

## TÜRKİYE’NİN DEĞİŞİK BÖLGELERİNDE ÖLÇÜLEN AEROSOL KOMPOZİSYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Güray DOĞAN<sup>(\*)</sup>, Gürdal TUNCEL

ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara

### ÖZET

Bu çalışmada Türkiye’nin çeşitli bölgelerinde insan etkilerinden uzak kırsal bölgelerde yer alan istasyonlardan elde edilen aerosol kompozisyonuna yönelik veriler istatistik araçlar yardımıyla karşılaştırılarak, Türkiye’de aerosol kompozisyonun bir bölgeden diğerine ne şekilde değiştiği incelenmiştir. Çalışmada kullanılan istasyonlar Akdeniz sahilinde, Antalya’nın batısında, Karadeniz sahilinde Amasra’nın doğusunda, Orta Anadolu’da Çubuk bölgesinde ve Uludağ’da yer almaktadır. İstasyonlarda aerosol örnekleri benzer yöntemlerle toplanmıştır. Ancak, örneklerde analiz edilen parametreler açısından bazı farklılıklar bulunmaktadır. Antalya ve Amasra istasyonlarında toplanan örnekler aynı analitik teknikler kullanılarak 40 dolayında element ve iyon için analiz edildiğinden, bu iki istasyonda elde edilen verilerin birbirleriyle kapsamlı bir şekilde karşılaştırılması mümkündür. Ancak, Çubuk ve Uludağ istasyonları ile yapılacak karşılaştırma iyonlar ve az sayıda elementle sınırlı kalmıştır. Kıyılarda yer alan Antalya ve Amasra istasyonlarının benzer düzeylerde kirletici taşınımına maruz kaldıkları görülmektedir. Çubuk ve Uludağ istasyonları ile yapılan karşılaştırma ise, yüksek irtifalı noktalarda yer alan bu iki istasyonda ölçülen bütün parametrelerin konsantrasyonlarının kıyı istasyonlarından çok daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Amasya ve Antalya istasyonları için zenginleştirme faktörleri de hesaplanmış olup birbirleriyle kıyaslanmıştır.

### ABSTRACT

In this study, the aerosol composition of rural environments of four regions of Turkey is compared using statistical tools. The stations that are used for this comparison are located in 20 km west Antalya, in 20 km east of Amasra and in mid Anatolia near Çubuk and Uludağ. The sampling protocols in all stations are almost same; however, there are some differences in parameters measured in each station. Since the samples collected in Mediterranean and Black Sea stations were analyzed for approximately 40 elements and ions, a detailed comparison between Antalya and Amasra stations is possible. However, smaller numbers of parameters were measured in Uludağ and Çubuk, which limit the comparison between these stations and coastal stations between the Black Sea and Mediterranean. Although number of parameters measured at Uludağ and Çubuk stations were not as large as those measured in the coastal stations, comparison of existing elements and ions indicated that their concentrations are significantly smaller in these two high altitude stations, which are located at the Anatolian Plateau. Comparisons between stations demonstrated that, coastal regions are under similar influence on pollutant transport. The difference between coastal and plateau stations signify different transport patterns bringing pollutants to these regions. Differences between seasonal variations in the concentrations of elements and ions, their enrichment factors are also analyzed.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Aerosol kompozisyonu, karşılaştırma, Türkiye, zenginleştirme faktörü

## GİRİŞ

Çevrenin korunmasına yönelik konular genelde global boyuttadır. Dünyadaki pek çok ülke sera etkisine sahip gazların atmosferdeki konsantrasyonlarının artmasının sebep olabileceği iklim değişikliği, bazı kimyasalların sebep olabileceği ozon tabakasının incilmesi ve bazı kirleticilerin sebep olabileceği asit yağmurları gibi konulara ilgi göstermektedirler. Kirleticiler genelde havada uzun mesafe taşınımlarıyla ülke sınırlarını aşıp toprağa ve su havzalarına zarar vermektedir. Bu boyutları özellikle Akdeniz ve Karadeniz gibi yarı kapalı denizlerde daha büyüktür (Güllü, 1996).

Atmosferdeki aerosollar hem doğal hem de antropojen kaynaklardan oluşmaktadırlar. Aerosollar güneşten gelen radyasyonla etkileşerek mikro-meteorolojik oluşumları etkileyebilirler. Ayrıca aerosollar ısı yayılımını ve Dünya'nın enerji dengesini etkileyerek iklim değişikliğine sebep olmaktadır (Cunnigham ve Zoller, 1981; Charlson vd., 1992). Bu nedenlerden ötürü doğru aerosol verisi ve karakterizasyonu gereklidir.

Atmosferde bulunan partiküllerin % 80-90'ı inorganik materyallerden oluşmaktadır. Geri kalanlar ise organik bileşikler ve biyolojik artıklardır (Cawse, 1987). Toprak kökenli materyalin rüzgar ile havaya karışması, okyanuslarda hava kabarcığı patlaması, orman yangınları, volkanik aktiviteler ve biyojenik emisyonlar, kirletici emisyonunu en iyi örnekleyen doğal mekanizmalardır. Hemen hemen aynı kirleticilerin önemli ölçüde atmosfere atılmasındaki antropojen işlemler ise fosil yakıtlarının yakılması, madenlerin fırında rafine edilmesi, toprak kökenli materyalin çimento yapımında kullanılması ve atıkların yakılması olarak sıralandırılabilir.

Yukarıda anlatılan mekanizmalar ile atmosfere atılan ve atmosferde uzun mesafelere taşınan kirleticilerin atmosferden uzaklaşmaları yağ ve kuru çökme yollarıyla olmaktadır. Yağ çökme, aerosollerin yağış, yağmur veya kar şekillerinde atmosferden ayrıştırılmasına verilen isimdir. Yağ çökme ya bulutlar aracılığıyla, kirleticilerin bulutların içine çözünmesi ve bunu takiben yağış ile, ya da yağmur sırasında havadaki kirleticilerin yağmur damlaları ile atmosferden ayrıştırılması ile gerçekleşmektedir. Kuru çökme ise aerosollerin denizler ve dünya yüzeyine direk olarak bazı fiziksel mekanizmalarla çökmesini içermektedir. Parçacık boyutu, meteorolojik durum ve ortamın özellikleri çökme hızına etki eden başlıca faktörlerdir (Slinn ve Slinn, 1980).

Aerosollerin kimyasal kompozisyonu çeşitli doğal ve antropojen kaynağın zamana ve yere bağlı karışmasıyla değişiklik gösterir. Zenginleştirme faktörleri aerosollerin doğal ve antropojen bileşenleri hakkında nitel bilgi sağlar (Zoller vd., 1974). Zenginleştirme faktörü hesaplanırken lokal çevredeki havada bulunan elemental aerosol kompozisyonunu referans elemental aerosol kompozisyonuyla çift normalizasyon uygulanarak karşılaştırılır. Zenginleştirme faktörleri genelde toprak kökenli ve deniz kaynaklı aerosolleri ayırmak için kullanılır. Çünkü, toprak kökenli materyaller ve deniz tuzu hemen hemen tüm aerosol örneklerinde aynıdır ve kompozisyonu bölgeden bölgeye pek değişmez. Al genelde toprak kökenli zenginleştirme faktörü hesaplamalarında, Na elementi ise deniz kökenli zenginleştirme faktörü hesaplamalarında referans elementler olarak kullanılırlar. Bu çalışmada da Al ve Na elementleri referans elementler olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada Karadeniz ve Akdeniz sahilleri ile İç Anadolu'da Çubuk ve Uludağ'da kurulan toplam dört istasyonlarla elde edilen örneklerin sonuçları kullanılmıştır.

## METOD

Örnekleme istasyonlarının yerlerini belirlemek en önemli aşamadır. Çünkü örnekleme az miktardaki kirleticiler için yapıldığından uzun mesafeli taşınımın yerel etkilerden ayırt edilebilmesi gerekir. Örnekleme istasyonları hiçbir yerel kaynağın etkisi altında olmaması gerekir. Bu yerlerin belirlenmesinde iki önemli kriter vardır; elde edilen veriler bölgenin kirlilik akışı hakkında bilgiler vermelidir, ayrıca elde edilen veriler kaynak bölgeler hakkında da bilgi sağlamalıdır.

Karadeniz kıyısındaki istasyon Amasra'nın 20 km batısında denizden 3,5 km iç kesime kurulmuştur. İstasyonun deniz seviyesinden yüksekliği yaklaşık 150 m'dir. İstasyonda Hi-Vol PM-10 aerosol örnekleyicisi, kuru ve yaş çökeltme toplayıcısı bulunmaktadır. Ayrıca istasyona bir arazi laboratuvarı kurulmuş olup, otomatik enstrümanlarla kükürt dioksit, azot oksit, ozon ve PM-10 askıda katı madde de ölçülmüştür. Akdeniz kıyısındaki istasyon Antalya şehir merkezinin 20 km doğusunda denizin hemen kıyısında bulunmaktadır. Burada da Amasra'dakine benzer bir örnekleme istasyonu ile örnekler toplanmıştır. Bu iki istasyonda aerosollerin analizinde, örnekler atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), iyon kromatografisi (İK), VIS-spektrometresi ve enstrümantal nötron aktivasyon (INAA) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. As analizinden önce örnekler HNO<sub>3</sub> – HF karışımı ile teflon kaplarda çözünürleştirilmiştir. Ölçülen elementlerden Al ve Zn alevli AAS tekniği ile ölçülmüştür. Al analizlerinde ise N<sub>2</sub>O – asetilen alevi kullanılmıştır. Cd, Cr, Ni, Pb ve V ise grafit fırınlı AAS tekniği ile analiz edilmiştir. AAS analizlerinde Perkin Elmer 1100B spektrometre ile buna bağlı Perkin Elmer HGA 700 elektrotermal atomizör kullanılmıştır. Örneklerde yukarıda belirtilen elementlere ilaveten, yine AAS tekniği ile Mg, Ca, Fe, Cu ölçümleri de yapılmıştır. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonunun belirlenmesi için ise VIS spektrometresi kullanılmıştır. Alevli emisyon spektrofotometresi ile Na ve K elementlerinin konsantrasyonları belirlenmiştir.

Örneklerdeki SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup> konsantrasyonları iyon kromatografisi (İK) ile ölçülmüştür. İyon analizleri için örneklerin bir bölümü polietilen kaplara konmuş, üzerlerine 50 mL destile-deiyonize su ilave edilerek, iyonlar ultrasonik bir banyoda yarım saat bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye geçen iyonlar üzerinde bir VYDAC iyon değiştirici kolon ile JASCO 875 UV-VIS detektörü bulunan Varian model 100 HPLC cihazı ile analiz edilmiştir.

Nötron Aktivasyon analizleri Massachusetts Institute of Technology (MIT) araştırma reaktöründe gerçekleştirilmiştir. INAA analizlerinde örneklerin bir bölümü (her örneğin yaklaşık olarak ¼ kadarı) yüksek basınç altında pelet haline getirildikten sonra termal nötron akısı  $1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  olan reaktörde ışınlanmıştır. Radyoaktif hale gelen örnekler yüksek saflıkta Ge detektörlere konularak  $\gamma$ -spektrumları oluşturulmuş ve Canberra Genie system yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Her örnek reaktörde önce 5 dakika ışınlanmış ve ışınlama işleminin ardından 5 dakika içerisinde sayılarak yarı ömrü kısa olan elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Daha sonra örnekler bir hafta kadar soğutulmuş ve sonra tekrar, bu sefer 4 saat süre ile ışınlanmıştır. Işınlama işleminden bir hafta sonra örnekler 4 saat süre ile sayılarak yarı ömrü uzun olan elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Kullanılan ışınlama ve sayım sistematigi ile yaklaşık 40 dolayında elementin konsantrasyonları ölçülmüştür.

Uludağ istasyonu Bursa'nın 20 km kadar güneyinde Sarıalan bölgesinde Uludağ Milli Parkına kurulmuştur. İstasyonun deniz seviyesinden yüksekliği 1685 m'dir. Seçilen yer karışım

yüksekliği içindedir ve bu sebeple invresyon tabakasındaki kirli havanın ölçülmesi ihtimali vardır. Yer seçiminde bölgenin ağır kış koşullarına sahip olması göz önüne alınarak istasyon yol kenarından yaklaşık 100 metre uzağa kurulmuştur. Bu nedenle özellikle yaz aylarında otomobil emisyonları önemli bir kirletici kaynağı oluşturmaktadır. İstasyonun kayak dinlenme otellerine uzaklığı 7 km'dir ve bu oteller de kirleticilerin potansiyel kaynağıdır. Ayrıca Avrupa ülkelerinden de kuzey rüzgarlarıyla kirlilik taşınımında beklenmektedir. Bunlardan ayrı olarak deniz kaynaklı aerosollar da ayrı bir kaynaktır. Çünkü istasyonun Marmara Denizine uzaklığı 30 km ve Ege Denizine uzaklığı ise 200 km'dir. Bir başka potansiyel kaynak ise kömür ile çalışan Orhaneli elektrik santralidir (Karakaş, 1995).

Bu istasyonda aerosol örnekleme TSP ile yapılmıştır. Aerosollar cam fiber filtre üzerine toplanmıştır. Bu yöntemle 10 µm'den küçük partiküller ölçülmüştür. Yine  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $Cl^-$  konsantrasyonları iyon kromatografisi (İK) ile alevli emisyon spektrofotometresi kullanılarak da Ca, Na ve K elementlerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca AAS tekniği ile Mg konsantrasyonu bulunmuştur.  $NH_4^+$  için ise Vis-Spektrofotometresi kullanılmıştır. AAS ve AES analizlerinde Perkin Elmer 1100B spektrometre ile buna bağlı Perkin Elmer HGA 700 elektrotermal atomizör kullanılmıştır.

Çubuk istasyonu, Ankara'ya yaklaşık olarak 50 km mesafede kurulmuştur. İstasyon en yakın yerleşim birimi olan Çubuk'a 12 km mesafede olup, etrafında herhangi bir nokta veya alan kaynağı bulunmamaktadır. Çubuk istasyonu Türkiye'nin tek EMEP istasyonu olduğundan, istasyon da yapılan örnekleme ve bunu takip eden analizler EMEP prosedürlerine göre yapılmaktadır. Aerosol örnekleri Hi-Vol örnekleyici yardımıyla selüloz filtreler üzerine toplanmıştır. Örnekleme sürekli olup, filtreler 24 saatte bir değiştirilmiştir. Gaz fazı kirleticiler olan  $SO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  değişik kimyasallarla impregne edilmiş filtreler üzerinde toplanmıştır. Toplanan bütün örnekler, Ankara'da Sağlık Bakanlığı, Refik Saydam Hıfzısıha Araştırma Müdürlüğü laboratuvarlarında analiz edilmiştir.  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  analizleri iyon kromatografisi yöntemiyle Dionex 100 iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler için iyonları içeren filtreler yarım saat süre ile su içerisinde ultrasonik banyoda bırakılarak iyonlar çözeltiye geçirilmiş ve daha sonra çözülden 100 µL alınarak iyon kromatografya enjekte edilmiştir. Metal analizleri Perkin Elmer 1100B atomik adsorbsiyon spektrometresi ve buna bağlı HGA 700 grafit fırınlı atomlaştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Metaller için filtreler önce  $HNO_3-HF$  karışımı ile çözünürleştirilmiş ve daha sonra AAS ile analiz edilmiştir.

Boyutlarına ayrılmış aerosol örneklerinde element konsantrasyonları düşük olduğundan, örneklerin analize hazırlanmasında ve analizleri sırasında kapsamlı bir kalite kontrol programı uygulanmıştır. Veri kalite kontrol programı, kör örnek analizlerini, standart referans madde analizlerini, seçilen örneklerden alınan birden fazla örneğin paralel analizlerini ve bazı örneklerin belirli aralıklarla tekrar analizini içermektedir

## SONUÇLAR

Antalya istasyonuna ait veriler 1992 Martı ile 1993 Aralık tarihleri arasında toplanan örnekleri içermektedir. Uludağ verileri ise 1993 Eylül ile 1994 Nisan arasındaki toplam yedi aylık dönemi kapsamaktadır. Amasra veri seti 1995 ile 1997 arasında iki yıllık dönemde toplanan örneklerden oluşmaktadır. Çubuk istasyonu için ise yaklaşık beş senelik bir veri seti vardır. Elementlerin konsantrasyonları log-normal bir dağılım gösterdiği için elementlerin geometrik ortalama değerleri veri setini daha iyi temsil etmektedir. Çünkü aerosollar,

kaynaklardan emisyonlar aynı olduğu halde, karışım, seyreltme ve diğer meteorolojik faktörlerden etkilenmektedir. Element ve iyonların istasyonlara göre geometrik ortalama değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Amasra ve Antalya istasyonlarındaki örnekler daha fazla element için analiz edildiği için bu iki istasyon arasında kapsamlı bir karşılaştırmaya olanak sağlamaktadır. Antropojen kaynaklı oldukları bilinen  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , Pb, Zn, As, Se, Mo, Sb, Hg gibi element ve iyonların bu iki sahil istasyonunda konsantrasyonları birbirine yakındır. Bu element ve iyonların gözlenen konsantrasyonlarına doğal kaynakların etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Bu elementlerin Antalya istasyonunda elde edilen konsantrasyonunun Amasra istasyonundan elde edilen değere oranı 0,7 ile 1,2 arasındadır.  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , Pb, As ve Hg konsantrasyonları Antalya’da daha yüksektir. Bu iki sahil bölgesinde elde edilen yakın konsantrasyon değerleri, bu bölgelerin benzer derecede kirlilik taşınımından etkilendiğini göstermektedir.

Aynı orana toprak kökenli elementler için bakıldığında çok geniş bir oran farklılığı saptanmıştır. Özellikle Al, Nd ve Tb elementleri için Amasra değerleri Antalya verilerinin çok üzerindedir. Cs ve Dy elementlerinin ise konsantrasyonları Amasra’da daha yüksek olup Antalya istasyonundan elde edilen konsantrasyonlarla birbirlerine yakındır. Ancak Ti, Fe, Co, La, Eu ve Th elementlerinin Antalya konsantrasyonlarının Amasra’ya oranla % 33’e varan bir farkı vardır. Ayrıca Ca, Sc, Ce, Sm, Lu ve Hf elementleri için ise Antalya değerlerinin belirgin bir üstünlüğü vardır. Ca elementinin Antalya konsantrasyonu Amasra konsantrasyonundan yaklaşık 6 kat daha yüksektir. Bu yüksek konsantrasyonun sebebi ya Antalya bölgesinin daha kalkerli bir toprak yapısına sahip olmasından; ya da Sahra tozunun bölgede daha sık görülmesinden kaynaklanmaktadır.

Deniz kaynaklı olarak bilinen Na, Cl, Mg ve K elementleri için Antalya konsantrasyonunun Amasra konsantrasyonuna oranı 1,83 ile 4,69 arasında değişmektedir. Bu elementlerin konsantrasyonlarının daha yüksek olması Antalya istasyonunun denize daha yakın olması sebebiyle beklenmekteydi. Hem doğal hem de antropojen kaynakları olan elementlerden Mn ve V Amasra’da, Ni, Br ve Cr elementleri ise Antalya’da daha yüksek miktarlardadır. Cr ve Ni elementlerinin Antalya bölgesinin toprak karakteristiği itibariyle yüksek konsantrasyonlarda bulunması beklenmekteydi. Br elementinin bir kısmı deniz kaynaklı olduğu için, Antalya’da daha yüksek miktarda ölçülmüştür. Mn elementi Amasra’da yüksek miktarlarda ölçülmesi ilgi çekicidir. Benzer yüksek Mn konsantrasyonu, Hacısalihiioğlu ve arkadaşlarının (1992) yaptıkları çalışmada kuzeyden gelen hava kütlelerinde de rastlanmıştır. Orta Rusya’da faaliyet gösteren ferromanganez endüstrisinden yüksek miktarda emisyon olmaktadır. Burada gözlenen de benzer bir taşınım olabilir.

Antalya ve Amasra istasyonlarındaki element konsantrasyonlarının farkı Çubuk ve Uludağ istasyonlarında gözlenen farktan daha azdır. Antalya verileriyle Uludağ ve Çubuk verileri karşılaştırıldığında ise Antalya’nın Çubuk’ta ve Uludağ’da ölçülen gerek antropojen, gerek doğal kaynaklı element ve iyonlar için daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Bunun sebebi deniz seviyesinden yüksek Anadolu platosunun sahil kesimine göre daha farklı bir hava akış seyri olabilir.

**Tablo 1.** Elementler ve iyonların istasyonlara göre geometrik ortalama değerleri

Elementler ve İyonlar	Antalya	Amasra	Çubuk	Uludağ
	ng m <sup>-3</sup>	ng m <sup>-3</sup>	ng m <sup>-3</sup>	ng m <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4254,35	4159,21	1150,61	1482,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	807,72	792,56	288,12	612,30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	802,31	1180,38	338,45	666,33
Mg	281,89	110,88	99,54	53,68
K	249,10	136,29	174,46	45,98
Ca	1552,60	267,05	367,48	827,81
Cl	1012,57	216,03	-	258,59
Na	745,45	296,15	-	352,37
V	1,82	2,12	1,34	-
Pb	14,30	12,06	7,03	-
Al	299,99	896,01	-	-
Sc	0,06	0,04	-	-
Ti	26,64	20,25	-	-
Cr	2,60	0,87	-	-
Mn	6,11	8,68	-	-
Fe	227,98	200,26	-	-
Co	0,14	0,13	-	-
Ni	1,63	1,13	-	-
Zn	7,49	10,46	-	-
As	1,20	1,15	-	-
Se	0,23	0,29	-	-
Br	14,20	6,45	-	-
Rb	0,62	0,62	-	-
Mo	0,33	0,35	-	-
Cd	-	0,21	96,93	-
Sb	0,29	0,30	-	-
Cs	0,07	0,09	-	-
La	0,20	0,15	-	-
Ce	0,38	0,17	-	-
Sm	0,03	0,02	-	-
Nd	0,31	0,84	-	-
Eu	0,01	0,01	-	-
Tb	0,003	0,02	-	-
Dy	0,03	0,04	-	-
Yb	0,01	0,01	-	-
Lu	0,002	0,001	-	-
Hf	0,02	0,01	-	-
Hg	0,04	0,04	-	-
Th	0,05	0,04	-	-
NO <sub>2</sub>	-	-	2229,23	-
TSP	-	37471,10	-	16206,86
HNO <sub>3</sub>	-	-	235,47	-
NH <sub>3</sub>	-	-	226,04	-

Amasra'daki antropojen kaynaklı kirleticilerin konsantrasyonları, Cd hariç, Uludağ ve Çubuk istasyonlarıyla karşılaştırıldığında Amasra'nın daha güçlü bir kirletici taşınımına maruz kaldığı görülmektedir. Ancak Çubuk'ta Amasra'ya nazaran daha yüksek toprak kökenli K ve Ca konsantrasyonları belirlenmiş olmasına rağmen yine toprak kökenli Mg elementi Amasra'da daha yüksek miktarlardadır. Benzer bir şekilde, Uludağ'daki Ca miktarı Amasra'dakinin yaklaşık üç katı kadardır. Cl ve Na gibi deniz kaynaklı elementler için de Uludağ istasyonunda ölçülen değerler Amasra'da ölçülen değerlerden yaklaşık %20 daha yüksektir.

Element ve iyonların istatistiksel olarak karşılaştırılması Stat Graphics programı kullanılarak student-t test ile yapılmıştır. Bu test iki bağımsız ve normal dağılım gösteren örneklerde belirli bir güvenilirlik seviyesi doğrultusunda ortalama değerlerini karşılaştırarak bu değerler arasında istatistiksel olarak belirgin fark olup olmadığını kontrol eder. Bu test için güvenilirlik sınırı % 95 olarak alınmıştır. İstasyonlardan elde edilen örnekler yardımıyla yapılan 74 ikili karşılaştırmanın sonucunda 14 örnek çiftinde % 95'lik güvenilirlik sınırı içerisinde istatistiksel olarak belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Toprak kökenli Co, Dy, Hf, Sb, Lu ve Ti elementleri için Antalya ve Amasra'da ile K için Antalya ve Çubuk'ta yapılan ölçümler arasında istatistiksel olarak belirgin bir fark yoktur. Ağırlıklı olarak deniz kökenli olduğu bilinen Mg elementi ise Amasra ve Uludağ istasyonları verileri arasında belirgin farklılık bulunmamaktadır. Antropojen kaynaklı  $NH_4^+$  iyonu ile As elementi Amasra ve Antalya'da,  $NO_3^-$  iyonu Amasra ve Uludağ'da, Pb elementi Amasra ve Çubuk'ta, V elementi ise hem Amasra ve Antalya'da hem de Antalya ve Çubuk'ta elde edilen verilerin karşılaştırılması sonucunda, bu element ve iyonlar için % 95'lik güvenilirlik sınırı içerisinde istatistiksel olarak belirgin bir fark olmadığı görülmüştür

Element ve iyonların mevsimsel değişme miktarları karşılaştırılmalarını kirleticilerin hangi dönemlerde hangi bölgelerde daha ağırlıklı olarak etkilediğinin görülmesi için yapılmıştır. İstasyonlarda ölçülen elementlerden bazılarının aylık değişimleri Şekil 1'de görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, elementlerin bir bölümü istasyonlarda benzer değişimler gösterirken, bir bölümü ise oldukça farklı mevsimsel değişimler sergilemektedir.

Toprak kökenli Al, Fe, Ca, K gibi elementlere bakıldığında, bunların bütün istasyonlarda konsantrasyonlarının yaz mevsiminde yüksek olduğu görülmektedir. Toprak kökenli aerosolların mevsimsel değişimi topraktan olan emisyonların mevsimsel değişimi ile açıklanabilir. Bütün istasyonlarda toprak kış mevsiminde ya buz ve karla kaplıdır veya çamur halindedir. Bu koşullarda aerosolların oluşması minimum düzeyde olmaktadır. Yaz aylarında ise, Uludağ'da dahil olmak üzere, bütün istasyonlarda toprak kurudur ve aerosol oluşumu çok düşük rüzgar hızlarında bile gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle, toprak aerosollerine bağlı elementlerin bütün istasyonlardaki konsantrasyonları yaz aylarında daha yüksek olmaktadır.

İstasyonlarda ölçülen deniz tuzu aerosolleri deniz yüzeyinde "bubble bursting" olarak tanımlanan bir mekanizma ile oluştuğundan ve bu oluşum rüzgar hızına bağlı olduğundan, deniz tuzu aerosollarının bir göstergesi olan Na konsantrasyonlarının kış aylarında yüksek, yaz aylarında ise düşük olması beklenir. Ancak, beklenen mevsimsel değişim, belirgin şekilde sadece Antalya istasyonunda görülmektedir. Diğer istasyonlarda (Amasra ve Uludağ) Na konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi aynı ölçüde belirgin değildir. Çubuk istasyonunda Na ölçülmediğinden bu konuda bir yorum yapılamamıştır. Antalya ve diğer istasyonlar arasındaki bu farklılık, Antalya istasyonunun deniz kenarında diğer istasyonlara göre daha yakın olmasıdır. Deniz tuzu aerosolları büyük parçacıklar halinde olduğundan,



Şekil 1. İstasyonlarda ölçülen bazı element ve iyonların aylık konsantrasyon değişimleri



denizden çok kısa mesafelerde atmosferden kuru çökeltme yoluyla uzaklaşmaktadır. Dolayısı ile kıyıdan uzak istasyonlarda deniz tuzu konsantrasyonu çok azalmakta, aynı zamanda toprak kökenli Na konsantrasyonu belirgin hale gelmektedir. Toprak kökenli Na ise yaz aylarında yüksek olduğundan, toplam Na konsantrasyonlarında belirgin bir mevsimsel değişim görmek mümkün olmamaktadır. Antalya'da ise istasyon deniz kenarında olduğundan ölçülen Na konsantrasyonlarına deniz tuzu katkısı dominanttır.

Antropojen kökenli element ve iyonların değişik istasyonlarda oldukça farklı ve bazen de birbirine ters mevsimsel değişimler gösterdiği görülmektedir. INAA ile ölçülen elementler (As, Se, Sb) ile AAS ile ölçülen elementlerin bir bölümü (Al, Fe, Zn) sadece Antalya ve Amasra istasyonlarında mevcuttur. Cd ve Pb Antalya, Amasra ve Çubuk istasyonlarında ölçülmüştür. Uludağ istasyonunda hiç bir eser element ölçülmemiştir. Zn, Se konsantrasyonları hem Amasra ve hem de Antalya istasyonlarında yaz aylarında yüksek, kış aylarında ise düşüktür. Sb için her iki istasyonda da belirgin bir mevsimsel değişim görülmemektedir. As her iki istasyonda da kış aylarında yüksek, yaz aylarında düşüktür. Cd, Pb Antalya istasyonunda yaz aylarında yüksek, Amasra ve Çubuk istasyonlarında ise kış aylarında yüksektir.  $SO_4^{2-}$  Antalya'da yazın yüksek olmasına rağmen diğer istasyonlarda çok belirgin bir mevsimsel değişim göstermemektedir.  $NO_3^-$  Antalya ve Uludağ'da yaz aylarında yüksek, Çubuk'ta kış aylarında yüksek, Amasra da ise belirli bir mevsimsel değişim göstermemektedir.  $NH_4^+$  iyonu hiç bir istasyonda belirgin bir mevsimsel değişim göstermemektedir.

Antropojen kökenli elementlerin mevsimsel değişimleri mümkün olan her türlü kombinasyonu göstermektedir. Bu değişimlerdeki farklılıkların nedenleri, söz konusu parametrelerin kökenleri hakkında bilgi verdiğinden önemlidir. Element ve iyonların gösterdikleri mevsimsel değişimlerin nedenlerini elementler bazında değerlendirmeden önce, mevsimsel değişimlere neden olan genel etmenleri bilmek gerekmektedir.

Her şeyden önce istasyon bölgelerine taşınımları yaz ve kış arasında herhangi bir farklılık göstermeyen elementlerin kış mevsimi konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenir. Bunun nedeni karışım yüksekliğinin kış mevsiminde düşük, yaz mevsiminde de yüksek olmasıdır. Dolayısıyla konsantrasyonları yaz aylarında yüksek olan element ve iyonların yaz mevsiminde istasyon bölgesine taşınımları yüksektir veya yaz aylarındaki emisyonları (kimyasal reaksiyonlarla oluşumları) belirgin derecede yüksek olmalıdır.

İkinci olarak, gerek bu çalışmada tartışılan istasyonlarda, gerekse bölgede yapılan diğer çalışmalarda element ve iyonların mevsimsel değişimlerini belirleyen en önemli parametrenin parçacıkların taşınım sırasında yağmurlarla yıkanması olduğu gösterilmiştir. Bir başka deyişle uzaklardaki kaynak bölgelerinden istasyonlara taşınan kirleticiler, 1-5 gün arasında süren bu seyahatleri sırasında bir çok defa yağmur ile karşılaşmakta ve yıkanarak atmosferden uzaklaşmaktadır. Bütün Avrupa'da kış mevsiminde yağmurlar daha sık olduğundan, kaynak bölgelerinden istasyonlara kirletici taşınımı daha az olmaktadır.

Son olarak,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $NH_4^+$  gibi atmosferde fotokimyasal mekanizmalar ile oluşan iyonların yaz aylarında, daha yüksek güneş akısı nedeniyle, daha çok oluşacaklarından, yaz mevsimi konsantrasyonlarının daha yüksek olması beklenir. Antropojen kökenli element ve iyonların daha önce anlatılan mevsimsel değişimlerine, yine yukarıda anlatılan nedenler ışığında bakıldığında, istasyonların değişik mekanizmalardan farklı şekilde etkilendiği görülmektedir. Konsantrasyonları bütün istasyonlarda hem yaz hem de kış mevsiminde daha

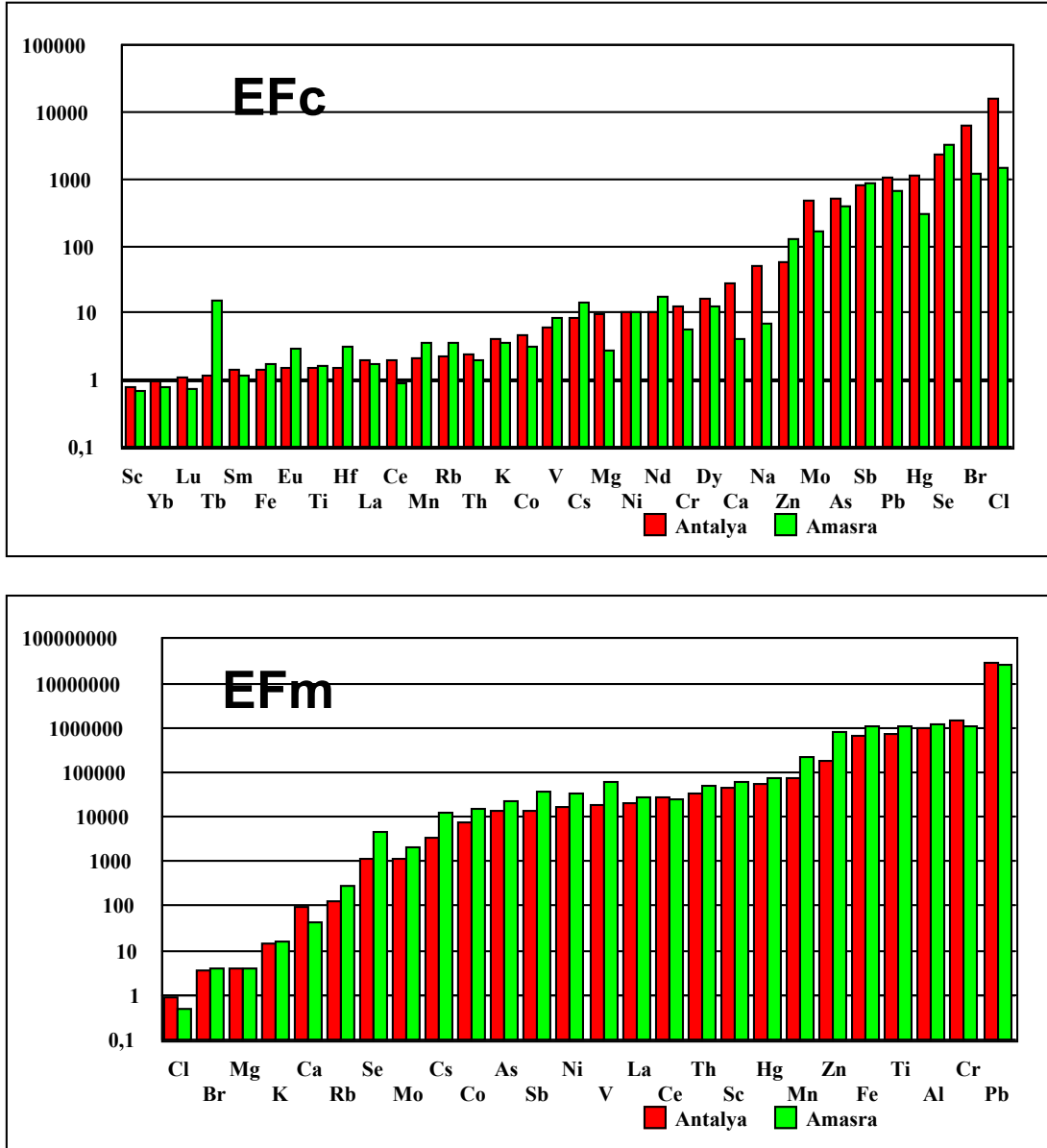
yüksek olan elementler için (ki bu sınıfa sadece Zn ve Se girmektedir) Türkiye'nin her yerine uzun mesafeli taşınım ile ulaştıkları söylenebilir.

Pb, Cd,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  konsantrasyonları Antalya'da yaz mevsiminde yüksektir. Ancak bu element ve iyonların diğer istasyonlardaki konsantrasyonları belirli bir mevsimsel değişim göstermemektedir. Element ve iyonların belirli bir mevsimsel değişim göstermemesi veya konsantrasyonlarının kışın yüksek olması, bu elementlerin daha lokal kaynakların etkisi altında olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile, Pb, Cd,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  için Antalya'da ölçülen konsantrasyonların daha uzak mesafelerdeki kaynaklar, Amasra ve Çubuk istasyonlarındaki konsantrasyonların ise nispeten daha yakınlarda bulunan kaynaklar tarafında belirlendiği söylenebilir.

Zenginleşme faktörleri 1970'li yıllardan beri kullanılan bir tekniktir. Sağladığı bilgi sınırlı olmakla birlikte, farklı istasyonlardaki zenginleşme faktörleri arasındaki farklılıkların nedenlerinin incelenmesi, istasyonları etkileyen prosesler hakkında bilgi verebilmektedir. Bir elementin zenginleştirme faktörü hesaplanırken önce lokal çevredeki havada bulunan bu elementin bir referans elemente oranını alınır ve daha sonra bu oran referans elementel aerosol kompozisyonundan aynı element için elde edilen orana bölünür, bu işleme çift normalizasyon yöntemi denir. Bu hesaplamalarda  $EF_c$  için Al,  $EF_m$  için Na referans element olarak kullanılmış olup, referans toprak kompozisyonu olarak Mason tarafından önerilen toprak kompozisyonu, referans deniz kompozisyonu olarak ise Goldberg tarafından önerilen deniz kompozisyonu kullanılmıştır. Referans element olarak Al ve Na elementlerinin seçilmesinin sebepleri ise bu elementlerin uçucu olmaması, sırasıyla toprakta ve deniz tuzunda fazla olmaları ile bu kaynaklardan başka kaynaklarının olmamasıdır. Amasra ve Antalya istasyonlarında ölçülen 35 element için toprak kökenli zenginleştirme faktörleri ( $EF_c$ ) ile deniz kökenli zenginleştirme faktörleri ( $EF_m$ ) hesaplanmıştır. Çünkü, sadece bu iki istasyonda hem Al hem de Na elementleri ölçülmüştür. Toprak kökenli elementler için  $EF_c$ 'de, deniz kökenli elementler için ise  $EF_m$ 'de bire yakın sonuçlar vermesi beklenmektedir. Ancak referans toprak ve deniz kompozisyonları ile filtrelerin üzerinde toplanan aerosollerin taşındığı toprak kompozisyonları ile deniz tuzu kompozisyonları arasında oluşabilecek farklılıklardan dolayı bu oran değişebilmekte olduğu için zenginleştirme faktörü 1 ile 10 arasında kalan elementlerin zenginleştirilmesinden söz edilmez. Ancak daha yüksek zenginleştirme faktörleri, bölgenin deniz tuzu ve/veya topraktan başka kaynakların etkilediğini göstermektedir. Ölçülen elementlerin toprağa ( $EF_c$ ) ve deniz tuzuna ( $EF_m$ ) göre zenginleşme faktörleri Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekil 2'den de görüleceği gibi, her iki istasyonda da Sc, Yb, Lu, Tb, Sm, Fe, Eu, Ti, Hf, La, Ce, Mn, Rb, Th, K, Co, V, Cs, Mg, Ni, Nd, Cr ve Dy elementlerinin büyük ölçüde topraktan kaynaklandığı, Ca, Na, Zn, Mo, As, Sb, Pb, Hg, Se, Br ve Cl için ise topraktan başka kaynakların belirleyici olduğu görülmektedir.

$EF_m$  değerlerine bakıldığında, yine her iki istasyonda da deniz tuzunun Cl, Br, Mg, K ve Ca için önemli bir kaynak olduğu görülmektedir. Dolayısı ile, Na, Ca, Br ve Cl için hesaplanan yüksek  $EF_c$  değerlerinin nedeni bu elementlerin deniz tuzu kaynağının bulunmasıdır. Ancak diğer elementlerdeki yüksek  $EF_c$  değerlerinin deniz tuzu ile açıklanması mümkün değildir. Zn, Mo, As, Sb, Pb, Hg ve Se elementleri için, her iki istasyonda da bulunan yüksek  $EF_c$  değerlerinin bu elementlerin antropojen kökenli olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 2. Antalya ve Amasra istasyonlarında ölçülen elementlerin EF<sub>c</sub> ve EF<sub>m</sub> değerleri

Her iki istasyonda hesaplanan toprak kökenli elementlerin EF<sub>c</sub> değerleri karşılaştırıldığında, arada bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Örneğin, Tb, Eu ve Hf Karadeniz aerosollarında, Ce is Akdeniz aerosollarında daha fazla zenginleşmiştir. Toprak kökenli bu elementlerde görülen farklılıklar, her iki bölgeyi etkileyen toprakların kompozisyonlarının tamamen aynı olmadığını göstermektedir.

Cr ve Ni Akdeniz sahilinde toplanan örneklerde belirgin ölçüde daha fazla zenginleşmiştir. Bunun nedeni, Akdeniz sahilinde toprağın yüksek ölçüde Cr ve Ni içermesidir. Bilindiği gibi, Türkiye'deki Cr madenleri Akdeniz sahilinde yer almaktadır.

Na, Mg, Br ve Cl için hesaplanan EF<sub>c</sub> değerlerinin Akdeniz sahilinde belirgin ölçüde yüksek olduğu görülmektedir. Bu elementlerin kaynağı deniz tuzudur. Akdeniz ve Karadeniz istasyonlarında hesaplanan EF<sub>c</sub> değerlerindeki bu farklılık Antalya istasyonunun sahilde, Amasra istasyonunun ise sahilden yaklaşık olarak 3,5 km içeride olmasıdır. Daha önce de

tartışıldığı gibi, büyük parçacıklar halinde olan deniz tuzu aerosolları denizden uzaklaştıkça, kuru çökeltme mekanizması ile, hızla çökelmekte ve bu parçacıklara bağlı Na, Cl, Br ve Mg konsantrasyonları azalmaktadır.

Antropojen kökenli elementlerin zenginleşme faktörleri her iki istasyonda da genellikle birbirine yakındır. Yalnız, Hg ve Mo'nun Akdeniz aerosollarında daha fazla zenginleşmiş olduğu görülmektedir. Her iki elementinde kömürlü termik santral emisyonlarında çok yüksek olduğunun bilinmesi, ilk bakışta Akdeniz aerosollarının termik santral emisyonlarından daha çok etkilendiği izlenimini yaratmaktadır. Afşin Elbistan santralının ve İsrail sahilindeki 6 kömürlü termik santralin Akdeniz sahilindeki örnekleme noktasına yakın olması bu öngörüğü güçlendirmektedir. Ancak, termik santraller için eser oldukları bilinen As ve Se gibi elementler için benzer bir farklılığın görülmemesi ve partiküler Hg'nin çok güvenilir bir eser olmaması nedeniyle (atmosferdeki Hg'nin %95'i gaz fazındadır ve gaz/partiküler Hg oranı atmosferin oksidasyon kapasitesine bağlı olarak bir noktadan diğerine değişebilmektedir) Akdeniz'deki yüksek Mo ve Hg zenginleşmesinin gerçekten termik santral emisyonlarından kaynaklandığı konusunda kesin bir yargıya varmayı zorlaştırmaktadır.

## SONUÇ DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada Antalya, Amasra, Uludağ ve Çubuk'ta değişik zamanlarda toplanan aerosol verileri karşılaştırılarak insan etkilerinden uzak kırsal bölgelerde aerosol kompozisyonuna yönelik veriler istatistik araçları yardımıyla karşılaştırılarak, Türkiye'de aerosol kompozisyonunun bir bölgeden diğerine ne şekilde değiştiği incelenmiştir. Antalya ile Amasra arasında yapılan karşılaştırma, bu iki istasyondan elde edilen verilerin daha çok element için analiz edildiklerinden daha detaylı yapılmıştır. Bu iki istasyonun antropojen kökenli elementlerin konsantrasyonları birbirine yakındır. Bu yakınlık bu bölgelerin benzer derecede kirlilik taşınımından etkilendiğini göstermektedir. İstatistiksel testler iki sahil bölgesinden elde edilen  $\text{NH}_4^+$  iyonunun ortalama konsantrasyonu ile As, Sb ve V elementlerinin ortalama konsantrasyonları, bu iki bölgede %95'lik güvenilirlik sınırı içerisinde aynı olduğunu gösterdi. Antalya ve Amasra istasyonlarındaki element konsantrasyonlarının farkı Çubuk ve Uludağ istasyonlarında gözlenen farktan daha azdır. Antalya'nın Çubuk'ta ve Uludağ'da ölçülen gerek antropojen, gerek doğal kaynaklı element ve iyonlar için daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Bunun sebebi deniz seviyesinden yüksek Anadolu platosunun sahil kesimine göre daha farklı bir hava akış seyri olabilir. Toprak kökenli Al, Fe, Ca, K gibi elementlere bakıldığında, bunların bütün istasyonlarda konsantrasyonlarının yaz mevsiminde yüksek olduğu görülmektedir. Toprak kökenli aerosolların mevsimsel değişimi topraktan olan emisyonların mevsimsel değişimi ile açıklanabilir. Na konsantrasyonlarının kış aylarında yüksek, yaz aylarında ise düşük olması beklenir. Ancak, beklenen mevsimsel değişim, belirgin şekilde sadece Antalya istasyonunda görülmektedir. Diğer istasyonlarda (Amasra ve Uludağ) Na konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi aynı ölçüde belirgin değildir. Antalya ve diğer istasyonlar arasındaki bu farklılık, Antalya istasyonunun deniz kenarında diğer istasyonlara göre daha yakın olmasıdır. Deniz tuzu aerosolları büyük parçacıklar halinde olduğundan, denizden çok kısa mesafelerde atmosferden kuru çökeltme yoluyla uzaklaşmaktadır. Dolayısı ile kıyıda uzak istasyonlarda deniz tuzu konsantrasyonu çok azalmakta, aynı zamanda toprak kökenli Na konsantrasyonu belirgin hale gelmektedir. Antalya'da ise istasyon deniz kenarında olduğundan ölçülen Na konsantrasyonlarına deniz tuzu katkısı dominanttır. Antropojen kökenli element ve iyonların değişik istasyonlarda oldukça farklı ve bazen de birbirine ters mevsimsel değişimler gösterdiği görülmektedir. Pb, Cd,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonları Antalya'da yaz mevsiminde yüksektir. Ancak bu

element ve iyonların diğer istasyonlardaki konsantrasyonları belirli bir mevsimsel değişim göstermemektedir. Element ve iyonların belirli bir mevsimsel değişim göstermemesi veya konsantrasyonlarının kışın yüksek olması, bu elementlerin daha lokal kaynakların etkisi altında olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile, Pb, Cd,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  için Antalya'da ölçülen konsantrasyonların daha uzak mesafelerdeki kaynaklar, Amasra ve Çubuk istasyonlarındaki konsantrasyonların ise nispeten daha yakınlarda bulunan kaynaklar tarafında belirlendiği söylenebilir. Zenginleştirme faktörlerine bakıldığında Amasra ve Antalya istasyonlarında Sc, Yb, Lu, Tb, Sm, Fe, Eu, Ti, Hf, La, Ce, Mn, Rb, Th, K, Co, V, Cs, Mg, Ni, Nd, Cr ve Dy elementlerinin büyük ölçüde topraktan, Cl, Br, Mg, K ve Ca elementlerinin denizden kaynaklandığı söylenebilir. Ancak Zn, Mo, As, Sb, Pb, Hg ve Se elementleri için, her iki istasyonda da bulunan yüksek  $EF_c$  değerlerinin bu elementlerin antropojen kökenli olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

## KAYNAKLAR

Cawse, P.A. Trace and Major Elements in the Atmosphere at Rural Locations in Great Britain, 1972-81, Pollutant Transport and Fate in Ecosystems, Special Publication Number 6, Blackwell Scientific Publications, Boston, 89-112, 1987.

Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M, Cess, R.D., Coakley, J.A., Hansen, J.E. ve Hofman, D.J. Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols, Science, 225, 423-430, 1992.

Cunningham, W.C. ve Zoller, W.H. The Chemical Composition of Remote Area Aerosols, J.Aerosol Sci., 12(4), 367-384, 1981.

Güllü, G. Long Range Transport of Aerosols, Ph.D., ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1996.

Hacısalihlioğlu, G., Eliyakut, F., Ölmez, I., Balkas, T.I. ve Tuncel G. Chemical Composition of Particles in the Black Sea Atmosphere, Atmos. Environ., 26A, 3207-3218, 1992.

Karakaş, S. Determination of Major Ions in Uludağ National Park, M.S., ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1995.

Karakaş, D. Determination of the European Contribution on the Aerosol Composition in the Black Sea Basin and Investigation of Transport Mechanisms, Ph.D., ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1999.

Slinn, S.A. ve Slinn, W. G. N. Prediction for particle deposition on natural waters, Atmospheric Environment, 14, 1013-1016, 1980.

Zoller, W.H., Gladney, E.S. ve Duce, R.A. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole, Science, 183, 198-200, 1974.