

126182

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İSTANBUL'DA YAŞ VE BULK BİRİKİM KOMPOZİSYONUNUN
DEĞİŞİK BÖLGELERDE İNCELENMESİ**

Bülent Oktay AKKOYUNLU
(1412014 19930032)

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç.Dr. Mete TAYANÇ**

İSTANBUL 2003

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL VE ONAY BELGESİ

İSTANBUL'DA YAŞ VE BULK BİRİKİM KOMPOZİSYONUNUN
DEĞİŞİK BÖLGELERDE İNCELENMESİ

Bülent Oktay Akkoyunlu'nun " İstanbul'da Yaş ve Bulk Birikim Kompozisyonunun Değişik Bölgelerde İncelenmesi" isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.12.2002 tarih ve 2002/21-33 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman	: Doç. Dr. Mete Tayanç	Marmara Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Selahattin İncecik	İstanbul Teknik Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Mehmet Karaca	İstanbul Teknik Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Orhan Yenigün	Boğaziçi Üniversitesi
Üye	: Doç. Dr. Uğur Yahşi	Marmara Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 31. 01. 2003

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **17.03.2003** tarih ve **2003/05-40** sayılı kararı ile Bülent Oktay Akkoyunlu'un Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Doktora (Dr, PhD.) derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü
İMZA
MÜHÜR
Prof. Dr. Adnan AYDIN
MÜDÜR

ÖNSÖZ

Konunun seçiminden itibaren, çalışmanın her aşamasında teşvik edici, yol gösterici ve cesaretlendirici ilgisinden dolayı değerli hocam Doç. Dr. Mete Tayanç'a en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmaların gerçekleştirilmesi için gerekli laboratuvar desteğini esirgemeyen ve projelerinden bu çalışmaya kaynak sağlayan M.Ü. Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet Mete Saatçi'ye teşekkür ederim.

Gerekli laboratuvar desteğini veren Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ferruh Ertürk'e, analizlerin gerçekleştirilmesinde yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Barış Çallı'ya ve Arş. Gör. Bülent Mertoğlu'na, ayrıca değerli katkılarından dolayı Prof.Dr. Mehmet Karaca'ya, Prof.Dr. Selahhattin İncecik'e, Prof.Dr. Orhan Yenigün'e ve Doç.Dr. Uğur Yahşi'ye teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2003

Bülent O. AKKOYUNLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
YENİLİK BEYANI.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM I.GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II.GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. Atmosferdeki Temel Kimyasal Bileşenler.....	4
II.1.1. Kükürt.....	4
II.1.2. Azot.....	8
II.1.3. Karbon.....	11
II.1.4. Atmosferik Parçacıklar.....	13
II.2. Asit Birikim.....	17
II.3. Yaş, Kuru ve Bulk Birikim.....	21
II.4. Zenginleştirme Faktörü.....	26
II.5. İstatistik Analiz.....	29
BÖLÜM III. DENEY ve METERYAL.....	32
III.1.Yaş Birikimin Örneklenmesi.....	32
III.2. Bulk Birikimin Örneklenmesi.....	35
III.3.Yağış Alt Olayların Örneklenmesi.....	36
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	37
IV.1. Bağcılar, Topkapı, Göztepe ve Maltepe Bölgelerinde Yaş	
Birikim Analizi.	37
IV.1.1. Yaş birikimde İyon Konsantrasyonu.....	37
IV.1.2. İyon Kaynaklarının Belirlenmesi.....	42

IV.1.3. Yağışların Siklon Yörüngelerine Göre İyon Analizi.....	46
IV.1.4. Yağışların Örnekleme Bölgelerine Göre İyon Analizi.....	48
IV.2. Bulk Birikim.....	50
IV.3. Yağış Alt Olay Analizi.....	54
IV.4. Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Göztepe ve Maltepe Bölgelerinde Yaş birikim Analizi.....	57
IV.4.1. Yaş Birikimde İyon Konsantrasyon ve İyon Kaynakları.....	57
IV.4.2. Yağışların Siklon Yörüngelerine Göre İyon Analizi.....	61
BÖLÜM V. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRMELER.....	63
KAYNAKLAR.....	69



ÖZET

Bu tezde iki farklı bölgede, farklı zamanlarda çalışma yapılmıştır. Bunlardan birincisi Kasım 2000 – Mayıs 2001 dönemleri boyunca İstanbul'un dört farklı bölgesinde yağ birikim örneklenmiştir. Bu bölgeler Topkapı, Bağcılar, Maltepe ve Göztepe'dir. İkincisi, Kasım 2001 – Mayıs 2002 dönemleri boyunca Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Göztepe, ve Maltepe bölgelerinde yağ birikim örneklenmiştir. Bu tezde aynı zamanda yağ ve bulk birikim arasındaki ilişki tartışılmış, Ocak 2001 – Mayıs 2002 dönemleri arasında, yalnızca Göztepe'de yağ birikimle birlikte bulk birikim örneklenmiştir. Bütün örnekleme boyunca toplam 30 bulk, 210 yağış olayı örneklenmiş ve analiz edilmiştir.

Genel olarak dominant anyon SO_4^{2-} ve dominant katyondur Ca^{2+} bulunmuştur. Hesap edilen yüksek zenginleştirme faktörleri, bütün birikim çeşitlerinde bu iyonların deniz dışı kaynaklardan geldiklerini göstermiştir. Bulk ve yağ arasında en yüksek farkı Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları oluşturmuştur. Bulk birikimdeki NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonları yağ birikimden %30 dan daha fazla bulunmuştur. Bulk birikimdeki SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ iyonlarının yağ birikimden %36 ile %62 arasında daha fazla olduğu hesap edilmiştir. Siklonların yörünge analizi, SO_4^{2-} 'ün yoğun endüstriyel aktivitelerin ve düşük kalite linyitin kullanıldığı bölgelerin bulunduğu kuzey ve kuzeybatı yönlerden geldiğini göstermiştir.

İstanbul 24-25 Kasım 2001 günlerinde 994 mb'da alçak basınçlı güçlü bir siklonun etkisi altında kalmıştır. Bu periyotta online uydu görüntüleri 00 GMT yüzey haritaları ve 500 hPa jeopotansiyel yükseklik haritalarının eşliğinde alt-olay örnekleme gerçekleştirilmiştir. İkinci örnek analizleri yüksek iyon konsantrasyonuyla birlikte 6.25 pH değeri vermiştir. Bu örnekleme güçlü bir fırtına ve 960 dakika süren soğuk cephe geçişinin başlangıcında gerçekleştirilmiştir.

Mart 2003

Bülent O. AKKOYUNLU

ABSTRACT

In this thesis studies are conducted on two main regions on different periods. The study on the first main region presents the chemical composition of wet deposition that occurred at four different regions of İstanbul during the period of November 2000 - May 2001. These regions are Topkapı, Bağcılar, Maltepe and Göztepe. On the other main region during October 2001-May 2002 period, wet deposition was sampled in five different regions, Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Göztepe and Maltepe of İstanbul. The thesis also discusses the relationships between bulk and wet concentrations. Bulk deposition was collected together with the wet deposition at only one station (Göztepe) during the period of January 2001 - May 2002. Altogether 30 bulk, 210 rain event sampled and analyzed during the whole period.

Generally, SO_4^{2-} is found to be the dominant anion and Ca^{2+} was found to be the dominant cation. High enrichment factors for sulfate, calcium and potassium in all types of deposition indicated that large amounts of these ions came from sources other than sea. Difference between the bulk and the wet deposition of Ca^{2+} and SO_4^{2-} was found to be highest. Those differences between bulk and wet samples with respect to the overall concentration (wet+bulk) were lower than 30% for ammonium and nitrate, while the differences of SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ vary between 62% and 36%. Trajectory analyses of cyclones put forward that the main acidic agent SO_4^{2-} is coming from north / northwest direction where high industrial activity combusting low quality lignite is located.

İstanbul was under the effect of a strong cyclone on November 24-25, 2001 period deepening up to 994 mb. Sub-event sampling was carried out during the period in the presence of online satellite images, 00 GMT surface maps and 500 hPa geopotential height maps. Second sample analysis revealed a pH value of 6.25 together with high concentrations of the ions. This sampling was characterized by a thunderstorm and the start of the passage of a cold front that lasted in 960 minute.

March 2003

Bülent O. AKKOYUNLU

YENİLİK BEYANI

İSTANBUL'DA YAŞ VE BULK BİRİKİM KOMPOZİSYONUNUN DEĞİŞİK BÖLGELERDE İNCELENMESİ

Atmosfere doğal olmayan kaynaklardan bırakılan gaz ve toz kirleticilerin ekolojik dengeye zarar verebildiği gibi, insan sağlığına doğrudan etkisinin yanı sıra asit yağışlarına, toprak ve su kirlenmesine de sebep olabilmektedir. Bu nedenle, yağıştaki kimyasal kompozisyonların kaynaklarının araştırılması, lokal ve global etkilerinin belirlenmesi, kirlilik üzerinde doğal ve antropojenik katkılarının ortaya konulması önemlidir.

İstanbul'da sınırlı sayıda yağış kompozisyonu araştırmaları yapılmasına karşın, ilk olarak bu çalışma: uzun periyoda, değişik bölgelerde eş zamanlı olarak yağış araştırma sonuçlarını sunmaktadır. Ayrıca bölgedeki yağışların uluslararası kirlilikten etkilenme düzeyini belirleyen sonuçlar ortaya koymuştur. Yaş ve kuru birikimi içeren bulk birikim bulut içi ve bulut altı temizleme mekanizmalarının işleyişi sonucu yüzeye ulaşan iyonların konsantrasyonları hakkında bilgi edinmenin yanı sıra, kuru birikiminden gelen katkıyı da inceleme olanağı sağlar. Bu araştırma, bölgede yaş ve bulk birikim kompozisyonunu karşılaştırmalı olarak değerlendirmesi, kimyasal bileşenlerinin kaynakların belirlenmesi, özellikle bulk ve yaş birikimdeki kimyasal bileşenler arasındaki korelasyon katsayıları arasındaki farklılıkları ortaya koyması nedeniyle orjinaldir. Bu iki birikimdeki kimyasal bileşenler arasındaki ilişkiler araştırılmış, istatistiksel analizleri yapılarak gruplandırılmış ve ortak kaynakları belirlenmiştir. İlk olarak bu bölgede gerçekleşen bir yağışa ait yağış alt-olaylar, atmosferik şartlar ve hava hareketleriyle birlikte izlenerek, yağış süresince cephe geçişlerinin ve kar yağışı gibi atmosferik olayların yağış kimyası ve pH'ı üzerindeki etkileri ortaya konmuştur.

Mart 2003

Doç. Dr. Mete TAYANÇ

Bülent O. AKKOYUNLU

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil adı	Sayfa No.
Şekil II.1. Atmosferik Kükürt Bileşenleri Çevrimi.....	7
Şekil II.2. Azot Bileşikleri Çevrimi.....	10
Şekil II.3. Damla Tarafından Parçacıkların Temizlenme Mekanizması.....	22
Şekil II.4. Düşen Bir Yağmur Damlası ile Kirletici Gaz Molekülleri Arasındaki Etkileşme.....	23
Şekil III.1. 14 Ocak 2001 Tarihi Öncesi ve Sonrası Bazı Yaş ve Bulk Birikimdeki Ca^{2+} Konsantrasyonu.....	33
Şekil III.2. Yaş Birikim Örnekleme Bölgeleri.....	35
Şekil IV.1. Toplam Anyon ve Toplam Katyon Arasındaki Lineer Regresyon Eğrisi.....	37
Şekil IV.2. Yaş Birikimde İyon Konsantrasyon ve pH Değerlerinin Günlük Değişimi.....	39
Şekil IV.3. Yaş Birikimdeki İyonların Aylık Ortalama Konsantrasyon Değerleri.....	40
Şekil IV.4. Yaş Birikimdeki pH Değerlerinin Frekans Dağılımı.....	41
Şekil IV.5. İyonların Ortalama Günlük Birikim Hızlarının Yüzdeleri.....	42
Şekil IV.6. Bazı İyonların Zenginleştirme Faktörlerinin Aylara Göre Dağılımı.....	44
Şekil IV.7. 500 hPa Jeopotansiyel Yükseklikte Yörüngelerine Göre a) 1 no'lu Siklon Grubu b) 2 no'lu Siklon Grubu.....	46
Şekil IV.8. Siklonlara Göre Yağışlardaki Ortalama İyon Konsantrasyon ve NSS Konsantrasyon Değerleri.....	47
Şekil IV.9. İyonların ZF'lerinin Siklon Gruplarına Göre Dağılımı.....	48
Şekil IV.10. Örnekleme Bölgelerine Göre Yaş Birikimindeki Ortalama İyon Konsantrasyon Değerleri.....	49

Şekil IV.11. Yaş ve Bulk Birikimdeki İyon Konsantrasyonun Mevsimsel Dağılımı.....	50
Şekil IV.12. Yaş ve Bulk Birikimde Bazı İyonların Mevsimsel Ortalama	
 Zenginleştirme Faktörleri.....	53
Şekil IV.13. Göztepe’de Yaş ve Bulk Birikimdeki Mevsimsel Ortalama pH Değerleri	53
Şekil IV.14. Göztepe’de Yaş ve Bulk Birikim İçin pH Frekans Dağılımı.....	54
Şekil IV.15. Yağış alt-olayında bazı iyonların konsantrasyon ve pH	
 değerlerinin zamanın fonksiyon olarak değişimi.....	55
Şekil IV.16. İyon Konsantrasyon Değerlerinin Günlük Değişimi.....	58
Şekil IV.17. İyonların Ortalama Konsantrasyon Değerlerinin Aylara Göre Dağılımı.....	59
Şekil IV.18. Bazı İyonların Zenginleştirme Faktörlerinin Aylara Göre Dağılımı.....	60
Şekil IV.19. Yağışların pH Değerlerinin Frekans Dağılımı.....	61
Şekil IV.20. İyon Konsantrasyonlarının Siklonlara Göre Dağılımı.....	62
Şekil IV.21. Bazı İyonların Zenginleştirme Faktörlerinin Siklonlara Göre Dağılımı.....	62



TABLolar LİSTESİ

Tablo Adı	Sayfa No
Tablo II.1. SO ₂ ve NO _x İçeren Bazı Atmosferik Kimyasal Reaksiyonlar.....	6
Tablo II.2. Kükürt Bileşenleri ve Kaynakları.....	7
Tablo II.3. NO, NO ₂ ve NH ₃ ’ün Global Olarak Yıllık Emisyon Miktarı.....	9
Tablo II.4. Azot Bileşiklerin Emisyon Kaynakları	9
Tablo II.5. NO ₂ ’nin Kimyasal Reaksiyonları ve Hız Sabitleri	10
Tablo II.6. Global Olarak Antrajojenik CO Kaynakları	11
Tablo II.7. ABD’de Kirletici Kaynaklar İtibariyle Oluşan Hava Kirliliği Emisyonları	12
Tablo II.8. Global Olarak Doğal ve Antrojenik Parçacık Kaynakları ve Emisyon Miktarları	15
Tablo II.9. Yağmur Suyunda Çözülen Parçacıkların Oluşturdukları İyon Değerlerinin Büyüklüklerine Göre Yüzde Değerleri	20
Tablo II.10. Bulk ve Yaş Birikimindeki Kimyasal Bileşenlerin Hacim Ağırlıklı Ortalama Konsantrasyonları	25
Tablo II.11. SO ₄ ²⁻ ve Ca ²⁺ İyonlarının SS ve NSS Değerleri	27
Tablo II.12. Yaş ve Bulk Birikim Örneklerindeki Bileşenlere Ait Konsantrasyon EF ve SSF Değerleri	28
Table IV.1. Yağışlarda Ortalama pH Değerleri ve Zenginleştirme Faktörleri	43
Tablo IV.2. Varimax Rotasyon Sonucu Faktörlerin Özdeğerleri	45
Tablo IV.3. Faktörlere Ait Değişkenlerin Yükleri	45
Tablo IV.4. Göztebe’de Yaş, Bulk ve Kuru Birikimdeki İyonlar Arasındaki Pearson Korelasyon Katsayıları	51

BÖLÜM I

GİRİŞ

Doğal ve antropojenik yollarla atmosfere bırakılan kirleticiler uzun yada kısa menzilli taşınım neticesinde yağ ve kuru birikimle tekrar yeryüzüne dönerler. Pek çok kirleticinin atmosferden yeryüzüne taşınmasında yağ birikim mekanizmalarının kuru birikime kıyasla daha önemli rol oynamakla birlikte, yağ ve kuru birikimi içeren bulk birikim; bulut içi ve bulut altı temizleme mekanizmalarının işleyişi sonucu yüzeye ulaşan iyonların konsantrasyonları hakkında bilgi edinmenin yanı sıra kuru birikiminden gelen katkısını da inceleme olanağı sağlar. Çeşitli yanma prosesleri sonucu atmosfere bırakılan SO_2 ve NO_2 gibi gazlar yağmur damlaları içerisinde çözünerek yağ birikim oluştururken, hidrokarbon buharı ve ozon gibi çözünürlükleri daha az olan gazlar yer yüzünde su kütleleri, bitkiler ve toprakla temas ederek diffzyon yoluyla kuru birikim oluştururlar. Atmosfer, gazlarla birlikte askıda katı ve sıvı parçacıklar içerir ve bu parçacıklarında atmosferden ayrılmaları yağ ve kuru birikim yoluyla gerçekleşir. Parçacıkların doğal kaynağını, rüzgar hareketleri sonucu çapları $2.5\ \mu\text{m}$ den büyük toprak kaynaklı parçacıklar ve denizlerdeki dalgaların kırılması sonucu atmosfere bırakılan deniz-tuzu parçacıkları oluşturur. Antropojenik kaynakları ise, daha çok yanma prosesleri sonucu atmosfere bırakılan gazların yüksek nem şartlarında parçacıklara dönüşmesi ve uçucu küller oluşturur. Parçacıkların kuru birikim hızları büyüklüklerine bağlıdır. Büyük parçacıklar fark edilir düşme hızına sahiptir ve bu yolla çökme yaparlar. Toplam birikimin anlaşılması, yukarıda özetlenen yağ ve kuru birikimin (bulk) beraber değerlendirilmesi ile mümkündür.

Atmosfer kimyasında rol alan kimyasal maddeler, bileşiklerine göre kükürt bileşikleri, azot bileşikleri ve karbon bileşikleri olmak üzere üç temel gruba ayrılır. Her bileşiğin atmosferdeki çevriminin tam olarak anlaşılması; bu bileşiklerin emisyon kaynakları, kimyasal dönüşümleri, konsantrasyonları, taşınımları ve atmosferden yağ ve kuru birikim yoluyla ayrılmaları ile ilgili elde edilen bilgilere bağlıdır. Bu kimyasal bileşenler SO_4^{2-} ve NO_3^- 'in yanı sıra yağış kimyasında yer alan ve daha çok toprak kaynaklı olan K^+ , Ca^{2+} ve Mg^+ gibi iyonların, zenginleştirme faktörleri ve deniz-tuzu yüzdeleri hesaplanarak doğal ve antropojenik kaynakları belirlenir.

Atmosferde kirliliğe neden olan gaz ve parçacık kaynaklarının konsantrasyonunun, ve büyüklüklerinin belirlenmesi gerek insan sağlığı ile olan doğrudan ilişkisi, gerek tarımsal verim planlamalarının yapılması, gerekse ekolojik denge üzerindeki etkisinin bilinmesi nedeniyle büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, çalışma, yerleşim birimlerinin atmosfer kirliliğinin seviyesinin ve kaynaklarının zamanla gelişiminin incelenerek, geliştirilecek bilgisayar simülasyon programları sayesinde gelecekte gerekli tedbirlerin alınması açısından önemlidir.

Kirletici kaynaklar boyutlarına göre noktasal kaynak, alansal kaynak ve çizgisel kaynak olmak üzere üç grupta incelenir. Enerji santralleri, petrol rafinerileri ve uzun bacalı tüm fabrikalar noktasal kaynaklar, yerleşim bölgeleri gibi daha ziyade ısınma ağırlıklı kaynak özelliği gösteren birimler ise alansal kaynaklara dahildir. Çizgisel kaynaklar ise, motorlu kara taşıtlardan kaynaklanan emisyonların sebep olduğu trafik yüklerine karşılık gelir. Hava kirliliği problemini dört farklı boyutta değerlendirmek gerekmektedir. İlki yatay boyut; problemin yeryüzünün ne kadarını etkisi altına aldığı, ikinci olarak dikey boyut; atmosferde ne kadar yüksekliğe ulaştığı, üçüncü olarak zaman boyutu; ne kadar zaman içerisinde geliştiği ve son olarak problemin çözümü için ne tür bir organizasyonun kurulmasının gerektiğidir. Hava kirliliği probleminin etkisi altına aldığı alanın büyüklüğü açısından sınıflandırmak gerekirse; en küçük ölçekten en büyüğüne doğru lokal, şehirselsel, bölgesel, kıtasal ve global olarak sınıflandırılabilir.

Yağışlardaki kimyasal kompozisyonun aylık değişimi incelenmiştir. Yağ birikimindeki iyon kaynaklarının belirlenmesi amacıyla, yağıştaki kimyasal bileşenlerin NSS konsantrasyon değerleri ve zenginleştirme faktörleri hesap edilmiştir. Yağışlardaki kimyasal bileşenler arasındaki korelasyon matrisi ve temel prensipler analizi kullanılarak kimyasal kompozisyonların ortak kaynakları

belirlenmiştir. Bulk birikimin mevsimsel değişimi incelenmiş yağ ve bulk birikimdeki iyonlar arasındaki farklar ortaya konmuştur.

Sinoptik hava hareketleri, yer kartları ve uydu fotoğrafları incelenerek izledikleri yörüngelere göre iki farklı sektörden gelen yağışlardaki kimyasal kompozisyonlar incelenmiştir. Uzun süreli yağış olayındaki yağış alt olaylar örneklenmiş, iyon konsantrasyon ve pH değerlerinin yağış süresince değişimi incelenmiştir.



BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. Atmosferdeki Temel Kimyasal Bileşenler

II.1.1. Kükürt

Kükürt elementinin oksitlenmesi üç aşamalı olarak gerçekleşir. SO_2 kükürt elementinin ara seviyede oksitlenmesidir. H_2SO_4 ve sülfatların oluşmasında rol oynarlar. Kükürt bileşiklerinin en önemli doğal kaynaklarından biri göl ve deniz kıyısında, bataklıklardaki organik maddelerdir. Bu maddeler çürümeleri sonucu H_2S açığa çıkarılır. NaCl tuzu ile birlikte sülfat içeren deniz sprelerinin rüzgar yoluyla atmosfere taşınması bir SO_4 doğal kaynağı olmakla beraber H_2S , SO_2 , metan gibi gazlar ve parçacık emisyonuna sebep olan yanardağlar ve orman yangınları da diğer doğal kaynakları oluştururlar. Kükürt içeren yakıtları kullanan ve sonucunda atmosfere SO_2 bırakan endüstriyel aktiviteler de SO_2 ve SO_4^{2-} için önemli antropojenik kaynaklardır. Kükürtün H_2S bileşiği tıpkı SO_2 ve sülfat bileşikleri gibi okside olurlar ve ozonla



şeklinde reaksiyona girerler [1]. Bu reaksiyon gaz fazında oldukça yavaş olmasına rağmen atmosferdeki parçacık yüzeyleri üzerinde çok daha hızlı gerçekleşebilmektedir. cm^3 de 1500 parçacık bulunan bir ortamda 1ppm H_2S 'ün 0.05

ppm O₃'e maruz kaldığında ömrü 2 saat olmasına karşılık, cm³' de 200 parçacık olan bir ortamda bu süre 28 saattir [2].

SO₂'nin okside olması katalitik (heterojen) veya homojen yolla gerçekleşir. Katalitik proses yüksek nem şartlarında su buharının SO₂ gazını absorplamasıyla oluşur. Su damlasının sadece SO₂ içermesi reaksiyonun oluşması için yeterli değildir. Damla içerisinde metal tuzlarının (Fe³⁺, Mn²⁺) yada NH₃'ün bulunması SO₂'nin reaksiyonunu hızlandırır. Damla içerisinde oksijenin çözülmesi ile sülfat oluşumu gerçekleşir. Atmosferdeki fotokimyasal proses güneş ışığına ve nem şartlarına bağlıdır. Prosesin ilk adımı bir SO₂ molekülünün güneş ışığını absorplayarak yüksek enerji seviyesine geçmesiyle oluşur. Aktif haldeki SO₂ molekülü sıradan bir SO₂ molekülüne nazaran çok daha hızlı bir şekilde bir SO₃ molekülü oluşturmak üzere O₂ molekülü ile reaksiyona girer. SO₃ formuna geçen SO₂ molekülü H₂O ile hemen reaksiyona girer ve H₂SO₄ oluşturur. H₂SO₄ su damlaları ile birleşerek H₂SO₄ çözeltisi oluşur. Yukarda belirtildiği gibi damlada NH₃ varsa (NH₄)₂SO₄, NaCl varsa Na₂SO₄ ve HCl meydana gelir. Katalitik yolla SO₂'nin oksidasyonu



şeklinde ifade edilebilir. SO₂'nin sıvı fazda katalitik olarak okside olması

1. SO₂'nin gaz fazında damlaya difüzyonu.
 2. SO₂'nin damla yüzeyinden içeriye difüzyonu.
 3. Damla içerisinde katalitik reaksiyon
- aşamalarından geçerek gerçekleşir.

SO₂'nin gaz fazında okside olabilmesi için foton tarafından uyarılması gerekir. Fotokimyasal reaksiyonlar bir atom, molekül yada iyon tarafından bir fotonun absorplanması ile başlar. Fotokimyasal reaksiyonun ilk adımı



şeklinde yazılabilir. Uyarılmış durumdaki A* molekülü





Temel olarak SO₂'nin oksidasyonu havadaki oksijen tarafından gerçekleşir, fakat reaksiyonun oluşması için güneş enerjisine ihtiyaç vardır ve güneş enerjisi yardımıyla yüksek enerji durumuna geçen SO₂ gazı bu yolla daha kolay reaksiyona girer. SO₂ sıvı fazda (yağmur damlasında) çok daha kolay okside olur. Gaz fazında SO₂ gazı okside olarak SO₃ e dönüşür, ardından su buharı absorplayarak çözünmüş halde H₂SO₄ içeren damla oluşur. Damla içerisinde NH₃ ün çözülmesi ile oluşan NH₄⁺ katyonu ile reaksiyonu sonucu (NH₄)₂SO₄ meydana gelir. Damlanın buharlaşması ile geriye amonyum sülfat parçacığı kalır. Amonyum sülfat parçacığı atmosferde en yüksek konsantrasyona sahip parçacıktır.

SO₃' ün su buharı ile reaksiyonu



sülfürik asidi oluşturur.



Damla sodyum klorür içeriyorsa



HCl'in buharlaşması ile geriye sodyum sülfat parçacığı kalır [1].

Tablol II.1. SO₂ ve NO_x İçeren Bazı Atmosferik Kimyasal Reaksiyonlar.

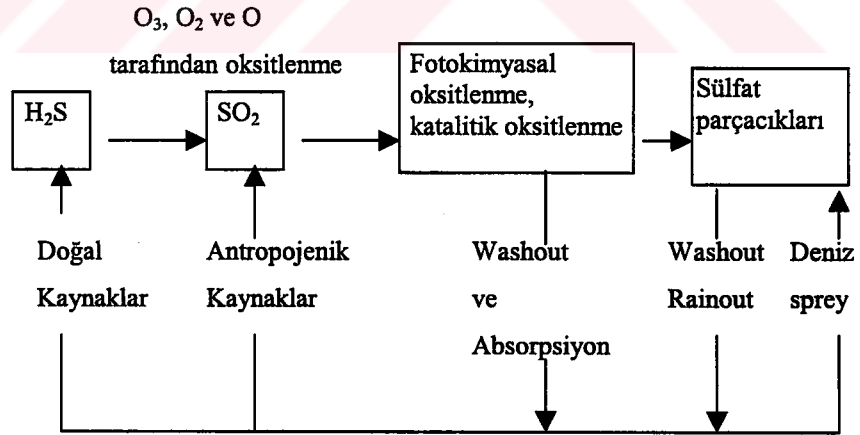
	Hız sabiti (298 °K)	Kaynak
$O + SO_2 + M \rightarrow SO_3 + M$	$2.71 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-2} \text{ dak}^{-1}$	Mulcahy(1967) [3]
$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$	$1.3 \times 10^{-14} \text{ ppm}^{-1} \text{ dak}^{-1}$	Calvert (1973) [4]
$S + O_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$	gaz fazında çok yavaş	
$SO_2 + NO_3 \rightarrow SO_3 + NO_2$	$\leq 2.5 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ dak}^{-1}$	Calvert (1973) [4]
$SO_2 + N_2O_5 \rightarrow SO_3 + 2NO_2$	$\leq 1.7 \times 10^{-8} \text{ ppm}^{-1} \text{ dak}^{-1}$	Calvert (1973) [4]

SO₂ ve NO_x içeren bazı atmosferik kimyasal reaksiyonlar Tablol II.1’de ve yılda atmosfere verilen kükürt bileşenleri ve kaynakları Tablol II.2’de verilmiştir.

Tablol II.2. Kükürt Bileşenleri ve Kaynakları.

Bileşen	Kaynak	Emisyon Miktarı, Tg.	Kaynak
SO ₂ ve SO ₃	Elektrik güç santralleri	60	Mige (1970) [5]
	Endüstriyel kaynaklar	24.5	Mige (1971) [5]
	Volkanlar	1.35	Kellog (1972) [6]
SO ₄ ²⁻	Deniz spreyleri	118	Eriksson (1961) [7]
H ₂ S	Okyanuslardaki biyolojik bozulmalar.	27.2	Robinson (1968) [8]
	Karalardaki biyolojik bozulmalar.	63.5	Robinson (1968) [8]
	Endüstriyel kaynaklar	2.7	Robinson (1968) [8]

Atmosferdeki kükürt bileşenlerinin kaynaklarını ve birikimlerini gösteren çevrim Şekil II.1’de gösterilmiştir [2].



Şekil II.1 Atmosferik Kükürt Bileşenleri Çevrimi.

Yağmur SO₂ ve sülfatlar için ana temizleme mekanizmasıdır (Rainout, Washout). Damla tarafından yakalanan gaz molekülleri damla içerisine absorbe olarak atmosferden ayrılırlar. Ayrıca Gaz-Parçacık dönüşümü sonucu oluşan sülfat parçacıkların yağmur damlaları ile çarpışması SO₂ için yağ birikim prosesini

oluşturur. SO₂'nin bitkiler tarafından absorplanması ve sülfat içeren parçacıkların birikimi kükürt bileşiklerinin atmosferden ayrılmalarına (Kuru birikim) katkıda bulunan diğer mekanizmalardır.

II.1.2. Azot

Atmosferdeki önemli azot içeren bileşikler N₂O, NO, NO₂, NH₃, NO₄ ve NH₄'dır. N₂O renksiz bir gaz olup emisyonu topraktaki bakteri faaliyetleri ve üst atmosferde N₂, O ve O₃ un reaksiyonu ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta, yakıtların yanması NO'nin birincil antropojenik kaynağını oluşturur. NO₂ atmosferde NO'nin oksidasyonu sonucu oluşur. N₂O₃, N₂O₄, NO₃ ve N₂O₅ gibi azotun diğer oksitleri atmosferde düşük konsantrasyonda bulunur ve hava kirliliği açısından göz önüne alınmazlar [2]. Azot monoksit (NO) içten yanmalı motorlarda ve büyük elektrik santrallerinde yüksek sıcaklıkta havadaki azotun oksijenle birleşmesinden meydana gelir. Global ölçekte doğal bakteri faaliyetleri insanlardan on misli daha fazla azot monoksit ortaya çıkarır. Fakat insan faaliyetleri şehirlerde toplanmış olduğundan NO_x konsantrasyonu bu bölgelerde on ila yüz katına çıkabilmektedir [9]. Azot bileşiklerinden NH₃'ün ana kaynağı organik maddelerin biyolojik bozunmalarıdır ve atmosferde çeşitli kimyasal dönüşümlerden sonra yaş ve kuru birikim olarak çevrimini tamamlar [1].

Üst troposfer ve stratosferde NO'nin en etkin doğal kaynağını



reaksiyonu oluşturur. Bu seviyelerde atomik oksijen ozonun fotolitik bozulması ile meydana gelir. NO ve NO₂ oksijen atomları ile reaksiyona girerek kendi aralarında dönüştürler ya da NO₃, N₂O₄ ve N₂O₅ oluştururlar [2].

Azot bileşiklerinden amonyak (NH₃) gazı atmosferde değişken ve reaktif bir gazdır. Suyla kolayca çözülerek amonyum hidroksidi oluşturur.



HO⁻ iyonları H⁺ iyonları ile reaksiyona girerken kimyasal denge sağa doğru bozulur ve bunun sonucu sistemde daha fazla amonyak çözülür. Azot bileşikleri bir önceki bölümde anlatılan mekanizma yolu ile amonyum sülfat parçacıklar olarak kuru

birikim yaparken, amonyak gazları toprak ve deniz tarafından direk absorplanarak atmosferi terk eder [10]. NO, NO₂ ve NH₃'ün global olarak yıllık emisyonları Tablo II.3.'de, konsantrasyonları ve kalma süreleri Tablol II.4'te verilmiştir [2] .

Tablol II.3. NO, NO₂ ve NH₃'ün Global Olarak Yıllık Emisyon Miktarı [2].

Bileşen	Doğal Kaynak Tg	Antropojenik ,Tg
NO ve NO ₂	450	48
NH ₃	5350	3.8

Tablol II.4. Azot Bileşiklerin Emisyon Kaynakları [2].

Bileşik	Kaynak	Konsantrasyon	Kalma Süresi
NO	Yanma	1 pbb	5 gün
NO ₂	Yanma		
NO ₂	Biyolojik Faaliyetler		
NH ₃	Biyolojik Faaliyetler	6 pbb	2 hafta
NO ₃ ⁻	NO ₂ Oksidasyonu	0.2 µg/m ³	
NH ₄ ⁺	NH ₃ dönüşümü	1.0 µg/m ³	2-8 gün

NO₂ molekülü 295nm dalga boyu ile görünür bölge arasındaki güneş ışığını absorbedebilmektedir. Bu absorbsiyon sonucu NO₂ molekülü uyarılmış düzeye geçer. NO₂'nin fotoabsorpsiyonu ile birlikte,



reaksiyonları oluşur.

Denklem II.13. NO₂'nin fotokimyasal bozunumunu, II.14. O₂ ile O'nun bileşmesi ile ozon oluşumunu, II.15. ise NO'nin O₃ tarafından oksitlenmesini göstermektedir [4]. Azot dioksit urban atmosferinde ışığı absorbedebilme özelliği ile önemli bir

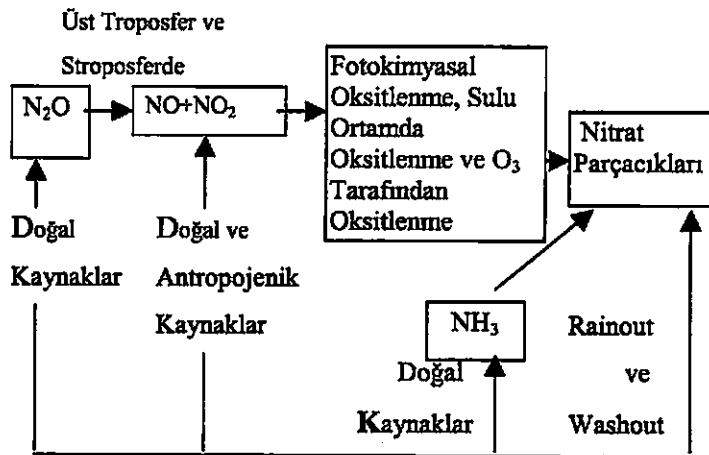
moleküldür. Alt atmosferde görünür ve ultraviyole radyasyonunu absorblar. NO₂ dalga boyu 4200Å⁰ altındaki radyasyonlarda,



şeklinde bozulmaya uğrar. NO₂'nin kimyasal reaksiyonları ve hız sabitleri Tablol II.5' de verilmiştir ve Azot bileşiklerine ait çevrim Şekil II.2'de gösterilmiştir [2].

Tablol II. 5. NO₂'nin Kimyasal Reaksiyonları ve Hız Sabitleri [2].

Reaksiyon	Hız sabiti (298 °K)	Referans
NO ₂ +hν→NO+O		
O+O ₂ + M→O ₃ +M	2.33x10 ⁻⁵ ppm ⁻² dak ⁻¹	Jhonston (1968) [11]
O ₃ +NO→NO ₂ +O	2.95x10 ¹ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Jhonston ve Crosby(1954) [12]
O+NO ₂ →NO+O ₂	1.38 x10 ⁴ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Schuck (1966) [13]
O+NO ₂ +M→NO ₃ +M	4.50x10 ⁻³ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Schuck (1966) [13]
NO ₃ +NO→ 2NO ₂	1.48x10 ⁴ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Schuck ve Davidson(1958) [14]
O+NO+M→NO ₂ +M	2.34x10 ⁻³ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Kaufman (1958) [15]
2NO+O ₂ →2NO ₂	7.62x10 ⁻¹⁰ ppm ⁻² dak ⁻¹	Glasson ve Tuesday (1963) [16]
NO ₃ +NO ₂ →N ₂ O ₅	4.43x10 ³ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Schott ve Davidson (1958) [14]
N ₂ O ₅ →NO ₃ +NO ₂	1.38 x10 ¹ dak ⁻¹	Mills ve Jhonston (1951) [17]
NO ₂ +O ₃ →NO ₃ +O ₂	0.46x10 ⁻¹ ppm ⁻¹ dak ⁻¹	Ghormley (1973) [18]



Şekil II.2. Azot bileşikleri çevrimi.

3000 ile 3700 Å⁰ arasında absorpsiyonu gerçekleştiren NO₂ moleküllerinin %90'ı bozularak NO ve O'i oluşturlar. 3700 Å⁰ da bu oran hızla düşer ve 4200 Å⁰ üzerinde bozulma gerçekleşmez. O ve NO arasındaki bağlanma enerjisi 73 K cal/mol dür ve bu enerji yaklaşık 4000 Å⁰ dalga boyuna sahip foton enerjisine karşılık gelir.

II.1.3. Karbon

Karbondiyoksit (CO₂) atmosferde en fazla bulunan kimyasal bileşenlerden birisidir. En önemli kaynağı karbon içeren maddelerin doğal proses (orman yangınları, volkanlar) yada insan aktiviteleri sonucu oluşur. Bitkilerin fotosentezi ve okyanuslarda çözülmeleri sonucu atmosferden ayrılır. CO₂ suda kolayca çözünerek zayıf karbonik asidi oluşturur [1].



Pek çok bilim adamı karbondiyoksit konsantrasyonunun artması ile birlikte sıcaklığın artacağı fikrini paylaşmaktadır. Asılı parçacıkların güneş enerjisini absorplaması ve yansıtması nedeniyle güneş enerjisinin dünyaya ulaşmasında engel teşkil ederken, karbondiyoksitin dünyadan gelen infrared enerjiyi absorplaması küresel ısınmaya yol açmaktadır [1]. Global olarak antropojenik CO kaynakları ve emisyonları Tablo II.6'da gösterilmiştir [2].

Tablo II.6. Global Olarak Antropojenik CO Kaynakları [2].

Kaynak	Emisyon (tg/yıl)
Motorlu araçlar	222
Diğer mobil kaynaklar	25
Kömür	11
Foil oil	40
Endüstriyel proses	22
Petrol rafinerileri	5
Katı atık	23
Tarımsal amaçlı yakma	23

Karbonmonoksit (CO) renksiz, kokusuz ve tatsız bir gaz olup karbon içeren yakıtların yanmasıyla ortaya çıkar. Birincil bir hava kirleticisi olan karbon monoksit oksijen eksikliği, tutuşma sıcaklığı, yüksek sıcaklıkta gazın kalıcılık zamanı ve yanma odası türbülansı gibi etkilerden birinin eksikliğinde tam olmayan yanma sonucunda CO₂ yerine meydana gelmektedir. Kararlı bir gaz olan CO atmosferde kalıcılık süresi bir aydan fazladır. Bütün dünyada CO üretiminin yaklaşık %70'inden fazlasının ulaşım sektöründen geldiği bilindiğine göre bu sektörde kontrol teknolojisinin önemi açıkça görülmektedir [19]. Aşağı atmosferde CO₂ dışında en fazla bulunan kirleticidir. Antrajenik emisyonu diğer kirletici emisyonlarının tümünden daha fazladır. A.B.D'de kirletici kaynaklar itibariyle meydana gelen hava kirliliği emisyonlarının bir istatistiği Tablol II.7'de verilmiştir [19].

Tablol II.7. ABD'de Kirletici Kaynaklar İtibariyle Oluşan Hava Kirliliği Emisyonları (milyon ton/yıl) [19].

Kaynak	CO	SO _x	HC	NO _x	Par.	T.	Top.Y.(%)
Motorlu araçlar	66	1	12	6	1	86	60
Endüstri	2	9	4	2	6	23	17
Enerji santralleri	1	12	1	3	3	20	14
Konut ısıtılma	2	3	1	1	1	8	6
diğer	1	1	1	1	1	5	3
Toplam	72	26	19	13	12	142	100

Bu Tablolya göre en etkin emisyon motorlu araçlar tarafından oluşturulmaktadır. CO emisyonu ağırlıklı olarak motorlu araçlar oluştururken en fazla SO_x emisyonunu sırasıyla Endüstri, enerji santralleri ve konut ısıtılması oluşturmaktadır.

1990 yılında Almanya'da büyük şehirlerde yapılan bir araştırmaya göre toplam hava kirliliğinin NO_x %63.5, HC %47.5, CO %71.3, CO₂ %18.62'si eksoz gazlarından meydana gelmektedir. Önlem alınmamış bir benzin motorunda oluşan zararlı bileşikler: %0.85 CO, %0.05 HC, %0.08 NO_x, %0.005 katı parçacık (duman) oluşturmaktadır [20].

II.1.4. Atmosferik Parçacıklar

Atmosferik parçacık büyüklük olarak 10^{-4} μm ile 10 μm arasında, konsantrasyon olarak 10^7 cm^{-3} ile 10^{-6} cm^{-3} arasında değişir. Bir gaz ortamında askıda kalan katı yada sıvı maddelere atmosferik parçacık denir.

Aitken parçacıklarının çapları 0.001 ile 0.1 μm arasında değişir ve etkin olarak troposferde gaz-parçacık dönüşümü ile oluşur. Farklı  evre şartlarında yapılan araştırmalar bu parçacıkların konsantrasyonu atmosferdeki SO_2 , NH_3 ve NO_2 konsantrasyonları ile ilişkili olduklarını göstermektedir.

Ortalama Aitken parçacık konsantrasyonu Bengal Körfezi üzerinde 730 cm^{-3} ve Arap denizi üzerinde 460 cm^{-3} bulunmuştur [21]. İki oşinografik bölge üzerindeki konsantrasyondaki bu farklılık gözlem süresince oluşan hava kütlelerinin karakterlerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Arap Denizi  zerindeki yüzey rüzgarları batıdan gelmektedir ve tamamen deniz orijinlidir. Bu nedenle Aitken parçacık konsantrasyonu düşük seviyededir. Bengal Körfezi  zerindeki batı yüzey rüzgarları Aşağı Hindistan üzerinden gelmektedir ve daha çok karasal orjinlidir. Bu nedenle Körfez  zerindeki Aitken parçacık konsantrasyonu Arap denizi  zerindekinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [21]. AP konsantrasyonu ile gazlar arasındaki ilişkiyi ortaya koymak amacıyla SO_4 , NH_3 , NO_2 ve O_3 gazların ve AP'nin 6 saatlik ortalama konsantrasyonu  l  lm ştir. 22 ile 04 saatleri arasında SO_2 , NH_3 ve NO_2 konsantrasyonu maksimuma ulaşırken AP konsantrasyonu minimum olmaktadır. Günün 10 ila 18 saatleri arasında gazların konsantrasyonu minimum olurken AP konsantrasyonu maksimuma ulaşmaktadır. Bu SO_2 , NO_2 ve NH_3 gazlarının fotokimyasal dönüşümü nedeniyle AP üretiminin bir sonucudur. Eser gazların varlığı ile birlikte güneş radyasyonunun AP'ın üretilmesi üzerinde önemli bir kaynak oluşturduğunu gösteren benzer çalışmalar yapılmıştır [21]. Bulut içinde ve dışında gerçekleştirilen AP konsantrasyon ölçümlerinde bulut içerisindeki konsantrasyonun dışına oranla dikkate değer oranda fazla olduğu gözlenmiştir. Benzer  zellik başka yazarlar tarafından rapor edilen ölçümlerde de g r lm ştir. Bu durum bulut içerisinde gaz-parçacık dönüşüm hızının dışına oranla daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanmıştır [22]. Aitken parçacıkların ortalama konsantrasyonu okyanus yüzeyinde 10^3 kara parçaları üzerinde 10^4 cm^{-3} , kirli havaya sahip şehirlerde 10^5 cm^{-3} 'e kadar çıkmaktadır. Parçacık konsantrasyonu yer yüzeyinden yükseldikçe

hızla azalma gösterir. Batı Almanya'da 1973 yılında yapılan bir araştırmada yer yüzeyinde 10^4 cm^{-3} 'ten daha fazla olan parçacık konsantrasyonu yaklaşık 15 km yükseklikte 10^2 cm^{-3} , 25 km. yükseklikte 10^1 cm^{-3} 'e kadar düştüğü gözlenmiştir [23]. Küçük çaplı parçacıklar daha çok yanma prosesleri sonucu oluşmaktadır. Bu sebepten $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 'den daha küçük parçacıklar yerleşim bölgelerinde yüksek konsantrasyona ulaşmaktadır. Süper doyuma ulaşmış atmosferde moleküllerin güneş enerjisini absorplaması ile oluşan fotokimyasal reaksiyonlar ve yüksek orandaki nem yardımıyla gaz-parçacık dönüşümü sonucu parçacık oluşur. Bağıl nem %70'den %80'e çıktığında kükürtdioksitin okside olarak sülfata dönüşme hızı yedi kat artmaktadır. Kükürtdioksit ve amonyum damla içerisinde reaksiyon sonucu sülfat oluştururken damlanın buharlaşması ile geriye amonyum sülfat parçacıkları kalır. Bu mekanizma atmosferdeki en büyük sülfat kaynağını oluşturur. Büyük çaplı parçacıkların kaynağını toz oluşumuna sebep olan rüzgar erozyonu, uçucu kül ve diğer büyük parçacıkların oluşumuna sebep olan endüstriyel faaliyetler gibi mekanik prosesler oluşturur [23]. Büyük çaplı parçacıkların bir başka kaynağı ise denizlerde dalgaların kırılması ile oluşan hava kabarcıklarıdır. Bir tek hava kabarcığının patlaması denizden 4-5 damlanın hava içerisinde yaklaşık 15 cm yükselmesine sebep olur. Bu damlalardan bazılarının buharlaşması ile geriye deniz-tuzu (sea-salt) parçacıkları kalır. Hava kabarcığının patlaması denizden damlaların kopmasına sebep olurken, kabarcık üzerindeki zarın patlaması sonucu oluşan daha küçük damlacık sayısı 100 ile 200 kadardır. Bu damlacıkların buharlaşması ile geriye kalan deniz-tuzu parçacıklarının çapları $0.3\mu\text{m}$ 'den daha küçüktür Global olarak doğal ve antropojenik parçacık kaynakları ve emisyon miktarları Tablol II.8'de gösterilmiştir Okyanus yüzeyinin 1 cm^2 'sinden saniyede 100 parçacık üretildiği hesap edilmiştir [23]. Deniz yüzeyinde parçacık konsantrasyonunun rüzgar hızına ve atmosferin termodinamik özellikleri ile değişimini incelemek amacıyla yapılan araştırmalar, deniz-tuzu konsantrasyonunun rüzgar hızına bağlı olarak $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ile $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değiştiğini ve rüzgar hızının 15 m/s 'yi aştığı durumlarda konsantrasyonun $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün üzerine çıktığını göstermiştir [24]. Yapılan çalışmalar deniz yüzeyindeki parçacık konsantrasyonunun atmosferin eşdeğer potansiyel sıcaklığı ve bağıl nem oranıyla güçlü bir korelasyon ilişkisi olduğunu ortaya koymaktadır [25].

Tablol II.8. Global Olarak Doğal ve Antropojenik Parçacık Kaynakları ve Emisyon Miktarları (tg/yıl) [23].

Kaynaklar	Parçacık çapı	
	5 µm<	< 5 µm
Doğal kaynaklar		
Deniz-tuzu	500	500
Gaz-parçacık dönüşümü	100	470
Rüzgar erozyonu	250	250
Orman yangınları	30	5
Meteorik yıkıntılar	10	0
Volkanlar	?	25
Toplam	890 (+?)	1250
Antropojenik		
Gaz-parçacık dönüşümü	25	250
Endüstriyel prosesler	44	12
Yakıt yanmaları	34	10
Katı atıklar	2	0.5
Ulaşım	0.5	2
Diğer	23	5
Toplam	128.5	279.5

Kıyıda yaklaşık 100 km. Uzakta ve Frankfurt şehrinde yapılan araştırmalarda parçacık konsantrasyonu deniz yüzeyinde $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ iken Frankfurt şehrinde $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Toplam kütle konsantrasyonu olarak deniz yüzeyinde $38 \mu\text{gm}^{-3}$ iken Frankfurt şehrinde $71 \mu\text{gm}^{-3}$ bulunmuştur. Antropojenik katkıdan dolayı $2 \mu\text{m}$ 'den küçük parçacıkların konsantrasyonu Frankfurt şehrinde deniz yüzeyine göre daha yüksek olurken $2 \mu\text{m}$ 'den büyük parçacık konsantrasyonu deniz yüzeyinde şehir atmosferine oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir [26]. Antarktika Kıtasında, antropojenik etkilerden uzak bir bölgede yapılan parçacık araştırmalarında çapları $0.15 \mu\text{m}$ 'den küçük parçacıkların tamamında kükürt bulunurken, $0.15-1 \mu\text{m}$ çaplı parçacıklarda kükürtün yanısıra Na ve Cl, az oranda Fe, F, Mg, Si, Al bulunmuştur. Çapları $1 \mu\text{m}$ 'den büyük parçacıklarda en fazla

konsantrasyona sahip elementler Na ve Cl'dür. Çapı büyük olan parçacıklarda Na⁺ ve Cl⁻ konsantrasyonunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir [27].

Atmosferdeki toplam parçacık kütesinin %75'ini doğal ve antropojenik birincil kaynaklar oluşturur. Bunun % 20'si rüzgar etkisiyle, %40'ı deniz spreyleri, %10'unu orman yangınları ve diğer yanma ve endüstriyel prosesler oluşturmaktadır. Kalan %25'ini gaz parçacık dönüşümü ile meydana gelen ikincil kaynaklar oluşturur [28]. Gerek gaz-parçacık dönüşümü sonucu oluşan antropojenik parçacıklar, gerekse toprak ve deniz kaynaklı parçacıklar yağmur damlalarının çekirdeklenmesinde önemli rol oynarlar. Bunlardan gaz parçacık dönüşümü oluşan sülfat parçacıkları, damlaların pH değerlerinin düşmesine sebep olurlar.

Atmosferde dikey hareketler sonucu yükselen hava genişler ve soğur. Bunun sonucunda ortam su yüzeyine göre üstün doyuma ulaştığı zaman bulut oluşmaya başlar. Bu şartlar altında su buharı havadaki bazı parçacıklar üzerinde yoğunlaşması ile küçük su damlacıkları meydana gelir [23].

Aşırı doyumda Atmosferdeki parçacıklar çok daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma çekirdeği olarak rol oynar. Yükselen ve soğuyan hava doyuma ulaşır ve büyük higroskopik çekirdekler üzerinde yoğunlaşmaya başlar. Aşırı doyumun artması ile birlikte çok daha fazla çekirdek aktif duruma geçer. Aktif duruma geçen çekirdek sayısı oluşan bulut damlalarının sayısına karşılık gelir. Bulut oluşumunda aktif hale geçen çekirdeğe bulut yoğunlaşma çekirdeği adı verilir. [1].

Yüzeye yakın karasal hava kütleleri bulut yoğunlaşma çekirdekleri bakımından denize ait hava kütlelerinden daha zengindir. Örneğin üstün doyumda karasal hava kütesinde bulut yoğunlaşma çekirdeği konsantrasyonu 500 cm⁻³ iken denize ait hava kütesinde yaklaşık 100 cm⁻³'dür. Yer yüzeyinden 5 km yüksekliğe kadar bulut yoğunlaşma çekirdeği konsantrasyonu yer seviyesine göre beş kat azalırken, deniz üzerinde yüksekliğe göre konsantrasyondaki değişim hemen hemen sabit kalmıştır. Yer yüzeyine yakın yapılan ölçümlerde bulut yoğunlaşma çekirdeği konsantrasyonu gün içerisinde saat 6'da minimum iken saat 18'de maksimuma ulaşmaktadır. Bulut yoğunlaşma çekirdeği bakımından yüksek konsantrasyona sahip kara yüzeyleri önemli bulut yoğunlaşma çekirdeği kaynağını oluşturur. Toprak parçacıklar ve tozlar atmosferde yoğunlaşma çekirdeği olarak rol oynarlar. Diğer bir kaynak ise orman yangınlarıdır. Yanan bitkisel maddelerin kg da 10¹²-10¹⁵ kadar yoğunlaşma çekirdeği

ürettiği hesap edilmiştir. Deniz ve kara yüzeyinden 15 m yüksekliğe kadar deniz-tuzu parçacıklarının ancak %10'u yoğunlaşma çekirdeği olarak rol oynarlar. Daha önce bahsedilen gaz-parçacık dönüşüm mekanizması bulut yoğunlaşma çekirdeği olarak rol oynayan, çapları bir kaç μm 'ye kadar varan parçacıklar üretir. Bu mekanizmanın güneş radyasyonuna ihtiyacı olduğundan yoğunlaşma çekirdeğinin oluşum hızı günün öğlenden sonraki saatlerinde maksimuma ulaşmaktadır [23]. Bağıl nemin %100'ün altındaki şartlarda su buharı atmosferdeki çeşitli türdeki yoğunlaşma çekirdekleri üzerinde yoğunlaşmaya başlar ve sis oluşumuna sebep olur. Yükselen nemli hava adiabatik olarak soğur ve bağıl nem %100 e yaklaşır, bu durumda büyük higroskopik çekirdekler yoğunlaşmanın oluşmasında temel eleman olarak rol oynar. Yükselmenin devam etmesi durumunda soğuma ile birlikte aşırı doyum oluşur. Bağıl nemin %100'ün üzerine çıkması ve bulut oluşması için yeterli yoğunlaşma çekirdeğinin olması atmosferin en önemli karakteristiğidir. Damla kritik bir büyüklüğü aştığında büyüyecek, bu kritik değerin altında ise küçülmeye başlayacaktır [28]. Parçacık katkısı olmaksızın aşırı doyuma ulaşmış atmosfer şartlarında oluşan saf su damlasının kritik değerini hesap etmek mümkün olmuştur. Parçacık olmaksızın gerçekleşen bu yoğunlaşmaya homojen yoğunlaşma adı verilir. Damla homojen yoğunlaşma için aşırı doyumdan çok daha düşük aşırı doyum seviyesinde atmosferdeki değişik büyüklüklerde parçacıklar üzerinde yoğunlaşır ve büyür. Su molekülleri bu parçacıklar üzerinde yoğunlaşmaya başladığında parçacıklar çözülmeye başlar (Heterojen yoğunlaşma) [23].

Atmosferde kurşun buhar halinde, kurşun alkil olarak, organik halojenlerde ve parçacıklarda (büyük oranda $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük) bulunur. Atmosferdeki kurşun miktarı önemli oranda motorlu kara araçlarındaki kurşunlu yakıtların yanması sonucu atmosfere bırakılması sonucu oluşur. Motorlu araç sayısına ve kurşunsuz benzin kullanımında verilen çabaya bağlı olarak kurşun emisyon miktarı ülkeden ülkeye değişmesine karşın, atmosferdeki kurşunun %90'ının kurşunlu petrolün yakılmasının sonucu oluştuğu hesap edilmiştir.

II.2. Asit Birikim

Asit yağmurları karmaşık çevre problemlerinde kullanılan popüler bir terimdir. Son 15 yılda İskandinavya, Kanada ve Birleşik Devletlerin kuzeydoğusunda su ve toprakta önemli değişiklikler gözlenmiştir. Bu değişikliklerin sebebi fosil yakıtların

yanması sonucu oluşan asit birikimidir. Asit yağmurları asit birikiminin sadece bir bileşenidir. Asit birikimi kuru ve yaş birikim olarak iki şekilde gerçekleşir ve yaş birikim genellikle asit yağmurları olarak adlandırılır. CO₂ yağmur damlası içerisinde çözünerek karbonik asidi oluşturur. 20 °C’de doğal yada temiz yağmur suyunun PH değeri 5.6’dır. Damla içinde H₂SO₄ ve HNO₃ oluşumundan dolayı yağmur suyunun PH değeri 5.6’dan çok farklı olabilmektedir. Damla içerisinde bulunabilecek olan kalsiyum(Ca²⁺), magnezyum (Mg²⁺), amonyum (NH₄⁺) iyonları yağmur damlasını nötrleştirerek PH değerinin artmasına sebep olurlar. Kuru birikim yağış olmadığı zaman gerçekleşir ve SO₂, NO₂, HNO₃ gibi gazların ve asit parçacıkların toprak, bitki ve diğer maddelerle teması sonucu oluşur. Bulut oluşumu süresince yağmur damlası oluşurken, büyük parçacıklar yada asit damlacıkları suyun yoğunlaşmasında çekirdek rolü oynarlar. Bu, damla içerisinde asit oluşumuna sebep olan proseslerden birisidir. NO₂ ve SO₂ gibi gazlar bulut içerisindeki damla tarafından absorblanırken, asidik gaz ve parçacıkların düşen damlalarla çarpışması sonucu yağmur suyuna katılarak PH değerinin değişmesine sebep olurlar. A.B.D’nin doğu kesiminde asit yağmurlarının yaklaşık olarak %65’ini sülfürik asit, %30’unu nitrik asit ve geri kalan %5’inin diğer asitlerden oluştuğu tespit edilmiştir [10].

Asit yağmurları dünya üzerinde endüstriyel faaliyetler ve enerji tesislerinin artışı ile birlikte ortaya çıkan bir sonuçtur. Bu oluşum insan sağlığına, toprak asidifikasyonu suretiyle doğal bitki örtüsü, göller, nehirler gibi yüzeysel su kaynakları üzerinde kendisini hissettirir. Kükürt bileşiklerinin yağmur suyunun asitleşmesinde payı 2/3’dür.1/3 oranında azot bileşikleri sorumludur. Bu suretle kükürtten gelen kirlenme tehlikesi daha büyük olacaktır. Enerji santrallerinden bırakılan SO₂, NO_x ve HC atmosferde kimyasal dönüşüme uğramadan da yüzeyde birikebilirler. Bu kirleticiler yağış ile reaksiyona girerek asit yağmurlarına yol açarlar. Asit yağmurlarının geçmişine bakıldığında bunların daha çok 20. yüzyılın ikinci yarısında itibaren dünyanın bir çok bölgesinde etkili hale geldiği görülür [19].

Kuzey İtalya’da yaklaşık iki yıl boyunca alınan bulk birikim örneklerindeki ortalama H⁺ iyon konsantrasyonu yaş birikimden %1.2 daha düşük, kuru birikimdeki H⁺ konsantrasyonunun ise yaş birikimden % 20 daha az olduğu gözlenmiştir. Mevsimlere göre değerlendirmede kış mevsiminde hem bulk hem de yaş birikimde H⁺ konsantrasyonu yaz mevsiminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir [29]. Çimento ve kireç fabrikalarından ve rüzgar hareketlerinden dolayı topraktan gelen

tozların atmosfere karışması sebebiyle yağış örneklerinde Ca^{2+} konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Büyük parçacıkların yağış başlangıcında yağmur damlaları tarafından daha hızlı temizlendikleri ve aynı zamanda bu parçacıkların kuru birikim hızları daha büyük olduğu için, bulk yağış örneklerindeki Ca^{2+} konsantrasyonu yağ birikiminden daha fazla olduğu belirlenmiştir [30].

Parçacıkların yağmur damlalarına katılmasını oluşturan en etkin mekanizmayı yer seviyesinde parçacıklarla damlaların çarpışması oluşturur. Çarpışma etkisi parçacıklarla damlaların büyüklük dağılımına bağlıdır. Büyük parçacıklar küçük parçacıklara oranla yağmur damlalarına daha hızlı katılırlar. Na^+ , Ca^{2+} gibi alkali iyonlar büyük parçacıklarda daha fazla bulunduklarından bu mekanizma yağmur suyunda pH'ın artmasına sebep olur [31].

Ankara'da toprak alkali elementlerin yağış süresince etkisini incelemek amacıyla tek bir yağıştan on dakika arayla örnekleme yapılmış ve yağış süresince zamanın fonksiyonu olarak pH'daki değişim incelenmiştir. CaCO_3 içeren toz parçacıklarla yüklü atmosferde, yağış başlangıcında (ilk on dakika) PH değeri 6.4 iken yağışın kalan bölümlerindeki pH değerleri sırasıyla 4.3, 4.2, 4.4, ve 4.3 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler yağıştaki pH değeri ilk on dakikada hızla düşerek kalan bölümde kararlılığını yağış sonuna kadar sürdürdüğünü göstermektedir. Bu davranış biçimi: CaCO_3 içeren toz parçacıkların ilk yağış fazındaki konsantrasyon değerinin $900 \mu\text{eq/l}$ 'den $160 \mu\text{eq/l}$ 'ye düşmesi sonucu, sonraki fazlarda buluttan gelen asidik yağmur damlalarını nötralize edecek yeterli konsantrasyona sahip olamadığı şeklinde açıklanabilir. Bir yıl süreyle alınan örneklerin pH dağılımının % 23'ü temiz atmosferin pH değeri 5.6'dan küçük, pH değeri < 4.5 olan örnek yüzdesi ise sadece % 4'dür. Orta Anadolu'nun toprak özelliğinden kaynaklanan CaCO_3 formundaki Ca'la yüklü olmasından dolayı pH 5.6'dan büyük olan örnek yüzdesi % 77 dir. Yağmurdaki Ca^{2+} , Na^+ ve K^+ iyonlarının kaynağı, büyük çaplı toz parçacıkları olduğu için, bu iyonlar SO_4^{2-} ve NO_3^- 'e nazaran daha etkili temizlenme mekanizmasına sahiptirler [32]. Şehir atmosferindeki yağışlarda yüksek pH değerleri, yüksek miktarda karbonat içeren toz parçacıklarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Özellikle şehir atmosferinde yapı malzemelerinden kaynaklanan Ca^{2+} asit yağmurlarını nötrleştirmektedir. Güney Ontario (Kanada) yağışlarında H^+ konsantrasyonu ile sülfat konsantrasyonu arasındaki korelasyon kaybında toprak orijinli Ca^{2+} iyonunun varlığı etkili olmaktadır [33]. Kuzey Hindistan bölgesinde

örneklenen parçacıkların sudaki çözeltilerinde bulunan iyonların parçacık büyüklüğüne göre yüzde değerleri Tablol II.9’da verilmiştir [34].

Tablol II.9. Yağmur Suyunda Çözülen Parçacıkların Oluşturdukları İyon Değerlerinin Büyüklüklerine Göre Yüzde Değerleri [34].

Bileşen	Yüzde (%)	
	<2.1µm	2.1µm<
T.A.P	54.4	54.6
Cl ⁻	17.3	82.7
SO ₄ ²⁻	56.0	44.0
NO ₃ ⁻	70.2	29.8
NH ₄ ⁺	57.2	42.8
Na ⁺	18.2	81.8
K ⁺	42.1	57.9
Ca ²⁺	38.5	61.5
Mg ²	28.7	71.3

Daha çok gaz-parçacık dönüşümü oluşan antropojenik kaynaklı küçük parçacıkların toplam parçacık kütleyle göre miktarı %45.4 iken, daha çok deniz ve toprak gibi doğal kaynaklardan gelen büyük parçacıkların miktarı % 54.6’dır. Bu durum bu bölgede alkali yağışların oluşmasına neden olmuştur [34]. İstanbul’da Ocak - Ekim 1996 tarihleri arasında yağış olaylarının %18.6 sının asidik, pH değeri 6–7 arasında gerçekleşen yağışların en yüksek yüzdeye (%45) sahip olduğu belirlenmiştir [35] .

Bu konudaki diğer çalışmalar büyük parçacıklar içerisinde toprak kaynaklı kimyasal bileşenlerin, gaz-parçacık dönüşümü oluşan kimyasal bileşenlere oranla daha yüksek oranda bulunduğunu göstermektedir. Michigan’da yapılan bir araştırmada, Ca²⁺ toplam metalik katyonların (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) %40’ını, geri kalan Na⁺, Mg²⁺ ve K⁺ ise sırasıyla %25.9, %17.6 ve %12.4’ünü oluşturmaktadır. Örnekleme süresince Ca²⁺ ve Mg²⁺ konsantrasyonu sırasıyla 0.070 ve 0.023 µgm³’den örnekleme sonunda 0.270 ve 0.056 µgm³’e çıkmıştır. Bu artışın sebebi karla kaplı olmayan yüzey alanlarından üst rüzgarlar yoluyla örnekleme alanına getirilen

toprak kaynaklı parçacıklardır. Na^+ ve K^+ için durum farklıdır. Bu katyonlar için ilk ölçülen konsantrasyonlar sırasıyla 0.10 ve 0.048 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ iken son ölçülen ortalama konsantrasyonlar 0.081 ve 0.051 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür. Bu katyonların konsantrasyonlarının Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonların konsantrasyonlarındaki gibi artış gözlenmeyişinin sebebi farklı kaynaklara sahip olmalarıdır. [36].

Yağıştaki atmosferik bileşenlerin yağış süresince değişimini inceleyen çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle yağış anında parçacık konsantrasyonundaki değişim, yağış temizleme mekanizmasının işleyişi ve yağmur suyundaki pH değişiminin nelere bağlı olduğunu araştıran çalışmalar yapılmaktadır. Yaş, kuru ve bulk birikimin yağmur suyunda H^+ iyon konsantrasyonu üzerindeki etkileri, bu iki birikim arasındaki farkların incelenmesi ve bütün bu atmosferik olayların matematiksel bir modelini oluşturma denemeleri bugünkü araştırma konularını oluşturmaktadır.

II.3. Yaş, Kuru ve Bulk Birikim

Gaz yada parçacıkların temizlenmesi bulut damlaları tarafından ve bulut altı temizleme mekanizması yolu ile gerçekleşir. Temizleme oranı $w = kp/x$ ifadesi ile tanımlanır. k yağıştaki kirletici konsantrasyonu, p havanın yoğunluğu (yaklaşık 1200 g/m^3), x yağış öncesi kirletici konsantrasyonudur. Yağış süresince atmosferdeki kirletici konsantrasyonu zamana bağlı olarak eksponansiyel olarak azalır.

$$X(t) = X(0) e^{-\Lambda t} \quad (\text{II.18})$$

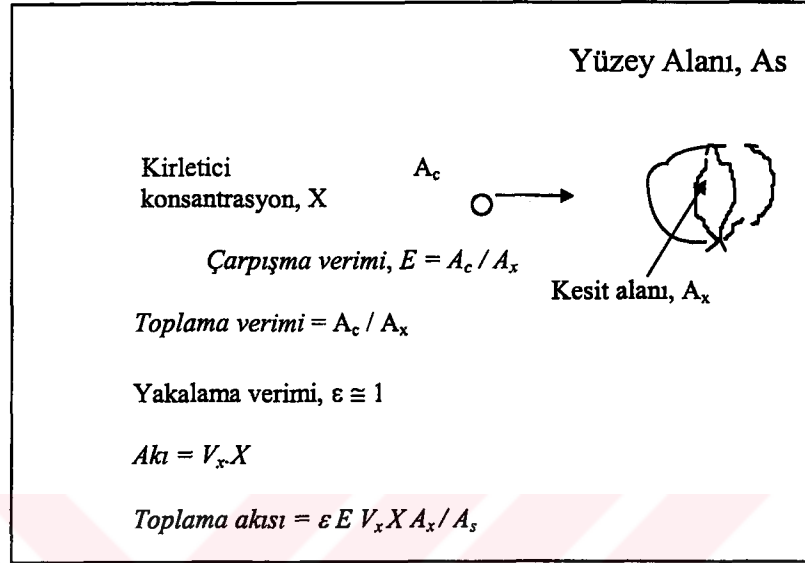
$X(t)$ yağışın başlangıcından itibaren t anındadaki kirletici konsantrasyonu, $X(0)$ yağış başlangıcındaki kirletici konsantrasyonu ve Λ temizleme katsayısıdır (scavenging coefficient). yağış şiddeti ve parçacıkların çapına bağlı olarak hesap edilmiştir [10]. Λ değeri R yarıçaplı bir damla için

$$\Lambda = NVEIR^2 \quad (\text{II.19})$$

eşittir. N birim hacimdeki damla sayısı, E toplama verimi ve V damlanın limit hızıdır. Birim hacimde yarıçapı R ile $R+dR$ arasında değişen damla için

$$\Lambda(a,R) = \int IIR^2 V(R)E(a,R)N(R) dR \text{ 'dir.} \quad (\text{II.20})$$

$E(a,R)$ toplama verimi, parçacık yarıçapı a 'ya ve damla yarıçapı R 'ye bağlıdır. Değişik büyüklüklerde gözenekli silika kürecikler kullanılarak yapılan yağış deneyinde parçacık çapına bağlı olarak temizleme katsayısı 2×10^{-2} ile $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında değişen değerler aldığı hesap edilmiştir [37].



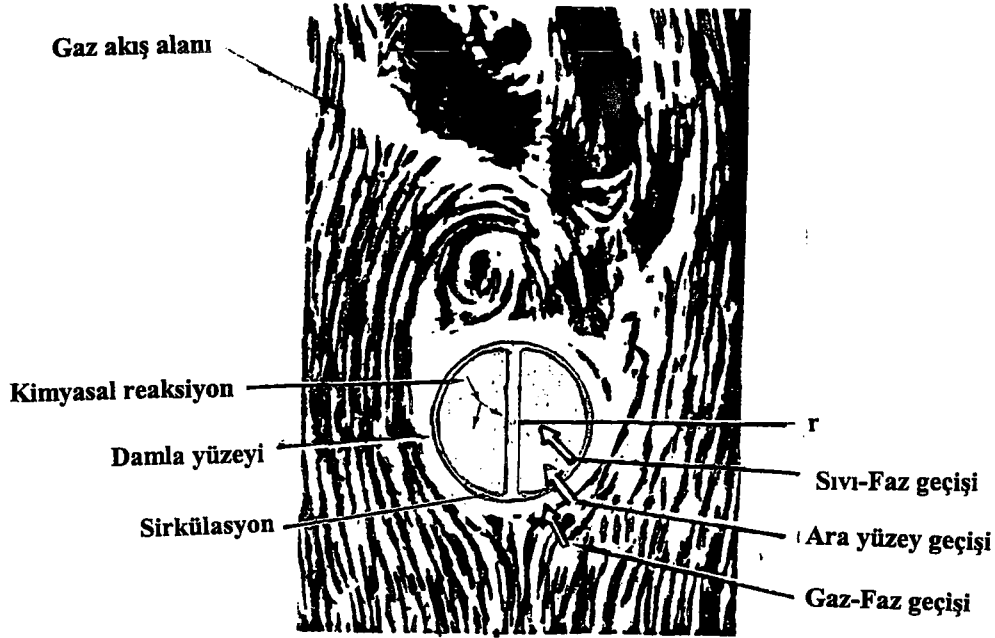
Şekil II.3. Damla Tarafından Parçacıkların Temizlenme Mekanizması.

Damla tarafından parçacıkların temizlenme mekanizmasının işleyişi, çarpışma verimi ve toplama verimi Şekil II.3'de gösterilmektedir [38].

SO_2 için temizleme katsayısı Mc Mahon ve Denison tarafından 0.4×10^{-5} ile $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ değerleri arasında değiştiği hesap edilmiştir [39]. Düşen bir yağmur damlası ile kirletici gaz molekülleri arasındaki etkileşme Şekil II.4'de görüldüğü gibi temsil edilebilir [40].

Damla tarafından yakalanan gaz molekülleri ilk olarak atmosferden sıvı yüzeyine daha sonra sıvı-buhar ara yüzeyini geçerek damla içerisine absorbe olurlar. Sıvı içerisinde çözülürler yada kimyasal reaksiyon yaparlar. Bu fenomen kütle-transfer analizi içinde uygulama alanı bulan matematiksel yaklaşımlar yardımı ile tanımlanabilir. Bu tür bir yaklaşımda gaz temizleme prosesinin iki adımda gerçekleştiğini göz önüne almak uygun olacaktır.

- (1) Kirletici moleküllerin gazla çevrili damla yüzeyine transferi
- (2) Kirleticini sıvı damlası içine transferi [40].



Şekil II.4. Düşen Bir Yağmur Damlası İle Kirletici Gaz Molekülleri Arasındaki Etkileşme.

Gerçekte bulut altı temizleme prosesini tanımlayan en genel formül

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - (V \cdot \nabla) X + \nabla(K \nabla X) - \psi(a)X + G - L \quad (II.21)$$

$X(r,a,t)$ kirletici konsantrasyonu, V rüzgar hızı, K türbülans difüzyon hızı, $\psi(a)$ a yarıçaplı parçacıklar için temizleme katsayısı, G ve L yoğunlaşma, buharlaşma gibi olaylardan kaynaklanan kazanç ve kayıp. Adveksiyon, difüzyon, G ve L terimleri ihmal edildiğinde havadaki kirletici konsantrasyonu yağışla birlikte eksponansiyel olarak azalması beklenebilir. Fakat bölgesel rüzgar hareketlerinin değişmesi durumunda adveksiyon teriminin hesaba katılmasını gerektirir. Bununla birlikte yağış süresince alınan yağ birikim örneklerindeki kimyasal bileşenlerin konsantrasyonundaki yükselme sadece yöresel rüzgar hareketlerindeki değişimle açıklanamaz. Bir diğer faktör olarak bulut içi temizleme (rainout) prosesini hesaba katmak gerekir [41].

Gaz ve parçacık içeren yağ birikim prosesi bulut içinde ve kar, yağmur gibi yağışların sonucunda gerçekleşir. Yağmur olmaksızın gerçekleşen kuru birikim temel olarak dört mekanizmadan oluşur.

- Yerçekimi etkisi ile çökme
- Parçacıkların yüzeye etkileşmesi
- Gazların yüzeye adsorpsiyonu

- Yüzey tarafından gazların absorpsiyonu.

Çökelme uçucu kül, deniz-tuzu (sea-salt) parçacıkları ve toprak kaynaklı büyük parçacıklar için birinci derecede kuru birikim mekanizmasını oluşturur. Yanma sonucu oluşan daha küçük antropojenik küçük parçacıkların çökelme hızı, türbülans hareketlerinden kaynaklanan çökelme hızına kıyasla daha küçüktür. SO_x ve NO_x gibi gazlar ise yüzeylere absorpsiyon ve adsorpsiyon yaparak atmosferden ayrılır [42].

Kuru birikim su kütleleri, toprak ve bitkiler gibi değişik yüzeyler üzerinde gerçekleşir. O_3 ve diğer kirleticilerin atmosferden yüzeylere transfer hızı $V_g = F/C(z)$ ifadesi ile tanımlanır. Birikim hızı F : kirleticileri yüzey üzerinde oluşturdukları akı (birim zamanda birim yüzeye geçen kirletici miktarı) ve $C(z)$: kirleticinin z yüksekliğindeki konsantrasyonudur. Baltık denizi üzerinde gerçekleştirilen deneyler SO_2 için kuru birikim hızı 0.4 cm.s^{-1} ile 1.1 cm.s^{-1} arasında değişen değerler aldığını göstermiştir [43]. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ve Cl^- aerosollerinin birikim hızlarının NH_4^+ ve SO_4^{2-} aerosollerinin birikim hızlarına oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. NH_4^+ ve SO_4^{2-} aerosollerinin oluşum prosesleri aynı olduğu için birikim hızlarının aynı olması beklenirken NO_3^- parçacıklarının birikim hızı, kaynağı daha çok toprak ve deniz gibi doğal kaynaklardan oluşan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ve Cl^- içeren parçacıkların birikim hızlarına yakın değerler aldığı gözlenmiştir. Bu durum NO_3^- parçacıkların antropojenik kaynaklardan ziyade doğal kaynaklardan oluşabileceği şeklinde yorumlanmıştır. İyonik bileşiklerin birikim hızı $0.18 (NH_4^+)$ ile $2.97 (Ca^{2+})$ arasında değişmektedir. Ca^{2+} için kuru birikim mekanizması NH_4^+ 'den 16 kat daha etkili olduğu gözlenmiştir. Araştırmalar parçacıkların kütle ortalama çapları arttıkça birikim hızlarının arttığını göstermektedir. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Cl^- gibi kütle ortalama çapları büyük ve deniz ve toprak kaynaklı parçacıkların birikim hızı, antropojenik kaynaklardan gelen ve daha küçük kütle ortalama çapa sahip parçacıkların (NH_4 , SO_4) birikim hızından daha büyüktür [44]. Kuzey Michigan'da gerçekleştirilen alan çalışmasında HNO_3 için birikim hızı 1.4 cm s^{-1} SO_2 için birikim hızı sıcaklıkla değişim göstermesine karşılık ortalama olarak 0.15 cm s^{-1} Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ve NH_4^+ için sırasıyla 2.1, 1.5, 0.44, 0.51 ve 0.10 cm s^{-1} olarak bulunmuştur [36].

Yaş ve kuru birikim örnekleme için otomatik yağmur toplama sistemi kullanılmaktadır. Sistem yağ ve kuru birikim örnekleme olmak üzere iki kısımdan oluşur. Yağış olmadığı zaman yağ birikim hunisi kapalı, kuru birikim hunisi ise açık

tutulmaktadır. Yağış anında yaş birikim hunisi otomatik olarak açılır ve kuru birikim hunisi kapanır. Yaş birikim yağıştan hemen sonra alınarak yerine yenisi yerleştirilir. Kuru birikim ise genellikle haftalık yada aylık olarak toplanır. Haftalık kuru birikim hunisi 200 ml deiyonize su ile yıkanır, aylık olan ise 1L Deiyonize su ile yıkandıktan sonra analiz edilmektedir [29][44][45].

Bulk birikim yaş birikimle birlikte yağış olmadığı zamanda açık tutulan örnekleyiciye biriken ve yaş birikimle birlikte yağmur suyunda çözölen parçacıklarında analizini yapma imkanını sağlamaktadır. Bu üç birikimden gelen kimyasal bileşenlerin konsantrasyonları arasındaki farklılıklar, atmosfer şartlarına göre değişimleri, asit birikim üzerine etkileri pek çok araştırmanın konusunu oluşturmaktadır.

Bulk birikim örnekleyici sürekli açık olduğu için yaş birikimden gelen gaz ve parçacık miktarı bilinmemektedir. Bununla birlikte su ve toprak kirlenmesi yalnızca ne yaş birikimin nede kuru birikimin sonucudur. Gerçekte her iki birikimi içeren bulk birikim araştırmaları yüzeye ulaşan toplam kimyasal bileşenlerin bilinmesi anlamında bulk birikim daha iyi yaklaşım getirir. 1972, 1973 ve 1978 yıllarında Alberta'da (Kanada) haziran, temmuz ve ağustos aylarında alınan yaş ve bulk birikim örneklerinde toprak kaynaklı kimyasal bileşenlerin yaş birikime oranla daha yüksek H^+ konsantrasyonu ise daha düşük olduğu belirlenmiştir [46]. Pallanza'da (İtalya) Mayıs 1984 – Kasım 1986 yılları arasında bulk ve yaş birikimindeki kimyasal bileşenlerin hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonları Tablo II.10'da verilmiştir.

Tablo II.10. Bulk ve Yaş Birikimindeki Kimyasal Bileşenlerin Hacim Ağırlıklı Ortalama Konsantrasyonları ($\mu\text{eq/l}$) [29].

pH	H^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2+}	NO_3^-	Cl^-
Bulk									
4.35	45	55	33	9	11	3	86	48	13
Yaş birikim									
4.34	46	52	25	7	10	2	80	43	12

Bulk birikimdeki iyon konsantrasyonunun yaş birikimden %12 (nitrat) ile %6 (amonyak) arasında değişen değerlerde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. pH değerlerindeki fark ise önemsenmeyecek kadar düşüktür [29].

II.4. Zenginleştirme Faktörü

Zenginleştirme faktörü parçacık ve kimyasal bileşenlerin kaynaklarını ayırt etmek için kullanılan bir hesaplama biçimidir ve

$$Z F = \frac{(X/C)_{\text{yağmur suyu}}}{(X/C)_{\text{referans materyal}}} \quad (\text{II.22})$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada X kaynağı araştırılan elementin, C referans elementin konsantrasyonudur. ZF 1 ile 10 arasında bir sayıya eşitse yağıştaki X elementinin referans kaynaktan geldiği söylenebilir. ZF 10'dan daha büyük bir sayıya eşitse X elementinin gelebileceği başka alternatif kaynaklar aramak gerekir. Referans materyal olarak parçacıkların doğal kaynağı olan yer kabuğu alınır. Zenginleştirme faktörü kullanılarak yağmur suyunda bulunan kimyasal bileşenlerin antropojenik katkısını

$$\text{Antropojenik } X_p = \text{Toplam } X_p - C_p(X_r/C_r) \quad (\text{II.23})$$

denklemleri ile bulunur. p ve r alt indisleri sırasıyla yağışı ve referans materyali temsil etmektedir. Burada X_p ilgilenilen kimyasal bileşenin yağmur suyundaki konsantrasyonu, X_r referans materyaldeki konsantrasyonu göstermektedir. Yağıştaki kimyasal bileşenin tamamı referans kaynaktan gelmiş olsaydı zenginleştirme faktörü bire eşit olurdu ve $X_r/C_r = X_p/C_p$ eşitliği gerçekleşirdi. Referans kaynak dışında X konsantrasyonu kadar antropojenik katkıdan dolayı eşitlik bozulacaktır. $X_p/C_p > X_r/C_r$ olur. Eşitliğin gerçekleşmesi için X_p konsantrasyonundan antropojenik katkıyı çıkarmak gerekir [33]. Yaş ve bulk birikimde kullanılan zenginleştirme faktörü parçacık örneklemeleri için de kullanılan bir hesaplama biçimidir. Toprağa göre ortalama zenginleştirme faktörü

$$Z F = 1/N \sum \frac{X_{(\text{aerosol})} / Ti_{(\text{aerosol})}}{X_{(\text{toprak})} / Ti_{(\text{toprak})}} \quad (\text{II.24})$$

denklemleri ile hesap edilir. Burada referans element olarak Ti kullanılmıştır [49].

$$\frac{X_p - X}{C_p} = \frac{X_r}{C_r} \quad (\text{II.25})$$

Zenginleştirme faktörleri yağıştaki bir elementin kaynağını bulmak için toprağa ve denize göre zenginleştirme faktörü olarak iki şekilde kullanılır. Denize göre zenginleştirme faktöründe referans materyal olarak Na, toprağa göre zenginleştirme faktöründe Al kullanılır. İsviçre'de Ocak 1990-Aralık 1991 periyodunda farklı bölgelerde ve değişen yüksekliklerde alınan kar, yağmur ve parçacık örneklerinde B, S ve NO₃'ün denize göre ve Cu, Zn ve Pb toprağa göre zenginleştirme faktörleri çok büyük bulunmuştur. Bu elementlerin hakim olarak antropojenik kaynaklıdır. Ca ve Ba'un toprağa göre zenginleştirme faktörleri çok büyük olmamakla beraber Mg ve Cl deniz orijinli, Cr, Fe, Ni, Rb ve Sr'nin toprak orijinli olduğu bulunmuştur. V ve Mn elementlerinin zenginleştirme faktörleri orta seviyededir [47]. Denize göre zenginleştirme faktörü kullanılarak hesap edilen antropojenik katkıya "non sea salt" adı verilmektedir. Yağıştaki SO₄²⁻ ve Ca²⁺ doğal ve antropojenik kaynaklar gibi ya SS ya da NSS orijinlidir. Na⁺ konsantrasyonunun tamamının deniz orijinli olduğu kabul edilerek yağıştaki bu iki kimyasal bileşene ait SS ve dolayısıyla NSS değerlerine ait Hindistan'ın endüstriyel bölgesi olan Chembur-Trombay bölgesinde elde edilen değerler Tablo II.11'de verilmiştir [34].

Tablo II.11. SO₄²⁻ ve Ca²⁺ İyonlarının SS ve NSS Değerleri (mg/l) [34].

SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	ss-SO ₄ ²⁻	Endüstriyel SO ₄ ²⁻	Toprak SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺
4.59	3.54	1.05	2.57	0.97	1.82	1.44
1.61	0.77	0.83	0.7	0.07	1.57	1.44

Bu bölgede alınan 11 değişik yağış örneğinde (nss-SO₄²⁻)/SO₄²⁻ oranı 0.48 ile 0.77 arasında değişmektedir. Bu oran Japonya'da 0.91'dir. Bu durum bu bölgede SO₄²⁻ miktarının %91 endüstriyel kaynaklı olduğunu göstermektedir. (nss-ca²⁺)/Ca²⁺ oranı ise 0.90 ile 0.94 arasında değişmektedir. Ca²⁺ emisyonuna endüstriyel katkının çok az olduğu düşünülerek bu bölgedeki Ca²⁺'un daha çok toprak orijinli olduğu söylenebilir [34].

$$SSF = \frac{Cp(Xr/Cr)_{deniz}}{Xp} 100 \quad (II.26)$$

İfadesi yağıştaki bileşenlerin denizden gelen miktarının yüzde olarak değerini verir. Mt Carmel (İsrail)'de 1989-1992 döneminde alınan yağ ve bulk birikim örneklerindeki bileşenlere ait hacim ağırlıklı konsantrasyon, EF ve SSF değerleri Tablo II.12'de verilmiştir [48]. Yağmurdaki Mg^{2+} ve K^+ 'un tamamı ve SO_4^{2-} 'ın %16'sı deniz orijinli, Ca^{2+} 'un tamamına yakını toprak orijinli olduğu görülmektedir. Buna benzer bir çalışma Arap Körfezinin batısında gerçekleştirilmiş ve alınan yağ birikim örneklerinde Mg^{2+} 'un %40'ı, K^+ 'un %35'i deniz orijinli olduğu belirlenmiştir. Bu bölgedeki Ca^{2+} ve K^+ 'daki yüksek konsantrasyonun özellikle karbonat kayalarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Selanik Körfezinde (Yunanistan) yağ birikim örneklerinde Cl^-/Na^+ oranı deniz suyundaki oranından %26 ile %38 arasında daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo II.12. Yağ ve Bulk Birikim Örneklerindeki Bileşenlere Ait Konsantrasyon, EF (Zenginleştirme Faktörü) ve SSF (Sea Salt Yüzdesi) Değerleri. (a) Asidik Yağış (b) Alkali Yağış [50].

a)	Yağ birikim ($\mu eq/l$)	EF	SSF (%)	Bulk ($\mu eq/l$)	EF	SSF (%)	b) Yağ birikim ($\mu eq/l$)	EF	Bulk ($\mu eq/l$)
H^+	47								
K^+	2	<1	100	4	1.2	82	26	13	23
Na^+	136	1.0	97	199	1.3	77	996	7.3	924
Ca^{2+}	42	7.1	14	87	12.6	8	279	6.6	147
Mg^{2+}	2.6	<1	100	2.9	<1	100	164	6.3	147
NH_4^+	36	-	-	37	-	-	60	1.7	40
NO_3^-	37	-	-	59	-	-	150	4.0	123
Cl^-	157	1.0	1	183	1.0	100	1410	9.0	1433
SO_4^{2-}	96	6.1	16	110	6	17.0	202	2.1	192
pH	4.33			6.35			7.32		7.06
Na^+/Cl^-	0.866			1.087			0.706		0.645

Na⁺'un tamamının deniz orijinli olduğu düşünülerek SO₄²⁻'ün hacim ağırlık ortalamasının %1.7'si ve Cl⁻'un hacim ağırlık ortalamasının %77.5'i deniz sprelerinden kaynaklandığı bulunmuştur. Bütün iyonik bileşiklerin hacim ağırlık ortalamasının aritmetik ortalamasından daha az olması hafif yağışlardaki iyonik bileşiklerin daha yüksek konsantrasyona sahip olduğunu göstermektedir [50].

Atmosferik parçacıkların kaynaklarının araştırılması pek çok çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Özellikle küçük parçacıkların iç solunum yollarına nüfuz edebilme özelliği, bu büyüklükteki parçacıklar üzerinde yapılan araştırmaların önemini artırmaktadır [51].

II.5. İstatistik Analiz

İstatistik biliminin amaçlarından biri araştırmacılara ve uygulayıcılara elde edilen sayısal bilgilerden bazı özetleyici bilgiler elde ederek araştırmanın konusunu oluşturan elemanlar hakkında bazı sonuçlara ve değerlendirmelere ulaşmalarında yardımcı olmaktır. Tek değişkenli istatistiğin kapsamı incelenecek olursa örneklemin ortalaması, varyans, standart sapma gibi özetleyici bilginin nasıl bulunduğu görülür. İki ve daha fazla değişkenlerin olması durumunda bu değişkenler arasında ilişki miktarının (korelasyon katsayısı) bulunması ve yorumu çok değişkenli istatistiğin konusu içerisindedir. Bir çok yağış içerisinde kimyasal bileşenlerin konsantrasyon değerleri ve meteorolojik veriler üzerine istatistiksel çalışmalar bu kimyasal bileşenler hakkında özetleyici bilgilerin elde etmesinin yanı sıra ortak kaynaklarının belirlenmesi ve Dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen bilgilerle karşılaştırma imkanını verir.

Çok değişken olması durumunda ilk özetleyici bilgi olan örneklem ortalaması, artık tek bir değer değil bir vektör olmaktadır. “j” değişkene ilişkin ortalama

$$\bar{X}_j = 1/n \sum X_{ij} \quad j = 1, 2, 3 \dots p \quad (II.27)$$

olarak tanımlanırken tüm değişkenlerin ortalamaları aşağıdaki gibi bir ortalama vektörü oluşturmaktadır.

$$\bar{X} = (\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3, \dots, \bar{X}_p) \quad (II.28)$$

Çok değişkenli istatistiksel analizde kovaryans matrisin oluşturan elemanlar.

$$S_{ij} = 1/(n-1) \sum (X_{ir} - X_i) (X_{jr} - X_j) \quad (\text{II.29})$$

formülünden bulunur. Değişken çiftleri arasında ilişkinin büyüklüğünü ve yönünü veren Pearson korelasyon katsayıları

$$r_{ij} = S_{ij}/(S_{ii}S_{jj})^{1/2} \quad (\text{II.30})$$

eşitliği ile bulunur. Korelasyon matrisinin köşegen elemanları 1 ve köşegen dışı elemanlar ise -1 ile +1 arsında değerler alabilen ilişki katsayılarını göstermektedir. r 'nin mutlak değeri doğrusal ilişkinin gücünü gösterir. En büyük değer 1 olabilir. İlişki pozitif veya negatif olabilir.

$-1 \leftarrow 0 \rightarrow +1$ ilişkinin kuvveti artar.

$-1 \rightarrow 0 \leftarrow +1$ ilişkinin kuvveti azalır.

r 'nin 0 olması, iki değişken arasında bir ilişkinin olmaması demektir [52].

Pek çok araştırmalarda atmosferik kimyasal bileşenler arasındaki ilişkiyi anlamak amacıyla kullanılan korelasyon matrisi yanı sıra temel bileşenler analizi, faktör analizi gibi değişik istatistiksel analiz teknikleri de kullanılmaktadır [53] [54] [55].

Faktör analizi çok fazla değişken arasındaki korelasyon yapısından faktör olarak adlandırılan ortak temel boyutlar oluşturarak bir data matrisinin temel yapısını kurar [56]. Bu analiz; yorumlanması güç, birbiriyle ilişkili çok sayıda orjinal ve bağımsız değişkenden, kavramsal olarak anlamlı az sayıda faktörün bulunmasıyla uğraştığını söylemek mümkündür. Çok sayıda ilişkili değişkenden az sayıda ilişkisiz hipotetik değişken bulmayı amaçlayan faktör analizinde, n bireyin p tane değişkenini gösteren ham veri matrisinden elde edilen standartlaştırılmış veri matrisi kullanılır. Bu durumda, faktör analizi modelinin z_j değişkenleri ile $f_1, f_2, f_3, \dots, f_m$ ortak faktörleri arasındaki ilişkiyi gösteren doğrusal bir model olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Bu model genel olarak

$$Z_j = a_{j1} + a_{j2}f_2 + \dots + a_{jm}f_m + b_ju_j; j = 1, 2, \dots, p \quad (\text{II.31})$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki a_{jm} katsayılarına j 'inci değişkenin m 'inci faktör üzerindeki yükü veya ağırlığı adı verilir [52]. Faktör yükü değişkenle faktör arasındaki uygunluğun derecesinin bir göstergesidir. Faktör yükünün minimum ± 0.3

olması gerekir, ± 0.4 olması önemli bir büyüklük olarak düşünülebilir fakat, pratik olarak anlamlı olan değer, faktör yükünün ± 0.5 'e eşit veya büyük olmasıdır. Ayrıca özdeğeri 1'den küçük olan bütün faktörler değerlendirme dışında [56].



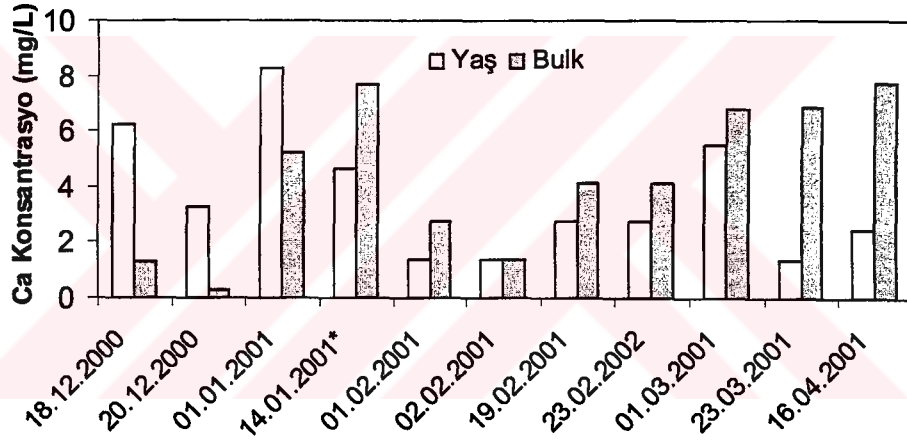
BÖLÜM III

DENEY VE METERYAL

III.1. Yaş Birikimin Örneklenmesi

Yaş birikim bulut içi ve bulut altı temizleme mekanizmalarının işleyişi sonucu yağmur suyunda, gerek gazların absorpsiyonu ve gerekse asılı parçacıkların yağmur damlaları ile etkileşmesi sonucu çözünen iyonların konsantrasyonları hakkında bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilir ve bulk birikimden farklı olarak kuru birikim içermez. Araştırmacıların genel olarak kullandıkları yağış örnekleme sistemleri manuel veya otomatik olarak iki şekildedir. Otomatik örnekleme nem algılayıcı sensör yardımıyla yağmur damlalarını algılayan ve bu yolla huni üzerindeki kapağı harekete geçiren elektronik ve mekanik aksamdan oluşan entegre bir sistemdir. Böylece yağmur yağmadığı zaman toplama kaplarının yağış dışı çevresel kirlilikten etkilenmemesi sağlanır [45]. Manuel sistemde toplama kapları ve huni her gün düzenli olarak yıkanarak temiz tutulur. Huni atmosfere açıktır ve çevresel kirlilikten etkilenme riskini taşır [44]. Diğer bir yağış örnekleme huni üzerine gözenekli yapıya sahip toz parçacıklarının toplama kabına girmesine engel olan, kağıt veya bez filtre kullanılarak gerçekleştirilir. Filtre günün belirli saatlerinde değiştirilir ve yağmur bu filtre üzerinden geçerek huni yardımıyla toplama kaplarında toplanır. Bu yöntem ilk 30 yağış için denenmiş fakat yöntemin verimsizliği anlaşıldıktan sonra değiştirilmiştir. Bulk birikimde yağış sonrası değiştirildikten sonra bir sonraki yağışa kadar temizlenmez ve değiştirilmez. Bulk birikim kuru ve yaş birikimin toplamıdır. Bu nedenle bulk birikimdeki kimyasal kompozisyon konsantrasyonu yaş birikime

oranla daha yüksek olması beklenir. Fakat 14.01.2001 günü alınan örneğe kadar pek çok yağışta, yaş birikimdeki Ca^{2+} konsantrasyonunun bulk birikimden daha yüksek bulunmuştur (Bkz. Şekil III.1). 14.01.2001 tarihine kadar yaş birikim için küçük gözenekli bez filtre kullanılmıştır. Bez filtrenin rüzgarla sürtünme etkisiyle elektrik yüklenerek, bulk birikim için sürekli açıkta tutulan polietilen huniye oranla çok daha fazla toz parçacıkları çekmesi, yaş birikimdeki iyon konsantrasyonunun daha yüksek olmasına sebep olduğu düşünülmüştür. Yöntem bu tarihten itibaren değiştirilerek yaş birikimde kullanılan huni ve kabin her gün düzenli olarak yıkama yoluna gidilmiştir. Yöntemin değiştirilmesi sonucunda, belirtilen tarihten sonra alınan örneklerde bulk birikimdeki iyon konsantrasyonları yaş birikimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle hesaplamalar ve değerlendirmeler 14.01.2001 tarihinden önce alınan örnekleri içermemektedir.



Şekil III.1. 14 Ocak 2001 Tarihi Öncesi ve Sonrası Bazı Yaş ve Bulk Birikimdeki Ca^{2+} Konsantrasyonu.

Kasım 2000 – Mayıs 2001 tarihleri arasında İstanbul'un Topkapı, Bağcılar, Maltepe ve Göztepe bölgelerinde 102, Ekim 2001 – Ocak 2002 tarihleri arasında Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Kadıköy, Maltepe ve Göztepe bölgelerinde 90 yaş birikim örnekleme gerçekleştirilmiştir. Yaş birikim örnekleme bölgeleri Şekil III.2'de gösterilmiştir.

Yağmur suyu yerden 1.5 m yükseklikte, 20 cm çaplı polietilen huni yardımıyla, polietilen kap içerisinde toplanmıştır. Toplama kapları her gün deiyonize su ile düzenli olarak yıkanmıştır. Yağış sonrası yağmur suyu filtre edilerek partiküler maddelerden arındırıldıktan sonra pH değerleri ölçülerek iyon analizleri için +4

$^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır. Ca^{2+} , K^{+} ve Na^{+} analizi için Jenway Flame Emission Photometer (model PFP7/C), Mg^{2+} analizi için Unicam 919 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) ve SO_4^{2-} , NO_3^{-} NH_4^{+} ve Cl^{-} analizi için Hach DR/2000 Spectrophotometer kullanılmıştır (SO_4^{2-} USEPA standart metot 375.4; NO_3^{-} ve NH_4^{+} Clin. Chim. Acta., 14403; Cl^{-} USEPA standart metot 330.5 ve 4500 – Cl G). pH ölçümleri için Metrohm-632 pH metre kullanılmıştır. pH meter her ölçümden önce standart pH 4.00 and 7.00 buffer çözeltisi kullanılarak kalibre edilmiştir.

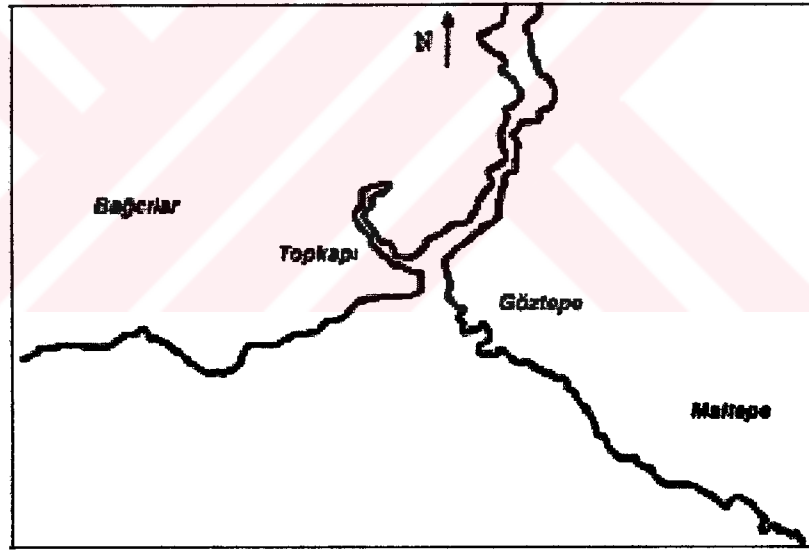
Flame Emission Photometer: bazı toprak alkali atomların alevde yüksek sıcaklıkta termal olarak bozulmaları sonucu enerji seviyeleri artan atomların temel enerji düzeylerine dönüşlerinde yaydıkları radyasyonun; özellikle görünür bölgedeki spektrumlarının incelenmesi prensibine göre çalışır. Yayınlanan ışığın şiddeti temel enerji düzeyine geri dönen atomların sayısı ile orantılıdır. Analizi yapılacak olan element tarafından yayınlanan ışığın karakteristik dalgaboyu optik filtre yardımıyla izole edilerek bir fotodetektör tarafından örneğin konsantrasyonu ile orantılı olarak elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal elektronik düzenekler yardımıyla dijital olarak ölçülür. Her analiz öncesi beş farklı çözelti kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi üzerinde istenilen iyonun konsantrasyonu bulunmuştur. Cihazın Ca^{2+} için deteksiyon limiti ≤ 15 ppm, K^{+} için ≤ 0.2 ppm ve Na^{+} için ≤ 0.2 ppm dir. Bu iyonların ölçüm sonuçlarındaki maksimum belirsizlikler %1 dir.

Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS): Örnek soliyonunu yüksek sıcaklıktaki alevde atomize hale dönüştüren düzenekten oluşur. Atomize haldeki örneğe farklı atomların farklı uyarılma enerjilerine sahip olduklarından, belirli dalgaboylarında ışığı absorpsiyonu prensibine dayanarak çalışır. Analizi yapılacak element tarafından absorpsiyonu yapılacak olan dalgaboyuda ışın yayan kaynak kullanılır. Işın kaynağından gelen ışınlar bir demet halinde analizi yapılacak element buharını ihtiva eden atomizer bekine gelir. Burada, demet ışınlarının önemli bir kısmı absorb edilir. Absorpsiyon bek alevindeki tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu ile orantılı olarak artar. Bek alevinde absorplanıp emisyonu uğratılan ışın demeti uzayın her yönüne dağılır. Bunlardan birkısmı bir yarıktan geçirildikten sonra filtreden geçirilir. Bu ışınlar bir mercek takımında biraraya toplanır ve monokromatora düşürülür. Işın demeti monokromatorda dalga boylarına göre ayrılır. Dalga boylarına göre ayrılan bu ışınlar detektöre düşürüldükten sonra dijital ortamda

okunur. Bu çalışmada her analiz öncesi beş farklı çözelti kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi üzerinde istenilen iyonun konsantrasyonu bulunmuştur.

Hach DR/2000 Spectrophotometer: Belirli derinlikte bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin konsantrasyonu ile orantılı olarak azalır. Hach DR/2000 Spectrophotometer de örnekler aynı derinlikte kaplara konarak konsantrasyonu hesaplanacak olan kimyasal bileşene bağlı olarak kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra, analizi yapılacak olan kimyasal bileşene bağlı olarak belirli dalgaboyunda ışın gönderilerek, çözeltinin ışını absorblama miktarıyla orantılı olarak konsantrasyon tayini yapılır. NO_3^- , NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının ölçüm sonuçlarındaki maksimum belirsizlikleri sırasıyla %4, % 1.5 ve %3 dür.

Her yağışın yörünge (back trajectory) analizi için DMİ'nin hazırlamış olduğu haritalar ve uydu fotoğraflarından yararlanılmıştır.



Şekil III. 2. Yağ birikim örnekleme bölgeleri.

III.2. Bulk Birikimin Örneklenmesi

Bulk birikim bulut içi ve bulut altı temizleme mekanizmaların işleyişi sonucu yüzeye ulaşan iyonların konsantrasyonları hakkında bilgi edinmenin yanı sıra, kuru birikiminden gelen katkıyı da incelemeyi amaçlar. Bulk birikim örnekleyici yağmur toplama kabı ve polietilen huni yağıştan hemen sonra alınarak yerlerine bir sonraki

yağış sonunda alınmak üzere yenileri yerleştirilmiştir. Yağış sonrası toplama kabı nitrat asitle ve deiyonize su ile yıkanmaktadır. Bulk birikim Marmara Üniversitesi Göztepe kampüsünde, 1.5 m yükseklikte, 20 cm çapında polietilen huni yardımıyla, polietilen kaplarda toplanmaktadır. Örneklerin saklanması ve analizi yağ birikiminde kullanılan yöntemle aynıdır.

Bulk birikime kuru birikimden gelen katkının belirlenmesi ve yağ birikimle farkının ortaya konması amacıyla bu bölgede kuru birikim örnekleme sisteminin yanında, yağ birikim sistemi kurularak yağ ve bulk birikim içerisindeki kimyasal kompozisyonlar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

III.3. Yağış Alt Olayların Örneklenmesi

Bir yağıştaki yağış alt olaylarının örneklenmesi, yağış başlangıcından bitimine kadar belirli aralıklarla alınan yağış örnekleri incelenerek, yağış suyundaki iyon konsantrasyonlarını ve pH değerini rüzgar hızı, rüzgar yönü gibi atmosfer şartları da göz önüne alarak zamanla değişimini incelemek amacıyla yapılır. Gerek uzun erişimi içeren meteorolojik olayların ve gerekse yöresel rüzgar hareketlerinin her bir alt olaydan gelen iyon konsantrasyonları üzerine etkilerini incelemek, bulut içi ve bulut altı temizleme mekanizmasının işleyişini anlaşılması, lokal ve global ölçekte kirletici kaynaklarının belirlenmesi açısından yağ ve bulk birikimden gelen iyon konsantrasyonunu incelemekten daha yararlı olabilir

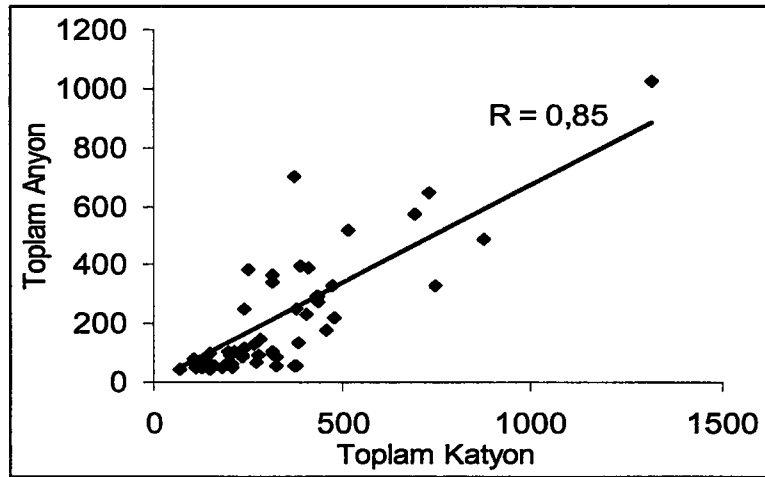
BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1. Bağcılar, Topkapı, Göztepe ve Maltepe Bölgelerinde Yaş Birikim Analizi.

IV.1.1. Yaş Birikimde İyon Konsantrasyonu

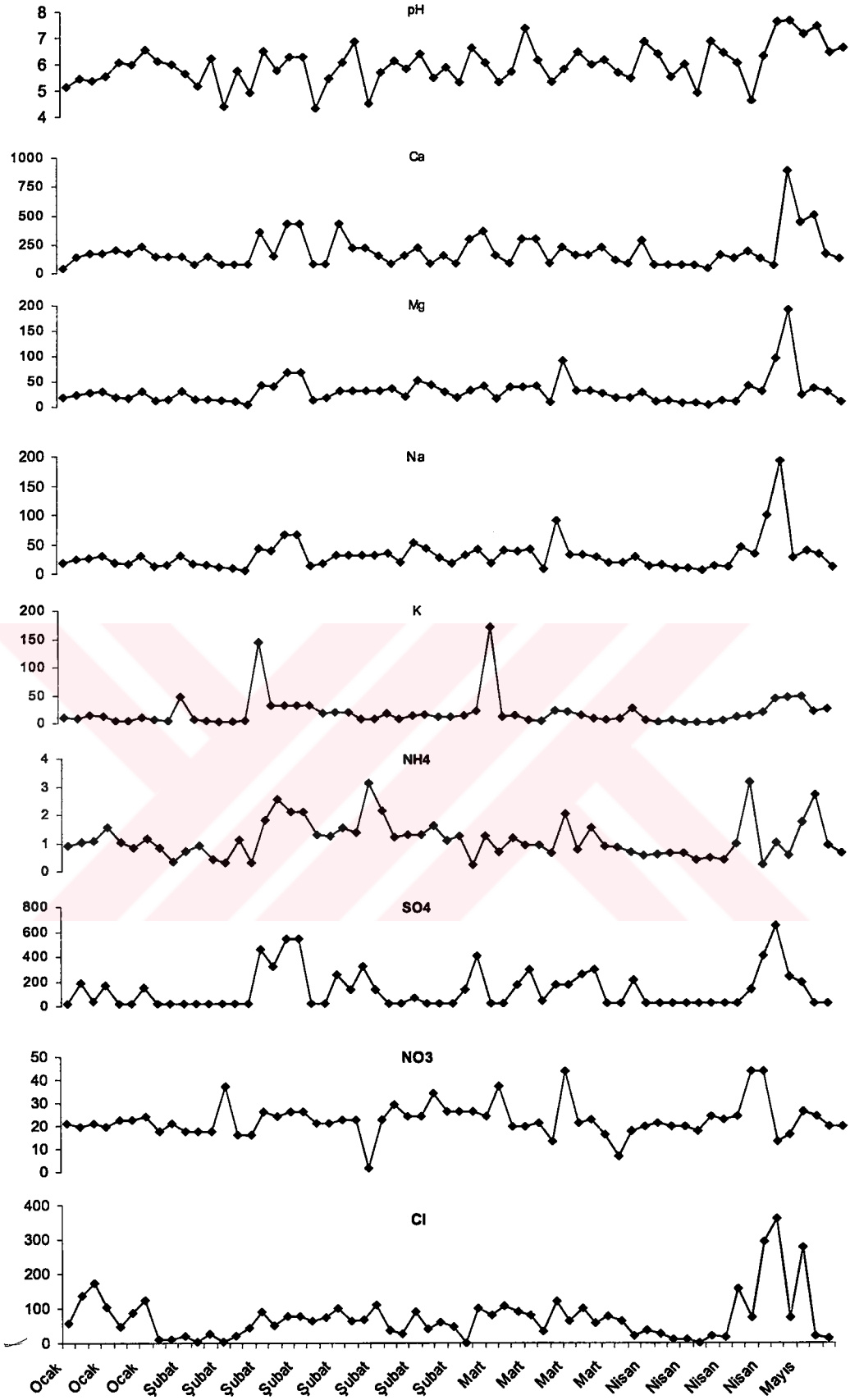
Dört bölgede toplanan yaş birikim örneklerindeki toplam iyon dengesi regresyon analizi kullanılarak kontrol edildi. Toplam anyon ve katyon arasında lineer regresyon analizini ifade eden grafik ve Pearson korelasyon katsayısı Şekil IV.1'de gösterilmiştir.



Şekil IV.1. Toplam Anyon ve Toplam Katyon Arasındaki Lineer Regresyon Eğrisi.

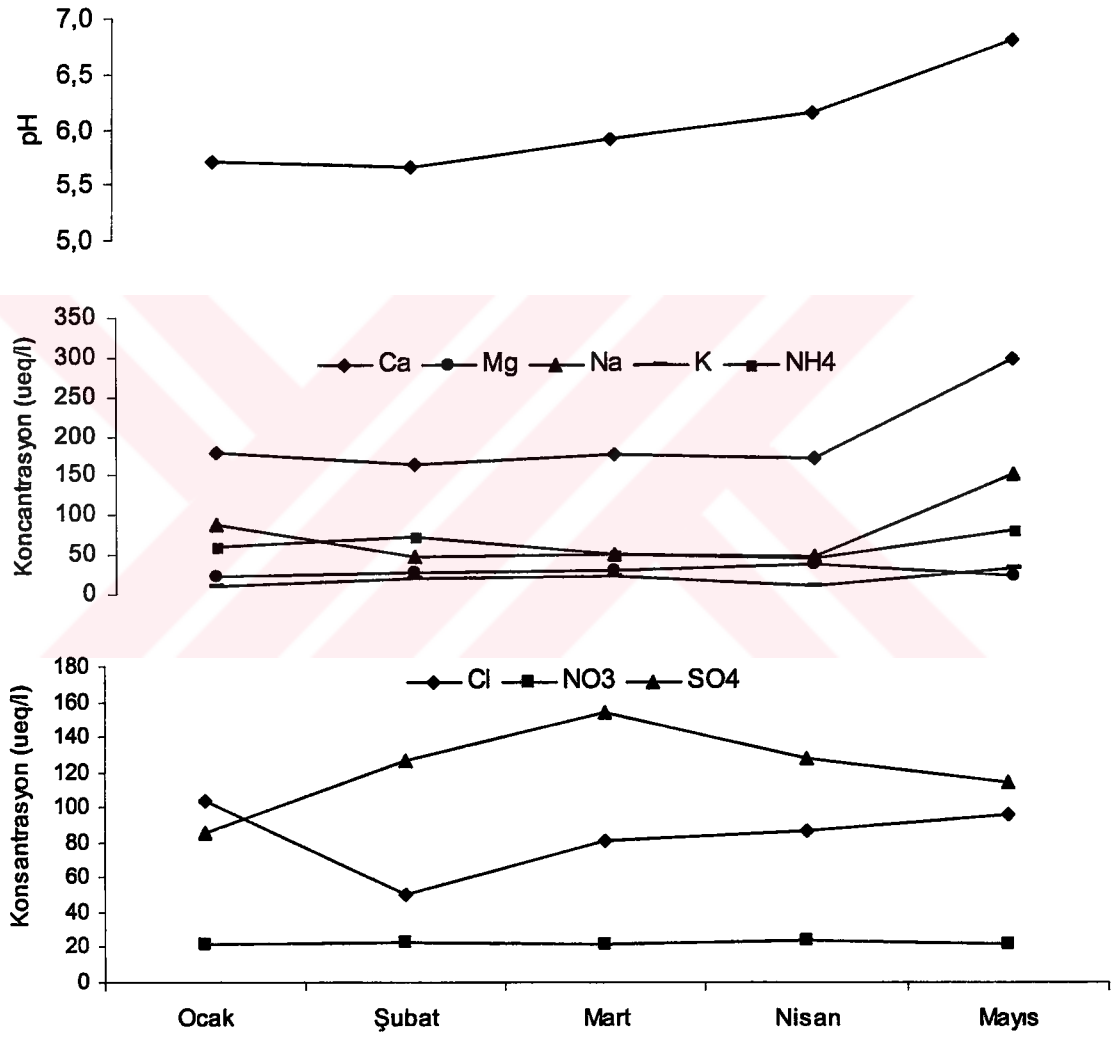
Bütün bölgeler için yaş birikimdeki ortalama pH değeri 5.88 bulunmuştur. Ortalama anyon konsantrasyon büyüklükleri $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ şeklinde olup değerleri

sırasıyla 126.6, 71,7 ve 22.4 $\mu\text{eq/l}$ 'dir. Ortalama kation konsantrasyon büyüklükleri ise ($\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$) sırasıyla 176, 61,5, 60.7, 29, 18.5 $\mu\text{eq/l}$ bulunmuştur. Genel olarak dominant anyon SO_4^{2-} , dominant katyon ise Ca^{2+} 'dur. Yüksek sülfat konsantrasyonunun nötrleşmesinde yüksek alkali konsantrasyonunun etkin olduğu söylenebilir. İstanbul'da Gülsoy ve arkadaşları (1999) [35], Ankara'da Tuncel ve Ungör (1995) tarafından gerçekleştirilen yaş birikim örneklerinde bu iyonlar arasında yüksek korelasyon bulunmuştur [32]. İyon konsantrasyonların pH değerlerin günlük değişimleri Şekil IV.2'de gösterilmiştir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} arasında örnekleme periyodu boyunca yüksek korelasyon hesap edilmiştir (0.70). Ca^{2+} ve pH'ın günlük değerleri arasında hesap edilen korelasyon katsayısı 0.54, Mg^{2+} ve pH için bu değer 0.43 olarak hesap edilmiştir. pH'ın diğer iyonlarla korelasyonu düşük bulunmuştur. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} konsantrasyonları örnekleme süresince benzer değişim göstermişler, bunun sonucu bu iyonlar arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir (0.76). Özellikle bu korelasyon Ocak ve Şubat aylarında en yüksek değerdedir (0.82). Ocak-Şubat döneminde toplanan yağış örneklerinde NH_4^+ ve SO_4^{2-} arasındaki korelasyon katsayısı 0.70 hesap edilmiştir. Çalışmalar SO_4^{2-} ve NH_4^+ 'ün atmosferik parçacıklarda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve NH_4NO_3 formunda bulunması yağışlarda bu iki iyon arasındaki korelasyonu artırdığını göstermiştir [65]. Kalan dönemde bu iyonlar arasındaki korelasyon düşük bulunmuştur. Diğer çalışmalarda gerçekleştirilen yaş birikim örneklerinde SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları arasında yüksek korelasyon hesap edilmiştir. Çubuk'ta (Ankara) kırsal alanda ve İstanbul'da gerçekleştirilen yaş birikim örneklerinde bu iyonlar arasında korelasyon katsayısı sırasıyla 0.89 ve 0.85 olarak bulunmuştur [68], [69]. Ocak-Şubat döneminde gerçekleşen yağışlarda çoğu iyon kalan döneme oranla benzer trend izledikleri belirlenmiştir. Örnekleme süresince Na^+ ve Cl^- iyonlarının benzer trend izlemesi sonucu bu iyonlar arasında korelasyon değeri 0.61 olarak hesap edilmiştir. Bu korelasyon Ocak-Şubat dönemi değeri 0.63'tür. Diğer araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda deniz suyunda Cl^-/Na^+ değeri 1.75 olarak bulunmuştur [57]. Bu çalışmada bu oran yaş birikimde ortalama 1.85 olarak hesap edilmiştir. Bu nedenle İstanbul'da gerçekleşen yağışlarda bu iki iyonun deniz kaynaklı olduğunu söylemek mümkündür. Na^+ ve Mg^{2+} iyonları arasında korelasyon değeri 0.52, Na^+ ve K^+ iyonları arasındaki korelasyon değeri 0.21 olarak hesap edilmiştir.



ŞekilV.2. Yaş Birikimde İyon Konsantrasyonu ve pH Değerlerinin Günlük Değişimi ($\mu\text{eq/l}$).

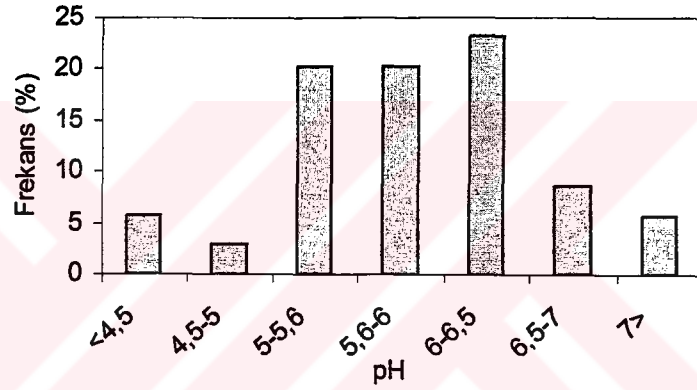
önemlidir. Bu nedenle dört bölge için pH ve iyonların aylık ortalama değerlerinin göre dağılım Şekil IV.3'de gösterilmiştir. Ocak-Mayıs 2001 periyodunda en düşük aylık pH değeri 5.64 değerle Şubat ayında ölçülmüştür. Bu ayda kalsiyum 162.9 $\mu\text{eq/L}$ değerle en düşük değeri almıştır. Bununla birlikte pH değeri İlkbahar ayında artış göstermiştir. pH ve nitrat aylık ortalama konsantrasyon değerleri arasında korelasyon 0.23 iken, pH ile sülfatın arasında korelasyon yoktur. pH ve Ca^{2+} aylık ortalama değerleri arasındaki yüksek korelasyon (0,91) nedeniyle, Ca^{2+} 'un asiditeyi nötralize eden temel bileşen olarak gösterilebilir. pH ın 6.8 olarak Mayıs ayında en yüksek değeri alırken, Ca^{2+} 'da en yüksek ortalama değere bu ayda ulaşmıştır (296.1 $\mu\text{eq/l}$).



Şekil IV.3. Yaş Birikimdeki İyonların Aylık Ortalama Konsantrasyon Değerleri.

Toprakta CaCO_3 formunda bol miktarda bulunan kalsiyum rüzgar erozyonu sonucu troposfere karışır. Yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonuna karşın İstanbul'daki yağışlardaki asiditenin düşük seviyede olmasının ana sebebi troposferde bol miktarda bulunan CaCO_3 parçacıklarına bağlı olarak yüksek Ca^{2+} konsantrasyonu gösterilebilir.

Yaş birikimdeki pH'ın frekans dağılımı Şekil II.V.4'te gösterilmiştir. Toplam yağış sayısının % 29'unu içeren pH değeri 5.6 dan küçük asidik yağış sayısı 20'dir. Asidik yağışlardaki bütün Ca^{2+} değerleri bütün yağışlar için hesap edilen ortalama Ca^{2+} değerinden düşüktür. Asidik ve alkali yağışlardaki ortalama Ca^{2+} değerleri sırasıyla 108 $\mu\text{eq/l}$ ve 213.5 $\mu\text{eq/l}$ bulunmuştur. pH değeri 6 - 6.5 arasında yer alan yağışlar %23.2 frekans değeriyle en yüksek sıklıkta gerçekleşen yağışlardır.

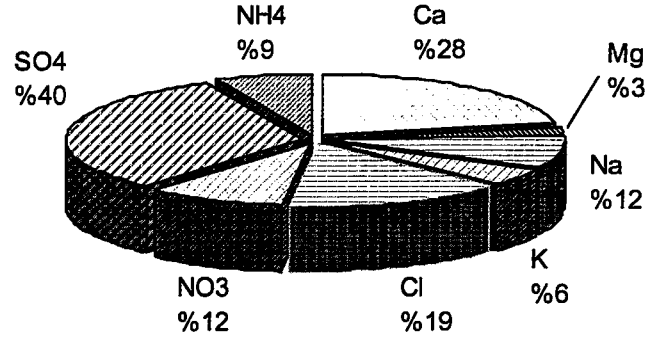


Şekil IV.4. Yaş Birikimdeki pH Değerlerinin Frekans Dağılımı.

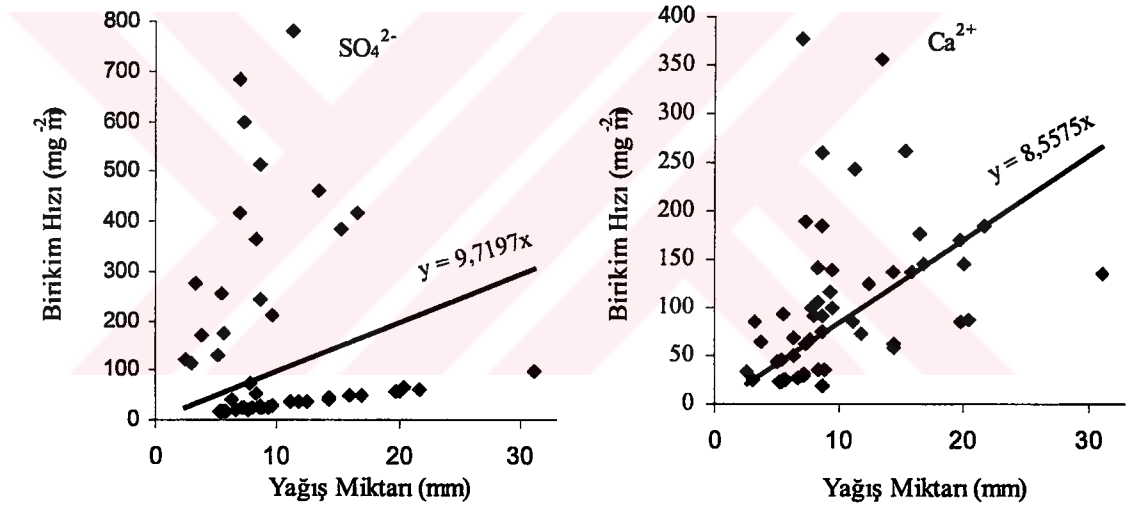
İyonların günlük birikim hızı bir yağıştaki iyon konsantrasyonu ile yağış miktarının çarpımıyla bulunur. Bütün iyonların ortalama günlük birikim hızlarının yüzdeleri Şekil IV.5'de gösterilmiştir. SO_4^{2-} iyonu en yükseğe sahiptir. Bu iyonun ortalama günlük birikim hızı 146.4 $\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$ olarak hesap edilmiştir. Diğer etkin iyon olan Ca^{2+} 'un birikim hızı 101.8 $\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$ bulunmuştur. Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının birikim hızları sırasıyla 68.1, 44.1, 44, 31.3, 21.5, 9.5 $\text{mg m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak hesap edilmiştir. Bütün iyonların günlük birikim hızları ile yağış miktarları arasında düşük korelasyon değerleri hesap edilmiştir. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonlarının günlük birikim hızları ile yağış miktarları arasındaki korelasyon eğrisi Şekil IV.5'de verilmiştir. Korelasyondaki sapma yağış miktarı yönündedir. Artan yağış miktarının yağışlardaki iyon konsantrasyon değerlerini düşürdüğü söylenebilir. Yağış başlangıcında alınan örneklerde bütün iyonların en yüksek konsantrasyona ulaştığı, yağışın ilerleyen bölümlerinde iyonların konsantrasyon değerlerinin düştüğü

belirlenmiştir. Yağış miktarındaki artış, iyon konsantrasyon değerlerini düşürme yönünde etkili olmaktadır (Bkz. Bölüm IV. 3).

a)



b)



Şekil IV 5. a) İyonların Ortalama Günlük Birikim Hızlarının Yüzdeleri b) SO₄²⁻ ve Ca²⁺ İyonlarının Günlük Birikim Hızları ile Yağış Miktarları Arasındaki Lineer Korelasyon Eğrileri.

IV.1.2. İyon Kaynaklarının Belirlenmesi

Bölüm II.1.4'te yağıştaki kimyasal kompozisyonlara denizin ve toprağın katkısını belirlenmesi amacıyla iyonların zenginleştirme faktörlerini hesaplayan denklem verilmişti. Asidik (pH<5.6) ve alkali (pH>5.6) yağışlardaki iyonların, referans element olarak sodyum kullanılarak denize göre ortalama zenginleştirme faktörleri ve konsantrasyonları Tablol IV.1'de gösterilmiştir.

**Tablo IV.1 Yağışlarda Ortalama pH Değerleri ve Zenginleştirme Faktörleri. (a) Asidik
(b) Alkali Yağışlar.**

a)	Konsantrasyon ($\mu\text{eq/l}$)	ZF	b)	Konsantrasyon ($\mu\text{eq/l}$)	ZF
pH	5.10	-	6.27	-	-
Ca^{2+}	108	73.2	213.5	135.8	
Mg^{2+}	18.8	1.9	35.2	3.2	
Na^+	58.9	-	62.3	-	
K^+	18.9	25.4	18.3	17.4	
Cl^-	63.5	1.2	77.8	1.2	
NO_3^-	21.4	-	22.4	-	
SO_4^{2-}	38,5	5.9	167.9	26.7	
NH_4^+	61.2	-	61.2	-	

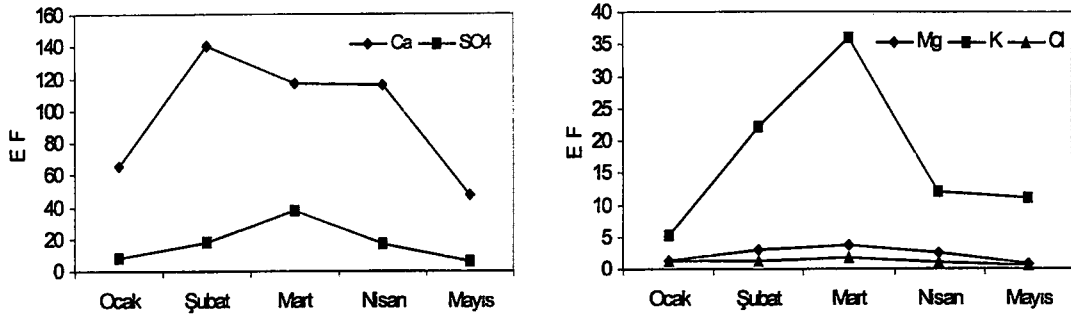
Bu çalışmada Brewer (1975) tarafından hesap edilen deniz yüzey suyundaki iyonların konsantrasyon değerleri kullanılmıştır [57].

Asidik ve alkali yağışlar arasında, SO_4^{2-} 129.4 $\mu\text{eq/l}$ değerle en yüksek farka sahipken, NH_4^+ için bu fark sıfırdır. K^+ dışında alkali yağışlardaki bütün iyonların zenginleştirme faktörleri asidik yağıştaki iyonların zenginleştirme faktörlerinden yüksektir. Bu iki yağış türü arasında, deniz dışı kaynaklara sahip ve alkalite üzerinde en etkin iyon olan Ca^{2+} 'un zenginleştirme faktörü en büyük farkı oluşturmuştur. Asidik ve alkali yağışlardaki toplam anyonların toplam katyonlara oranı sırasıyla 1.48 ve 1.72 hesap edilmiştir.

Yağışlardaki Ca^{2+} iyonunun zenginleştirme faktörü değerleri 11.5 ile 437. arasında değişen değerler alması bu iyonun %99 oranında toprak kaynaklı olduğunu göstermiştir. Mg^{2+} 'un yaklaşık yarı miktarı denizden kaynaklandığı, K^+ 'un yüksek zenginleştirme faktörü bu iyonun ana kaynağının toprak olduğunu göstermiştir. Yağışlardaki SO_4^{2-} 'ın zenginleştirme faktörleri 1.1 ile 93.9 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu iyon ortalama %81 oranında antropojenik kaynaklara sahiptir.

Bazı iyonların ortalama zenginleştirme faktörlerinin aylara göre dağılımı Şekil IV.6.'da verilmiştir. SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} ve Cl^- iyonlarının zenginleştirme faktörleri sırasıyla 37.6, 36.5, 3.7 ve 1.9 olarak en yüksek Mart ayında bulunmuştur. Aynı zamanda SO_4^{2-} 'ün aylık ortalama konsantrasyonunun Mart ayında en yüksek değere

ulaşması (Bkz. Şekil IV.3) bu iyonun anropojenik kaynaklarında bu ayda önemli ölçüde artış olduğunu göstermektedir. Ca^{2+} iyonunun zenginleştirme faktörü Şubat ayında en yüksek değere ulaşmıştır (128.2).



Şekil IV.6. Bazı iyonların zenginleştirme faktörlerinin aylara göre dağılımı

Bölüm II.1.5’de çok değişkenli istatistik analizi hakkında verilen bilgiler doğrultusunda, bütün bölgelerde gerçekleşen yağışlardaki iyonların faktör analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda hesap edilen varimax rotasyon faktörlerin özdeğerleri Tablol IV.2’de, faktörlere göre iyon yükleri Tablol IV 3.’de verilmiştir. SPSS istatistik programı kullanılarak değişkenler altı faktörde gruplandırılmıştır. Sadece 1. ve 4. faktörlerin öz değerlerinin 1’den büyük olması, yalnızca bu faktörler üzerinde değerlendirme yapılmasını gerekli kılmaktadır. 1 nolu faktör data setinin toplam değişkenliğinin % 32’sinden 4 no’lu faktör % 36’sından sorumludur (Tablo IV.2). 1 no’lu faktörde Mg^{2+} , Na^+ ve Cl^- iyonların yükleri 0.5’ten büyüktür. Bu nedenle bu iyonları bir grup altında toplamak gerekir. 4 no’lu faktörde ise Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve Mg^{2+} iyonlarının yükleri 0.5’ten büyüktür ve bu iyonlar diğer grubu oluştururlar. Bu sonuçlar ortalama zenginleştirme faktörleri sırasıyla 1.2 ve 2.5 olarak hesap edilen Cl^- ve Mg^{2+} iyonları ile birlikte (Bkz. Tablol IV.1) Na^+ iyonunun ortak kaynaklarının deniz olduğunu göstermektedir.

Tablo IV.2. Varimax Rotasyon Sonucu Faktörlerin Özdeğerleri.

No	Özdeğer	Yüzde	Toplam Yüzde
1	1.80	32	32.25
2	0.61	11	43.23
3	0.66	12	55.08
4	1.99	36	90.78
5	0.44	8	98.67
6	0.10	2	100.46
7	0.02	0.4	10.89
8	- 0.01	- 0.2	100.69
9	- 0.04	- 0.7	100.00

CaSO₄ parçacıklarından dolayı Ca²⁺ ve SO₄²⁻ arasında oluşan yüksek korelasyon (Bkz. Bölüm IV.1.1), Mg²⁺,un deniz kaynaklı olduğu kadar yaklaşık yarı miktarının topraktan gelmesi ve Ca²⁺,un tamamının toprak kaynaklı olması (Bkz.Tablol IV.1) bu iyonların bir diğer faktör grubunu oluşturmasına neden olmuştur.

Tablo IV.3. Faktörlere Ait Değişkenlerin Yükleri.

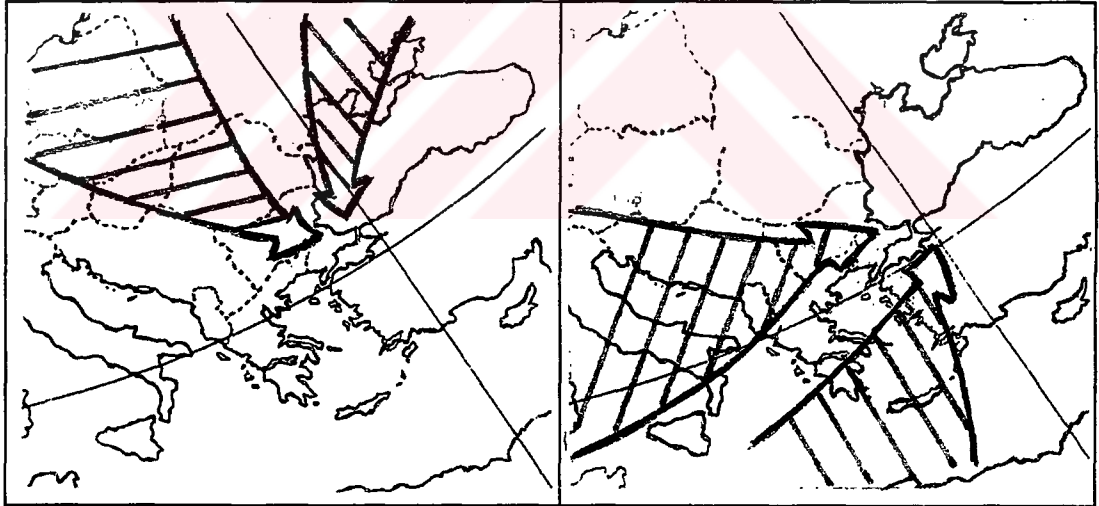
Değişken	Fak. 1	Fak. 2	Fak. 3	Fak. 4	Fak. 5	Fak. 6
Ca ²⁺	0.41	- 0.15	- 0.15	0.69	0.13	- 0.28
Mg ²⁺	0.65	0.01	- 0.04	0.67	- 0.12	0.08
Na ⁺	0.70	- 0.22	- 0.05	0.14	0.25	0.08
K ⁺	0.13	- 0.12	- 0.57	0.20	0.17	- 0.01
NH ₄ ⁺	0.23	0.31	- 0.10	0.20	0.49	- 0.01
SO ₄ ²⁻	0.23	- 0.18	- 0.08	0.88	0.25	0.08
Cl ⁻	0.76	0.04	- 0.03	0.41	0.04	0.10
NO ₃ ⁻	- 0.03	0.13	- 0.54	-0.04	- 0.04	- 0.01
H ⁺	- 0.09	0.61	- 0.05	- 0.13	0.09	0.01

IV.1.3. Yağışların Siklon Yörüngelerine Göre İyon Analizi

Bölgedeki yağış kimyası üzerinde siklon etkisinin araştırılması amacıyla örnekleme periyodu boyunca 00 GMT yüzey haritaları, 500 hPa jeopotansiyel yükseklik haritaları ve uydu fotoğraflarından yararlanıldı. Siklonlar yörüngelerine göre 2 guruba ayrıldı.

1 no'lu siklon grubu: Doğu Avrupa'dan özellikle Rusya'dan kaynaklanan, Kara Denizi geçerek Türkiye'ye ulaşan siklonlar bu gruptadır. Ayrıca kuzeybatı ve Orta Avrupa'dan kaynaklanan, Balkanlar üzerinden kuzey batı yönünden Türkiye'ye ulaşan siklonlar da bu gruptadır.

2 no'lu siklon grubu: Orta Akdeniz üzerinden, Genova körfezinden İtalya, Yunanistan ve Ege Denizi üzerinden Türkiye'ye ulaşan siklonları içermiştir. Ayrıca Afrika'nın kuzeyinden kaynaklanan, Doğu Akdeniz'i geçerek güney veya güneybatı yönünden Türkiye'ye ulaşan siklonlar da bu gruba dahil edilmiştir (Şekil IV.7). Bu gruplandırma, bölgede dominant siklon gruplarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalardaki sonuçlar dikkate alınarak yapılmıştır [70].



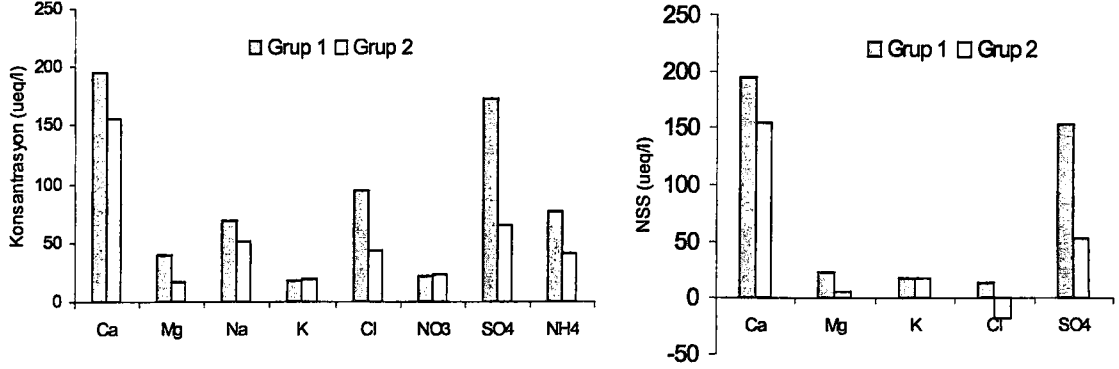
a)

b)

Şekil IV.7. 500 hPa Jeopotansiyel Yükseklikte Yörüngelerine Göre a) 1 No'lu Siklon Grubu b) 2 No'lu Siklon Grubu.

Şekil IV.8 yaş birikimdeki siklonlara göre ortalama iyon konsantrasyon ve NSS konsantrasyon değerlerini göstermektedir. Grup 1 de K^+ ve NO_3^- iyonları dışında bütün iyonlar grup 2 deki yağışlardaki ortalama iyon konsantrasyon değerlerinden daha yüksektir. 1 no'lu siklon gurubunda sülfatın toplam ve NSS konsantrasyonu 2

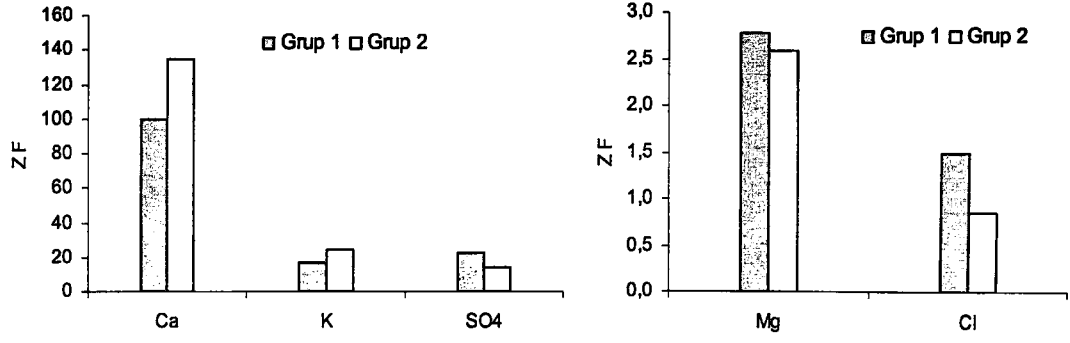
no'lu siklon grubuna oranla sırasıyla %44 ve %46 daha fazladır. Bu nedenle 1 no'lu siklon grubunun izlediği yörüngede bulunan Doğu ve Orta Avrupa ülkelerinde endüstriyel kaynaklı emisyonun SO_4^{2-} konsantrasyonunu artırdığı söylenebilir.



Şekil IV.8. Siklonlara Göre Yağışlardaki Ortalama İyon Konsantrasyon ve NSS Konsantrasyon Değerleri.

Grup 2' de Cl^- 'un ortalama ZF değeri 1'den küçük olduğu için, bu iyonun ortalama NSS konsantrasyon değeri bu grupta negatiftir. K^+ dışında bütün iyonların grup 1'deki ortalama NSS konsantrasyon değerleri grup 2'den daha yüksektir. Grup 2'deki siklonların yörüngeleri grup 1'deki siklonların yörüngelerine oranla yoğun endüstri ve karasal bölgelerden daha uzak oldukları için grup 2 siklonlarındaki Ca^{2+} ve SO_4^{2-} NSS konsantrasyon değerleri daha düşüktür. Deniz, sülfatın ana kaynağı değildir. Sülfatın denize göre ZF 1.7'den küçük olan yağışların tamamı grup 2'deki siklonlara aittir. Bu nedenle grup 2 deki yağışlarda denizden kaynaklanan sülfat yüzdesi grup 1'e oranla daha yüksektir. Grup 1'deki yüksek sülfat konsantrasyonuna rağmen grup 2'ye oranla daha yüksek anyon konsantrasyonu, yağışlardaki asiditeyi nötrleştirdiğinden siklon gruplarındaki pH değerleri arasında dikkate değer bir fark gözlenmemiştir.

İyonların ZF'lerinin siklon gruplarına göre dağılımı Şekil IV 9.'da verilmiştir. Karasal kaynaklı olan Ca^{2+} ve K^+ iyonlarının ZF'leri Grup 1'deki değerlerinden daha yüksek hesap edilmiştir. Bu iyonların grup 2'deki deniz dışı yüzde değerleri grup 1'den daha fazladır. Bununla birlikte endüstriyel kaynaklara sahip SO_4^{2-} ve deniz kaynaklı Cl^- iyonları grup 1'de daha yüksek ZF'ye sahip olmaları, bu iyonların grup 1'de daha yüksek deniz dışı yüzde değerlere sahip olduklarını gösterir.



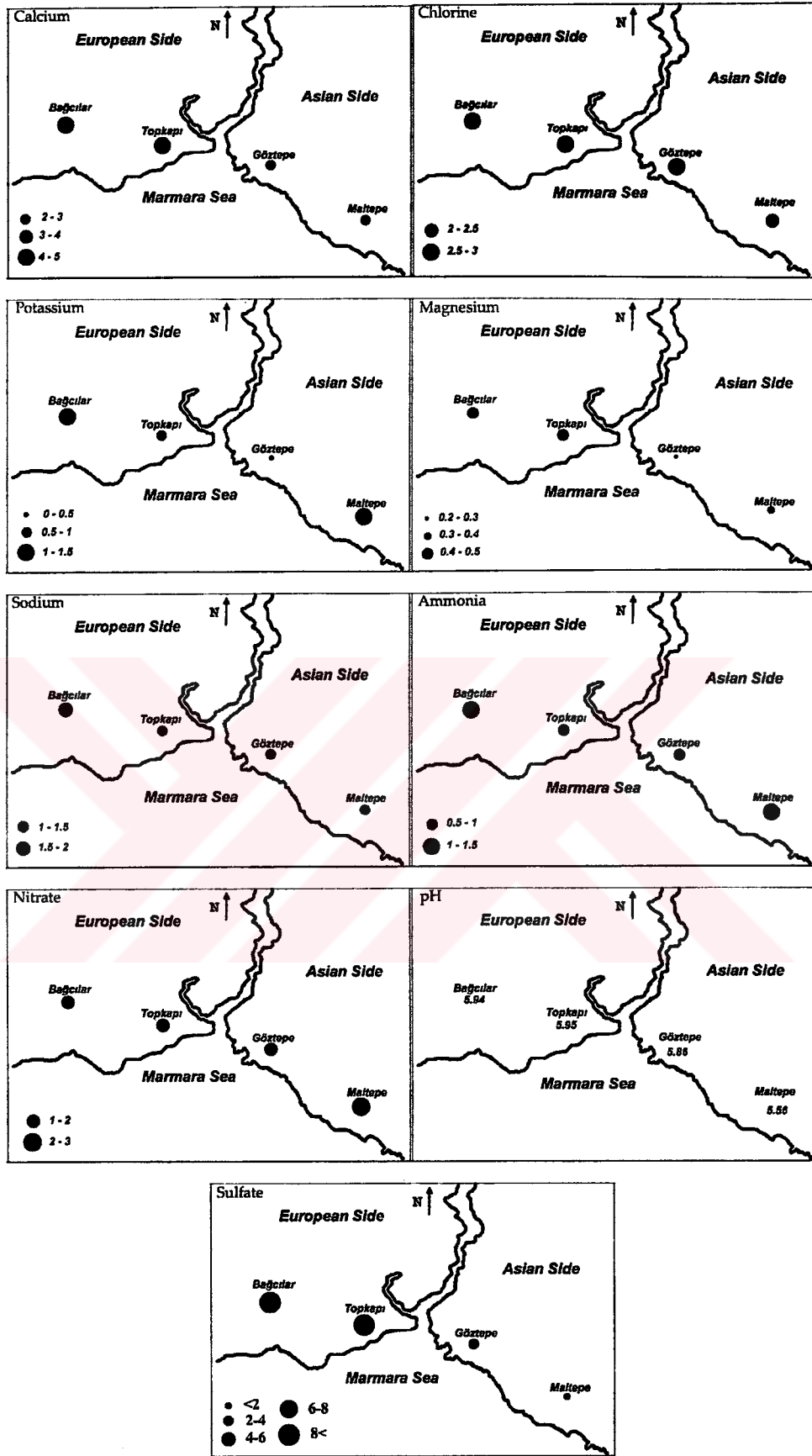
Şekil IV.9. İyonların ZF'lerinin Siklon Gruplarına Göre Dağılımı

IV.1.4. Yağışların Örnekleme Bölgelerine Göre İyon Analizi

İyon konsantrasyon değerlerinin örnekleme bölgesine göre dağılımı Şekil IV.10'da gösterilmiştir. İstanbul'un Avrupa yakası Anadolu yakasına oranla daha yüksek nüfus ve endüstriyel yoğunluğa sahiptir ve Avrupa yakasında ısınma amaçlı kullanılan fosil yakıt ve endüstriyel aktivitelerden daha fazla SO₂ emisyonu gerçekleşir. Bu durum Avrupa yakasındaki yağışlarda SO₄²⁻ konsantrasyonu Asya yakasına oranla daha yüksek bulunmasının bir nedeni olarak gösterilebilir. Asya yakasındaki yağış örneklerindeki ortalama Ca²⁺ konsantrasyonun daha düşük olmasının bir sonucu olarak, Avrupa yakasındaki yağışlarda daha yüksek SO₄²⁻ konsantrasyonuna karşın, Asya yakasındaki yağışların ortalama pH değeri bir miktar daha düşük bulunmuştur.

Ana kaynağı troposferdeki toz parçacıkları olan Ca²⁺ ve K⁺ iyonları Avrupa yakasındaki yağışlarda daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Avrupa yakasındaki bina yapımı ile ilgili aktivitelerin Asya yakasına oranla daha fazla olması, şehrsel sedimentlerde ve yapı malzemelerinde bol miktarda bulunan bu elementlerin, Avrupa yakasındaki yağış örneklerinde daha yüksek konsantrasyonda bulunmasının bir nedeni olarak gösterilebilir. SO₄²⁻, Ca²⁺ ve K⁺ iyonlarının zenginleştirme faktörleri Avrupa yakasında daha yüksek bulunmuştur.

NO₃⁻ ve ana kaynağı deniz olan Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının ortalama konsantrasyon değerlerinde bölgeler arasında dikkate değer fark gözlenmemiştir. Göztepe bölgesinde yaklaşık yarı miktarı denizden kaynaklanan Mg²⁺ ile tamamı deniz kaynaklı Cl⁻ iyonlarının ortalama zenginleştirme faktörleri diğer bölgelere oranla daha düşük bulunmuştur.

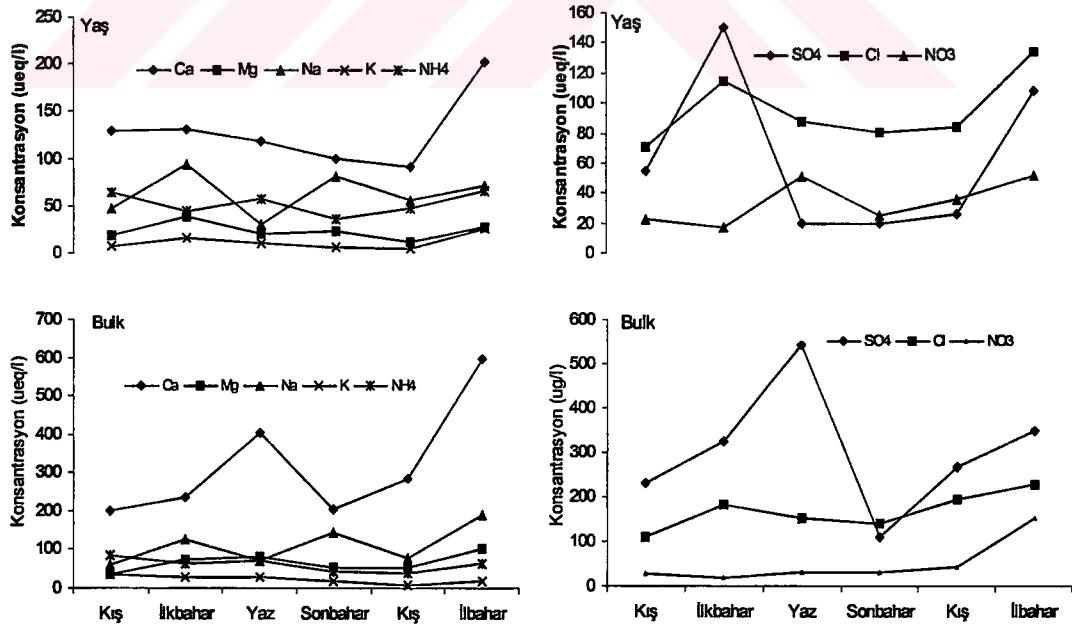


Şekil IV.10. Örneklem Bölgelerine Göre Yaş Birikimindeki Ortalama İyon Konsantrasyon Değerleri (mg/l).

Yer yer tarımsal faaliyetlerin olduğu, şehir merkezine nispeten daha uzak olan Bağcılar ve Maltepe bölgelerinde diğer bölgelere oranla daha yüksek NH_4^+ konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.

IV.2. Bulk Birikim

Bulk birikim, yağ ve aynı zamanda kuru birikimi de içerdiği için bu birikimdeki kimyasal bileşenler yağ birikimdeki kimyasal bileşenlerden daha yüksek konsantrasyonda bulunur. Bulk birikimdeki NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonları yağ birikimden %30 dan daha fazla bulunmuştur. Bulk birikimdeki SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ve Na^+ iyonlarının yağ birikimden % 62 ile %36 arasında değiştiği hesap edilmiştir. 2000 Kış ve 2002 İlkbahar dönemleri arasında örneklenen yağ ve bulk birikimdeki iyonların aylık ortalama konsantrasyon değerlerinin mevsimlere göre değişimi Şekil IV.11'de gösterilmiştir. Yağ birikimde Ca^{2+} 'un en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri 2002 ilkbaharında ölçülmüştür (201 $\mu\text{eq/l}$). Ca^{2+} iyonu her iki birikimde de en yüksek değere 2002 İlkbaharında ulaşmıştır. 2001 ve 2002 ilkbahar dönemlerinde SO_4^{2-} 'ın en yüksek değerlerine ulaşmıştır (150 $\mu\text{eq/l}$, 108.3 $\mu\text{eq/l}$). 2001 Yaz ve İlkbahar dönemlerinde SO_4^{2-} 'ın en düşük değerleri 19.7 ve 19.7 $\mu\text{eq/l}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil IV.11. Yağ ve Bulk Birikimdeki İyon Konsantrasyonunun Mevsimsel Dağılımı.

Genel olarak SO_4^{2-} iyonu ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının en az olduğu sıcak dönemlerde en düşük değerler aldığı görülmüştür. Atmosferde yüksek konsantrasyondaki kimyasal bileşenler yüksek oranda kuru birikim yapabildikleri gibi, kuru birikim süresi de bu tür kimyasal bileşenlerin bulk birikimde yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olabilmektedir.

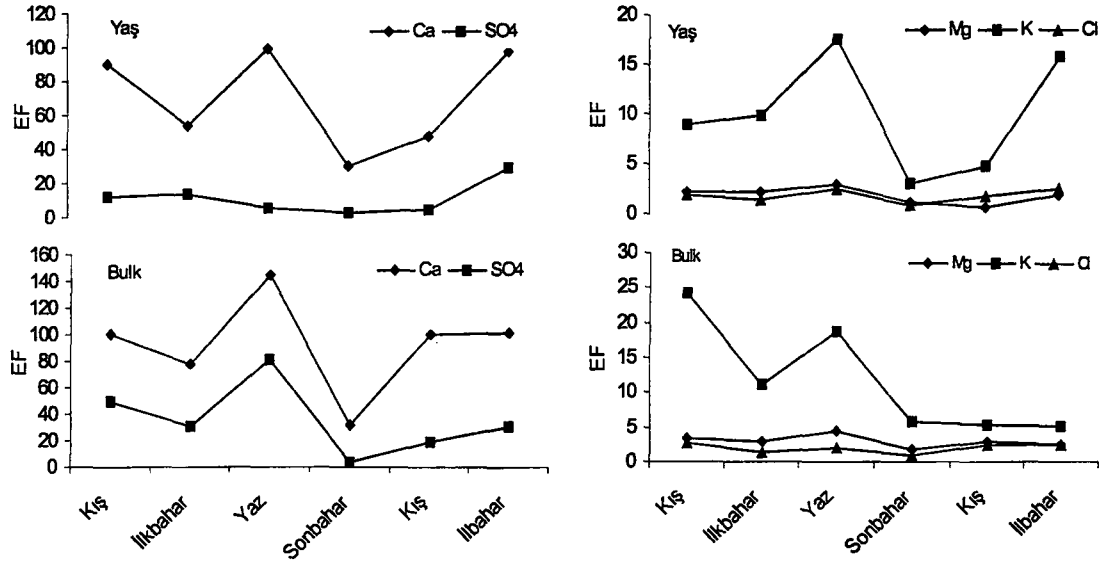
Yaz mevsiminde yağış sayısı başına düşen kuru birikim süresi diğer mevsimlere oranla uzun olması nedeniyle bu mevsimde, SO_4^{2-} ve Ca^{2+} un bulk birikim konsantrasyonu yüksek bulunmuştur. Küçük parçacıklar atmosferde ikincil kirleticiler olarak gaz-parçacık dönüşüm prosesi yoluyla oluşurlar ve asit birikimde önemli rol oynarlar. Rüzgar erozyonu sonucu oluşan ve büyük oranda kalsiyum, potasyum ve magnezyum içeren büyük parçacıklar küçük parçacıklara göre daha yüksek kuru birikim hızına sahiptirler. Bununla birlikte sülfat parçacıklarının ve SO_2 gibi gazların şehir atmosferinde yüksek konsantrasyonda bulunmaları nedeniyle SO_4^{2-} iyonu bulk birikimde yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Göztepe’de örneklenen bulk ve yağ birikimdeki iyonların konsantrasyon değerleri arasındaki Pearson korelasyon katsayıları Tablo IV.4’de verilmiştir.

Tablo IV.4. Ocak 2001 – Mayıs 2002 Döneminde Göztepe’de Yağ, Bulk ve Kuru Birikimdeki İyonlar Arasındaki Pearson Korelasyon Katsayıları (n=60).

	Ca^{2+}	Mg^{+}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	NH_4^{+}
Ca^{2+}	1, 1, 1	0.21, 0.38, 0.42	0.25, 0.62, 0.75	0.43, 0.52, 0.41	0.08, 0.68, 0.82	0.20, 0.81, 0.53	0.28, 0.77, 0.83	0.16, -0.11, 0.14
Mg^{+}		1, 1, 1	0.53, 0.56, 0.36	0.32, 0.17, -0.07	0.80, 0.59, 0.34	-0.07, -0.06, -0.23	0.28, 0.51, 0.33	0.35, 0.60, 0.33
Na^{+}			1, 1, 1	0.64, 0.51, 0.32	0.45, 0.78, 0.88	-0.09, 0.43, 0.45	0.46, 0.57, 0.67	-0.18, -0.23, 0.33
K^{+}				1, 1, 1	0.38, 0.44, 0.33	0.19, 0.64, 0.41	0.48, 0.45, 0.30	-0.29, -0.16, -0.08
Cl^{-}					1, 1, 1	0.00, 0.46, 0.60	0.82, 0.83, 0.75	0.18, 0.04, 0.24
NO_3^{-}						1, 1, 1	-0.16, 0.53, 0.42	0.33, -0.06, 0.1
SO_4^{2-}							1, 1, 1	0.13, 0.08, 0.51
NH_4^{+}								1, 1, 1

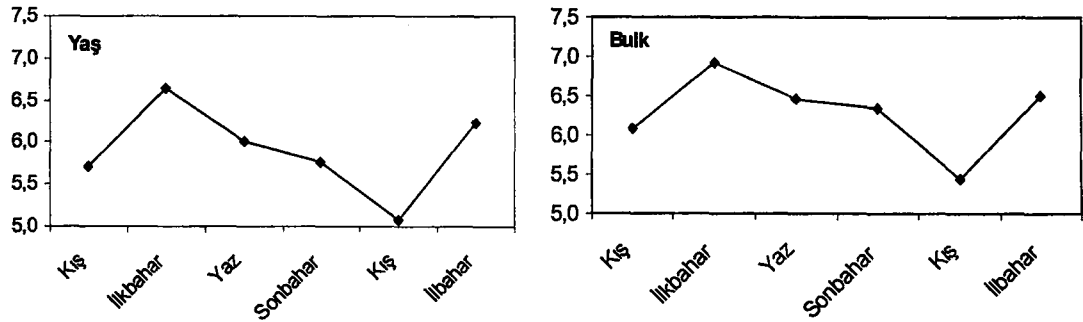
Bulk ve kuru birikimde sülfat, kalsiyumla yüksek korelasyona sahiptir. Yaş, bulk ve kuru birikimde kalsiyum ve sülfat arasındaki korelasyon katsayıları sırasıyla 0.28, 0.77 ve 0.83 olarak hesap edilmiştir. CaSO_4 parçacıklarının kuru birikim üzerinde önemli rol oynadıkları söylenebilir. Bulk ve yaş birikimin pH değerleri sırasıyla 6.27 ve 5.67 bulunmuştur. Yaş birikime oranla bulk birikimdeki yüksek sülfat konsantrasyonuna rağmen, bulk birikimdeki yüksek kalsiyum ve magnezyum değerlerinin bulk birikimde alkaliteye neden olduğu söylenebilir. Bulk ve yaş birikimdeki kalsiyum ve potasyum arasındaki korelasyon değerleri 0.53 ve 0.43 hesap edilmiştir. Kalsiyum ve potasyumun toprak orijinli büyük parçacıklarda bulunmaları ve bu parçacıkların yüksek kuru birikim hızına sahip olmaları nedeniyle bulk birikimde bu iyonlar arasındaki korelasyon yaş birikime oranla daha yüksek bulunmuştur. Farklı kaynaklara sahip olmalarına rağmen bulk ve kuru birikimdeki çoğu iyon arasında yüksek korelasyon bulunmuştur. Büyük oranda toprak orijinli olan Ca^{2+} deniz orijinli olan Na^+ , Cl^- ve yaklaşık yarı miktarı denizden kaynaklanan Mg^{2+} arasında bulk ve kuru birikim için hesap edilen korelasyon yaş birikime oranla daha yüksek bulunmuştur. Yaş birikimde Ca^{2+} un Na^+ ve Cl^- gibi farklı kaynaklara sahip diğer iyonlarla korelasyonu düşük değerdedir. Bulk ve kuru birikimdeki kimyasal bileşenlerin konsantrasyon değerleri kuru birikim süresine bağlıdır. Bir bulk birikime ait kuru birikim miktarı bulk örnekleme hunisinin açık ortamda kaldığı süreye bağlıdır ve uzun süre kuru birikime maruz kalmış bulk örneklerinde yüksek iyon konsantrasyonu gözlenebilir. Bu açıdan pek çok iyonun konsantrasyonu örnekleme süresine bağlı olarak benzer değişim göstermesi, bulk ve kuru birikimdeki iyonlar arasında korelasyonun yüksek bulunmasına neden olmuştur.

Yaş ve bulk birikimde bazı iyonların mevsimsel ortalama zenginleştirme faktörleri Şekil IV.12’de gösterilmiştir. Bulk ve yaş birikimdeki ZF’leri arasında en yüksek farkı Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları oluşturmuştur. Bu nedenle bulk birikimdeki iyonlara deniz dışı kaynakların katkısının yaş birikime oranla daha fazladır. Bütün iyonların bulk birikimdeki ortalama ZF’leri, yaş birikime oranla daha yüksek hesap edilmiştir.



Şekil IV.12. Yaş ve Bulk Birikimde Bazı İyonların Mevsimsel Ortalama Zenginleştirme Faktörleri.

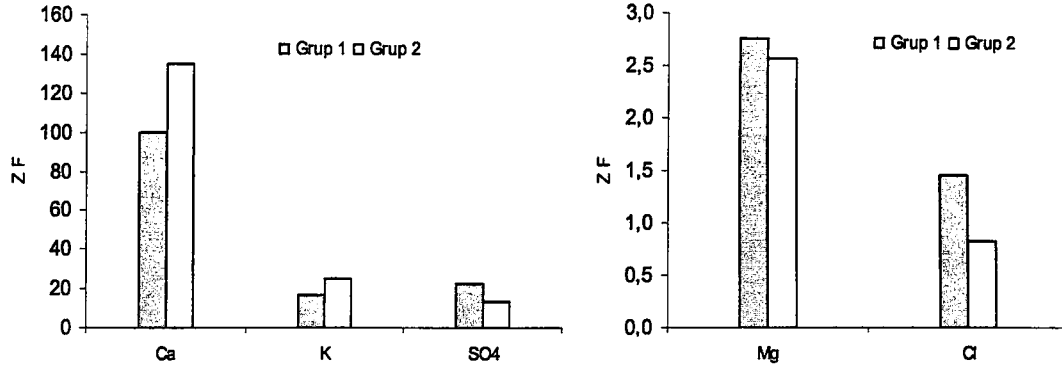
Yaş ve bulk birikimdeki en yüksek mevsimsel ortalama pH değerleri 2001 İlkbaharında (6.64, 6.92), en düşük 2001 Kışında (5.08, 5.43) ölçülmüştür. Her iki birikimin mevsimsel ortalama pH değerlerinde benzer değişim gözlemlenmiştir (Şekil IV.13). Bütün mevsimler için bulk birikimdeki pH değerleri yaş birikime oranla daha yüksek bulunmuştur. Bulk birikimdeki yüksek konsantrasyona sahip Ca^{2+} iyonunun alkaliteye neden olduğu söylemek mümkün.



Şekil IV.13. Göztepe’de Yaş ve bulk birikimdeki mevsimsel ortalama pH değerleri.

Bulk ve yaş birikimdeki pH değerlerinin frekans analizi Şekil IV.14’de verilmiştir. Yağış olaylarının % 43’ünün pH değeri 5.6’dan düşük bulunmuştur. Bulk birikimde

asidik yağışlar tüm bulk birikimin sadece % 20'sini oluşturmuştur. Bulk birikimde alkali yağışların sayısı yağ birikimden dikkate değer oranda fazladır. Yağ birikimde en yüksek frekansı % 27 ile 5 - 5.6 pH aralığı oluştururken, bulk birikimde % 30 değerle 6 – 6.5 pH aralığı en yüksek frekansı oluşturmuştur. Bulk birikimde pH değeri 7'den büyük, alkalitesi oldukça yüksek denebilecek yağışların frekansı %23 iken, yağ birikimdeki alkalitesi yüksek yağışların frekansı sadece %10'dur.



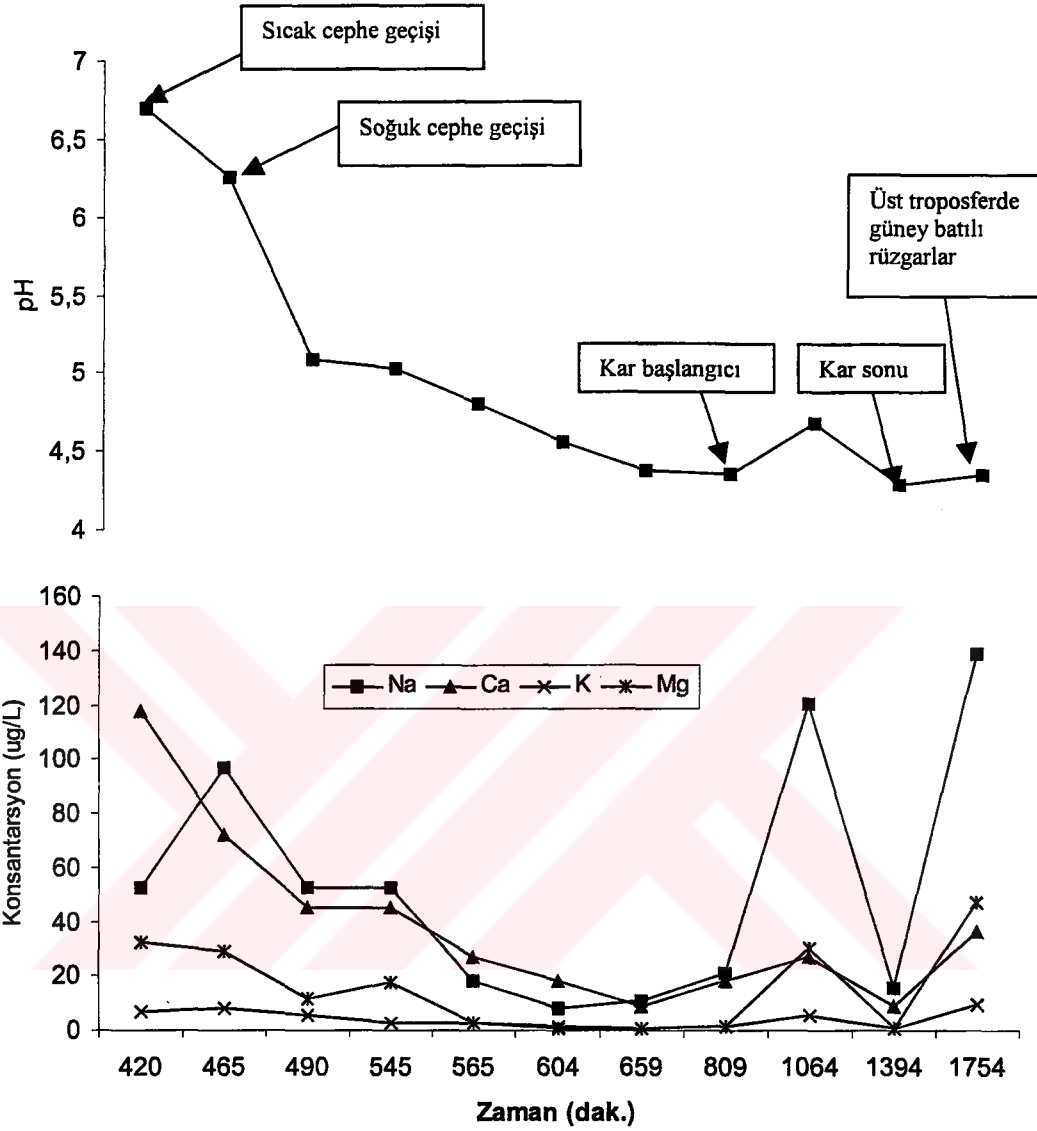
Şekil IV.14. Göztepe'de Yağ ve Bulk Birikim İçin pH Frekans Dağılımı

Türkiye'nin farklı şehirlerinde gerçekleştirilen yağ ve bulk çalışmalarının ortalama pH değerleri 5.6'dan yüksek bulunmuştur [35], [58], [59], [60].

IV.3. Yağış Alt Olay Analizi

İstanbul'da 24 - 25 Kasım 2001 tarihlerinde 994 mb'da güçlü bir siklon etkisinde gerçekleşen yağışta 11 yağış alt olayı örneklendi. Örneklem süresince meteorolojik veriler online uydu görüntülerden, 00 GMT yüzey haritalarından ve 500 hPa jeopotansiyel yükseklik haritalarından yararlanıldı. Yağmur, zaman zaman kısa süreli yağışsız aralıklarla birlikte toplam 1754 dakika sürdü. Bütün iyon analizleri için gerekli yağmur suyu en az 100 ml olduğu için, yağış şiddetinin değişkenliği nedeniyle her bir yağış toplama süresini sabit tutmak mümkün olmamıştır. Şekil IV.15'de siklon geçişi süresince zamanın fonksiyonu olarak yağış alt olaylarındaki kimyasal bileşenlerin konsantrasyon ve pH değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Yağış süresince sıcak ve soğuk cephe geçişi tespit edildi ve 8. ve 9. alt olaylar arasında kar yağışı gerçekleşti. İlk alt-olay örnekleme yağış başlangıcından itibaren 420 dak. sürdü. Bu örnekleme, hafif ve sürekli yağış şeklinde, sıcak cephe geçişinin

gerçekleştiği ve yüzey sıcaklığının 11°C'den 18°C'ye çıkan atmosferik şartlar altında gerçekleşti.



Şekil IV.15. 24 - 25 Kasım 2001 Tarihlerinde Örneklenen Yağış Alt - Olaylarındaki Bazı İyonların Konsantrasyon ve pH Değerlerinin Zamanın Fonksiyon Olarak Değişimi.

Bu alt olayda Na^+ dışında iyon konsantrasyonlarının ve pH değerinin maksimum değer aldığı gözlemlendi. İkinci örnekleme analizinde yine yüksek iyon konsantrasyonla birlikte pH değeri 6.25 bulundu. Bu örnekleme, şiddetli yağış ve fırtına şeklinde 960 dak. süren, 9 alt-olayı içine alan ve yüzey sıcaklığı 2 °C'ye kadar düşen soğuk cephe geçişinin başlangıcında gerçekleştirildi. Üçüncü ve dördüncü örnekler 490. ve 545. dakikalarda alındı ve Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ konsantrasyon ve pH değerleri ilk yağışlara oranla dikkate değer oranda düşük bulundu. Diğer örneklemler Soğuk

cephe geçişinin devam ederken iyon konsantrasyonlar ve pH deęerleri yedinci alt olaya kadar dūşmeęe devam etti.

Atmosferde yüksek oranda kalsiyum, magnezyum ve potasyum içeren büyük toz parçacıklar k  k parçacıklara oranla yağış tarafında daha etkin şekilde temizlenir [66]. Gaz - parçacık dönüşüm prosesi sonucu oluşan antropojenik orijinli k  k parçacıklar yağıştaki asidite için kaynak oluşturur. Yağış tarafından temizlenen parçacık konsantrasyonun azalması, zamanla yağıştaki iyon konsantrasyonunun düşmesine neden olmuştur (Bkz. Formül II.21). Soğuk cephe geçişi süresince sıcaklığın düşmesi sonucu yağış türünü kara çevirmiş ve sekizinci alt-olayın sonundan onuncu alt-olaya kadar kar yağışı devam etmiştir. Kar, parçacıklar için daha etkin temizleme özelliğine sahiptir. Bu nedenle sekizinci alt-olayda artan pH ve iyon konsantrasyonu dokuzuncu alt-olayda artmaya devam etti. Onuncu alt-olayda atmosferik parçacıkların çok düşük düzeylere düşmesi beklenebilir. Bunun sonucu onuncu alt-olayda iyon konsantrasyonunda düşme belirlenmiştir. Meteorolojik analizler onbirinci alt-olayın örneklenmesi süresince üst troposferde güneybatılı rüzgarların etkisiyle yeni hava kütlelerinin bölgeye taşındığını göstermiştir. Yüksek parçacık konsantrasyonuna sahip olduğu düşünülen bu hava kütlelerinin yağıştaki iyon konsantrasyonlarında ve pH değerinde artışa neden olduğu söylenebilir.

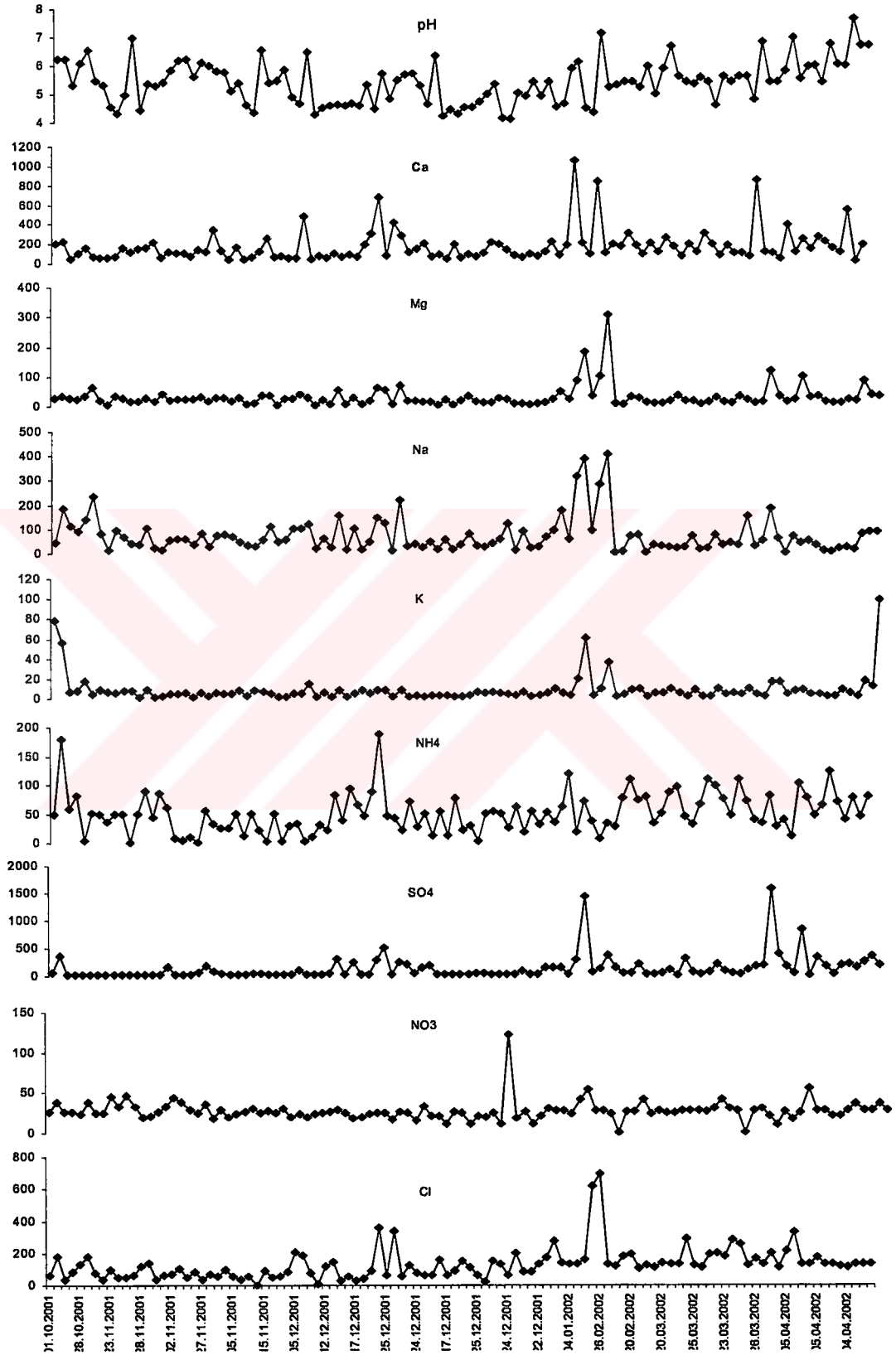
Yağıştaki asidite iyon konsantrasyon değerleriyle benzer tirend göstermiştir. Yağışlardaki alkalite artışında etkin olan daha çok kalsiyum ve potasyum içeren büyük parçacıklar asidite artışına sebep olan k  k antropojenik parçacıklara oranla ilk yağışta daha etkin olarak temizlenirler. Bunun sonucunda ilk yağışta asidite düşük bulunmuştur. Kalan bölümlerde yağışı nötralize eden parçacık konsantrasyonundaki azalma asiditede artışa neden olmuştur.

IV.4. Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Göztepe ve Maltepe Bölgelerinde Yaş birikim Analizi.

IV.4.1. Yaş Birikimdeki İyon Konsantrasyonu ve İyon Kaynakları.

Bölüm IV.2’de Topkapı, Bağcılar, Göztepe ve Maltepe’de yaş birikimdeki iyon analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçları sunulmuştur. Bu bölümde Ekim 2001-Mayıs 2002 dönemlerinde Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Ümraniye, Göztepe ve Maltepe’de gerçekleşen yaş birikimdeki iyon analizleri yapılmıştır. Şekil IV.16’da tüm bölgelerde elde edilen yaş birikimdeki iyonların günlük olarak değişimleri verilmiştir. Bütün bölgeler için yaş birikimdeki ortalama pH değeri 5.36 bulunmuştur. Bu bölgelerde Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları ortalama olarak en yüksek konsantrasyona sahiptirler (181 ve 179 $\mu\text{eq/l}$). Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , NO_3^- ve K^+ iyonlarının ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 158, 89, 57, 34 ve 24 $\mu\text{eq/l}$ bulunmuştur. Orta anadolu’da (Çubuk) kırsal alanda gerçekleştirilen bir araştırmada en yüksek konsantrasyona sahip iyonlar Ca^{2+} ve SO_4^{2-} bulunmuştur. Bu iyonların aritmetik ortalama değerleri sırasıyla 80 ve 96 $\mu\text{eq/l}$ hesap edilmiştir [67]. Samsun’da iki istasyon kırsal alanda ve bir istasyonda şehir merkezinde olmak üzere üç istasyonda bir yıl süreyle örneklenen yaş birikimdeki Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarının ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 45.9 ve 110.3 $\mu\text{eq/l}$ bulunmuştur [60]. Ocak 2002 döneminde NO_3^- ve K^+ dışında bütün iyonlar en yüksek değere ulaşmışlardır. Bununla birlikte pH’ın aylık ortalama değeri Aralık – Ocak 2001 dönemlerinde en düşük değerdedir. Genel olarak soğuk periyotta yüksek konsantrasyona sahip SO_4^{2-} iyonunun asiditeyi artırdığı söylenebilir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} arasında örneklem periyodu boyunca yüksek konsantrasyon hesap edilmiştir (0.72). Ca^{2+} ve pH’ın günlük değerleri arasında hesap edilen korelasyon katsayısı 0.42, Mg^{2+} ve pH için bu değer 0.35 olarak hesap edilmiştir. pH’ın diğer iyonlarla korelasyonu düşük bulunmuştur. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} konsantrasyonları örneklem süresince benzer değişim göstermişler, bunun sonucu bu iyonlar arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir (0.75). Özellikle bu korelasyon Ocak ve Şubat aylarında en yüksek değerdedir (0.86). Ocak-Şubat döneminde çoğu iyon benzer trendi izledikleri belirlenmiştir. SO_4^{2-} ve NO_3^- değerleri örneklem süresinin genelinde benzer değişim

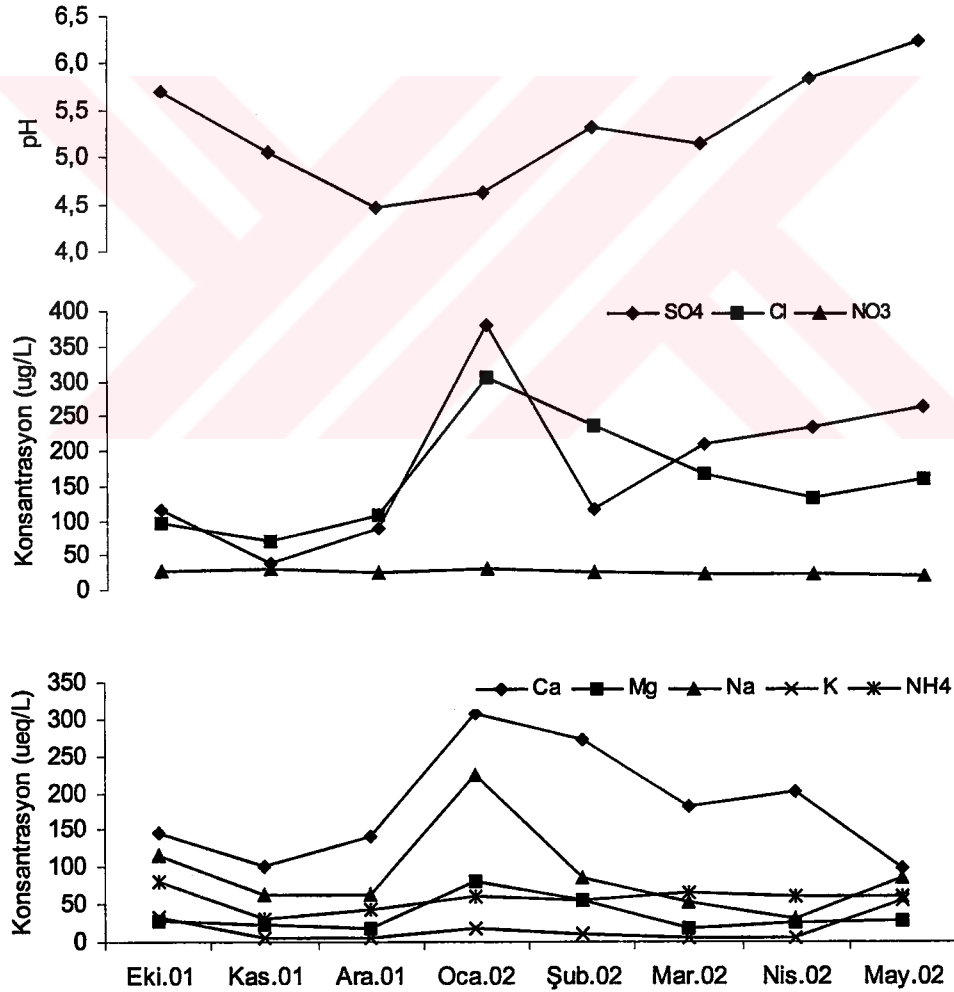
göstermezken, Ocak-Şubat döneminde bu iyonlar arasındaki korelasyon katsayısı hızla yükselmiştir (0.64). Ortak kaynaklarından birisi ısınma amaçlı fosil



Şekil IV.16. İyon Konsantrasyon Değerlerinin Günlük Değişimi (µeq/L).

yakıtları olan SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları arasındaki korelasyon katsayısı tüm örnekler için sadece 0,13 olarak hesap edilmiştir. 4 ve 6 Ocak tarihleri arasında gerçekleşen kar yağışlarındaki iyonların çoğunda yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Şekil IV.13'de bu iyonların gösterdiği pikler açıkça görülmektedir. Bölüm IV.3'de söz edilen, 8. ve 9. alt-olaylarda (Bkz. Şekil IV.15) gözlendiği gibi 4 - 6 Ocak tarihleri arasında da kar yağışının gerçekleştiği tüm bölgelerde iyon konsantrasyonlarındaki artış, karın parçacıklar üzerinde etkin temizle mekanizması göstermesi açısından dikkate değerdir.

Bu beş bölge için pH ve iyonların ortalama değerlerinin aylara göre dağılımı Şekil IV.17'de gösterilmiştir. 2002 Ocak döneminde K^+ ve NH_4^+ dışında bütün iyonların ortalama değerleri maksimum olmuştur.

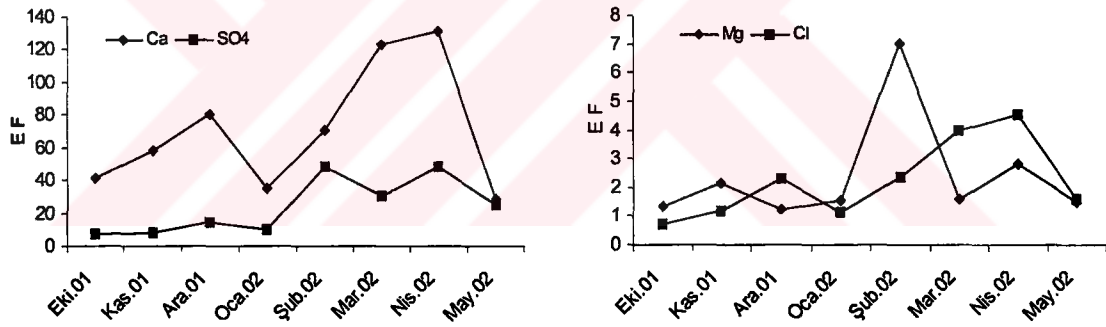


Şekil IV.17. İyonların Ortalama Konsantrasyon Değerlerinin Aylara Göre Dağılımı.

En az yağış örneği içeren bu dönemdeki kar örnekleri, iyonların aylık ortalama konsantrasyonundaki artışta etkin rol oynadığı anlaşılmaktadır. Kar örnekleri olmaksızın Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- Mg^{2+} iyonlarının konsantrasyon değerleri sırasıyla 146,4, 133, 72,2, 40,6, 25, 22,9 $\mu\text{eq/L}$. olarak bulunmuştur.

Ocak 2002 döneminde iyonların zenginleştirme faktörleri düşük değerler almıştır (Şekil IV.18). Bütün örneklerdeki Ca^{2+} iyonunun zenginleştirme faktörleri 3.3 ile 310 arasında değiştiği belirlenmiştir Bu iyonun ortalama deniz dışı yüzde değeri %98 olarak bulunmuştur. Mg^{2+} ve Cl^- iyonlarının sırasıyla %41 ve %37 oranında deniz dışı kaynaklardan geldiği, SO_4^{2-} 'in ortalama %81 oranında antropojenik kaynaklara sahip olduğu belirlenmiştir.

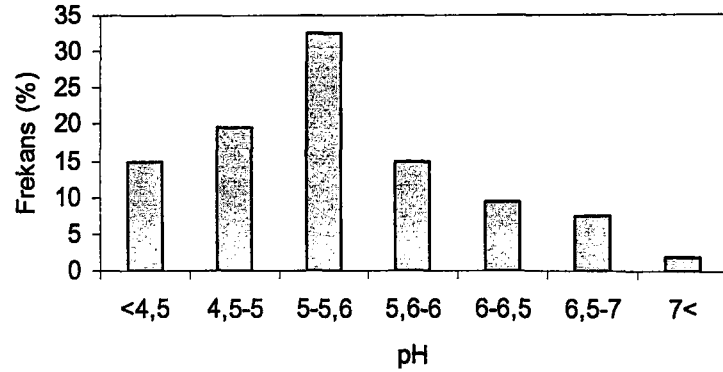
Ocak-2002 dönemine kadar ortalama zenginleştirme faktörü 9.8 olan SO_4^{2-} iyonunun bu tarihten sonraki Şubat ve Mayıs 2002 arası örneklerde ortalama zenginleştirme faktörünün ani artışla, ortalama 42.4 değere yükselmesi bu iyonun bu dönemde antropojenik kaynaklarındaki artışın bir sonucu olabilir.



Şekil IV.18. Bazı İyonların Zenginleştirme Faktörlerinin Aylara Göre Dağılımı.

Yaş birikimindeki pH'ın frekans dağılımı Şekil IV.19'da gösterilmiştir. Toplam yağış sayısının % 67'sini içeren pH değeri 5.6 dan küçük asidik yağış sayısı 72'dir. Ortalama 5.36 pH değerle genel olarak bu dönemde asidik yağışlar gerçekleşmiştir. Asidik ve alkali yağışlardaki ortalama Ca^{2+} değerleri sırasıyla 114.7 $\mu\text{eq/l}$ ve 221.4 $\mu\text{eq/l}$ bulunmuştur. Asidik yağışlarda ortalama SO_4^{2-} konsantrasyonunun sadece 71.2 $\mu\text{eq/l}$ olması, Ca^{2+} iyonunun pH değeri üzerinde önemli rol oynadığını göstermektedir. pH değeri 5-5.6 arasında yer alan yağışlar %35 frekans değeriyle en yüksek sıklıkta gerçekleşen yağışlar olmuştur. Yağışların kimyasal karakterlerinin

belirlenmesi ve asit birikimi üzerine modelleme çalışmaları pek çok yazar tarafından gerçekleştirilmektedir [61], [62], [63], [64].

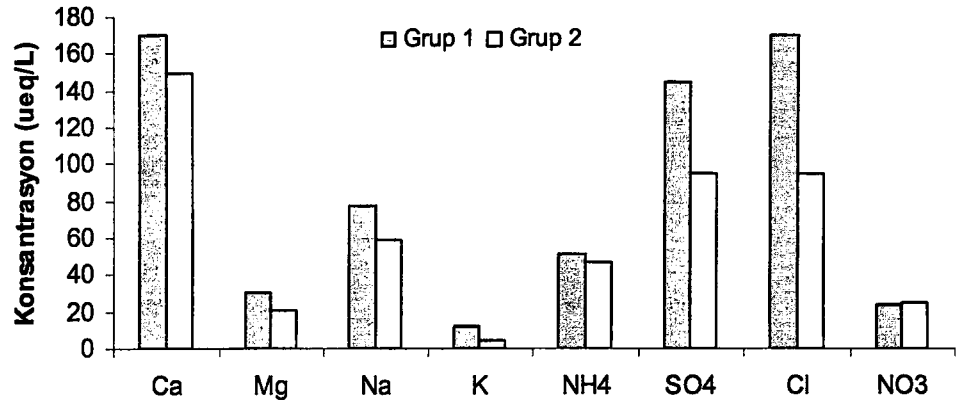


Şekil IV.19. Yağışların pH Değerlerinin Frekans Dağılımı.

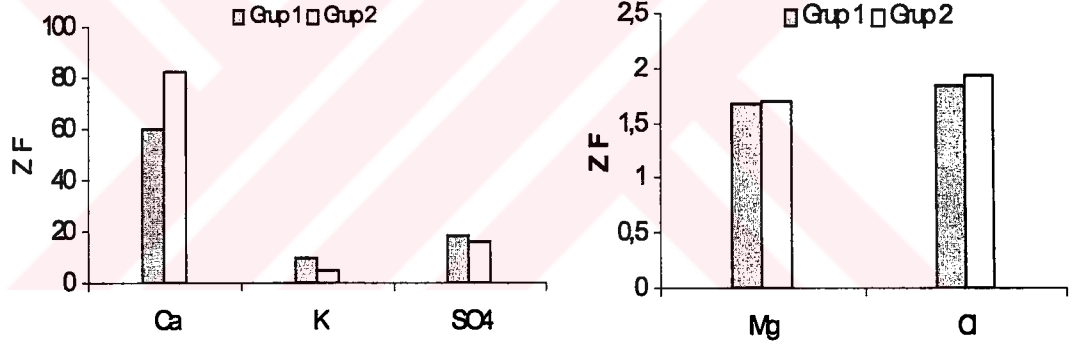
IV.4.2. Yağışların Siklon Yörüngelerine Göre İyon Analizi

Bölgedeki yağış kimyası üzerinde siklon etkisinin araştırılması amacıyla örnekleme periyodu boyunca bölüm IV.1.3’de söz edilen araçlar kullanılarak siklon yörüngeleri belirlendi. Siklon grupları yine bölüm IV.1.3’de belirtilen hava hareketlerinin izlediği yörüngelere göre 2 gruba ayrıldı.

Araştırma bölgelerindeki lokal kirleticilerin yağış kimyasına katkısının tam olarak belirlenemediği için iki farklı periyotta, farklı bölgeler seçilerek siklon yörüngelerinin yağış kimyası üzerindeki sonuçları incelenmiştir. Böylece bölgenin uluslararası yağış kirliliğine maruz kalıp kalmadığı yönündeki araştırma sonuçları üzerinde daha sağlıklı değerlendirme imkanı oluşturuldu. Şekil IV.20’de bütün bölgelerdeki yağışlardaki ortalama iyon konsantrasyon değerlerinin ve Şekil IV.21’de ortalama zenginleştirme faktörlerinin siklon gruplarına göre değişimi verilmiştir. Grup 1’de NO_3^- iyonları dışında bütün iyonlar grup 2’deki yağışlardaki ortalama iyon konsantrasyon değerlerinden daha yüksektir. Özellikle SO_4^{2-} ve Cl^- iyonları en yüksek farkı oluşturmuşlardır. Fakat Ca^{2+} ve Cl^- grup 2’de daha yüksek ZF’ye sahip olmaları bu iyonların bu siklonlarda daha yüksek deniz dışı yüzde değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. SO_4^{2-} iyonu ise grup 1’de oluşan siklon gruplarında daha fazla deniz dışı yüzde değerine sahiptir. Farklı bölgelerde farklı periyotlarda gerçekleştirilen çalışmalarda (Bkz. Bölüm IV.1.3.) benzer sonuçların görülmesi Doğu ve Orta Avrupa ülkelerinde endüstriyel kaynaklı emisyonun bölgede SO_4^{2-} konsantrasyonunun artırıcı yöndeki düşüncüyü güçlendirmektedir.



Şekil IV.20. İyon Konsantrasyonlarının Siklonlara Göre Dağılımı.



Şekil IV.21. Bazı İyonların Zenginleştirme Faktörlerinin Siklonlara Göre Dağılımı.

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER

Yaş Birikim

Bu çalışmada Ocak – Mayıs 2001 tarihleri arasında İstanbul'un Topkapı, Bağcılar, Maltepe ve Göztepe bölgelerinde, Ekim 2001-Mayıs 2002 dönemlerinde Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Ümraniye, Göztepe ve Maltepe'de gerçekleşen yaş birikimdeki iyon analizleri yapılmıştır. Yağışlardaki iyonların kaynakları araştırılmıştır. Ocak 2001 – Mayıs 2002 tarihleri arasında Göztepe'de yaş birikimle birlikte bulk analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk çalışma bölgeleri olan Topkapı, Bağcılar, Maltepe ve Göztepe'de genel olarak dominant anyon SO_4^{2-} , dominant kation ise Ca^{2+} 'dur. Yüksek sülfat konsantrasyonunun nötrleşmesinde yüksek alkali konsantrasyonunun etkin olduğu söylenebilir. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} konsantrasyonları örnekleme süresince benzer değişim göstermişler, bunun sonucu bu iyonlar arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir. Ocak-Şubat döneminde gerçekleşen yağışlarda çoğu iyonların kalan döneme oranla benzer trend izledikleri belirlenmiştir. Örnekleme süresince Na^+ ve Cl^- iyonlarının benzer trend izlemesi sonucu bu iyonlar arasında yüksek korelasyon bulunmuştur. Çok değişkenli istatistik analizi sonucunda hesap edilen varimax rotasyon faktörlerin özdeğerleri SPSS istatistik programı kullanılarak değişkenler altı faktörde gruplandırılmıştır. İstatistiksel gruplandırma iyonlar arasında hesap edilen korelasyon değerlerini desteklemektedir. Faktör analizi Mg^{2+} , Na^+ ve Cl^- iyonları bir faktör grubunda, Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve Mg^{2+} iyonlarını diğer faktör grubunda toplamıştır.

Ocak-Mayıs 2001 periyodunda en düşük aylık ortalama pH değeri 5.64 ile Şubat ayında ölçülmüştür. Bu ayda Ca^{2+} en düşük değeri alırken, pH değeri İlkbahar ayında artış göstermiştir. pH ve Ca^{2+} aylık ortalama değerleri arasındaki yüksek korelasyon nedeniyle, Ca^{2+} 'un asiditeyi nötralize eden temel bileşen olarak gösterilebilir. pH ın 6.78 olarak Mayıs ayında en yüksek değeri alırken, Ca^{2+} 'da en yüksek ortalama değere bu ayda ulaşmıştır. Toprakta CaCO_3 formunda bol miktarda bulunan kalsiyum rüzgar erozyonu sonucu troposfere karışır. Yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonuna karşın İstanbul'daki yağışlardaki asiditenin düşük seviyede olmasının ana sebebi troposferde bol miktarda bulunan CaCO_3 parçacıklarına bağlı olarak yüksek Ca^{2+} konsantrasyonu gösterilebilir. Toplam yağış sayısının % 29'unu içeren pH değeri 5.6'dan küçük asidik yağış sayısı 20'dir. pH değeri 6 - 6.5 arasında yer alan yağışlar %23.2 frekans değeriyle en yüksek sıklıkta gerçekleşen yağışlardır.

Yağışlardaki Ca^{2+} iyonunun %99 oranında toprak kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Mg^{2+} 'un yaklaşık yarı miktarı denizden kaynaklandığı, K^+ 'un yüksek zenginleştirme faktörü bu iyonun ana kaynağının toprak olduğunu göstermiştir. Yağışlardaki SO_4^{2-} 'ün ortalama olarak %81 oranında antropojenik kaynaklara sahiptir.

Ekim 2001-Mayıs 2002 dönemlerinde Sarıgazi, Zeytinburnu, Bakırköy, Ümraniye, Göztepe ve Maltepe'de gerçekleşen yağ birikiminde Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları ortalama olarak en yüksek değerler alırken (181 ve 179 $\mu\text{eq/l}$) Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , NO_3^- ve K^+ iyonlarının ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 158, 89, 57, 34 ve 24 $\mu\text{eq/L}$ bulunmuştur. Genel olarak soğuk periyotta yüksek konsantrasyona sahip SO_4^{2-} iyonunun asiditeyi artırırken, Ca^{2+} ve Mg^{2+} arasında örnekleme periyodu boyunca yüksek korelasyon gözlenmiştir. SO_4^{2-} ve Ca^{2+} konsantrasyonları örnekleme süresince benzer değişim göstermişler, bunun sonucu bu iyonlar arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir. Özellikle bu iyonlar arasındaki korelasyon Ocak ve Şubat aylarında en yüksek değerdedir. Ocak-şubat döneminde çoğu iyonun benzer trendi izledikleri belirlenmiştir. SO_4^{2-} ve NO_3^- arasındaki korelasyon tüm örnekler için çok düşükken, ortak kaynaklarından birisi ısınma amaçlı fosil yakıtları olan bu iyonlar arasındaki korelasyon Ocak-Şubat döneminde hızla artmıştır. 4 ve 6 Ocak tarihleri arasında gerçekleşen kar yağışlarındaki iyonların çoğunda yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. En az yağış olayının gerçekleştiği bu dönemde, kar yağışının iyonların aylık ortalama konsantrasyonundaki artışta etkin rol oynadığı

anlaşılmaktadır. Kar örnekleri olmaksızın 2002 Ocak döneminde düşük konsantrasyon değerleri bulunurken, bu dönemde zenginleştirme faktörleri de düşük bulunmuştur. Bütün örneklerdeki Ca^{2+} 'ın ortalama deniz dışı yüzde değeri %98 olarak elde edilmiştir. Mg^{2+} ve Cl^- iyonları sırasıyla %41 ve %37 oranında deniz dışı kaynaklardan, SO_4^{2-} 'ün ortalama %81 oranında antropojenik kaynaklara sahiptir olduğu belirlenmiştir.

Ekim 2001-Mayıs 2002 dönemlerinde yaş birikimdeki iyon analizleri sonuçları, Ocak – Mayıs 2001 tarihleri arasında ve farklı bölgelerde elde edilen sonuçlarla benzer özellikler göstermesine karşın, pH değerleri arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Ekim 2001– Mayıs 2002 döneminde gerçekleşen yaş birikimdeki toplam yağış olayının % 67'sini pH değeri 5.6 dan küçük asidik yağışlar oluşturmuştur. Ortalama 5.36 pH değerle genel olarak bu dönemde asidik yağışlar gerçekleşmiştir. Bu periyotta pH değeri 5-5.6 arasında yer alan yağışlar %35 frekans değeriyle en yüksek sıklıkta gerçekleşen yağışlar olmuştur.

Bölgedeki yağış kimyası üzerinde siklon etkisinin araştırılması amacıyla 00 GMT yüzey haritaları, 500 hPa jeopotansiyel yükseklik haritaları ve uydu fotoğraflarından yararlanıldı. Siklonlar yörüngelerine göre 2 guruba ayrıldı. Gerek Ocak – Mayıs 2001 ve Ekim 2001-Mayıs 2002 dönemleri 1 nolu siklon grubunda toplam sülfat ve NSS sülfat konsantrasyonu 2 no'lu siklon grubuna oranla fazla olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle 1 no'lu siklon grubunun izlediği yörüngede bulunan Doğu ve Orta Avrupa ülkelerinde endüstriyel kaynaklı emisyonun SO_4^{2-} konsantrasyonunu artırdığı söylenebilir. Grup 1 siklonlarındaki Ca^{2+} ve SO_4^{2-} NSS konsantrasyon değerlerinin grup 2'den daha yüksek olmaları, grup 1'deki siklonların yoğun endüstri ve karasal bölgelere daha yakın yörüngeler izlemelerinin bir sonucu olarak gösterilebilir. Grup 1'deki yüksek sülfat konsantrasyona rağmen grup 2'ye oranla daha yüksek anyon konsantrasyonu, yağışlardaki asiditeyi nötrleştirdiğinden siklon gruplarındaki pH değerleri arasında dikkate değer fark gözlemlenmiştir.

Bulk Birikim

Bulk birikim, yaş ve aynı zamanda kuru birikimi de içerdiği için bulk birikimdeki kimyasal bileşenlerin konsantrasyon değerleri yaş birikime oranla daha yüksek bulunmuştur. Bulk ve yaş birikimdeki iyonlarda en yüksek farkı SO_4^{2-} , Ca^{2+} iyonları oluşturmuştur. Bulk birikimdeki NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonları yaş

birikimden %30 dan daha fazla bulunmuştur. Bulk birikimdeki SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ve Na^+ iyonlarının yaş birikimden %36 ile %62 arasında değişen oranlarda daha fazla olduğu hesap edildi. İyonların bulk birikimdeki konsantrasyon değerleri iyonların kuru birikim hızlarına, atmosferdeki yoğunluklarına ve kuru birikim sürelerine bağlıdır. Küçük parçacıklar atmosferde ikincil kirleticiler olarak gaz-parçacık dönüşüm prosesi yoluyla oluşurlar ve asit birikimde önemli rol oynarlar. Rüzgar erozyonu sonucu oluşan ve büyük oranda kalsiyum, potasyum ve magnezyum içeren büyük parçacıklar küçük parçacıklara göre daha yüksek kuru birikim hızına sahiptirler. Bununla birlikte sülfat parçacıklarının, SO_2 gibi gazların ve toprak kaynaklı kalsiyumun şehir atmosferinde yüksek konsantrasyonda bulunmaları nedeniyle SO_4^{2-} , Ca^{2+} iyonları bulk ve yaş birikimler arasında en yüksek farkı oluşturmuşlardır. Atmosferde yüksek konsantrasyondaki kimyasal bileşenler yüksek oranda kuru birikim yapabildikleri gibi, kuru birikim süresi de bu tür kimyasal bileşenlerin bulk birikimde yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olabilmektedir. Yaz mevsiminde yağış sayısı başına düşen kuru birikim süresi diğer mevsimlere oranla uzun olması nedeniyle bu mevsimde, SO_4^{2-} ve Ca^{2+} 'un bulk birikim konsantrasyonu yüksek bulunmuştur.

Göztepe'de örneklenen bulk ve yaş birikimdeki iyonların konsantrasyon değerleri arasındaki bulk ve kuru birikimde SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları arasında yüksek korelasyon katsayıları hesap edilmiştir. Yaş birikimde bu iyonlar arasında korelasyon düşüktür. Yaş birikime oranla bulk birikimdeki yüksek sülfat konsantrasyonuna rağmen bulk birikimin pH değerleri yaş birikimden daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte bulk birikimdeki yüksek Ca^{2+} konsantrasyonu bulk birikimde alkaliteye neden olduğu söylenebilir. Yağış olaylarının % 43'ünün pH değeri 5.6'dan düşük bulunmuştur. Bulk birikimde asidik yağışlar tüm bulk birikimin sadece % 20'sini oluşturmuştur. Bulk birikimde alkali yağışların sayısı yaş birikimden dikkate değer oranda fazladır. Yaş birikimde en yüksek frekansı % 27 ile 5 - 5.6 pH aralığı oluştururken, bulk birikimde % 30 değerle 6 - 6.5 pH aralığı en yüksek frekansı oluşturmuştur. Bulk birikimde pH değeri 7'den büyük, alkalitesi oldukça yüksek denebilecek yağışların frekansı %23 iken, yaş birikimdeki alkalitesi yüksek yağışların frekansı sadece %10'dur. Farklı kaynaklara sahip bulk ve kuru birikimdeki çoğu iyon arasında yüksek korelasyon bulunmuştur. Büyük oranda toprak orijinli olan Ca^{2+} deniz orijinli olan Na^+ , Cl^- ve yaklaşık yarı miktarı denizden kaynaklanan Mg^{2+} arasında bulk ve kuru birikim için hesap edilen korelasyon, yaş birikime oranla

daha yüksek bulunmuştur. Yaş birikimde Ca^{2+} iyonu Na^+ ve Cl^- gibi farklı kaynaklara sahip diğer iyonlarla korelasyonu düşük değerdedir. Bulk ve kuru birikimdeki kimyasal bileşenlerin konsantrasyon değerleri kuru birikim süresine bağlıdır. Bir bulk birikime ait kuru birikim miktarı bulk örnekleme süresine bağlıdır ve uzun süre kuru birikime maruz kalmış bulk örneklerinde yüksek iyon konsantrasyonu gözlenebilir. Bulk ve kuru birikimdeki iyonlar bulk birikimin örnekleme süresine bağlı olarak benzer değişim göstermesi nedeniyle, yaş birikimden farklı olarak bulk ve kuru birikimdeki iyonlar arasında yüksek korelasyonun belirlenmiştir.

Bütün iyonların bulk birikimdeki ortalama ZF'leri, yaş birikime oranla daha yüksek hesap edilmiştir. Bulk ve yaş birikimdeki ZF'leri arasında en yüksek farkı Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları oluşturmuştur. Bu nedenle bulk birikimdeki iyonlara deniz dışı kaynakların katkısının yaş birikime oranla daha fazladır.

Yağış Alt- Olay

İstanbul'da 24 - 25 Kasım 2001 tarihlerinde yağış süresince sıcak ve soğuk cephe geçişi tespit edildi ve 8. ve 9. alt olaylar arasında kar yağışı gerçekleşti. Yağış başlangıcından itibaren 420 dak. süren hafif ve sürekli yağış şeklinde, sıcak cephe geçişinin gerçekleştiği ilk alt olayda Na^+ dışında iyon konsantrasyonlarının ve pH değerinin maksimum değer aldığı gözlemlendi. İkinci örnekleme analizinde yine yüksek iyon konsantrasyonla birlikte pH değeri 6.25 bulundu. Bu örnekleme, şiddetli yağış ve fırtına şeklinde dokuz alt-olayı içine alan ve yüzey sıcaklığı 2 °C'ye kadar düşen soğuk cephe geçişinin başlangıcında gerçekleştirildi. Üçüncü ve dördüncü örneklerde iyon konsantrasyonlarında ve pH değerleri ilk yağışlara oranla dikkate değer oranda düşme gözlemlendi. İyon konsantrasyonlar ve pH değerleri soğuk cephe geçişi devam ederken yedinci alt olaya kadar düşmeğe devam etti. Gaz-parçacık dönüşüm prosesi sonucu oluşan antropojenik orijinli küçük parçacıklar yağıştaki asidite için kaynak oluşturur. Yağışdaki asiditeyi nötrleştiren toprak kaynaklı ve daha çok Ca, Mg ve K içeren büyük parçacıklar, küçük parçacıklara oranla yağış tarafında daha etkin şekilde temizlenirler. Yağmur suyuna asidik küçük parçacıklara oranla daha hızlı katılan büyük parçacıklar ilk alt-olaylarda alkaliteye neden olurken yağışın ilerleyen dönemlerinde bu parçacıkların konsantrasyonundaki azalma asiditeye neden olmuştur. Soğuk cephe geçişi süresince sıcaklığın düşmesi sonucu yağış türünü kara çevirmiş ve sekizinci alt-olayın sonundan onuncu alt-olaya kadar kar yağışı devam

etmiştir. Kar, parçacıklar için daha etkin temizleme özelliğine sahiptir, bu nedenle sekizinci alt-olayda artan pH ve iyon konsantrasyonu dokuzuncu alt-olayda artmaya devam ettirmiştir. Meteorolojik analizler onbirinci alt-olayın örneklenmesi süresince üst troposferde bölgeye farklı hava kütlelerinin taşındığını göstermiştir. Yüksek parçacık konsantrasyonuna sahip olduğu düşünülen güneybatılı rüzgarların etkisiyle bölgeye ulaşan hava kütlelerinin onbirinci alt-olayda iyon konsantrasyonlarında ve pH değerinde artışa neden olduğu söylenebilir.

Öneriler

Yaş birikim, bulk birikim, yağış alt olay ve atmosferik kurşun gibi ana başlıkları ile incelediğimiz bu çalışmada yağışlardaki iyon kaynakları, yaş ve bulk birikimlerdeki iyon konsantrasyonları ve aralarındaki ilişkiler ortaya konmuştur. Gerek yaş birikimde gerekse alt-olay çalışmasında kar örneklerinin yağıştaki iyon konsantrasyonunu dikkate değer oranda artırdığı gözlenmiştir. Bu alanda çalışmaların derinleştirilerek kar örneklerinin atmosferik gaz ve parçacıklar üzerinde temizleme mekanizmasının araştırılması yararlı olacaktır.

Bu gün bulk ve kuru birikim örneklemelerinde yaygın olarak polietilen malzemeler kullanılmaktadır. Kuru birikim toprak, bitki ve su gibi çeşitli doğal yüzeyler üzerine gerçekleşmektedir. Atmosferik gaz ve parçacıkların kuru birikim hızları, birikimi oluşturan gaz ve parçacıkların özelliklerine bağlı olduğu kadar, birikimin gerçekleştiği yüzeyin özelliklerine de bağlıdır. Bu nedenle polietilen malzemeler üzerine yapılan kuru birikim çalışmalarının yanı sıra su yüzeyi üzerine de kuru birikim örnekleme çalışmalarına başlamanın yararlı olacağı kanatındeyim.

Yaş birikimin örneklenmesinde otomatik sistemlerinin kullanılması daha güvenilir değerlerin elde edilmesine imkan tanıyacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Iribarne, J.V.; Cho, H.R.: "Atmospheric Physics", D. Reidel Publishing Company, (1980) 22-42.
- [2] Jhon H.S.: "Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals" Mc. Craw Hill, (1975) 53-195.
- [3] Mulcahy, M.F.R.; Steven J.R.; Ward J.C.: "The Kinetics of Reaction Between Oxygen Atoms and Sulfur Dioxide: An Investigation by Electron Spin Resonance spectrometry", *J. Phys. Chem.* (1961) 71:2124
- [4] Calvert, J.G.: "Interactions of Air Pollutions, Presented at National Academy of Sciences", Conference on Health Effects of Air pollutants, Washington, D.C., Oct. 3-5, (1973).
- [5] Mige.; "Man's Impact on the Global Environment" McGraw-Hill Book Company, (1970).
- [6] Kellogg, W.W.; Cadle, R.D.; Allen, E.R.; Lazrus, A.L.; Martell, E.A.: "The Sulfur Cycle", *Science* (1971) 175:587.
- [7] Eriksson, E.: "The Yearly Circulation of Sulfur in Nature; Meteorological, Geochemical, and Pedological Implication" part I, *Tellus* (1960) 12:63
- [8] Robinson, E.; Robins, R.C.: "Sources, Abundance and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants", *Final Report of project PR-6755*, Standard Research Institute, Menlo Park, Calif., February (1968).
- [9] Muslu, Y.: "Su Temini ve Çevre Sağlığı",
- [10] Arthur, C. S.; Boubel R.W.; Turner D.B.; Fox D.L.: "Fundamentals of Air Pollution", Academic Press, 161-170.
- [11] Johnston, H.S.: "Gas Reaction Kinetics of National Oxygen Species, NSRDS-NBS20", National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1968).
- [12] Johnston, H.S.; Crosby J.H.: "Kinetics of Fast Gas Phase reaction Between O₃ and NO", *J. Chem. Phys.* (1954) 22:689.
- [13] Schuck, E.A.; Stephens, E. R.; Schrock, P.R.: "Rate Constant Ratios During Nitrogen Dioxide Photolysis", *J. Air Pollut. Control Assoc.* (1966) 16:695.

- [14] Schott, G.; Davidson, N.: “ Shock Waves in Chemical Cinetics: The Decompsition of N₂O₅ at High Temperaturas”, *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80:1841.
- [15] Kaufman, M .: “The Air Afterglow and Its Use in The Study of some Reactions of Atomic Oxygen”, *Proc. Roy. Soc.*, (London), Ser. A. (1958) 247:123.
- [16] Glasson, W. A.; Tuesday, C.S.: “the Atmospheric Thermal oxidation of nitric Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.* (1963) 85:2901.
- [17] Mills, R.L.; Johnston, H. S.: “Decomposition of N₂O₅ in the Presence of NO”, *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73:938.
- [18] Ghormley, J. A.; Ellsworth, R.L.; Hochanandel C. J.; “Reaction of Excited oxygen Atoms with Nitrous Oxide. Rate Constants for reaction of Ozone with Nitric Oxide and with nitrogen Dioxide”, *J. Phys. Chem.* (1973) 77:1341.
- [19] İncecik, S.: “Hava Kirliliği.İ.T.Ü matbaası”, Gümüşsuyu, (1994) 17-31.
- [20] “Motorlu Kara Taşıtlardan Kaynaklanan Hava Kirliliğini Önleme Paneli.19” Ankara (1995)
- [21] Khemani, G. A. M.; Medha S.; Naik, R. K.; Murty V.R.: “Observations of Aitken Nuclei and Trace Gases in Different Environments in India”, *Water, Air and Soil Pollution* 24 (1985) 131-140.
- [22] Hobbs, D. A.; Radke, L. F; “*Proc. 8th international Conference on Cloud Physics*, France, (1980) 15-19.
- [23] Wallace, J.; M.; Hobbs, P.; “Atmospheric Science”, Academic Press, (1976).
- [24] Fitzgerald, J. W.: “Review Article Marine Aerosols”, *Atmospheric Environment* 25A, No 3/4, (1991), 533-545.
- [25] Smith, M.H.: “Air Parcel Thermo Dynamic Properties and Aerosol Particle Concentrations in the Maritime atmospheric boundary Layer”, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, (1988), 771-780
- [26] Brand, B.; Gebhard, J.: “Characterization of Environmental Aerosols on Heligogand Island”, *Atmospheric environment* 25A, No. 3/4, (1991), 581-585.
- [27] Harvey, M. J.; Fister, G.W.: Lechner, I. S.; Isaac, P.: “Summertime Aerosol Measurements in The Ross Sea Region of Antarctica”, *Atmospheric Environment*, 25A, No ¾, (1991). 519-580.
- [28] Rogers, R. R.: “A Short Course in Cloud Physic”, 2nd Ed.; Rergamon Press New York-Toronto, (1979) 55-95.

- [29] Mosello, R.; Maechetto, A.; Tartari, G.A.: "Bulk and Wet Atmospheric Deposition Chemistry at Pallanza (N. Italy)", *Water, Air and Soil Pollution*, 42 (1988) 137-151.
- [30] Baez, A.P.; Belmond, R.D.; Padilla, H.G.: "Chemical Composition of Precipitation at Two Sampling Sites in Mexico: Seven Years Study", *Atmospheric Environment*, 31 (1990) 915-925.
- [31] Suzuki, Y.; Ueri K.; Imai, S.; Hayashi, K.: "A Field Study of The Incorporation of Atmospheric Ion Species into Rain Drops", *Public Health Research Institute of Kobe City Report* (1994).
- [32] Tuncel, S. G.; Ungör, S.: "Rainwater Chemistry in Ankara, Turkey". Middle East Technical University, Ankara, Turkey, (1995)
- [33] Vermette, S.J.; Drake, J.J.: "Intra-Urban Precipitation Quality: Hamilton Canada", *Water, Air and Soil Pollution*, 38 (1988) 37-53.
- [34] Khemani, L.T.; Momin, G.A.; Pao, P.S.P.; Pillai, A.G.; Safai, P. D.; Mohan K.; Rao. M. G.: "Atmospheric pollutants and Their Influence on Acidification of Rain Water at An Industrial Location on The West Coast of India", *Atmospheric Environment*, 28, No. 19, (1994) 3145-3154.
- [35] Gülsoy, G.; Tayanç, M.; Ertürk, F.; "Chemical Analyses of Major Ions in The Precipitation of İstanbul, Turkey", *Environmental Pollution*, 105 (1999) 273-280.
- [36] Candle, S. H.; Dasch, J. M.; Mulawa, P. A.: "Atmospheric Concentrations and The Deposition Velocity to Snow of Nitric Acid, Sulphur Dioxide and Various Particulate Species", *Atmospheric environment*, 19, No 11, (1985) 1819-1827.
- [37] Nicholson, K. W.; Branson, J. R.; Field, P.G.: "Measurements of The Below-Cloud Scavenging of Particulate Material", *Atmospheric Environment*, 25 A, No: 3/4, (1991) 771-777.
- [38] Slinn, W.G.N.: "Some Approximations for The Wet and Dry Removal of Particals and Gases from The Atmosphere", *Water, Air and soil pollution*, (1977) 514-543.
- [39] Mc Mahon, T.; Denison, P. J.: *Atmospheric Environment*, 13, (1979) 571-585.
- [40] Haless, J. M.: "Fundamental of The Theory of Gas Scavenging by Rain", *Atmospheric Environment*, 6 (1972) 635-659.

- [41] Bererland, I. J.; Crowter, J. M.: "On The Interpretations of Event and Sub-Event Rainfall Chemistry", *Environmental Pollution*, 75 (1992) 163-174.
- [42] Jhon .; Kinsman D.: "pH and Hydrogen Deposition Patterns in Precipitation" *Water, Air and Soil Pollution*, 17 (1982) 361-377.
- [43] Lindfors, V.; Jofre, S. M.; Damski, J.: "Meteorological Variability of Wet and Dry Deposition of Sulphur and Nitrogen Compound Over the Baltic Sea", *Water, Air and Soil Pollution*, 66 (1993) 1-28.
- [44] Prakasa, P.S.; Rao, L.T.; Khemani, G.A.; Safai, P.D.; A.G.: " Pillai Measurements of Wet and Dry Deposition at An Urban Location in India", *Atmospheric Environment*, 26B No. (1992) 73-78.
- [45] Fornaro, A.; Isolani, P.C.; Gutz, G.R.: "Low-Cost Automoted Rain Collector and Its Application to Than Study of Wet Only Deposition in Sao Paulo (Brazil)", *Atmospheric Environment*, 27 B, No. (1972) 307-312.
- [46] Chapman, M.L.B.; Lore, J.A.: "Asit Deposition Nera a Sour Gas Plant in Southwestern Alberta", *Water, air and Soil Pollution*, 24 (1985) 361-373.
- [47] Atteia, O.: "Major and Trace Elements in Precipitation on Western Switzerland", *Atmospheric Environment*, 28, No. 22, (1994) 3617-3624.
- [48] Singer, A.; Shamay, Y.; Fried, M.: "Asit Rain on MT Carmel, Israel", *Atmospheric Environment*, 27A, No.15, (1993) 2287-2293.
- [49] Lannefors, H.; .Hansson, H.C.: " Bacground Aerosol Composition in Southern Sweden-Fourteen Micro and Macro Constituents Measured in Seven Particle Size Intervals at One Site During One Year", *Atmospheric Environment* , vol. 17 ,No. 1, (1983) 87-101,
- [50] Samara, C.; Sitouridou, R. T.; Balafoutis, C.: "Chemical Composition of Rain in Thessaloiki Greece, in Relation to Meteorological Conditions", *Atmospheric Environment*, 26B, No. 3, (1992) 359-367.
- [51] Hasimoto, Y.; Yohika, S.: "Atmospheric Aluminum From Human Activities" *Atmospheric Environment*, 26B. No: 3, (1992) 295-300.
- [52] Ergün, M.: "SPSS for Windows", Ocak Yayınları, Ankara, (1995)
- [53] Wolff, G.; T.; Siak, J.S.; Chan, T. L.; Korsog, P.E.: "Multivariate Statistical Analyses of Air Quality Data and Bacterial Mutagen city Data from Ambient Aerosols", *Atmospheric environment*, 20, No. 11, (1986) 2231-2241.

- [54] Thomas, W.: "Principal Component Analysis of Trace Substance Concentrations in Rain Water Samples", *Atmospheric Environment*, 20, No. 5, (1986) 995-1000.
- [55] Lowenthal, D. H.; Rahn K. A.: "Regional Sources of Pollution Aerosol at Barrow, Alaska During Winter 1979-80 as Deduced From Elemental Tracers", *Atmospheric Environment*, 19, No. 12, (1985) 2011-2024.
- [56] Hair, J. F.; Anderson, R, E.: Tatham, R, L.: Black, W, C.: "Multivariate data analyses.", Fourth Edition, A Simon & Schuster Company, New jersey, USA, (1995) 369 - 385.
- [57] Brewer, P. G.: *Minor elements in sea water* In: Riley, J.P., Skirrow, G., (Eds.), "Chemical Oceanography", 2nd Edition, Volume 1. Academic Press, London, (1975) 415-491.
- [58] Akkoyunlu, B.O.; Tayanç M.; Karaca.: "Analyses of Bulk and Sub-Event Wet Deposition in Gebze", Proceeding of Second International Symposium on Air Quality, Management at Urban and Global Scales İstanbul, Turkey, September 509-516 (2001).
- [59] Momani, I.F.; Ataman O.Y.; Köse C.; Tuncel G.: "Chemical Composition of Precipitation Near an Industrial Area at Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 29, No 10, (1995) 1131-1143.
- [60] Çakır, O.; Çakır,S.: "Study of Chemical Composition of Wet Deposition in Samsun" *Doğa Tr. J. Of. Engineering and Environment Sciences* 17 (1993) 181-185.
- [61] Mc Quaker, N. R.; Kluckner P. D; Sandberg D. K.: "Chemical Analyses of Acid Precipitation: pH and Acidity Determinations", *Environ. Sci. Technol*, 17, (1983) 32A-32A.
- [62] Sandhu, H. S.; R. G.: "Management Strategy for Acidic Deposition in Western and Northern Canada", *Environmental Management*, 11, (1987) 637-640.
- [63] Fuhrer, J.: "Study of Acidic Deposition in Switzerland: Temporal Variation in Tha Ionic Composition of Wet Deposition at Rural Site During 1983-1984", *Environmental Pollution B*,12, (1986) 111-129.

- [64] Hara, H.; Sekiguchi K.; Ujiie A.: "A Quantitative in Dex of The Balance for Precipitation Chemistry", *Environmental Technology*, 7, (1986) 597-600.
- [65] Bridgman, H.: "Global air pollution", John Wiley and Sons Ltd., London, (1994) 261-261.
- [66] Volken, M.; Schumann.: "A Critical Review of Below-Cloud Aerosol Scavenging Results on Mt. Rigi", *Water Air, and Water Pollution*, 68, (1993) 15-28.
- [67] Topçu S.; İncecik S.; Atımtay T.A.: "Chemical Composition of Rainwater at EMEP Station in Ankara, Turkey", *Atmospheric Research*, 65, (2002) 77-92.
- [68] Okay, C.: "Sampling and Analyses of Gaseous and Particulate Atmospheric Pollutants", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996) 77-79.
- [69] Tuncer, B.; Bayar B.; Yeşilyurt C.; Tuncel G.: "Ionic Composition of Precipitation at the Central Anatolia (Turkey)", *Atmospheric Environment*, 35, (2001) 5989-6002.
- [70] Karaca, M.; Deniz, A.; Tayanç, M.: "Cyclon Track Variability Over Turkey in Association with Regional Climate", *International Journal of Climatology*, 20 (2000) 1225-1236.

ÖZGEÇMİŞ

Adres: Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Kuyubaşı, Kadıköy, İstanbul
Tel: 0 (216) 348 59 38 / 178
Fax: 0 (216) 347 87 83
E-mail: bulentoktay @marmara.edu.tr

Kişisel Bilgiler

Medeni Durumu: Evli
Uyruğu: Türk
Bildiği Diller: İngilizce
Doğum Tarihi: 18/Mayıs/1961
Doğum Yeri: Trabzon

Eğitim ve Profesyonel İş Tecrübesi

1981-1986 Marmara Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü
Mezuniyet derecesi 65/100

1986-1990 Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik-Mastır
Tez konusu: İşitilebilir Ultrasonik ve İnfrasonik Dalgaların Üretimi ve İç Enerjisi
Mezuniyet Derecesi 80/100

1990-1993 Atom ve Molekül Fiziği Üzerine Çalışma.

1994-2000 İstanbul' da atmosferik parçacıklar ve yağış kimyası üzerine çalışmalar.

1991- Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma görevliliği.

Yayınlar

Akkoyunlu, B.O.; Tayanç, M.: “Analysis of bulk and sub-event wet deposition in Gebze”, *Proceedings of second international symposium on air quality management at urban, regional and global scales*, Ed. Topçu, S.; Yardım, M.F.; İncecik, S.: İstanbul , Turkey, (2001) 509-516.

Akkoyunlu, B.O.; Tayanç, M.: “Analysis of wet and bulk deposition in five different regions of İstanbul”, *Appropriate environmental and solid waste management and technologies for developing countries*, Ed. Kocasoy, G.; Atabarut, T.; Nuhoğlu, İ.:İstanbul, Turkey, 5, (2002) 2626-2632.

Akkoyunlu, B.O.; Tayanç, M.: “Analysis of wet and Bulk Deposition in Four Different Regions of İstanbul”, *Agro-Environ 2002, 3rd second international symposium on Sustainable Agro-Environmental Systems: New Technologies and applications, Caire, Egypt, (2002) , 107.*

Projeler

Proje Adı: “İstanbul’un Çeşitli Yerlerinde Yaş Birikim Kuru Birikim ve Parçacık Örnekleme: Yağış Kompozisyonunun ve atmosferik Kurşun Seviyelerinin Belirlenmesi”, Proje No: 2002K 120450 FEN, Destekleyen Kuruluş: DPT

Başlama Tarihi: 2001.

Yürütücü: Bülent O. AKKOYUNLU