

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERZURUM KENTİ VE ÇEVRESİNDE
KAR İÇİNDEKİ ASİT ÇÖKELTİLERİNİN TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Araştırma Görevlisi
Semra EROĞLU

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ERZURUM-1987

İ Ç İ N D E K İ L E R

TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

1.GİRİŞ

1.1.Hava Kirliliği.....	1
1.2.Kirletici Kaynaklar	1
1.3.Genel Kirleticiler	3
1.3.1.Gaz Kirleticiler	3
1.3.2.Partikül Halindeki Kirleticiler	4
1.3.2.1.İnce Tozlar	4
1.3.2.2.Kimyasal Dumanlar	4
1.3.2.3.Kimyasal Buharlar	4
1.3.2.4.Yanma Dumanları	5
1.3.2.5.Spray (atomizasyon)	5
1.4.Birinci ve İkinci Tip Kirleticiler	6
1.5.Erzurum'da Hava Kirliliği	7
1.5.1. Erzurum'da Hava Kirliliğine Sebep Olan	
Etkilenenler	8
1.5.1.1.Yakıtlar ve Özellikleri	8
1.5.1.2.İklim Durumu	9
1.5.1.3.Şehrin Topografik Durumu,Konumu ve	
Şehirleşme Biçimi	11
1.5.1.4.Yakma Yöntemi	12
1.6.Asit Yağışları	13
1.7.Asit Yağışlarının Ölçümü	16
1.8.Kirletici Bileşiklerin Oluşumu ve Kimyasal	
Etkileşimleri	17
1.8.1.Kükürt Dioksit	17
1.8.2.Azot Oksitler	19
1.8.3.Karbon Oksitler	22
1.8.3.1.Karbon Monoksit	22
1.8.3.2.Karbon Dioksit	23

1.9. Diğer Kirleticiler	24
1.10. Kirleticilerin Etkileri	26
1.10.1. İnsanlar Üzerine Etkisi	26
1.10.1.1. Partikül Halindeki Kirleticiler.	26
1.10.1.2. Gaz Halindeki Kirleticiler	27
1.10.2. Bitkiler Üzerine Etkisi	27
1.10.3. Hayvanlar Üzerine Etkisi	28
1.10.4. Eşyalar Üzerine Etkisi	29
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	30
2.1.1. Kar Örneklerinin Alınması ve Deneyler İçin Hazırlanması	30
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddelerin Temini ve Özellikleri	30
2.2. pH Tayini	30
2.2.1. Aletler ve Araçlar	30
2.2.2. Gereçler	31
2.2.3. Tayinin Yapılışı	31
2.3. Elektrik İletkenliğinin Ölçümü	31
2.3.1. Aletler ve Araçlar	31
2.3.2. Gereçler	31
2.3.3. Tayinin Yapılışı	31
2.4. Sülfat Tayini	32
2.4.1. Aletler ve Araçlar	32
2.4.2. Gereçler	32
2.4.3. Sülfat Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması.	32
2.4.4. Tayinin Yapılışı	33
2.5. Nitrit Tayini	33
2.5.1. Aletler ve Araçlar	34
2.5.2. Gereçler	34
2.5.3. Tayinin Yapılışı	34
2.6. Nitrat Tayini	35
2.6.1. Aletler ve Araçlar	35
2.6.2. Gereçler	36
2.6.3. Nitrat Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması.	36
2.6.4. Tayinin Yapılışı	37

2.7.Amonyum Tayini	38
2.7.1.Aletler ve Araçlar	39
2.7.2.Gereçler	39
2.7.3.Tayinin Yapılışı	39
2.8.Klorür Tayini	39
2.8.1.Aletler ve Araçlar	40
2.8.2.Gereçler	40
2.8.3.Tayinin Yapılışı	41
2.9.Karbonat-Bikarbonat Tayini	41
2.9.1.Aletler ve Araçlar	41
2.9.2.Gereçler	41
2.9.3.Tayinin Yapılışı	41
2.10.Fosfat Tayini	42
2.10.1.Aletler ve Araçlar	42
2.10.2.Gereçler	43
2.10.3.Standart Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması	43
2.10.4.Tayinin Yapılışı	44
3.BULGULAR	
Tablo 3.1.Lalapasa Camii Bahçesi,Ticaret Lisesi Bahçesi, Vilayet Yakınındaki Bahçeden Alınan Numune- lerin Sonuçları	45
Tablo 3.2.Üç Kümbetler Bahçesi,Çifte Minareler Bahçesi, Erzurum Kalesi Bahçesi'nden Alınan Numune- lerin Sonuçları.....	45
Tablo 3.3.Halk Eğitimi Merkezi Bahçesi,Erzurum Lisesi Bahçesi'nden Alınan Numunelerin Sonuçları ...	46
Tablo 3.4.TCDD Gar Binası Bahçesi'nden Alınan Numune- lerin Sonuçları	46
Tablo 3.5.Karayolları Bölge Müdürlüğü Bahçesi,Eğitim Fakültesi Bahçesi (şehir içi)'nden Alınan Numunelerin Sonuçları	46
Tablo 3.6.Sanayi Mahallesi Yöresinden Alınan Numunelerin Sonuçları	47

Tablo 3.7. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, Atatürk Üniversitesi Lojmanları Bölgesi'nden Alınan Numunelerin Sonuçları	47
Tablo 3.8. Orman Bölge Baş Müdürlüğü Bahçesi'nden Alınan Numunelerin Sonuçları	47
Tablo 3.9. İkiyüz Evler Bölgesi'nden Alınan Numunelerin Sonuçları	48
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	49
KAYNAKLAR	52

T E Ş E K K Ü R

Yüksek Lisans tez konumun seçiminde ve yürütülmesinde büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocam sayın Prof.Dr.Mustafa ÖZDEMİR'e, çalışmalarım sırasında gerek teorik ve gerekse laboratuvar bilgilerinden faydalandığım Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Kimyageri sayın Nesrin BOYABAT'a, ayrıca tezin hazırlanmasında emeği geçen diğer hocalarıma, arkadaşlarıma ve Laborant Şahmettin YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül-1987

Arş.Gör.Semra EROĞLU

Ö Z E T

Hava kirliliğinin Erzurum gibi uzun süre kar altında kalan bir şehir içinde biriken kar yığınlarında ne gibi etkiler oluşturduğunu belirlemek ve bir karara varmak amacı ile Erzurum ve çevresinde kar içindeki çökeltilerin durumu incelenmiştir. Bunun için şehir içi ve dışından dokuz bölge seçilmiş ve bu bölgeleri temsil eden en az beş yerden alınan kar örnekleri standart analiz yöntemleri ile analizlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre genel olarak kar içinde çökeltilerin biriktiği, şehir merkezi dışına çıkıldıkça bu birikimin daha az olduğu kanaatine varılmıştır. Bundan başka başlangıçta asit çökeltilerinin bazik çökeltilerden daha fazla olduğu, ancak zamanla bazik çökeltilerin etkisinin artması sebebi ile pH'ın biraz yükseldiği görülmüştür.

Sonuç olarak, Erzurum şehrinde bir asit çökeltisi sorununun mevcut olduğu ve bunun çevreye zarar verdiği anlaşılmıştır. Sorunun çözümü için kaynağında, yani yakıt niteliğinin iyileştirilmesi yönünde tedbirler alma gereği ortaya konmuştur.

S U M M A R Y

In order to determine the effects of air pollution on snow pile in Erzurum where there is a long winter season and reach a decision, the settlings in snow from Erzurum city and its surroudings were examined. For this purpose, nine zones outside and inside of Erzurum have been choosen and the snow samples from at least five places which represent the each choosed zone were analysed by standard methods.

According to obtained results it was generally found that settlings accumulate in the snow and that this accumulation is decreased while being gone towards out of the city. In addition, it was seen that at the beginning the amount of acidic settlings is more than that of basic settlings, but that there is some increase in pH due to the increasing effects of basic settlings in the course of time.

As a result, it might be said that there is an acid settlings problem in Erzurum city, and this stuation is harmful in view of the environment. To resolve this problem some precautions were suggested.

1. GİRİŞ

1.1. HAVA KİRLİLİĞİ

Hava kirliliği ve bunun bir sonucu olan asit yağışları günümüzün önemli çevre sorunlarından biridir. Asit yağışları bir yandan tabii çevreyi bozarken öte yandan insan sağlığını şiddetle etkilemektedir. Asit yağışları sadece çözeltili biçiminde değil, aynı zamanda çökelti dediğimiz katı maddeler biçiminde de kendini göstermektedir. Nemli bölgelerde çözeltili şeklindeki asit yağışları önemli sorun olarak etkisini her zaman hissettirirken Erzurum gibi nemi az olan bölgelerde çözeltili halindeki asit yağışlarının yanında katı ve kuru parçacıklar da önem kazanmaktadır. Katı parçacıklar üzerine absorblanan SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 gibi gazlar ya bu hali ile yağmurla yıkanmadan ciğerlere çekilmekte ya da kar tabakaları üzerine çökmektedir. Pek tabiidir ki, bunların hepsinin kaynağı kirli havadır ve kirli havanın oluşumunu etkileyen faktörler de çok çeşitlidir. Bunu daha iyi anlayabilmek için "kirli" ve "temiz" hava kavramları üzerinde biraz durmamız gereklidir.

Temiz havanın çok açık bir tarifi olmadığı için hava kirlenmesi üzerinde kantitatif olarak tartışmak çok zordur. Pek çok araştırmacı tarafından kabul edilen bileşimdeki havanın temiz hava olduğu düşünülürse, kabul edilmiş bileşenlerin dışında herhangi bir maddenin atmosferde bulunmasını kirletici olarak isimlendirmek gerekir. Bununla beraber hiç kimse böyle ideal bir temiz havayı hiçbir yerde bulamaz. Bunun için bu tip maddelerin havada sadece bulunmasını değil fakat "çevrede arzu edilmeyen bir etki yapacak konsantrasyonda bulunmasını" hava kirlenmesi olarak kabul etmek daha mantıklı olmaktadır⁽¹⁾.

1.2. KİRLETİCİ KAYNAKLAR

Hava kirleticilerinin pek çoğu tabii olaylar neticesinde atmosfere verilmektedir. Tabii olarak meydana gelen partiküller: Çiçek tozu zerrelere, mantar sporları, tuz sprayları, orman yangını dumanları ve volkanik olaylarda ortaya çıkan in-

ce tozlardan ibarettir. Tabii olarak ortaya çıkan gaz halindeki kirleticilere örnek olarak da karboksihemoglobinin ayrışmasından meydana gelen CO, kükürt ihtiva eden amino asitlerin bakteri faaliyetleri ile ayrışması sonucu meydana gelen H_2S , azot oksitler ve CH_4 gazları sayılabilir⁽¹⁾.

İnsan faaliyetleri neticesi ortaya çıkan kirleticiler: Yakma tesislerinden (ısınma vs.), ulaşım vasıtalarından ve endüstri kuruluşlarından kaynaklanır⁽¹⁾.

Yakma tesislerinde ortaya çıkan kirletici emisyonlar, partikül halindeki kirleticiler olup: Uçucu küller, yanma dumanları, kükürt ve azot oksitlerden ibarettir. Meydana gelecek kükürt oksitler, kullanılan yakıttaki kükürt miktarının bir fonksiyonudur. Hava kirlenmesine sebep olan kükürt bileşiklerinden en önemlisi kükürt dioksitlerdir. Genel olarak hava kirleticilerinin %18'ini teşkil eder. Bununla beraber kükürt dioksit atmosferdeki çeşitli kükürt bileşenlerinden sadece bir tanesidir. Kükürt bileşenleri arasında, H_2S kükürtlü hidrojen gazı, sülfürik asit aerosolleri ve diğer aerosol formundaki sülfat tuzlarını saymak mümkündür. Azot oksitler yüksek sıcaklıkta atmosferdeki azotun termal olarak bağlanması neticesinde ortaya çıkar. Normal olarak her yakma tesisinin işletilmesi sırasında sürekli olarak azot dioksite dönüşen azot monoksit meydana gelir⁽¹⁾.

Azot atomları oksijen atomları ile birleşerek sekiz türlü azot oksit yapabilir. Bunlardan sadece N_2O (diazot monoksit), NO (azot monoksit) ve NO_2 (azot dioksit) konsantrasyonları atmosferde fark edilir büyüklükte bulunabilir ve sadece NO ve NO_2 kirlenme meydana getirir. Özellikle yüksek sıcaklık ve basınçtaki yanmalar atmosferik azotu azot monoksit haline dönüştürür. Azot monoksit yavaş olarak oksijenle veya hızlı bir şekilde ozonla oksitlenerek azot dioksit haline gelir⁽¹⁾.

Yakma tesislerinde meydana gelen diğer kirleticiler: Organik asitler, aldehytler, amonyak ve karbon monoksitten ibarettir. Meydana gelen karbon monoksit miktarı yakma tesisinin randımanına bağlıdır⁽¹⁾.

Ulaşım vasıtalarının sebep olduğu en önemli kirletici-

ler eksoz gazlarıdır.Otomobillerin sebep olduğu partikül halindeki kirleticiler,duman ve kurşun zerreciklerinden ibarettir.Kurşun zerrecikleri halojen bileşikleri halindedir.Duman, motordaki eksik yanma neticesinde meydana gelirken,kurşun emisyonları doğrudan benzine darbe önleyici olarak karıştırılan "kurşun tetraetil" den dolayı ortaya çıkmaktadır.Ulaşım vasıtalarının sebep olduğu gaz halindeki kirleticiler,karbon monoksit, azot oksitler ve hidrokarbonlardan ibarettir.Hidrokarbonlar motordaki eksik yanma ve yağ karterindeki,karbüratördeki ve benzin deposundaki buharlaşmadan ileri gelmektedir⁽¹⁾.

Sanayi tesislerinden atmosfere verilen emisyonlar çeşitli fabrikalara göre değişir.Bunun için akla gelebilen her türlü kirletici,muhtelif sanayi kuruluşlarından atmosfere verilebilir.Her tip sanayiden ileri gelen kirleticiler ayrı ayrı etüd edilmelidir⁽¹⁾.

1.3. GENEL KİRLETİCİLER

Tabii ve tabii olmayan pek çok kaynak tarafından atmosfere atılan maddeler,kirlenmeye sebep olurlar.Bunları şöyle sıralamak mümkündür:

1.3.1. Gaz Kirleticiler

Hava kirlenmesine sebep olan gaz kirleticiler,normal sıcaklık ve basınç altında gaz şeklinde bulunan maddeler ile normal sıcaklık ve basınç altında katı ve sıvı halde bulunan maddelerin buharlarından meydana gelir.Gaz halindeki kirleticilerin en önemlileri: Karbon monoksit,hidrokarbonlar,hidrojen sülfür (H_2S),azot oksitler (NO_x), ozon ve diğer oksitleyiciler ile kükürt oksitler(SO_x)dir⁽¹⁾.

Karbon dioksit,normal olarak kirletici değilse de atmosferdeki konsantrasyonunun senede 0.7 ppm mertebesinde artması, bu gazın muhtemel etkilerinin göz önüne alınmasını gerektirmiştir.Bugüne kadar bilinen etkisi,güneş enerjisini absorbe ederek atmosferdeki ısıнын artmasına sebep olmasıdır.Karbon monoksit,karbonlu maddelerin oksik yanmasından ileri gelir.En büyük kaynağı otomobil eksozlarıdır⁽¹⁾.

1.3.2. Partikül Halindeki Kirleticiler (Kirletici Zerrecikleri)

Partikül halindeki kirleticiler menşelerine ve tane büyüklüklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1.3.2.1. İnce Tozlar:

a) Kömür, kül ve çimento gibi maddelerin imal edilmesi, taşınması veya kullanılması sırasında havaya karışan katı zerrecikler,

b) Mekanik atölyelerden (hızar tozları gibi) doğrudan havaya karışan ince toz zerrecikleri,

c) Kum yıkama ve püskürtme tesislerinden işletme esnasında atmosfere karışan ince zerrecikler.

1.3.2.2. Kimyasal Dumanlar:

Buharların süblimleştirme (süblimasyon), damıtma veya kimyasal metodlardan biri ile yoğunlaştırılması neticesinde meydana gelen bir metal oksittir. Kimyasal dumanlara örnek olarak yüksek sıcaklıkta gaz haline gelmiş metalin oksitlenmesi ve yoğunlaştırılması neticesinde meydana gelen civa ve kurşun oksitler gösterilebilir⁽¹⁾.

1.3.2.3. Kimyasal Buharlar:

Herhangi bir buharın kimyasal olarak yoğunlaşması neticesinde meydana gelen sıvı zerreciklerdir. Bu tip kirleticilerin meydana gelmesine ait en güzel örnek, sülfürik asit buharlarının ortaya çıkışıdır⁽¹⁾.

Reaksiyonlar:



şeklinde cereyan etmektedir. Kükürt trioksit gazları, yoğunlaşma noktası olan 22°C'da sıvı haline gelir; SO₃ zerrecikleri higroskopik özelliğe sahip olduğundan, havadaki su zerrecikleri ile birleşerek çok tehlikeli bir bileşik olan sülfürik asiti mey-

dana getirir⁽¹⁾.

1.3.2.4. Yanma Dumanları:

Karbonlu maddelerin yakılması sırasında yanmanın tam olmaması neticesinde meydana gelir. Yanma sırasında hidrokarbonların, organik asitlerin, kükürt oksitlerin ve azot oksitlerinin meydana gelmesine rağmen sadece karbonlu maddelerin tam olarak yanmaması neticesinde ortaya çıkan katı zerrecikler "Yanma dumanı" olarak isimlendirilir⁽¹⁾.

1.3.2.5. Spray (atomizasyon):

Herhangi bir sıvı maddenin kendi küçük parçalarına ayrılması neticesinde meydana gelen sıvı zerreciklerdir⁽¹⁾.

Atmosferde bulunan veya belirli bir kaynaktan atmosfere verilen partikül halindeki kirleticiler metal ve metal olmayan değişik elemanların birleşmesi sonucu ortaya çıkar ve kimyasal olarak karmaşık bir yapıya sahiptir⁽¹⁾.

Şehir çöplerinin yakıldığı bir tesisden atmosfere verilen tipik partikül halindeki emisyonların içinde bulunan kimyasal maddeler Tablo 1.1.'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde değişik çap ve büyüklükte pek çok kimyasal bileşik ve zerreciklerin bir meskun bölge atmosferinde bulunabileceği anlaşılmaktadır⁽¹⁾.

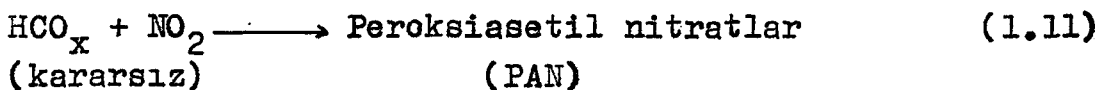
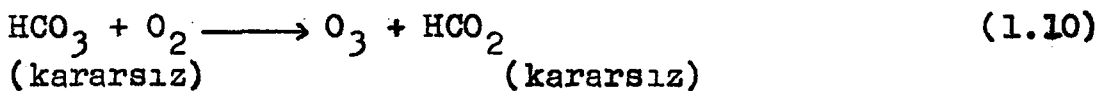
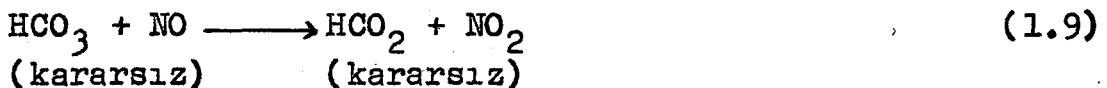
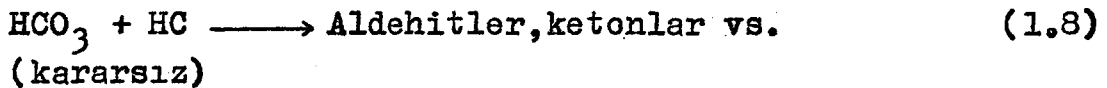
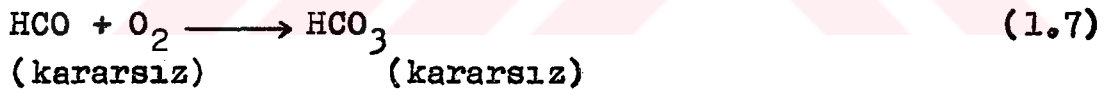
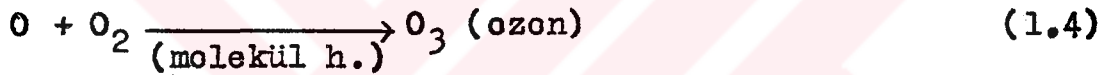
Tablo 1.1. Bir çöp yakma tesisinde ortaya çıkan emisyonlardaki kimyasal maddeler⁽¹⁾.

Element	%
Kalsiyum	10
Silisyum	5
Sodyum	1-10
Nikel	1-10
Alüminyum	1-10
Çinko	1-10
Magnezyum	1-10
Titanyum	0,5-5
Demir	0,5-5
Baryum	0,1-1

1.4. BİRİNCİ VE İKİNCİ TİP KİRLETİCİLER

Hava kirleticilerinin sınıflandırılmasında bir diğer yaklaşım da kirleticileri, birinci ve ikinci tip kirleticiler olarak ayırmaktır. Birinci tip kirleticiler, atmosfere herhangi bir kaynaktan verilen kirleticilerdir. İkinci tip kirleticiler ise, birinci tipdekilerin tersine atmosferde teşekkül eden kirleticilerdir. Otomobil eksozlarından bırakılan bileşikler özellikle ikinci tip kirleticilerin oluşturulmasında büyük öneme sahiptir. Aşağıda ikinci tip kirletici olan fotokimyasal smog (dumanlı sis) teşekkülüne ait reaksiyonlar basit olarak gösterilmiştir⁽¹⁾:

Tablo 1.2. Fotokimyasal sislerin teşekkülü⁽¹⁾.



Reaksiyonlar, benzin ve diğer yakıtların yanması sonucu meydana gelen ve atmosfere verilen azot dioksitlerin güneş ışığı ile nasıl ozon meydana getirdiklerini göstermektedir⁽¹⁾.

Fotokimyasal sislerin teşekkülü dinamik bir olaydır.

Büyük ölçüde ışığa bağlı olduğu için günün muhtelif saatlerinde değişir. Bununla beraber fotokimyasal sis teşekkülünün kimyası henüz tam olarak anlaşılamamıştır⁽¹⁾.

1.5. ERZURUM'DA HAVA KİRLİLİĞİ

Son on yıl içerisinde başta Ankara olmak üzere ülkemizin diğer şehirlerinde görülen hava kirliliği Erzurum'da da kendini hissettirmeye başlamış, özellikle kış aylarında yoğunlaşarak Dünya Sağlık Teşkilatı ve Avrupa standartlarına göre verilen sınır değerlerin kat kat üstüne çıkmıştır.

Erzurum'da geçmiş yılların kış aylarında gök mavisi ve kar beyazı olmak üzere iki renk hakimdi. Fakat 1979 yılından itibaren bu iki renge grimsi siyah bir renk daha eklendi. İnsanın ufkunu karartan bu rengin meydana gelmesi üzerine hava kirliliğinin ulaştığı boyutları ortaya koyabilmek amacıyla Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi tarafından önce SO₂ daha sonraki yıllarda NO_x ve partikül ölçümleri yapılmaya başlandı. Elde edilen sonuçlara göre bulunan değerler, standart değerler (Tablo 1.3)⁽¹⁾ ile karşılaştırıldığında bu değerlerin (Tablo 1.4) standart değerlerden çok yüksek olduğu görülür.

Tablo 1.3. Hava kalitesi standartlarının öngördüğü sınır değerleri (WHO).

Kirletici bileşik	Derişim (mg/m ³ -hava)
SO ₂	150
NO _x	100
Duman	75

Tablo 1.4. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi tarafından ölçülen SO_2 , NO_x ve parçacıkların $\mu g/m^3$ olarak değerleri.

	SO_2 ($\mu g/m^3$)	NO_x ($\mu g/m^3$)	Parçacık ($\mu g/m^3$)
Ocak	452	251	349
Şubat	354	145	210
Mart	384	142	290
Nisan	177	81	150
Ortalama miktar	341.75	154.75	249.75

1.5.1. Erzurum'da Hava Kirliliğine Sebep Olan Etmenler

Genelde hava kirliliğine sebep olan etmenler bir yana bırakılacak olursa, Erzurum'da özellikle kış aylarında görülen hava kirliliğinin sebebi; ısıtma amacıyla kullanılan yakıtlardan atmosfere yayılan gaz ve parçacık durumundaki kirleticilerdir⁽²⁾.

1.5.1.1. Yakıtlar ve Özellikleri:

Ülkemizde ısı üretmek amacıyla kullanılan yakıtlar arasında kullanılma miktarları yönünden en önemli yere sahip olanları kok kömürü, değişik yörelerden çıkarılan linyitler, asfaltit, linyit briketi ve fuel-oil'dir⁽²⁾.

Bu yakıtlar içerisinde gerek yüksek kalori değerine ve gerekse çok az miktarda kirleticiye sahip olan kok kömürünün daha çok sanayinin ihtiyacında kullanılmaya başlaması Erzurum'da hava kirliliğinin artmasına sebep olmuştur. Çünkü kok kömüründe ortaya çıkan bu durum, kok kömürü yerine diğer katı yakıtların girmesine sebep olmuştur. Linyit, asfaltit ve hatta fuel-oil gibi katı ve sıvı yakıtlar kok kömürüne oranla daha fazla kirletici madde ihtiva etmektedirler⁽²⁾.

Ülkemizde Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu tarafından üretilmekte olan linyit ve asfaltitlere ilişkin özellikler Tablo 1.5.'te verilmiştir. Kömür Satış ve Tevzii Müessesesi-Er-

zurum Şubesi tarafından satışı yapılanlar Aşkale linyiti, Balkaya linyiti, Sütkans linyiti, linyit briketi ,asfaltit ve kok kömürüdür. Depo satışı yapılmakta olan bu katı yakıtların yanında Pekecik ve Karahan gibi linyitlerin de ocakta satışları yapılmaktadır⁽²⁾.

Belirtilen bu katı yakıtların yanında, ısıtma amacıyla sıvı yakıt olarak Batman, Trabzon ve İran'dan sağlanan 5 ve 6 numaralı fuel oil' de kullanılmaktadır. Kükürt miktarı 5 numaralı fuel oil'de %2.5 ve 6 numaralı fuel oil'de %3.5 dolayındadır⁽²⁾.

Tablo 1.5. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu tarafından üretilen katı yakıtlardan bazılarının orijinal baza göre bazı kimyasal özellikleri (TKİ, 1979; MTA, 1978)⁽²⁾

Yakıt	% Kül	% Uçucu madde	% S	Alt ısı Kcal/kg
Kok kömürü	20	6	1.1	6000
Balkaya	25	42	1.3	4500
Linyit briketi	20	18	1.5	5750
Aşkale	36	65	3.7	4500
Sütkans	33	—	1.2	4200
Karahan	34	—	1.6	2650
Asfaltit	33	45	4.4	4500
Pekecik	16	—	—	2500

1.5.1.2. İklim Durumu:

Erzurum şehrinin iklim durumunu düşünecek olursak, ilimiz yıllık sıcaklık ortalaması 6°C olarak, ülkemizin en soğuk şehirlerinden biridir. Şehirde en az altı aylık süre boyunca ısıtmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uzun ve oldukça soğuk ısıtma döneminde gerekli olan yakıt miktarı 4000 Kcal/kg hesabıyla 100000 ton kömürü aşmaktadır. Bu değer esas alınmak suretiyle yakıtlardan çevreye yayılan SO₂ miktarının yılda 6000 ton olduğu söylenebilir. Bunun yanında katı artık olarak geriye bırakılan kül miktarı da 30000 ton civarındadır⁽²⁾.

Tablo 1.6. Bazı yakıtların 10^6 Kcal ısı üretmeleri için yakılması gereken miktarları, bıraktıkları kül miktarları, ortalama yaydıkları SO_2 miktarları⁽²⁾.

Yakıt	Yakılması gereken miktar,kg	Bıraktığı kül,kg	Yaydığı SO_2 miktarı,kg
Balkaya	222	56	5.8
Aşkale	222	80	16.4
Pekecik	400	64	—
Karahan	377	128	12.1
Sütkans	238	79	5.7
Briket	174	35	5.2
Asfaltit	222	73	19.5
Fuel-oil	100	—	8.0

Yakıt tüketimi dikkate alınarak yapılan yıllık tahminler Tablo 1.7.'de gösterilmiştir.

Tablo 1.7. Yıllık yakıt tüketimine göre çevreye yayılan SO_2 miktarı ve geriye bırakılan kül miktarı (1982)⁽²⁾.

Yakıt	ton	Kül,ton	SO_2 ,ton	Isı,Kcal. 10^9
Briket	15000	3000	450	86500
Aşkale	10000	3600	740	45000
Asfaltit	50000	16500	4400	225000
Balkaya	10000	2500	260	45000
Sütkans	5000	1650	120	21000
Karahan	10000	3400	320	26000
	100000	30650	6290	448250

Şehirdeki rüzgar durumu gözden geçirilecek olursa; 16 farklı yönden esen rüzgarların bileşke doğrultusu batı-güney-batı (WSW) -doğu-kuzeydoğu (ENE) doğrultusudur. Isıtmaya ihtiyaç duyulan Ekim,Kasım,Aralık,Ocak,Şubat ve Mart aylarına ait ortalama rüzgar hızı 2.2 m/sn iken,ısıtmaya büyük ölçüde ihtiyaç duyulmayan Nisan,Mayıs,Haziran,Temmuz,Ağustos ve Eylül aylarına ait ortalama rüzgar hızı 2.9 m/sn'dir.Bu değerlere göre yakıt kullanıldığı dönemde,diğer bir ifade ile,atmosfere kir-

leticilerin yayıldığı aylarda esmekte olan rüzgarların hızı, kirleticilerin yayılmadığı aylara oranla daha azdır. Hava akımlarının soğuk olan günlerdeki durgunluğu kirleticilerin şehir üzerinde yoğunlaşmasına sebep olmaktadır⁽²⁾.

Diğer taraftan atmosferdeki sıcaklık değişimleri ile ortaya çıkan inversiyon olayı, şehir üzerinde kirletici birikiminin diğer bir sebebini oluşturmaktadır. Özellikle, gün batımı ve gün doğuşu süresince oldukça kolaylıkla izlenebilen olay, güneşin etkili olduğu saatlerde azalmaktadır. Buna bağlı olarak hava kirliliğinin en az hissedildiği saatler öğle saatleri olmaktadır. Çekilen fotoğraflardan yapılan tahminlere göre; inversiyon tabakasının şehir merkezindeki kalınlığı 300-500m arasında değişmektedir. Bu kalınlık bir şemsiye görünümünde olup şehir dışına doğru azalma göstermektedir⁽²⁾.

1.5.1.3. Şehrin Topografik Durumu, Konumu ve Şehirleşme Biçimi:

Erzurum şehrinin içerisinde yer yer engebeli olması, özellikle kale yöreni gibi çukur alanlarda kirleticilerin birikmesine sebep olmaktadır. Bunun yanında, inversiyon olayının olduğu saatlerde, yetersiz olan hava akımları kirleticileri hava akımı doğrultusunda Erzurum ovasının doğusunda bulunan 2000 metrelik Deveboynu sırtından aşırılamamakta, oldukça yavaş bir şekilde hareket eden kirleticiler yüksek yamaçları yalayarak ovanın kuzeydoğu ve kuzeyine doğru yayılmaktadır. Bu kirletici hava kitlelerini zaman zaman ovanın kuzeybatısında da görmek mümkün olmaktadır. Ancak öğle saatlerine doğru inversiyon olayının etkinliğini kaybetmesi ile yükselen kirleticilerin bir bölümü Deveboynu üzerinden ovanın dışına doğru sürüklenebilmektedir⁽²⁾.

Aslında yetersiz olan hava akımları, şehirleşme biçiminin uygun olmayışı sebebiyle daha da azalmaktadır. Şöyle ki, şehir içerisine yapılmış bulunan yolların bir çoğu etkili rüzgar doğrultusu olan WSW-ENE doğrultusu ile kesilmektedir. Yol ve cadde kenarlarına inşa edilen binalar hava akımları için engel oluşturmaktadır⁽²⁾.

Diğer taraftan, şehrimizin batısında bulunan ve Erzurum

ovası içerisinde birinci ve ikinci sınıf tarım topraklarını oluşturan arazilerin sanayi bölgesi olarak ayrılmış olması, sanayi bölgesinin yavaş yavaş hareketlenmeye başlaması, çok yakın gelecekte şehirdeki hava kirliliğini artıran sebeplerden bir diğerini oluşturacaktır⁽²⁾.

1.5.1.4. Yakma Yöntemi:

Isıtma amacıyla kullanılan yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında yakma yöntemi de hava kirliliği oluşumunda etkilidir. Uygun olmayan bir yöntemle yakılan soba veya kalorifer kazanı, düşük vasıflı olan kömürlerden atmosfere yayılan parçacık ve özellikle karbon monoksit gazı miktarını önemli derecede artırır⁽²⁾.

Şehrimizde kok kömürü yerine diğer kömürler kullanılmaya başlandıktan sonra halkımız kok kömürü alışkanlığında olduğu gibi sobayı alttan yakmağa devam etmiştir. Oysa bu yakma yöntemi linyit ve asfaltitlerin yakımı için uygun değildir. Bu kömürler kok kömürü gibi iyi bir gözenek yapısına sahip değildirler. Kalori değerleri düşüktür, kirleticilik özellikleri fazladır. Bu yakıtların kullanıldığı sobaların üstten yakılması gerekir. Aksi halde bacadan çıkan yanmamış gaz ve parçacıklar hava kirlenmesini artırır ve ayrıca yakıttan sağlanması gereken ısıнын bir kısmı bu yanmayan gaz ve parçacıklarla dışarı atılmış olur⁽²⁾.

Diğer taraftan, kalorifer kazanlarının ehliyetsiz ateşçiler tarafından yakımı da bacadan yayılan gaz ve parçacık miktarını artırmaktadır⁽²⁾.

Ehliyetsiz ve denetimsiz olarak ateşçilere bırakılan ısıtma ve buhar üretim tesisleri çevreye oldukça fazla miktarda kirletici yaymaktadır⁽²⁾.

Fuel-oil ile çalıştırılan tesislerde de durum aynıdır. Aslında, bir çok batılı ülkede fuel-oil'in yakıt olarak kullanılması halinde içerisine bir takım katkı maddeleri eklenmek suretiyle hem yakıttan tasarruf sağlanmakta ve hem de bacadan çıkan gaz ve parçacıklar azaltılmaktadır. Ülkemizde de buna benzer çalışmalar olmasına rağmen yeterince üzerinde durup

uygulamaya aktarılamamıştır⁽²⁾.

1.6. ASİT YAĞIŞLARI

Yağışların insanlık için daima büyük önemi olmuştur. Zamanında ve fazla miktarda yağan yağışlarla hem iyi bir verim hem de bol miktarda su temin edilir⁽³⁾.

Saf yağmur, pH'ı 5.6-5.7 arasında olan yağmur olarak tanımlanır⁽³⁾. Bu pH değeri atmosferik karbon dioksit ile dengede olan yağmurun pH'ına karşılık gelmektedir. Karbon dioksit, atmosferde belirli bir dereceye kadar yağmur suyunda çözünerek çok zayıf bir asit olan karbonik asit şekline dönüşür⁽⁴⁾. Karbonik asitle doymuş yağmur suyunun minimum pH'ı 5.5-5.6'dır^(4,5,6,7). Yağmur suyunun bu tabii asiditesi mevcut olan bitki ve hayvanların hayat düzeninin bozulmasına sebep olmaksızın yer kabuğundaki bazı minerallerin çözünmesi için yeterli olmaktadır⁽⁵⁾.

Fakat endüstrinin gelişmeğe başlaması ve enerji tüketiminin artmasıyla dünyanın birçok bölgesinde saf yağmurlar yerini her bakımdan büyük zararlara sebep olabilen asit yağmurlarına bırakmıştır. Her tarafı kükürt oksit (SO_x), azot oksit (NO_x) ve asitlenmeğe sebep olacak diğer bileşikler tarafından kirletilmiş olan bölgelerin atmosferinden geçen yağışlar, pH'ı 5.6'dan daha düşük olan asit yağışlarını meydana getirirler. Bazı atmosferik oksitler tabii olarak meydana gelirler ve yağmurla birlikte bitkilerin beslenmesi ve su hayatının sürdürülmesine faydalı olarak tabiat dengesine kısmen yardımcı olurlar. Fakat bu dengeyi bozan oksitler de vardır. Bunlar tabii olmayan kaynakların meydana getirdikleri oksitlerdir ve çeşitli endüstriyel kuruluşlar, elektrik santralleri, oto eksozları ve diğer fosil yakıt yakan proseslerle atmosfere yayılırlar. Yağmur ve kar yağdığı zaman bu oksit kirleticilerle reaksiyon verir ve ekseriyetle sülfürik asit, nitrik asit ve suyun bir karışımı olan yeni kimyasal özellikteki asit yağışlarını meydana getirirler⁽³⁾.

Herhangi bir bölgenin atmosferinde birikmiş olan kirleticiler yalnız o bölgeyi tehdit etmemekte, bu kirletici bulut-

ları şehirler, ülkeler, eyaletler ve kıtalar arasında sürüklenerek başka bir bölgede asit yağışlarını meydana getirmektedirler. Yapılan araştırmalarda, asit yağmur ve karlarının Amerika'nın hem doğu hem de batısındaki uzak ve insan eli değmemiş bölgelerde de gözlenmesi bu kirleticilerin yaygın bir şekilde dağıldığını ispat etmektedir⁽³⁾.

Kar ve yağmurun, yağdığı zaman atmosferin her tarafında bir hava temizleyicisi olma fonksiyonları vardır. Yağışlar arasında uzun bir aralık olduğu zaman sülfat ve nitratlar büyük, durgun hava kütlelerinde birikirler ve daha sonra yüksek asidiktikteki yağışları meydana getirirler. Bazı şartlar altında bu bileşikler havada uçmakta olan alkali partiküller tarafından nötrale edilirler⁽³⁾.

Tamponlama (nötrale etme) kapasitesine sahip olan bir madde asidik veya bazik asitlerin bir çözeltisiyle temas ettiği zaman tabiatında sezilebilir bir değişiklik yapmaksızın onu nötrale eder⁽³⁾.

Normal yağmur suyu (pH 5.6) yüksek derecede tamponlanmadığı için pH azalmalarına karşı ziyadesiyle hassastır⁽³⁾.

Havadaki alkali partiküller bazen tampon hava kirleticileri olabilir. Diğer taraftan topraklar da üstün tamponlama kapasitesine sahiptirler⁽³⁾.

Asit yağışları kireçtaşı veya diğer karbonat parçalarının zengin olduğu yerlere yağdığı zaman bu bileşikler tarafından nötrale edilirler. Fakat eğer asit yağışları çabuk etkilenen, kalsiyum karbonat bakımından fakir ve granit cinsinden kaya ihtiva etmeyen topraklara yağarsa tamponlanamaz. Yağmur suyunun asidik kalan kısmı aşınmış yerleri ve toprağı geçerek nehir ve göllere ulaşır⁽⁶⁾.

Atmosferdeki bu kirletici bileşikler her ne kadar tamponlansa yahut da rüzgarla başka yerlere sürüklenirse de çok fazla kirletilmiş bölgelerde asit formundaki bu bileşiklere tamamen karşı koyulamaz⁽³⁾.

Bu birikme, dağılma ve nötralizasyon olayları asit depolanması (deposition) problemlerinde mevsimden mevsime farklılık arz etmektedir. Atmosferik asitlerin seyrelmesi ve dağılma-

nın azalması nedeniyle yaz ayları boyunca hava sirkülasyonu genel olarak yavaş olur. Otomobil kullanımında ve elektrik üretimindeki artma fazla miktarda fosil yakıt yakmakla sonuçlanmakta bu da hava şartlarını etkilemektedir. Ayrıca güneş ışınları ve nem birleşerek, kükürt oksitlerin (SO_x) sülfürik asite dönüşümünü hızlandırmaktadır. Nitrik asit seviyesi de etkilidir fakat bunun etkisi çok daha azdır. Yaz yağmurlarının asitliği sülfürik asit bakımından diğer zamanlardakinden daha zengindir. Sonuç olarak yaz yağmurlarının daha asidik olduğunu söylemek mümkündür⁽³⁾.

Fakat öyle olsa bile yağışların pH'ı ile verilen gün arasında daima bir korelasyon yoktur ve çevreyi tahrip etme potansiyeline sahiptir. Örneğin, soğuk iklimlerde asit karlarından gelen asitler kışın kar kütleleri arasında birikirler; ilkbaharda karlar eridiği zaman uzun bir kış boyunca birikmiş olan bu asitler, toprağın içinden geçerek bitkilere, göllere ve nehirlerle ulaşırlar⁽³⁾.

Herhangi bir zamanda atmosfere bırakılan kükürt oksit (SO_x) ve azot oksit (NO_x) bileşiklerinin coğrafik etkilerini iki faktör belirler. Birincisi kalış süresi—Her iki bileşiğin kalış süresine göre, bunlar ya yere kuru çökelti olarak alçalar veya havada suyla reaksiyona girerek asit formlarına veya diğer formlarına dönüşürler⁽³⁾.

Kar veya yağmur vasıtasıyla asitlerin çöktürülmesi işlemleri yağ çökeltme olarak tarif edilmektedir. Kuru çökeltme uçan kül partikülleri, kükürt dioksit (SO_2) veya azot monoksit (NO) gibi gazların çökeltmesi veya yüzeylere absorbe edilmesi işlemleridir. Bu partiküller veya gazlar çökeltmeden evvel normalde asidik değildirler, yağmur, çığ, sis halindeki suyla veya sisi müteakiben çöken suyla temas ettikten sonra asitlerine dönüşmektedirler⁽⁷⁾.

SO_x ve NO_x 'in coğrafik etkilerini belirleyen ikinci faktör —Sülfat ve nitratlar bu kalış süresinde gezip dolaşabilirler. Sülfat ve nitratların kalış süresi yaklaşık dört gündür. Fakat bu süre zarfında bunların hepsi kuru veya yağ olarak

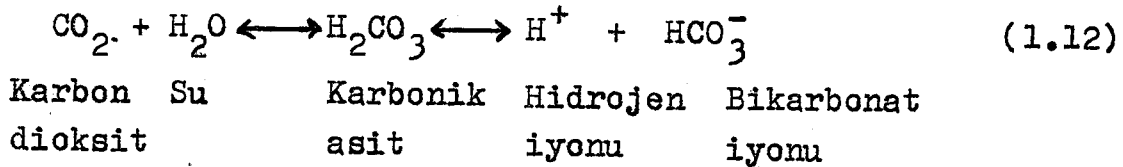
çökelmezler. Çökelmeden geri kalan kısım, kıtaları, okyanusları ve uluslararası sınırları aşarak, herhangi bir yerde asit yağışlarını meydana getirirler⁽³⁾.

1.7. ASİT YAĞIŞLARININ ÖLÇÜMÜ

Kar veya yağmurların asiditesinin ölçümü sonuç olarak yağışlardaki pozitif ve negatif iyonların denge durumunu verir. Bu sebeple, yağışların toplam asiditesi bileşik veya elementlerin bir varyasyonundan gelebilen iyonların (azot ve kükürt oksitler, hidrojen, karbon oksitler, klorür...) tüm kaynaklarını göz önünde bulundurmaktır⁽³⁾.

pH (potansiyel hidrojen) skalası hidrojen iyonu konsantrasyonunun bir ölçümüdür. Hidrojen iyonları pozitif bir elektrik yüküne sahiptir ve katyon olarak tanımlanır; negatif elektrik yüklü bir iyon ise anyon olarak bilinmektedir. Katyon ve anyon konsantrasyonunu eşit miktarda ihtiva eden bir madde elektrik yükü bakımından dengededir ve pH'ı 7'dir, yani nötraldir. Hidrojen iyonları anyonlardan daha fazla olan bir madde asidiktir ve pH'ı 7'den azdır; anyonları katyonlardan daha fazla olan bir madde alkalidir ve 7 civarında ölçülen pH'a sahiptir. Konsantrasyon olarak hidrojen iyonu artarsa pH azalır. pH skalası katyon veya anyonların tabii veya tabii olmayan kaynaklardan gelip gelmediği hakkında hiçbir şey söylemez; endüstriyel fabrika bacalarından gelen bir hidrojen iyonu, tabii minerallerden gelen bir hidrojen iyonu gibi pH skalası üzerinde ölçülür⁽³⁾.

Yağışların pH'ı kirlenmemiş yağmurun normal pH'ı olan 5.6'dan az ise asidik olarak tanımlanır. Atmosferik CO₂ ile suyun reaksiyonundan oluşan karbonik asitin varlığından dolayı meydana gelen normal yağmur asiditesi önemsizdir⁽⁷⁾.



1.8. KİRLETİCİ BİLEŞİKLERİN OLUŞUMU VE KİMYASAL ETKİLEŞİMLERİ

1.8.1. Kükürt Dioksit

Kükürt dioksit (SO_2), havada mevcut olan kükürdün birkaç formundan biridir. Diğerleri; hidrojen sülfür (H_2S), kükürt trioksit (SO_3), sülfürik asit (H_2SO_4) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) gibi sülfat tuzlarıdır. Bu bileşikler ve türevleri insanlar tarafından meydana getirildiği gibi, sadece atmosferi değil, toprak, su, bitki ve hayvanları kapsamına alan vasıtalarla global kükürt devrinde tabii olarak da meydana gelirler⁽⁸⁾.

Kükürt bileşikleri birçok kaynaklardan gelirler⁽⁸⁾. Kükürt dioksit çevre kirlenmesine sebep olan atıklar arasında hava kirliliği kaynağı olan parçacık kirlenmesiyle birlikte üzerinde en çok durulan atıklardan biridir⁽¹⁰⁾. Atmosfere atılan kükürt dioksitin %99'u insanlar tarafından ve %1'i tek ve önemli bir tabii bir kaynak olarak bilinen volkanlardan gelmektedir. Kükürt ihtiva eden yakıtların yakılması, petrol rafinasyonu, demir dışındaki madenlerin eritilmesi gibi endüstriyel etkinlikler sonucu meydana gelen SO_2 ^(8,13), ayrıca sülfürik asit üretimi, atıkların yakılması, kağıt yapımı, kömür atık yığınlarının yakılması veya içten içe yanması ile de meydana gelir⁽⁹⁾. Bütün bu kaynaklar tabii olmayan, yani insanların meydana getirdikleri kaynaklardır. Bu proseslerin tümünde kükürt trioksit de az miktarda yayılır^(8,9). Kükürt trioksit atmosferde çok düşük konsantrasyonlarda bulunur. Çünkü atmosfere girişinden sonra kolayca sülfürik asite dönüşür⁽⁹⁾. Hidrojen sülfür, endüstriyel proseslerden ve volkanlardan bir ihtimal de okyanuslarda ve topraktaki organik maddelerin bozulmasıyla meydana gelir⁽⁸⁾. H_2S atmosferde kısa sürede kükürt dioksite dönüşür⁽¹⁰⁾.

Denizlerin yüzeyindeki kabarcıkların patlamasıyla deniz tuzlarından havaya büyük miktarlarda sülfat aerosolleri geçer. Bazı deliller, toprak ve okyanuslardaki organizmaların dimetil sülfid gibi kükürt devrine giren organik kükürt bileşiklerini meydana getirebildiğini ortaya koymaktadır. Gerçekten de bu biyocjenik prosesler, global atmosferdeki tüm kükürdün en azından

yarısını izah etmektedir⁽⁸⁾.

Kükürt ve bileşikleri havada kimyasal reaksiyonların bir karışımına maruz kalırlar. Kükürdün bizzat kendisi ve hidrojen sülfür kükürt dioksite oksitlenirler. Kükürt dioksit ise fotokimyasal ve katalitik olmak üzere başlıca iki yolla oksitlenir⁽⁹⁾.



Bu reaksiyon gaz faz içerisinde oldukça yavaş olup, özellikle, havada asılı olarak bulunan parçacıkların yüzeylerinde daha hızlı olur⁽²⁶⁾.

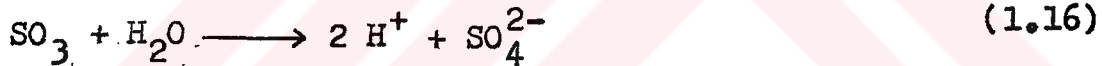
SO_2 su ile reaksiyona girerek sülfüröz asiti (H_2SO_3) oluşturabilir⁽⁹⁾.



Kükürt dioksit oksitlendiğinde;



kükürt trioksit oluşur ve bu da su ile reaksiyona girerek kolayca sülfürik asite dönüşür^(8,9,13).



Bu reaksiyonların hız dereceleri kirletici cinsine ve miktarına bağlı olarak değişir. Bu hız dereceleri bir kaç dakikadan iki üç hafta ya da daha fazla aralıkta değişim gösterir⁽⁴⁾.

SO_3 'in su damlalarında çözünmesiyle sülfürik asitten başka, amonyum sülfat veya diğer sülfat tuzları da oluşabilir. Asit ve tuzların her ikisi de havada aerosoller halindedir. Kükürt dioksit de amonyak ihtiva eden su damlalarında son ürün olarak amonyum sülfat vermek üzere oksitlenebilir. Bu reaksiyonların oran olarak yürüyüşü genellikle şartlarla değişmektedir. Örneğin, su damlalarındaki oksidasyon demir ve mangan gibi metal iyonlarının katalitik etkileriyle hızlanabilmektedir. Azot dioksit ve hidrokarbonları ihtiva eden bir ortamda kükürt dioksit çok hızlı bir şekilde fotokimyasal reaksiyon işlemleri ile oksitlenir; ürün sülfürik asit ihtiva eden aerosollerdir⁽⁸⁾.

Yağmur veya kar havadaki sülfür bileşiklerini absorbladıkları zaman çok asidik olurlar ve pH'ları düşer⁽⁸⁾.

Havadaki kükürt bileşiklerinin ömrü onlarda değişiklik meydana getiren veya onları ortamdaki uzaklaştıran rekabet halindeki fiziksel ve kimyasal proseslerin bir neticesidir. Troposferde hidrojen sülfürün bir günden daha az, kükürt dioksitin birkaç gün ve sülfat aerosollerinin birkaç günden bir haftaya kadar bir ömrünün olduğu hesap edilmiştir. Bu süre zarfında bazı maddeler kaynaklarından birkaç bin km öteye taşınabilirler⁽⁸⁾.

Baca gazlarıyla çevreye atılan kükürt dioksit, baca gazlarının sıcak oluşu ve baca çıkışındaki hızları nedeniyle biraz yükselir ve birkaç kilometre içerisinde baca gazı akımı yataylaşır. Baca gazları rüzgarla bazen 1000 km'yi aşan uzaklıklara taşınırlar. Bu taşınım sırasında rüzgar yönünün tersine ve düşey yönde baca gazlarıyla atmosfer havası karışır. Kükürt dioksitin bir bölümü güneş ışığının da etkisiyle sülfat parçacıklarına yükseltgenir. Temiz havada kükürt dioksitin kalış süresi dört gün dolayında olmakla birlikte, kirli baca gazı atmosferinde kükürt dioksitin sülfatlara yükseltgenme hızı daha yüksek olup saatte %1 ile %5 arasındadır. Kükürt dioksitin bir bölümü de bitki örtüsü, yapılar ve diğer yüzeylere tutunmakla gaz akımından ayrılır. (kuru çökelme) Yağmur, kar ve bulutlardaki su zerrecikleri de kükürt dioksiti tutarak yağışla yere indirirler. (yaş çökelme) Yağışın asit nitelikli olması, atmosferden bu biçimde ayrılan kükürt dioksitin çözeltiliye hidrojen iyonları vermesi sebebiyledir. Sülfatlara yükseltgenen kükürt dioksitin oluşturduğu küçük katı parçacıklar da sonuçta ya olukları gibi yere inerler (kuru çökelme) ya da yağmur ve karla yere indirilirler. Kükürt dioksitin kirletici niteliği özellikle yakın çevresi için önem taşır ve bu nedenle SO₂ kirlenmesinin "yerküresel" değil, "yöresel" boyutta olduğu görülür⁽¹⁰⁾.

1.8.2. Azot Oksitler

Çevre kirlenmesi açısından önemli olan bir diğer bileşik azot oksitlerdir.

Azotun sekiz oksitinden üçü olan diazot monoksit (N_2O), azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) atmosferin önemli bileşenlerindendir⁽⁸⁾.

Azot oksitler (NO_x) genel olarak yüksek sıcaklıktaki her yanma prosesi esnasında ve ulaştırma vasıtaları tarafından meydana getirilir^(4,7).

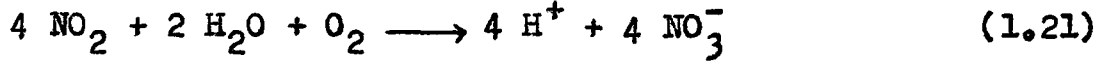
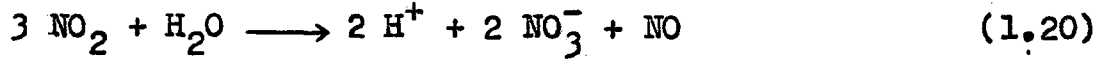
Diazot monoksit tabii olarak topraktaki biyolojik etkinlikler sonucu ortaya çıkar ve miktarı suni azot gübrelerinin kullanılmasıyla artmaktadır. Çok küçük bir kısmı otomobillerde yanma işleminde kullanılan katalitik dönüştürücülerden kaynaklanır. Okyanuslar da bir kaynak olarak ileri sürülmüştür. İnsanoğlunun tüm diazot monoksite katkısı tam belli olmamasına rağmen nispeten az olduğu tahmin edilmektedir. Bununla beraber 1964-1975 yılları arasında gazın global seviyesinin %1.5 civarında arttığına dair deliller vardır. Azot monoksit ve azot dioksit bazı kimyasal işlemlerle de yayılırlar, fakat esas kaynağı yanmadır. Bu yanmada havadaki azot başlıca azot monoksite (NO) çevrilir. Azot monoksit de oksijen tarafından çok yavaş olarak, ozon tarafından da hızlı bir şekilde azot dioksite (NO_2) oksitlenir⁽⁸⁾.



Havaya atılan azot dioksit ve azot monoksitin hepsinden, hatta önemli bir kısmından bile insan yapısı kaynaklar sorumlu değildir. Topraktaki biyolojik işlemlerin büyük katkısı vardır⁽⁸⁾.

Diazot monoksit nispeten inertsdir ve atmosferin aşağı tabakalarındaki ömrü belirsizdir ve araştırma konusudur. Troposferik diazot monoksitin önemli bir kısmı stratosfere karışır ve orada da kısmen azot monoksite oksitlenir. Azot dioksit ultraviyole ışığın kuvvetli bir absorbe edicisidir. Bundan dolayı kirlenmiş havada sis oluşturan fotokimyasal reaksiyonlar için başlatıcı vazife yapar. Bu gaz havadaki su buharıyla birleşerek nitrik asiti oluşturur⁽⁸⁾. Nitrik asit ayrıca amonyakın oksi-

dasyonu ile de meydana gelir⁽¹⁴⁾.



Oluşan bu nitrik asit daha sonra amonyak veya partiküllerle reaksiyona girerek amonyum nitrat (NH_4NO_3) gibi tuzları oluşturur^(6,8). Amonyum sülfat ve amonyum nitrat gibi amonyum bileşikleri asidik değildir, fakat toprak mikroorganizmalarıyla değişikliğe uğratıldıkları veya bitkiler tarafından yukarı çekildikleri zaman toprakların asitlenmesine yol açabilirler⁽⁶⁾.

Fotokimyasal yolla reaksiyona girmeyen azot dioksit en son olarak nitrat tuzu aerosolü olur. Bu tuz parçacıklarının büyüklüğü μm 'den fazladır. Bunlar ya havada askı halinde bulunur, ya da yağmurla uzaklaştırılırlar⁽⁸⁾.

Azot dioksitin şehir üzerindeki ömrü üç gündür. Son günlerde azot ihtiva eden gazların, nitrat aerosolleri için numune almada kullanılan cihazların filtrelerinde büyük miktarda nitrat oluşturdıkları beklenmediği halde görülmüştür. Bundan dolayı bundan önceki nitrat ölçümleri ile azot dioksit ve ilgili gazların şehir havasındaki ömürleri hakkında daha önce bulunanlar şüphe ortaya koymuştur. Global manada NO , NO_2 'nin ömürleri beş gündür.

Azot Devri: Atmosferdeki azot oksitler global azot devrinde rol alan azot bileşikleri arasındadır. Azot, hacimce havanın %30'ini oluşturur. Bileşikleri bitki ve hayvan büyümesi için gereklidir. Organik azotlu bileşikler amonyak vererek parçalanırlar. Bazıları da azot oksitleri verirler. Bununla beraber global azot devri tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat havadaki global oksijenli bileşikler miktarına insanlığının katkısı önemsizdir⁽⁸⁾.

1.8.3. Karbon Oksitler

1.8.3.1. Karbon Monoksit:

Karbon monoksit en yaygın bir şekilde dağılan ve en çok meydana gelen bir hava kirleticisidir. Karbon monoksitin toplam emisyonu diğer tüm kirleticilerin birleşiminden daha fazladır. En büyük emisyon ulaştırma faaliyetleri ile meydana gelir. Karbon monoksit emisyonunun diğer teknolojik kaynakları; durgun ısı enerjisi üreten tesisatlar, endüstriyel prosesler ve katı artık yakma işlemleridir. Karbon monoksit ayrıca silah patlamasıyla meydana gelir. Sigara dumanında da yüksek konsantrasyonda bulunur⁽¹¹⁾.

Karbon monoksitin tabii kaynakları arasında volkanlar (az miktarda CO yayarlar), tabii gazlar (kömür cevherlerinde gaz olarak bulunur), şimşeklerin sebep olduğu orman yangınları (bol miktarda CO verir) sayılabilir. Dumanlı sisin (fotokimyasal smog) oluşumuna bağlı olan proseslerde değişik reaktivite deki organik bileşiklerin fotokimyasal bozunma ürünü olarak da az miktarda karbon monoksit oluşur⁽¹¹⁾.

Biyolojik olarak karbon monoksitin az bir miktarı bitkiler tarafından ve yine az miktarda bataklık gazları ve kahverengi algler tarafından meydana getirilir. Ayrıca dünyanın sıcak okyanuslarında planktonlar da karbon monoksit yayarlar⁽¹¹⁾.

Karbon monoksit, gaz reaksiyonlarına benzer tarzda karbon dioksit'e oksitlenebilir⁽¹¹⁾. Moleküler oksijenle olan reaksiyon,



atmosferin aşağı tabakalarında olabilir, fakat görünüşte o kadar önemli değildir⁽¹¹⁾.

Atmosferin aşağısında her ne kadar çok yavaş bir şekilde meydana gelirse de karbon monoksitin iki oksidasyon reaksiyonu vardır⁽¹¹⁾.



ve suyun mevcudiyetinde,



Karbon monoksitin ozon tarafından karbon dioksite oksitlenme reaksiyonu atmosferik sıcaklık ve konsantrasyonlarda oran olarak çok düşüktür⁽¹¹⁾.

Azot dioksit (NO_2) tarafından oksidasyon reaksiyonunda,



CO 'in ozon tarafından oksitlenmesi reaksiyonundan daha fazla aktivasyon enerjisi gereklidir⁽¹¹⁾.

1.8.3.2. Karbon Dioksit:

Karbon dioksit havanın tabii bir unsurudur, tabii karbon devrinin bir parçasıdır ve karbon içeren materyallerin yanma reaksiyonunun son ürünüdür. Fosil yakıtların yanmasıyla aşırı miktarda meydana gelir. Her ne kadar çoğu kere kimyasal bir tesire maruz bırakmazsa da, gerçekte emisyonlarının kontrol edilememesi ve toksik etkisinin önemsiz olması sebebiyle o da bir kirleticidir⁽⁸⁾.

Kısa dalga boyundaki ışınlar olarak atmosfere gelen güneş enerjisi, eğer başka materyaller tarafından absorblanmazsa karbon dioksit üzerinden geçerek dünyaya ulaşır. Dünyanın yayınlamış olduğu uzun dalga boyundaki infrared ışınları gaz (CO_2) tarafından absorblanır. Fakat o, tekrar dünyaya geri ışın yayınlar. Bu suretle, güneşten sabit bir oranda gelen ısı enerjisi, atmosferdeki karbon dioksit seviyesinin artmasıyla dünyanın gezegenler arası boşluğa yayınlamış olduğu enerji miktarı azaldığı için global sıcaklık artar⁽⁸⁾.

Karbon dioksitin esas tabii kaynağı okyanuslar, ölen bitki ve hayvan materyallerinin bakteriyel oksidasyonu, hayvan ve bitkilerdeki metabolik proseslerdir. Karbon dioksitin önemli olmayan bir miktarı havadaki diğer maddelerle verdiği kimyasal reaksiyonlarda azalır. Karbon dioksiti asıl olarak or-

tamdan uzaklaştıran, okyanuslardaki absorbiyon, fotosentetik olarak CO_2 'in kullanılması gibi biyolojik olaylardır, Karbon dioksitin temayülü, tabii devirlerden geçerek karbon ihtiva eden maddelerin bir türünü bağlamak (oluşturmak) ve fiziksel ve kimyasal prosesleri gerçekleştirmektir⁽⁸⁾.

1.9. DİĞER KİRLETİCİLER

Ozon veya dumanlı sis, çok kararsız, reaktif bir gazdır. Atmosfere direk olarak atılmaz, güneş ışığının mevcudiyetinde azot dioksit ve hidrokarbonların reaksiyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkar. Belki de, ozon oluşumuna hidrokarbon emisyonlarının diğerlerinden daha fazla katkısı vardır. (Motor vasıtalarının eksoz dumanları ve endüstriyel kaynakların emisyonları)⁽¹⁵⁾.

Hidrojen florür, hidrojen klorür ve amonyak gibi kükürt dioksite benzer davranışları olan diğer çok çözünebilir gazların da atmosferde var oldukları gözlenmiştir. Bu gazlar havada klorür, florür ve amonyum aerosollerine dönüşürler⁽⁸⁾.

Hidrojen klorür (HCl), kömür yakan elektrik santrallerinden yayılır ve rüzgarla kaynağından çok az bir uzaklığa taşınır, havada fazla yayılmaz⁽⁷⁾.

Toksik özellik gösteren bir diğer büyük madde sınıfı da bazı ağır metal bileşikleridir. Kurşun, kadmiyum ve civa toksik etkilerinden dolayı araştırmaların merkezinde yer alırlar. Konsantrasyonları önemli miktara ulaştığı zaman bitki, hayvan ve insanlar için hücre zehiri olurlar⁽¹²⁾.

Diğer taraftan madde değişim olayının durması için bakır, çinko, kobalt...vs. gibi ağır metallerin olması gereklidir. Kadmiyum da madde değişim işlemi için iz element olarak gerekli olmaktadır⁽¹²⁾.

Tablo 1.8'de havadaki zararlı maddelerin emisyon kaynakları, atmosferdeki normal konsantrasyonları, atmosferde kalış süreleri verilmiştir.

Tablo 1.8. Havadaki zararlı maddeler (10,12).

Emisyon	HC*	CO	CO ₂	NO _x	SO ₂	NH ₃	H ₂ S
Emisyon kaynağı	Yanma ve kimyasal işlemlerin artık gazı	Otomobil ve diğer yanma işlemlerinin artık gazı	Yanma işlemleri	Yanma işlemleri	Kömür ve petrolün yanması	Çöp işlemleri	Kimyasal işlemler, atık su arıtımı
Tabii	Biyolojik prosesler	Orman yangınları, okyanuslarda metanın oksidasyonu	Biyolojik bozunma, okyanuslar	Toprakta bakteriyel etkinlik	Volkanlar	Biyolojik bozunma prosesleri	Yanardağlar bataklıklar
Atmosferde kalış süresi	CH ₄ : 16 yıl	3 yıl	2-4 gün	5 gün	4 gün	7 gün	2 gün
Atmosferde konsantrasyon (ppb)	CH ₄ : 1.5	0.1	330	10 ⁻³	2.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0.2
Çözme reaksiyonları, emisyon azaltıcılar	NO/NO ₂ ve O ₃ ile fotokimyasal reaksiyonlar kuvvetli emisyon azaltıcılar.	Yerdeki orman yangınları, okyanuslarda, stratosferde OH ile reaksiyonlar.	Biyolojik adsorbsiyon ve fotosentez okyanuslarda absorbsiyon.	Katı ve sıvı aerosollerle nitrat oksidasyon, fotokimyasal reaksiyonlar.	Ozon veya katı ve sıvı aerosollerle sülfata oksidasyon	SO ₂ ile amonyum sülfata oksidasyon	Fotokimyasal ve katalitik olarak kültür dioksite oksidasyon.

*HC kısaltılmış olarak hidrokarbonları ifade etmektedir.

Kalış süresi: Başlangıç miktarının %36.8'inin harcanması için geçen süre.

1.10. KIRLETİCİLERİN ETKİLERİ

Çeşitli kaynaklar tarafından atmosfere atılmış bulunan gaz ve parçacıklar yayıldıkları çevre veya yakınlar ya da daha uzaklara taşınarak yağ veya kuru olarak çökelirler. Hava kirlenmesi sonucu meydana gelen bu olay canlı sağlığını olumsuz yönde etkilediği gibi; toprağı, eşyaları da tahrip ederek büyük maddi zararlara sebep olmaktadır. Bu zararları dört ana bölümde incelemek mümkündür.

1.10.1. İnsanlar Üzerine Etkisi

1.10.1.1. Partikül Halindeki Kirleticiler:

Partiküllerin solunum organlarındaki birikme yerleri ve buradaki kalma süreleri bir takım fiziksel faktörlere ve bilhassa zerreciklerin büyüklüğüne bağlıdır. Kirleticilerin, akciğerlerin "Alveoller" (hava torbalarının bulunduğu bölge) bölgesindeki birikmesi özellikle önemlidir. Çünkü bu bölgede partikülleri uzaklaştırmaya yarayan ve "Titrek tüyler" adı verilen tüycükler mevcut değildir. Bunun için zerrecikler bu bölgede bağlı olarak uzun süre kalabilirler⁽¹⁾.

Partiküllerin akciğerlerde birikmesinden sonra bunların atılması değişik yollarla olabilir. Bunlardan biri titrek tüylerin faaliyetleri ile parçacıkların balgamla birlikte teneffüs yollarından dışarı atılmasıdır. Bir diğer yol aksırmak veya öksürmek suretiyle zerreciklerin vücudu terketmesidir. Bu arada, akciğere kadar gitmiş olan zerreciklerden çözünebilir karakterde olanlarının kana karıştığı unutulmamalıdır⁽¹⁾.

Kirlenmiş havada insanlar için en tehlikeli olan zerreciklerden biri sülfürik asittir. Sülfürik asitin etkisi, esas itibarıyla bileşimindeki kükürt trioksidin üst teneffüs yollarının ve balgam çıkarmaya yarayan dokuların tahriş edilmesi ve bronşların daraltılması şeklinde olmaktadır⁽¹⁾. Benzer etkiyi SO₂ sulu ortama etkiyerek sülfüroz asit oluşturmak suretiyle meydana getirir.

Hava kirleticileri arasında en çok bilinen bir diğer partikül olan kurşun zerreciklerinin kan hücrelerinin gelişmesi ve olgunlaşmasına etki ettiğini, kanda ve idrarda biriktiği-

ni arařtırmalar göstermiřtir⁽¹⁾.

1.10.1.2. Gaz Halindeki Kirleticiler

Kükürt dioksit,suda ve dolayısıyla vücut sıvısında (kan-da) büyük ölçüde çözünebilen bir gazdır.Bunun en önemli etkisi, üst teneffüs yollarının cidarlarını zedeleyerek hava akışına olan mukavemeti azaltmaktır⁽¹⁾.

Akciğerlere etki eden bir diğerkirletici azot dioksit-dir.Kanamalara sebep olur⁽¹⁾.

Ozon,akciğerlerde kanama ve tıkanmalara yol açar⁽¹⁾.

Karbon monoksit,hemoglobinle birleşip karboksihemoglo-bin meydana getirir.Bu da oksijen yetersizliği nedeniyle canlı-nın ölümüne sebep olur^(1,8).

Hava kirleticilerinin sağlığa etkileri Tablo 1.9.'da ve-rilmiştir.

1.10.2. Bitkiler Üzerine Etkisi

Hava kirlenmesi,bitkiler üzerine genel olarak üç şekilde tesir eder:

- 1) Yaprak dokularının harap olması,
- 2) Yaprakların sararması veya başka renklere değişerek yeşilliğini kaybetmesi,
- 3) Büyümenin yavaşlaması.

Yem bitkileri,süs bitkileri ve yenebilen sebzeler hava kirlenmesinden büyümenin yavaşlaması,meyvelerin küçülüp besi değerin düşmesi,çiçeklerinin tahrip edilmesi şeklinde etkile-nirler⁽¹⁾.

Asit yağışlarından en fazla ağaçlar zarar görürler.Mev-simlik ekilen bitkilerin aksine,bunlar,uzun yıllar aralıksız o-larak "kirletici" maddelerin etkisi altında kalırlar.Kükürt di-oksitin bu sürekli etkisi sonucunda yapraklar ve yavaş yavaş da olsa,dolaylı bir biçimde toprak kirlenir⁽¹⁶⁾.

Ormanlardaki olumsuz etki,ağaçların türüne göre değişir.Çam türü reçinelili ağaçlarda "iğne"ler kökü zedelendiği için ça-buk dökülür.Öbür türlerde ise,geç yapraklanma,renksizleşme,bi-çim bozukluğu ve erken yaprak dökümü görülür⁽¹⁶⁾.

Tablo 1.9. Ana hava kirleticilerinin sağlığa etkileri⁽⁸⁾

Kirletici	Etkileri
Kükürt dioksit	Astım,kronik bronşit,amfizem gibi solumum- la ilgili hastalıkları şiddetlendirme;ak- ciğer fonksiyonlarının azalması,gözlerin ve solumumla ilgili bölgelerin tahriş e- dilmesi,ölümlerin artması.
Asıllı hal- deki sül- fatlar	Kükürt dioksit ile aynı.
Toplam asıllı partiküller	Doğrudan toksik etkileri veya gaz haldeki kirleticilerin artması;astım veya diğer solunumla ilgili veya kalp solunumuyla ilgili arazların artması;göğüs ve öksürük rahatsızlığı,ölümlerin artması.
Azot dioksitler	Solunumla ilgili ve kalp damarı rahatsız- lıklarının artması;kronik nefrit.
Karbon monoksit	Zihinsel fonksiyonların bozulması,kalp da- marı rahatsızlıklarının artması.
Fotokimyasal oksidantlar	Solunumla ilgili ve kalp damarı rahatsız- lıklarının artması,gözlerin,solunumla il- gili bölgelerin tahriş edilmesi,kalp ve akciğerle ilgili fonksiyonların bozulması.

1.10.3. Hayvanlar Üzerine Etkisi

Hava kirlenmesi,insanların yanısıra hayvanların sağlı-
ğına da etki etmektedir.Geçmişte kazara meydana gelen büyük
hava kirlenmesi olayları kirleticilerin hayvanları öldürebil-
eceğini doğrulamıştır.Pensilvanya'da 1948'de hava kirlenme-
sinden dolayı kanaryaların %20'si köpeklerin %15'i büyük öl-
çüde etkilenmiştir⁽¹⁾.

1.10.4. Eşyalar Üzerine Etkisi

Hava kirlenmesinin eşyalar üzerindeki en çok bilinen etkisi, bina cephelerinde, kumaşlarda ve diğer eşyalar üzerinde lekeler meydana getirmesidir. Bir diğer etkisi de korozyonu hızlandırmasıdır. Bilhassa kükürt dioksit çürümeyi son derece hızlandırmaktadır. Ozon, kauçuk ve lastik malzeme üzerine son derece zararlı etki yapmaktadır. H_2S , kurşunlu boyalar üzerine çok büyük zararlar vermektedir. Nemli havalarda kurşunla reaksiyona girerek kurşun sülfürü meydana getirmektedir⁽¹⁾. Asit yağmurlarının korozyonu artırması sonucu tarihi anıt ve yapılar kum gibi ufalanarak erimektedir. OCDE, 1971 yılında on iki ülkede yaptığı bir araştırma ile asit yağmurlarının galvanize çelik ve boyalı bina kaplamaları üzerindeki "yıpratma"nın ortaya çıkardığı zararı hesaplatmış ve ürkütücü rakamlar elde etmiştir⁽¹⁶⁾.

Hava kirleticilerinin bir diğer etkisi de görüş mesafesini azaltmasıdır⁽¹⁾.

Dünyada diğer devletlerde olduğu gibi Türkiye'de de özellikle Ankara ve Erzurum başta olmak üzere birçok büyük şehirlerde hava kirliliği başlamış ve beraberinde olumsuz etkilerini getirmiştir. Erzurum'da görülen hava kirliliğinin en önemli nedeni ısınma amacıyla kullanılan yakıtlardan atmosfere atılan kirletici gaz ve parçacık durumundaki bileşiklerdir. Atılan bu bileşikler gerek yağışlarla gerekse kuru çökelme yolu ile yeryüzüne inmekte ve kışın kar örtüsü üzerinde birikmektedir. Bu birikimi, dolayısıyla hava kirliliğinden yeryüzüne geçen kirleticileri ve miktarını ortaya koymak amacıyla bu araştırma baş vurulmuştur. Böylece hava kirliliğinin etkileri ve yağışları kirletme durumu tespit edilmeğe çalışılmıştır. Bunun için kullanılan alet, araç ve gereçler ile bunların özellikleri bundan sonraki bölümde incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. MATERYALLERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI

2.1.1. Kar Örneklerinin Alınması ve Deneyler İçin Hazırlanması

Bu araştırmada,Erzurum şehrinde belirli bölgeler tespit edilip,her bir bölgeyi örnekleyecek şekilde en az beş noktadan olmak üzere kar örnekleri alındı.

Havanın kirlenme durumu göz önüne alınarak ilk analiz, ilk yağan kardan alınan örneklerde,ikinci analiz ikinci kar yağdıktan üç gün sonra alınan örneklerde yapıldı.Üçüncü ve dördüncü kez alınan örnekler her defasında yeni yağmış olmak üzere,kar yağdıktan on ve yirmi gün sonra alınmış örneklerdir. Son analiz,yirmi günlük kar örneği alındıktan beş gün sonra alınan örneklerde yani,yirmibeş günlük karda yapıldı.Bu arada geçen beş gün süresinde hiç kar yağmadı.

Örneklerin alınmasında,derinliği kar birikintisinin kalınlığından daha fazla olan plastik kutular kullanılıp,kutunun açık ağzı,kar örtüsü yüzeyine gelecek şekilde kapatılarak toprak yüzeyine kadar bastırıldı.Çevresindeki kar ve karın toprakla temas ettiği yüzey atılıp kutunun içine giren kar örnek olarak alındı.Ağzı kapatılarak laboratuvara getirilen kar örnekleri laboratuvar sıcaklığında eritildi ve süzülerek analiz işlemlerine başlandı.

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddelerin Temini ve Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan maddelerin tümü,Merck marka saf maddeler olup,bu maddelerden hazırlanmış gözeltiller kullanıldı.

2.2. pH TAYİNİ

2.2.1. Aletler ve Araçlar

EIL 7050 Model pH Metre

Beher (150 ml)

2.2.2. Gereçler

Tampon çözelti (pH 4, pH 7)

2.2.3. Tayinin Yapılışı

pH Metre, kullanma talimatına göre hazırlanmış tampon çözeltiler yardımıyla kalibre edildi^(17,18). Erimiş kar numuneleri beherin içine konularak cam kombina pH elektrodu daldırılıp aletin göstergesinin sabit kaldığı nokta kaydedildi.

2.3. ELEKTRİK İLETKENLİĞİNİN ÖLÇÜMÜ

Prensip: Birbirinden 1 cm uzaklıkta ve 1 cm² yüzeyinde platinden yapılmış iki elektrot numuneye daldırılarak gerilim uygulanırsa pozitif akım alanındaki pozitif iyonlar negatif elektroda doğru, negatif iyonlar ise pozitif elektroda doğru göç ederler. İyon konsantrasyonuna, sıcaklığa bağlı olarak bu iletkenlik değerleri değişir⁽¹⁷⁾.

2.3.1. Aletler ve Araçlar

YSI Model 33 SCT Metre

Polietilen kap (200ml)

2.3.2. Gereçler

Standart KCl çözeltisi, 0.0100 M

2.3.3. Tayinin Yapılışı

Elektrik iletkenliği tayini YSI Model SCT Metre ile yapıldı. Numunelerin herhangi bir sıcaklıkta ölçülen elektriksel iletkenlik değerlerinin 25°C'ta ölçülebilecek değere çevrilebilmesi için okuma değerlerinin bir faktörle çarpılması gerekmektedir. Faktör tayininde aletin prospektüsünde verilen talimata uygun olarak 0.7456g saf KCl'ün 1 litre suda çözülmesiyle hazırlanan 0.0100M'lık standart KCl çözeltisinden faydalanıldı. Bu 25°C'taki elektrik iletkenliği değeri 1408.1 μ mhos olan standart karşılaştırma çözeltisidir.

Aletin çalışma durumu kontrol edildikten sonra bu standart çözeltinin laboratuvar şartlarındaki elektrik iletkenliği

değeri okundu. Sonra prospektüsten bu standart çözelti için 25°C'a denk gelen okuma değeri alınarak (1408.1 μ mhos) laboratuvar şartlarında okunan değere bölündü ve faktör tayin edildi. Bulunan bu faktör değeri her numune için okunan değerle çarpılarak 25°C'taki elektrik iletkenliği değeri bulundu.

2.4. SÜLFAT TAYİNİ

Sülfat (SO_4^{2-}) tayininde türbidimetrik yöntemden faydalandı. Sülfat iyonu hidroklorik asitli ortamda baryum klorür ile aynı büyüklükte baryum sülfat kristalleri halinde çöktürüldü. Baryum sülfat süspansiyonunun transmitansı spektrofotometrede ölçülerek, standart eğride karşılık gelen miktar tespit edildi (17,19).

2.4.1. Aletler ve Araçlar

Spektrofotometre (Ultrospec 4050)

Deney tüpü

Pipet (1 ml, 10 ml)

2.4.2. Gereçler

Asit seed çözeltisi:

Potasyum sülfat olarak 20 mg/L kükürt ihtiva eden 6N hidroklorik asit.

Baryum klorür ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Standart sülfat çözeltisi:

Potasyum sülfatın saf suda çözülmesiyle hazırlanan 100 mg/L'lik sülfat çözeltisi.

2.4.3. Sülfat Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

100 mg/L'lik standart sülfat çözeltisinden faydalanarak 0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 ve 40 mg/L'lik sülfat standartları deney tüplerine hazırlandı. Her biri saf su ile 10 ml'ye tamamlanarak numunelere uygulanan işlemlerin aynısı uygulandı. Spektrofotometrede 420nm dalga boyunda köre karşı bu standart çözeltilerin transmitans değerleri okundu. Okunan transmitans ordinata, sülfat miktarı apsise işaretlenerek grafik çizildi.

2.4.4. Tayinin Yapılışı

Deney tüpüne 10 ml erimiş kar çözeltisinden koyuldu. Üzerine 1 ml asit seed çözeltisi ilave edilip karıştırıldıktan sonra 0.5g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali eklendi. Bir dakika süre ile bekletildi ve daha sonra kristaller çözününceye kadar çevirerek karıştırıldı. Kristallerin çözünmesini takip eden 2-8. dakikada dalga boyu 420nm olan spektrofotometrede transmittans değerleri okundu. Standart eğriden yararlanarak, okunan transmittans değerine karşılık gelen sülfat miktarları tespit edildi.

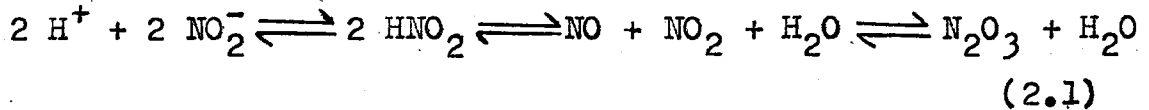
2.5. NİTRİT TAYİNİ

Nitrit (NO_2^-) tayininde iyon seçici elektrotlardan faydalanıldı.

Prensip: Azot oksit elektrodu numune çözeltisini elektrot iç çözeltisinden ayıran hidrofobik gaz geçirgen membranı ihtiva eder.

Asitlendirilmiş nitrit ihtiva eden numunede nitroz asidin gaz anhidritleri azot oksitlerin kısmi basıncına kadar (NO_2 , NO , N_2O_3 ve N_2O_4) membranın her tarafına aynı şekilde difüzenirler. Her bir örnekteki gaz anhidritin kısmi basıncı, onların konsantrasyonu ile orantılı olacaktır.

Azot oksitler iç doldurma çözeltisindeki nitroz asit seviyesini etkilerler.



Azot oksitler, gaz geçirgen membrandan geçerek denge meydana getirdikleri zaman, elektrotun iç doldurma çözeltisindeki nitroz asit, nitrit ve hidrojen iyonları arasında bir ilişki doğururlar.

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \text{sabit}$$

İç doldurma çözeltisi, nitrit konsantrasyonunun sabit

olduğunu kabul etmek için yeterli derecede yüksek miktarda sodyum nitrit ihtiva eder.

$$[H^+] = [HNO_2] \cdot \text{sabit}$$

$[H^+]$ iyonu konsantrasyonu için, pH elektrot potansiyelini hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlayan bu ifade, Nerst denkleminde ifade edilebilir.

$$E = E_0 + S \cdot \log [H^+]$$

S:Elektrodun eğimidir.

Yukardaki denklemdeki $[H^+]$ yerine HNO_2 koyulabilir. Bu nitroz asite cevap veren elektrotu gösterir.

$$E = E_1 + S \cdot \log [HNO_2]$$

Referans potansiyel E_1 , iç doldurma çözeltisindeki klorürün sabit seviyesine cevap veren iç referans element tarafından kısmen tanımlanır.

2.5.1. Aletler ve Araçlar

Orion Model 407 A spesifik iyon metre

MK 20 magnetik karıştırıcı

Orion Model 9546 kombine nitrit elektrotu

Beher glass (150 ml)

Pipet (1 ml, 5 ml, 10 ml)

2.5.2. Gereçler

ISA, iyonik kuvveti ayarlama çözeltisi:

Bunun için asit tampon çözeltisi hazırlandı. 190g susuz Na_2SO_4 bir litrelik balon joje içerisindeki takriben 800 ml suya ilave edildi. İyice karıştırıldı ve buna yavaşça 53 ml derişik H_2SO_4 katılıp litreye tamamlandı.

Standart NO_2^- çözeltisi (1000 ppm $NaNO_2-NO_2^-$)

2.5.3. Tayinin Yapılışı

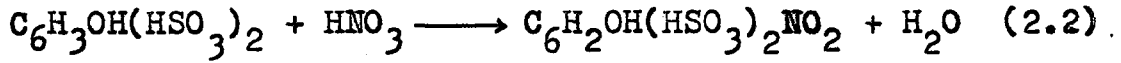
Yöntem için, elektrot ile birlikte verilen prospektüste ki metod uygulandı⁽²⁰⁾. Önce elektrotların çalışma durumları kontrol edildi. Daha sonra standart çözelti lerden faydalanmak

suretiyle iyon metre kalibre edilip numunelerin nitrit analizi yapıldı.

2.6. NİTRAT TAYİNİ

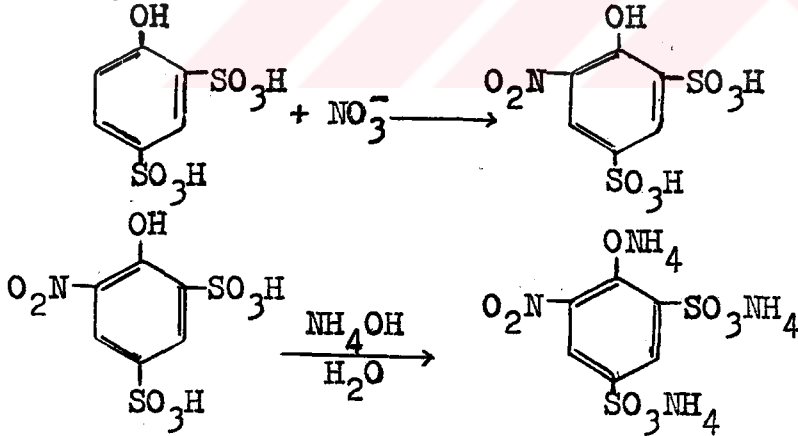
Yapılan çalışmada, Fenoldisülfonik Asit metodundan faydalanıldı.

Prensip: Susuz ortamda ve dumanlı sülfürik asit karşısında fenol-2:4-disülfonik asit, nitrat ile reaksiyona girerek 6-nitrofenol-2:4 disülfonik asit bileşiğini meydana getirmektedir.



Bu nitro bileşiği asidik ortamda renksiz, bazik ortamda sarı renk gösteren nitrofenolik tipinde bir indikatör özelliği gösterir. Nitratın kolorimetrik tayini için NH_4OH veya KOH gibi bazik bir çözelti ilave edilmekte, oluşan sarı rengin intensitesi ölçülmektedir⁽²¹⁾.

Kimyasal reaksiyonlar şu şekildedir⁽¹⁷⁾:



2.6.1. Aletler ve Araçlar

Spektrofotometre (Ultrospec 4050)

Çalkalama makinası (GFL)

Su banyosu

Erlen (150 ml)

Beyaz bant süzgeç kağıdı

Beher (100 ml)

Pipet (1, 2, 3, 5, 10 ve 25 ml)

Saat camı

Ölçü balonu (50 ml)

2.6.2. Gereçler

Gümüş sülfat çözeltisi, %0.35'lik

Sodyum dihidrojen fosfat çözeltisi, %2.8'lik:

Bir litrelik ölçü balonu içerisinde 28g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saf suda çözüldü ve derecesine tamamlandı. 5N NaOH ile çözeltinin pH'ı 6.5'a ayarlandı.

Kalsiyum karbonat süspansiyonu, %0.5'lik

Hidrojen peroksit, %30'luk

Fenoldisülfonik asit, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{HSO}_3)_2$:

25g fenol 150 ml derişik sülfürik asit içerisinde eritildi ve %13-15 kükürt trioksit içeren dumanlı sülfürik asitten 75ml ilave edildi. Balon en az iki saat süreyle 95-100°C'taki su banyosu üzerinde bırakıldı. Çözelti, iyi kapanabilen renkli bir şişeye alındı.

Versen (EDTA) çözeltisi, %20'lik:

20g etilendiamintetra-asetik asit dihidrat (EDTA) 50ml saf suya ilave edildi. Buna madde tamamen çözüncüye kadar saf su ile 1:1 oranında sulandırılmış amonyum hidroksit ilave edildi ve son hacim saf su ile 100ml'ye tamamlandı.

Sulu versen çözeltisi:

%20'lik versen çözeltisinden 5ml alındı. 1 lt'lik ölçü balonuna konuldu ve saf su ile derecesine tamamlandı.

Amonyum hidroksit, 1:1'lik

Standart nitrat çözeltisi:

Potasyum nitratın saf suda çözülmesiyle hazırlanan 5mg/L lik nitrat çözeltisi

2.6.3. Nitrat Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

14 adet 50ml'lik balon joje numaralanarak hazırlandı. Her birine 20ml saf su, 5ml gümüş sülfat çözeltisi ve 2ml sodyum dihidrojen fosfat çözeltisi koyuldu. 10 dakika çalkalandı ve beyaz bant süzgeç kağıdından süzüldü. Bu beherlere standart nitrat çalışma çözeltisinden sıra ile; 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8;

10; 12; 14; 16; 18 ve 20 ml ilave edildi.Daha sonra kar mumu-
nelerine uygulanan işlemlerin aynısına tabi tutularak renk
teşekkül ettirildi ve kör numuneye karşı spektrofotometrede
420 nm'de absorbens değerleri okundu.Okunan absorbens ordina-
ta,nitrat miktarı ise apsise işaretlenerek grafik çizildi.

2.6.4. Tayinin Yapılışı

Erimiş kar örneğinden 20 ml alındı.5ml Ag_2SO_4 çözeltisi
ilave edilerek klor çöktürüldü.Ortamda kalan Ag_2SO_4 'ın fazla-
sının giderilmesi için 2 ml sodyum dihidrojen fosfat çözeltisi
ilave edildi.10 dakika çalkalandı ve beyaz bant süzgeç kağı-
dından süzüldü.Süzüntünün üzerine 2 ml $CaCO_3$ ilave edilerek
ortam bazik yapıldı.1 ml %30'luk hidrojen peroksit ilave edi-
len beherlerin ağzı saat camı ile kapatılarak iki saat su ban-
yosu üzerinde bırakıldıktan sonra beherlerin ağızlarından saat
camları alındı ve çözeltinin tamamen buharlaşması sağlandı.
Böylece renkli organik madde hidrojen peroksit ile oksitlenmiş
oldu.Çözeltinin tamamen buharlaşmasından sonra,numune yarım
saat daha su banyosu üzerinde bırakılarak,hidrojen peroksit
tamamen uzaklaştırıldı.Su banyosundan alınan behere soğuduktan
sonra 2 ml fenoldisülfonik asit çözeltisi ilave edildi ve gö-
keleğin çözünmesi sağlandı.15 dakika kendi haline bırakıldı-
ktan sonra 20ml sulu versen çözeltisi ilave edilip beherin muh-
tevası 50 ml'lik ölçü balomuna aktarıldı.Ortamda sarı renk te-
şekkül edinceye kadar 1:1'lik amonyum hidroksit çözeltisi ila-
ve edildi ve saf su ile derecesine tamamlanıp çalkalandı.Renk-
li çözeltinin absorbensı 420 nm dalga boyunda spektrofotomet-
rede ölçüldü.Okunan değerden numunedeki nitrat miktarı hesap -
landı.

$$NO_3^-,mg/L = \text{Absorbans} \times \text{Eğri faktörü} \times \text{Sulandırma faktörü}$$

$$\text{Eğri faktörü} = \frac{NO_3^-,mg/L}{\text{Absorbans}}$$

Eğri faktörü grafikten bulunur.

20 ml numune alınıp gerekli işlemler yapıldıktan sonra

50 ml'ye tamamlandığı için sulandırma faktörü $50/20 = 2.5$ 'tur.

2.7. AMONYUM TAYİNİ

İyon seçici elektrotlar yardımıyla amonyum tayini yapıldı.

Prensip: Amonyak elektrodunda, numune çözeltisini elektrod iç çözeltiden ayıran hidrofobik gaz geçirgen membran vardır. Numune çözeltisindeki amonyak, amonyağın kısmi basıncına kadar membranın her tarafına aynı şekilde difüze olur. Her bir örnekteki amonyağın kısmi basıncı onun konsantrasyonu ile orantılıdır.

Difüzyonla membranı geçen amonyak, iç doldurma çözeltisinde çözünür ve iç doldurma çözeltisindeki suyla reversibl olarak az miktarda reaksiyona girer.



Amonyak, amonyum iyonu ve hidroksit arasındaki ilişki aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \text{sabit}$$

İç doldurma çözeltisi, yeterli miktarda yüksek seviyede amonyum klorür ihtiva ettiğinden, amonyum iyonu konsantrasyonunun sabit kaldığı kabul edilir.

Bu suretle;

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \cdot \text{sabit}$$

İç referans elementine göre duyarlı elementin elektrot potansiyeli hidroksit seviyesine göre Nerst denkleminde değişiklik göstermektedir.

$$E = E_0 - S \cdot \log [\text{OH}^-]$$

S: Elektrot eğimidir.

Mademki hidroksit konsantrasyonu amonyak konsantrasyonu ile orantılıdır, o halde elektrot cevabı amonyağa da verilir.

$$E = E'_0 - S \cdot \log[NH_3]$$

Referans potansiyel E'_0 , iç doldurma çözeltisindeki klorürün sabit seviyesine cevap veren iç referans element tarafından kısmen tanımlanır.

2.7.1. Aletler ve Araçlar

Orion Model 407 A spesifik iyon metre
MK 20 magnetik karıştırıcı
Orion Model 9510 kombine amonyum elektrodu
Beher glass (150 ml)
Pipet (1 ml, 5 ml, 50 ml)

2.7.2. Gereçler

ISA, iyonik kuvveti ayarlama çözeltisi (10 M NaOH)
Standart NH_4^+ çözeltisi (1000 ppm $NH_4Cl-NH_4^+$)

2.7.3. Tayinin Yapılışı

Elektrot ile birlikte verilen prospektüsteki yol takip edilerek amonyum iyonu tayin edildi⁽²²⁾. Elektrotların çalışma durumu kontrol edildikten sonra, standart çözelti-lerden faydalanılarak iyon metre kalibre edildi. Daha sonra kar numanelerindeki amonyum miktarı tespit edildi.

2.8. KLORÜR TAYİNİ

Bu tayinde iyon seçici elektrotlardan faydalanıldı.

Prensip: Halojenür elektrotları, plastik gövdeye bağlı olan gümüş halojenür/gümüş sülfid membranlarından ibarettir. Membran halojen çözeltisiyle temasa geldiği zaman, gümüş iyonları membran yüzeyinde çözünürler. Ve elektrot gümüş iyonu konsantrasyonuna uygun bir potansiyel meydana getirir. Bu konsantrasyon, sıra ile, örnekteki halojen iyon konsantrasyonunu belirler. Bu potansiyel, digital pH/mv ile veya spesifik iyon metre ile sabit bir potansiyele karşı okunur. Çözeltideki halojen konsantrasyonu seviyesine bağlı olarak ölçülen potansiyel, Nerst denkleminde tanımlanır.

$$E = E_0 - S \cdot \log(A)$$

Burada:

E = Ölçülen elektrot potansiyeli

E_0 = Referans potansiyel (bir sabit)

A = Çözeltideki halojen iyon seviyesi

S = Elektrot eğimi (20°C'ta 59 mv civarında)

Çözeltideki halojen iyonu seviyesi, A, aktivite veya "etkili konsantrasyon"dur. Aktivite (A), iyon konsantrasyonu (C) ile ilişkilidir. Bu ilişkide iyonik aktivite katsayısı γ ile gösterilirse;

$$A = \gamma \cdot C_f$$

dir. İyonik aktivite katsayıları değişebilir ve genellikle toplam iyonik güce bağlıdır. İyonik güç şöyle ifade edilir:

$$\text{İyonik güç} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

Burada:

C_i , i iyonunun konsantrasyonu,

Z_i , i iyonunun yüküdür.

Eğer esas alınan güç yüksek ve analiz edilecek iyon oranla sabit ise, aktivite katsayısı sabittir ve aktivite konsantrasyon ile doğru orantılıdır.

2.8.1. Aletler ve Araçlar

Orion Model 407 A spesifik iyon metre

MK 20 magnetik karıştırıcı

Orion Model 9417 klorür elektrodu

Orion Model 9002 double junction referans elektrot

Beher glass (150 ml)

Pipet (1 ml, 5 ml, 10 ml, 50 ml)

2.8.2. Gereçler

ISA, iyonik kuvveti ayarlama çözeltisi (5M NaNO_3)

Standart Cl^- çözeltisi (1000 ppm $\text{NaCl}-\text{Cl}^-$)

2.8.3. Tayinin Yapılışı

Elektrot ile birlikte verilen prospektüsteki yol takip edildi⁽²³⁾. Tarif edildiği şekilde önce elektrotların çalışma durumları kontrol edildi. Daha sonra standart gözeltiilerden yararlanılarak iyon metre kalibre edildi ve numune gözeltiilerinin klorür analizi yapıldı.

2.9. KARBONAT-BİKARBONAT TAYİNİ

Fenolftalein ve metil oranj indikatörleri kullanılarak ayarlı HCl ile titrasyon yapıldı. Harcanan asit miktarlarından karbonat-bikarbonat miktarları tespit edildi^(24,25).

2.9.1. Aletler ve Araçlar

Erlen (100 ml)

Pipet (25 ml)

Otomatik mikro büret (1 ml)

2.9.2. Gereçler

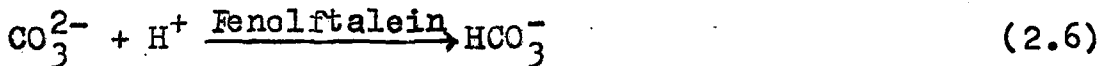
Fenolftalein indikatörü, alkolde %1'lik

Metil oranj, suda %0.01'lik

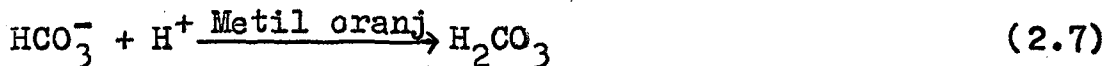
HCl, ayarlı 0.02 N

2.9.3. Tayinin Yapılışı

Numune gözeltisinden 25 ml alındı. Fenolftalein indikatörü beraberliğinde ayarlı HCl gözeltisi ile renk pembeden beyaza dönünceye kadar titre edildi. Bu noktaya kadar olan sarfiyat okundu. Daha sonra metil oranj indikatörü damlatılarak, renk sarıdan kırmızıya dönünceye kadar HCl ile titre edildi ve sarfiyat tespit edildi. Harcanan asit miktarlarından karbonat-bikarbonat miktarları tayin edildi.



(pH, 8.3 civarında renk değişir)



(pH, 4.0 civarında renk değişir)

Kar numunelerindeki karbonat ve bikarbonat miktarları mg/L olarak şöyle hesaplandı. Fenolftalein yanındaki sarfiyata X, metil oranj yanındaki sarfiyata Y denirse, tayin aynı kapta yapıldığından, karbonat için yapılan asit sarfiyatı 2X, bikarbonat için ise Y-X olur.

$$\text{CO}_3^{2-}, \text{meg} = \frac{\text{MA}_{\text{CO}_3^{2-}}}{\text{Tesir değeri} \times 1000} = \frac{60}{2 \times 1000} = 0.030$$

$$\text{HCO}_3^-, \text{meg} = \frac{\text{MA}_{\text{HCO}_3^-}}{\text{Tesir değeri} \times 1000} = \frac{31}{1 \times 1000} = 0.031$$

$$\text{CO}_3^{2-}, g = N \cdot 2X \cdot F \cdot \text{meg}_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\text{CO}_3^{2-}, \text{mg/L} = g_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 1000 \cdot 40$$

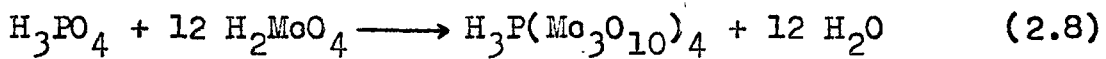
$$\text{HCO}_3^-, g = N \cdot (Y-X) \cdot F \cdot \text{meg}_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\text{HCO}_3^-, \text{mg/L} = g_{\text{HCO}_3^-} \cdot 1000 \cdot 40$$

2.10. FOSFAT TAYİNİ

Bu tayinde, Molibdofosforik Mavi Renk metodundan faydalanıldı.

Prensip: Molibdofosforik mavi renk metodlarında, aşağıda formüle edildiği gibi, asit bir ortamda koordinatör atom olarak merkezde bulunan fosfor ile, oksijenleri fosfat ile yer değiştirebilen molibdat iyonlarının koordinasyonları sonunda heteropoli komplekslerinin meydana geldiği kabul edilmiştir⁽²¹⁾.



2.10.1. Aletler ve Araçlar

Spektrofotometre (Ultrospec 4050)

Balon joje (50 ml)

Pipet (2 ml, 5 ml, 20 ml)

2.10.2. Gereçler

Amonyum molibdat çözeltisi, %2.5'luk:

25g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 200 ml saf su içerisinde 60°C civarında ısıtılarak çözüldü. Diğer yandan, 550 ml saf su üzerine fosfor ve arsenik ihtiva etmeyen 36 N H_2SO_4 ($d=1.84$) ilave edildi. Her iki çözelti de oda sıcaklığını alıncaya kadar soğuduktan sonra, molibdat çözeltisi yavaş yavaş ve çalkalayarak asit çözeltisi üzerine kantitatif olarak aktarıldı. Ölçü balomundaki çözelti oda sıcaklığını alıncaya kadar soğuduktan sonra derecesine tamamlanıp, renkli bir şişede karanlıkta saklandı. Bu çözelti 9.8-10.0 N H_2SO_4 içerisinde %2.5 amonyum molibdat ihtiva etmektedir.

Stok kalay klorür çözeltisi:

10g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 ml derişik hidroklorik asit ($d=1.19$) içerisinde eritildi. Renkli bir şişede, karanlıkta saklandı.

Sulu kalay klorür çözeltisi:

533 ml saf su üzerine 1 ml stok kalay klorür çözeltisi ilave edildi ve çalkalandı.

2,4 dinitrofenol indikatörü, %0.25'lik

Sülfürik asit, 2 N

Sodyum karbonat, 4 N

Standart çözelti:

KH_2PO_4 'ın saf suda çözülmesiyle hazırlanan 2.5 mg/L'lik standart fosfor çözeltisi.

2.10.3. Standart Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

13 adet 50 ml'lik balon joje numaralanarak hazırlandı. Her birine 20 ml saf su koyuldu. Sonra balonlara sıra ile; 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 6.0; 8.0; 10.0 ve 12.0 ml standart fosfor çözeltisinden ilave edildi. Bu ilaveden sonra numunelere uygulanan işlemlerin aynısı uygulandı. SnCl_2 ilavesinden 8 dakika sonra 660 nm'de köre karşı absorbens değerleri okundu. Absorbans değerleri ordinata, mg/L olarak P değerleri apsise işaretlenmek suretiyle standart grafik çizildi.

2.10.4. Tayinin Yapılışı

Kar numunelerinden 20 ml alındı. 2,4 dinitrofenol indikatörü damlatılarak 4 N Na_2CO_3 veya 2 N H_2SO_4 kullanmak suretiyle pH 3'e ayarlandı. pH 3'e ayarlanan çözeltiye 35 ml kadar saf su ve daha sonra 2 ml amonyum molibdat ilave edilip çalkalandı. Son olarak 5 ml sulu kalay klorür ilave edilip ölçü balonu saf su ile derecesine tamamlandı. Balonun muhtevası çalkalandı ve SnCl_2 ilavesinden 8 dakika sonra her numune için absorbans değeri okundu ve hesaplamaya geçildi.

$$P, \text{mg/L} = \text{Absorbans} \times \text{Eğri faktörü} \times \text{Sulandırma faktörü}$$

$$\text{Eğri faktörü} = \frac{P, \text{mg/L}}{\text{Absorbans}}$$

Eğri faktörü grafikten bulundu.

20 ml numune alınıp gerekli işlemlerden sonra 50 ml'ye tamamlandığından sulandırma faktörü $50/20 = 2.5$ 'tur.

$$\text{PO}_4^{3-}, \text{mg/L} = P, \text{mg/L} \cdot \frac{\text{MA}_{\text{PO}_4^{3-}}}{\text{MA}_P} = P, \text{mg/L} \cdot \frac{95}{31}$$

şeklinde her bir numunedeki P miktarı mg/L olarak hesaplandı.

3. BULGULAR

Çalışmada,Erzurum şehrinin içerisinden ve dışından olmak üzere dokuz bölge seçildi.Bu bölgelerden alınan örneklerde yapılan analizler sonucu elde edilen değerler tablolar halinde aşağıda verildi.

Tablo 3.1. Lalapařa Camii Bahçesi,Ticaret Lisesi Bahçesi, Vilayet yakınındaki bahçeden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (mmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.50	26.48	7.10	0.53	8.73	0.62	1.46	2.83	5.02	—
ğ Günlük	6.26	17.09	1.53	0.21	10.26	0.20	4.36	—	5.23	—
On Günlük	7.41	60.18	10.13	0.29	13.99	0.26	5.30	—	13.54	0.54
Yirmi Günlük	7.66	112.01	14.12	0.98	14.27	1.70	6.56	—	17.25	0.67
Yirmibeş Günlük	6.60	163.73	27.75	1.33	15.55	2.00	8.80	—	19.22	1.07

Tablo 3.2. ğ Kümbetler Bahçesi,ifte Minareler Bahçesi, Erzurum Kalesi Bahçesi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (mmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	5.92	26.48	5.10	0.18	5.80	0.66	1.31	—	4.72	0.06
ğ Günlük	6.51	12.07	2.95	0.16	5.95	0.19	4.60	—	5.42	0.07
On Günlük	7.75	134.79	9.30	1.65	6.47	1.01	5.45	—	20.17	0.71
Yirmi Günlük	7.50	147.32	22.25	5.81	14.68	1.38	9.13	—	36.27	1.64
Yirmibeş Günlük	6.90	183.94	27.31	7.26	18.35	1.73	11.41	—	45.34	2.05

Tablo 3.3. Halk Eğitim Merkezi Bahçesi,Erzurum Lisesi Bahçesi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.33	23.13	4.05	0.22	8.20	0.54	1.25	—	4.70	0.08
Üç Günlük	6.73	14.08	1.88	0.17	8.78	0.42	4.05	—	9.32	—
On Günlük	7.28	104.70	3.45	0.70	10.68	0.62	11.60	—	25.25	0.28
Yirmi Günlük	7.44	131.60	19.73	0.89	16.33	0.78	12.75	—	54.95	0.37
Yirmibeş Günlük	7.41	196.47	35.33	1.13	20.71	0.97	14.00	—	65.94	0.75

Tablo 3.4. TCDD Gar Binası Bahçesi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.15	40.23	3.75	0.30	8.00	0.74	5.60	—	5.34	—
Üç Günlük	6.23	19.05	1.20	0.22	8.40	0.11	5.80	—	8.68	0.41
On Günlük	7.60	96.28	12.75	0.43	10.55	0.35	8.40	—	19.32	0.96
Yirmi Günlük	7.70	153.81	20.93	6.20	13.83	0.59	12.00	—	36.56	0.33
Yirmibeş Günlük	6.20	208.48	54.00	7.20	16.50	0.65	15.00	—	58.19	0.82

Tablo 3.5. Karayolları Bölge Müdürlüğü Bahçesi,Eğitim Fakültesi Bahçesi (şehir içi)'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.55	20.11	3.00	0.18	5.80	0.42	1.30	—	4.75	0.10
Üç Günlük	6.70	12.00	1.47	0.16	6.60	0.17	4.90	—	4.81	0.03
On Günlük	7.40	62.58	4.04	2.20	7.27	0.34	10.68	—	11.65	0.29
Yirmi Günlük	7.60	107.50	8.25	3.52	10.99	0.69	23.00	—	27.03	0.32
Yirmibeş Günlük	7.90	207.03	19.95	6.79	21.21	1.20	34.16	—	33.16	1.08

Tablo 3.6. Sanayi Mahallesi Yöresi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.30	40.23	5.63	0.26	10.20	2.20	2.90	—	6.30	0.35
Üç Günlük	7.42	12.07	0.36	0.22	10.88	0.26	3.00	1.56	9.75	—
On Günlük	8.00	72.21	1.73	0.34	16.07	0.62	3.50	—	14.77	0.23
Yirmi Günlük	7.66	128.90	9.75	0.96	21.86	2.10	8.80	—	17.95	1.03
Yirmibeş Günlük	6.20	208.49	54.00	1.32	26.02	3.00	9.45	—	23.29	0.59

Tablo 3.7. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, Atatürk Üniversitesi Lojmanları bölgesinden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.03	15.59	2.44	0.14	4.05	0.29	1.56	—	5.62	—
Üç Günlük	6.46	11.57	3.49	0.08	4.14	0.09	7.35	—	6.61	0.06
On Günlük	7.41	36.11	3.75	0.15	5.63	0.13	13.30	—	7.31	0.36
Yirmi Günlük	7.44	59.03	4.95	4.20	7.17	0.32	37.25	—	33.97	0.26
Yirmibeş Günlük	7.60	136.44	10.50	9.42	15.32	0.41	41.20	—	58.19	1.23

Tablo 3.8. Orman Bölge Baş Müdürlüğü Bahçesi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği (µmho/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Günlük	6.50	32.13	4.50	0.20	10.00	2.50	2.00	—	6.35	0.13
Üç Günlük	6.67	16.09	2.63	0.13	13.12	0.11	4.00	—	8.57	0.26
On Günlük	7.90	31.29	4.73	0.30	18.06	0.25	5.30	—	10.70	0.53
Yirmi Günlük	7.34	61.74	9.00	5.50	26.34	1.32	8.90	—	25.73	0.62
Yirmibeş Günlük	7.80	196.47	17.25	6.35	30.10	1.39	17.06	—	78.47	0.04

Tablo 3.9. İkiyüz Evler Bölgesi'nden alınan numunelerin sonuçları.

Süre	pH	Elektrik iletkenliği ($\mu\text{mho/cm}$)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Cl^- (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
Günlük	6.82	22.56	0.50	0.35	5.22	3.90	3.80	—	19.06	0.23
Üç Günlük	6.33	10.06	0.80	0.21	6.93	3.98	4.00	—	21.21	0.33
On Günlük	7.78	61.38	1.10	0.53	7.21	5.40	4.15	—	27.96	0.37
Yirmi Günlük	7.69	81.24	1.70	0.64	10.49	6.20	5.10	—	41.29	0.41
Yirmibeş Günlük	7.98	114.70	6.90	0.70	16.26	6.90	17.70	—	70.33	0.44

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Asit yağışları ile ilgili çalışmalar ve bunların meydana getirdiği sonuçlar üzerinde yapılan çok yönlü incelemeler,geçen on yıl içerisinde büyük sayılara ulaşmıştır.Bu konuda yapılan tartışmalarda,genel olarak yöntemlerin güvenilir olup olmadığı,alınan sonuçların bazı standart değerlerle uyuşup uyuşmadığı ve çevreye zarar verip vermediği hususları ele alınmıştır.

Bu çalışmada,Erzurum ve çevresinde kar içindeki asit çökeltileri analiz edildi ve elde edilen sonuçlar yukarıda bahsedilen plana göre tartışıldı:

a) Hem yağ hem de kuru çökeltme sonucunda kar katmanlarında biriken asit çökeltileri bütün dünyada kullanılan standart yöntemlerle⁽¹⁷⁻²⁵⁾ analizlendi.Genel olarak,bir iyonun tayini için birden fazla standart yöntem bulunabilmesine rağmen yöntem seçiminde imkanları da göz önüne alarak en duyar yöntemlerin seçilmesine dikkat edildi.Ayrıca her analiz işlemi en az beş kez tekrarlanıp bu sonuçların ortalaması alındı.

b) Elde edilen sonuçları ihtiva eden tablolar çeşitli yönleri ile şöyle değerlendirilebilir:Özellikle kışın Palandöken dağının tepesinden bakıldığında şehrin batı kesimindeki İkiyüz Evler bölgesinden alınan örnekler,bu bölgede sis mevcut olmadığından dolayı şehrin merkezinden alınan örneklerle göre "temiz" kabul edildi ve karşılaştırma kriteri olarak kullanıldı.Zira bu konuda mukayese tabanı olacak standart değerler bulunmadığı gibi,yerel şartları temel alan bir "temizlik" tabanının alınmasının daha bilimsel olacağı kanısı ile,bu tür bir karşılaştırmmanın daha uygun olacağı kanaatine varıldı.

Günlük kar örneklerine bakılınca,genel olarak temiz örneğe göre diğerlerinin daha düşük pH değerlerine sahip olduğu görülmektedir.Bunun sebebi,havadan kar tanecikleri ile yere sürüklenen asitleştirici gaz ve parçacıkların bazikleştirici gaz ve parçacıklara nispetle daha çok olmasıdır,diyebiliriz. Örneklerin elektriksel iletkenlikleri arasında da açıkça görü-

len bir fark mevcuttur.Şehir merkezinden alınan örneklerin çok daha büyük bir iletkenliğe sahip olması o ortamlarda suda çözünen iyonik maddelerin daha yoğun olarak bulunduğu anlamını verir.Ancak SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- ve PO_4^{3-} değerleri incelendiğinde bu iyonların bazılarının konsantrasyonları gerçekten "temiz" diye nitelediğimiz ortamda kirli ortamlardan daha az bulunmasına rağmen bazılarında da ters bir durum mevcuttur.Bunun için,atmosfer şartlarının çok değişken olması,dıştan bakıldığında şehir üzerindeki sisle kirliliğin aslında her kimyasal madde açısından mütenasip sayılamayacağı gibi sebepleri sıralamak mümkündür.

Üç günlük taze kar numuneleri ile yapılan incelemelerde,atmosferde asılı duran bir çok kimyasal maddenin zaten kısa bir süre önce yağan karla yere indirilmiş olması sebebi ile iletkenlik ve iyon konsantrasyonlarında genel bir düşmenin gözlemlendiği kanısına varıldı.

Aradaki zaman uzatılarak toplam kar numuneleri alındığında geçen on,yirmi ve yirmibeş günde atmosferdeki kimyasal maddeler kar üzerinde birikim yapmakta,hatta Erzurum şehrinin çoğu kez sıfırın altında $10^{\circ}C$ 'den de daha aşağılarda seyreden ortamında kar yağmadığı zamanlardaki çökeltilerden de ileri gelen birikimler,iletkenliğin ve genel olarak konsantrasyonların artmasına sebep olmaktadır.Bu artışlar "temiz" kabul ettiğimiz örnekte biraz daha az görüldü.Bütün tablolardan anlaşılabileceği gibi,kimyasal maddeler zamanla birikmektedir.Bu nedenle fosfat ve karbonat türü iyonlar kısmen pH yükselmelerine de sebep olmaktadır.

Tablo 1.4.'de hava ortamında bulunan bazı gaz konsantrasyonlarının muhtelif zamanlardaki değerleri verilmektedir. Bu değerlerin genellikle standart olarak kabul edilen Tablo 1.3.'deki değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

c) Bu çalışmada elde edilen sonuçları kısaca şu şekilde ortaya koymak mümkündür:

Erzurum şehrinin havası kirli olduğundan bu şehirde biriken karlar da kirlidir.Bu kar yığın ve birikintileri zaman-

la daha fazla kirleticiyi biriktirmekte daha sonra erimek suretiyle şehir ve çevre topraklarını kirli hale sokmaktadır. Eriyerek yeraltındaki içme suyu kaynaklarına sızmakta ayrıca Karasu'ya karışarak kimyasal yapısını olumsuz yönde etkilemektedir.

Eğer şehrin konum ve topografik durumu hava akımlarına uygun olsaydı; kirletici materyaller atmosferde bu kadar yoğunlaşmaya fırsat bulamadan hava akımları yardımıyla başka alanlara doğru seyreleceklerdi ve gerek insanları gerekse toprak ve su ortamını bu kadar çok etkilemeyecekti.

Kışın karın yağması, kirleticileri yeryüzüne indirmesi bakımından sakıncalı gibi düşünülebilirse de, şehirde her an hareket halinde olan insanların havadaki kirleticilerle temas edip solumaması açısından yarar sağlayacağı düşünülebilir.

Bütün bunlara rağmen ister kar katmanlarında, isterse havada bulunsun kirleticilerin zararlı olduğu ve bunların kaynağında alınacak tedbirlerle ortadan kaldırılması gerektiği söylenebilir.

K A Y N A K L A R

1. Karpuzcu, M., Çevre Mühendisliğine Giriş, İstanbul, İ.T.Ü. 144-163, 1984.
2. Kırımhan, S., Hava Kirliliği ve Alınması Gereken Önlemler, Dünya Çevre Günü ve Erzurum'da Çevre Sorunları, Erzurum, 3-4 Haziran 1982.
3. Acid Rain, U.S. EPA, Washington,D.C., 2-7, July 1980.
4. Vermeulen, O.J., Acid Precipitation in the Netherlands,Env. Scien.and Tech., 12(9), 1016, 1978.
5. Robinson, J.W. and Deano, P.M., Acid Rain, International Laboratory, 16(7), 14, Sept.1986.
6. Hileman, B., Env.Scien. and Tech.,1119, Oct.1981.
7. Acid Rain, Research Summary, U.S. EPA, Washington,D.C. 3, Oct.1979.
8. Cleaning Our Environment, A Chemical Perspective, A Report by the Committee on Environmental Improvement,American Chemical Society, Washington,D.C., 120-124, 134-136, 162, Oct.1978.
9. Air Quality Criteria for Sulfur Oxides, U.S. Department of Health,Education, and Welfare, Public Health Service,Environmental Health Service, National Air Pollution Control Administration, Washington, D.C.,5-6, April 1970.
10. Çulfaz, A., Yücel, H., Termik Santral Baca Gazlarından Kü-kürt Dioksit Temizleme Yöntemleri, Kimya Mühendisliği, 109, 9,11, Kasım 1984.
11. Air Quality Criteria for Carbon Monokside, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Environmental Health Service, National Air Pollution Control Administration Washington, D.C., 2-1, 2-3, March 1970.
12. Hopp, V., Walter, H., Christ, C., Chemie und Umwelt, Frankfurt am Main 80, 58,63, 1984.
13. Trends in the Quality of the Nation's Air, A Report to the People, U.S. EPA, Washington, D.C., 6,13, Oct.1980.
14. Controlling Nitrogen Oxides, Research Summary, U.S. EPA, Washington, D.C., 17, Feb.1980.

15. Information Update, The Clean Air Act of 1977, U.S. EPA, Boston, March 1979.
16. Baron, P., Asit Yağmurları, İnsan ve Kainat 16, 42-45, Aralık 1986.
17. Giritlioğlu, T., İçme Suyu Kimyasal Analiz Metodları, İller Bankası, Yayın No=18, 14,237,270,324, 1975.
18. Operating Instructions, Electronic Instruments Limited Model 7050, Chertsey, Surrey England, 1974.
19. Madison, Wisconsin, U.S.A. Chemical and Microbiological Properties, Methods of Soil Analysis, Agronomy No 9, Part 2, 1965.
20. Orion, Research Instruction Manuel Nitrogen Oxide Electrode Model 95-46.
21. Kaçar, B., Toprak ve Bitki Analizleri, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, 73, 78-84, 92-95, 1970.
22. Orion, Research Instruction Manuel Ammonia Electrode Model 95-10.
23. Orion, Research Instruction Manuel Halide Electrode Model 94-17.
24. Flaschka, H.A., Barnard, A.J., Sturrock P.E. Analitik Kimya Teori ve Problemler, Bursa Üniversitesi Yayınları, 119, 120, 1980.
25. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, A.Ü. Fen Fakültesi, 94,95, 1984.
26. Kırımhan, S., Doğanın Korunması, Ders Notları, Erzurum, 1980.