” oluşur (Wachter, 1973).

Dolu oluşumunda bulut içi konvektif karışım süreçlerinin çok etkin olduğu görülmektedir. Bulut içinde aynı anda mevcut olan asidik bileşenler bulut suyunu aşırı derecede asidik hale getirebilir. ABD’de New York’ta bulut suyunda 2.2 gibi çok düşük pH değerleri ölçülmüştür (Falconer ve Falconer, 1980). Konvektif karışım süreçleri ile birlikte asidik koşullar bulut içindeki aerosollerin çözünürlüğünün artmasına neden olur. Dolu örneğine benzer şekilde sis ve bulut suyunda yağmur suyuna oranla çok daha yüksek derişimlerde Fe(II) derişimleri ölçülmüştür (Behra ve Sigg; Erel ve Ark., 1993) (Bölüm C.6.5).

C.15. Atmosferik Demir Girdilerinin Deniz Ekosistemi Üzerine Olası Etkileri

Deniz ve göllerdeki birincil üreticiler için demir, önemli bir mikro besin tuzudur ve sadece çözünmüş demir türlerinin besin zincirinin ilk basamaklarında yer alan mikroorganizmalar tarafından kullanıma hazır türler olduğu ileri sürülmüştür (Anderson ve Morel, 1982; Rich ve Morel, 1990; Hutchins ve Ark., 1993).

Martin tarafından ileri sürülen ve okyanusların özellikle besin tuzu açısından zengin fakat klorofil bakımından fakir bölgelerinde (HNLC; High Nutrient Low Chlorophyll) demirin, fitoplankton patlamalarını sınırlayıcı bir besin tuzu olabileceği yolundaki hipotezi, IronExI (Martin ve Ark., 1994) ve IronExII (Coale ve Ark., 1996) adı verilen ve Ekvatorial Pasifik’te sahada gerçekleştirilen iki demir zenginleştirme deneyi ile test edilmiştir. Bu testler sonucunda ortamdaki nitrat derişimleri yarıya inerken fitoplanktonların (özellikle diatomların) büyüme hızının iki misli arttığı görülmüştür. Buna benzer daha birçok laboratuvar ve saha deneyinden (Wells ve Ark., 1991; Timmermans ve Ark., 1994; Takeda ve Ark., 1995) elde edilen sonuçlar, Martin’in hipotezini destekler niteliktedir. Turner ve Ark., (1996) tarafından gerçekleştirilen benzer saha deneyinde de okyanusun yüzey sularına eklenen demir sülfat, DMS üretiminin üç misli artışına yol açmıştır. Bu

çalışma, demir-DMS-iklim arasındaki bağlantının varlığına doğrudan bir kanıt teşkil etmesi açısından önemlidir.

Okyanusların bazı kesimlerinde yüzey sularındaki çözünmüş demir derişimleri 20-30 pM (Martin ve Ark., 1991) kadar düşük seviyelerde olup büyük ölçekteki fitoplankton patlamalarına yetmeyecek ölçülerdedir. Akdeniz'in özellikle Doğu kesimindeki yüzey suları, fosfor limitasyonu nedeni ile yüksek N:P oranı ile karakterize edilmektedir (Krom ve Ark., 1991). Karalarla çevrili yarı kapalı bir deniz olması nedeni ile oldukça büyük miktarlarda ve özellikle partikül formdaki demir gerek nehirler vasıtası ile gerekse atmosferik yollarla karalardan kaynaklanarak Doğu Akdeniz'e ulaşmaktadır. Partikül demir açısından bakıldığında Doğu Akdeniz'de demirin sınırlayıcı bir besin tuzu olduğunu söylemek mümkün değildir, fakat iyi havalanmış deniz suyunda partikül demirin çözünürlüğü son derecede düşüktür ve fitoplanktonlar tarafından kullanıma hazır demir türünün, partikül değil sadece serbest çözünmüş demir türleri olduğu ileri sürülmüştür (Anderson ve Morel, 1982; Davies, 1990; Rich ve Morel, 1990). Çözünmüş demir türlerine ek olarak kolloidal demirin de bazı fitoplanktonlar tarafından kullanıldığı kanıtlanmıştır (Wells ve Ark., 1983; Finden ve Ark., 1984).

Demir hipotezi, atmosferik girdi verilerinin çok kısıtlı olduğu okyanus bölgeleri için geliştirilmesine rağmen bu tez çalışmasından elde edilen demir akıları tüm Levant Baseni'ne yayılarak sadece atmosfer yolu ile Doğu Akdeniz'e giren çözünmüş demir fraksiyonunun Levant Baseni'ndeki birincil üretime yetecek seviyelerde olup olmadığı tartışılmıştır.

Levant Baseni'nde ortalama ışıklı tabaka (euphotic zone) derinliği 90 m dir ve bu derinlikteki su kolonu boyunca integre edilen birincil üretim seviyesi oligotrofik yaz koşulları için 38.5 mgC/m².gün, karışımın kuvvetli olduğu bahar ayları için (Mart 1992) 457 mgC/m².gün olarak bulunmuştur. Kış ve erken bahar dönemi için Doğu Akdeniz'de üretim hızı 200-600 mgC/m².gün aralığında değişmektedir (Ediger, 1995). Bu değerler, Batı Akdeniz'de bahar ayları için verilen

330-600 mgC/m².gün (Lohrenz ve Ark., 1988) ve Sargasso Denizi için yıl temelinde verilen 348 mgC/m².gün'lük (Lohrenz ve Ark., 1992) birincil üretim hızları ile kıyaslanacak olursa bu denizlerin üretkenlik açısından birbirlerine benzedikleri söylenebilir.

Birincil üretim için C/Fe mol oranı 10⁴-10⁵ seviyesindedir (Martin, 1990b). Bu oran yardımı ile Levant Baseninde fitoplankton patlamalarının daha ziyade bahar aylarında gerçekleştiği gözönünde tutulursa Ediger, (1995) tarafından bahar ayları için verilen 457 mgC/m².gün'lük birincil üretim hızına yetecek Fe akısının 2.6-26.0 mgFe/m² arasında değişmesi gerektiği hesaplanabilir. Bu tez kapsamında üretkenliğin yüksek olduğu bahar aylarında Levant Baseni'ne düşen AAS.Fe_{Ts} akısının 20.7 mg/m² seviyesinde olduğu bulunmuştur (Çizelge 28). Bu değer, sadece atmosferden yaş çökme yolu ile taşınan kolloidal+çözünmüş demirin Levant Baseni'nde gözlenen yüksek birincil üretim hızına yetecek miktarlarda olduğunu göstermektedir.

Bu hesaplama oldukça yaklaşık ve kaba bir hesaplamadır, çünkü Erdemli istasyonu gibi tek bir noktaya ait yaş çökme akısı tüm Levant Baseni'ne yayılmıştır. Oysa yağış olayları, lokal (mikro-ölçek) ya da bölgesel (mezo-ölçek) seviyede gerçekleşen meteorolojik olaylardır ve bu küçük ölçekli olaylardan elde edilen verilerin, makro ölçekli coğrafik bölgeler üzerine ekstrapole edilmesi hatalı sonuçlar doğurur. Ek olarak, toplam birincil üretim yerine sadece yeni birincil üretim düşünülmüş ve demirin su kolonu içindeki alıkonma süresi gözönünde tutulmamıştır. Okyanusun yüzey sularında demirin alıkonma süresinin nitrat gibi diğer besin tuzlarına oranla daha kısa olduğu ve demirin abiyolojik scavenging yolu ile deniz tabanına hızlı bir şekilde aktarıldığı bildirilmektedir. Ayrıca bahar aylarında demirin önemli bir kesiminin (Toplam çökelen miktarın %73'ü, Çizelge 30) kuru çökme yolu ile deniz ortamına ulaştığı ve yine fotokimyasal tepkimeler vasıtası ile (Johnson ve Ark., 1994) fitoplanktonlar için ek bir kullanılabilir çözünmüş demir kaynağı oluşturduğu gözardı edilmemelidir. Kuru çökme yolu ile deniz yüzeyine ulaşan demirin deniz suyundaki çözünürlüğünün %1-17 arasında değiştiği (Guieu ve

Ark., 1993) hatta aerosol demirin yaklaşık %50'sinin birkaç dakika içerisinde deniz suyunda çözünebildiği (Zhuang ve Ark., 1990) ileri sürülmüştür.

Birincil üretim ile ilgili yukarıdaki hesaplamalarda gerek üretim hızları gerekse Erdemli istasyonunda ölçülen demir akılarının tüm Levant Baseni için geçerli olduğu varsayılmıştır. Oysa atmosferik yollarla mineral toz taşınımları kadar fitoplankton patlamaları da belirli koşullarda ve belirli süreler içinde meydana gelen episodik olaylardır. Bu nedenle bu tür bir hesaplamanın mevsim temelinde değil de event temelinde yapılan bir karşılaştırmaya dayandırılması daha doğrudur. 12 Mart 1992'de Erdemli istasyonundan toplanan aerosol örneklerinde ölçülen yüksek Al (8099 ng/m^3) ve Fe derişimleri (6565 ng/m^3) Kuzey Afrika'dan mineral toz taşınımının gerçekleştiğini göstermektedir (Kubilay, 1996). Bu olayı izleyen sonraki dört gün boyunca aerosol demir derişimleri, yine yüksek seviyelerde ölçülmüş ve 17 Mart 1992'de yağın yağmur nedeni ile 60 ng/m^3 seviyesine düşmüştür. 12 Mart 1992'de Kilikya Baseni'ne taşınan demirin 0.01 m/s 'lik bir kuru çökme hızı ile deniz yüzeyine çöklediği düşünülürse aynı gün içindeki toplam demir akısının 5.67 mgFe/m^2 seviyesinde gerçekleştiği görülür. Demirin en iyi tahminle deniz suyunda %50 oranında çözünmüş olduğu varsayılırsa Levant Baseni'nde Mart 1992 için bulunan 457 mgC/m^2 .gün'lük birincil üretim hızına yetecek kadar demirin sadece kuru çökme yolu ile deniz yüzeyine aktarıldığı sonucuna varılabilir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında Erdemli istasyonundan toplanan 303 adet aerosol örneğinde ölçülen temel anyon derişimleri, kaynak emisyonları ile hava akımlarındaki değişimlere ve yağış olaylarına bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Cl^- , NO_3^- ve SO_4^- iyonları için bulunan aritmetik ortalamaların standart sapmaları çok yüksektir ve her üç anyon da log-normal bir dağılım sergilemektedir. Kubilay (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışma, aynı örneklerde ölçülen eser element derişimlerinin günlük ya da mevsimsel temelde 10^1 hatta 10^2 basamak seviyesinde değişim gösterdiğini ve Kilikya Baseni'nin antropojenik emisyonlardan ziyade doğal kaynakların, "özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında Sahra Çölü ile Ortadoğu ülkeleri ve Arap Yarımadasından kaynaklanan episodik mineral toz taşınımının" etkisi altında olduğunu ortaya koymuştur. Kurak/yarı-kurak bölgelerden gerçekleşen toz taşınımı, Kilikya Baseni üzerindeki aerosollerin kimyasal karakteri üzerinde belirleyici ve baskın bir rol oynamaktadır.
2. Bu çalışmada elde edilen ortalama temel anyon derişimleri, Girit ve İsrail gibi Doğu Akdeniz istasyonlarından elde edilen değerlere yakın olup Batı Akdeniz'de ölçülen değerlerden ise oldukça yüksektir. Eser element derişimleri Batı Akdeniz için rapor edilen değerlerle karşılaştırıldığında Kilikya Baseni'nde Al ve Fe gibi toprak kökenli elementlerin görece daha yüksek, Cd, Zn ve Pb gibi antropojenik kaynaklı elementlerin ise daha düşük olduğu bulunmuştur.
3. Aerosol sülfat ve nitrat derişimleri, kış aylarında sıklıkla gerçekleşen yağış olayları ile yıkanma sonucunda nispeten düşüktür ve her iki anyon da belirgin bir mevsimsel değişim sergilemektedir. En yüksek nss- SO_4^- derişimleri Haziran 1992 ($21.78 \pm 8.49 \mu g/m^3$) ve Temmuz 1992 ($19.81 \pm 6.49 \mu g/m^3$) aylarında, en yüksek nitrat (NO_3^-) derişimleri ise Nisan 1992'de ($7.74 \pm 4.02 \mu g/m^3$) ölçülmüştür. Temel anyonlardan Cl^- 'nin yağışlı aylardaki ortalama derişim ve standart sapmaları ise nitrat ve sülfatın aksine yüksek bulunmuştur. Atmosferik nss-sülfat derişimlerine

antropojenik kaynaklardan olan katkıları tahmin edebilmek amacı ile tamamen antropojenik olduğu varsayılan nitrat derişimlerine ek olarak yine antropojenik kaynakların işaretleyicisi olan elementlere ait iki bağımsız orandan (Mn/V, Zn/Cd) yararlanılmıştır. Antropojik kaynakların işaretleyicisi olan bu elementlerin kullanılan antropojenik fraksiyonları ile elementel oranları belirgin bir mevsimsel değişim göstermemektedir. Özellikle yağışa bağlı bir değişimin meydana gelmemesi bu kirleticilerin yerel emisyonlardan kaynaklandığını ve atmosferdeki derişimlerini ise emisyon şiddetindeki değişimlerden ziyade yer seviyesindeki rüzgarların yön ve hızının belirlediğini göstermektedir.

4. Kilikya Baseni'nde özellikle ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde gözlenen episodik mineral toz taşınımı esnasında mineral toz yüzeylelerinin deniz tuzu ve nss-sülfatın aksine nitrata biriktirdiği ve toz taşınımı ile eşzamanlı seyreden antropojenik kaynak emisyonlarının nss-sülfat derişimlerine herhangi bir katkıda bulunmadığı gözlenmiştir.
5. Ekim 1991-Aralık 1992 dönemine ait aerosol örnekleri kimyasal bileşimi ile Şubat 1996-Haziran 1997 döneminde örneklenen yağmur suları analiz sonuçlarının yorumlanabilmesi, ECMWF Atmosfer modeli ile veri tabanı kullanılarak Erdemli istasyonuna 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin üç günlük, üç boyutlu geri yörüngelerinin hesaplanması ile mümkün olmuştur. Hesaplanan yörüngeler, örnekleme istasyonuna taşınan atmosferik kirleticilerin potansiyel emisyon kaynak bölgelerinin belirlenmesine ve Kilikya Baseni için ortalama hava akım istatistiğinin çıkarılmasına olanak sağlamıştır.
6. Hava kütleleri geri yörüngelerinin kaynaklandıkları coğrafik bölgelere göre sınıflandırılması, sektörel frekansın en yüksek olduğu NW ve SW yönünde kısa ve uzun menzilli hareket eden hava kütlelerinin taşıdığı aerosol örneklerine ait ortalama derişimlerin kıyaslanması, istasyonu etkileyen potansiyel emisyon kaynak bölgelerini açığa çıkarmıştır. 900 hPa barometrik basınç seviyesinde NW

yönünde kısa (Batı Anadolu) ve uzun (Avrupa Kıtası) yol izleyen hava kütleleri ile Kilikya Baseni'ne ulaşan aerosollerin temel anyon ve antropojenik element fraksiyonları ortalama derişimleri arasında uygulanan Student-t testine göre herhangi bir farklılık bulunmamıştır. Bu sonuç, literatürdeki pek çok çalışmada potansiyel emisyon kaynak bölgesi olduğu vurgulanan Avrupa Kıtasından Kilikya Baseni'ne bariz seviyede uzun menzilli bir kirletici taşınımının gerçekleşmediğini, gerçekleşse bile böyle bir taşınımın yerel emisyon kaynaklarının etkisi altında gizli kaldığını göstermektedir.

7. Atmosferik nitrat ile nss-sülfat arasındaki aylık ilişki, bu iki anyon arasında kış ve bahar aylarında ($R=0.75$) yüksek olan korelasyonun yaz aylarında ($R=0.34$) bozulduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç, kış ve bahar aylarında aerosol nitrat ve nss-sülfat kaynaklarının ortak olduğunu yaz aylarında ise her iki anyonun atmosferik derişimlerine ortak olmayan bazı ekstra kaynaklardan katkıda bulunduğunu göstermektedir. İki farklı veri setine uygulanan faktör analizi, yaz döneminde ortaya çıkan bu ekstra kaynakların nss-sülfat için DMS gibi deniz kökenli biyojenik emisyonlar ile özellikle ilkbahar ve yaz başlangıcında yerel tarımsal topraklara uygulanan amonyum nitrat ve amonyum sülfat gibi sentetik gübreler olabileceği izlenimini uyandırmaktadır.
8. En yüksek nss-sülfat derişimlerine sahip aerosol örneklerinin, nitrat derişimleri ile Mn/V ve Zn/Cd antropojenik element oranları nispeten düşüktür. Bu örnekleri Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri Levant Baseni'ni süpürmektedir ve örneklerde ölçülen düşük antropojenik eser element derişimleri hava kütlelerinin karakteristik deniz havası özelliklerini taşıdığının göstergesidir. Bu sonuçlar, atmosferik nss-sülfat derişimlerine antropojenik kaynaklardan ziyade Doğu Akdeniz'in Levant Baseni'ndeki biyojenik kaynakların daha fazla katkıda bulunduğunu göstermektedir. Temmuz 1992'de yüksek nss-sülfat içeren aerosol örneklerini Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük üç boyutlu geri yörüngeleri Karadeniz'den kaynaklanmaktadır ve bu örneklerin tarihleri Karadeniz genelinde gözlenen

yaygın coccolithophorid patlamasının gerçekleştiği dönemle çakışmaktadır. Levant Baseni'nden sonra Karadeniz de atmosferik nss-sülfat derişimlerine katkıda bulunan önemli bir biyojenik kaynak olarak değerlendirilebilir.

9. Birincil üretimde sınırlayıcı besin tuzu olarak kritik bir rol oynayan demirin Levant Baseni yüzey sularına atmosferik yollarla taşınan miktarı ve çözünürlüğü konusunda çevresel deneysel verileri sağlayabilmek amacı ile Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında Erdemli istasyonundan toplanan yağmur suyu örnekleri özellikle demir tür ve içerikleri açısından incelenmiş, ek olarak aynı örneklerde pH, iletkenlik ve partikül alüminyum analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanabilmesi için yağmurlu günlerde Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin geriye döntük yörüngeleri, ECMWF atmosfer modeli aracılığı ile hesaplanmıştır.
10. Örnekleme dönemi boyunca Erdemli istasyonuna düşen yağmurların %28'i asidiktir. Asit yağmurlarını Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin yarısı İtalya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkeleri ile Doğu Akdeniz ve Balkan Yarımadasından diğer yarısı ise Anadolu Yarımadası gibi yerel bölgelerden kaynaklanmaktadır. Yağmur sularının %58'inde ise Sahra ve Ortadoğu ülkelerinden taşınan mineral tozun kalsit içeriğine bağlı olarak yüksek pH değerleri ölçülmüştür.
11. Çözünmüş demir, Fe(II) ile Fe(II+III) derişimleri örneklenen yağmur suyu miktarına bağlı olarak hiperbolik seyrelme profiline sahiptir, fakat çözünmüş bileşenlerin aksine partikül türlerin (Fe ve Al) derişimleri ile yağmur miktarı arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Bu sonuçlar yağmur miktarının partikül formdaki bileşenlerin derişimlerini kontrol eden tek ya da en önemli faktör olmadığını göstermektedir.
12. Toprak kökenli elementler olan Fe ve Al'nin partikül fraksiyonları arasında güçlü bir korelasyon bulunurken çözünmüş demir türleri ile partikül demir

arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. AAS ölçümü ile elde edilen toplam çözünmüş demir, Fe_{T_s} , ile gerçek çözünmüş demir türleri, $Fe(II+III)$, arasında da herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Literatürde $0.45 \mu m$ 'lik filtreden süzöldükten sonra AAS yöntemi ile ölçölen ve sıklıkla çözünmüş demir olarak değeriendirilen Fe_{T_s} demir fraksiyonunun, gerçek çözünmüş demire karşılık gelmediğı ve büyük ölçüde kolloidal demir fraksiyonunu temsil ettiğı bulunmuştur.

13. En yüksek $Fe(II)$ derişimleri asit yağmurlarında ölçölmüştür. $Fe(III)$ ile AAS. Fe_{T_s} ise değışen pH gruplarına göre belirgin bir değışim sergilememektedir. Partiköl Fe ve partiköl Al fraksiyonları ile pH arasında ise pozitif bir korelasyon mevcuttur. Mineral tozun kalsit içeriğı yağmur sularının pH değeriilerinin yükselmesine neden olmuştur.
14. $Fe(II)$ derişimleri üzerinde fotokimyasal tepkimelerin önemli rol oynadığı düşünölererek gece ve gündüz toplanan yağmur örneklerinde ölçölen çözünmüş demir türleri hacim ağırlıklı ortalama derişimleri kıyaslanmış, $Fe(III)$ derişimlerinde gece/gündüz çevrimi içinde hiç bir farklılık bulunmazken gündüz örneklerine ait $Fe(II)$ derişimlerinin gece örneklerinden %60 oranında daha yüksek olduğı bulunmuştur.
15. Demir türlerinin tümü de, Kuzey Afrika ve/veya Ortadoğı Ülkeleri ile Arap Yarımadasından kaynaklanan episodik mineral toz taşınımları sırasında toplanan örneklerde, toz taşınımı bulunmayan duruma oranla daha yüksek derişimlerde dir. Tüm örneklerin geometrik ortalamaları temelinde çözünmö oranı incelendiğinde, çözünlörlük yüzdelerinin $Fe(II)$ için %1.56, $Fe(II+III)$ için %2.1, AAS. Fe_{T_s} için ise %9.6 olduğı bulunmuştur. Episodik mineral toz taşınımı sırasında toplanan yağmur suyu örneklerinde ise, her üç çözünmüş demir türü için en düşük çözünmö oranları elde edilmiştir. Çözünlörlük yüzdeleri açısından bir karşılaştırma yapılacak olursa bu çalışmadan elde edilen $Fe(II)$ çözünlörlük

yüzdesinin Kuzey Atlantik Okyanusu'nda, Barbados'ta bulunan değerle aynı olduğu görülür.

16. Yağmurlu günlere ait hava kütleleri geri yörüngeleri dört farklı barometrik basınç seviyesi için sektörel sınıflandırılmış ve tüm seviyelerde hareket eden hava kütlelerinin yaklaşık yarısının NW yönünde hareket ettiği görülmüştür. Bulunan sonuçlar Kubilay (1996) tarafından verilen 513 adet yörüngenin sektörel sınıflaması ile uyumludur sadece yağmurlu günlerde SE yönünden kaynaklanan hava kütlelerinin yüzdesi daha yüksek olduğu bulunmuştur.

17. Yağmur suyu örnekleme dönemi için hesaplanan 126 adet geri yörüngenin %73'ünde farklı seviyelerdeki hava kütleleri farklı coğrafik sektörler üzerinde hareket etmektedir. Bu nedenle yağmur sularında ölçülen demir derişimleri üzerine hava kütlelerinin sektörel katkılarını belirleyebilmek amacı ile istatistiksel bir sınıflamaya gitmek yerine örnek (case) sonuçlar temelinde inceleme yapılmış ve genel olarak Güney Avrupa üzerinden kaynaklanan ve asidik bileşenleri taşıma potansiyeline sahip sınır tabakası hava kütlelerinin, aynı anda üst troposferde Kuzey Afrika ya da Ortadoğu ülkeleri'nden siklonik bir hareketle mineral toz taşıma kapasitesine sahip hava kütleleri ile karıştığı durumlarda oldukça yüksek Fe(II) derişimleri ölçülmüştür.

18. 22 Mart 1997'de ardıl örneklenen iki yağmur örneğinde çok farklı değerler ölçülmüş ve hava kütleleri geri yörüngeleri yağmur örneklerinin toplandığı saatlere uygun olarak yeniden hesaplanmıştır. Bu analizler, Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin 12 saatten de kısa zaman aralıklarında yön değiştirdiğini ve bu değişime paralel olarak ölçülen derişimlerde büyük değişimler meydana gelebileceğini göstermiştir. Bu örneklere ait sonuçlar, 17. Maddede açıklanan sonuçları destekler niteliktedir.

19. 5 Nisan 1997'de örnekleme istasyonuna yağın dolu örneği en yüksek Fe(II) akısına sahip örnektir. Bu sonuç ise bulut içi konvektif karışım süreçlerinin,

aerosollerin çözünürlüğü üzerinde ne kadar etkili olduğunu gösteren önemli bir kanıt olarak kabul edilebilir.

20. Bu tez çalışmasından elde edilen demir akıları tüm Levant Baseni'ne yayılarak atmosfer yolu ile deniz yüzeyine taşınan çözünmüş demir fraksiyonunun birincil üretime yetecek seviyelerde olup olmadığı incelenmiş ve bahar aylarında Levant Baseni'ne yaş çökme yolu ile taşınan $AAS.Fe_{T_s}$ akısının, aynı basende özellikle bahar aylarında gözlenen maksimum birincil üretim hızına yetecek miktarlarda olduğu bulunmuştur.

21. Bu sonuçlar önemli ipuçları taşısalar dahi, kurak bölgelerden atmosferik yolla taşınan mineral tozların deniz yüzeyine çökdiklerinde doğrudan fitoplankton patlamaları yarattıklarını göstermek için kendi başlarına yeterli değildir. Böyle bir sonuca ulaşılabilmesi için toz taşınım modeli ve uydu ile uzaktan algılama teknikleri de kullanılarak, yerinde örnekleme ile olay temelinde geniş kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır. ETA toz modeli, episodik mineral toz taşınımının önceden tahmin edilmesine olanak tanımaktadır. Toz taşınımı aynı anda ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü uydu merkezinde NOAA TIROS-N serisi ve METEOSAT uydularından alınan görüntülerle izlenebilmektedir. Toz fırtınaları daha ziyade IR spektrumunda algılanmaktadır. Toz bulutu, yer seviyesinden olan yüksekliğine bağlı olarak yeryüzeyinden daha düşük sıcaklıklarda ışıma yapar ve METEOSAT siyah-beyaz görüntülerinde, siyah görüntü veren (sıcak) kara yüzeylerine göre daha açık tonlarda belirir. Bulutların varlığı tozun izlenmesini güçleştirir bu nedenle uydu gözlemleri toz bulutlarının ancak kalitatif olarak saptanmasında kullanılabilir. Mineral toz partiküllerinin deniz yüzeyine çökmesini takiben SEAWIFS uydusundan alınacak olan klorofil-a ve AVHRR görünür radyasyon verileri ile birlikte değerlendirilmelidir. Model kullanımı ve uydu gözlemlerine paralel olarak elde edilecek yer ölçümleri, kantitatif değerlendirmelere esas teşkil eder. Bu çalışmalar, çözünmüş ve partikül demirin yaş veya kuru çökme akılarının saptanmasını, deniz yüzeyi mikro tabaka ve ışıklı tabaka içerisinde deniz suyunda çözünmüş demirin kinetiğinin

incelenmesini, eşzamanlı oşinografik parametreler, fitoplankton, çözünmüş DMSP-DMS, partikül DMSP, klorofil ve besin tuzu ölçümlerini, ve aerosol örneklerinde temel anyon ve MSA analizlerini içermelidir. Saf demir mineralleri ile yapılan çalışmalar, demirin fotokimyasal çözünürlüğünün mineralojik yapıya göre değiştiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle aerosol örneklerindeki demir minerallerinin analizi, bu metalin çözünürlüğünü açıklayacak en önemli verileri oluşturacaktır.



KAYNAKLAR

- Ackleson, S. G. and Holligan, P. M., 1989. AVHRR observations of a Gulf of Maine coccolithophore bloom. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, 55, 473-474.
- Alarcon, M. and Cruzado, A., 1988. Monitoring of aerosol composition at a Catalan coastal site of North Western Mediterranean. In: Field Measurements and Their Interpretation, S. Beilke, J. Morelli and G. Angeletti (Eds.), EUR 11690, Brussels, 101-118.
- Al-momani, İ. F., 1995. Long-Range Atmospheric Transport of Pollutants to the Eastern Mediterranean Basin. Ph. D. Dissertation, p.225, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, METU, Ankara-Turkey.
- Al-momani, İ. F., Ataman, O. Y., Anwari, M. A., Tuncel, S., Köse, C. and Tuncel, G., 1995. Chemical composition of precipitation near an industrial area at İzmir, Turkey. **Atmos. Environ.**, 29, 10, 1131-1143.
- Alpert, P., Neeman, B. U. and Shay-El, Y., 1990a. Climatological analysis of Mediterranean cyclones using ECMWF data. **Tellus**, 42A, 65-77.
- Alpert, P., Neeman, B. U. and Shay-El, Y., 1990b. Intermonthly variability of cyclone tracks in the Mediterranean. **Journal of Climate**, 3, 1474-1478.
- Anderson, M. A. and Morel, F. M. M., 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. **Limnol. Oceanogr.**, 27, 789-813.
- Anderson, T. L., Wolfe, G. V. and Warren, S. G., 1992. Biological sulfur, clouds and climate. In: Encyclopedia of Earth System Science, Vol.1, San Diego: Academic, 363-376.
- Andreae, M. O., Charlson, R. J., Bruynseels, F., Storms, H., Grieken, R. V. and Maenhaut, W., 1986. Internal mixture of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols. **Science**, 232, 1620-1623.
- Arimato R., Duce, R. A., Ray, B. J. and Unni, C. K., 1985. Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition. **J. Geophys. Res.**, 90, 2391-2408.
- Arimato, A., Duce, R. A., Ray, B. J., Hewitt, A. D. and Williams, J., 1987. Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentrations and deposition to the Tropical South Pacific. **J. Geophys. Res.**, 92, 8465-8479.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L. and Prospero, J. M., 1992. Trace elements in aerosol particles from Bermuda and Barbados: Concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate. **J. Atmos. Chem.**, 14, 439-457.
- Aslaner, M., 1973. Geology and Petrography of the Ophiolites in the İskenderun-Kirikhan Region. Publ. Min. Res. and Explor. Inst. Publ., No.50, Ankara, 71 & Appendices.

- Ayers, G. P., Ivey, J. P. and Gillette, R. W., 1991. Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air, *Nature*, 349, 404-406.
- Baeyens, W., Dehairs, F. and Dedeurwaerder, H., 1990. Wet and dry deposition fluxes above the North Sea. *Atmos. Environ.*, 24A, 7, 1693-1703.
- Balch, W. M., Holligan, P. M., Ackleson, S. G. and J Vos, K., 1991. Biological and optical properties of mesoscale coccolithophore blooms in the Gulf of Maine. *Limnol. Oceanogr.*, 36(4), 629-643.
- Balch, W. M., Holligan, P. M. and Kilpatrick, K. A., 1992. Calcification, photosynthesis and growth of the bloom-forming coccolithophore, *Emiliana huxleyi*. *Continental Shelf Research*, 12, 1353-1374.
- Bandy, A., Scott, D. L., Blonquist, B. W., Chen, S. M. and Thornton, D. C., 1992. *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1125-1127.
- Behra, P. and Sigg, L., 1990. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. *Nature*, 344, 419-421.
- Bergametti, G., 1987. Atmospheric Input to the Western Mediterranean Sea: Geochemical and Meteorological Aspects, Ph. D. Thesis, Universite Paris 7, 302.
- Bergametti, G., Dutot, A. L., Buat-Menard, P., Losno, R. and Remoudaki, E., 1989a. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the north-western Mediterranean. *Tellus*, 41B, 353-361.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Menard, P., 1989b. Present transport and deposition patterns of African dusts to the Northwestern Mediterranean. In: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, M. Leinen and M. Sarnthein (Eds.), 227-252. Kluwer Academic Publisher.
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B. and Buat-Menard, P., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean. *J. Atmos. Chem.*, 14, 501-513.
- Berresheim, H., 1987. Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic oceans, *J. Geophys. Res.*, 92, 13245-13262.
- Blank, M., Leinen, M. and Prospero, J. M., 1985. Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the Western N. Pacific. *Nature*, 314, 84-86.
- Brody, L. R. and Nestor, M. J. R., 1980. Handbook for Forecasters in the Mediterranean, Part 2. Regional forecasting aids for the Mediterranean Basin. Naval Environmental Prediction Research Facility, Tech. Rep. TR 80-10, Monterey, California, VII-1; VII-13.
- Bruland, K. W., Donat, J. R. and Hutchins, D. A., 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1555-1577.

- Bucher, A., 1989. Fallout of Saharan dust in the N-W Mediterranean region. In: Paleoclimatology and Paleometeorology, M. Liene, M. Sarnthein, (Eds.) Kluwer, Dordrecht, 565-584.
- Byrne, R. H. and Kester, D. R., 1976. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in sea water. **Marine Chemistry**, 4, 255-274.
- Cawse, P. A., 1987. Trace and major elements in the atmosphere at rural locations in Great Britain, 1972-81. Pollutant transport and fate in ecosystems, Special Publication Number, 6, 89-112, Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Chamiedes, W. L. and Stelson, A. W., 1992. **J. Geophys. Res.**, 97, 20565-20580.
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. and Warren, S. G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate: A geophysiological feedback, **Nature**, 326, 655-661.
- Charlson, R. J., Longner, J. and Rodhe, H., 1990. Sulphate aerosol and climate. **Nature**, 348, 22.
- Charlson, R. J., Longner, J., Rodhe, H., Leavy, C. B. and Warren, S. G., 1991. Perturbation of the Northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulphate aerosols. **Tellus**, 43AB, 152.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D. Cookley, J. A., Hansen, J. E. and Hoffman, D. J., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. **Science**, 255, 423-430.
- Chen, L. and Duce, R. A., 1983. The sources of sulfate, vanadium and mineral matter in aerosol particles over Bermuda. **Atmos. Environ.**, 17, 10, 2055-2064.
- Chester, R., Baxter, G. G., Behairy, A. K. A., Connor, K., Cross, D., Elderfield, H. and Padgham, R. C., 1977. Soil-sized aeolian dusts from the lower troposphere of the Eastern Mediterranean Sea. **Marine Geology**, 24, 201-217.
- Chester, R., Saydam, A. C. and Sharples, E. J., 1981. An approach to the assessment of local trace metal pollution in the Mediterranean marine atmosphere. **Mar. Pollut. Bull.**, 12, 426-431.
- Chester, R., Nimmo, M., Murphy, K. J. T. and Nicholas, E., 1990. Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean; data from a station on Cap Ferrat. In: Water Pollution Reports, 20, J.-M. Martin and H. Barth (Eds.), Commission of the European Communities, 597-612.
- Chester R., Berry, A. S. and Murphy, K. J. T., 1991. The distributions of particulate atmospheric trace metals and mineral aerosols over the Indian Ocean. **Mar. Chem.**, 34, 261-290.
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K. J. T., Sanders, G. S. and Corcoran, P., 1993a. Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean Sea and surrounding regions. **Oceanologica Acta**, 16, 231-246.

- Chester, R., Murphy, K. J. T., Lin, F. J., Berry, A. S., Bradshaw, G. F. and Corcoran, P. A., 1993b, Factors controlling the solubilities of trace metals from non-marine aerosols deposited to the sea surface by the dry deposition mode, **Marine Chemistry**, 42, 107-126.
- Chester, R., Nimmo, M. and Corcoran, P. A., 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. **Marine Chemistry**, 58, 293-312.
- Cline, J. D. and Bates, T. S., 1983. Dimethylsulfide in the Equatorial Pacific Ocean: A natural source of sulfur to the atmosphere. **Geophys. Res. Lett.**, 10, 949-952.
- Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S., Chavez, F. P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Nightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W. P., Landry, M. R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A. and Kudela, R., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. **Nature**, 383, 495-501.
- Correggiari, A., Guerzoni, S., Lenaz, R., Quarantotto, C. and Rampazzo, G., 1989. Dust deposition in the central Mediterranean (Tyrrhenian and Adriatic Seas): Relationships with marine sediments and riverine input. **Terra Nova**, 1, 549-558.
- Crutzen, P. J., Heidt, L. E., Krasnec, J. P., Pollock, W. H. and Seiler, W., 1979. Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO_x, CH₃Cl and COS, **Nature**, 282, 253-256.
- D'Almeida, G. A., 1986. A model for Saharan dust transport. **J. Clim. Appl. Meteor.**, 25, 903-916.
- Davies, A. G., 1990. Taking a cool look at iron. **Nature**, 345, 114-115.
- Davies, T. D., Tranter, M., Jickells, T. D., Abrahams, P. W., Landsberger, S., Jarvis, K. and Pierce, C. E., 1992. Heavily-contaminated snowfalls in the remote Scottish highlands: A consequence of regional scale mixing and transport. **Atmos. Environ.**, 26, 95-112.
- Davison, B. and Hewitt, C. N., 1992. Natural sulphur species from the North Atlantic and their contribution to the United Kingdom sulphur budget. **J. Geophys. Res.**, 97, D2, 2475-2488.
- Dawson, G. A., 1980, Ionic composition of rain during sixteen convective showers. **Atmos. Environ.**, 12, 1991-1999.
- Dayan, U., 1986. Climatology of back trajectories from Israel based on synoptic analysis. **J. Clim. Appl. Meteor.**, 25, 5, 591-595.
- Dayan, U. and Miller, J., 1989. Meteorological and climatological data from surface and upper air measurements for the assessment of atmospheric transport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin, MAP Tech. Rep. Ser. 30, 130.
- Dayan, U., Heffter, J., Miller, J. and Gutman, G., 1991. Dust intrusion events into the Mediterranean Basin. **Journal of Applied Meteorology**, 30, 8, 1185-1199.

- De Angelis, M., Barkov, N. I. and Petrov, V. N., 1987. Aerosol concentrations over the last climatic cycle (160 kyr) from an Antarctic ice core. **Nature**, 325, 318-321.
- De Haan, H. and De Boer, T., 1986. The kinetics of the oxidation of ferrous iron, phosphorus and dissolved organic carbon in the humic Lake Tjeukemeer, The Netherlands. **Freshwater Biol.**, 16, 661-672.
- Dignon, J., 1992. NO_x and SO_x emissions from fossil fuels: A global distribution. **Atmos. Environ.**, 26A, 1157-1164.
- Donaghay, P. L., Liss, P. S., Duce, R. A., Kester, D. R., Hanson, A. K., Villareal, T., Tindale, N. W. and Gifford, D. J., 1991. The role of episodic atmospheric nutrient inputs in the chemical and biological dynamics of oceanic ecosystems. **Oceanography**, 4, 2, 62-70.
- Duce, R. A., Arimoto, R., Ray, B. J., Unni, C. K. and Harder, P. J., 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources and temporal variability. **J. Geophys. Res.**, 88, 5321-5342.
- Duce, R. A., 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus and iron species on marine biological productivity. In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, P. Buat-Menard (ed.), Reidel, 497-529.
- Dulac, F., Buat-Menard, P., Arnold, M. and Ezat, U., 1987. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean sea: 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. **J. Geophys. Res.**, 92(D7), 8437-8453.
- Dulac, F., Tanre, D., Bergametti, G., Buat-Menard, P., Desbois, M. and Sutton, D., 1992. Assessment of the African airborne dust mass over the Western Mediterranean Sea using meteosat data. **J. Geophys. Res.**, 97(D2), 2489-2506.
- Dymond, J. and Lyle, M., 1985. Flux comparisons between sediment and sediment traps in the Eastern Tropical Pacific: Implications for atmospheric CO₂ concentrations during the Pleistocene. **Limnol. and Oceanogr.**, 30, 699-712.
- Ediger, D., 1995. Interrelationships Among Primary Production, Chlorophyll and Environmental Conditions in the Northern Levantine Basin. Ph. D. Thesis, p.178, Institute of Marine Sciences-METU, İçel, Turkey.
- Erel, Y., 1991. Transport of natural lead and cadmium in rivers: Global flux implications. Ph. D. Thesis, California Inst. Technol.
- Erel, Y., Pehkonen, S. O. and Hoffmann, M. R., 1993. Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds. **J. Geophys. Res.**, 98, 18423-18434.
- Falconer, R. E. and Falconer, P. D., 1980. Determination of cloud water acidity at a mountain observatory in the Adirondack Mountains of New York State. **J. Geophys. Res.**, 85, 7465-7470.
- Faust, B. C. and Hoffmann, M. R., 1986. Photoinduced reductive dissolution of hematite by bisulfite. **Environ. Sci. Technol.**, 20, 943-948.

- Faust, B. C. and Hoigne, J., 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in cloud, fog and rain. *Atmos. Environ.*, 24A, 79-89.
- Faust, B. C. and Zepp, R. G., 1993. Photochemistry of aqueous Fe (III) polycarboxylate complexes; roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517-2552.
- Finden, D. A. S., Tipping, E., Jaworski, G. H. M. and Reynolds, C. S., 1984. Light-induced reduction of natural iron (III) oxide and its relevance to phytoplankton. *Nature*, 309, 783-784.
- Franzen, L. G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstrom-Lunden, E., Juntto, S. and Savolainen, A. L., 1994. The "Yellow-Snow" episode of Northern Fennoscandia, March 1991-A case study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic compounds. *Atmos. Environ.*, 28, 3587-3604.
- Frogner, T., 1990. The effect of acid deposition on cation fluxes in artificially acidified catchments in Western Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54, 769-780.
- Galloway, J. N., Likens, G. E., Keene, W. C. and Miller, J. M., 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, 87, 8771-8786.
- Ganor, E. and Mamane, Y., 1982. Transport of Saharan dust across the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 16, 3, 581-587.
- Ganor, E., Foner, H. A., Brenner, S., Neeman, E. and Lavi, N., 1991. The chemical composition of aerosols settling in Israel following dust storms. *Atmos. Environ.*, 25A, 2665-2670.
- Ganor, E., 1994. The frequency of Saharan dust episodes over Tel Aviv, Israel. *Atmos. Environ.*, 28, 2867-2871.
- GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), 1985. Atmospheric Transport of Contaminants Into the Mediterranean Region. Reports and Studies, No. 26, p.53.
- GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), 1989. The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean. Reports and Studies, No. 38, p.111.
- Gibson, J. A. E., Garrick, R. C., Burton, H. R. and McTaggart, A. R., 1990. Dimethylsulfide and the alga *Phaeocystis pouchetti* in Antarctic coastal waters. *Marine Biology*, 104, 339-346.
- Gilman, C. and Garrett, C., 1994. Heat flux parameterizations for the Mediterranean Sea: The role of atmospheric aerosols and constraints from the water budget. *J. Geophys. Res.*, 99(C3), 5119-5134.
- Graedel, T. E., Weschler, C. J. and Mandich, M. L., 1985. Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317, 240-242.

- Graham, W. F. and Duce, R., 1979. Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 43, 1195-1208.
- Guerzoni, S., Lenaz, R., Quarantotto, G., Rampazzo, G., Correggairi, A., Bonelli, P., 1989. Trace metal composition of airborne particles over the Mediterranean Sea. **Giornale di Geologia**, Series 3a, 51/2, 117-130.
- Guerzoni, S., Landuzzi, W., Lenaz, R., Quarantotto, G., Cesari, G., Rampazzo, G. and Molinaroli, E., 1991. Mineral atmospheric particulate from South to NW Mediterranean: Seasonal variations and characteristics. In: Water Pollution Research Report 28, EROS 2000, J. -M. Martin and H. Barth (Eds.), 483-493.
- Guerzoni, S., Cesari, G., Lenaz, R. and Cruciani, L., 1992. A new sampling station at the coastal site of Capo Carbonara (Sardinia, Central Mediterranean): Preliminary Data and Technical Proposals. In: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea, MAP Tech. Rep. Series, 64, 33-40.
- Guieu, C., Martin, J. M., Thomas, A. J. and Elbaz-Poulichet, F., 1991a. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions: Total concentrations, partitioning and fluxes. **Mar. Poll. Bull.**, 22, 176-183.
- Guieu, C., Tindale, N. W., Duce, R. A. and Arimato, R., 1993. Atmospheric input of trace metals to the ocean: aerosol solubility; results from in-vitro experiments, **EOS**, 74, 110.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J. -M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J. and Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the Northwestern Mediterranean. **Deep-Sea Research II**, 44, No.3-4, 655-674.
- Güllü, G., 1996. Long Range Transport of the Eastern Mediterranean Aerosols. Ph. D Thesis, p.256, Env. Eng. Dept., METU, Ankara, Turkey.
- Hacısalihoğlu, G., Balkaş, T. İ., Arami, M., Ölmez, İ. and Tuncel, G., 1991. Sampling and analysis of aerosols in the Black sea atmosphere. In: Black Sea Oceanography, 469-487, E. İzdar and J. W. Murray (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Hacısalihoğlu, G., Eliyakut, F., Ölmez, İ., Balkaş, T. İ. and Tuncel, G., 1992. Chemical composition of particles in the Black Sea atmosphere. **Atmos. Environ.**, 26A, 17, 3207-3218.
- Harrison, R. and Pio, C., 1983. Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols. **Environ. Sci. Technol.** 17, 169-174.
- Harrison, R. M. and van Grieken, R. E., 1998. Atmospheric Particles, John Wiley and Sons, England, 95-145.
- Hansen, L. D., Silberman, D., Fisher, G. L. and Eatough, D. J., 1984. Chemical speciation of elements in stack-collected, respirable size coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, 18, 181-186.

- Heintzenberg, J., Strom, J. and Ogren, J. A., 1991. Vertical profiles of aerosol properties in the summer troposphere of central Europe, Scandinavia and Svalbard region. *Atmos. Environ.*, 25A, No.3/4, 621-627.
- Hicks, B. B. and Williams, R. M., 1980. Transfer and deposition of particles to water surfaces. In: *Atmospheric sulfur deposition*, D. S. Shriner, C. R. Richmond and S. E. Lindberg (Eds.), 237-244, Butterworth, Stoneham, MA.
- Hoffmann, M. R., 1990. Heterogeneous photocatalysis on the surface of metal oxides. In: *Woods Hole Oceanogr. Inst. Tech. Rep.*, 51-55, WHOI-90-09.
- Holligan, P. M., Viollier, M., Harbour, D. S., Camus, P. and Champagne-Philippe, M., 1983. Satellite ve ship studies of coccolithophore production along a continental shelf edge. *Nature*, 304, 339-342.
- Holligan, P. M., Aarup, T. ve Groom, S. B., 1989. The North Sea: satellite colour atlas. *Cont. Shelf Res.*, 9, 667-765.
- Hopke, P. K., Gladney, E. S., Gordon, G. E., Zoller, W. H. and Jones, A. G., 1976. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol. *Atmos. Environ.*, 10, 1015-1025.
- Hutchins, D. A., Tullio, G. R. and Bruland, K. W., 1993. Iron and regenerated production-evidence for biological iron recycling in two marine environments. *Limnol. Oceanogr.*, 38, 1242-1255.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J. R., Genthon, C., Barkov, N. I., Kotlyakov, V. M. and Petrov, V. M., 1987. Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160 kyr). *Nature*, 329, 403-408.
- Jickells, T. D., Knap, A. H. and Church, T. M., 1984. Trace metals in Bermuda rainwater. *J. Geophys. Res.*, 89, 1423-1428.
- Jickells, T. D., Church, T. M. and Deuser, W. G., 1987. A comparison of atmospheric inputs and deep ocean particle fluxes for the Sargasso Sea. *Global Biogeochem. Cycl.*, 1, 117-130.
- Jickells, T. D. and Spokes, L., 1995. Atmospheric input of metals to the oceans. Final Report, Univ. of East Anglia, Norwich, England.
- Johnson, K. S., Coale, K. H., Elrod, V. A. and Tindale, N. W., 1994. Iron photochemistry in seawater from the Equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, 46, 319-334.
- Junge, C., 1979. In: *Saharan Dust*, SCOPE 14, Wiley, New York.
- Kallberg, P., 1984. Air parcel trajectories from analysed or forecast wind fields. Workshop on simplified models for short-range forecasting on the mesoscale. SMHI R and D Notes No.37. The Swedish Meteorological and Hydrological Institute.

- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. and Papadopoulos, A., 1998. On the long-range transport of air pollutants from Europe to Afrika. **Geophys. Res. Lett.**, 25, 5, 619-622.
- Kane, M. M., Rendell, A. R. and Jickells, T. D., 1994. Atmospheric scavenging processes over the North Sea. **Atmos. Environ.** 28, 2523-2530.
- Karakoç, F., 1995. Comparison of atmospheric trace element distributions over the Black Sea and Mediterranean Sea Regions. M. S. Thesis, p.130, Institute of Marine Sciences, METU, İçel, Turkey.
- Katsoulis, B. D. and Whelpdale, D. M., 1990. Atmospheric sulfur and nitrogen budgets for Southeast Europe. **Atmos. Environ.**, 24A, No.12, 2959-2970.
- Keene, W. C. and Galloway, J. N., 1984. Organic acidity in precipitation of North America. **Atmos. Environ.**, 18, 2491-2497.
- Kiehl, J. T. and Briegleb, B. P., 1993. The relative role of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. **Science**, 260, 311-314.
- Kremling, K. and Streu, P., 1993. Saharan dust influenced trace element fluxes in deep North Atlantic subtropical waters. **Deep-Sea Research**, 40, 1155-1168.
- Krom, M. D., Kress, N. and Brenner, S., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the Eastern Mediterranean. **Limnol. Oceanogr.**, 36, 424-432.
- Kubilay, N. N., Yemenicioğlu, S. and Saydam, A. C., 1994. Trace metal characterisation of airborne particles from the Northeastern Mediterranean. **Fresenius Environ. Bull.**, 3, 444-448.
- Kubilay, N.N., Yemenicioğlu, S. and Saydam, A.C., 1995. Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea. **Mar. Poll. Bull.**, 30, 475-483.
- Kubilay, N. N. and Saydam, A. C., 1995. Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean; Concentrations, sources and temporal variability. **Atmos. Environ.**, 29, 2289-2300.
- Kubilay, N. N., 1996. The Composition of Atmospheric Aerosol Over The Eastern Mediterranean; The coupling of geochemical and meteorological parameters. Ph.D. Dissertation, p.219, Institute of Marine Sciences, METU, İçel, Turkey.
- Kubilay, N. N., Saydam, A. C., Yemenicioğlu, S., Kelling, G., Kapur, S., Karaman, C. and Akça, E., 1997. Seasonal chemical and mineralogical variability of atmospheric particles in the coastal region of the Northeast Mediterranean. **Catena**, 28, 313-328.
- Kubilay, N. N., Saydam, A. C., Nickovic, S., Moulin, C. and Dulac, F., 1998. Illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the Eastern Mediterranean. *Yayında.*
- Kuma, K., Nishioka, J. and Matsunaga, K., 1996. Control on Fe(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. **Limnol. Oceanogr.**, 41, 396-407.

- Legrand, M. R. and Delmas, R. J., 1986. Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow. **Tellus**, 38B, 236-249.
- Legrand, M., Feniet-Saigne, C., Saltzman, E. S., Germain, C., Barkov, N. I. And Petrov, V. N., 1991. Ice core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycle. **Nature**, 350, 144-146.
- Legrand, M., Cautenet, G., Buriez, J. -C., 1992. Thermal impact of Saharan dust over land. Part II: Application to satellite IR remote sensing. **Journal of Applied Meteorology**, 31, 181-193.
- Levin, Z., Price, C. and Ganor, E., 1990. The contribution of sulphate and desert aerosol to the acidification of cloud and rain in Israel. **Atmos. Environ.**, 24A, 1143-1151.
- Levin, Z., 1993. Potential effects of global warming on the microphysics of clouds and rain in the Middle East. In: Proceedings of International Workshop on Regional Implications of Future Climate Change, M. Graber, A. Cohen and M. Magaritz (Eds.), 229-239. Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.
- Levy, H. et al., 1988. The long-range transport of sulfur and nitrogen compounds. In: The Long Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances, A. H. Knap (Ed.), NATO ASI series c. 297, 231-257, Kluwer.
- Lewis, C. W. and Macias, E. S., 1980. Composition of size-fractionated aerosol in Charleston, West Virginia. **Atmos. Environ.**, 14, 185-194.
- Li, Z. R. and McDonnell, M. J., 1988. Atmospheric correction of thermal infrared images. **Int. J. Remote Sens.**, 9, 107-121.
- Likens, G., Wright, R., Galloway, J. and Butler, T., 1979. Acid rain. **Scientific American**, 43, 59-67.
- Lim, B., Jickells, T. D. and Davies, T. D., 1991. Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. **Atmos. Environ.**, 25, 745-762.
- Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J. L., Losno, R., 1994. Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in marine environment over the North-Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. **Global Biogeochem. Cycles**, 8, 349-362.
- Lohrenz, S. E., Wiesenburg, D. A., Depalma, I. P., Johnson, K. S. and Gustafson, D. E., 1988. Interrelationships among primary production, chlorophyll and environmental conditions in frontal regions of the Western Mediterranean Sea. **Deep-Sea Research**, 35, 5, 793-810.
- Lohrenz, S. E., Knauer, G. A., Asper, V. L., Tuel, M., Michaels, A. F. and Knap, A. H., 1992. Seasonal variability in primary production and particle flux in the N-W Sargasso Sea: U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series study. **Deep-Sea Research**, 39, 1373-1391.
- Losno, R., Bergametti, G., Buat-Menard, P. 1988, Zinc partitioning in Mediterranean rainwater, **J. Geophys. Res. Lett.**, 15, 1389-1392.

- Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P. and Mouvier, G., 1991. Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species. *Atmos. Environ.*, 25A, 763-770.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M. and Morelli, K., 1986. Saharan dust: Influence on the rain acidity and significance for atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321, 427-428.
- Loye-Pilot, M. D., Martin, J. M. and Morelli, J., 1989. Atmospheric input of particulate matter and inorganic nitrogen to the North-Western Mediterranean. In: Water Pollution Research Reports, 13, J. M. Martin and H. Barth (Eds.), 368-376, EROS 2000, First Workshop on the North-West Mediterranean Sea. Commission of the European Communities, Brussels.
- Luria, M., Lifshitz, B. and Peleg, M., 1989. Particulate sulphate levels at a rural site in Israel. *J. Atmos. Chem.*, 8, 241-250.
- Luria, M., Peleg, M., Sharf, G., Siman Tov-Alper, D., Spitz, N., Ben Ami, T., Gawii, Z., Lifshitz, B., Yitzchaki, A. and Seter, I., 1996. Atmospheric sulfur over the East Mediterranean region. *J. Geophys. Res.*, 101, 25917-25930.
- Mamane, Y., Dayan, U. and Miller, J. M., 1987. Contribution of alkaline and acidic sources to precipitation in Israel. *Sci. Total Environ.*, 61, 15-22.
- Mankovsky, V. I., Vladimirov, V. L., Afonin, E. I., Mishonov, A. V., Solov'ev, M. V., Anninskiy, B. E., Georgieva, L. V. and Yunev, O. A., 1996. Long-term variability of the Black Sea water transparency and factors determined its strong decrease in the late 1980s early 1990s, In: Sevastopol, MHI NASU, 32 (In Russian).
- Maranon, E., Fernandez, E., Harris, R. P. and Harbour, D. S., 1996. Effects of the diatom-*Emiliana huxleyi* succession on photosynthesis, calcification and carbon metabolism by size-fractionated phytoplankton. *Hydrobiologia*, 317, 189-199.
- Martin, J. M. and Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Trace Metals in Sea Water, C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg (Eds.), 265-296, Plenum, New York.
- Martin, D., Cheymol, D., Imbard, M., Strauss, B., 1984. Climatology of forward trajectories of Mt. Etna plume over an 18-year period. *Bull. Volcanol.*, 47, 1115-1123.
- Martin, D., Mithieux, C. ve Strauss, B., 1987. On the use of the synoptic vertical wind component in a transport trajectory model. *Atmos. Environ.*, 21, 45-52.
- Martin, J. H. and Fitzwater, S. E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the Northeast Pacific subarctic. *Nature*, 331, 341-343.
- Martin, J. H. and Gordon, R. M., 1988. Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Research*, 35, 177-196.
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E. and Broenkow, W. W., 1989. VERTEX: Phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Research*, 36, 649-680.

- Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S. J., Hunter, C. N., Elrod, V. A., Nowicki, J. L., Coley, T. L., Barber, R. T., Lindley, S., Watson, A. J., Van Scoy, K., Law, C. S., Liddicoat, M. I. Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, A., Bigidare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F. J., Lee, K., Yao, W., Zhang, J. Z., Friedrich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Greene, R., Falkowski, P., Chisholm, S. W., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, A., Liss, P. and N. W. Tindale., 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371, 123-129.
- Martin, J. H., Gordon, R. M. and Fitzwater, S. E., 1990a. Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345, 156-158.
- Martin, J. H., S. E. Fitzwater and R. M. Gordon, 1990b, Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem. Cycl.*, 4, 5-12.
- Martin, D., Bergametti, G. and Strauss, B., 1990. On the use of the synoptic vertical velocity in trajectory model: Validation by geochemical tracers. *Atmos. Environ.*, 24A, 8, 2059-2069.
- Martin, L. R., Hill, M. W., Tai, A. F. and Good, T. W., 1991. The iron catalyzed oxidation of sulfur (IV) in aqueous solution: Differing effects of organics at high and low pH. *J. Geophys. Res.*, 96, 3085-3097.
- Matrai, P. A. and Keller, M. D., 1993. Dimethylsulfide production in a large scale coccolithophore bloom in the Gulf of Maine. *Continental Shelf Res.*, 13, 831-843.
- Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M. C., Alley, R. B., Bloomfield, P. ve Taylor, K., 1993. The atmosphere during the younger dryas. *Science*, 261, 195-197.
- Merrill, J. T. and Duce, R. A., 1983. The meteorology and atmospheric chemistry of Enewetak Atoll. In: The Natural History of Enewetak Atoll, E. Reese (Ed.), U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn.
- Merrill, J. T., 1985. Atmospheric pathways to the Oceans. In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, P. Buat-Menard (Ed.). NATO-ASI Series, 549, D. Reidel Publishing Company.
- Mesinger, F., Janjic, Z. I., Nickovic, S., Gavrillov, D. ve Deaven, D. G., 1988. The step-mountain coordinate: model description ve performance for cases of Alpine lee cyclogenesis ve for a case of Appalachian redevelopment. *Monthly Weather Review*, 116, 1493-1518.
- Meteorological Office, 1962. Weather in the Mediterranean, Vol.I, General Meteorology H. M. Stat. Office, London, 2nd edition.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S. and Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the E. Mediterranean region. *Tellus*, 49B, 1-13.

- Millan, M., Salvador, R., Mantilla, E. and Kallos, G., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean Basin in summer: Results from European research projects. **J. Geophys. Res.**, 102, D7, 8811-8823.
- Miller, J. M. and Yoshinaga, A. M., 1981. The pH of Hawaiian precipitation: A preliminary report. **Geophys. Res. Lett.**, 8, 779-782.
- Miller, J. M. and Harris, J. M., 1985. The flow climatology to Bermuda and its implications for Long-Range Transport. **Atmos. Environ.**, 19, 409-414.
- Millero, F. J. A., 1974. *Rev. Earth Planet Sci.*, 2, 101-150.
- Milliman, J. D., Jeftic, L. and Sestini, G., 1992. The Mediterranean Sea and Climate Change-An Overview. In: Climatic Change and Mediterranean, 1-14, L. Jeftic, J. D. Milliman and G. Sestini (Eds.), UNEP.
- Morales, C., 1979. Saharan dust-mobilisation, transport, deposition. J.Wiley, New York.
- Mosello, R., Calderoni, A. and Tartari, G. A., 1989. pH related variations in trace metal concentrations in lake Orta (Italy). **Sci. Total Environ.**, 87/88, 255-268.
- Moss, M. L. and Mellon, M. G., 1942. Colorimetric determination of iron with 2,2'-bipyridyl and with 2,2',2''-terpyridyl. **Indus. Eng. Chemistry, Anal. Ed.**, 14, 862.
- Moulin, C. F., Dulac, F., Breon, F. M., Andre, J. M., Guillard, F. and Guelle, W., 1994. Remote sensing of airborne desert dust mass over oceans using MeteoSat and CZCS imagery. *Memoires de l'Institut oceanographique*, 35-43, No. 18, Monaco.
- MTSO, 1993. Mersin Ticaret and Sanayi Odasi, 1993 Yılı Ekonomik Raporu, Mersin.
- Nickovic, S. and Dobricic, S., 1996. A model for long-range transport of desert dust. **Monthly Weather Review.**, yayında.
- Nicolas, E., Migon, C. and Alleman, L., 1992. Atmospheric heavy metal concentrations and Pb evolution from 1986 to 1992 over the Northwestern Mediterranean Sea, In: Water Pollution Research Reports, 30, J. M. Martin and H. Barth (Eds.), 279-286. EROS 2000, Fourth Workshop on the North-West Mediterranean Sea, Commission of the European Communities, Brussels.
- Nielsen, M. V., 1995. Photosynthetic characteristic of the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae) exposed to elevated concentrations of dissolved inorganic carbon. **Journal of Phycology**, 31, 715-719.
- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, **Nature**, 333, 134-139.
- Nriagu, J. O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, 338, 47-49.

- O'Sullivan, D., Hanson, A. K., Miller, W. L. ve Kester, D. R., 1991. Measurement of Fe (II) in surface water of the equatorial Pacific. **Limnol. Oceanogr.**, 36(8), 1727-1741.
- Ottley, C. J. and Harrison, R. M., 1992. **Atmos. Environ.**, 26A, 1689-1699.
- Özsoy, E., 1981. On the Atmospheric Factors Affecting the Levantine Sea. ECMWF, European Centre for Medium Range Weather Forecasts, Technical Report No:25, 29.
- Paaesche, E., 1964. A tracer study of the inorganic carbon uptake during coccolith formation ve photosynthesis in the coccolithophorid *Coccolithus huxleyi*. **Physiologia Plantarum Supplementum**, Vol. III, 1-82.
- Pacyna, J. M., 1987. Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, mercury and zinc in Europe in 1982, Lillestrom, Norwegian Institute for Air Research, NILUOR 60/85.
- Pacyna, J. M. and Ottar, B., 1989. **Atmos. Environ.**, 23, 809-815.
- Prospero, J. M., Glaccum, R. A. and Nees, R. T., 1981a. Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. **Nature**, 289, 557-572.
- Prospero, J. M., 1981b. Eolian transport to the world ocean. In: The Sea, C. Emiliani (Ed.), Vol.7, 801-874, The Oceanic Lithosphere, Wiley, New York.
- Prospero, J. M., Savoie, D. L. and Nees, R. T., 1985. Particulate sulfate and nitrate in the boundary layer over the North Pacific Ocean. **J. Geophys. Res.**, 90, D6, 10586-10596.
- Prospero, J. M. and Nees, R. T., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved Aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. **J. Geophys. Res.**, 92, 14723-14731.
- Prospero, J. M., Savoie, D. L., Saltzman, E. S. and Larsen, R., 1991. Impact of oceanic sulphur on sulphate aerosol concentrations at Mawson, Antarctica. **Nature**, 350, 221-223.
- Prospero, J. M., Savoie, D. L., Arimoto, R., Olafsson, H. and Hjartarson, H., 1995. Sources of aerosol nitrate and non-sea-salt sulfate in the Iceland region. **The Sci. Tot. Environ.**, 160/161, 181-191.
- Pszenny, A. A. P., MacIntyre, F., Duce, R. A., 1982. Sea-Salt and the acidity of marine rain on the windward coast of Samoa. **Geophys. Res. Lett.**, 9, 751-754.
- Quetel, C. R., Remoudaki, E., Davies, J. E., Miquel, J. C., Fowler, S. W., Lambert, C. E., Bergametti, G. ve Menard, P. B., 1993. Impact of atmospheric deposition on particulate iron flux ve distribution in N-W Mediterranean waters. **Deep-Sea Research**, 40, 989-1002.
- Rahn, K. A., 1976. The chemical composition of the atmospheric aerosol. Tech. Rep., R. I. Kingston (Ed.), 265, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island.
- Rahn, K. A., Borys, R. D., Shaw, G. E., Schutz, L. and Jaenicke, R., 1979. In: Saharan Dust, SCOPE 14, Wiley, New York.

- Rahn, K. A., 1981. The Mn/V ratio as a tracer of large scale sources of pollution aerosol for the Arctic. **Atmos. Environ.**, 15, 1457-1455.
- Rahn, K. A. and Lowenthal, D. H., 1984. Elemental tracers of distant regional aerosols. **Science**, 223, 132-139.
- Reiff, J., Forbes, G. S., Spijksma F. TH. M. and Reynders, J. J., 1986. African dust reaching Northwestern Europe: A case study to verify trajectory calculations. **J. Clim. Appl. Meteor.**, 25, 1543-1567.
- Rich, H. W. and Morel F. M. M., 1990. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. **Limnol. Oceanogr.**, 35, 652-662.
- Riley, J. P. and Skirrow, G., 1975. Chemical Oceanography Vol. 2, 2nd ed. Academic Press Inc., London.
- Saigne, C. and Legrand, M., 1987. Measurement of methane sulphonic acid in Antarctic ice. **Nature**, 330, 240-242.
- Sarmiento, J. L., Toggweiler, J. R. and Najjar, R., 1988. Ocean carbon cycle dynamics and atmospheric pCO₂. **Philosophical Transactions of the Royal Soc. London**, 325, 3-21.
- Savoie, D. L., Prospero, J. M. and Nees, R. T., 1987. Nitrate, non-sea-salt sulfate and mineral aerosol over the Northwestern Indian Ocean. **J. Geophys. Res.**, 92, D1, 933-942.
- Saydam, A. C., 1981. The elemental Chemistry of Eastern Mediterranean Atmospheric Particulates. Ph. D. Thesis, p.214, University of Liverpool.
- Saydam, A. C., 1995a. The observation of Saharan dust by remote sensing over the Mediterranean and its impact on climate. Presented in the Workshop on Applications of Remote Sensing Over the Mediterranean Sea. Mondello, Sicily, Italy, 20-22 April 1995.
- Saydam, A. C., 1995b. Saharan dust transport and its importance for the Black Sea. NATO-ARW on Sensitivity of North Sea and Black Sea to Anthropogenic and Climate Changes. Varna-Bulgaria, 14-18 November 1995.
- Saydam, A. C., Kubilay, N. and Özsoy, E., 1995. Climate processes related to Saharan dust over the Mediterranean. Presented in the Workshop on Impact of Africa Dust Across the Mediterranean. Oristano, Sicily, Italy, 4-7 October 1995.
- Schneider, B., 1987. Source characterization for atmospheric trace metals over Kiel Bight. **Atmos. Environ.**, 21, 1275-1283.
- Scott, B. C., 1981. Sulfate washout ratios in winter storms. **Journal of Applied Meteorology**, 20, 619-625.
- Scudlark, J. R., Conko, K. M. and Church, T. M., 1994. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD Study year 1 results. **Atmos. Environ.**, 28 (8), 1487-1498.

- Sedlak, D. L. and Hoigne, J., 1993. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ.*, 27A, 14, 2173-2185.
- Simo, R., Colom-Altes, M., Grimalt, J. O. and Albaiges, J., 1991. Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulphate and nitrate over the Western Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 29, 1487-1500.
- Sivan, O., Erel, Y., Mandler, D. and Nishri, A., 1998. The dynamic redox chemistry of iron in the epilimnion of Lake Kinneret (Sea of Galilee). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 15, 565-576.
- Slinn, S. A. and Slinn, W. G. N., 1980. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmos. Environ.*, 14, 1013-1016.
- Small, H., Stevens, T. S., Bawman, W. C., 1975. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47, 1801-1809.
- Spokes, L. J., Jickells, T. D. and Lim, B., 1994. Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A lab. study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 15, 3281-3287.
- Stockwell, W. R. and Calvert, J. G., 1983. *Atmos. Environ.*, 17, 2231.
- Sulzberger, B., Suter, D., Siffert, C., Banwart, S. ve Stumm, W., 1989. Dissolution of Fe (III) (hydr)oxides in natural waters; laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination. *Mar. Chem.*, 28, 127-144.
- Sur, H. İ., Özsoy, E. and Ünlüata, Ü., 1994. Boundary current instabilities, upwelling, shelf mixing and eutrophication processes in the Black Sea, *Prog. Oceanogr.*, 33, 249-302.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R. and Kalberg, P., 1992. Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus*, 44B, 133-149.
- Takeda, S., Kamatani, A. and Kawanobe, K., 1995. Effects of nitrogen and iron enrichments on phytoplankton communities in the Northwestern Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 50, 229-241.
- Talbot, R. W., Harris, R. C., Browell, E. V., Gregory, G. L., Sebacher, D. I. and Beck, S. M., 1986. Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere: Relationship to Saharan dust. *J. Geophys. Res.*, 91, 5173-5182.
- Tanre, D., Deroo, C., Duhaut, P., Herman, M., Morcrette, J. J., Perbos, J., Deschamps, P. Y., 1990. Description of a computer code to simulate the satellite signal in the solar spectrum: the 5Scode, *Int. J. Remote Sens.*, 2, 659-668.
- Taylor, S. R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285.
- Timmermans, K. R., Stolte, W., De Baar, H. J. W., 1994. Iron mediated effects on nitrate reductase in marine phytoplankton. *Marine Biology*, 121, 389-396.

- Tolun, N. and Pamir, A. N., 1975. Explanatory text of the Geological Map of Turkey, Hatay sheet. Publ. Min. Res. and Explor. Inst. Publ., Ankara, 99 and Appendices.
- Tomadin, L., Lenaz, R., Landuzzi, V., Mazzucotelli, A., and Vanucci, R., 1984. Wind-blown dusts over the central Mediterranean. *Oceanologica Acta*, 7, 1, 13-23.
- Tsunogai, S. and Kondo, T., 1972. Sporadic transport and deposition of continental aerosols to the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 87, 8870-8874.
- Turner, S. M., Malin, G., Liss, P. S., Harbour, D. S. and Holligan, P. M., 1988. The seasonal variation of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters. *Limnol. Oceanogr.*, 33, 364-375.
- Turner, S. M., Nightingale, P. D., Spokes, L. J., Liddicoat, M. I. and Liss, P. S., 1996. Increased dimethyl sulphide concentrations in seawater from in situ iron enrichment. *Nature*, 383, 513-516.
- TÜBİTAK, 1997a, Salihoğlu, İ., Kubilay, N., Yemenicioğlu, S., Özsoy, T. and Karakoç, F., Ulusal Deniz Ölçme Araştırma Programı, Atmosferik Kirleticilerin Taşınımı and Kaynaklarının Belirlenmesi, Proje Kod No:YDABÇAG-462/G, 1995 Yılı Nihai Raporu, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü Ocak 1997.
- TÜBİTAK, 1997b, Salihoğlu, İ., Saydam, A. C., Özsoy, T., Kubilay, N. and Yemenicioğlu, S. Ulusal Deniz Ölçme Araştırma Programı Atmosferik Kirleticilerin Taşınımı and Kaynaklarının Belirlenmesi TÜBİTAK Proje Kod No: YDABÇAG - 462/G 1996 Yılı Nihai Raporu, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1997.
- Uematsu, M., 1987. Study of the continental material transported through the atmosphere to the ocean. *J. Oceanogr. Soc.*, Japan, 43, 395-401.
- UNEP/WMO, United Nations Environment Programme, World Meteorological Organisation, 1989. Meteorological and Climatological Data from Surface and Upper Air Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A Review. MAP Tech. Rep. Series No.30, 137, UNEP, Athens.
- UNEP, United Nations Environment Programme, 1995. Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. Reference Methods For Marine Pollution Studies No.63.
- Vladimirov, V. L., Mankovsky, V. I., Solov'ev, M. V. and Mishonov, A. V., 1997. Seasonal and long-term variability of the Black Sea optical parameters. In: Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea, E. Özsoy and A. Mikaelyan (Eds.), 33-48, Nato ASI Series 2, Environment-27, Kluwer Academic Publishers.
- Voldner, E. C., Barrie, L. A. and Sirois, A., 1986. A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America. *Atmos. Environ.*, 20, 2101-2123.
- Wachter, H., 1973. Meteorology, Forecasting the Weather, 128, Collins Publisher, New York.

- Waite, T. D. ve Morel, F. M. M. 1984. Coulometric study of the redox dynamics of iron in seawater. **Anal Chem.**, 56, 787-792.
 - Wall, S. M., John, W. and Ondo, J. L., 1988. **Atmos. Environ.**, 22, 1649-1656.
 - Wang, C., Bunday, S. D., Tartar, J. G., 1983. Ion chromatographic determination of fluoride, chlorine, bromine and iodide with sequential electrochemical and conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, 55, 1617-1619.
 - Wells, M. L., Lewis, A. G. and Zorkin, N. G., 1983. The role of colloid chemistry in providing a source of iron to phytoplankton. **J. Mar. Res.**, 41, 731-746.
 - Wells, M. L., Mayer, L. M. and Guillard, R. R. L., 1991. Evaluation of iron as a triggering factor for red tide blooms. **Marine Ecology Progress Series**, 69, 93-102.
 - Weschler, C.J., Mandich, M.L. and Graedel, T. E., 1986. Speciation photosensitivity and reaction of transition metal ions in atmospheric droplets, **J. Geophys. Res.**, 91, 5189-5204.
 - Whelpdale, D. M. and Moody, J. L., 1990. Large-Scale Meteorological Regimes and Transport Processes. In: The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances A.H. Knap (Ed.), 3-39, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
 - Whitfield, M. and Watson, A. J., 1983. The influence of biomineralization on the composition of seawater. In: Biomineralisation and Biological Metal Accumulation, P. Westbroek and E. W. de Long (Eds.), 57-72, D. Reidel, Dordrecht.
-
- Wilson, M. F. and Henderson-Sellers, A., 1984. Land cover ve soil data sets for use in general circulation climate models. **J. Climatol.**, 5, 119-143.
 - Winer, A. M., Atkinson, R. and Pitts, J. N. Jr., 1984. **Science**, 224,156.
 - Wu, J. and Luther, W., 1994. Size-fractionated iron concentrations in the water column of the North-West Atlantic Ocean. In: Iron Speciation and its Biological Availability in Seawater: A Workshop, M. L. Wells and K. W. Bruland (Eds.), Bermuda.
 - Yaalon, D. H. and Ganor, E., 1973. The influence of dust on soils during the Quaternary. **Soil Science**, 116(3), 146-155.
 - Yaalon, D. H. and Ganor, E., 1979. East Mediterranean trajectories of dust-carrying storms from the Sahara and Sinai. In: Saharan Dust, Chapter 9, C. Morales (Ed.), 183-187. John Wiley and Sons, New York.
 - Yaaqub, R. R., Davies, T. D., Jickells, T. D. and Miller, J. M., 1991. Trace elements in daily collected aerosols at a site in S-E England. **Atmos. Environ.**, 25A, 5/6, 985-996.
 - Zar, J. H., 1984. **Biostatistical Analysis**, 2nd Edition, Prentice Hall, New Jersey.
 - Zhu, X. R., Prospero, J. M., Millero, F. J., Savoie, D. L. and Brass, G. W., 1992. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities. **Marine Chemistry**, 38, 91-107.

- Zhu, X. R., Prospero, J. M., Savoie, D. L., Millero, F. J., Zika, R. G., and Saltzman, E. S. (1993a). Photoreduction of iron (III) in marine mineral aerosols, **J. Geophys. Res.**, 98, 9039-9046.
- Zhu, X. R., Prospero, J. M., Millero, F. J. and Savoie, D. L., 1993b. Diel variability of soluble Fe (II) and total Fe in Saharan Dust in the trade winds at Barbados. **EOS Trans. Am. Geophys. Union**, 74, 109.
- Zhu, X. R., Prospero, J. M., Millero, F. J. and Savoie, D. L., 1993c. The photochemical reaction in marine aerosol solution and its impact to iron concentration. **J. Geophys. Res.**, 98, 9039-9047.
- Zhu, X. R., Prospero, J. M. and Millero, F. J., 1997. Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados. (Submitted to JGR).
- Zhuang, G. S., Duce, R. A. and Kester, D. R., 1990. The solubility of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean. **J. Geophys. Res.**, 95, 16207-16216.
- Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A. and Brown, P. R., 1992a. Link between iron and sulfur suggested by the detection of Fe (II) in remote marine aerosols. **Nature**, 355, 537-539.
- Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A. and Brown, P. R. 1992b, Chemistry of iron in marine aerosols. **Global Biogeochem. Cycle.**, 6, 161-173.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S. and Duce, R. A., 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. **Science**, 183, 198-200.
- Zoller, W. H., 1983. In: Changing Metals Cycles and Human Health, J.O. Nriagu (Ed.), 27-41, Springer-Verlag, Berlin.
- Zuo, Y. and Hoigne, J., 1992. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. **Environ. Sci. Technol.**, 26, 1014-1022.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel:

Doğum tarihi : 16 Eylül 1957, Simav.

Medeni durumu : Evli, 2 çocuklu.

Eğitim:

Orta Eğitim: Bahçelievler Deneme Lisesi, Ankara, 1974.

B.S.: Hacettepe Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 1979.

M.S.: ODTÜ, Deniz Bilimleri Enstitüsü, 1982.

Ph.D.: Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.

Akademik Deneyim:

Araştırma Görevlisi, 1980 - 1984, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü.

Araştırma Görevlisi, 1993- , ME.Ü., Müh. Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü.

Araştırma Faaliyetleri:

Deniz canlıları ve sediman örneklerinde AAS ile ağır metal analizleri.

Cıva'nın Kuzeydoğu Akdeniz'de biyojeokimyasal çevrimi, deniz suyu, çeşitli deniz canlıları ve sediman örneklerinde cıva derişimlerinin dağılımı.

Doğu Akdeniz'de toplanan aerosol örneklerinde AAS ile eser element ve IC ile iyon analizleri; Özellikle Kuzey Afrika'dan taşınan mineral tozun demir içeriği ile yağmur suyu örneklerinde Fe(II) ve Fe(III) çeşitlenmesinin araştırılması.

ÖZET

Türkiye'nin Güneydoğu Akdeniz kıyısında Erdemli istasyonunda Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında toplanan günlük aerosol örneklerinde IC ile Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonları ölçülmüştür. Aynı örneklerde daha önce ölçülmüş olan 13 eser element ile hava kütlelerinin üç günlük, üç boyutlu geri yörüngelerinin birlikte çözümlenmesi, bölgenin özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında episodik olarak Sahra Çölü kaynaklı mineral toz taşınımı etkisi altında olduğunu ortaya koymuştur.

Aerosol örneklerinde (303 adet) ölçülen temel anyon derişimleri, kaynak emisyonları ile hava akımlarındaki değişimlere ve yağış olaylarına bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişim göstermekte ve belirgin bir mevsimsel değişim sergilemektedir. En yüksek nss- SO_4^{2-} derişimi Haziran 1992 ($21.78 \pm 8.49 \mu g/m^3$) ve Temmuz 1992 ($19.81 \pm 6.49 \mu g/m^3$) aylarında bulunmuş, en yüksek nitrat (NO_3^-) derişimi ise Nisan 1992'de ($7.74 \pm 4.02 \mu g/m^3$) ölçülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen ortalama temel anyon derişimleri, Girit ve İsrail gibi Doğu Akdeniz istasyonlarından elde edilen değerlere yakın olup Batı Akdeniz'de ölçülen değerlerden ise oldukça yüksektir. Eser element derişimleri Batı Akdeniz için rapor edilen değerlerle karşılaştırıldığında ise Kilikya Baseni'nde Al ve Fe gibi toprak kökenli elementlerin görece daha yüksek, Cd, Zn ve Pb gibi antropojenik kaynaklı elementlerin ise daha düşük olduğu bulunmuştur.

Atmosferik nss-sülfat derişimlerine antropojenik kaynaklardan olan katkıları tahmin edebilmek amacı ile tamamen antropojenik olduğu varsayılan nitrat derişimlerine ek olarak yine antropojenik kaynakların işaretleyicisi olan elementlere ait iki bağımsız orandan (Mn/V, Zn/Cd) yararlanılmıştır. Antropojik kaynakların işaretleyicisi olan bu elementlerin kullanılan antropojenik fraksiyonları ile elementel oranları belirgin bir mevsimsel değişim göstermemektedir. Özellikle yağışa bağlı bir değişimin meydana gelmemesi bu kirleticilerin yerel emisyonlardan kaynaklandığını

ve atmosferdeki derişimlerini ise emisyon şiddetindeki değişimlerden ziyade yer seviyesindeki rüzgarların yön ve hızının belirlediğini göstermektedir.

Hava kütleleri geri yörüngelerinin kaynaklandıkları coğrafi bölgelere göre sınıflandırılması, sektörel frekansın en yüksek olduğu NW ve SW yönünde kısa ve uzun menzilli hareket eden hava kütlelerinin taşıdığı aerosol örneklerine ait ortalama derişimlerin kıyaslanması, istasyonu etkileyen potansiyel emisyon kaynak bölgelerini açığa çıkarmıştır. 900 hPa barometrik basınç seviyesinde NW yönünde kısa (Batı Anadolu) ve uzun (Avrupa Kıtası) yol izleyen hava kütleleri ile Kilikya Baseni'ne ulaşan aerosollerin temel anyon ve antropojenik element fraksiyonları ortalama derişimleri arasında uygulanan Student-t testine göre herhangi bir farklılık bulunmamıştır. Bu sonuç, literatürdeki pek çok çalışmada potansiyel emisyon kaynak bölgesi olduğu vurgulanan Avrupa Kıtasından Kilikya Baseni'ne bariz seviyede uzun menzilli bir kirletici taşınımının gerçekleşmediğini, gerçekleşse bile böyle bir taşınımın yerel emisyon kaynaklarının etkisi altında gizli kaldığını göstermektedir.

En yüksek nss-sülfat değerine sahip olan aerosol örneklerinde, nitrat derişimi ve Mn/V, Zn/Cd antropojenik element oranları görece düşük değerlere sahiptir. Bu örnekleri Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri Levant Baseni'ni süpürmektedir ve örneklerde ölçülen antropojenik eser elementlerin düşük değerleri hava kütlelerinin karakteristik deniz havası özelliklerini taşıdığının göstergesidir. Bu sonuçlar, atmosferdeki nss-sülfat derişimlerine antropojenik kaynaklardan ziyade Levant Baseni'ndeki biyojenik kaynakların katkıda bulunduğunu göstermektedir. Temmuz 1992'de yüksek nss-sülfat içeren aerosol örneklerini Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri Karadeniz'den kaynaklanmaktadır ve bu örneklerin tarihleri Karadeniz genelinde gözlenen yaygın coccolithophorid patlamasının gerçekleştiği dönemle çakışmaktadır. Karadeniz, Levant Baseni'nden sonra atmosferik nss-sülfat derişimlerine katkıda bulunan en önemli biyojenik kaynak olarak değerlendirilebilir.

Birincil üretimde sınırlayıcı besin tuzu olarak kritik bir rol oynayan demirin Levant Baseni yüzey sularına atmosferik yollarla taşınan miktarı ve çözünürlüğü konusunda çevresel deneysel verileri sağlayabilmek amacı ile Şubat 1996-Haziran 1997 tarihleri arasında Erdemli istasyonundan toplanan yağmur suyu örnekleri özellikle demir tür ve içerikleri açısından incelenmiştir. Çözünmüş demir, Fe(II), birincil üreticiler tarafından kullanıma hazır demir türü olduğundan yağmur sularının Fe(II) ve Fe(III) derişimleri spektrofotometrik olarak ölçülmüş, ek olarak aynı örneklerde pH, iletkenlik, AAS ile toplam çözünmüş demir, partikül demir ve partikül alüminyum analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanabilmesi için yağmurlu günlerde Erdemli istasyonuna dört ayrı barometrik basınç seviyesinde (900, 850, 700, 500 hPa) ulaşan hava kütlelerinin geriye dönük yörüngeleri, ECMWF atmosfer modeli aracılığı ile hesaplanmıştır.

Örnekleme dönemi boyunca Erdemli istasyonuna düşen yağmurların %28'i asidiktir. Asit yağmurlarını Kilikya Baseni'ne taşıyan hava kütlelerinin yarısı İtalya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkeleri ile Doğu Akdeniz ve Balkan Yarımadasından diğer yarısı ise Anadolu Yarımadası gibi yerel bölgelerden kaynaklanmaktadır. Yağmur sularının %58'inde ise Sahra ve Ortadoğu ülkelerinden taşınan mineral tozun kalsit içeriğine bağlı olarak yüksek pH değerleri ölçülmüştür.

Toprak kökenli elementler olan Fe ve Al'nin partikül fraksiyonları arasında güçlü bir korelasyon bulunurken çözünmüş demir türleri ile partikül demir arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. AAS ölçümü ile elde edilen toplam çözünmüş demir, Fe_{T_s} , ile gerçek çözünmüş demir türleri, Fe(II+III), arasında da herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Literatürde 0.45 μm 'lik filtreden süzöldükten sonra AAS yöntemi ile ölçülen ve sıklıkla çözünmüş demir olarak değerlendirilen Fe_{T_s} demir fraksiyonunun, gerçek çözünmüş demire karşılık gelmediği ve büyük ölçüde kolloidal demir fraksiyonunu temsil ettiği bulunmuştur.

En yüksek Fe(II) derişimleri asit yağmurlarında ölçülmüştür. Oysa Fe(III) ile AAS. Fe_{T_s} derişimleri pH'e bağlı değildir. Yağmur sularında Partikül Fe ve partikül

Al fraksiyonları ile pH arasında ise pozitif bir korelasyon mevcuttur. Mineral tozun kalsit içeriği yağmur sularının pH değerlerinin yükselmesine neden olmuştur.

Demir türlerinin tümü de, Kuzey Afrika ve/veya Ortadoğu Ülkeleri ile Arap Yarımadasından kaynaklanan episodik mineral toz taşınımları sırasında toplanan örneklerde, toz taşınımı bulunmayan duruma oranla daha yüksek derişimlerde. Tüm örneklerin geometrik ortalamaları temelinde çözünme oranı incelendiğinde, Fe(II) ve gerçek çözünmüş demir Fe(II+III) çözünürlük yüzdesi sırası ile %1.56 ve %2.1, AAS.Fe_{Ts} çözünürlük yüzdesi ise yaklaşık %9.6 mertebesinde bulunmuştur. Çözünürlük yüzdeleri açısından bir karşılaştırma yapılacak olursa Bu çalışmadan elde edilen Fe(II) çözünürlük yüzdesinin Kuzey Atlantik Okyanusunda, Barbadosa bulunan değerle aynı olduğu görülür. Episodik mineral toz taşınımı sırasında toplanan yağmur suyu örneklerinde ise, her üç çözünmüş demir türü için en düşük çözünme oranları elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen demir akıları tüm Levant Baseni'ne yayılarak atmosfer yolu ile deniz yüzeyine taşınan çözünmüş demir fraksiyonunun birincil üretime yetecek seviyelerde olup olmadığı incelenmiş ve bahar aylarında Levant Baseni'ne yaş çökme yolu ile taşınan AAS.Fe_{Ts} akısının, aynı basende özellikle bahar aylarında gözlenen maksimum birincil üretim hızına yetecek miktarlarda olduğu bulunmuştur.

Bu sonuçlar önemli ipuçları taşısalar dahi, kurak bölgelerden atmosferik yolla taşınan mineral tozların deniz yüzeyine çökeldiklerinde doğrudan fitoplankton patlamaları yarattıklarını göstermek için kendi başlarına yeterli değildir. Böyle bir sonuca ulaşılabilmesi için toz taşınım modeli ve uydu ile uzaktan algılama teknikleri de kullanılarak, yerinde örnekleme ile olay temelinde geniş kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır. Saf demir mineralleri ile yapılan çalışmalar, demirin fotokimyasal çözünürlüğünün mineralojik yapıya göre değiştiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle aerosol örneklerindeki demir minerallerinin analizi, bu metalin çözünürlüğünü açıklayacak en önemli verileri oluşturacaktır.

SUMMARY

Daily aerosol samples collected at Erdemli, on the south-eastern coast of Turkey, during the October 1991-December 1992 period were analysed by IC to determine concentrations of Cl^- , NO_3^- and SO_4^- ions. The elemental compositions of aerosol samples, together with air mass trajectory analyses reveal sporadic dust transport from the Sahara during the spring and fall.

Major anions of 303 aerosol samples indicate wide ranges of concentration depending on the source strength and the patterns of air flow and precipitation events. Aerosol sulfate and nitrate concentrations exhibit seasonal variations and remained low during the winter as a result of scavenging by precipitation, but reached maximum non-sea-salt sulfate (nss-SO_4^-) concentrations of $21.78 \pm 8.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in June 1992, $19.81 \pm 6.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in July 1992 and maximum nitrate (NO_3^-) concentrations of $7.74 \pm 4.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in April 1992.

The average major anion concentrations were found to be close to the mean values measured at other Eastern Mediterranean stations in Crete island and Israel, and were higher than the mean concentrations reported in the Western Mediterranean. On the other hand, comparison with the Western Mediterranean trace element concentrations reveals that elements of crustal origin (Al, Fe) in Erdemli aerosols were considerably higher than those in the the Western Mediterranean.

In order to identify the biogenic and anthropogenic sources of nss-SO_4^- in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean and to compare relative contributions, nitrate concentration and elemental ratios of the anthropogenic fractions of trace elements (Mn/V, Zn/Cd) were used as indicators of anthropogenic influence. Anthropogenic fractions of trace elements and elemental ratios do not show any change with seasons or precipitation, indicating that they are mainly originated from local sources and atmospheric concentrations of these pollutants are controlled by the direction and strength of the wind rather than the variation in source strength.

In order to identify mean airflow directions at the sampling site, the air-mass back trajectories have been classified according to their geographical sectors. The highest frequencies were found to be from the NW and SW sectors. Comparison of the mean aerosol concentrations along short and long routes in each sector revealed potential emission sources. No difference was found between the mean concentrations of major anions and trace elements indicated to follow short and long paths to arrive at 900 hPa from the NW direction. This result indicates that the long-range transport of pollution from the continent of Europe is insignificant, as opposed some literature suggesting Europe as a potentially important source of pollutants. If there is some transport from Europe, it is indistinguishable from local emission sources.

Aerosol samples with the highest nss-sulfate concentrations have relatively low nitrate concentrations and elemental ratios of Mn/V and Zn/Cd. Air-masses of These samples, also having very low concentrations of anthropogenic trace element are characteristic of air flows crossing the marine atmosphere of the Levantine Basin. These results demonstrate greater contribution to atmospheric nss-sulfate levels from biogenic sources compared to anthropogenic sources in the Eastern Mediterranean. In July 1992, the coincidence of an enhanced coccolithophorid bloom in the Black Sea with high levels of nss-SO₄⁼ suggests biogenic dimethylsulfide (DMS) to be a dominant source of nss-SO₄⁼ transported from this region. The Black Sea might be evaluated as one of the most important biogenic source contributing to atmospheric nss-sulfate levels in addition to the Levantine Basin sources.

Precipitation samples collected at Erdemli during February 1996-June 1997 were analysed specifically for their iron content, providing experimental environmental data for the definitive examination of iron abundance and solubility in the region. The abundance and solubility of iron in the atmosphere has particular significance, as it could be a limiting nutrient in ocean primary productivity. Since the soluble iron species are known to be more readily bioavailable,

spectrophotometric Fe(II) and Fe(III) analyses were performed for precipitation samples, along with pH, conductivity, total soluble iron (AAS.Fe_{Ts}), particulate Al and particulate Fe measurements to determine iron solubility. Backward air trajectories corresponding to the rainy days were analysed to determine sources of acidic and alkaline materials transported to the Cilician Basin.

About 28% of the rain samples were found to be acidic and the trajectories associated with half of the acidic precipitation events were from the southeast Europe, Mediterranean Sea and Balkan Peninsula, while the other half were from the Anatolian mainland and the local sources. 58% of rain samples were found to be alkaline, with trajectories from North Africa and the Middle-East. Due to its CaCO₃ content, mineral dust from these arid regions significantly increased the pH of rain water.

A strong correlation was found between particulate Fe and Al fractions, both of crustal origin. No correlation was observed between the soluble and insoluble fractions of iron as well as between the soluble species of AAS.Fe_{Ts} and Fe(II+III) concentrations. It was found that the Fe_{Ts} fraction, measured by AAS method after filtering the samples from 0.45 µm pore size filter and frequently interpreted to be the soluble iron fraction in the literature, represents mostly colloidal iron and not really the soluble iron.

The highest Fe(II) concentrations have been measured in acid rain. On the other hand, Fe(III) and AAS.Fe_{Ts} concentrations are not dependent on pH. A positive correlation was found between pH and the particulate Fe and Al fractions. The elevated pH in precipitation samples associated with the presence of high atmospheric dust load can be attributed to the wet scavenging of high calcite content mineral dust.

The Fe(II) concentration varied independently of the concentration of total soluble Fe (AAS.Fe_{Ts}) and total particulate Fe. The volume weighted mean soluble

iron Fe(II+III) concentration of the precipitation samples collected during the episodic “red dust” events were found to be relatively higher. The geometric mean ratio of real soluble Fe, Fe(II) and Fe(II+III) to total Fe (AAS.Fe_{Ts}+Fe_{par}) were found to be 1.56% and 2.1% respectively while the mean ratio of total soluble Fe (AAS.Fe_{Ts}) to Total Fe was 9.6%. It is noteworthy that the lowest ratios for both species obtained from the precipitation samples thus mineral dust concentrations were relatively high.

In order to check sufficiency of the atmospheric soluble iron flux to be able to support the reported maximum primary production rate of the Levantine Basin, values obtained in Erdemli in a single event were extended uniformly to the Basin. It was found that particularly during spring months, the flux of AAS.Fe_{Ts} fraction of atmospheric wet deposition for a single event was found to be sufficient to support Levantine Basin’s maximum primary production rate at the same time of the year.

Although the results contain important evidence, they are not sufficient to establish the relationship between observed phytoplankton blooms and mineral dust deposited on the surface originating from dry regions. A definitive conclusion requires much greater research efforts with simultaneous in situ measurements to verify predictive results of the ETA atmospheric model simulating mineral dust transport and remote sensing techniques. Research conducted with pure iron minerals have revealed photochemical solubility of iron to be strongly related to its mineralogical structure. Therefore, results obtained from mineralogical analyses of aerosol samples would constitute important contributions to this subject in order to explain the solubility of iron particularly in atmospheric samples.