

BATI KARADENİZ AEROSOLUNUN ZAMANSAL DEĞİŞİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Derya Deniz GENÇ TOKGÖZ¹, İlker BALCILAR^{1(*)}, Ali İhsan İLHAN², Tülay BALTA²,
Gürdal TUNCEL¹

¹ Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

² T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Ankara

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesinde Kırklareli toplanan partikül madde örneklerinin kimyasal kompozisyonu kullanılarak konsantrasyonlardaki zamansal değişiklikleri ve ölçülen konsantrasyonları etkileyen faktörleri belirlenmiştir. Partikül madde (PM) örnekleri Kırklareli ili kırsalında konuşlandırılmış bir istasyonda (41° 57.996'K, 27° 23.670'D) toplanmıştır. İstasyonun denize uzaklığı yaklaşık olarak 50 km, Bulgaristan sınırına uzaklığı ise 5 km'dir. İstasyonun bulunduğu 50 km'lik çapta herhangi bir endüstriyel aktivite bulunmamaktadır. PM örnekleri yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak Nisan 2006 ve Mart 2008 zaman aralığında günlük olarak toplanmıştır. Örneklerin element içeriği Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICPMS), iyon içeriği İyon Kromatografi (IC) cihazı ve elemental karbon içeriği Atelometre cihazı ile analiz edilmiştir. Sülfat, NO₃⁻ ve NH₄⁺ iyonlarının aritmetik ortalama derişimleri sırasıyla 5,8, 2,9 ve 2,0 µg m⁻³ iken toplam partikül madde derişimi 66 µg m⁻³ olarak bulunmuştur. Elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarının kısa süreli değişimlerinde yerel meteorolojik parametrelerin ve hava kütlesi taşınımındaki değişimlerin etkili olduğu görülmüştür. En yüksek derişimler toprak kaynaklı kirleticilerde yaz mevsiminde, antropojenik kaynaklı kirleticilerin çoğunda ise kış mevsiminde ölçülmüştür. Yağışın elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarını etkileyen tek yerel meteorolojik parametre olduğu görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Aerosol, Batı Karadeniz, ICPMS, IC.

ABSTRACT

In this study, the chemical composition of the particulate matter samples collected in Kırklareli in the Western Black Sea Region of Turkey was used to determine the time-dependent changes in concentrations and the factors affecting the measured concentrations. Particulate matter (PM) samples were collected at a station located in the rural part of Kırklareli province (41° 57.996'N, 27° 23.670'E). The distance of the station to the sea is approximately 50 km and the distance to the border of Bulgaria is 5 km. There isn't any significant industrial activity within a 50 km radius of the station. PM samples were collected daily between April 2006 and March 2008 using a high-volume sampler. Aerosol samples were analyzed for elements by ICPMS, ions by IC and black carbon by aethalometer. Average concentration of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ was 5.8, 2.9 and 2.0 µg m⁻³, respectively, while total aerosol mass was 66 µg m⁻³. Local meteorological parameters and

(*) balcilar@metu.edu.tr

changes in air mass transport have been found to be effective in short-term changes in the concentrations of elements and ions. Seasonal variation of crustal species had maxima in summer, while most of the anthropogenic species had maxima in winter. Rainfall was found as the only local meteorological parameter affecting aerosols concentrations.

KEYWORDS

Aerosol, ICPMS, IC, Western Black Sea

1. GİRİŞ

Kirleticilerin hava yoluyla bölgesel olarak taşınması ve bu şekilde orman göl ekosistemlerine zarar vermesi geçmiş yıllarda Avrupa’da ve dünyanın diğer bölgelerinde önemli gündem maddelerinden birisini oluşturmuştur. Bölgesel hava kirliliğinin ekosistemler üzerine olan etkileri artık çok iyi bilindiğinden (örneğin, Lovett vd., 2009; Mohanraj, 2010; Bell vd., 2011) bölgesel ölçekli kirletici taşınımına yönelik çalışmalar dünyanın her yerinde çok hızlı bir şekilde artmıştır. Bölgesel nitelikteki çalışmaların, uzun dönemli olması halinde, kirleticilerin zaman içerisindeki değişimleri gibi çok önemli bir konuya da yanıt bulmakta yardımcı olması (Wang vd., 2007; Andersson vd., 2007; Davis vd., 2010; Sikder vd., 2011) bu tür çalışmaların çok hızla artmasının diğer önemli bir nedeni olmuştur.

Aerosol bileşimi, çok farklı kaynaklardan dolayı zamansal ve mekânsal olarak büyük oranda değişkendir (Rostogi ve Sarin, 2009). Konsantrasyonların zamansal değişimleri çeşitli faktörlere bağlıdır; kaynaklarına, taşınım yollarına ve meteorolojik faktörler. Bu paternlerin çoğu zamanla değiştiği için, atmosferik aerosolün kimyasal kompozisyonu kısa ve uzun vadeli değişimler göstermektedir (Solomon vd., 1996).

Karadeniz ve Doğu Akdeniz bölgeleri hem Batı hem de Doğu Avrupa'daki sanayileşmiş bölgelerden etkisi altındadır. Bu coğrafya kirleticilerin bölgeye taşınmasına neden olmaktadır. Akdeniz havzasına kirliliğin taşınması konusunda bir çok çalışma (Güllü vd., 1998; Sciare vd., 2003; Viana vd., 2008; Nicolas vd., 2011) olmasına rağmen, Karadeniz bölgesinde hava kirleticilerin seviyeleri ve taşınımı hakkında çok az bilgi mevcuttur. Bu çalışmada, Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesi (Kuzeybatı Türkiye) aerosollerin karakterizasyonu hakkında az sayıda çalışma olduğu için, aerosollerin elemental ve iyonik kompozisyonunu belirlemek amaçlanmıştır. Aerosollerin kimyasal kompozisyonu, konsantrasyonlardaki zamansal değişiklikleri ve ölçülen konsantrasyonları etkileyen faktörleri belirlemek için kullanılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme

Bu çalışmada, örnekleme istasyonu Kırklareli il merkezine yaklaşık 30 km, Bulgaristan sınırına 5 km uzaklıkta kırsal bir alanda (41° 57.996'K, 27° 23.670'D) konuşlandırılmıştır. İstasyonun denizden seviyesinden yüksekliği 574 metre ve denizden uzaklığı yaklaşık olarak 50 km'dir. Örnekleme istasyonu özellikle hem kırsal bir alanda hem de Bulgaristan sınırında konuşlandırılmıştır, çünkü Türkiye'yi etkileyen hava kütlelerinin %70'i kuzeybatıdan gelmektedir (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, yayınlanmamış veri) ve istasyonun bulunduğu nokta bu hava

kütlelerinin Türkiye'ye giriş noktasındadır. Örnekleme istasyonuna yakın en büyük yerleşim merkezi Kırklareli ili merkezidir. İstasyonu çevreleyen 50 km'lik çapta herhangi bir endüstriyel aktivite bulunmamaktadır.

Örnekler istasyonda yüksek hacimli örnekleyici (SIERRA-ANDERSEN Model SAUV-1H) kullanılarak günlük olarak toplanmıştır. Çalışma boyunca örnekleyicinin ortalama akış hızı $1,1 \text{ m}^3 \text{ sn}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Partikül madde örneklerinin toplanmasında 20x25 cm boyutlarında Whatman®41 selüloz filtre kullanılmıştır. Örnekleme Nisan 2006 ve Mart 2008 aralığında gerçekleştirilmiş olup, bu zaman aralığında 350 örnek toplanmıştır.

Örnekleme öncesi ve sonrası filtreler sabit sıcaklıkta (25 ± 5) °C ve nemde ($\% 26 \pm 4$) en az 24 saat şartlandırılmıştır. Filtreler istasyona gönderilmeden önce ve istasyondan geldikten sonra ağırlıkları 0,1 mg hassasiyete sahip Sartorius model A201P hassas terazi ile ölçülmüştür. Filtrelerin örneklemeye hazırlanması ve örnekleme sonrası filtre üzerindeki tüm manipülasyonlar temiz bir alanda, iki kez HEPA filtrelenmiş, yapılmıştır. Filtreler örnekleme sonrası tartıldıktan sonra paslanmaz çelik makas kullanılarak sekiz eşit parçaya kesilmiştir. Filtreden kesilen birinci bölüm ICPMS analizleri için, ikinci bölüm IC analizleri için, üçüncü bölüm elemental karbon analizleri için kullanılmıştır. Kalan bölümler ilerdeki muhtemel analizler için saklanmıştır.

2.2. Eser Element Analizi

Toplanan PM örnekleri eser element içeriği (Li, Be, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th ve U) için Perkin Elmer DRC II Model Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICPMS) ile analiz edilmiştir. Toplanan örneklerin ICPMS ile analiz edilebilmesi için analiz öncesinde çözelti haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla örnekler HF-HNO₃ asit çözeltisi kullanılarak mikrodalga asit parçalama prosedürü ile parçalanmıştır.

2.3. İyon Analizi

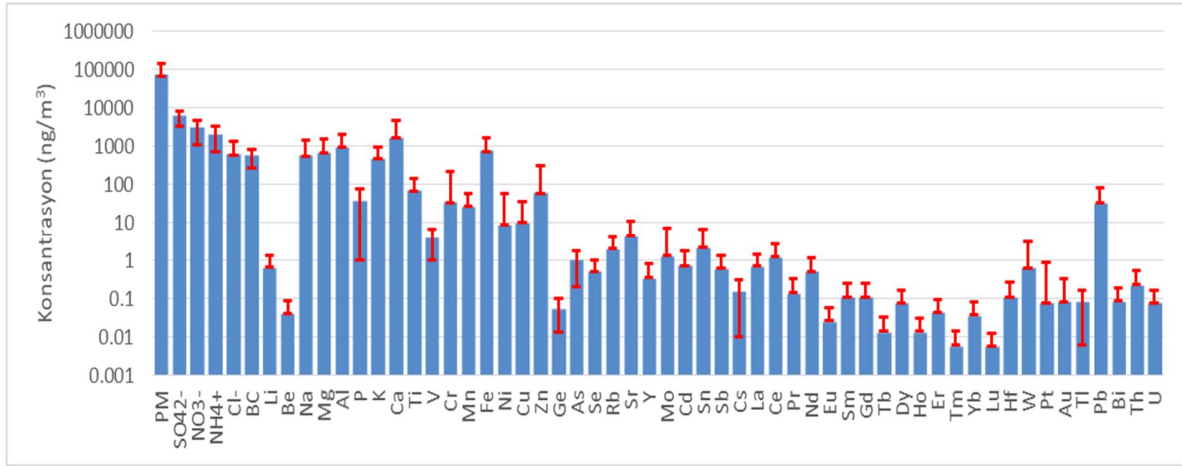
Örneklerin iyon kompozisyonları DIONEX DX-120 Model İyon Kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Analizden önce örnekler ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile çözünürleştirilmiştir. Anyonların (Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) analizi için ASR-ULTRA süpresörü ile DIONEX AG9-HC kolunu kullanılmıştır. Katyonların (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) için ise CSRS-ULTRA süpresörü ile DIONEX CS12A kolonu kullanılmıştır. IC analizi detayları Tokgöz vd., (2015) tarafından verilmiştir.

2.4. Elemental Karbon Analizi

Örneklemede kullanılan Whatman®41 filtreler selülozdan [(C₆H₁₀O₅)_n] yapıldığı için karbon içeriği çok yüksektir (%44). Bu nedenle, selüloz filtreler termal-optik yöntemlerle elemental karbon (BC) için uygun değildir. Toplanan örneklerin elemental karbon analizi için Li vd.,(2002) tarafından uygulanan bir teknik uygulanmıştır. Bu teknikte filtreler önce ZnCl₂ çözeltisi içinde çözünmektedir. Daha sonra bu çözelti kuvars filtreden süzülerek filtre üzerindeki BC kuvars filtreye transfer edilmektedir. Bu kuvars filtreler BC için Magee Scientific OT-21 Atelometre cihazı ile analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada Türkiye'nin kuzeybatı kısmında kurulu bir istasyonda günlük olarak toplanan PM örneklerinin ICPMS, IC ve BC teknikleri ile ölçülen bileşenleri ortalama ve standart sapma değerleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Ölçülen konsantrasyonların Lu için 0.0057 ng m^{-3} , SO_4^{2-} için 5800 ng m^{-3} aralığında değiştiği gözlenmiştir. Chi-square testi Na, Ca, V, Cu, Zn, Rb, Sr, Sn, Sb, La, Ce, Cl⁻, NO_3^- , NH_4^+ gibi bileşenlerin log-normal dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Dağılımları log-normal olmayanlar ise simetrik olmayan dağılımlar göstermektedir.



Şekil 1. Bileşenlerin ortalama ve standart sapma değerleri

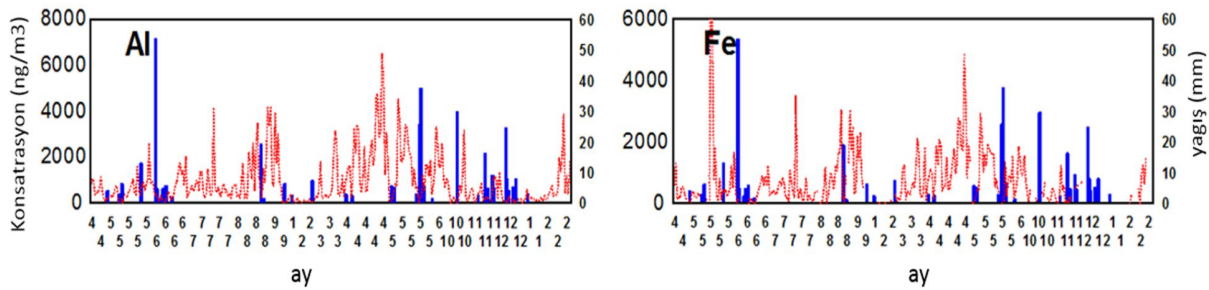
Tüm elementler ve iyonlar tüm örneklerde ölçülememiştir. Kayıp veri NH_4^+ için %4, Lu için %65 aralığında değişmiştir. 48 element örneklerin en az %90'ında, 7 element ise örneklerin %70 ile %90'a aralığında ölçülebilmıştır. Pt, Cr, Au, W ve Bi örneklerin %70'inden azında ölçülebilmıştır.

3.1. Elementlerin ve iyonların kısa süreli değişimleri

Atmosferde kirleticilerin konsantrasyonları günden güne episodik değişiklikler göstermektedir, ancak varyasyonların büyüklüğü değişmektedir. Elementlerin ve iyonların bu tür episodik varyasyonları literatürde bir çok çalışmada bildirilmiştir (Bergametti vd., 1989; Koçak vd., 2004; Öztürk, 2009). Emisyon gücü, taşınım yolları ve yerel meteorolojik parametrelerdeki değişikliklerin episodlara yol açtığı bu çalışmalarda bildirilmiştir. Konsantrasyon verisinde episodların oluşmasına neden olabilecek iki meteorolojik parametre vardır. Bu iki meteorolojik parametre yağmur ve rüzgâr hızıdır. Elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarının hem ortalama rüzgâr hızı hem de maksimum rüzgâr hızı ile ilişkisi incelenmiştir, ancak her iki durum için de anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Rüzgâr hızı ile bileşen konsantrasyonlarındaki episodik artışlar arasındaki korelasyon eksikliği, ölçülen bileşenlerin istasyona uzun mesafe taşınımıyla gelmesinden kaynaklanmaktadır, çünkü rüzgâr hızı lokal bir meteorolojik parametredir. Rüzgâr hızının ölçülen elementlerin konsantrasyonları üzerinde ancak bu konsantrasyonların lokal prosesler tarafından üretilmesi durumunda etkili olması beklenir. Bu durum, yağışın elementlerin konsantrasyon seviyelerini etkileyen tek yerel meteorolojik faktör olduğunu göstermektedir.

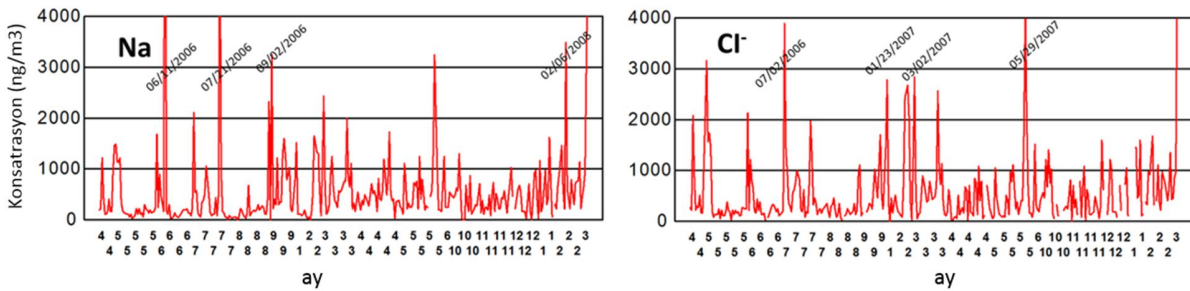
Kaynak türlerine göre farklı element grupları yağış olaylarından farklı şekillerde etkilenmektedir. Bu özellik nedeniyle yağışın toprak kaynaklı elementleriyle, deniz tuzu elementleriyle ve antropojenik kaynaklı elementleriyle ilişkisi ayrı ayrı tartışılmıştır.

Toprak kaynaklı elementlerin yerel günlük yağışla ilişkili günlük kısa süreli değişimlerine örnek olarak Al ve Fe Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekil 2’den de görülebileceği gibi toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonları yağışla birlikte belirgin şekilde azalmaktadır. Bunun iki nedeni vardır: (1) Yerel yağmurla elementler temizlenmektedir. (2) Yağış sırasında toprak nemlenmektedir; bu nedenle toprak parçacıkları rüzgârla kolayca havada askıda hale gelememektedir. Bu da elementlerin konsantrasyonlarının yağış öncesi seviyeye hızla ulaşmasını engellemektedir. Toprak kaynaklı elementlerin benzer değişimlerinin yerel yağışla ilişkisi Batı Akdeniz’de Güllü vd., (1998) tarafından da belirtilmiştir.



Şekil 2. Toprak kaynaklı elementlerin yerel yağışla kısa süreli değişimleri

Deniz kaynaklı elementlerin kısa süreli değişimleri Şekil 3’te verilmiştir. Şekil 3’ten görülebileceği gibi, çalışma boyunca Na ve Cl⁻ konsantrasyonları günlük zaman dilimleri içerisinde büyük değişimler göstermektedir. Bu değişkenliğin sebeplerini araştırmak için, episodlar Na ve Cl⁻ konsantrasyonlarına dayalı olarak iki gruba ayrılmıştır. Na ve Cl⁻ konsantrasyonların büyük episodik değişimlerin gözlemlendiği tarihlere ait hava kütlelerinin istasyona farklı yüksekliklerdeki (100m, 500m v 1500m) geliş güzergâhları Şekil 4’te gösterilmiştir.

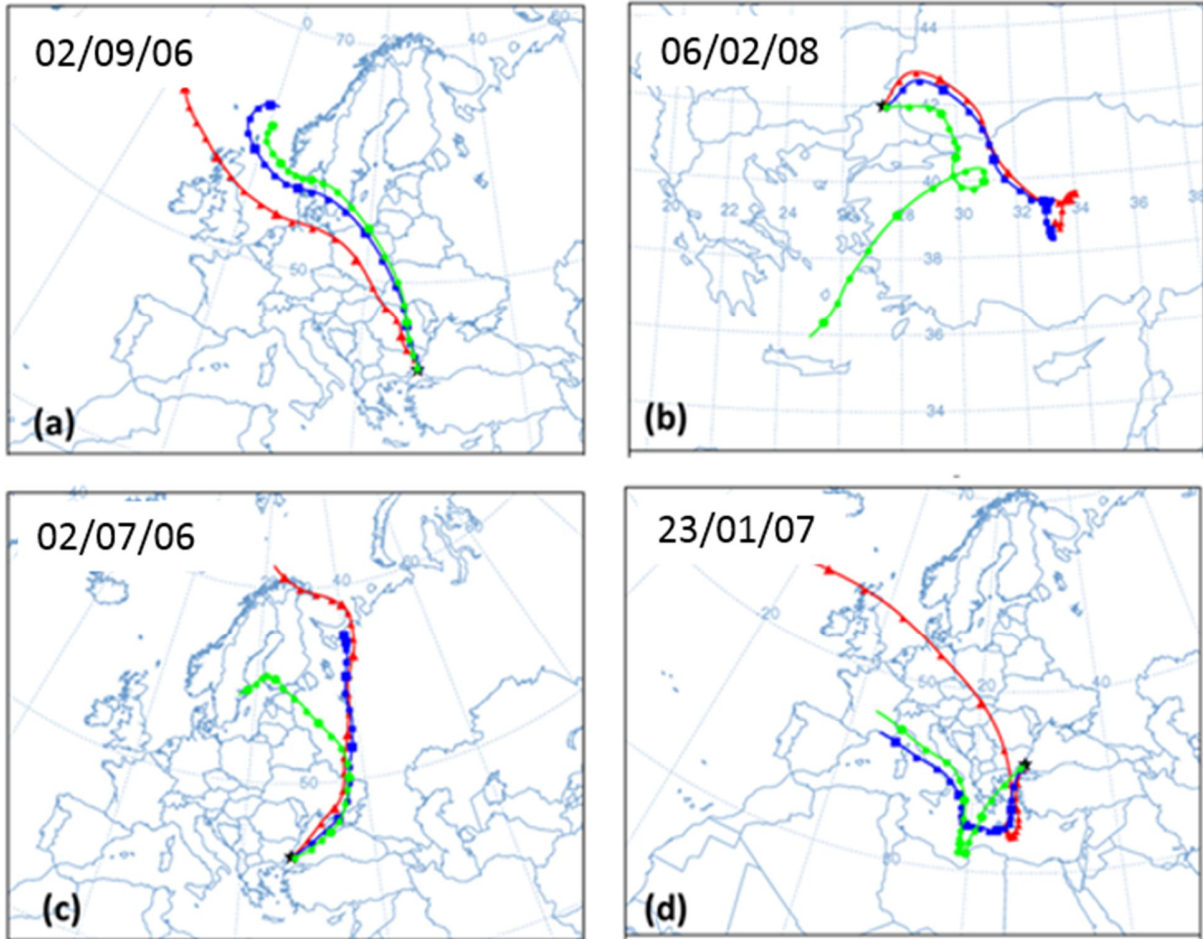


Şekil 3. Deniz kaynaklı elementlerin kısa süreli değişimleri

Birinci grupta 2 Eylül 2006’da ($3,2 \mu\text{g m}^{-3}$) ve 6 Şubat 2008’de ($3,5 \mu\text{g m}^{-3}$) çok yüksek Na konsantrasyonları gözlemlenmiştir. Bu tarihlere ait Cl⁻/Na oranları sırasıyla 0,05 ve 0,12 olarak hesaplanmıştır. Seinfeld ve Pandis, (2006) tarafından deniz suyunda bu oran 1,8 olarak

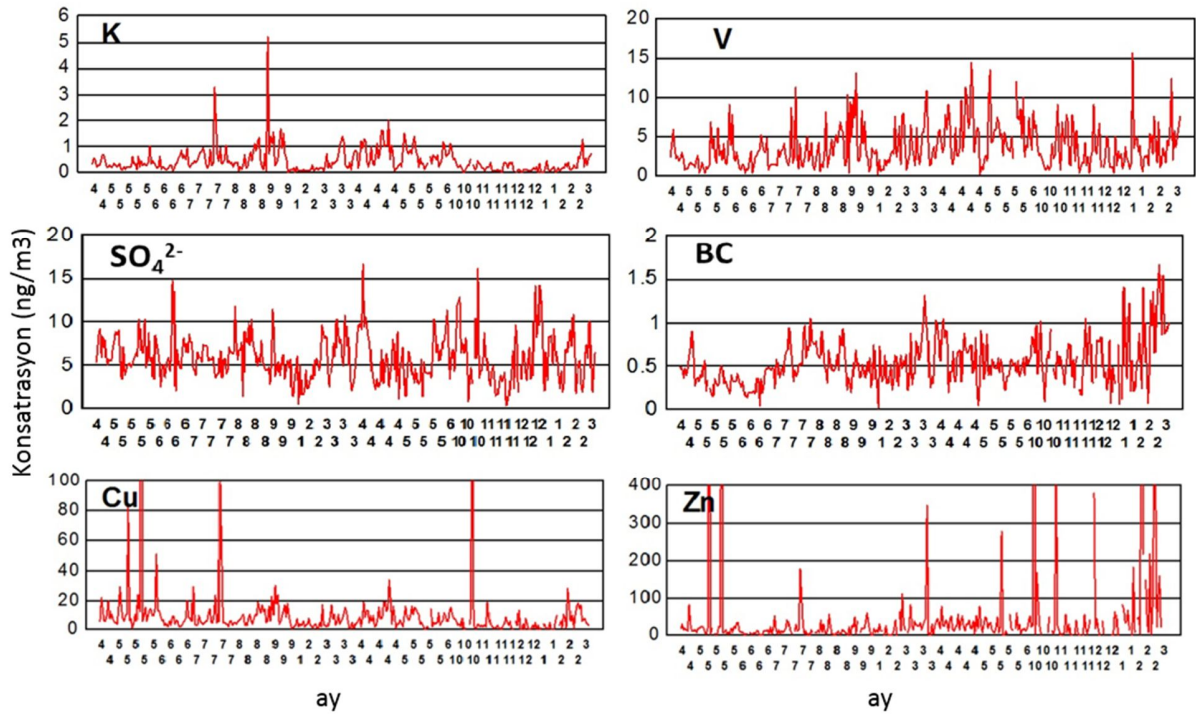
bildirilmiştir. Bu oran kloridin gaz formundaki HCl'yi oluşturmak H_2SO_4 ve HNO_3 buharı ile reaksiyona girmesi nedeniyle azalma eğilimi göstermektedir. Birinci gruptaki geri yörüngeler incelendiğinde, hava kütlelerinin örnekleme istasyonuna gelmeden önce zamanlarının çoğunu kara üzerinde geçirdiği görülmektedir (Şekil 4 (a) ve (b)), bu nedenle bu tarihlerde istasyona taze deniz tuzu taşınmamaktadır. Bu şekilde yüksek Na konsantrasyonlarının yer kabuğu materyalinin episodlarından da kaynaklanabileceği de unutulmamalıdır. Çünkü yer kabuğu da Na için ikincil bir kaynaktır. Mason ve Moore, (1982) topraktaki tipik Na/Al oranını 0,3 olarak belirtmiştir. Yukarıda bahsedilen episodlara ait tarihlerde Na/Al oranı sırasıyla 3,6 ve 4,6 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler topraktaki tipik Na/Al oranından önemli ölçüde farklı değildir.

İkinci grupta ise 2 Temmuz 2006'da ($3,9 \mu g m^{-3}$) ve 23 Ocak 2007'de ($1,8 \mu g m^{-3}$) çok yüksek Cl⁻ konsantrasyonları gözlenmiştir. Bu tarihlere ait Cl⁻/Na oranları her iki tarih için de 1,8 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4 (c) ve (d) 'de görüldüğü gibi hava kütleleri, istasyona gelmeden önce deniz üzerinde zaman geçirmişlerdir, bu nedenle taze deniz tuzu emisyonları hava kütleleri tarafından istasyona taşınmıştır.



Şekil 4. Deniz kaynaklı elementlerin episodik değişimler gösterdiği tarihlerin geri yörüngeleri

Hem karışık kökenli elementler (K ve Ni) hem de antropojenik kaynaklı elementlerin (SO_4^{2-} , BC, Cu ve Zn) kısa süreli değişimleri ise Şekil 5'te verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi günlük olarak büyük değişimler gözlenmektedir. Antropojenik bileşenler için bu kadar büyük değişikliklerin başlıca nedeni hava kütlesi taşınımındaki değişikliklerdir. Çünkü antropojenik kaynaklı elementlerin örnekleme yapıldığı alanın çevresinde yerel bir kaynağı yoktur. Herhangi bir günde hava kütlelerinin kuzeyden akımı Balkanlar ve Avrupa'dan kirlilik parçacıklarını getirecektir, bu da antropojenik elementlerin konsantrasyonlarında hızlı bir artışa neden olacaktır. Antropojenik element konsantrasyonları, üst atmosferik hava akımı Kuzeyden gelmeye devam ettiği sürece yüksek kalacaktır. Bununla birlikte üst atmosfer hava akımı güney gibi temiz bir sektöre döndüğünde, antropojenik elementlerin konsantrasyonları hızla düşerek bir episod meydana getirmektedir. Binlerce kilometre uzaklıktaki kaynakların günlük emisyon değişikliklerinin antropojenik kaynaklı elementler konsantrasyonlarına önemli bir etkisi yoktur, çünkü bu kaynaklar emisyonları azalsa da artsa da sürekli olarak emisyon salınımına devam etmektedir. Ancak karışık kökenli elementler, yerkaşu ve/veya deniz komponentlerinin kaynak şiddetindeki değişikliklerinden etkilenmektedir. Daha önceden de bahsedildiği gibi istasyonun yakınında herhangi bir antropojenik kaynak bulunmadığından, antropojenik elementler uzun mesafeli veya bölgesel taşımayla istasyona taşınmaktadır. Hava kütlelerinin taşınımındaki değişiklikler istasyondaki kirlilik seviyelerini etkileyebilmektedir.

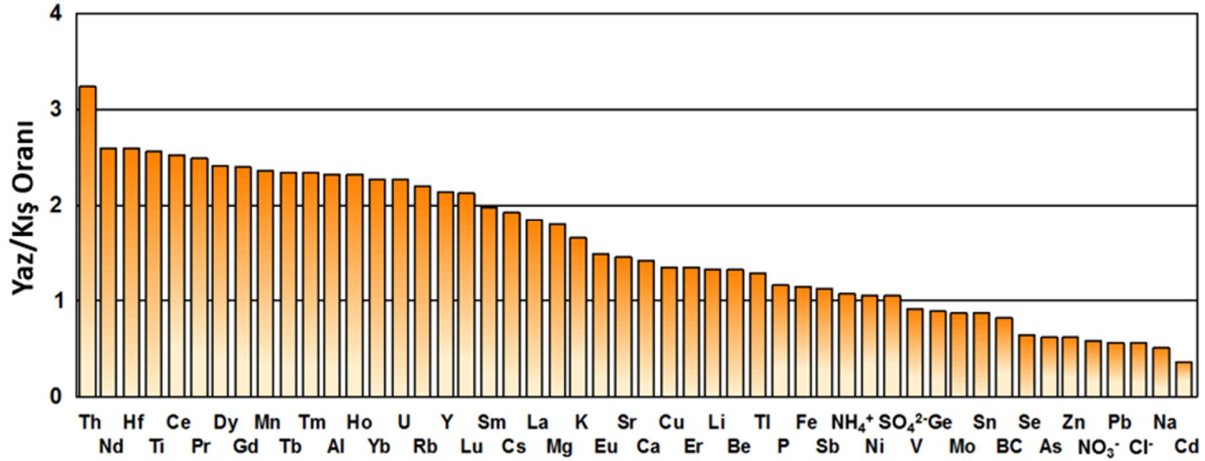


Şekil 5. Antropojenik kaynaklı elementlerin kısa süreli değişimleri

3.2. Elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarının uzun süreli değişimleri

Kirleticilerin kaynak şiddeti ve taşınım yolları mevsimsel olarak değişiklik gösterebilmektedir. Birincil kirleticilerin atmosferden temizlenme mekanizmaları ve özellikle ikincil kirleticilerin

üretim mekanizmaları mevsimler arasında önemli farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle, mevsimlere göre kirleticilerin değişimlerinin incelenmesi, atmosferi içindeki kaynakları, taşınım yolları ve akıbeti hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu çalışmada iki mevsim elementler ve iyonların konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimleri araştırmak için kullanılmıştır. Kasım - Nisan ayları kış olarak, Mayıs ile Ekim ayları yaz sezonu olarak seçilmiştir. Yılın bu şekilde iki mevsime bölünmesi, daha önce Akdeniz bölgesinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır (Güllü vd., 2000). Elementlerin ve iyonların ortalama değerlerinin yaz/kış oranları Şekil 6'da verilmiştir.

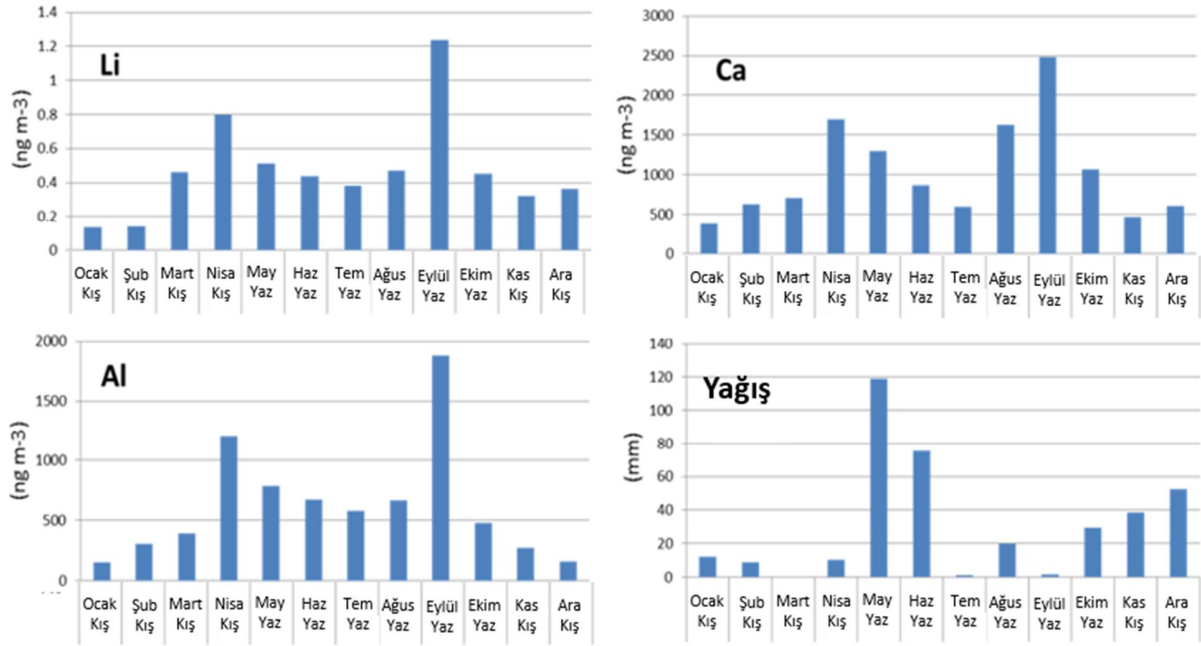


Şekil 6. Elementlerin ve iyonların ortalama değerlerinin yaz/kış oranları

Toprak kaynaklı elementlerin yaz/kış oranları Th için 3,1 ve Be için 1,3 aralığında değişmiştir ve tüm toprak kaynaklı elementler için yaz/kış oranı $2,1 \pm 0,5$ 'dir. Bazı örnek toprak kaynaklı elementlerin aylık ortalama değerleri Şekil 7'de verilmiştir. Daha önce de açıklandığı gibi kuru yaz aylarında toprağın daha fazla askıda kalması ve kış aylarında nemli topraktan partikül oluşumunun minimum olması dolayısıyla, Şekil 7'de de görülebileceği gibi yaz aylarında toprak kaynaklı elementlerin (Li, Ca, Al) konsantrasyonları daha fazladır. Bununla birlikte, bu üç elementin hepsinin konsantrasyonları Nisan ve Eylül aylarında daha yüksek olup, kalan yaz aylarında ölçülen konsantrasyonlardan belirgin olarak daha yüksektir. Eylül ayındaki bu yükselişin muhtemel nedeni bu aydaki yağışın son derece az olmasıdır. Yağış Nisan ayında Eylül ayına kıyasla daha yüksektir ve en yüksek yağış Mayıs ve Haziran'da gerçekleşmiştir. Yine de, Li, Ca ve Al konsantrasyonları Nisan ayında en yüksek seviyededir ve bu elementlerin konsantrasyonları yağışın en yüksek olduğu Mayıs ve Haziran'da düşük değildir. Bu durum Sahra tozunun bölgeye taşınımı ile açıklanmaktadır. Kuzey Afrika'da oluşan episodik toz taşınımının Mayıs ve Nisan aylarında ve az da olsa Eylül ve Ekim aylarında olduğu önceden olduğu belgelenmiştir. (Ganor vd., 1991; Güllü vd., 1998).

Bu çalışmada ölçülen tüm elementler arasında deniz tuzu kaynaklı elementler Na ve Cl⁻ en düşük yaz/kış oranlarına sahiptir. Yaz/kış oranları 0,5'tir, bu oran bu elementlerin konsantrasyonlarının ve dolayısıyla deniz aerosol kütlelerinin kışın iki kat daha yüksek olduğunu göstermektedir. Na, Cl⁻ ve Mg'nin aylık ortalama değerleri örneklem süresince kaydedilen aylık yağış miktarı ile birlikte Şekil 8'de verilmiştir. Deniz tuzu tanecikleri, denizin yüzeyinde kabarcıkların patlamasıyla oluştuğundan, deniz tuzu elementlerinin konsantrasyonları kış aylarında rüzgâr hızının artmasıyla artmaktadır. Şekil 8'de görülebileceği gibi Na ve Cl⁻ özellikle yağışlı mevsimlerde yüksek

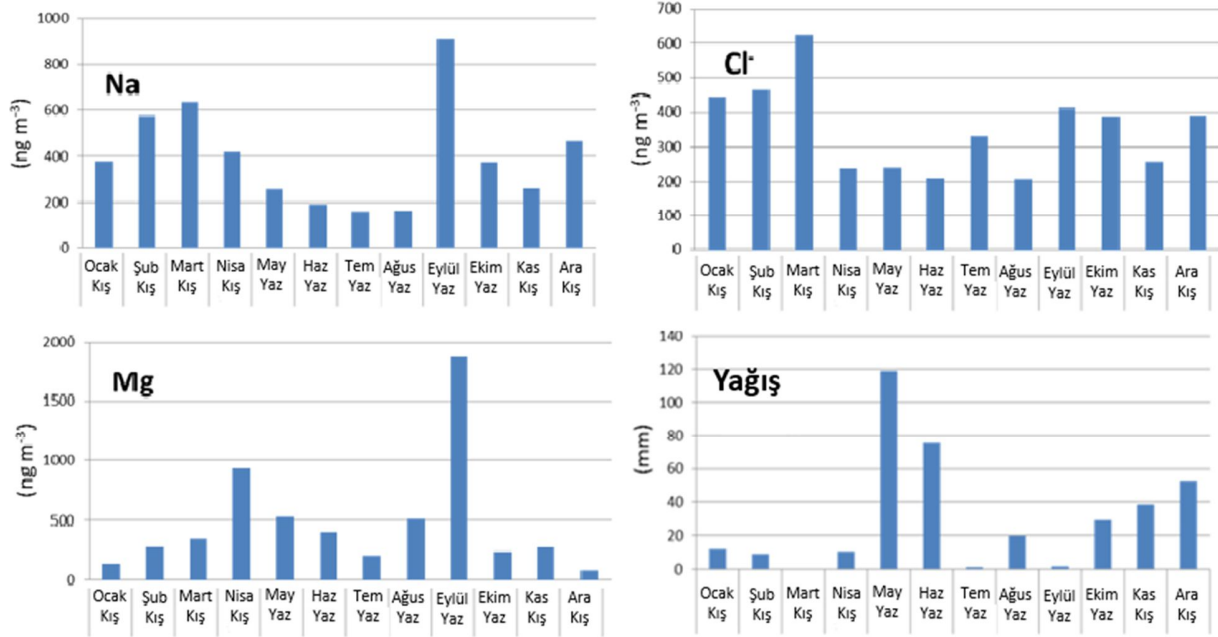
konsantrasyonlara sahiptir. Denizin çok yakınında olan istasyonlarda, atmosferik Mg konsantrasyonlarının büyük kısmı, deniz tuzu katkısı ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte, bu çalışmada, yaz mevsimindeki Mg konsantrasyonu kış konsantrasyonundan yaklaşık iki kat daha fazladır ve bu durum yaz aylarında deniz tuzu kaynağı yerine yer kabuğu kaynağını işaret etmektedir.



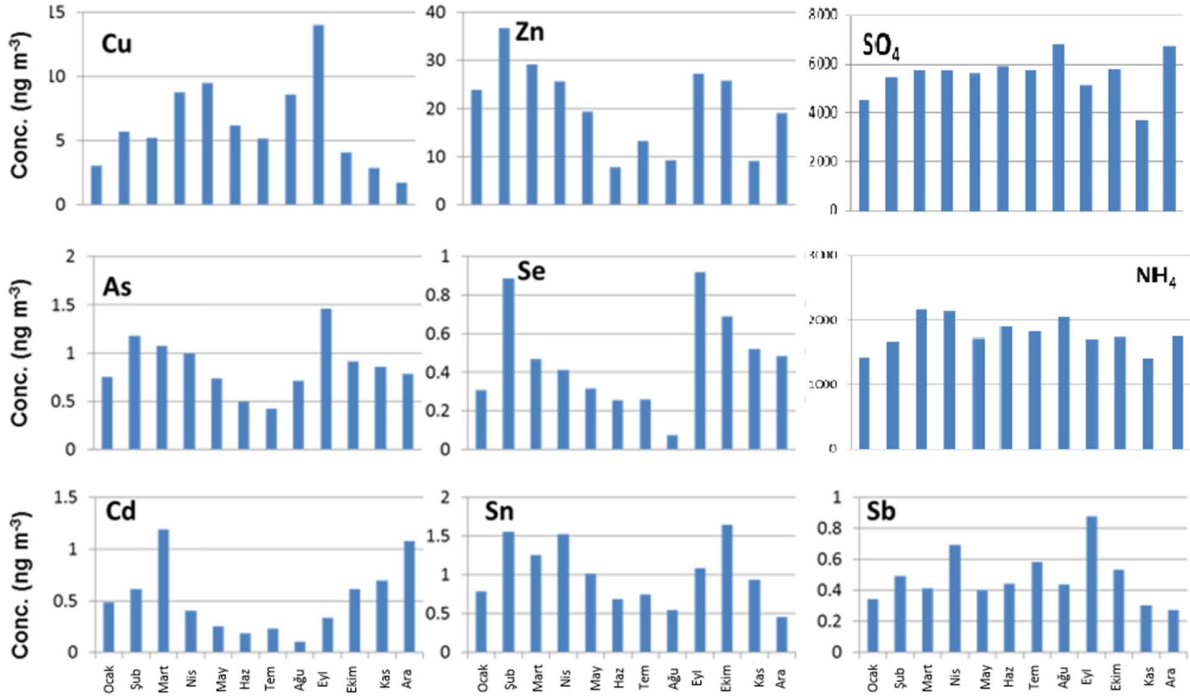
Şekil 7. Toprak kaynaklı elementlerin aylık değişimleri

Antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki aylık değişimler Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9'dan görülebileceği gibi, tüm antropojenik elementler aynı aylık paterni göstermemektedir. Kış mevsiminde Zn, As, Se, Cd, ve Sn elementleri daha yüksek konsantrasyona sahiptir. Öte yandan, Sb, Cu, NH₄⁺, SO₄²⁻ elementleri yaz aylarında daha yüksek konsantrasyona sahiptir.

Hava kütlelerinin taşınım sıklıklarındaki mevsimsel farklılıklar, bu elementlerin konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişiklikleri açıklamak için yeterli değildir. Antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki mevsimsel farklılıklar, yerel ve uzun mesafeli yağış ve temizlenme ile açıklanabilir (Al-Momani vd., 1998; Koçak vd., 2004). İstasyona yakın yerlerdeki yağışlardan daha çok hava kütlelerinin yolu üzerindeki yağışlar antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki gözlemlenen mevsimsel farklılıkları etkiler. Eğer bir element kışın daha yüksek konsantrasyona sahipse, kaynaklarının istasyonumuza yakın olduğu düşünülmektedir. Bu durumda Zn, As, Se, Cd, ve Sn gibi elementlerin daha yakın mesafelerden taşınarak istasyona geldiğini göstermektedir.



Şekil 8. Deniz kaynaklı elementlerin aylık değişimleri



Şekil 9. Antropojenik kaynaklı elementlerin aylık değişimleri

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, Türkiye'nin kuzeybatısında Kırklareli kırsalında toplanan 350 PM örneği toplanmıştır. Bu örneklerin kimyasal kompozisyonu, konsantrasyonlardaki zamansal değişiklikleri ve ölçülen konsantrasyonları etkileyen faktörleri belirlemek için kullanılmıştır.

Elementlerin ve iyonların konsantrasyonları günlük ve mevsimsel değişimler göstermiştir. Topraklı kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki kısa süreli değişimlerin yerel yağışlardan olduğu tespit edilmiş, deniz tuzu ve antropojenik kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki kısa süreli belirgin değişiklikler ise hava kütlesi taşınımındaki değişimler ile açıklanmıştır.

Elementlerin ve iyonların mevsimsel değişimleri incelendiğinde, toprak kaynaklı kirleticilerde en yüksek konsantrasyonlar yaz mevsiminde, deniz tuzu ve antropojenik kaynaklı kirleticilerin çoğunda ise kış mevsiminde ölçülmüştür. Yağışın elementlerin ve iyonların konsantrasyonlarını etkileyen tek yerel meteorolojik parametre olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Al-Momani, I. F., Aygun, S., Tuncel, G., 1998. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103(D7), 8287-8299.
- Andersson, C., Langner, J., Bergström, R., 2007. Interannual variation and trends in air pollution over Europe due to climate variability during 1958-2001 simulated with a regional CTM coupled to the ERA40 reanalysis. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology* 59 (1), 77-98.
- Bell, J.N.B., Power, S.A., Davies, L., Honour, S., 2002. Air pollution, plants and ecosystems. *Wider impacts Clean Air* 32 (4), 54-58.
- Bergametti, G., Dutot, A. L., Buat-Menard, PATRICK., Losno, R., Remoudaki, E., 1989. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus B* 41(3), 353-361.
- Davis, M.E., Laden, F., Hart, J.E., Garshick, E., Smith, T.J., 2010. Economic activity and trends in ambient air pollution. *Environmental Health Perspectives* 118 (5), 614-619.
- Güllü, G. H., Ölmez, I., Aygun, S., Tuncel, G., 1998. Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103, 21943-21954.
- Güllü, G. H., Ölmez, İ., Tuncel, G., 2000. Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55(7), 1135-1150.
- Ganor, E., Foner, H. A., Brenner, S., Neeman, E., Lavi, N., 1991. The chemical composition of aerosols settling in Israel following dust storms. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25(12), 2665-2670.

- Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2004. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment* 38(14), 2067-2077.
- Li, J., Khan, A. J., Husain, L., 2002. A technique for determination of black carbon in cellulose filters. *Atmospheric Environment* 36(29), 4699-4704.
- Lovett, G.M., Tear, T.H., Evers, D.C., Findlay, S.E.G., Cosby, B.J., Dunscomb, J.K., Driscoll, C.T., Weathers, K.C., 2009. Effects of air pollution on ecosystems and biological diversity in the eastern United States. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1162, 99-135.
- Mohanraj, R., 2010. Air pollution and climate change effects on forest ecosystems, *Current Science* 99 (7), 871-872.
- Nicolas, J., Chiari, M., Crespo, J., Galindo, N., Lucarelli, F., Nava, S., Yubero, E., 2011. Assessment of potential source regions of PM_{2.5} components at a southwestern Mediterranean site. *Tellus B* 63(1), 96-106.
- Öztürk, F., 2009. *Investigation of Short and Long Term Trends in the Eastern Mediterranean Aerosol Composition*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C., Mihalopoulos, N., 2003. Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics* Vol. 3, 291-302.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change* (2nd Edition). John Wiley & Sons.
- Sikder, H.A., Suthawaree, J., Kato, S., Kajii, Y., 2011. Surface ozone and carbon monoxide levels observed at Oki, Japan: Regional air pollution trends in East Asia. *Journal of Environmental Management* 92 (3), 953-959.
- Solomon, S., Portmann, R.W., Garcia, R.R., Thomason, L.W., Poole, L.R., McCormick, M.P., 1996. The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101(D3), 6713-6727.
- Tokgöz, D. D. G., Doğan, G., İlhan, A. İ., Balta, T., Tuncel, G., 2015. Ionic composition of aerosols at Northwestern Turkey. *International Journal of Global Warming* 7(2), 161-172.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Hueglin, C., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of aerosol science* 39(10), 827-849.
- Wang, T.-J., Jiang, F., Li, S., Liu, Q., 2007. Trends in air pollution during 1996-2003 and cross-border transport in city clusters over the Yangtze River Delta region of China. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 18 (5), 995-1009.