

YARI ŞEHİRSSEL İSTASYONDA TOPLANAN YAĞMUR SUYUNUN İYON KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ VE ASİTLİK

F. Tuğçe DEMİR^{1(*)}, Yasin Çağrı KILIÇER², Serpil YENİSOY-KARAKAŞ²

¹ Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gököy Kampüsü, Bolu

² Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Gököy Kampüsü, Bolu

ÖZET

Bu çalışmada, 52 yağmur olayında majör iyon (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ ve K^+) konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca toplanan yağmur numunelerinin pH değerleri ölçülmüştür. Yağmur numunelerinin iyon kompozisyonu iyon kromatografi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Haziran 2011 ve Ocak 2013 tarihleri arasında, yarı şehrsel bir bölge olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi eski rektörlük binasının çatısında bulunan örnekleme istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki pH aralığı 4,76 ve 7,44 olarak değişmekte olup ortalama pH değeri 6,03 olarak hesaplanmıştır. Buna göre örnekleme süreci sonuna yaklaşıırken pH'da ciddi düşüşler gözlemlenmiş ve asidite artmıştır. Yağmur suyu pH'nda önemli değişimlerin olduğu tarihler için Hysplit Geri Trajektörleri çizdirilmiş ve genel olarak hava kütlelerinin Karadeniz ve Akdeniz üzerinden geldiği gözlemlenmiştir. Anyon ve katyon konsantrasyonları şu sırayı izlemiştir: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ve $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Kış aylarında en yüksek konsantrasyona sahip iyonlar NH_4^+ , K^+ ve SO_4^{2-} oluyorken pH değerlerinde ise düşüş gözlemlenmiştir. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ oranları, örnekleme alanının, taşıt emisyonlarından çok kömür yanmasından etkilendiğini göstermektedir. Çoklu lineer regrasyon sonucunda, düşük korelasyon katsayılarının, yağmur suyu gözlenen sülfat ve nitrat iyonlarının konsantrasyonlarını nötralize eden katyonlarla yeterince açıklanamadığını göstermiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Yağmur suyu, pH, anyon, katyon, geri trajektörü

ABSTRACT

In this study, major ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ ve K^+) concentrations were determined during 52 rain events. The pH was measured soon after the collection. For the determination of ion composition, ion chromatography instrument was used. Sampling period was between June 2011 and January 2013 using the manuel sampler located at the roof of Abant İzzet Baysal University residency building in the semi-urban site. The pH range was measured between 4.76 and 7.44, average pH was found as 6.03. Accordingly, fort the days of the highest and the lowest pH, HYSPLIT back trajectory was run to obtain the origins of the air masses. It was found out that the air masses mostly passed through Black Sea and Mediterranean. The anion and cations concentrations were obtained an increasing order as follows: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ and

(*) tugce.demir@ibu.edu.tr

$\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. The $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio indicated that the sampling site was affected from the coal burning rather than emissions from the mobile sources. The results of multiple linear regression showed that the concentrations of sulfate and nitrate ions observed in rainwater were not explained very well with the neutralized cations.

KEYWORDS

Rain water, pH, anion, cation, back trajectory

1. GİRİŞ

Doğal ve antropojenik elementlerin ve bileşiklerin atmosferden sucul ve karasal ekosistemlere taşınmasının en önemli yolu yağıştır (Lee vd., 2000; Losno vd., 1991). Çeşitli çalışmalarda, bir bölgedeki yağışın kimyasal kompozisyonun o bölgedeki kirlenme düzeyinin belirlenmesinde uygun bir gösterge olduğu belirtilmiştir (Alagha ve Tuncel, 2003; Baez vd., 1997; Pio vd., 1991).

Atmosferdeki su partikülleri ve diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) oluşumuna neden olmaktadır. Hiçbir yabancı maddeyle kirlenmemiş bir atmosferde bile yağmur suyu hafif asidik karakterdedir ve pH derecesi 5.6'dır. Çeşitli yollarla atmosfere atılan kükürt dioksit ve azot oksitler su ile reaksiyona girerek yağmur suyu pH değerini daha da düşürerek asit yağışlarını oluşturmaktadır. Bu iki bileşik türünün en önemli kaynakları fosil yakıtlarının yanması, mobil kaynaklar ve volkanik emisyonlardır (Boubel vd., 1994).

Bu çalışmanın amacı, yarı şehirsel bir alan olan Bolu'da gerçekleşen yağmur olaylarının iyon konsantrasyonlarının belirlenmesi ve asitliğin incelenmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

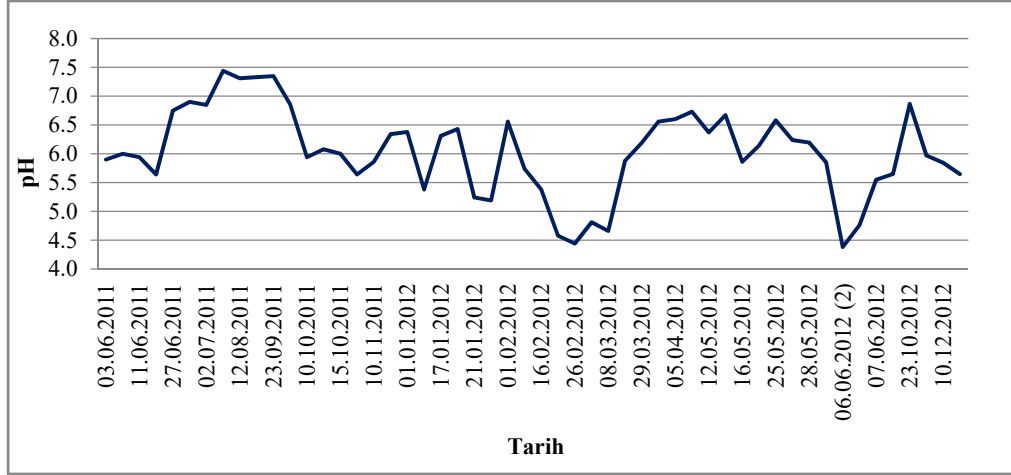
2.1 Örneklerin toplanması ve analizi

Örnekleme Haziran 2011 ve Ocak 2013 tarihleri arasında, yarı şehirsel bir bölge olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi eski rektörlük binasının çatısında bulunan örnekleme istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Yağış örneklerinin toplanmasında manuel olarak kontrol edilebilen toplama kapları kullanılmıştır. Atmosfere açık bu kaplar her gün rutin olarak kontrol edilmiş, kuru çökelmeden kaynaklanan kirlenmeyi önlemek için her kontrolde distile suyla temizlenmiştir. İyon Kromatografi cihazı ile anyon (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ve katyon (Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ , K^+) tayinleri yapılmıştır. Yağmur suyu örnekleri selüloz asetat filtreler kullanılarak süzülmüştür. İyon analizleri için toplanan örneklerde pH ölçümleri laboratuvarında, pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Tekli standart referans maddeler, kalibrasyonun doğruluğunu ve ölçümlerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

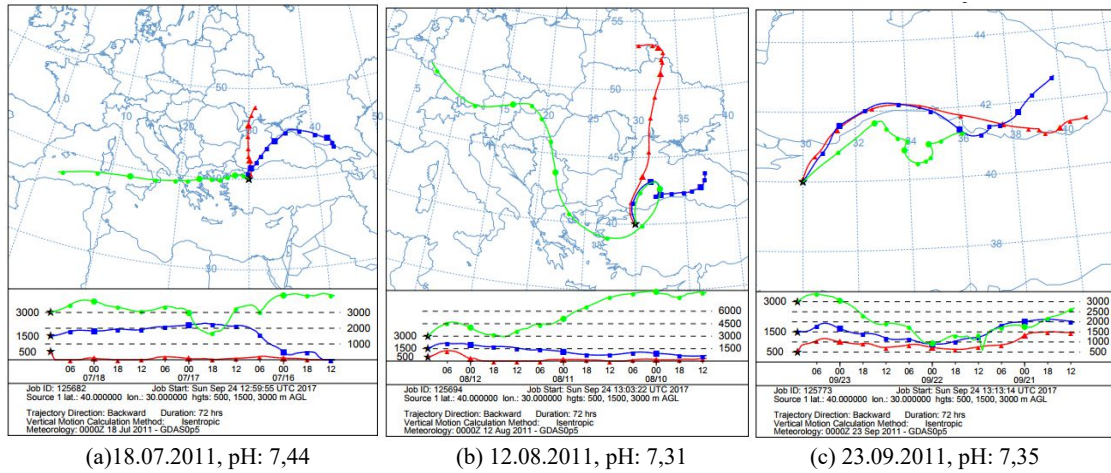
Bu çalışmada, 52 yağmur olayında iyon (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ ve K^+) konsantrasyonları belirlenmiş ve asidite incelenmiştir.

Haziran 2011 ve Ocak 2013 tarihleri arasında düzensiz aralıklarla toplanan yağmur suyu örneklerine ait pH değişim grafiği Şekil 1’de gösterilmiştir. Buna göre genel olarak asiditenin artması (pH’nın düşmesi) yönünde bir eğilim olduğu gözükmemektedir.

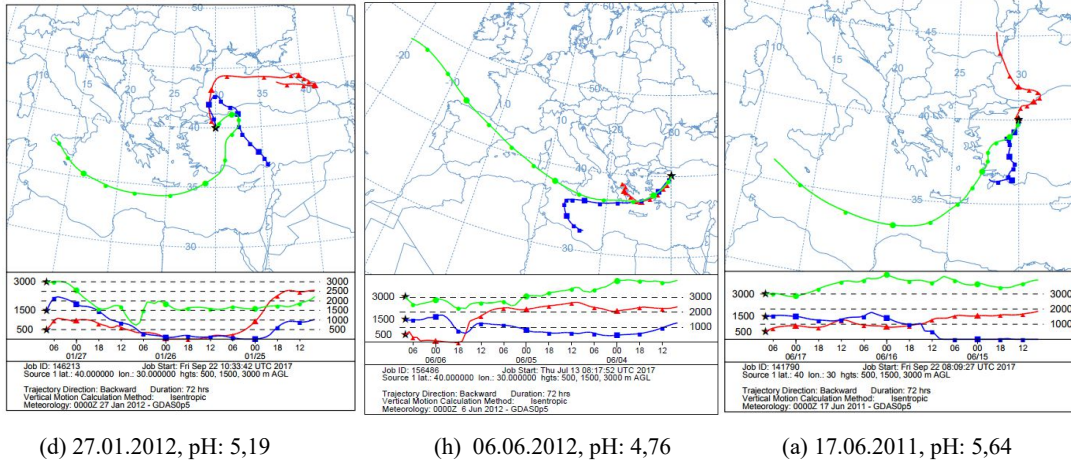


Şekil 1. Tüm örneklerin zamana bağlı pH değişimi

52 yağmur örneğinden en yüksek ve en düşük pH değerine sahip olan 3 örneğe ait Geri trajektörü analizleri yapılarak 72 saat geriye gidilmiş ve hava kütlelerinin hangi yönlerden geldiğine dair analizler yapılmıştır (Şekil 2). Buna göre, a, b ve c günlerine ait örneklerde hava kütlesi çoğunlukla Karadeniz üzerinden gelirken, en düşük pH değerine sahip 3 örnekte hava kütlesi çoğunlukla Akdeniz üzerinden gelmektedir (Şekil 3).



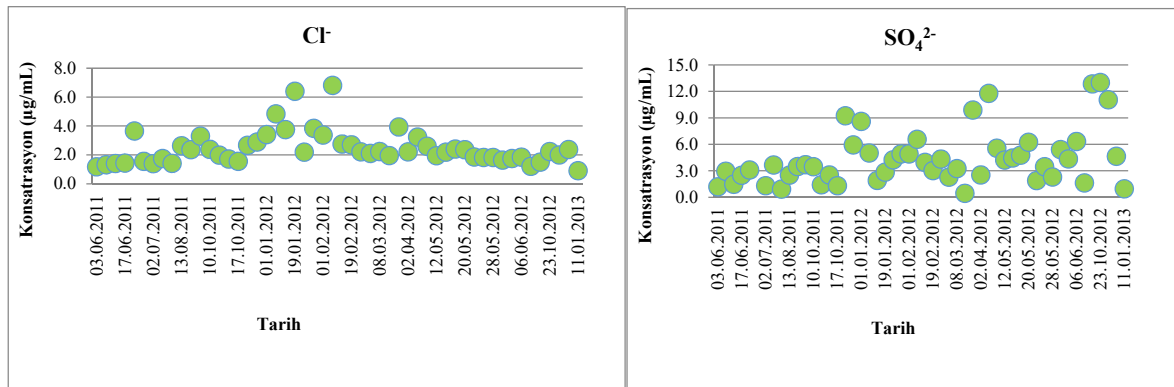
Şekil 2. En yüksek pH değerine sahip örneklerin Hysplit Geri Trajektörü Modelleri



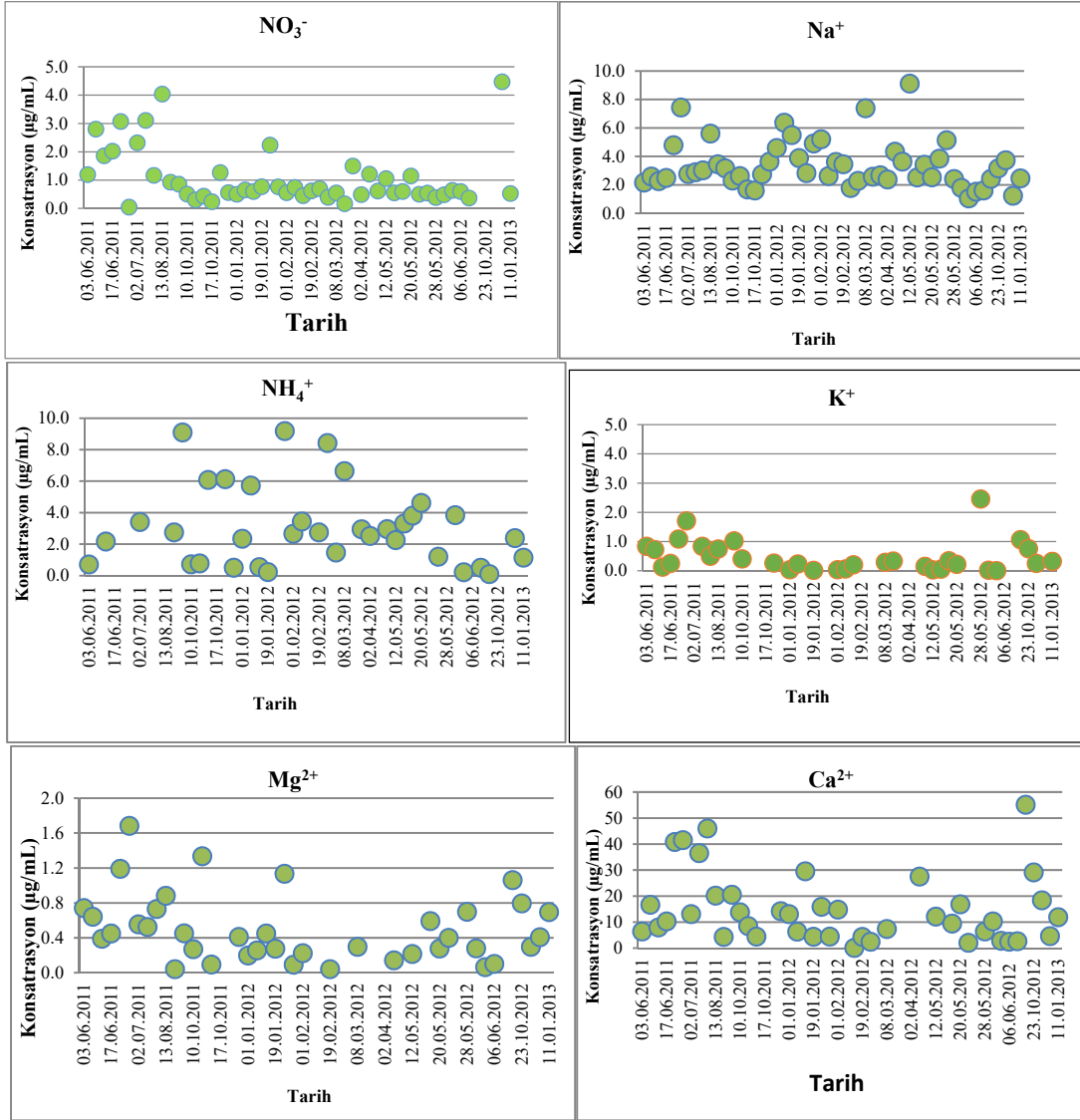
Şekil 3. En düşük pH değerine sahip örneklerin Hysplit Geri Trajektöri Modelleri (devamı)

Bolu Şehri, iki büyük metropolitan olan İstanbul ve Ankara illeri arasında bulunmakta ve örnekleme alanı önemli otoyolların (D100 ve TEM) kesişme noktasına oldukça yakın mesafededir. Ayrıca şehir, tarımsal faaliyetleri ile Türkiye için büyük bir öneme sahiptir ve çok sayıda kanatlı hayvan kümesleri bulunmaktadır. Tarım alanlarında doğal gübre kullanımı da yaygındır. Bu nedenlerle NH_4^+ ve NO_3^- için devamlı olan bir kaynak salınımı bulunmaktadır.

Şekil 4’de majör iyon konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri gösterilmiştir. Amonyum, K^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının özellikle kış aylarında yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kalsiyum ve Mg^{2+} konsantrasyonunun Haziran ve Temmuz 2011 ayları arasında yüksek olduğu görülmüştür.



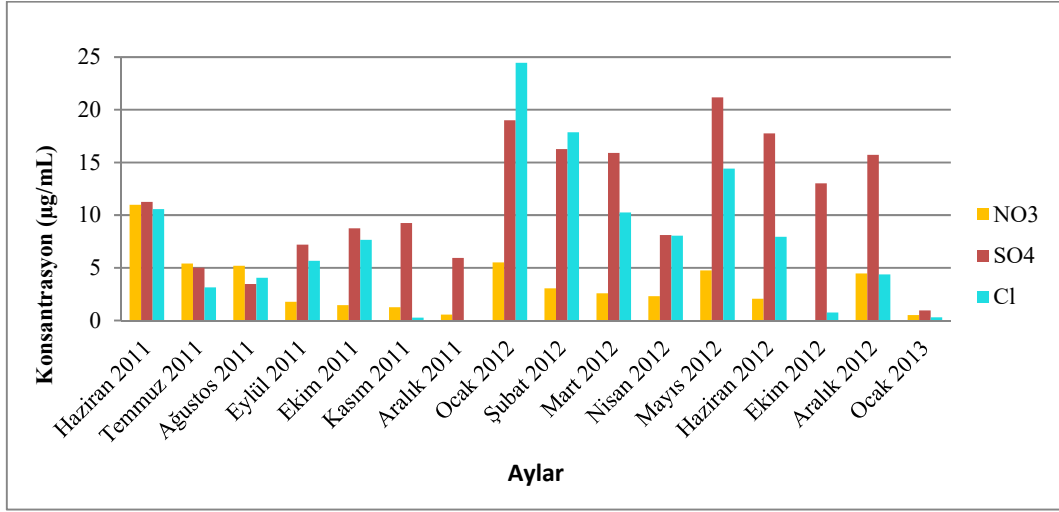
Şekil 4. İyon konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi



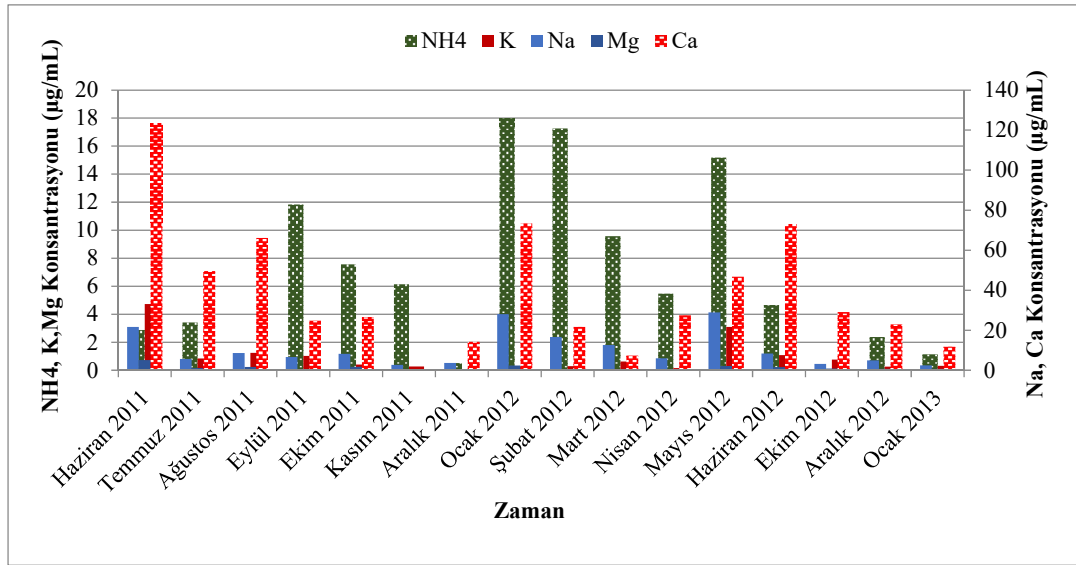
Şekil 4. İyon konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (devamı)

Bolu ili, kış aylarında soğuk, yaz aylarında ise serin olmaktadır. Bolu İli Çevre Durum Raporu'nda (2010) belirtildiği üzere yüksek rakıma sahip bölgelerde yaşayan kişiler ısınma amaçlı olarak büyük oranda biyokütle kullanmaktadır. Bu nedenle, özellikle yaz mevsiminde K⁺ konsantrasyonunda artış görülmüştür.

Yağmur suyundaki iyonların konsantrasyonu; meteorolojik parametreler, fiziksel ya da kimyasal dönüşümler ve katkıda bulunan kaynakların değişimi gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenlerle, birçok iyon bir mevsimden diğerine ciddi farklılıklar gösterebilmektedir. Şekil 5 ve Şekil 6'da örnekleme sürecindeki aylar içerisinde iyonların toplam konsantrasyonları gösterilmiştir.

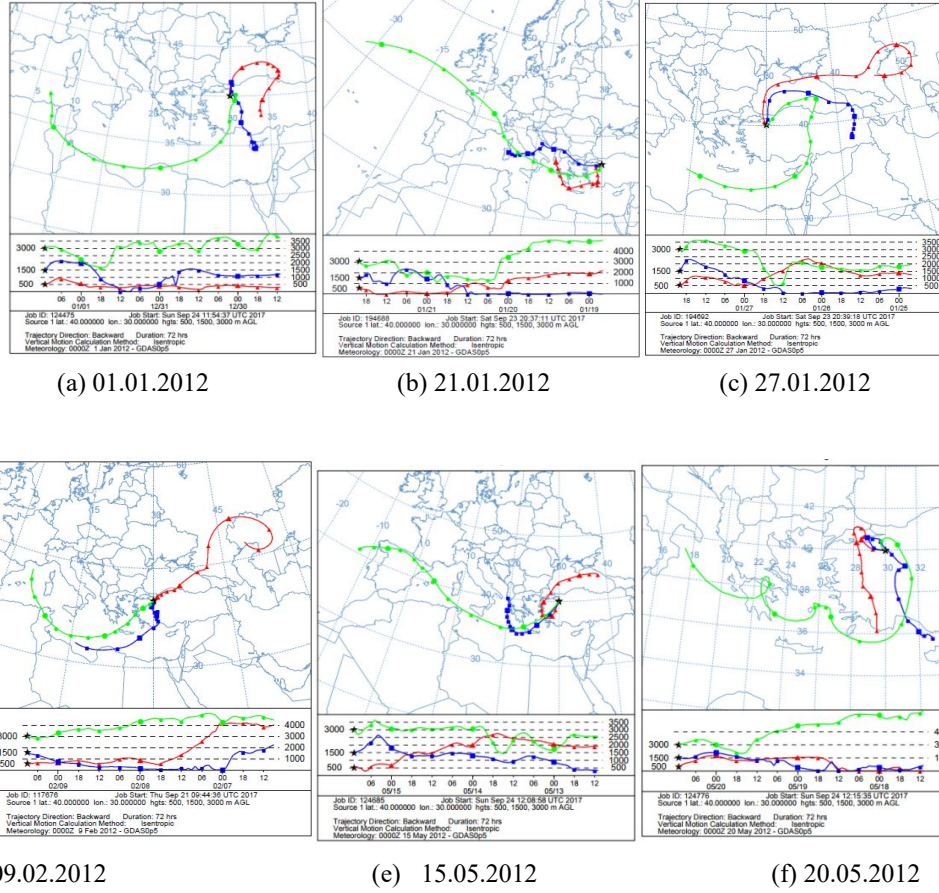


Şekil 5. Anyonların aylık toplam konsantrasyonları



Şekil 6. Katyonların aylık toplam konsantrasyonları

Ocak, Şubat ve Mayıs aylarında klor iyonu en yüksek toplam derişime sahiptir. Bu tarihler için geri trajektöriler çizilmiş ve hava kütlesinin Akdeniz ve Ege üzerinden geldiği görülmüştür (Şekil 7).

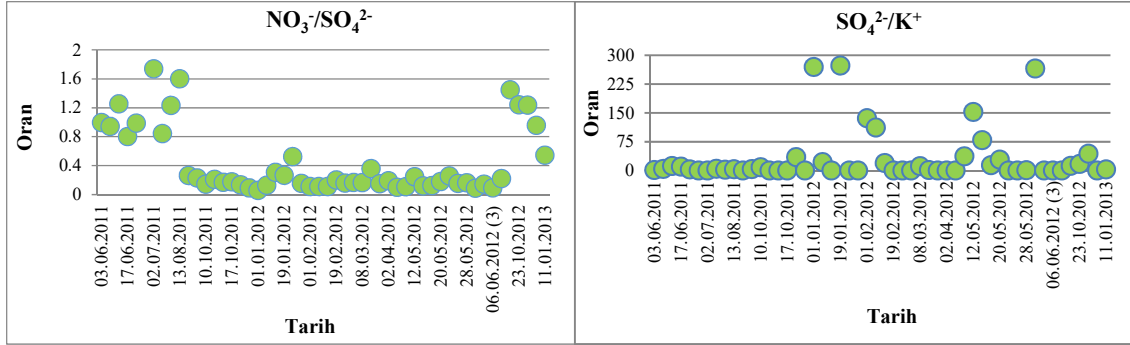


Şekil 7. Ocak 2012, Şubat 2012 ve Mayıs 2012 tarihli örneklerin Hysplit Geri Trajektöri Modelleri

Ortalama Cl/Na^+ eşdeğer oranı 0,8 olarak hesaplanmıştır. Cl^- iyonu yol boyunca buharlaştığından oran azalmaktadır (Dulac vd., 1987). Bu oran deniz suyunda yaygın olarak kullanılan 1,8'den daha düşüktür (Brewer, 1985). Amonyum iyonunun özellikle ilkbahar, sonbahar ve kış aylarında yükselmesi, bu dönemlere karşılık gelen tarımsal gübreleme işlemiyle ilişkilendirilmiştir. Kalsiyum iyonu konsantrasyonları, toprak kaynaklı olduğundan yaz aylarında daha yüksektir.

Literatürde birçok farklı araştırmacı tarafından SO_4^{2-}/K^+ ve NO_3^-/SO_4^{2-} oranları antropojenik kaynaklı iyonlar olarak tanımlanmaktadır. Şekil 8'de SO_4^{2-}/K^+ ve NO_3^-/SO_4^{2-} oranlarının zamana bağlı değişimleri gösterilmiştir. Eğer NO_3^-/SO_4^{2-} oranı '1' değerinden büyük ise, emisyonların büyük bir çoğunluğu mobil kaynaklıdır; fakat bu oran '1' değerinden küçük ise örnekleme alanı kömür yanması veya endüstriyel aktivitelerin etkisi altında kalmaktadır (Arrimato vd., 1996; Wang vd., 2006).

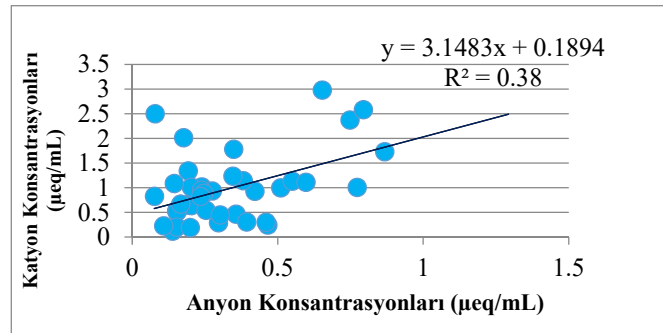
NO_3^-/SO_4^{2-} oranı aritmetik ortalaması $0,44 \pm 0,47$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç kömür yanmasının örnekleme alanında etkili olduğunu göstermektedir. Yaz aylarında genellikle iyon oranı '1' değerinden daha yüksek olmakla birlikte bu aylar boyunca gözlenen NO_3^- iyon konsantrasyonları taşıtlardan gelen emisyonlarla artmaktadır.



Şekil 8. Yağmur suyu örneklerinde SO_4^{2-}/K^+ ve NO_3^-/SO_4^{2-} oranları

Majör iyonlardan SO_4^{2-}/K^+ oranı yanma aktiviteleri hakkında bilgi vermektedir. Düşük SO_4^{2-}/K^+ oranı biyokütle yakılmasını işaret etmektedir (Watson vd., 2001; Shen vd., 2009). Oranın, özellikle kış aylarında yükselmesi, yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonlarının bir sonucudur.

Yağmurda bulunan atmosferik partiküllerin nötralizasyonu majör katyon ve anyonların eşdeğer oranına bakılarak hesaplanmıştır ($R_{C/A}$) (He vd., 2012). Şekil 9'da anyon ve katyon konsantrasyonları ($\mu\text{eq/mL}$) arasındaki korelasyon gösterilmiştir. Majör iyonlar arasında hesaplanan düşük korelasyon anyon eksikliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 9. Anyonlar ve katyonlar arasındaki korelasyon

Deniz tuzu etkisi aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır. Denklemden; C_{total} toplam anyon ve katyon konsantrasyonu ($\mu\text{eq/mL}$), C_{swi}/Na^+_{sw} ; deniz suyundaki Na^+ konsantrasyonu, Na^+_s örnekler içerisinde hesaplanmış olan Na^+ konsantrasyonunu belirtmektedir (McInnes vd., 1996). İnceleme sonucunda anyon ve katyon konsantrasyonları arasındaki korelasyonda önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Hesaplanan ortalama ($R_{C/A}$) değeri $1,8 \pm 1,5$ olarak hesaplanması bazı temel anyonların hesaba katılmadığını göstermektedir.

$$C_{nssi} = C_{total} - \left(\frac{C_{swi}}{Na^+_{sw}} \right) Na^+_{sw}$$

Ca^{2+} , NH_4^+ ve Mg^{2+} bağımsız değişkenleri alınarak, SO_4^{2-} ve NO_3^- 'a ayrı ayrı lineer regresyon uygulanmıştır. Tablo 1.'de çoklu lineer regrasyon parametreleri gösterilmiştir. Düşük korelasyon

katsayıları, yağmur suyunda gözlenen sülfat ve nitrat iyonlarının konsantrasyonlarını nötralize eden katyonlarla açıklanamadığını göstermektedir. Bu da sülfat ve nitrat iyonunun, H_2SO_4 ve HNO_3 formunda olduğunun bir işaretidir. Sonuçlar, SO_4^{2-} 'ın yaklaşık % 68 ve NO_3^- 'in % 60'nın H^+ ile ilişkili olduğunu önermektedir. Yaklaşık SO_4^{2-} 'nın % 93'ü ve NO_3^- 'nin tamamına yakını kalsiyum tarafından nötralize edilmiştir.

Tablo 1. Çok değişkenli lineer regresyon

Sülfat	$[SO_4^{2-}] = a + a_1[Ca^{2+}] + a_2[Mg^{2+}] + a_3[NH_4^+]$		
A	0,05	r^2	0,32
a_1	0,30	% r^2 Ca^{2+} 'la açıklanan	92,7
a_2	0,02	% r^2 Mg^{2+} 'la açıklanan	6,80
a_3	0,002	% r^2 NH_4^+ 'la açıklanan	0,49
Nitrat	$[NO_3^-] = b + b_1[Ca^{2+}] + b_2[Mg^{2+}] + b_3[NH_4^+]$		
B	0,01	r^2	0,40
b_1	0,40	% r^2 Ca^{2+} 'la açıklanan	98
b_2	-0,08	% r^2 Mg^{2+} 'la açıklanan	0
b_3	-0,004	% r^2 NH_4^+ 'la açıklanan	0

KAYNAKLAR

- Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U., Lewis, N.F., Ray, B.J., Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A., Journal of Geophysical Research 101: 2011-2023, 1996
- Baez, A.P., Belmont, R.D. ve Padilla, H.G. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: A 7-year study, Atmospheric Environment, 31, 915-925, 1997
- Boubel, R. W., Fox, D. L., Turner, D. B. and Stern, A. C. Fundamentals of Air Pollution. Academic Pres Limited, 574 pp. London, UK, 1994
- Brewer, P.G., Minor elements in sea water, Chemical Oceanodraphy, 417-425, 1985
- Dulac, F., Buat Menard, P., Arnold, M., Ezat, U., and Martin, D.: Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean-Sea, 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations, J. Geophys. Res. Atmos., 92, 8437-8453, 1987.

- El-agma, O. Wet and dry deposition fluxes of pollutants over a black sea forest region. Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, 2000
- Lee, B.K., Hong, S.H. ve Lee, D.S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, Atmospheric Environment, 34, 563-575, 2000
- Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P. ve Mouvier, G. Major ions in marine rain water with attention to sources of alkaline and acidic species. Atmospheric Environment 25, 763-770, 1991
- Mcinnes, L.M., Quinn, P.K., Covert, D.S., Anderson, T.L., Gravimetric analysis, ionic composition and associated water mass of the marine aerosol, Atmospheric Environment 6:869-884, 1996
- Pio, C. A., Salgueiro, M.L. ve Nunes, T.V. Seasonal and air-mass trajectory effects on rain water quality at the southwestern European border, Atmospheric Environment, 25, 2259- 2266,1991
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, k., Xu C., Tang, A., Chen, J., An, Z., The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM2.5 and TSP aerosol in Shanghai, Atmospheric Environment, 2935-2952, 2006