

## GÖLCÜK TABİAT PARKI'NDA YAPILAN HAFTALIK ATMOSFERİK TOPLAM ÇÖKELME ÖRNEKLERİNİN POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON, ANYON VE KATYON KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE GÖLET'E ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike Büşra BAYRAMOĞLU KARŞI<sup>1(\*)</sup>, Ercan BERBERLER<sup>2</sup>, Duran KARAKAŞ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> AİBÜ, Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gölköy / Bolu

<sup>2</sup> AİBÜ, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gölköy / Bolu

### ÖZET

Bolu ili şehir merkezinin 13 km güneyinde bulunan Gölcük Tabiat Parkı'nda Ocak-Mart 2017 tarihleri arasında haftalık atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerde Tabiat Parkı'nda bulunan, Gölet'e parktaki rekreasyonel aktiviteler sonucu atmosferik taşınım ile gelen kirlenici yüklerinin belirlenmesi amacı ile polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH), anyonların ve katyonların tayinleri yapılmıştır. Tabiat Parkı'nda mangal kaynaklı çok yoğun bir duman oluşmakta ve bölgede hakim rüzgar olmadığından mangal dumanı park atmosferi içerisinde kalmaktadır. Toplanan oniki adet örnekten iki tanesi, yağış olmaması nedeniyle, kuru çökeltme olarak toplanmıştır. Anyon ve katyon tayinleri iyon kromatografisi ile yapılmıştır. Örneklerdeki iyon miktarları  $\mu\text{eq/L}$  cinsinden hesaplanarak; anyonların toplam konsantrasyonları, katyonların toplam konsantrasyonlarına oranlanmıştır. Toplam anyon, katyon arasında istatistiksel olarak anlamlı bir korelasyon bulunmuştur. Yüksek korelasyonla, hem sonuçların analitik yöntem olarak güvenilir şekilde tespit edildiğini ve hem de aynı zamanda anyon-katyon oranlarının da bire yakın olması yeterli sayıda anyon ve katyonun ölçüldüğünü göstermektedir. Ölçülen anyonların akıları  $2,76-13,3 \text{ gr Anyon/m}^2.\text{yıl}$  değerleri arasında, katyonların akıları ise  $0,83-11,60 \text{ gr Katyon/m}^2.\text{yıl}$  değerleri arasında bulunmuştur. Örneklerin PAH tayinleri HPLC/DAD ile yapılmıştır ve sonuçlar halka sayılarına göre gruplandırılarak incelenmiştir. Örneklerin geneline bakıldığı zaman 2-3 Halkalı PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Düşük molekül ağırlıklı bu bileşiklerin baskın olduğu günlerde daha yoğun mangal aktivitesinin olduğu, yüksek moleküllü PAH'ların baskın olduğu örneklerin toplandığı haftalarda da daha az mangallı piknik yapıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Örneklerin toplam-PAH akıları  $150-10300 \mu\text{g/m}^2.\text{yıl}$  aralığında hesaplanmış ve literatürle kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonucunda literatüre göre çok yüksek değerler bulunmuş ve bunun sebebi olarak direkt kirlilik kaynağında örnekleme yapılması gösterilmiştir. Bu çalışmada gözlemlenen sonuçlar, Gölcük Tabiat Park atmosferinin mangal aktiviteleri nedeniyle ciddi düzeylerde etkilendiğini göstermektedir.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

Atmosferik toplam çökeltme, rekreasyonel aktivite, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, zenginleşme faktörü.

(\*) melikebayramoglu@ibu.edu.tr

## ABSTRACT

Weekly atmospheric total precipitation samples were collected in Gölcük Nature Park, which is 13 km south of Bolu city center, between January and March 2017. In the collected samples, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), anions and cations were determined in order to determine the pollutant loads coming from the atmospheric transport to the lake in the Natural Park. There is a very intense smoke from the barbecue in the Natural Park and the barbecue stays in the park atmosphere because there is no dominant wind in the region. Two of the twelve samples collected were collected as dry sedimentation. Anion and cation determinations were made by ion chromatography. The amounts of ions were determined as  $\mu\text{eq/L}$  and total anions concentrations were compared to total concentrations of cations. A statistically significant correlation was found between total anion and cation. High correlation shows that both results are reliably detected as analytical method and at the same time anion-cation ratios are also close to each other, sufficient number of anions and cations are measured. The anions of the measured fluxes are found between the values of 2.76-13.3 gr Anion /  $\text{m}^2\cdot\text{year}$  and the cations are found between 0.83-11.60 gr Cation /  $\text{m}^2\cdot\text{year}$  values. PAH determinations of the samples were carried out by HPLC / DAD and the results were grouped by ring numbers. When the samples are examined in general, the concentrations of 2-3 ring PAH compounds are seen to be higher. In the weeks when these low molecular weight compounds predominate, more intense barbecue activity is achieved, and in the weeks when high molecular PAHs predominate, lesser barbecued picnics have been achieved. The total-PAH fluxes of the samples were calculated at the range of 150-10300  $\mu\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{year}$  and compared with the literature. As a result of the comparison, very high values were found according to the literature and it is shown that sampling is done directly on the source of pollution. The results observed in this study show that the atmosphere of Golcuk Nature Park is affected at a serious level due to barbecue activities.

## KEYWORDS

Atmospheric bulk deposition, regrassional activity, polycyclic aromatic hydrocarbons, enrichment factors.

## 1. GİRİŞ

Atmosferdeki önemli kirletici gruplarından olan organik kirleticiler atmosfere karışırlar ve atmosferik uzun mesafeli taşınım ile fiziksel ve kimyasal dönüşüme uğrarlar, ardından karasal ve/veya sucul ortamlara kuru veya yağ çökeltme ile dönerek zarar verirler (Köprü vd., 2012, Bayramoğlu vd., 2015). Atmosferik çökeltme yağ ve kuru çökeltme olmak üzere ikiye ayrılır bu ikisinin toplamına ise toplam (bulk) çökeltme adı verilir (Akkoyunlu vd., 2003). Yağ ve kuru çökeltmedeki kirleticilerin, çevreye ve insan sağlığına etkileri son 20 yıldır çalışmaların artmasına sebep olmuştur (Al-Khashman, 2009).

Yağ çökeltme atmosferde bulunan partikülleri ve çözünmemiş gaz kirleticileri temizlemek için en etkili yıkama yöntemidir ve atmosferik kirleticilerin yıkanması yağmurun pH değerini ve kimyasal kompozisyonunu etkiler (Huang vd., 2008). Bulutlar ve yağış, aerosol aktivasyonu ve heterojen çekirdeklenme sayesinde oluşan bulut formlarının ıslak çökeltmesiyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında kritik rol oynarlar. Bu durum mevcut bulutların, bulut içeriğinden gelen

(rainout) veya bulut altı yıkamasıyla (washout) yada her ikisiyle gerçekleşir ve asit yağmurları ile veya yüzeysel çökelmenin miktarından dolayı olumsuz çevresel etkilere neden olur (Queen vd., 2008). Bulut, yağış olayı ile kirlenici konsantrasyonunu etkileyebilir; yağmur damlacıkları bulut içi taşınım veya bulut altı yıkamalarda rol alabilirler (Queen vd., 2008). 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). 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).

PAH' ların atmosferik konsantrasyonlarının ölçümü ve izlenmesi hava kalitesi yönetimi için önemli parametrelerden birisidir (Goriaux vd., 2006). Yağışla gelen yüksek konsantrasyon değerlerindeki PAH' lar denizlere ve karasal alanlara ulaşarak ciddi çevre yıkımına sebep olurlar. Bu yüzden yağışlardaki PAH' ların incelenmesi ekolojiye olan potansiyel ve çevrenin kaderine olan etkileri hakkında bilgi sahibi olmak için önemlidir (Yan vd., 2012). Yağmur suyu atmosferdeki gazlardan başka havadaki toz ve diğer maddeleri de çözmesi sonucu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  gibi katyonların yanı sıra  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  gibi anyonları da içerir. Yağmur suları yer altına süzülürken, içerisinden geçtikleri jeolojik formasyonlara bağlı olarak bu yapıları oluşturan kimyasal bileşiklerin çözünebilme derecelerine göre bünyelerine dahil ederek toksik özellikler kazanırlar (Bayramoğlu Karşı, 2017).

Bu çalışmada, atmosferik toplam çökelme örnekleri, göle atmosferik olarak lokal kirliliğin taşınım taşımadığının veya ne kadar taşındığının belirlenmesi amacı ile haftalık olarak toplanmıştır. Örneklerde PAH, anyon ve katyon tayinleri yapıp kirlenici akılları hesaplanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Örneklem

Bolu ili şehir merkezinin 13 km güneyinde bulunan Gölcük Tabiat Parkı'nda Ocak-Mart 2017 tarihleri arasında haftalık atmosferik toplam çökelme örnekleri toplanmıştır. Piknik alanının merkez noktasına yerden 240 santimetre yüksekliğe (ziyaretçilerin istenmeyen müdahalelerini engellemek amacı ile bu yükseklik seçilmiştir) 46 cm çapında alüminyum kap yerleştirilmiştir. Her hafta kapta biriken örnekler toplam 200 mL saf su ile en az 3 tekrarlı şekilde yıkanarak ağız kapaklı şişelere alınmıştır.

### 2.2. Analizler

**pH ölçümleri.** Örnekler toplandıktan sonra laboratuvara getirilmiş ve aynı anda pH ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra  $+4^\circ\text{C}$ 'de diğer analizlere kadar saklanmıştır. Ölçümlerde, 4 ve 7 standart tamponları ile kalibre edilmiş Isolab Marka pH metre kullanılmıştır.

**Anyon-katyon tayinleri.** Anyon katyon tayini için 15 mL porsiyon ayrılmıştır, örnekler  $0,22\ \mu\text{m}$  gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzümüştür ve  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  tayinleri, Dionex marka, ICS-1100 model iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri amonyum (üstel) hariç lineer hazırlanmıştır ve  $R^2$  değerleri 0,998 ile 1,000 arasında değişmiştir.

Ölçülen iyonlardan en düşük tayin limitine sahip olan anyon  $F^-$  ( $0,05 \mu\text{g/mL}$ ) iken, katyonlarda  $K^+$  ( $0,004 \mu\text{g/mL}$ )'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 (Tablo 1).

**Tablo 1.** Metot algılama limiti ve tayin limiti değerleri ( $\mu\text{g/g}$ )

| İyonlar     | Metot tayin limiti (MDL)<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Kantitasyon limiti<br>(LOQ) ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|-------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $F^-$       | 0,05                                            | 0,17                                            |
| $Cl^-$      | 0,70                                            | 2,30                                            |
| $NO_2^-$    | 0,40                                            | 1,40                                            |
| $Br^-$      | 0,40                                            | 1,40                                            |
| $NO_3^-$    | 0,40                                            | 1,40                                            |
| $SO_4^{2-}$ | 0,95                                            | 3,20                                            |
| $PO_4^{3-}$ | 0,30                                            | 1,10                                            |
| $Na^+$      | 0,03                                            | 0,09                                            |
| $NH_4^+$    | 1,02                                            | 3,38                                            |
| $K^+$       | 0,004                                           | 0,014                                           |
| $Mg^{2+}$   | 0,02                                            | 0,07                                            |
| $Ca^{2+}$   | 0,04                                            | 0,14                                            |

**Polisiklik aromatik hidrokarbonların tayini.** Toplam çökelme örneklerinden 1 L hacimde alınan örnekler ayırma hunisine konulmuş ve üzerlerine 30 mL DCM ilave edilmiştir. Organik çözücünün ilavesinden sonra huniler 4 dakika boyunca çalkalanmış ve 10 dakika dinlenmeye bırakılmıştır. Organik faz bir behere toplanmıştır. Bu işlem iki kez daha tekrarlanmış ve bütün organik fazlar tek bir yerde toplanmıştır. Ekstraksiyon balonundan toplanan örnekler dönel buharlaştırıcı yardımı ile 2 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Konsantre edilen örnekler kurutulmak amacı ile susuz sodyum sülfat kolonundan geçirilmiştir (US EPA 3510C, 1996).

Örnekler yüksek saflıktaki azot atmosferi altında 1 mL kalana kadar uçurulmuştur. Yaklaşık 1 mL kalınca içerisine 50  $\mu\text{L}$  DMF (dimetilformamit) eklenmiş ve vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılıp yine saf azot gazı ile 50  $\mu\text{L}$  DMF kalıncaya kadar uçurulmuştur. Örnekler tüpten son hacim 950  $\mu\text{L}$  ACN olacak şekilde yıkanarak viallere alınmıştır.

PAH bileşikler, HPLC-DAD tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. PAH tayini için 100, 250, 500 ve 1000 ppb'lik standartlar asetonitril içerisinde hazırlanmış ve HPLC/DAD yöntemi ile analiz edilmiştir. Standart olarak 100 ng/ $\mu\text{L}$  konsantrasyon değerine sahip PAH mix standardı kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri ve korelasyon sabiti kareleri Tablo 2'de verilmiştir. Tüm bileşikler için  $R^2$  değerleri 0,99'dan büyük çıkmıştır.

**Tablo 2.** Atmosferik toplam çökelme örnekleri PAH tayini için kullanılan kalibrasyon denklemleri ve R<sup>2</sup> değerleri

| Kısaltması | Kalibrasyon denklemi   | R <sup>2</sup> değeri |
|------------|------------------------|-----------------------|
| Np         | $y = 256,43x - 7,0323$ | $R^2 = 0,9979$        |
| Anp        | $y = 92,883x - 2,2968$ | $R^2 = 0,9993$        |
| Ane        | $y = 171,45x - 3,8866$ | $R^2 = 0,9989$        |
| Flr        | $y = 54,833x - 1,09$   | $R^2 = 0,9997$        |
| Phe        | $y = 62,385x - 1,2498$ | $R^2 = 0,9996$        |
| An         | $y = 34,956x - 1,2618$ | $R^2 = 0,9993$        |
| Flu        | $y = 85,498x - 2,3623$ | $R^2 = 0,9999$        |
| Py         | $y = 33,298x - 1,0396$ | $R^2 = 0,9996$        |
| BaA        | $y = 74,79x - 2,0692$  | $R^2 = 0,9984$        |
| Chr        | $y = 68,415x - 1,371$  | $R^2 = 0,9986$        |
| BbF        | $y = 80,914x - 1,3823$ | $R^2 = 0,998$         |
| BkF        | $y = 67,894x + 0,1822$ | $R^2 = 0,9997$        |
| BaP        | $y = 51,081x - 2,3557$ | $R^2 = 0,9984$        |
| DahA       | $y = 79,404x - 3,2657$ | $R^2 = 0,9993$        |
| BghiPy     | $y = 89,958x - 4,2842$ | $R^2 = 0,9959$        |
| IcdP       | $y = 71,634x - 1,8312$ | $R^2 = 0,998$         |

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Örneklemeye detayları

Toplanan 12 adet atmosferik çökelme örneklerinden iki tanesi yalnızca kuru çökelme örneği şeklinde olmuştur (AC-8 ve AC-9). Örneklemeler başlamadan önce ve devam ederken 3 adet saha blank (kör) örnekleri alınmıştır. Örneklerin ölçülen mg/L değerleri, yıkama suyu kaynaklı seyreltme faktörleri (örneğin son hacmi/ilk hacmi) ile çarpılmış, ardından blanklerinin değerleri örneklerin değerlerinden çıkartılarak düzeltmeler yapılmıştır. Örneklemeye süresi yaklaşık olarak 7 gün (haftalık) olarak planlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Atmosferik toplam çökelme örneklerinin pH ortalaması  $6,43 \pm 0,9$  olarak bulunmuştur.

**Tablo 3.** Atmosferik toplam çökeltme örnekleri, örnekleme detayları

| Örnek kodu | Örnekleme Başlangıç Tarihi | Örnekleme Başlangıç Saati | Örnekleme Bitiş Tarihi | Örnekleme Bitiş Saati | pH   | Örnek Hacmi Yıkama Öncesi (mL) | Son Hacim Yıkama Sonrası (mL) |
|------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|
| AC-B1      | 10.01.2017                 | 11:50                     | 10.01.2017             | 12:00                 | 5,34 | 0                              | 1050                          |
| AC-B2      | 30.03.2017                 | 14:58                     | 30.03.2017             | 14:58                 | 7,35 | 200                            | 200                           |
| AC-B3      | 30.03.2017                 | 14:58                     | 30.03.2017             | 14:58                 | 7,3  | 200                            | 200                           |
| AC-2       | 10.01.2017                 | 12:05                     | 17.01.2017             | 12:05                 | 5,44 | 6030                           | 6230                          |
| AC-3       | 17.01.2017                 | 12:10                     | 24.01.2017             | 11:45                 | 7,11 | 4493                           | 4693                          |
| AC-4       | 24.01.2017                 | 12:15                     | 31.01.2017             | 13:20                 | 6,49 | 1545                           | 1745                          |
| AC-5       | 31.01.2017                 | 13:20                     | 8.02.2017              | 15:55                 | 5,06 | 1230                           | 1430                          |
| AC-6       | 8.02.2017                  | 15:55                     | 15.02.2015             | 17:09                 | 7,09 | 600                            | 800                           |
| AC-7       | 15.02.2017                 | 15:55                     | 23.02.2017             | 17:05                 | 5,77 | 751                            | 951                           |
| AC-8       | 23.02.2017                 | 17:05                     | 28.02.2017             | 14:31                 | 7,04 | 0                              | 400                           |
| AC-9       | 28.02.2017                 | 14:31                     | 8.03.2017              | 14:30                 | 7,04 | 0                              | 200                           |
| AC-10      | 8.03.2017                  | 14:31                     | 16.03.2017             | 14:29                 | 6,62 | 3800                           | 4000                          |
| AC-11      | 16.03.2017                 | 14:29                     | 21.03.2017             | 14:44                 | 5,28 | 4700                           | 4900                          |
| AC-12      | 21.03.2017                 | 14:44                     | 30.03.2017             | 14:58                 | 7,8  | 235                            | 435                           |
| AC-13      | 30.3.2017                  | 14:58                     | 6.4.2017               | 15:55                 | 5,99 | 175                            | 375                           |

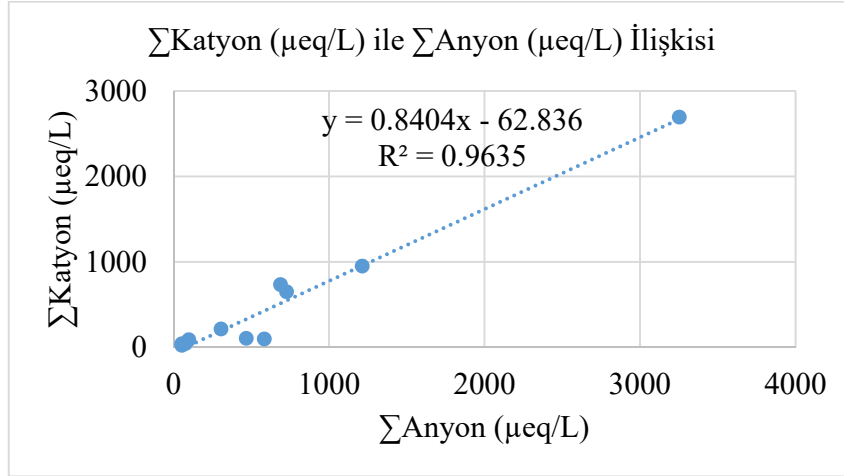
### 3.2. Geri yörünge hesaplamaları (back trajectories)

Örnekleme yapıldığı süreler boyunca her örnek için geri yörünge hesaplamaları yapılmıştır (Stein vd., 2015). Örnekleme dönemlerinde hava kütlelerinin Afrika (Sahra), Akdeniz, Avrupa, Atlantik Okyanusu, Karadeniz, Rusya, Kuzey Avrupa gibi bölgelerden geldikleri tespit edilmiştir.

### 3.3. Anyon-katyon

Blank düzeltmeleri yapıldıktan sonra elde edilen mg/L değerleri, örneklerin toplandığı kabın yüzey alanına (0,166 m<sup>2</sup>) ve örnekleme süresine (yıl) bölünerek atmosferik çökeltme akıları hesaplanmıştır.

Örneklemedeki iyon miktarları µeq/L cinsinden hesaplanarak; anyonların toplam konsantrasyonları ve katyonların toplam konsantrasyonları arasındaki lineer ilişki Şekil 1’de gösterilmiştir.



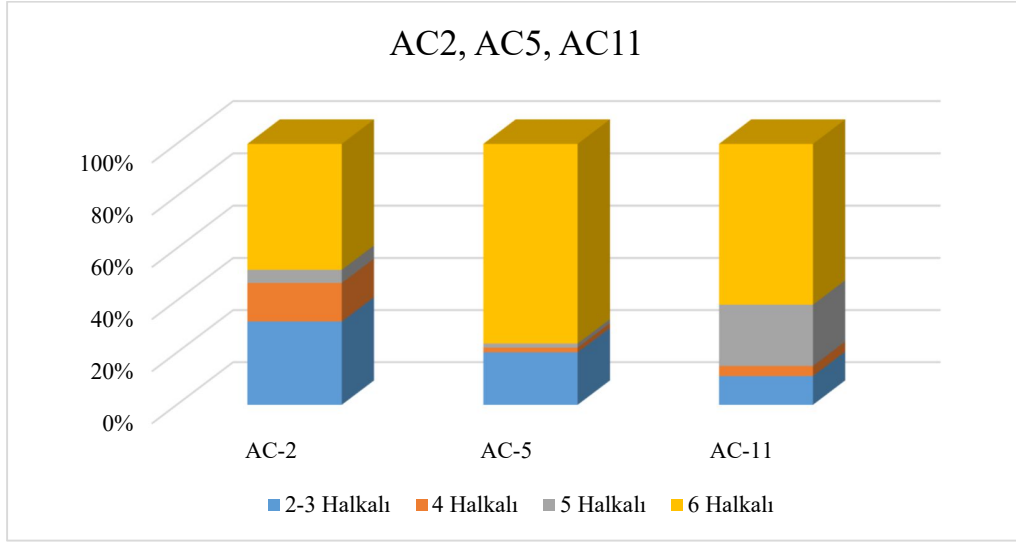
**Şekil 1.** Atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplam anyon ( $\mu\text{eq/L}$ ) – toplam kasyon ( $\mu\text{eq/L}$ ) korelasyonu

Toplam anyon, kasyon arasında istatistiksel olarak anlamlı bir korelasyon bulunmuştur. Yüksek korelasyonla, hem sonuçların analitik yöntem olarak güvenilir şekilde tespit edildiğini ve hem de aynı zamanda anyon-kasyon oranlarının da bire yakın olması yeterli sayıda anyon ve kasyonun ölçüldüğünü göstermektedir. Özellikle bikarbonat eksikliğinin olup olmadığını araştırmak üzere toplam anyon ( $\mu\text{eq/L}$ ) değerine, bikarbonat iyonları teorik olarak hesaplandıktan sonra eklenmiş ve oran tekrar hesaplanmıştır ancak bikarbonat iyonlarının atmosferik çökeltme örneklerine çok fazla katkıda bulunmadığı görülmüştür.

### 3.4. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Atmosferik toplam çökeltme örneklerinde PAH konsantrasyon seviyeleri belirlenmiştir. Oniki hafta boyunca, haftalık toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Üç adet saha blank (kör) numuneleri hazırlanmış ve örneklerle aynı şartlar altında analiz edilmiştir. Blank numune sonuçlarının ortalamaları alınıp, örneklerin sinyallerinden (pik alanları) çıkartılarak blank düzeltmeleri yapılmıştır.

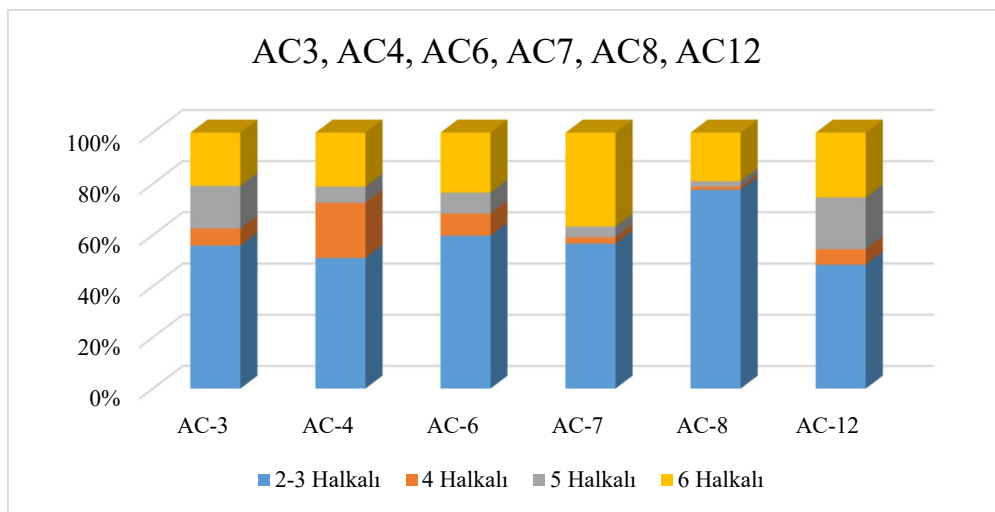
Toplanan 12 atmosferik toplam çökeltme örneklerinden 8 ve 9 numaralı örnekler yeterli yağış olmaması nedeniyle kuru çökeltme örnekleri şeklinde toplanabilmişlerdir. Bahsi geçen haftalarda da yağış olmuş ancak çok az olmaları nedeniyle örnekler buharlaşma ve benzeri sebeplerden dolayı kuru toplanmıştır. PAH'lar açısından kirlilik seviyesinin en düşük tespit edildiği örnek 13 numaralı toplam çökeltme örneği olmuştur.



**Şekil 2.** AC 2, 5 ve 11 numaralı örnekler için halka sayılarına göre yüzde PAH dağılımları

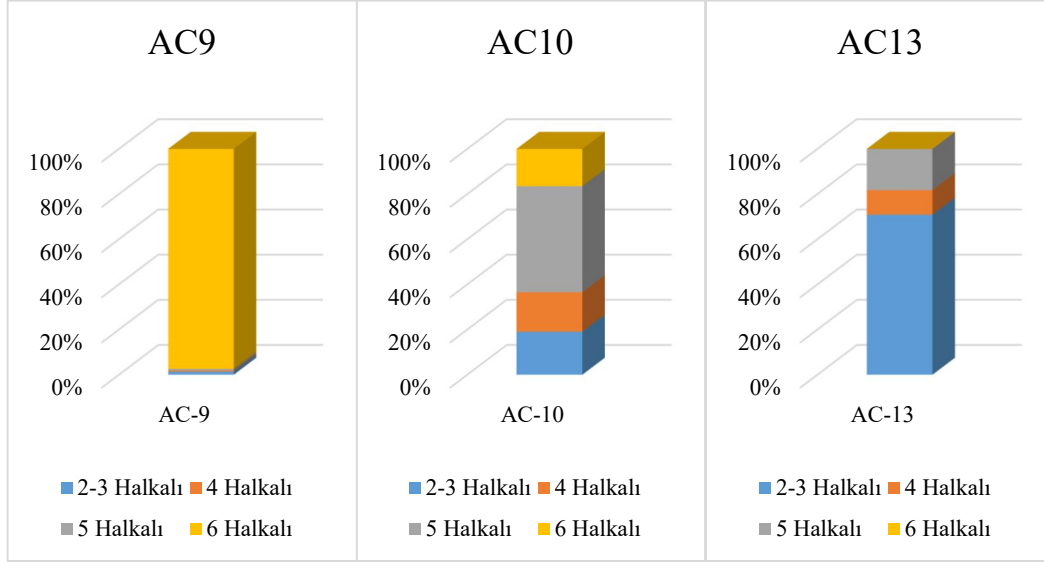
İki, 5 ve 11 numaralı toplam çökelme örneklerinde 6 halkalı PAH bileşikler örnek PAH dağılımına en yüksek katkıyı yapmışlardır. İkinci en yüksek katkıyı 2 ve 5 numaralı örneklerde 2-3 halkalı PAH'lar yaparken 11 numaralı örnekte 5 halkalı PAH'lar yapmıştır. İki ve 5 numaralı örneklemelerin yapıldığı dönemlerde hava kütleleri; Sahra, Akdeniz, Atlantik okyanusu üzerinden gelirken 11 numaralı örneklemenin yapıldığı haftada hava kütlesi Atlantik Okyanusu, Karadeniz, Avrupa ve Rusya üzerlerinden gelmiştir (Şekil 2.)

Oniki örnek arasında en düşük pH değerine sahip örnek 11 numaralı atmosferik çökelme örneğidir (pH = 5,28). Onbir numaralı örneğe ait geri yörünge hesaplamalarına bakıldığında zaman hava kütlelerinin, Kuzey Atlantik okyanusu, Avrupa, Karadeniz ve Rusya üzerlerinden geldiği görülmektedir.



**Şekil 3.** AC 3, 4, 6, 7, 8 ve 12 numaralı örnekler için halka sayılarına göre yüzde PAH dağılımları

Üç, 4, 6, 7, 8 ve 12 numaralı toplam çökeltme örneklemelerinde 2-3 halkalı PAH'lar en yüksek katkıyı göstermişlerdir. Örneklerle en yüksek ikinci katkıyı yapan 6 halkalı PAH bileşikleridir. Bu örneklemelerin yapıldığı dönemlerde hava kütleleri genelde Sahra, Avrupa ve Akdeniz ve Karadeniz üzerinden gelmiştir (Şekil 3)



Şekil 4. AC 9, 10 ve 13 numaralı örneklere ait halka sayılarına göre yüzde PAH dağılımları

Dokuz, 10 ve 13 numaralı örnekler diğer herhangi bir örneğe benzememektedir. Dokuz numaralı örnekte en yüksek katkıyı neredeyse tek başına 6 halkalı PAH'lar, 10 numaralı örnekte 5 halkalı ve 13 numaralı örnekte 2-3 halkalı PAH'lar oluşturmaktadır. Dokuz ve 13 numaralı örneklerin toplandığı dönemde diğer örneklerden farklı olarak hava kütleleri Türkiye'den de gelmektedir.

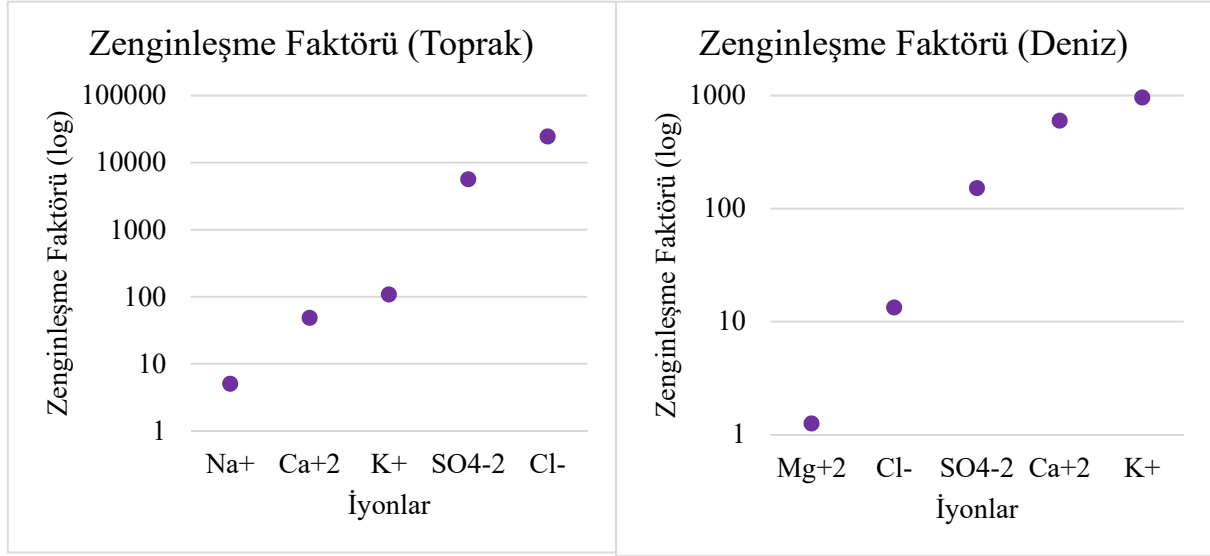
Toplam çökeltme örneklerindeki PAH bileşiklerinin halka sayılarına toplam PAH akısına en yüksek katkının, örneklerin çoğunda, 2-3 halkalı PAH bileşiklerinden kaynaklandığı görülmektedir. Düşük moleküllü bu bileşiklerin baskın olduğu günlerde daha yoğun mangal aktivitesinin olduğu, yüksek moleküllü PAH'ların baskın olduğu örneklerin toplandığı haftalarda da daha az mangallı piknik yapıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

#### 4. SONUÇ DEĞERLENDİRME

Zenginleşme faktörü, elementlerin ve ölçülen iyonların birbirlerine oranları ile ifade edilir ve elementlerin kaynakları hakkında bilgi verir (Akkoyunlu vd., 2003).

$$ZF = \frac{(X/C)_{\text{çökeltme}}}{(X/C)_{\text{referans}}} \quad (1)$$

(1) numaralı formüle göre X ölçülen iyon, C ise referans iyonun konsantrasyonunu ifade etmektedir.



Şekil 5. Toprağa ve deniz göre zenginleşme faktörleri

Toprağa göre zenginleşme faktörü magnezyuma göre (Mason vd., 1965), denize göre zenginleşme faktörü sodyuma göre (Goldberg vd., 1972) hesaplanmıştır. Toprağa göre zenginleşme faktörlerine bakıldığında, sodyumun ağırlıklı olarak toprak kaynaklı olduğu görülürken, kalsiyum ve potasyumun zenginleşmiş oldukları; sülfat ve klorürün ise aşırı zenginleşmiş oldukları görülmektedir. Deniz suyuna göre zenginleşme faktörlerine göre ise magnezyum ve klorürün zenginleşmediği (ağırlıklı olarak deniz tuzu kaynaklı); sülfat, kalsiyum ve potasyumun aşırı zenginleştikleri görülmüştür. Özellikle sülfatın beklenenin aksine çoğunlukla deniz tuzu olmayan sülfat (non-sea salt) formunda olduğu tespit edilmiştir.

Tayinleri yapılan iyonlar arasındaki ilişkilerin açıklanabilmesi amacıyla yönelik olarak Pearson korelasyon tablosu hazırlanmıştır. Pearson korelasyonu ile değişkenler arasındaki korelasyon ifade edilebilir ve korelasyon değeri -1 ile +1 arasında değişir. Tablo 4'e göre ölçülen iyonlardan klor ile sodyum, klor ile potasyum, nitrat ile sodyum ve nitrat ile kalsiyum %95 güven aralığında yüksek korelasyon göstermişlerdir.

Tablo 4. Ölçülen iyonların Pearson korelasyonu

|                               | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>+2</sup> | Ca <sup>+2</sup> |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Cl <sup>-</sup>               |                 | 0,3                          | -0,1                          | 0,7             | -0,4                         | 1,0            | 0,3              | 0,1              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                 |                              | 0,4                           | 0,7             | 0,3                          | 0,1            | 0,6              | 0,9              |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |                 |                              |                               | 0,3             | 0,4                          | -0,7           | -0,3             | 0,3              |
| Na <sup>+</sup>               |                 |                              |                               |                 | -0,05                        | 0,7            | 0,8              | 0,4              |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |                 |                              |                               |                 |                              | -0,6           | -0,5             | 0,4              |
| K <sup>+</sup>                |                 |                              |                               |                 |                              |                | 0,3              | -0,03            |
| Mg <sup>+2</sup>              |                 |                              |                               |                 |                              |                |                  | 0,2              |
| Ca <sup>+2</sup>              |                 |                              |                               |                 |                              |                |                  |                  |

Potasyum iyonu klorür ile yüksek ilişki gösterirken (  $r = 1,0$ ) aynı kaynaktan gelme olasılığını kuvvetlendirmektedir. Ancak potasyumun sülfat iyonu ve amonyum iyonu ile yüksek negatif

korelasyon göstermesi ilginç bulunmuştur. Halbuki mangal işlemi hem odun kömürü yanmasını, hem de etin pişirilmesini kapsayan bir aktivite olduğundan pozitif korelasyon olması beklenirdi. Ters bir ilişkinin gözlemlenmiş olması; piknik için yakılan kömürlerden kaynaklanan potasyum genellikle pişirme işleminden önce gerçekleşmekte ve dumanla birlikte havaya salınmaktadır. Bu işlem bitip, kömürler kor haline geçtiği aşamada et pişirme işlemi başlamaktadır. Pişen etten kaynaklanan emisyonlardan gelen sülfat ve amonyumun (et içerisindeki kükürt ve azotlu bileşikler, örneğin beslenmede gerekli bir amino asit olan methionine) farklı zamanlarda salınmaları ve potasyum genelde inertken, sülfat ve amonyum daha reaktif iyonlar olduklarından, çeşitli nötralizasyon reaksiyonlarına maruz kalmalarından ve genellikle de ağırlıklı olarak kalsiyum karbonatlar tarafından nötrleştirilmelerinden dolayı matematiksel olarak ters ilişki gösterdikleri tahmin edilmektedir.

**Tablo 5. PAH’ların Pearson korelasyonu**

|      | Np | Ane | Flr | Phe   | An   | Flu  | BkF  | IcdP |
|------|----|-----|-----|-------|------|------|------|------|
| Np   |    | 1,0 | 0,8 | -0,01 | 0,8  | 0,9  | 0,9  | 0,8  |
| Ane  |    |     | 0,7 | -0,05 | 0,7  | 0,7  | 0,8  | 0,6  |
| Flr  |    |     |     | 0,02  | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,7  |
| Phe  |    |     |     |       | -0,1 | 0,01 | 0,01 | -0,1 |
| An   |    |     |     |       |      | 1,0  | 0,9  | 0,8  |
| Flu  |    |     |     |       |      |      | 1,0  | 0,8  |
| BkF  |    |     |     |       |      |      |      | 0,9  |
| IcdP |    |     |     |       |      |      |      |      |

Tablo 5’e göre Np ile Ane, Np ile Flr, Np ile An, Np ile Flu, Np ile BkF, Np ile IcdP, Ane ile Flr, Ane ile Flu, Ane ile BkF, Flr ile An, Flr ile Flu, Flr ile BkF, Flr ile IcdP, An ile Flu, An ile BkF, An ile IcdP, Flu ile BkF, Flu ile IcdP ve BkF ile IcdP arasında %95 güven aralığında yüksek korelasyon tespit edilmiştir. Hemen hemen tüm PAH bileşikleri arasında kuvvetli bir korelasyonun olması beklenen bir durumdur. Çünkü PAH bileşikleri inorganik kirleticilerin aksine genellikle gruplar şeklinde atmosfere salınmaktadırlar ve herhangi bir kaynaktan tek başına veya birkaç tane PAH bileşiği salınmamaktadır. Kaynaktan ölçüm yapıldığından dolayı da hemen hemen tüm PAH bileşiklerine restlanılmış ve aralarında da yüksek korelasyonlar tespit edilmiştir.

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, proje süresinin kıtlılığı nedeni ile, sadece kış dönemlerini kapsayacak zamanlarda örnekleme yapılabilmektedir. İleriki dönemlerde daha uzun vadeli yapılacak örneklemeler ile sonuçlar kıyaslanmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Projeye finansal desteği için AİBÜ-Bilimsel Araştırma Proje Birimine (2016.09.02.978), örneklemelerde ki yardımları için Zeki Bayramoğlu’na, Sait Karşı’ya, analizlere katkılarından dolayı Prof. Dr. Serpil Yenisoy Karakaş’a teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Al-Khashman O. A.,2009, Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. Atmospheric Research 91, 53-61.
- 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.
- 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.
- Bayramoğlu Karşı M. B., 2017, “Rekreasyonel Aktivitelerin Gölcük Tabiat Parkına Etkilerinin Araştırılması”, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bolu.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, Bull. Amer. Meteor. Soc., **96**, 2059-2077,
- Bayramoğlu MB, Yenisoğlu Karakaş S ve Karakaş D (2015) “Bolu Şehir Merkezinde Toplanan Sıralı Yağmur Örnekleri Kompozisyonu İle Kirlilik Taşınım Mekanizmalarının Belirlenmesi” 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 7-9 Ekim 2015, İzmir.
- Goriaux M, Jourdain B, Temime B, Besombes JL, Marchand N, Albinet A, Garzand L and Wortham H (2006) “Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems”, Environ. Sci. Technol, 40: 6398-6404.
- Huang Y, Wang Y, Zhang L (2008) “Long Term Trend of Chemical Composition of Wet Atmospheric Precipitation During 1986–2006 at Shenzhen City, China”, Atmospheric Environment 42: 3740–3750.
- Queen A, Zhang Y (2008) “Examining the Sensitivity of MM5–CMAQ Predictions to Explicit Microphysics Schemes and Horizontal Grid Resolutions, Part II—PM Concentrations and Wet Deposition Predictions”, Atmospheric Environment, 42: 3856–3868.
- Queen A, Zhang Y, Gilliam R ve Pleim J (2008) “Examining the Sensitivity of MM5–CMAQ Predictions to Explicit Microphysics Schemes and Horizontal Grid Resolutions, Part I Database, Evaluation Protocol and Precipitation Predictions”, Atmospheric Environment, 42:3842–3855.

- Akkoyunlu B., Tayanç M., 2003, Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul , Turkey, 37, 3571–3579.
- Yan, L., Li, X., Chen, J., Wang, X., Du, J., & Ma, L. (2012). Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai , China. Journal of Environmental Sciences, 24(1), 116–123.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, Bull. Amer. Meteor. Soc., **96**, 2059-2077.
- Rolph, G., Stein, A., and Stunder, B., (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. Environmental Modelling & Software, **95**, 210-228,
- Akkoyunlu B., Tayanç M., (2003), Analyses of wet and bulk depositon in four different regions of İstanbul, Turkey, Atmospheric Environment, 35, 3571-3579.