

BOLU ŞEHİR MERKEZİNDE TOPLANAN SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİ KOMPOZİSYONU İLE KİRLİLİK TAŞINIM MEKANİZMALARININ BELİRLENMESİ

Melike Büşra BAYRAMOĞLU ^{1(*)}, Serpil YENİSOY KARAKAŞ², Duran KARAKAŞ³

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme Uygulama ve
Araştırma Merkezi, Gölköy/Bolu

²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Gölköy/Bolu

³Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü, Gölköy/Bolu

ÖZET

Batı Karadeniz Bölgesi'nde yer alan Bolu ili şehir merkezinde Nisan 2014 - Haziran 2014 tarihleri arasında 4 adet yağmur olayı sıralı (fraksiyonel) olarak örneklenmiştir. Bu yağmur olaylarından bir tanesi 100 mL'lik 15 fraksiyondan, iki tanesi 100 mL'lik 6 fraksiyondan ve sonuncusu ise 200 mL'lik 6 fraksiyondan oluşmaktadır. Her bir fraksiyon için örnekleme süreleri kaydedilerek, yağmur sıklığı hesaplanmıştır. 200 mL'lik hacimler halinde toplanan 6 fraksiyonluk yağmur örneğinde partikül boyut dağılımının ölçümünün yanı sıra pH, anyon ve katyonlar da belirlenmiştir. Yağmur fraksiyonlarındaki partikül boyut dağılımları fraksiyonlara göre büyük farklılıklar göstermiştir. Birinci fraksiyondaki partiküllerin boyutları 0,1 ile 2200 µm arasında değişirken altıncı fraksiyonda bulunan partiküllerin boyutları 0,20 ile 1,1 µm arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar bulut altı yıkama (washout) ile nispeten büyük boyutlu partiküllerin atmosferden giderildiğini göstermektedir. Diğer üç yağmur olaylarının örneklerinde pH, anyon, katyon belirlemeleri ve HPLC/DAD ile poliaromatik hidrokarbonların (PAH) tayinleri yapılmıştır. İyon kromatografisi ile belirlenen iyonlar; florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat anyonları ile sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum katyonlarıdır. Örneklerin pH değerleri 4,71 ile 7,2 arasında gözlenmiştir. Bu değerler ve anyon katyon değerleri; 3 boyutlu, isentropik HYSPLIT modeli ile back trajectory (geri yörünge) hesaplamaları kullanılarak incelenmiş ve bulutların geliş bölgeleri belirlenmiştir.

ABSTRACT

Four rainfall events between April and June 2014 were fractionally sampled in the city center of Bolu province located in Western Black Sea Region. One of these events consisted of 100 mL samples of 15 fractions. The other three events consisted of 6 fractions, one of which was collected as 200 mL subsamples to measure particle size distribution in the fractions. The last two events were sampled as 100 mL fractions. Sampling times recorded for each fraction in order to calculate rain intensity. Particle size distribution, pH, anion and cation concentrations were measured from the sample with 200 mL fractions. The size of particles ranged between 0.1 and 2200 µm in the first fraction while 0.20 and 1.1 µm were observed in the sixth (last)

(*) melikebayramoglu@ibu.edu.tr

fraction. These results show that the washout below cloud removes the large particles from the atmosphere with the first fractions. pH, anions, cations and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentrations were determined in the other three rainfall samples, one of which was containing 15 fractions. Fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate, sulfate and sodium, ammonium, potassium, magnesium and calcium were determined with ion chromatography while PAH determination was done using HPLC/DAD. The pH of the samples were observed between 4.71 and 7.2. The rain data were subjected to 3 dimensional, isentropic HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) back trajectory calculations to get information about the origins of the clouds.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Sıralı yağmur örnekleme, polisiklik aromatik hidrokarbon, partikül boyut dağılımı, taşınım mekanizmaları

1. GİRİŞ

Kentsel bölgelerdeki kötüleşen hava kirliliği hızlanan şehirleşmeden dolayıdır ve insan sağlığına oldukça zararlıdır (Guo vd., 2014). Atmosferdeki en önemli kirlenici gruplarından sayılan organik kirlenitçiler, uzun mesafeli taşınımlarla dağılırlar, kimyasal ve fiziksel değişimlere de uğradıktan sonra yağ ve kuru çökeltme şeklinde canlı ortamlarına tekrar karışırlar ve çevreye zarar verirler (Köprü vd., 2012).

Yağmur suyu kimyası bulut dinamikleri ile bir seri bulut içi taşınım ve bulut altı yıkama gibi mikrofiziksel atmosferik reaksiyonların arasında olan karmaşık bir etkileşimdir (Al-Khashman vd., 2009). Yağmurda asitlik ve iyon konsantrasyonları bileşenlerinin hidrolojik sistemi içine fiziksel katkısına ve bulut oluşumu ve bulut altı yıkama sırasında olan kimyasal dönüşümüne bağlıdır (Mouli vd., 2004). Yağ ve kuru çökeltmedeki kimyasalların, çevreye ve insan sağlığına etkileri son 20 yıldır çalışmaların artmasına sebep olmuştur (Al-Khashman, 2009).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), genellikle 8 halkaya kadar aromatik halkalar içeren hidrokarbonlardan oluşup, atmosferde bulunma sebepleri temel olarak tam yanmamış fosil yakıtların tüketimidir (Skrlikova vd., 2011). Doğada yüzden fazla PAH bileşiği bulunmasına rağmen sadece 16 tanesi geniş dağılım ve kanserojen etkilerinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından birincil kirlenitçi olarak seçilmiştir (Delhomme vd., 2007).

Bu çalışmada 2014 yılı Nisan-Haziran aylarında 4 yağmur örneği sıralı (fraksiyonel) olarak örneklenmiş ve bu yağmur suyu örneklerinde pH, partikül boyut dağılımı, anyon, katyon ve poliaromatik hidrokarbon konsantrasyonları ölçülmüştür. Yapılan bu ölçümler üst atmosfer verileri kullanılarak (HYSPLIT) geri yörünge hesaplamaları ile incelenmiş, taşınım bölgeleri belirlenmiş ve sıralı örnekleme ile literature katkıda bulunulmuştur.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Örneklemeye

Sıralı (fraksiyonel) yağmur örnekleri 30 Nisan, 29 Mayıs, 30 Mayıs ve 05 Haziran 2014 tarihinde Batı Karadeniz bölgesinde yer alan Bolu ili, Karacasu mahallesinde (40.700965° N ve 31.619564° E) toplanmıştır. Bolu coğrafi konumu itibarı ile hava kirliliği problemleri ile sıkça karşılaşılan bir ildir. Şehirde yerleşim yeri çanak şeklinde çukurda kalmaktadır. Ayrıca bölgedeki, sınırlı da olsa, sanayi, linyit kullanımı ve trafik emisyonları (TEM ve D-100 karayolları) da hava kirliliği problemlerini artırmaktadır. Örneklemeye istasyonunun, 1 km çapındaki alanında örnekleri etkileyeceği düşünülen (konutlar hariç) herhangi bir direkt kirlenici kaynağı bulunmamaktadır.

Yaş çökeltme numuneleri 130 mL'lik cam örneklemeye şişeleri ile paslanmaz çelik huni ve metal ayaklar kullanılarak manuel olarak (ardışık olarak) toplanmıştır. Yağmur başlamadan hemen önce saf su ile saha kör örnekleri alınmıştır. Örnek toplama şişeleri kullanımdan önce sırası ile aseton, n-hekzan ve deiyonize su ile yıkanmış ve 400 °C'de yakılmıştır. Toplanan yağmur numuneleri pH değerleri belirlendikten sonra diğer ölçümlere kadar +4 °C'de saklanmışlardır.

Toplamda 4 yağmur olayı fraksiyonel olarak örneklenmiştir. Bu örneklerle ait bilgiler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Örneklemeye ayrıntıları

Örneklemeye			Yapılan İşlemler			
Örneklemeye tarihi	Fraksiyon sayısı	Fraksiyon hacimleri mL	pH ölçümü	Anyon katyon tayini	Partikül boyut ölçümü	PAH tayini
30.04.14	6	100	√	√	x	√
29.05.14	6	100	√	√	x	√
30.05.14	6	200	√	√	√	x
05.06.14	15	100	√	√	x	√

2.2. Kullanılan kimyasallar ve malzemeler

Aseton, asetonitril, diklorometan ve n-hekzan, dimetil formamid (99,999% saflıkta) Merck (Almanya) firmasından, katı faz ekstraksiyon kartuşları (Isolute C18, 500 mg, 3 mL SPE kartuş) Biotech (ABD), yüksek saflıkta azot gazı Habaş (Türkiye) firmasından alınmıştır. PAH (CLP-Semivolatile PAH standartları-metilen klorür içerisinde) Absolute (ABD) firmasından temin edilmiştir. Anyon ve katyon standartları ile mobil fazları (Dionex 6-Cation Standard-II, 50 mL ve Combined Seven Anion Standard II, 100 mL, metasülfonik asit 20mM, sodium karbonat 0,5 mM) Dionex firmasından temin edilmiştir.

2.3. Analizler

pH ölçümleri. pH ölçümleri pH = 4,01 ve pH = 7,00 çözeltileri ile kalibre edilmiş Thermoscientific marka Orion 4 star model pH metre kullanılmıştır. Örnekler toplandıktan sonra laboratuvara getirilmiş ve aynı anda pH ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra +4°C'de diğer analizlere kadar saklanmıştır.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Anyon-kasyon tayinleri. F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} tayinleri, Dionex marka, ICS-1100 model iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır.

Partikül boyut ölçümü. Partikül boyut ölçümleri, fraksiyon hacimleri 200 mL olan 30 Mayıs 2014 tarihli yağmur numunesinde bakılmıştır. Partikül boyut ölçümü için Malvern marka Mastersizer 2000 Hydro cihazı kullanılmıştır.

Polisiklik aromatik hidrokarbonların analizi. Örnekler katı faz ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Katı faz ekstraksiyonunda C-18 silika bazlı katı faz (500 mg/6mL) içeren kartuş kullanılmıştır. Kartuşlar önce 10 mL (1:1) asetonitril:diklorometan, 5'er mL olarak iki defa da verilerek, daha sonra 5 mL metanol ve son olarak da 5 mL deiyonize su ile şartlandırılmıştır. Daha sonra 100 mL yağmur suyu örneği 2-5 mL/dk akış hızında kartuşa yüklenmiş; yüklemeden sonra kartuş 5'er mL olarak verilmek üzere 10 mL deiyonize su ile yıkanmış, kolondaki suyun kuruması için 30 dakika vakum altında tutulmuştur. Son olarak, elüsyon aşamasında kartuş 9 mL (1:1) asetonitril:diklorometan, 3,5-3,5-1-1 mL olmak üzere dört aşamada, 3 mL n-hekzan, 1'er mL olarak üç aşamada, çözücülerıyla yıkanarak, katı faz üzerinde tutunan maddeler ayrıştırılmıştır. Ortaya çıkan 12 mL'lik çözeltideki çözücüler azot gazı altında uçurulmadan önce içerisine 50 µL DMF (Dimetilformamid) ilave edilmiştir. Formamid kalıncaya kadar uçurulan numunelerin son hacimleri asetonitril ile 0,5 mL'ye tamamlanmış ve PAH tayinleri yapılmıştır.

PAH bileşikleri, HPLC-DAD tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. HPLC çalışma Şartları Tablo 2'de verilmektedir. PAH tayinlerinde, Agilent marka 1100 serisi yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır.

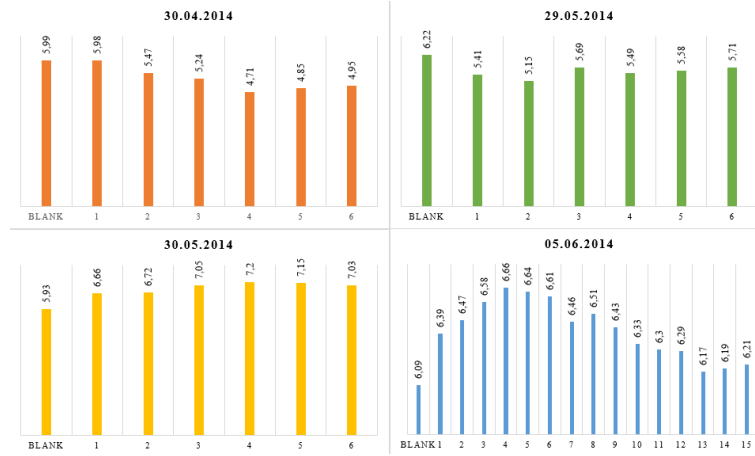
Tablo 2. HPLC çalışma şartları

Parametreler	Açıklama
Kolon	Zorbax Eclipse PAH 4.6x250mm, 5 µm
Dedektör	DAD
Dalgaboyu	220 nm
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Fırın Sıcaklığı	40°C
Mobil Faz	Su:Asetonitril 0-0,66 dak 60:40 akış: 2 mL/dak 0,66-36 dak 0:100 akış: 2 mL/dak 36-48 dak 60:40 akış: 2 mL/dak 38-40 dak 60:40 akış: 2 mL/dak

3. SONUÇLAR

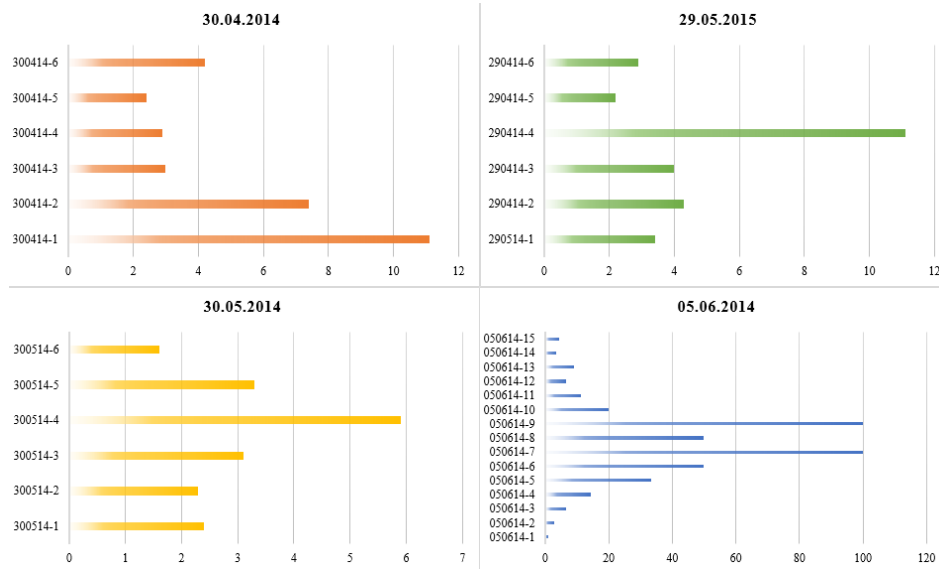
3.1. pH

Gözlenen dört yağmur olayında pH değerleri 4,71 ile 7,2 arasında değişmektedir. 30.04.2014 ve 29.05.2014 tarihlerinde örneklenen yağmurlarda fraksiyon sayısı arttıkça pH değerleri düşerken 30.05.2014 ve 05.06.2014 tarihlerinde örneklenen yağmurlarda pH değerleri fraksiyon sayısı ile birlikte artış göstermiştir. Şekil 1'de yağmurların fraksiyon bazlı pH değerleri verilmiştir.



Şekil 1. Gözlenen yağmur olaylarının pH değerleri

Ayrıca örnekleme yapılırken fraksiyonların kaç dakikada toplandığı da ölçülmüştür. Böylelikle yağmur şiddeti (intensity) mL/dk olarak hesaplanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Gözlenen yağmur olaylarının fraksiyonel yağmur şiddeti (mL/dk)

3.2. Anyon-kasyon

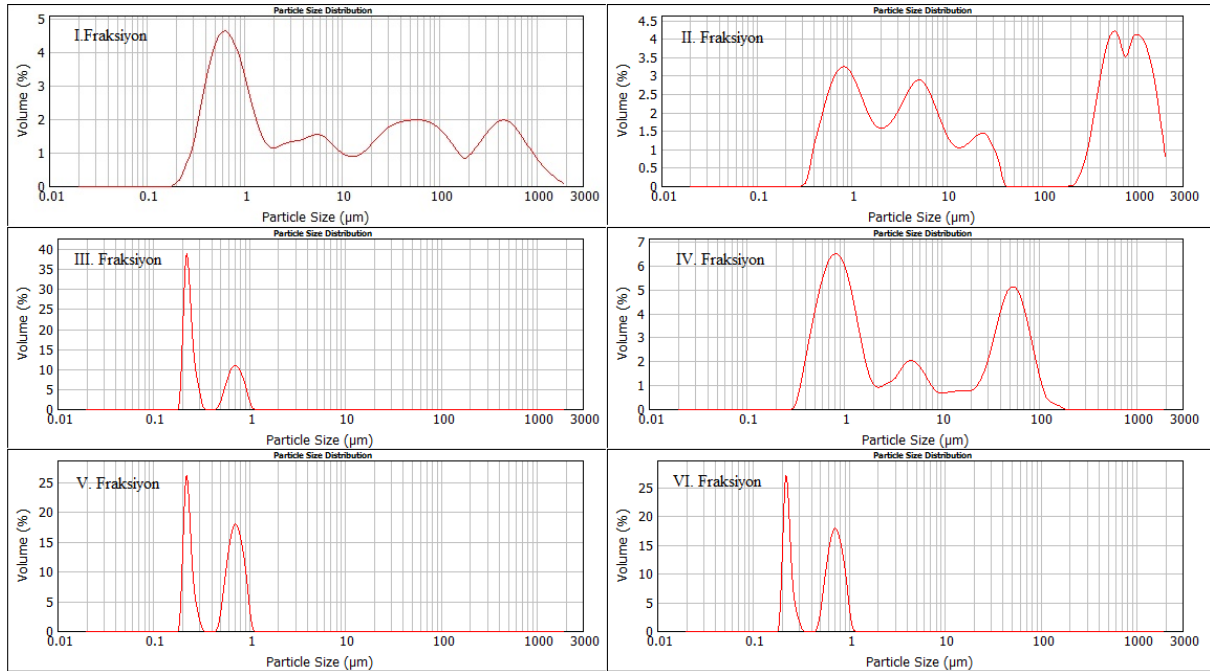
Ölçülen iyonlardan en düşük tayin limitine sahip olan anyon F^- ($0,05 \mu\text{g/mL}$) iken, kasyonlarda Mg^{2+} ($0,02 \mu\text{g/mL}$)'dur. En yüksek tayin limitine sahip olan anyon $0,95 \mu\text{g/mL}$ ile sülfat iken, kasyonlarda $1,02 \mu\text{g/mL}$ ile amonyumdur (Tablo 3).

Tablo 3. Kalibrasyon parametreleri

İyonlar	Tayin limiti (LOD) (µg/mL)	Algılama limiti (LOQ) (µg/mL)	% Bağlı standart sapma (% RSD)	% Korelasyon katsayısı (% R ²)
F ⁻	0,05	0,17	3,37	99,9
Cl ⁻	0,70	2,30	7,12	99,8
NO ₂ ⁻	0,40	1,40	3,37	99,9
Br ⁻	0,40	1,40	4,51	99,9
NO ₃ ⁻	0,40	1,40	4,29	99,9
SO ₄ ²⁻	0,95	3,20	3,83	99,9
PO ₄ ³⁻	0,30	1,10	5,10	99,9
Na ⁺	0,03	0,09	3,39	99,9
NH ₄ ⁺	1,02	3,38	17,7	99,6
K ⁺	0,004	0,014	2,84	99,9
Mg ²⁺	0,02	0,07	2,67	99,9
Ca ²⁺	0,04	0,14	2,90	99,9

3.3. Partikül boyut dağılımı

Şekil 3.'de 30.04.2014 tarihinde 6 fraksiyon olarak örneklenen yağmurun ilk fraksiyonunun partikül boyut dağılımı verilmiştir. Burada partiküllerin dağılımı 0,2 ile 2000 µm arasında değişmektedir. Son fraksiyona ait partikül dağılım grafiğine (Şekil 3) bakıldığı zaman burada partikül boyut dağılımının 0,2 ile 2,0 µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 30.04.14 tarihinde örneklenen yağmur suyu fraksiyonlarında partikül boyut dağılımı

Sıralı örneklenen yağmur numunelerinde ilk fraksiyonlarda bulut altı yıkamadan (süpürme) dolayı daha büyük parçacık boyutu ve fraksiyon sayısı arttıkça da bu boyutlarda azalma beklenmektedir. Ancak birinci ve ikinci fraksiyonlarda (Şekil 3) partikül boyutları aynı

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

dağılımı gösterirken, üçüncü fraksiyonda 0,2 ile 1,0 µm arasında dağılım göstermiştir. Dört, beş ve altıncı fraksiyonlarda üçüncü fraksiyondaki boyut dağılımına benzer veya daha düşük partikül boyut dağılımı beklenirken dördüncü fraksiyonda 0,3 ile 200 µm arasında bir dağılım gözlemlenmiştir. Beşinci ve altıncı fraksiyonlarda ise 0,2 ile 1,0 µm arasındaki boyutlarda partiküllere rastlanmıştır.

Dördüncü fraksiyondaki farklı dağılımın anlaşılabilmesi için örnekleme süresi boyunca 60 dakikalık aralıklarla yeni geri yörünge hesaplamaları yapılarak yeni bir hava kütlelerinin gelip gelmediği araştırılmıştır (NOAA, 2006). Ancak, üst atmosfer verileri ile (500, 1500 ve 3000 m) yağmur sırasında yeni bir hava kütlelerinin yağış getirip getirmediği çözünürlük yetersizliği nedeniyle anlaşılamamış, onun yerine Bolu Meteoroloji İl Müdürlüğü'nden Karacasu meteoroloji istasyon verileri sağlanarak, rüzgar yönleri kullanılarak açıklanmaya çalışılacaktır.

3.4. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

PAH'lar için 10, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppb konsantrasyon değerlerinde olan standartlar, standart ekleme metodu ile hazırlanıp kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Doğrusallık (R^2) 0,9904 ile 0,9983 arasında değişmektedir. Algılama ve tayin limitleri 50 ppb'lik standardın 10 defa ölçülmesi ile elde edilen standart sapmanın sırası ile 3 ve 10 ile çarpılması ve bulunan değerlerin kalibrasyon denkleminde yerine konulması sonucu bulunmuştur (Tablo 4).

Tablo 4. PAH bileşiklerinin hesaplanan algılama ve tayin limitleri değerleri

PAH	Tayin limiti (LOD) ng/mL	Algılama limiti (LOQ) ng/mL
Naftalen (Nap)	21,8	72,6
Aseanaftilen (Ace)	27,6	92,0
Asenaften (Acy)	7,15	23,8
Floren (Flu)	8,29	27,6
Fenantren (Phe)	14,8	49,4
Antrasen (Ant)	49,3	164
Floranten (Flt)	52,9	176
Piren (Pyr)	10,5	35,0
Krizen (Chr)	349	1164
Benzo(a)antrasen (BaA)	0,75	2,49
Benzo(b)floranten (Bbf)	18,9	63,0
Benzo(k)floranten (BkF)	1,72	5,76
Benzo(a)piren (BaP)	0,41	1,37
Indeno(1,2,3-cd)piren (Ind)	1,61	5,37
Dibenzo(a,h)antrasen (DaHa)	1,09	3,66
Benzo(g,h,i)perilen (BgP)	0,31	1,04

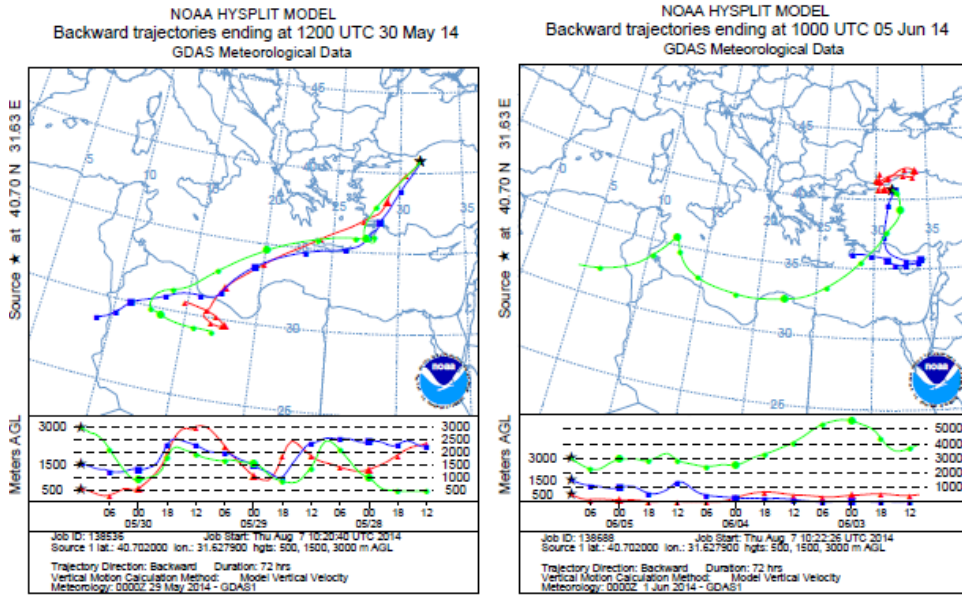
4. SONUÇ DEĞERLENDİRME

4.1. pH

30.04.2014 tarihinde yağın 6 fraksiyonluk yağmurda ilk fraksiyondaki pH değeri 5,98 iken son fraksiyonda asitlik artmış ve pH değeri 4,95'e kadar düşmüştür. 29.05.2014 tarihinde gözlenen yağmur olayında ilk başta pH değeri 5,41 iken alkalitesi bir miktar artmış ve 6

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

fraksiyondan sonra bu değer 5,71'e yükselmiştir (Şekil 1). Bu iki yağmur olaylarının Hysplit geri yörüngelerine bakıldığında ikisinde de yağışların örnek toplama alanına Batı Avrupa ve Akdeniz üzerinden geldiği gözlenmektedir. Fakat 30.05.2014 ve 05.06.2014 tarihlerinde ki yağmur olaylarına bakıldığında pH değerlerinin sırasıyla başlangıçta 6,66 ve 6,39 son fraksiyonda ise 7,03 ile 6,21 değerlerinde oldukları görülmüştür. Bu tarihlerde örnekleme alanına gelen hava kütlelerinin Sahra Çölü ve Akdeniz üzerinden geldikleri görülmüştür. Örneklerde ki fraksiyonlara göre azalması gerekirken artan pH değerleri çöl tozlarının etkisini göstermektedir (Şekil 4). Bu durumda, fraksiyonlarda ki kirlletici konsantrasyonlarına bulut altı yıkamadan çok bulut içi taşınımın daha fazla katkıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 30.05.2014 ve 05.06.2014 tarihli Hysplit geri yörünge modelleri

4.2. Anyon - katyon

Yağmurda bulunan alkalın ve asidik bileşenlerin arasındaki etkileşim ve böylelikle ortaya çıkan nötralizasyon işlemi nötralizasyon faktörü ile ifade edilmektedir. Nötralizasyon faktörü Possanzini vd., (1988)'nin ve Kulshrestha vd., (1995)'nin geliştirdiği aşağıdaki denklem (1) ile hesaplanmıştır (Anatolaki vd., 2009).

$$NF_{Xi} = [X_i] / ([SO_4] + [NO_3]) \quad (1)$$

$[X_i]$ alkalın bileşeninin (Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+}) $\mu eq/L$ cinsinden konsantrasyonudur.

Kalsiyum, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve NH_4^+ için hesaplanan nötralizasyon faktörleri, Tablo 5'te verilmiştir.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Tablo 5. Major iyonların yağmur örneklerindeki nötralizasyon faktör değerleri

	NF _{Na}	NF _{NH4}	NF _K	NF _{Mg}	NF _{Ca}
30.04.2014	0,34	0,18	0,11	0,14	1,05
29.05.2014	0,11	0,08	0,03	0,08	0,70
30.05.2014	0,20	0,13	0,11	0,32	3,78
05.06.2014	0,52	0,10	0,14	0,48	4,26

Tablo 5’te de görüldüğü üzere Ca^{2+} ’nin nötralizasyon faktörü, diğer iyonlarınkine göre birkaç kat daha fazladır. Çalışmamıza göre, nötralizasyona en fazla kalsiyumun katkıda bulunduğu anlaşılmıştır.

Tablo 6.’da çoklu lineer regresyon analiziyle (MLR) SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarının, Ca^{2+} , NH_4^+ , H^+ katyonları ile ilişkisi açıklanmıştır (Anatolaki 2009).

$$[SO_4^{2-}] = \alpha_0 + \alpha_1 [Ca^{2+}] + \alpha_2 [NH_4^+] + \alpha_3 [H^+] \quad (2)$$

$$[NO_3^-] = \alpha_0 + \alpha_1 [Ca^{2+}] + \alpha_2 [NH_4^+] + \alpha_3 [H^+] \quad (3)$$

Denklem (2) ve (3) kullanılarak hesaplanan regresyon katsayıları Tablo 6’da verilmiştir. Korelasyon katsayılarına bakıldığında; sülfat ve nitrat miktarlarının bağımsız değişkenler olan kalsiyum, amonyum ve hidrojen iyonları tarafından %72 ile %98 arasında açıklanabildiği görülmüştür**.

Tablo 6. SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarının, Ca^{2+} , NH_4^+ , H^+ katyonlarına karşı MLR analizi

Örnek	MLR Denklemleri	R ^{2*}
30.04.2014	$[SO_4^{2-}] = 6,3857 - 0,495419. [H^+] + 0,469987. [Ca^{2+}] + 0,825375. [NH_4^+]$	86,37
	$[NO_3^-] = -0,325755 + 0,287519. [Ca^{2+}] - 0,178922. [H^+] + 0,301561. [NH_4^+]$	96,93
29.05.2014	$[SO_4^{2-}] = -54,2802 + 0,73779. [Ca^{2+}] + 6,79251. [NH_4^+]$	97,81
	$[NO_3^-] = -9,25763 + 0,284187. [Ca^{2+}] + 1,17735. [NH_4^+]$	98,68
30.05.2014	$[SO_4^{2-}] = 9,07512 + 0,0811314. [Ca^{2+}] + 1,88734. [NH_4^+]$	73,56
	$[NO_3^-] = -0,958684 + 0,0232907. [Ca^{2+}] + 1,77323. [NH_4^+]$	88,47
05.06.2014	$[SO_4^{2-}] = 13,094 + 54,5442. [H^+] - 1,2702. [NH_4^+]$	72,58
	$[NO_3^-] = 3,30035 + 48,7222. [H^+] - 1,04014. [NH_4^+]$	78,24

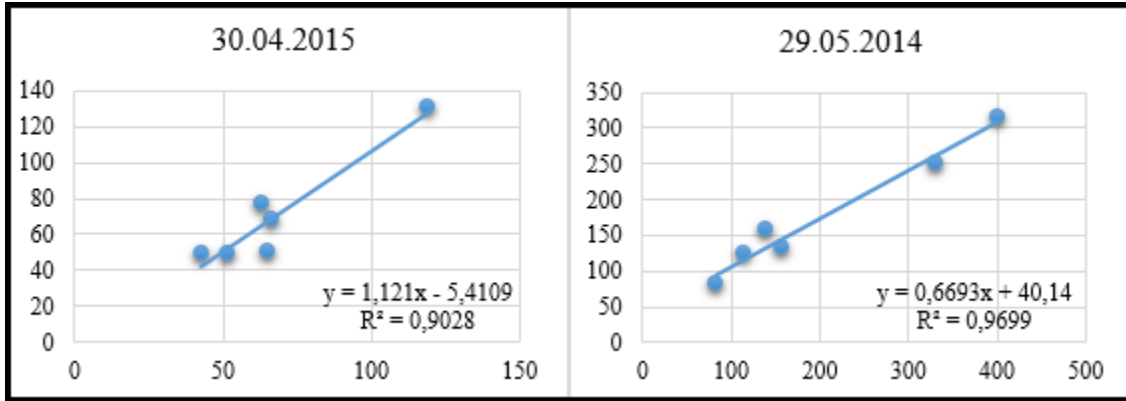
*Güven seviyesi %95’tir.

**İstatistiksel analizler Statgraphics Centurion XV programı kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmada ayrıca anyonların toplam konsantrasyonlarının katyonların toplam konsantrasyonuna oranı da incelenmiştir (Şekil 5). Anyonlara fazlaca katkıda bulunan HCO_3^- iyonunun konsantrasyonu 4 numaralı denklemden hesaplanmıştır (Anatolaki 2009). Anyonların toplam miktarının katyonların toplam miktarına oranının 1,0’e yakın olması ölçülen parametrelerin yeterli olduğunun göstergesidir. Şekil 5’deki grafiklerde de görüldüğü üzere 30.04.2014 ve 29.05.2014 numunelerinin toplam anyonlarının toplam katyonlarına karşı çizilen grafiklerde R² değerleri sırası ile 0,90 ve 0,97 çıkmıştır.

$$[HCO_3^-] = 10^{(-11,24+pH)} \quad (4)$$

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR



Şekil 5. Anyonların toplamalarının katyonların toplamına oranı (µeq/L)

4.3. Partikül boyut dağılımı

30.04.2014 tarihli yağmur suyu örneklerinde partikül boyut dağılımına bakılmıştır (Tablo 7). Tablo 7'e göre II. sütunda bulunan partiküllerin %10'nun, III. sütunda %50'sinin, IV. sütunda ise örnekteki partiküllerin %90'nının kaç mikrometrenin altında kaldığı gösterilmektedir. Örneğin birinci fraksiyonda bulunan parçacıkların (d(0,1) µm) yüzde onunun boyutu 0,5 µm'den, parçacıkların (d(0,5) µm) yüzde ellisinin boyutu 6,8 µm'den ve parçacıkların (d(0,9) µm) yüzde doksanının boyutu 444,5 µm'den küçük olarak belirlenmiştir.

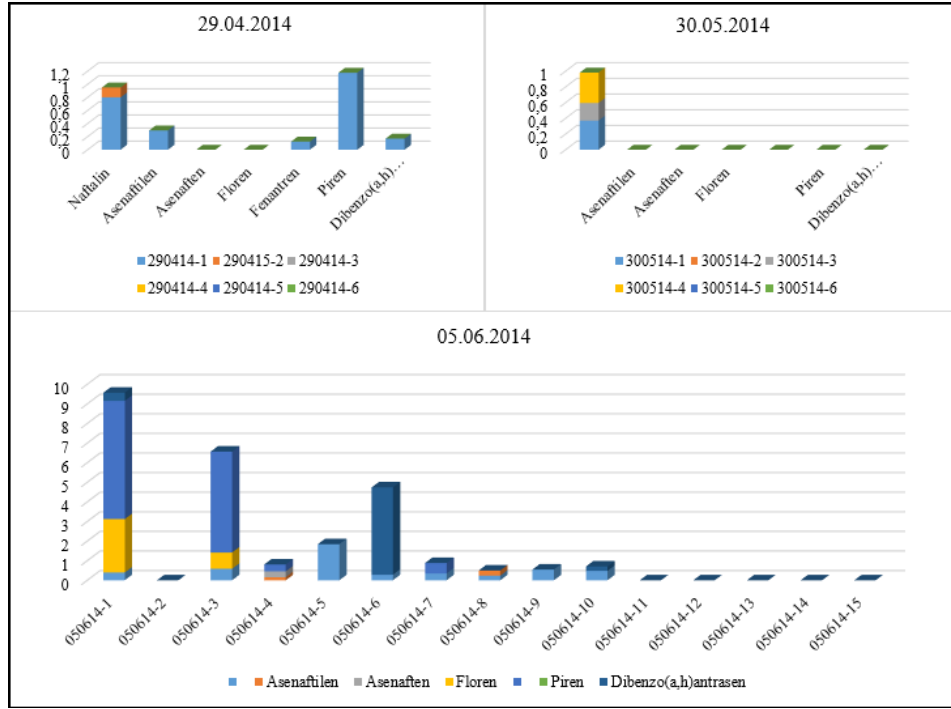
Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere ilk fraksiyonlardaki partikül boyut dağılımı son fraksiyonlarınkine göre daha büyüktür. Yağmur ilk başladığında yağmur damlacıkları havada asılı kalan partikülleri bulut altı yıkama ile uzaklaştırırken; ilerleyen sürede bulut içi taşınım sonucu alıcı ortama gelen küçük partiküller yağışın sonraki fraksiyonları ile çökelmektedirler.

Tablo 7. Fraksiyonların parçacık boyut dağılımları

30.04.14 Yağmur olayı fraksiyon numarası	d(0,1) µm	d(0,5) µm	d(0,9) µm
1	0,48	6,77	444,53
2	0,75	11,05	1134,89
3	0,21	0,25	0,79
4	0,58	2,8	66,69
5	0,21	0,59	0,86
6	0,21	0,59	0,87

4.4. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

29.04.2014 örneklerinde sadece ilk iki fraksiyonda 5 farklı PAH bileşiğine rastlanmıştır. 30.05.2014 örneklerinde ise sadece 3 fraksiyonda yalnızca naftalin gözlenmiştir. 05.06.2014 örneklerinde 7 farklı PAH bileşiği bulunabilmektedir. Fraksiyonlarda gözlenen PAH bileşikler Şekil 6'da şematik olarak, gözlenen PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerleri de (µg/mL) Tablo 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Örneklerdeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının grafiksel olarak gösterimi

3 farklı tarihte toplanan 30 adet örnekte ölçülen 16 PAH bileşiğinden en sık rastlanan Naftalindir (13 kez), aritmetik ortalaması $0,51 \mu\text{g/mL}$ olarak ölçülmüştür. En yüksek konsantrasyon 05.06.2014 tarihinde toplanan örneğin ilk fraksiyonunda $6,03 \mu\text{g/mL}$ olarak ölçülen fenantren bileşiğidir. Bu tarihte toplanan 15 fraksiyonun dördünde fenantren ölçülmüştür. En son 7. fraksiyonda yaklaşık 11 kat seyrelmiştir ($0,53 \mu\text{g/mL}$) (Tablo 8.). Ayrıca, aynı örnekte, en yüksek aritmetik ortalama $3,04 \mu\text{g/mL}$ ile fenantren bileşiğine aittir. PAH gözlenen numunelere ve fraksiyon sayılarına bakıldığında fraksiyon sayısı küçük ise konsantrasyonun son fraksiyonlarınkine nazaran daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, özellikle fraksiyon sayısı ile partikül boyut dağılımı ilişkisi yeterli sayıda örnek ile tekrarlanamamıştır. İlerleyen zamanlarda, çok daha fazla yağmur olayı fraksiyonel olarak toplanmalı ve fraksiyonlarda ölçülen parametre sayıları da artırılmalıdır. Örneğin, partikül dağılımlarına ek olarak; anyonlar, katyonlar, EC/OC, PAH ve metal konsantrasyonlarına da bakılmalıdır.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Tablo 8. PAH bileşiklerinin örneklerde gözlenen konsantrasyon değerleri (µg/mL)

	Naftalin	Asenaften	Asenaften	Floren	Fenantren	Piren	Dibenzo(a,h) antrasen
290414-1	0,80	0,2942	-	-	0,1246	1,18	0,1693
290415-2	0,15	-	-	-	-	-	-
300514-1	0,37	-	-	-	-	-	-
300514-2	-	-	-	-	-	-	-
300514-3	0,22	-	-	-	-	-	-
300514-4	0,39	-	-	-	-	-	-
050614-1	0,40	-	-	2,72	6,03	-	0,46
050614-2	-	-	-	-	-	-	-
050614-3	0,58	-	-	0,83	5,15	-	-
050614-4	-	0,16	0,2966	-	0,35	-	-
050614-5	1,84	-	-	-	-	-	-
050614-6	0,28	-	-	-	-	-	4,45
050614-7	0,35	-	-	-	0,53	-	-
050614-8	0,24	0,26	-	-	-	-	-
050614-9	0,55	-	-	-	-	-	-
050614-10	0,48	-	-	-	-	-	0,23

TEŞEKKÜR

Partikül boyut dağılımı ölçümleri, pH ölçümleri için AİBÜ - Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (YENİGİDAM), anyon-kasyon ölçümleri için AİBÜ - Bilimsel Endüstriyel Teknolojik Uygulama, Geliştirme Merkezi'ne (BETUM), projeye finansal desteği için AİBÜ-Bilimsel Araştırma Proje Birimine (2015.03.03.869) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Al-Khashman O. A., 2009, Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research* 91, 53-61.

Anatolaki Ch., Tsitouridou R., 2009, Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Research*, 92, 100-113.

Dellhomme O., Rieb E., Millet M., 2007, Solid-Phase extraction and LC with fluorescence detection for analysis of PAHs in rainwater, *Chromatographia*, 65, 163-171.

Draxler, R.R. and Rolph, G.D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Guo L. C., Bao L. J., She J. W., Zeng E. Y., 2014, Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou China, *Atmospheric Environment*, 83, 136-144

Köprü İ., Karadeniz H., Kanca E., Kılıçer Y. Ç., Özlü E., Karakaş D., Yenisoğlu-Karakaş S., 2012, Sıralı (fraksiyonel) yağmur örneklerinde polsiklik aromatik hidrokarbon ve organoklorlu pestisit kompozisyonlarının incelenmesi, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 1, 1-7.

Kulshrestha U.C, Sarkar A.K., Srivastava S.S., Parashar D.C., 1995, Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi India, *Water Air and Soil Pollution*, 85 2137-2142.

Mouli P. C., Mohan S. V., Reddy S. J., 2004, Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008.

NOAA, 2006, Air Resources Laboratory, Real Time Environmental Application and display system (READY), Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) Model, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, Erişim tarihi: 01.07.2014

Possanzini M., Buttini P., Dipalo V., 1988, Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition, *Science of the Total Environment*, 74, 111-120.

Rolph, G.D. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.ready.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.

Skrdlikova L., Landlova L., Klanova J., Lammel G., 2011, Wet deposition and scavenging efficiency of gases and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site, *Atmospheric Environment*, 45, 4305-4312.