



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



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

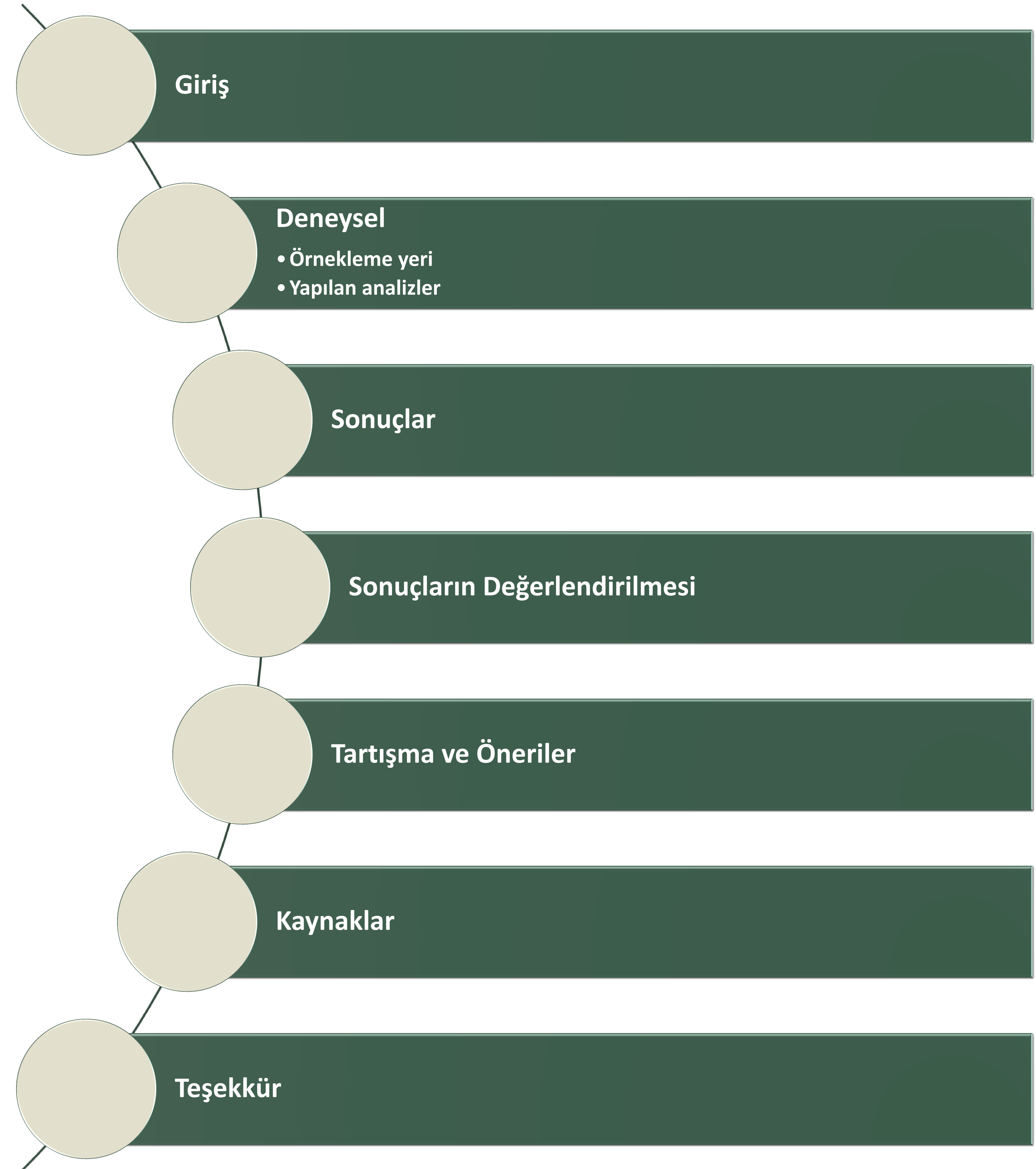
²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Gölköy/Bolu

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

(*)melikebayramoglu@ibu.edu.tr

AKIŞ

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



Giriş

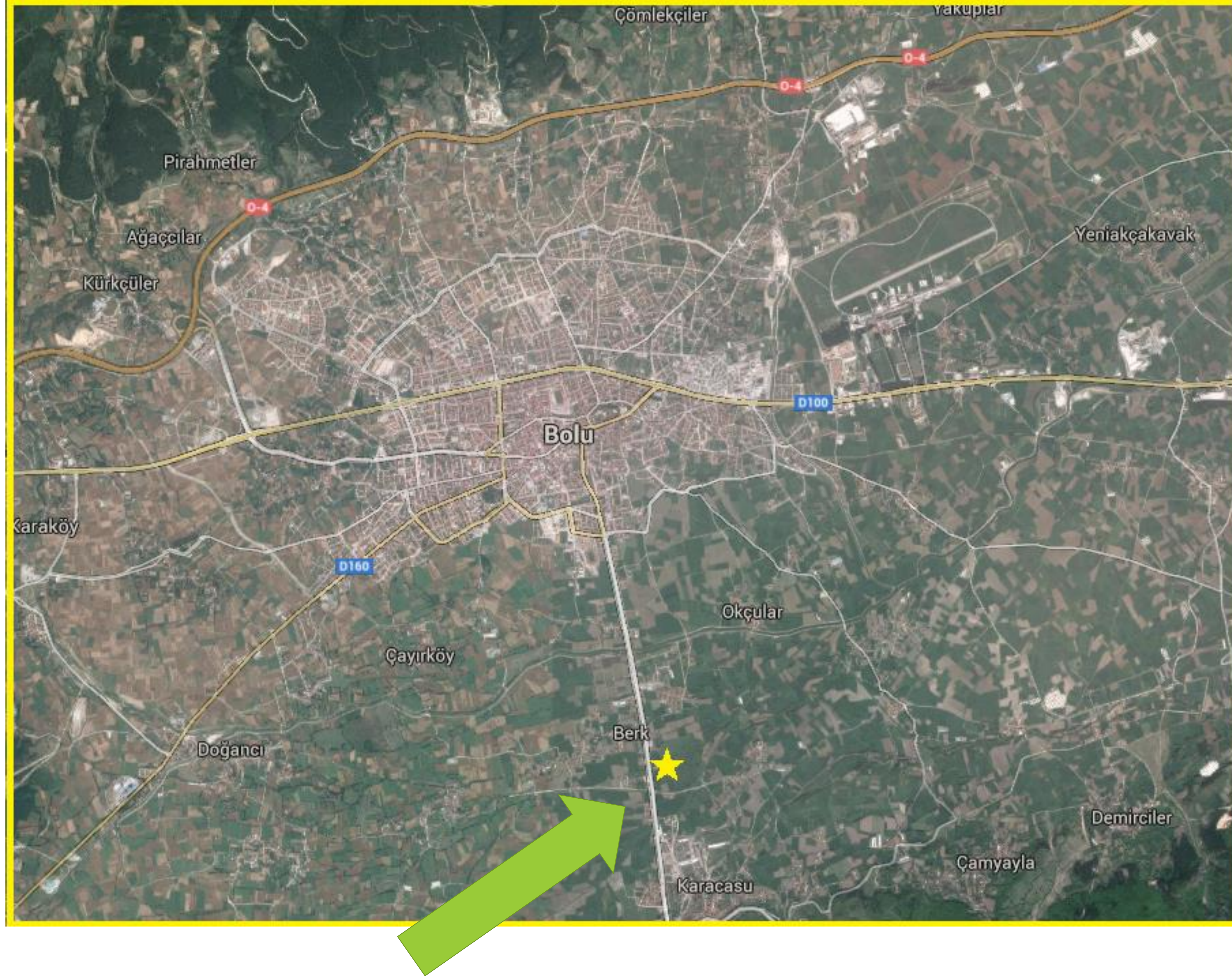
Bu çalışmada 2014 yılı Nisan-Haziran aylarında 4 yağmur örneği sıralı (fraksiyonel) olarak örneklenmiş ve bu yağmur suyu örneklerinde pH, partikül boyut dağılımı, anyon, katyon ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonları ölçülmüştür.

Yapılan bu ölçümler üst atmosfer verileri kullanılarak (HYSPLIT) geri yörünge hesaplamaları ile incelenmiş, taşınım bölgeleri belirlenmiş ve sıralı örnekleme ile literature katkıda bulunulmuştur.

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

Deneysel Kısım

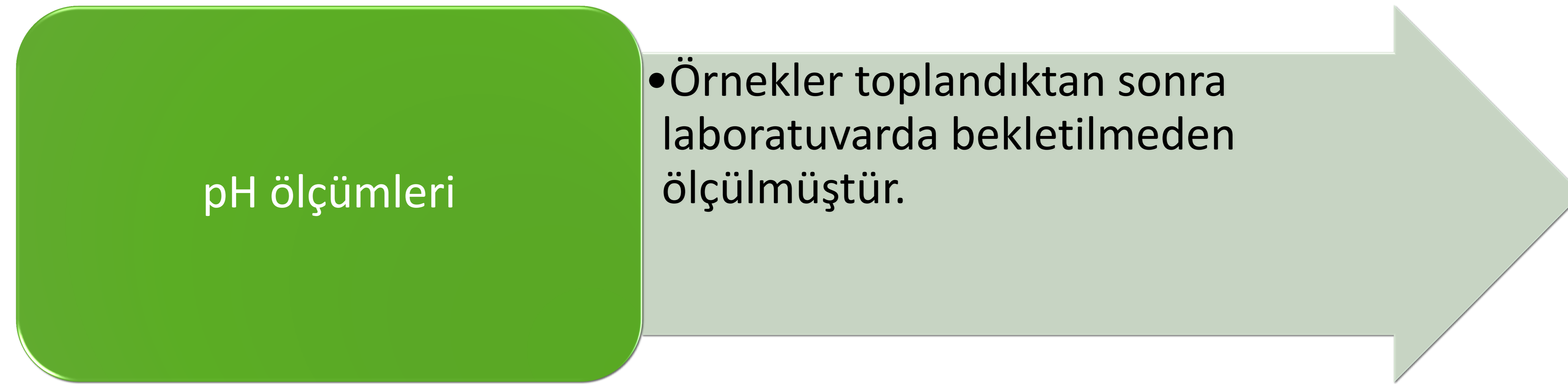
Örnekleme Yeri



Bolu coğrafi konumu itibarı ile hava kirliliği problemleri ile sıkça karşılaşılan bir ildir. Şehirde yerleşim yeri çanak şeklinde çukurda kalmaktadır. Ayrıca bölgedeki sınırlıda olsa sanayi, linyit kullanımı ve trafik emisyonları (TEM ve D-100 karayolları) da hava kirliliği problemlerini artırmaktadır. Örnekleme istasyonunun, 1 km çapındaki alanında örnekleri etkileyeceği düşünülen (konutlar hariç) herhangi bir direk kirletici kaynağı bulunmamaktadır.

Deneysel Kısım

Yapılan analizler - pH



Deneysel Kısım

Yapılan analizler – Partikül boyut dağılımı



Deneysel Kısım

Yapılan analizler – Anyon-Katyon

Anyon ve katyon ölçümleri

•F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ tayinleri iyon kromatografisi ile yapılmıştır.

Deneysel Kısım

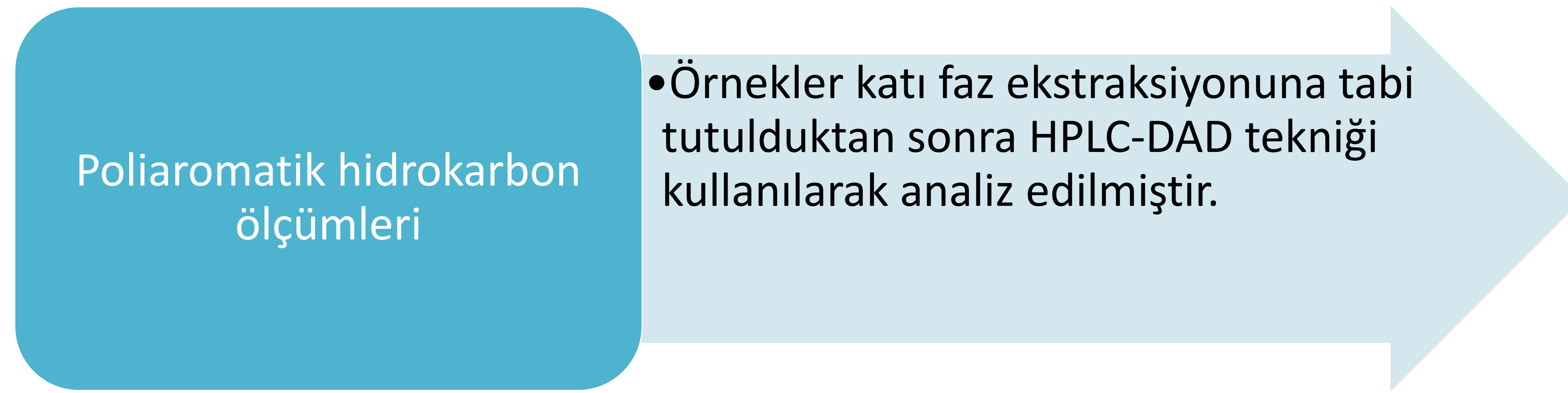
Anyon-Katyon

İyonlar	Tayin limiti (LOD) ($\mu\text{g/mL}$)	Algılama limiti (LOQ) ($\mu\text{g/mL}$)	% Bağıl 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

Ölçülen iyonlardan en düşük tayin limitine sahip olan anyon F⁻ (0,05 $\mu\text{g/mL}$) iken, katyonlarda Mg²⁺ (0,02 $\mu\text{g/mL}$)'dur. En yüksek tayin limitine sahip olan anyon 0,95 $\mu\text{g/mL}$ ile sülfat iken, katyonlarda 1,02 $\mu\text{g/mL}$ ile amonyumdur.

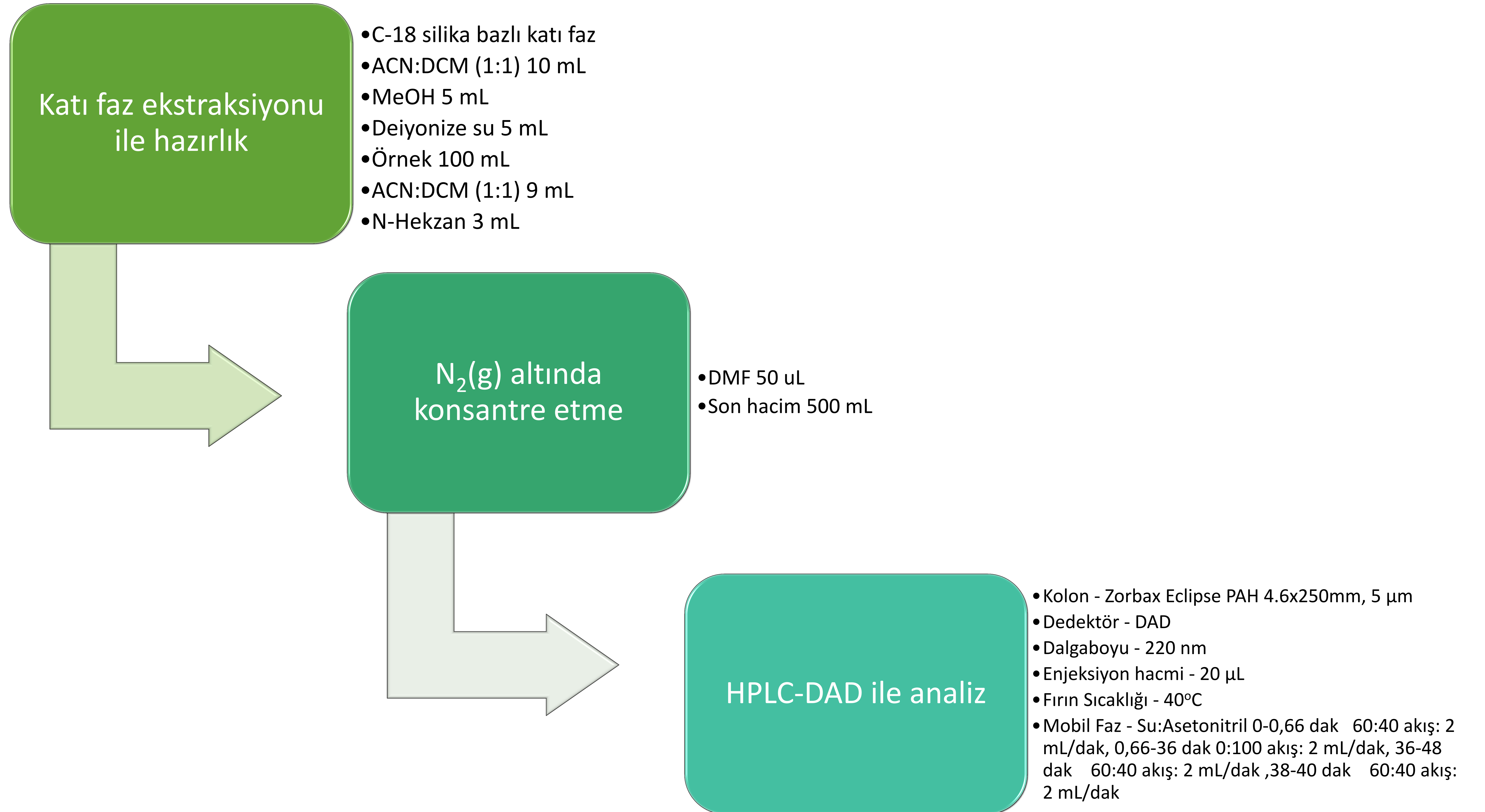
Deneysel Kısım

Yapılan analizler – Poliaromatik hidrokarbonlar



Deneysel Kısım

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)



Deneysel Kısım

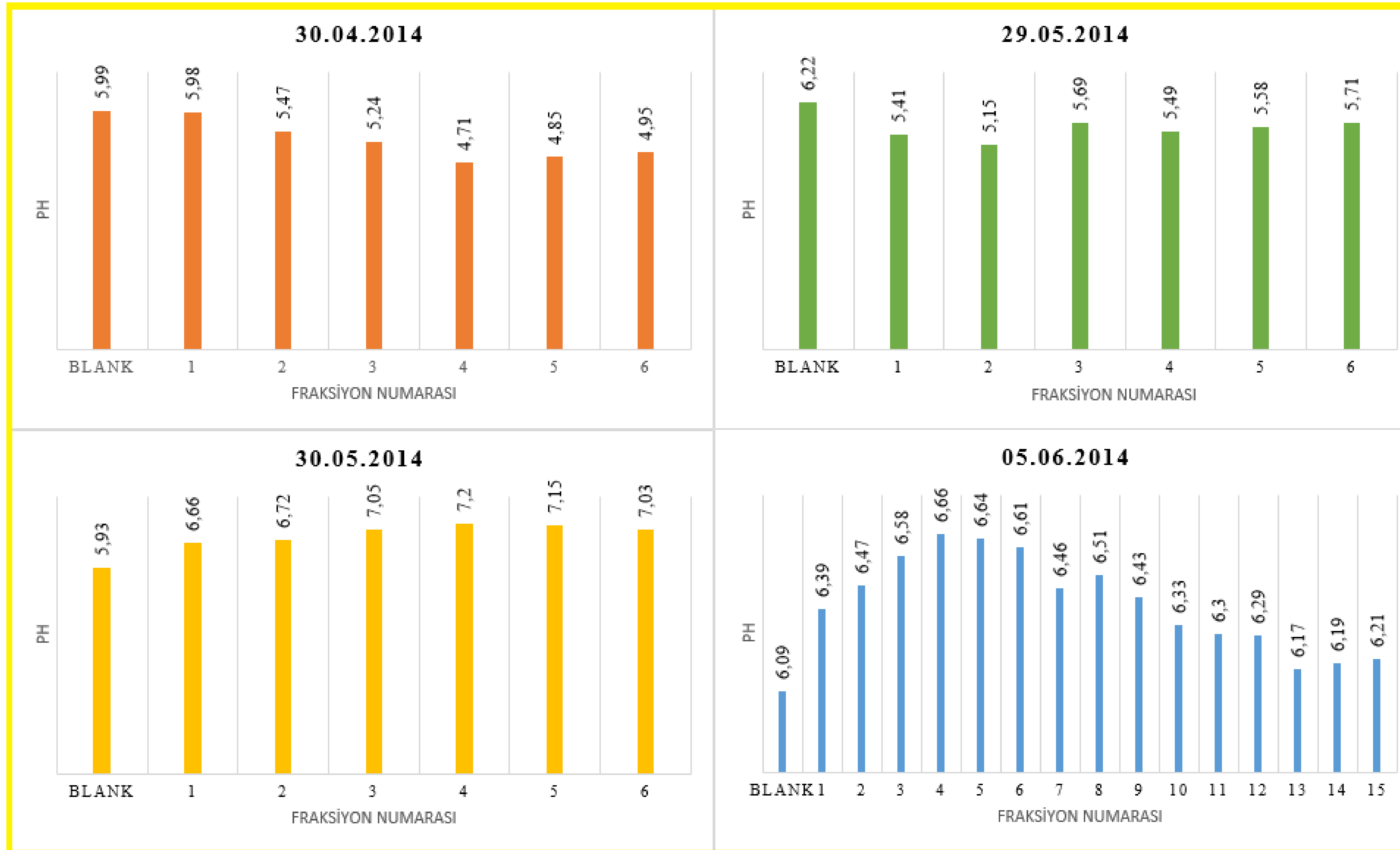
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

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)loranten (Bbf)	18,9	63,0
Benzo(k)loranten (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

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.

Sonuçlar

pH



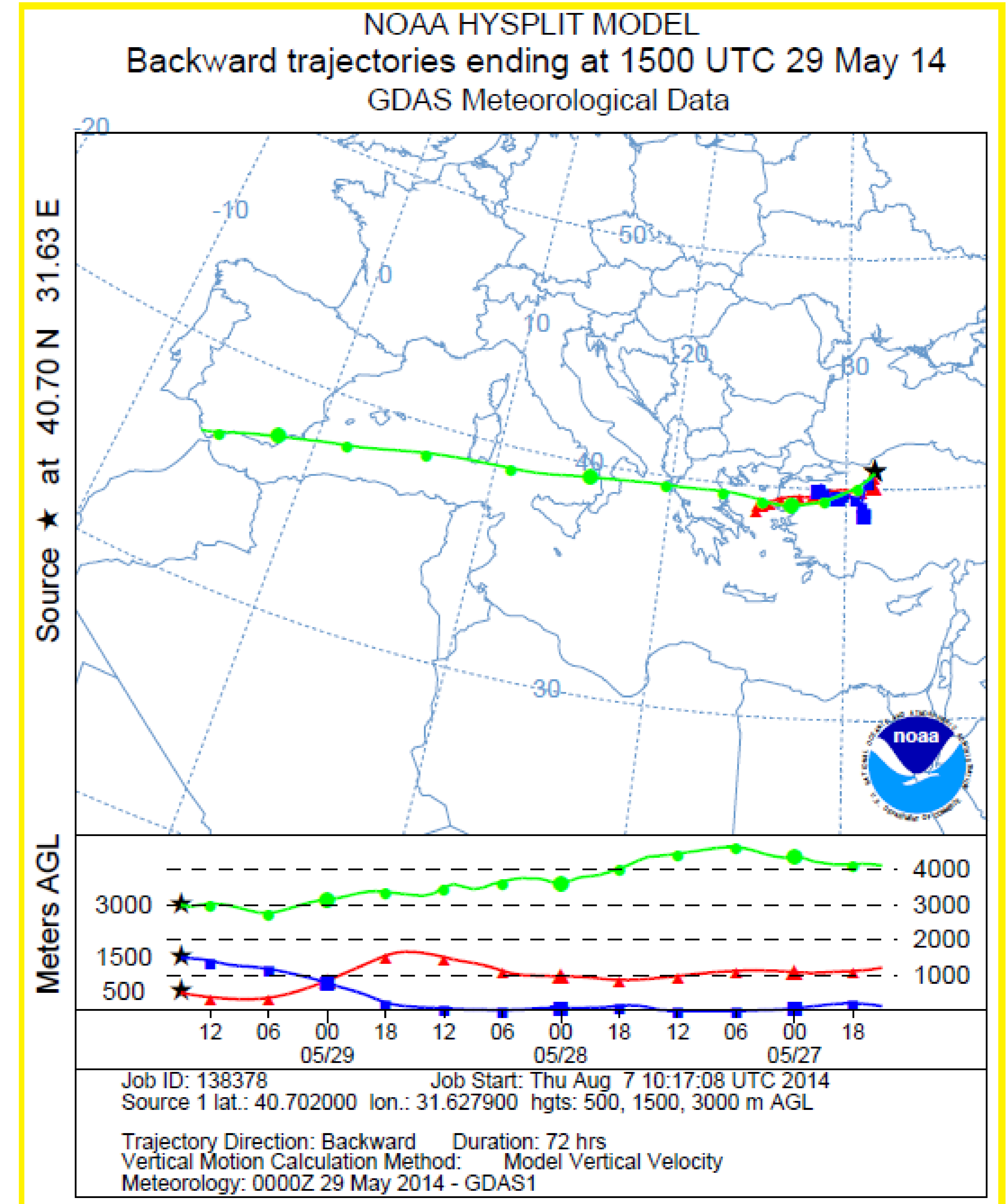
Gözlenen dört yağmur olayında pH değerleri 4,71 ile 7,2 arasında değişmektedir.

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.

Sonuçlar

pH

- ❖ 30.04.2014 tarihinde yağan 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 6,22 iken alkalinitesi bir miktar artmış ve 6 fraksiyondan sonra bu değer 5,71'e düşmüştür.
- ❖ Bu iki yağmur olaylarının Hysplit geri yörüngelerine bakıldığında ikisinde de yağışların örnek toplama alanına Batı Avrupa ve Akdeniz üzerinden geldiği gözlenmektedir.

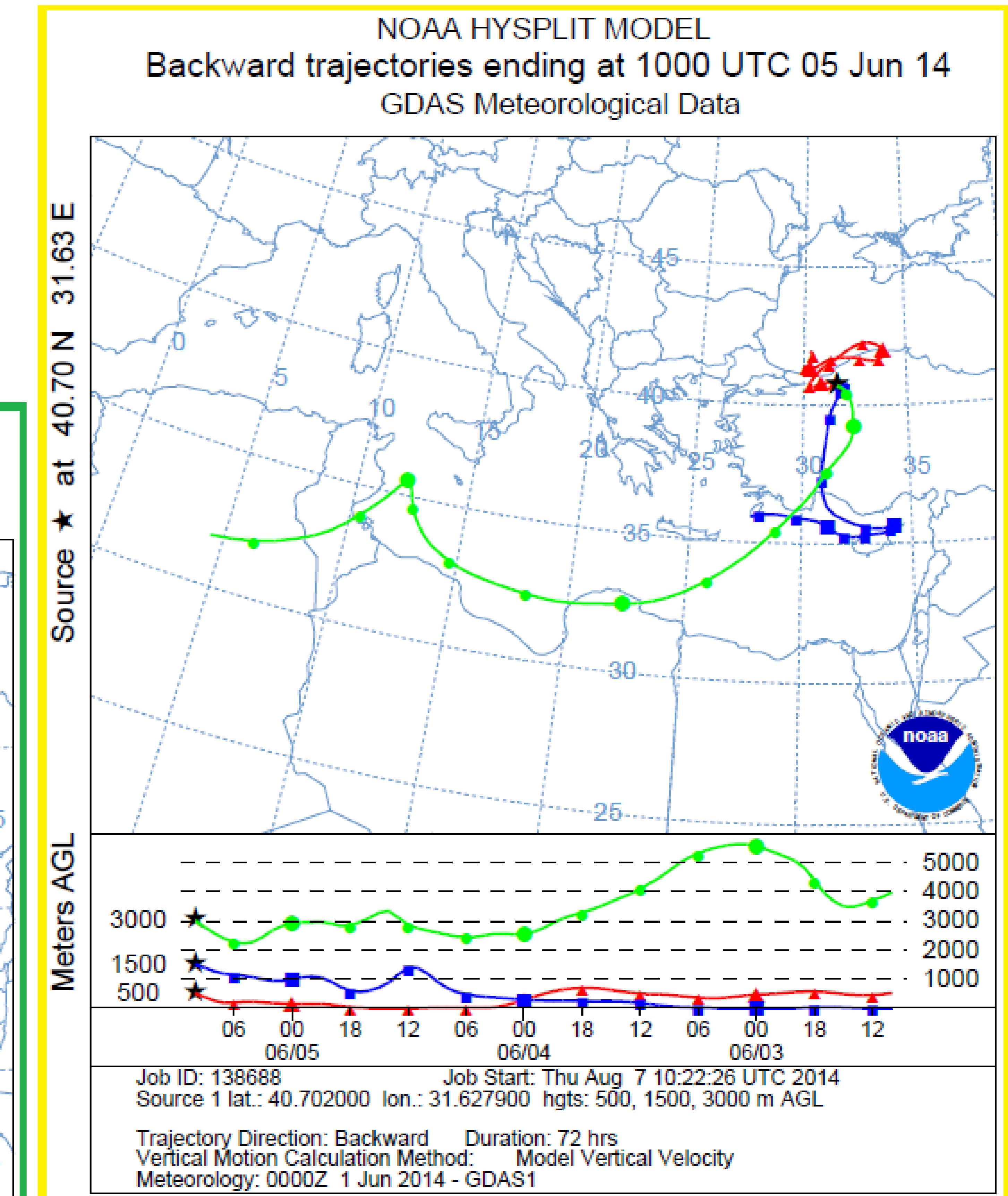
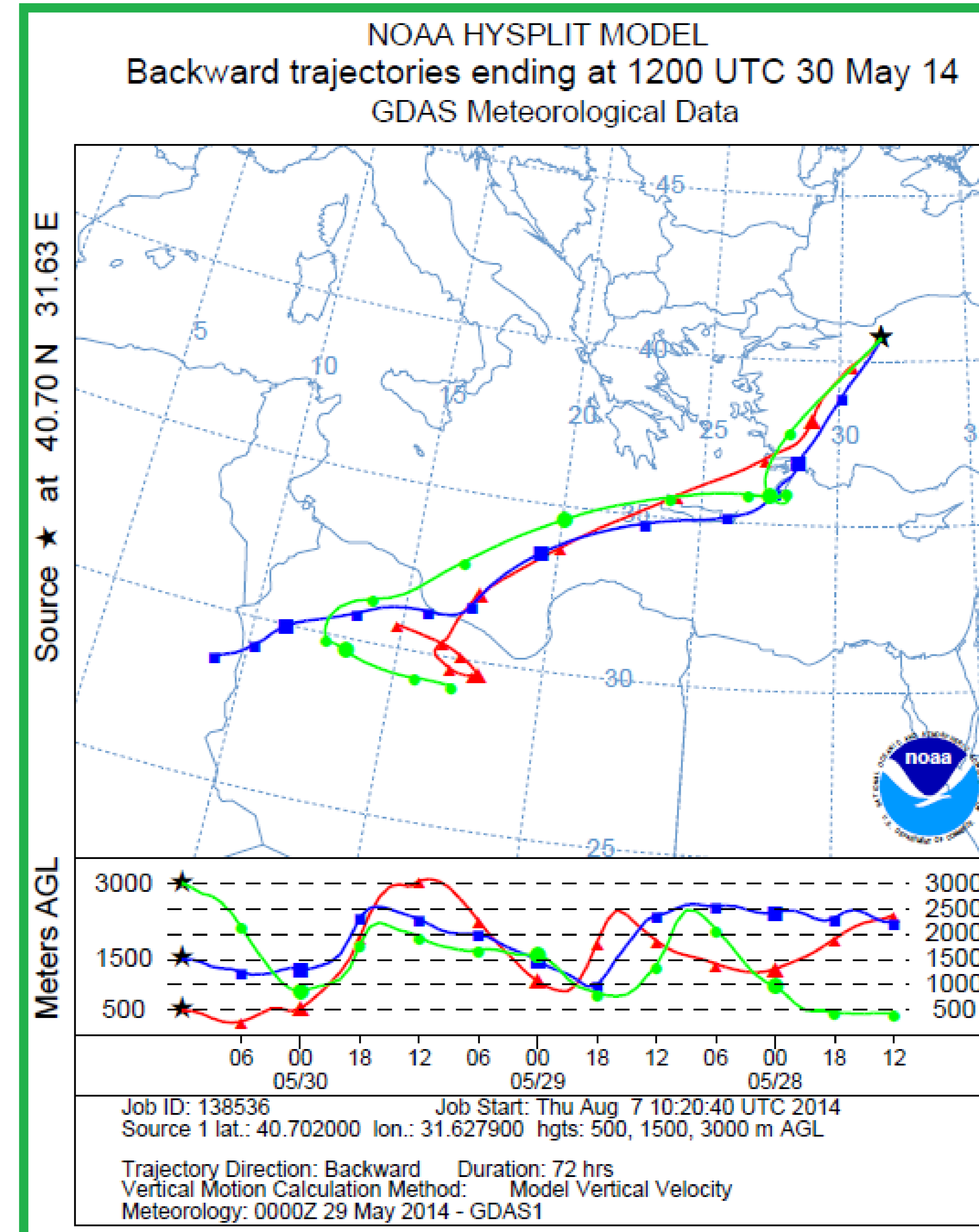


Sonuçlar

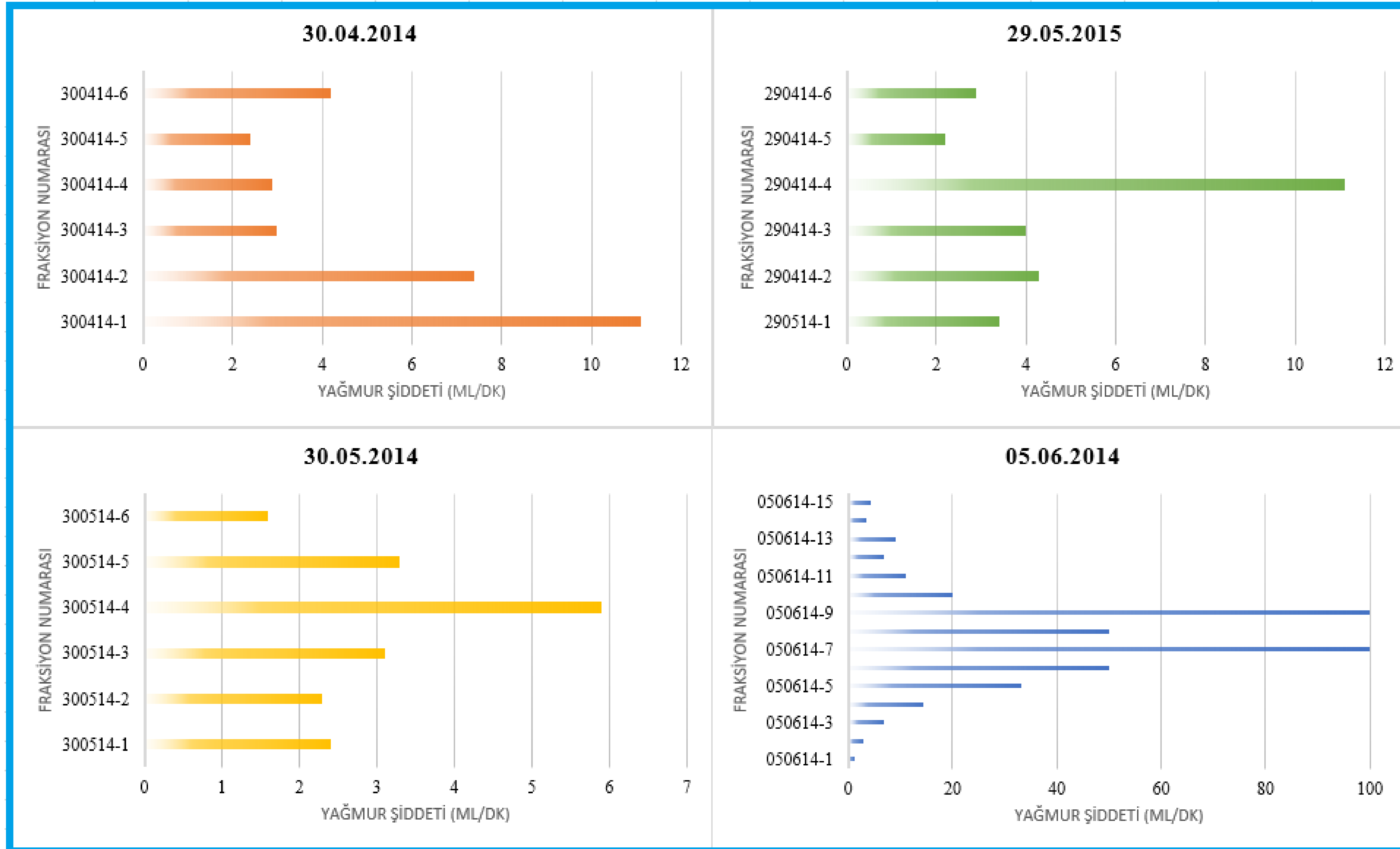
pH

❖ 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. Bu durumda, fraksiyonlarda ki kirletici konsantrasyonlarına bulut altı yıkamadan çok bulut içi taşınımın daha fazla katkıda bulunduğunu göstermektedir.



Sonuçlar



Ayrıca örnekleme yapılırken fraksiyonların kaç dakikada toplandığı da ölçülmüştür.

Böylelikle yağmur şiddeti (intensity) mL/dk olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar

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).

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

[X_i] alkalın bileşeninin (Ca²⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺) µeq/L cinsinden konsantrasyonudur.

	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

Sonuçlar

Anyon-Katyon

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

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \alpha_0 + \alpha_1 [\text{Ca}^{2+}] + \alpha_2 [\text{NH}_4^+] + \alpha_3 [\text{H}^+] \quad (2)$$

$$[\text{NO}_3^-] = \alpha_0 + \alpha_1 [\text{Ca}^{2+}] + \alpha_2 [\text{NH}_4^+] + \alpha_3 [\text{H}^+] \quad (3)$$

Örnek	MLR Denklemleri	R ^{2*}
30.04.2014	$[\text{SO}_4^{2-}] = 6,3857 - 0,495419 \cdot [\text{H}^+] + 0,469987 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 0,825375 \cdot [\text{NH}_4^+]$	86,37
	$[\text{NO}_3^-] = -0,325755 + 0,287519 \cdot [\text{Ca}^{2+}] - 0,178922 \cdot [\text{H}^+] + 0,301561 \cdot [\text{NH}_4^+]$	96,93
29.05.2014	$[\text{SO}_4^{2-}] = -54,2802 + 0,73779 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 6,79251 \cdot [\text{NH}_4^+]$	97,81
	$[\text{NO}_3^-] = -9,25763 + 0,284187 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 1,17735 \cdot [\text{NH}_4^+]$	98,68
30.05.2014	$[\text{SO}_4^{2-}] = 9,07512 + 0,0811314 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 1,88734 \cdot [\text{NH}_4^+]$	73,56
	$[\text{NO}_3^-] = -0,958684 + 0,0232907 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 1,77323 \cdot [\text{NH}_4^+]$	88,47
05.06.2014	$[\text{SO}_4^{2-}] = 13,094 + 54,5442 \cdot [\text{H}^+] - 1,2702 \cdot [\text{NH}_4^+]$	72,58
	$[\text{NO}_3^-] = 3,30035 + 48,7222 \cdot [\text{H}^+] - 1,04014 \cdot [\text{NH}_4^+]$	78,24

Korelasyon katsayılarına bakıldığında; sülfat ve nitrat miktarlarının bağımsız değişkenler olan kalsiyum, amonyum ve hidrojen iyonları tarafından %72 ile %98 arasında açıklanabildiği görülmüştür.

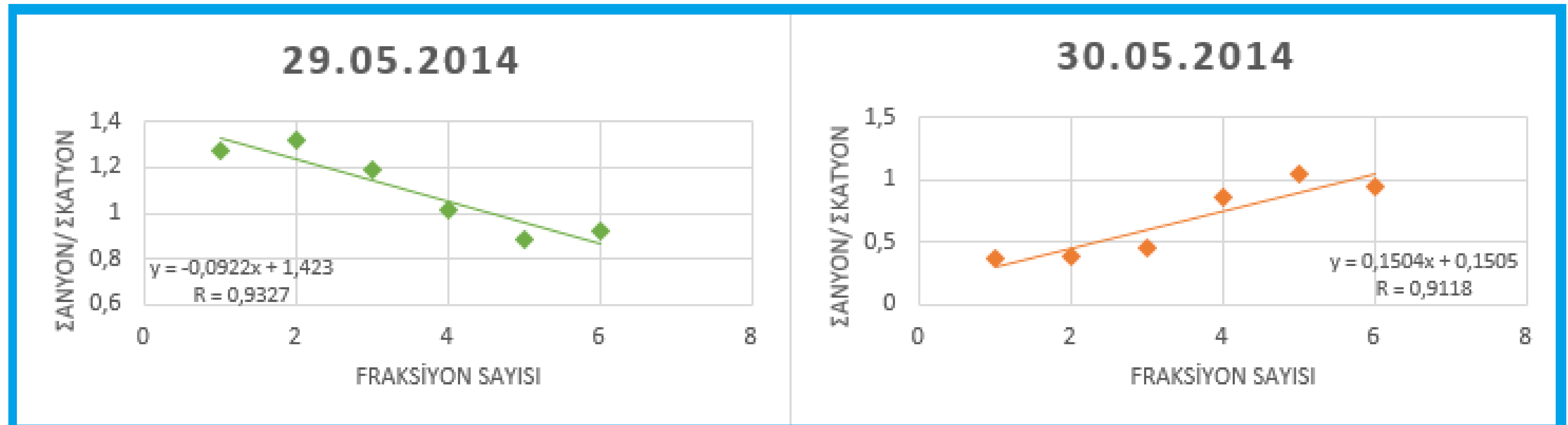
Sonuçlar

Anyon-Katyon

Çalışma da ayrıca anyonların toplam konsantrasyonlarının katyonların toplam konsantrasyonuna oranı da incelenmiştir. 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. Grafiklerde de görüldüğü üzere 29.05.2014 ve 30.05.2014 numunelerinin toplam anyonlarının toplam katyonlarına karşı çizilen grafiklerde R değerleri sırası ile 0,93 ve 0,91 çıkmıştır.

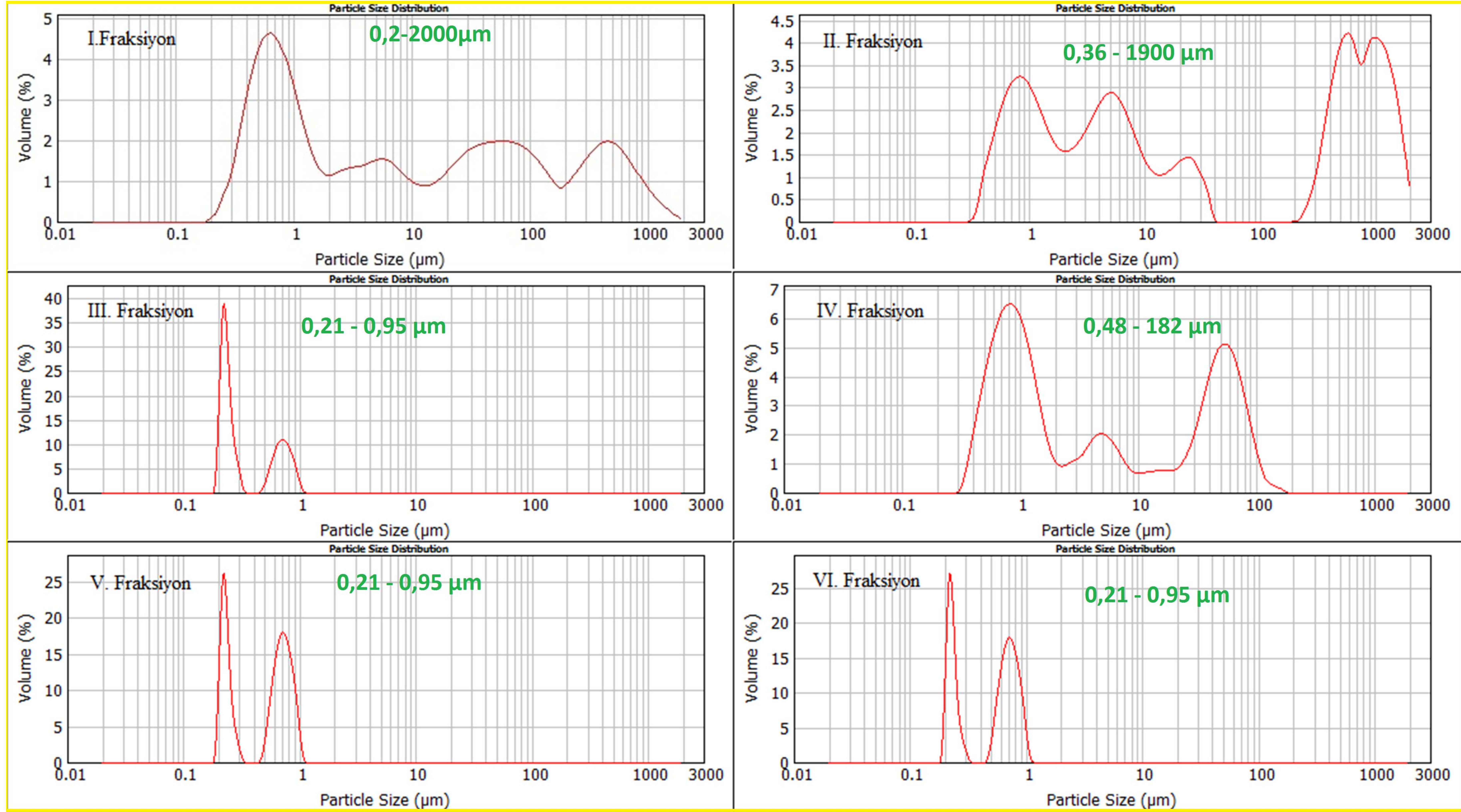
$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{(-11,24+\text{pH})} \quad (4)$$



Sonuçlar

30.04.14 Yağmur olayı fraksiyon numarası	d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm
1	0,5	6,8	444,5
2	0,75	11,1	1134,9
3	0,2	0,3	0,8
4	0,6	2,8	66,7
5	0,2	0,6	0,9
6	0,2	0,6	0,9

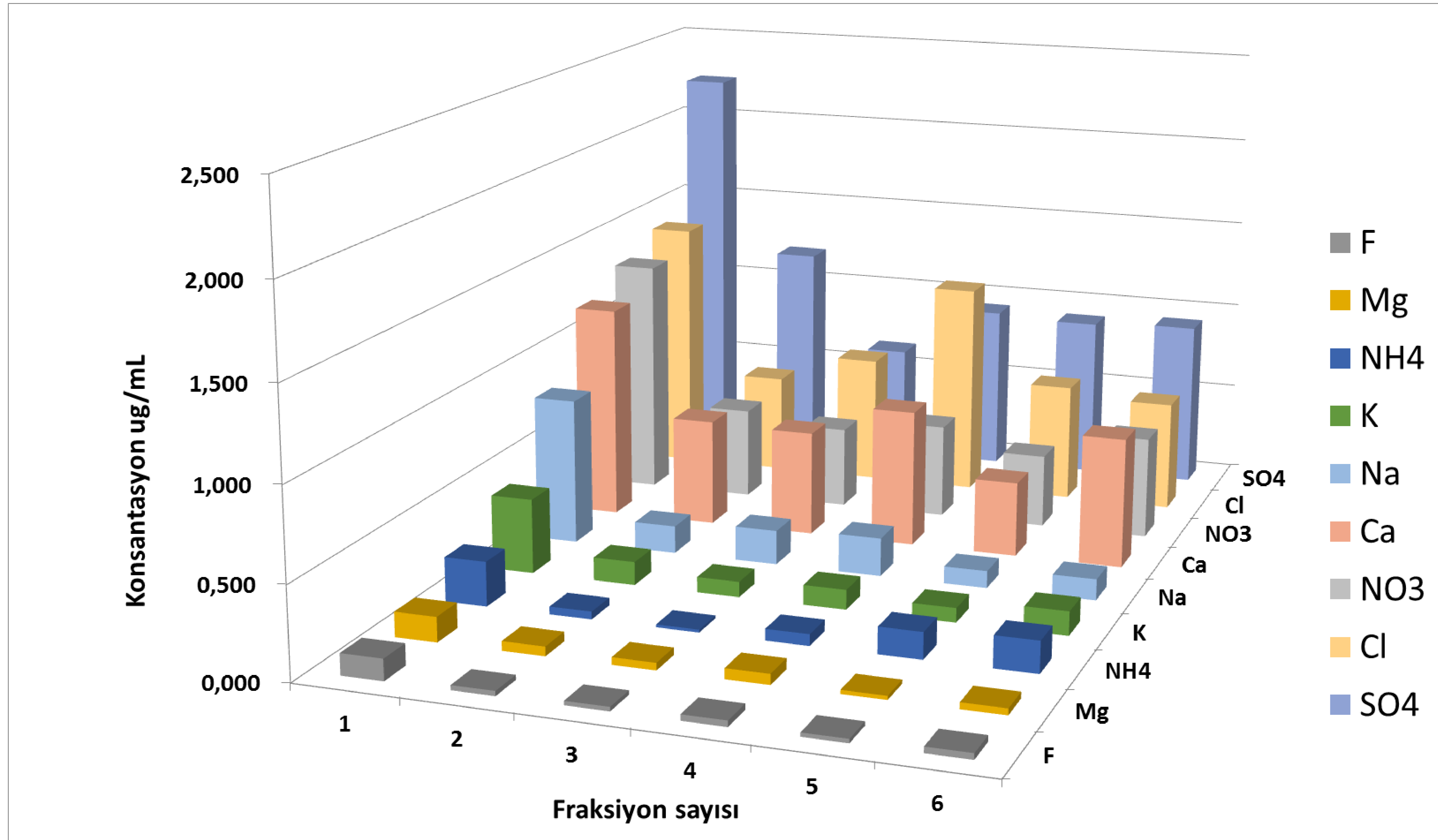
Partikül boyut dağılımı



30.04.2014 tarihinde 6 fraksiyon olarak örneklenen yağmurun ilk fraksiyonunun partikül boyut dağılımı

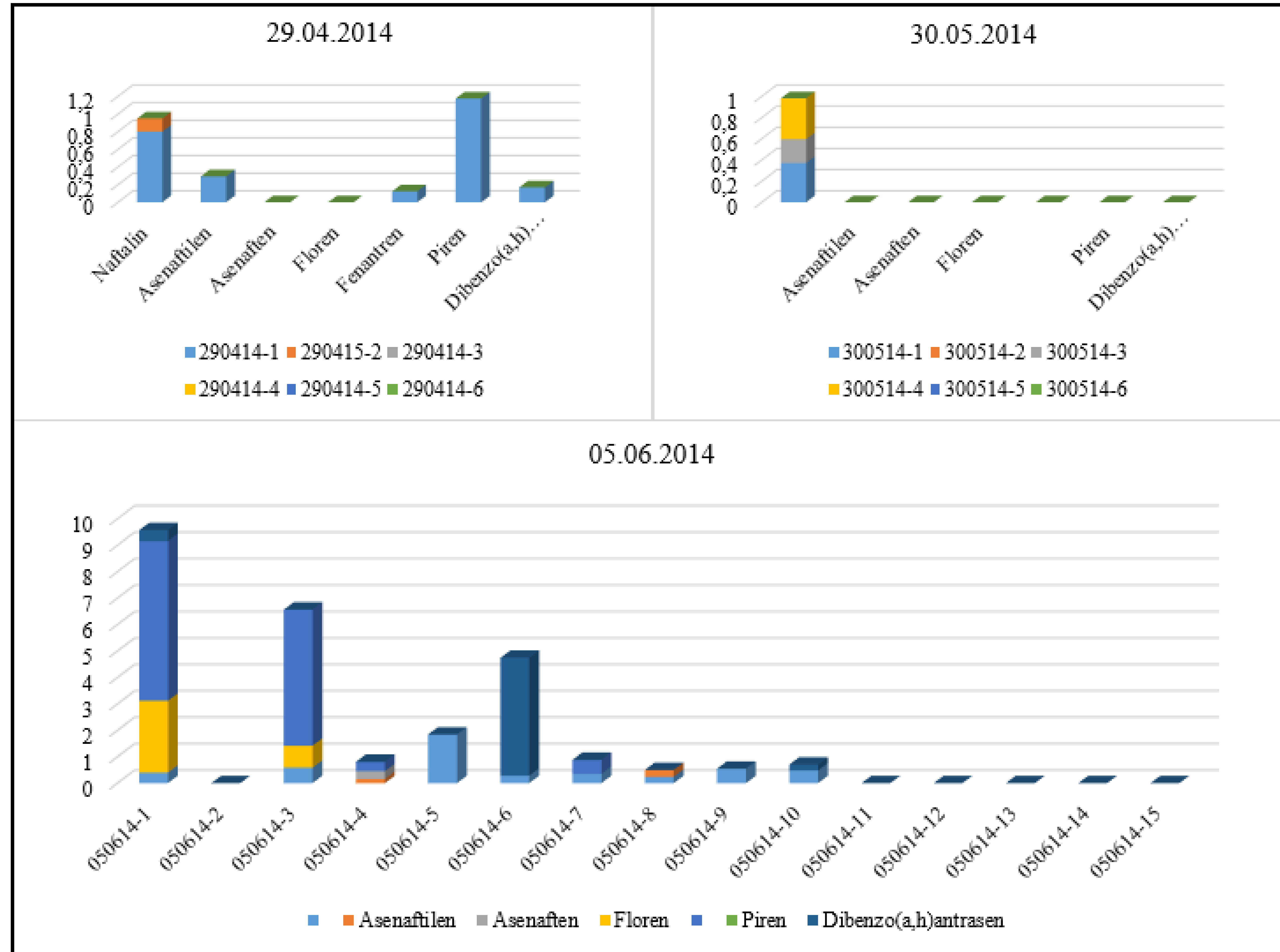
Sonuçlar

Partikül boyut dağılımı – İyon konsantrasyonları



Sonuçlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)



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 bulunabilmiştir.

Sonuçlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

	Naftalin	Asenaftilen	Asenaften	Floren	Fenantren	Piren	Dibenzo(a,h) antrasen
290414-1	0,80	0,29	-	-	0,12	1,18	0,17
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	0,30	-	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

❖ 16 PAH bileşiminden en sık rastlanan Naftalindir (13 kez), aritmetik ortalaması 0,51 µg/mL

❖ En yüksek konsantrasyon 05.06.2014 tarihinde toplanan örneğin ilk fraksiyonunda 6,03 µg/mL olarak ölçülen fenantren bileşimidir.

❖ PAH gözlenen numunelere ve fraksiyon sayılarına bakıldığında fraksiyon sayısı küçük ise konsantrasyonun son fraksiyonlarına nazaran daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Sonuçları Değerlendirme

Bu çalışma ile dört adet yağmur olayı sıralı (ardışık) olarak örneklenmiştir. Sıralı örnekleme ile yağmur sırasında pH, anyon-katyon, partikül boyut dağılımlarının ve PAH konsantrasyonlarının nasıl değiştiği incelenmiştir.

Fraksiyon sayısı arttıkça;

- ❖ pH değerleri yağmuru getiren bulutun geldiği sektöre göre artmakta veya azalmaktadır;
- ❖ Partikül boyutları azalmaktadır;
- ❖ Toplam anyon-katyon oranları hem azalma hem de artma eğilimi göstermiştir;
- ❖ Çok az sayıda PAH bileşiği gözlemlenebildiği için belirli bir trend tespit edilememiştir.

Tartışma & Öneriler

- ❖ Partikül boyut dağılımı analizi için yüksek hacimde örnek gereksinimi sebebiyle sadece bir adet yağmur olayında incelenebilmiştir. Gelecekte birden fazla yağmur olayında ve daha yüksek fraksiyon sayılarında bu çalışmanın yapılması planlanmaktadır.
- ❖ Ayrıca toplanacak yeni örneklerde mevcut analizlere ek olarak ağır metallerin tayinlerinin de yapılması planlanmaktadır.

Kaynaklar

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.

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.

Köprü İ., Karadeniz H., Kanca E., Kılıçer Y. Ç., Özlü E., Karakaş D., Yenisoy-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.

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.

Teşekkür

- Partikül boyut dağılımı ölçümleri, pH ölçümleri için AİBÜ - Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (YENİGİDAM),
- Anyon-katyon ölçümleri için AİBÜ - Bilimsel Endüstriyel Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (BETUM),
- Projeye finansal desteği için AİBÜ-Bilimsel Araştırma Proje Birimi' ne (2015.03.03.869),
- Örnekleme aşamasındaki yardımları için Zeki Bayramoğlu'na teşekkür ederiz.



TEŞEKKÜR EDERİM

İletişim: melikebayramoglu@ibu.edu.tr

Sorularınız?