

**Doğu Akdeniz'deki Atmosferik Parçacıkların, Kuru ve Yaş
Çökellerin Kimyasal Karakterinin Belirlenmesi ve
Türleştirilmesi: Menşey, Kaynak Bölgeler, Biyo-kullanılabilirlik ve
Atmosferik Girdilerin Denizsel Üretime Etkisi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 113Y107

Proje Yürütücüsü: Yrd. Dr. Mustafa Koçak

Prof. Dr. Zahit Uysal

Prof. Dr. Süleyman Tuğrul

Doktora Öğrencisi Ersin Tutsak

Yüksek Lisans Öğrencisi Münevver Nehir

Yüksek Lisans Öğrencisi Gültekin Yılmaz

Mayıs 2015

Erdemli-MERSİN

Önsöz

TÜBİTAK desteğinde 113Y107 proje numarası ile yürütülen “ **Doğu Akdeniz’deki Atmosferik Parçacıkların, Kuru ve Yaş Çökellerin Kimyasal Karakterinin Belirlenmesi ve Türleştirilmesi: Menşe, Kaynak Bölgeler, Biyo-kullanılabilirlik ve Atmosferik Girdilerin Denizsel Üretime Etkisi** ” adlı araştırma projesi ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Deniz çalışmaları ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'ne ait Lamas 1 ve Bilim 2 araştırma gemileri ile yürütülmüştür. Öncelikle projemizi destekleyen TÜBİTAK’a, proje boyunca deniz ve laboratuvar çalışmalarında yardım ve katkılarından dolayı ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü teknisyenlerine ve araştırma gemisi Lamas 1 ve Bilim-2 personeline teşekkür ederiz.

Yukarıda adı geçen proje çalışmalarıyla ilgili gelişme ve faaliyetleri içeren bu rapor, Ocak 2014 - Nisan 2015 dönemleri arasında Doğu Akdeniz’de gerçekleştirilen atmosfer ve deniz çalışmalarında toplanan materyallerin analizlerinin sonuçlarını ve bu sonuçlara ait yorumları içermektedir.

İçindekiler

Sayfa

Önsöz	ii
İçindekiler	iii
Tablolar Listesi	vi
Şekiller Listesi	ix
Özet	xv
Abstract	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1 Uzun Erimli Taşınma ve Akdeniz	7
2.2 Atmosferik İz Metaller ve Besin Tuzları	8
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER	12
3.1. Örnekleme Sahası	12
3.1.1. Atmosferik Örnekleme Sahası	12
3.1.2. Denizsel Örnekleme Sahası	13
3.2. Örneklerin Toplanması	13
3.2.1. Atmosferik Örneklerin Toplanması	13
3.2.2. Denizsel Örneklerin Toplanması	16
3.3. Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması	17
3.3.1. Atmosferik Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması	17
3.3.2. Denizsel Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması	18
3.4. Örneklerin Ölçülmesi	19
3.4.1. Atmosferik Örneklerin Ölçülmesi	19
3.4.2. Denizsel Örneklerin Ölçülmesi	28
3.5. Kullanılan Formüller ve Hesaplamalar	31
3.5.1. Partikül Madde Miktarının Belirlenmesi	31
3.5.2. Suda-çözünebilir Türlerin ve İz metallerin Derişimlerinin Hesaplanması	31
3.5.3. Görece Boy Dağılımının Hesaplanması	32
3.5.4. Çökelme Hızlarının Hesaplanması	32
3.5.5. Çökelme Akılarının Hesaplanması	32
3.5.6. Hava-kütlelerinin 3-günlük Geri Yörüngelerinin Hesaplanması	33
3.5.7. İz Elementlerin Zenginleşme Faktörlerinin Hesaplanması	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Meteoroloji	34
4.2. Hava Kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri ve Yığılım Analizi	37

4.3. Partikül Madde ve Suda-Çözünebilir İyonlar	39
4.3.1. Genel Karakteristik	39
4.3.2. PM ₁₀ Kompozisyonun Literatür’de Rapor Edilen Verilerle Karşılaştırılması	41
4.3.3. Erdemli’de Gözlenen Yeni ve Tarihi PM ₁₀ Kompozisyonun Karşılaştırılması	43
4.3.4. PM ₁₀ ve Suda-Çözünebilir İyonların Günlük Değişim	44
4.3.5. Suda-Çözünebilir İyonların Mevsimsel Değişim	50
4.3.6. Belirlenen Derişimlere Yağışların ve Sıcaklığın Etkisi	56
4.3.7. Suda-çözünebilir iyonlar arasındaki İlgileşim Katsayıları	60
4.3.8. Deniz Tuzu Zenginleşme Faktörleri	61
4.3.9. Mineral Toz Olaylarının Suda-Çözünebilir İyon Kompozisyonu Üzerine Etkisi	64
4.4. Suda-çözünebilir Toplam ve Organik Azot	68
4.4.1. Aerosol ve Yağmur Örneklerinde Suda-çözünebilir Organik Azot (SÇOA), Nitrat, Amonyum ve Suda-çözünebilir Toplam Azot (SÇTA) konsantrasyonları, Üre ve Amino-Asitler	68
4.4.2. Suda-çözünebilir Organik Azot’ta Günlük Değişim	75
4.4.3. Suda-çözünebilir Organik Azot’ta Mevsimsel Değişim	79
4.4.4. Suda-Çözünebilir Üre	82
4.4.5. Suda-Çözünebilir Üre’de Günlük Değişim	86
4.4.6. Mevsimsel Değişim	89
4.4.7. Gözlenen SÇOA ve Üre derişimlerine Mineral Toz epizodlarının ve Hava Kütlelerinin Etkisi	90
4.4.8. Pozitif Matriks Faktör (PMF) Analizi ile SÇOA ve Üre’nin Menşeinin Belirlenmesi	92
4.4.9. Suda-çözünebilir Amino-Asitler	93
4.5. İri ve ince parçacıklara Eşlik eden İz Metaller	93
4.6. Fosfat ve Poli-fosfat	94
4.6.1. Aerosol ve Yağmur	94
4.6.2. Aerosol ve Yağmur suyunda belirlenen fosfatın literatürde sunulan değerlerle karşılaştırılması	95
4.6.3. Günlük Değişim	97
4.7. Bulk Aerosol Fitreler: İz metaller ve Fosfor Türleri	97
4.7.1. Elde Edilen Veri Setlerinin Literatürle Karşılaştırması	98
4.7.2. İz metal Konsantrasyonlarında Gözlenen Günlük Değişim	102
4.7.3. İz metaller arasındaki İlgileşim Katsayıları	104
4.7.4. Topraksal Zenginleşme Faktörleri	106
4.7.5. Mineral Toz Olaylarının İz Element Kompozisyonu Üzerine Etkisi	108
4.7.6. Fosfor, Fosfat, Poli-Fosfatlar ve Al	114
4.7.7. Pozitif Matriks Faktör Analizi ile Fosforun Menşeinin Belirlenmesi	117

4.7.8. Yağmur Suyunda Belirlenen İz Metal Değişimleri	117
4.7.9. İz Metallerde Türleştirme	119
4.8. Gerçek-Zamanlı Suda-Çözünebilir İyon ve Gazlar	121
4.8.1. Gerçek zamanlı ölçülen suda çözünebilir iyonların değerlendirilmesi	121
4.8.2. Gerçek zamanlı ölçülen gazların değerlendirilmesi	123
4.8.3. Gazdan Parçacığa dönüşüm süreçlerinin değerlendirilmesi	124
4.9. Atmosferik Besin tuzlarının akıları ve denizsel üretim üzerine olası etki	129
4.10. Atmosferik Parçacıkların Kıyı ve Açık Yüzey Sulara Eklenmesi	131
4.11. Deniz Seferleri (Nisan, Temmuz-Ağustos ve Ekim-Kasım 2015 Dönemi)	141
4.11.1 Fiziksel ve Kimyasal Parametreler	141
4.11.2. Siyanofitalar (Sinokokokus ve Plorokokus) ve Pikofitoplanktonlar	165
4.11.3. Atmosferik Girdilerin Denizsel Üretime Etkisi: Alan Çalışması	170
5. SONUÇ	172
Kaynakça	177

Tablolar Listesi

Sayfa

Tablo 1.1. Çalışma süresince hem atmosferden hem de denizden toplanan örnekler sıklığı, istasyon, istasyon tipi ve konumları.	5
Tablo 2.2.1. Aerosol iz elementlerin geometrik ortalamalarının literatür verisi ile karşılaştırılması.	9
Tablo 2.2.2. Kuru ve yaş çökelmelerde ölçülen besin tuzlarının literatür verisi kullanılarak Akdeniz için karşılaştırılması.	11
Tablo 3.2.1. Çalışma süresince elde edilen atmosferik örnek tipleri, sayısı ve elde edilme tarihleri.	15
Tablo 3.4.1. İri ve ince filtre şahitlerinde gözlenen ortalama değerler ve belirleme değerleri	20
Tablo 3.4.2 Suda-çözünebilir anyon, katyon ve üre ölçümleri için kullanılan iyon kromatografi uygulamalarının özeti.	21
Tablo 3.4.3 Amino-asit ölçümleri için iyon kromatografik gradyan metot.	23
Tablo 3.4.4. Bulk filtre şahitlerinde gözlenen ortalama değerler ve belirleme değerleri	27
Tablo 3.4.5. Pigmentlere göre fitoplanktonların sınıflandırılması.	29
Tablo 4.3.1. Partikül madde ve eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.	40
Tablo 4.3.2. Erdemli için en son elde edilen ve tarihi PM10 kütle derişimleri ve karşılık gelen kimyasal kompozisyon.	44
Tablo 4.3.3. Suda-çözünebilir iyonlar için aylık standart sapmalar.	56
Tablo 4.3.4.a İri parçacıklara eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar arasındaki ilgileşim katsayıları	61
Tablo 4.3.4.b İnce parçacıklara eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar arasındaki ilgileşim katsayıları.	61
Tablo 4.3.5. Deniz tuzu zenginleşme faktörleri için hesaplanan standart sapmalar.	63
Tablo 4.3.6. Suda-çözünebilir iyonların aylık zenginleşme faktörleri.	63
Tablo 4.3.7. a Toz epizodları esnasında suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.	67
Tablo 4.3.7. b Tozsuz günler esnasında suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.	67
Tablo 4.4.1. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında Erdemli'den toplanan aerosol (PM ₁₀ , PM _{10-2.5} ve PM _{2.5}) örneklerinde belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA (nmol m ⁻³) için istatistiksel özet ve yağmur-suyunda belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA için Hacim-Ağırlık-Ortalamaları (HAO) ile göreceli katkıları.	69
Tablo 4.4.2. Çalışma boyunca yağmur-suyunda nitrat ve amonyum için hesaplanan HAO değerleri ve Doğu Akdeniz'de rapor edilen literatür nitrat ve amonyum için HAO değerleri.	73

Tablo 4.4.3. Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol ve yağmur-suyu örneklerinde rapor edilen SÇOA konsantrasyonları.	75
Tablo 4.4.4. SÇOA için hesaplanan aylık standart sapmalar (nmol m-3).	80
Tablo 4.4.5. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında toplanan aerosol (PM ₁₀ , PM _{10-2.5} ve PM _{2.5}) örneklerinde belirlenen suda-çözünebilir üre için istatistik özet, suda-çözünebilir ürenin SÇTA ve SÇOA'ya göreceli katkıları ve yağmur-suyunda belirlenen üre için Hacim-Ağırlık-Ortalamaları (HAO).	83
Tablo 4.4.6. Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol ve yağmur-suyu örneklerinde rapor edilen üre konsantrasyonları ve ürenin SÇOA'ya görece katkısı	85
Tablo 4.4.7. Üre için hesaplanan aylık standart sapmalar	89
Tablo 4.4.8. Tozlu ve tozsuz günlerde SÇOA ve Üre derişimlerinin istatistiksel özeti.	90
Tablo 4.4.9. Tozsuz günlerdeki SÇOA ve Üre derişimlerinin hava kütlelerinin geliş yönüne göre gruplandırılması ve istatistiksel özetleri.	91
Tablo 4.4.10. SÇOA ve ürenin menşeyini tespit etmek için kullanılan PMF'in sonuçları	92
Tablo 4.4.11 Toplanan aerosol örneklerinde belirlenen suda-çözünebilir aminoasitler (pmol N m-3) için istatistik özet.	93
Tablo 4.5.1. Çalışma süresince hem iri hem de ince parçacıklarda ölçülen iz metal derişimlerinin istatistiksel özeti.	94
Tablo 4.6.1. Aerosol ve yağmur örneklerinde fosfat, trimetafosfat ve tripolifosfatın tanecik boyutuna göre ortalama dağılımları.	95
Tablo 4.6.2 Doğu Akdeniz ve Karadeniz'de toplanan aerosol ve yağmur suyu örneklerinde rapor edilen fosfat derişimleri.	96
Tablo 4.7.1. Bulk aerosol örneklerinde tespit edilen iz metaller için istatistiksel özet.	98
Tablo 4.7.2. Aerosol iz elementlerin geometrik ortalamalarının literatür verisi karşılaştırılması.	101
Tablo 4.7.3. İz metallerin derişimleri arasındaki ilgileşim ilişkisi.	105
Tablo 4.7.4. İz elementlerde belirlenen zenginleşme faktörleri için standart sapmalar.	107
Tablo 4.7.5. Tozlu ve tozsuz günler için aerosol iz metallerin geometrik ortalamaları.	109
Tablo 4.7.6. Toplam fosfor, fosfat ve poli-fosfatların istatistiksel özetleri.	114
Tablo 4.7.7. Fosfat, trimetafosfat ve tripolifosfatın toplam fosfora katkıları.	116
Tablo 4.7.8. PMF Analizi ile belirlenen faktörlerin % dökümleri.	117
Tablo 4.7.9. Yağmur sularında belirlenen çözüner iz metallerin için hacim ağırlıklı ortalama derişimleri.	118
Tablo 4.7.10. Yağmur suyu partikül örneklerinde iz metal derişimlerinin tanecik boyutuna göre dağılımı.	119

Tablo 4.7.11. Literatürde bulunan yağmur suyu partikül fazı iz element derişimleri.	119
Tablo 4.7.12. Türleştirilmesi yapılan iz metallerin anyonik ve katyonik formda bulunan derişimlerinin dağılımı: (a) yağmur örneklerinde, (b) aerosol örneklerinde.	120
Tablo 4.8.1. Kış ve yaz dönemlerinde gerçekleştirilen, suda çözünebilir iyonlar ve gazların (ng m-3) gerçek zamanlı ölçümlerinin istatistiksel özeti ile gazdan parçacığa dönüşme oranları	122
Tablo 4.8.2. Gerçek zamanlı elde edilen suda çözünebilir iyonlar ve gazlar arasındaki ilişki (ilgileşim katsayıları)	122
Tablo 4.9.1. Makro Besin tuzlarının atmosferik akıları	129
Tablo 4.9.2.a. Kuru çökel için hesaplanan çözünür (anyonik ve katyonik) iz metal belirlenen yıllık akıları	130
Tablo 4.9.2.b. Molar N/İz metal ve P/İz metal oranları.	130
Tablo 4.9.3. Makro Besin tuzlarının atmosferik doğrudan elde edilen kuru akıları	131
Tablo 4.10.1. Toz ekleme deneyleri esnasında kullanılan deney düzeneği, toz türü (DB: antropik + mineral toz, BB: esasen mineral toz) ve yüzey sulara sağlanan tahmini fosfor, nitrat ve üre azotu.	132
Tablo 4.10.2. Kıyı ve Açık istasyon yüzey sularında belirlenen besin tuzlarının (fosfat, nitrat, silikat ve amonyum) derişimleri.	133

Şekiller Listesi

Sayfa

Şekil 1.1. Aerosollerin küresel süreçlere ve halk sağlığına etkisi.	2
Şekil 1.2. Atmosferik girdilerin besin tuzlarınca sınırlanmayan (a) ve sınırlanan (b) denizsel ortamlara olası etkileri	3
Şekil 1.3. Eylül 1997 için deniz rengi Sea-viewing Wide Field of View Sensor (SeaWiFS) uydu görüntüsü	4
Şekil 2.1.1 Gerçek renk Sea-viewing Wide Field of View Sensor (SeaWiFS) uydu görüntüsü. Orta Avrupa üzerinde 28 Mart 2003 tarihinde gözlenen kirlilik (a) ve Doğu Akdeniz üzerinde 23 Şubat 2006 tarihinde belirlenen yoğun toz bulutu (b)	8
Şekil 2.2.1 Literatür karşılaştırmasında kullanılan örnekleme sahalarının harita üzerinde gösterimi.	8
Şekil 3.1. ODTÜ Deniz Bilimleri yerleşkesi içinde bulunan Erdemli atmosfer örnekleme istasyonunun coğrafi konumu	12
Şekil 3.2. Doğu Akdeniz’de bulunan kıyı (100 m) ve açık (200 m) sulardaki denizsel çalışma istasyonları.	13
Şekil 3.3. Belirlenen suda-çözünebilir iyonlar için görece şahit katkıları. İri parçacıklar (a) ve ince parçacıklar (b).	22
Şekil 3.4. Atmosferik gaz ve suda-çözünebilir parçacıkları toplama ünitesi ve üniteyi oluşturan kompartımanlar.	25
Şekil 3.5. Elementler için ICP-MS kullanılarak yapılan nitelik denemesi. TM-28.4 referans maddesinde olması gereken ve ölçülen değerler.	26
Şekil 3.6. Toptan (bulk) aerosol örneklerinde belirlenen iz metaller için görece şahit katkıları	27
Şekil 4.1.1.a 1979 ve 1988 tarihleri arasındaki dönem için aylık yağış miktarları	35
Şekil 4.1.1.b 1998-2007 tarihleri arasındaki dönem için aylık yağış miktarları	35
Şekil 4.1.2. 2000-2015 yılları arasında Mersin meteoroloji istasyonundan elde edilen aylık yağışlı gün sayısı (a), yağış miktarları (b) ve sıcaklık (c) ortalamaları.	36
Şekil 4.2.1. 2009-2013 yılları arasında Erdemli istasyonuna her bir gün için (a) 1000 m , (b) 2000 m, (c) 3000 m ve (d) 4000 m’de ulaşan hava kütlelerinin (3 günlük geri yörüngeleri) yığılım analizleri	37
Şekil 4.3.1. PM10 konsantrasyonları ve kimyasal içerikleri karşılaştırmak amacıyla Avrupa’nın ve Akdeniz’in değişik bölgelerinde kullanılan istasyonların coğrafi konumları.	42
Şekil 4.3.2. Avrupa Akdeniz üzerinde gözlemlenen PM ₁₀ derişimleri.	43
Şekil 4.3.3. Avrupa ve Akdeniz üzerinde gözlemlenen PM ₁₀ ’un kimyasal kompozisyonu.	43

Şekil 4.3.4. Erdemli’de Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında ölçülen PM ₁₀ ve suda-çözünebilir iyonların günlük derişimleri ve aynı tarihlere ait günlük yağmur miktarları. (a) PM ₁₀ , (b) Cl ⁻ , (c) Na ⁺ , (d) Mg ²⁺ , (e) Ca ²⁺ , (f) SO ₄ ²⁻ , (g) NH ₄ ⁺ , (h) NO ₃ ⁻ ve (i) K ⁺ .	45
Şekil 4.3.5. 2 Mart 2014 tarihinde Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri ve OMI-AI (Ozone Mapping Instrument-Aerosol Indeks).	48
Şekil 4.3.6. İri ve ince parçacıklarda suda-çözünebilir iyonlar için aylık ortalamalar (a) Na ⁺ ve (b) Cl ⁻ .	52
Şekil 4.3.6. Devamı (c) Mg ²⁺ ve (d) Ca ²⁺ .	53
Şekil 4.3.6. Devamı (e) NH ₄ ⁺ ve (f) SO ₄ ²⁻ .	54
Şekil 4.3.6. Devamı (g) NO ₃ ⁻ ve (h) K ⁺ .	55
Şekil 4.3.7. Suda-çözünebilir iyonlar için aylık aritmetik ortalama ve karşılık gelen toplam yağışlarla ilgileşimleri. (a) Na ⁺ , (b) Ca ²⁺ , (c) NH ₄ ⁺ , (d) SO ₄ ²⁻ (iri parçacıklarda), (e) SO ₄ ²⁻ (ince parçacıklarda), (f) ve (g) NO ₃ ⁻ .	57
Şekil 4.3.8. Suda-çözünebilir ikincil aerosoller ve sıcaklık ilişkisi. (a) SO ₄ ²⁻ (ince parçacıklarda), (b) NH ₄ ⁺ , (c) NO ₃ ⁻ .	59
Şekil 4.3.9. Suda çözünebilir iyonlar için deniz tuzu zenginleşme faktörleri (ZF).	62
Şekil 4.3.10. 24 Şubat 2014 günü için hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (yükseklikler: 1, 2, 3, 4 km) ve OMI-Aerosol İndeksi.	65
Şekil 4.3.11. Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında tespit edilen gün nssCa ²⁺ karşılık gelen yağış ve toz başlangıç eşiği.	66
Şekil 4.4.1. Suda-çözünebilir nitrat ve amonyum için kullanılan istasyonların ve (a) deniz seferlerinin konumları, (b) nitrat ve (c) amonyum aerosolleri için mekansal literatür karşılaştırması	71
Şekil 4.4.2. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında hesaplanan SÇOA’nın günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarları ve yağmur-suyunda belirlenen derişimler	77
Şekil 4.4.3. 22, 23 ve 24 Ekim günlerine ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (a) 22 Ekim 2014, (b) 23 Ekim 2014 ve (c) 24 Ekim 2014.	78
Şekil 4.4.4 İri ve ince parçacıklarda SÇOA için aylık ortalamalar.	79
Şekil 4.4.5 İri ve ince parçacıklarda hesaplanan SÇOA’nın yağmurla ilişkisi (a) ve (b) İri parçacıklarda SÇOA ve yağmur, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve yağmur.	81
Şekil 4.4.6. İri ve ince parçacıklarda hesaplanan SÇOA’nın sıcaklıkla ilişkisi (a) ve (b) İri parçacıklarda SÇOA ve sıcaklık, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve sıcaklık.	82
Şekil 4.4.7. Ölçülen üre’nin günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarları.	86

Şekil 4.4.8. (a) 8 Mart 2014 ve (b) 18 Şubat 2014 günlerine ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri.	87
Şekil 4.4.9. 15 Mart 2015 gününde saat a) 00:00, b) 06:00, c) 12:00 ve d) 18:00'a ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri.	88
Şekil 4.4.10. İri ve ince parçacıklarda suda-çözünebilir Üre için aylık ortalamalar.	89
Şekil 4.7.1. Logaritmik dönüştürülme yapılan (a) Al (toprak menşeli) ve (b) Cd (insan menşeli) için beklenen ve gözlenen frekans (%) dağılımları.	98
Şekil 4.7.2. Aerosol iz metallerin günlük derişimlerindeki değişme, (a) Al ve Fe, (b) Mn ve V (c) Co ve Pb, (d) Cr ve Ni, (e) As ve Cd, (f) Cu ve Zn.	103
Şekil 4.7.3. İz elementlerin toprakasal zenginleşme faktörleri.	107
Şekil 4.7.4. Hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleriyle OMI-Aİ ve SKIRON toz model sonuçları. (a) 8 Nisan 2015, (b) 29 Nisan 2015, (c) 5 Ağustos 2015 (d) 15-17 Ağustos 2015.	110
Şekil 4.7.5. Fosfat (a), toplam fosfor (b), trimetafosfat (c) ile tripolifosfata (d) ait derişimlerin günlük değişimi.	115
Şekil 4.8.1. Gerçek zamanlı ölçümlerin yapıldığı dönemde Erdemli'de gözlemlenen rüzgâr hızı	123
Şekil 4.8.2 Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı sülfat (saatlik) ölçümleri.	125
Şekil 4.8.3 Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı amonyum (saatlik) ölçümleri.	125
Şekil 4.8.4. Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı nitrat (saatlik) ölçümleri	126
Şekil 4.8.5 Sülfat ve Amonyum için hesaplanan gazdan parçacığa dönüşüm oranları.	127
Şekil 4.8.6. Sülfat/(Sülfat/SO ₂) oranı ve gaz fazında ölçülen klorür arasındaki ilişki.	127
Şekil 4.8.7. Erdemli istasyonuna (a) 20 Ağustos, (b) 22 Ağustos, (c) 24 Ağustos, (d) 26 Ağustos, (e) 28 Ağustos ve (f) 30 Ağustos 2015 günlerinde ulaşan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri.	128
Şekil 4.10.1. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.	134
Şekil 4.10.2. Kıyı istasyonunda BB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.	134
Şekil 4.10.3. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.	135
Şekil 4.10.4. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.	135
Şekil 4.10.5. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.	136

- Şekil 4.10.6. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 136
- Şekil 4.10.7. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L. 136
- Şekil 4.10.8. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 137
- Şekil 4.10.9. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L. 138
- Şekil 4.10.10. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 138
- Şekil 4.10.11. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L. 139
- Şekil 4.10.12. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 139
- Şekil 4.10.13. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.. 139
- Şekil 4.10.14. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 140
- Şekil 4.10.15. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L. 140
- Şekil 4.10.16. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L. 140
- Şekil 4.11.1. 2015 Nisan dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri. 142
- Şekil 4.11.2. 2015 Temmuz-Ağustos dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri. 143
- Şekil 4.11.3. 2015 Ekim-Kasım dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri. 144
- Şekil 4.11.4. Nisan 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri 146
- Şekil 4.11.5. Temmuz-Ağustos 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri. 147
- Şekil 4.11.6. Ekim-Kasım 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri. 149
- Şekil 4.11.7. Besin tuzlarının su kolunda dikey dağılımları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat. 150

Şekil 4.11.8. Nisan seferlerinde Kıyı istasyonunda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.	151
Şekil 4.11.9. Nisan seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.	152
Şekil 4.11.10. Temmuz seferlerinde Kıyı istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.	153
Şekil 4.11.11. Temmuz seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.	154
Şekil 4.11.12. Ekim-Kasım seferlerinde Kıyı istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat ve (c) silikat.	155
Şekil 4.11.13. Ekim-Kasım seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat ve (c) silikat.	156
Şekil 4.11.14. Nisan seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık.	159
Şekil 4.11.15. Temmuz-Ağustos seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık	159
Şekil 4.11.16. Ekim-Kasım seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık.	160
Şekil 4.11.17. Nisan seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.	160
Şekil 4.11.18. Nisan seferinde açık istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.	161
Şekil 4.11.19. Temmuz-Ağustos seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.	161
Şekil 4.11.20. Temmuz-Ağustos seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.	162
Şekil 4.11.21. Ekim-Kasım seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC..	162
Şekil 4.11.22. Ekim-Kasım seferinde açık istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC..	163
Şekil 4.11.23. Nisan seferinde partikül, anyonik ve katyonik iz metal dağılımları. (a) Kıyı İstasyon ve (b) Açık İstasyon.	164
Şekil 4.11.24. Kıyı istasyonda Nisan süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.	166
Şekil 4.11.25. Açık istasyonda Nisan süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.	167
Şekil 4.11.26. Kıyı istasyonda Temmuz-Ağustos süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.	168

Şekil 4.11.27. Açık istasyonda Temmuz-Ağustos süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları. 169

Şekil 4.11.28. Kuzey Doğu Akdeniz üzerinde gözlenen yağış miktarları. (a) 10 Nisan 2015 ve (b) 23 Nisan 2015. 171

Özet

Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında yoğun bir şekilde aerosol (iri, ince ve bulk) ve kuru ve yağ-çökel (yağmur) örneklemeleri yapılmıştır. Atmosferik parçacıkların kütle derişimleri, suda-çözünebilir majör türler, suda-çözünebilir organik azot, üre ve aminoasit konsantrasyonları belirlenmiştir. Son on yılda partikül madde kompozisyonun belirgin bir şekilde değiştii gözlenirken özellikle ikincil aerosoller sülfat, amonyum ve nitrat derişimlerinin % 50'lere varan düşüşler sergiledikleri belirlenmiştir. Suda-çözünebilir organik azot'un hem atmosferik parçacık (% 37) hem de yağmur (% 29) fazında toplam azota, suda-çözünebilir inorganik azotlar kadar katkı yapabileceği bulgulanmıştır. Tespit edilen üre derişimlerinin aerosol ve yağmurda organik azota sırasıyla % 17 ve % 6 katkı yaptığı bulunurken aminoasit azot katkılarının pek önemli olmadığı gözlenmiştir. Polifosfatların suda-çözünebilir fosfatlara % 20'ler seviyesinde katkı yapabileceği anlaşılırken göz ardı edilemeyecekleri ortaya konmuştur. Suda-çözünebilir organik azotun büyük bir kısmının tarımsal aktivitelerden kaynaklandığı ne var ki, ürenin hem mineral toz hem de tarımsal kökene sahip olduğu bulgulanmıştır. Fosforun; mineral toz (% 34) ve tarımsal (% 33) olmak üzere başlıca iki ana kaynağı olduğu anlaşılmıştır. Alüminyum iz metalinin büyük bir kısmı anyonik formunda gözlenirken demirin anyonik formunun katyonik formuna kıyasla 1,2 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem Kıyı hem de Açık istasyonlardan elde edilen yüzey sularına iki değişik içeriğe sahip toz eklenmiştir. Deneyler süresince klorofil miktarının artış sergilediği gözlenirken fosforun ortamdan çekilerek 0,3 nM seviyelerine düşürüldüğü tespit edilmiştir. Denizsel alan çalışmaları, 10 Nisan ve 29-30 Nisan 2015 tarihlerinde yüzey sularında tespit edilen Chl-a artışının, yağın yağmurlarla ilişkili olabileceği göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik parçacıklar, yağmur, suda-çözünebilir azot türleri, fosfor türleri, iz metallerin türleştirmesi, mineral toz, atmosferik akılar, denizsel üretim

Abstract

Intensive samplings of both aerosol (fine/coarse and bulk) and rainwater were carried out between January 2014 and April 2015. Determination of mass composition, water soluble major species, water soluble organic nitrogen, urea and amino acid concentrations in atmospheric particles was carried out. Significant changes have been observed in the composition of particulate matter in the last ten years, especially the concentrations of secondary aerosols such as sulfate, ammonium and nitrate were determined to have decreased down to 50% of previous levels. It was found out that contribution of water soluble organic nitrogen is comparable to those of water soluble inorganic nitrogen in both aerosols (37%) and rainwater (29%). While it was observed that urea comprised 17% and 7% of total organic nitrogen in aerosol and rainwater, respectively, contribution of amino acids was found to be insignificant. It has been established that contribution of polyphosphates to water soluble phosphates can reach up to a non-negligible 20%. Majority of water soluble organic nitrogen was found to originate from agricultural activities, while urea, was found to be of mixed origin, with comparable contributions from mineral dust and agricultural activities. The two main sources of phosphorus was determined to be mineral dust and agriculture, accounting for 34 and 33 % of total concentration, respectively. It has been observed that major fraction of soluble Al is found in anionic form, while the concentration of anionic soluble Fe is 1.2 times greater than of cationic Fe. Surface waters which were obtained from both coastal and open waters were treated with atmospheric dust of two different compositions. In the course of experiments, chlorophyll was recorded to increase in all treatments while phosphorus was assimilated from the medium down to 0,3 nM. The possible relationship between rain event and Chl-a increase in the surface waters observed in the cruises of April 10 and 29-30 2015 has been documented.

Keywords: Atmospheric particles, rain, water soluble nitrogen, phosphorus species, trace metal speciation, mineral dust, atmospheric fluxes, marine production.

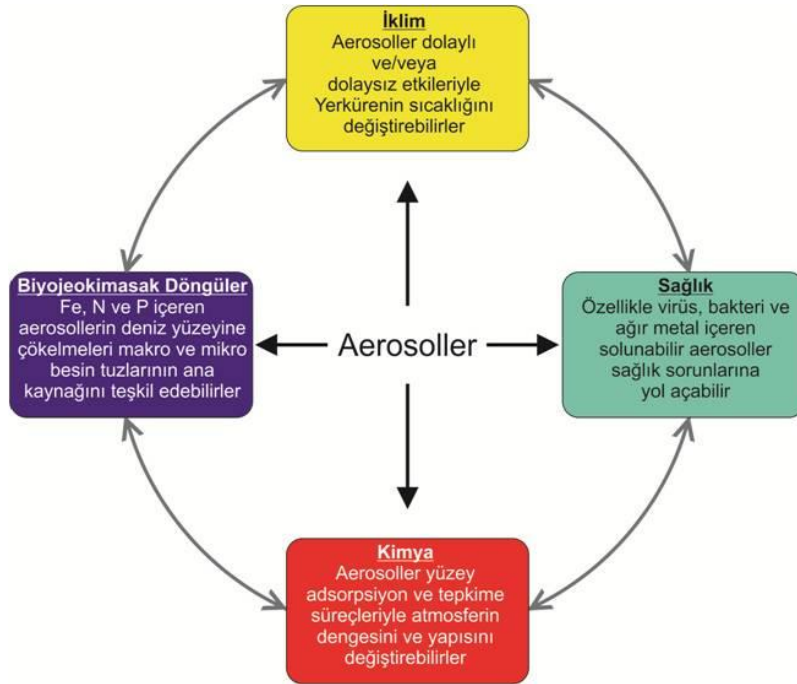
1. GİRİŞ

Denizler, yerkürenin ~% 71'i kaplamaktadır ve insanlık için en önemli tabii kaynaklardan biridir. Uçsuz bucaksız görüntüleriyle sınırsız bir kaynak olduğu izlenimi yaratarak aşırı kullanılmasına sebep olmuştur. Günümüzde denizlerin ekolojik, ekonomik ve sosyal önemi giderek artarken insanlığa ekonomik katkısının 20 trilyon Amerikan dolarının üzerinde olduğu hesaplanmaktadır. Bu ekonomik katkının % 60'nın kıyı bölgelerden ve % 40'nın açık denizlerden sağlandığı belirtilmektedir.

Diğer yandan, denizler insan menşeli CO₂ emisyonların üçte-birini tutarken fotosentez yoluyla atmosferde bulunan oksijenin yarısından fazlasını üretmektedir. Deniz-atmosfer-kara biyosfer sistemi özellikle su ve besin tuzu döngülerini etkileyerek iklim değişikliği üzerine önemli rol alabilmektedir (Costanza, 1999; Martinez-Garcia ve diğ., 2011). Yeryüzünü kaplayan denizlerin yaklaşık % 25'i Yüksek-Besin-Düşük-Klorofil (YBDK, high-nutrient-low-chlorophyll) olarak tanımlanırken (Boyd ve diğ., 2007) % 60'ı Düşük-Besin-Düşük-Klorofil (DBDK, low-nutrient-low-chlorophyll) olarak tarif edilmektedir (Guieu ve diğ., 2010). Bu gibi denizsel bölgelere atmosferik makro ve mikro besin tuzu girdilerinin önemli hatta bazı koşullarda başat olduğu son yirmi yıllık çalışmalarla ortaya konmuştur (Herut ve diğ., 1999; Kubilay ve diğ., 2000; Markaki ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2010). Atmosferik girdilerin temel besin tuzu ve iz metal döngülerini etkileyerek fitoplankton grup yapılarını ve birincil üretim gibi biyotik süreçleri değiştirebileceği vurgulanmıştır.

Aerosoller birçok jeofiziksel ve jeokimyasal süreçlerde rol oynayarak yeryüzünde vuku bulan fiziksel, kimyasal ve biyolojik döngüleri önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Şekil 2). Güneş ve yeryüzünden yayılan ışığı soğurmak ve saçmak yoluyla dünyanın ışınlam bütçesini etkileyebilirler (IPCC, 2007). Aerosollerin yaratmış olduğu ışınlam zorlaması yaklaşık -1,2 W m⁻² hesaplanırken sera gazlarının yaratmış olduğu ışınlam zorlamasının (2,63±0,26 W m⁻²) yarısını nötralize edebileceği vurgulanmıştır (IPCC, 2007). Aerosoller su buharının çekirdeklenmesinde önemli rol oynarlar. Dolayısıyla, bulut damlalarının derişimini ve boyutunu etkileyerek bulutların ışınlam özelliklerini, yağmurun ve bulutların dağılımını değiştirebilmektedirler (Rosenfeld, 2000; Ramanathan ve diğ., 2001). Tepkime yüzeyi rolü oynayarak birçok kimyasal türün faz değiştirmesine sebep olabilirler. Atmosferik aerosoller taşınmaları sırasında, O₃ gazı, azotlu, sülfürlü ve organik gazlar/sıvılar/parçacıklar gibi türlerle etkileşime girip onlara tepkime yüzeyi sağlayarak birçok türün faz değiştirmesine sebep olabilirler (Mamane ve Gottfried, 1989, 1992; Dentener ve diğ., 1996; Usher ve diğ., 2003). Bu tepkimeler, aerosollerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyerek optik, bulut

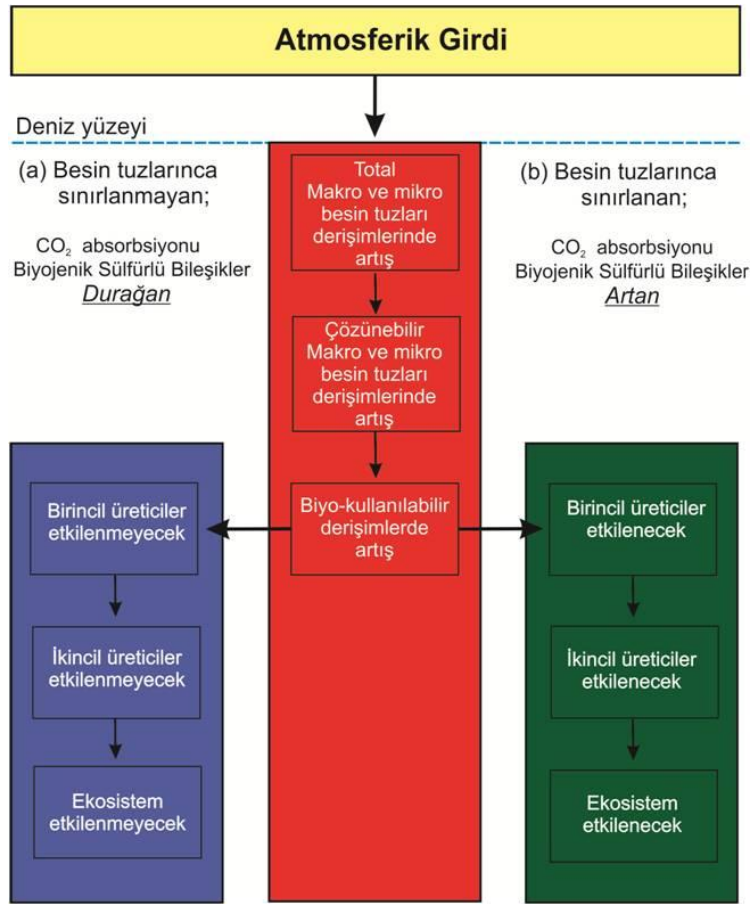
çekirdeği olma özelliklerini ve çözünürlüklerini değiştirebilir (Spokes ve diğ., 1994; Arimoto, 2001). Aerosollerin deniz ve kara ekosistemlerine kuru ve yaş çökelmeyle içeriklerinde bulunan K, P, N ve Fe gibi elementlerle bu sistemlerin biyojeokimyasal döngülerini etkileyebilecekleri gösterilmiştir (Avila., ve diğ., 1998; Guerzoni ve diğ., 1999). Atmosferik Fe girdisinin özellikle yüksek-besin-düşük-üretim gözlenen bölgelerdeki denizsel üretimi değiştirip sera gazlarının en önemlilerinden biri olan atmosferik CO₂ derişimlerini değiştirip azalması yönünde tesirleri olabileceği vurgulanırken (Coale ve diğ., 1998; Bakker ve diğ., 2001) deniz organizmalarının üretmiş olduğu DMS-Sülfat/Metan-sülfonik Asit/Yoğuşma-Çekirdeği yoluyla direk ve dolaylı olarak yeryüzünün soğumasına sebep olabileceği belirtilmiştir (Charlson ve diğ., 1987; Ayers ve Gras, 1991). İnsanoğlu, deri ve solunum yoluyla aerosollerle temasta olduğundan atmosferik parçacıkların halk sağlığı üzerine etkileri bilimsel araştırmacıların ilgisini çekmiş ve epidemiyolojik çalışmalar partikül madde miktarlarında artışlarla kardiyopulmonari hastalıklar ve ölüm oranları arasında istatistiksel olarak önemli pozitif ilişki ortaya koymuştur (Salma ve diğ., 2002; Hauck ve diğ., 2004).



Şekil 1.1. Aerosollerin küresel süreçlere ve halk sağlığına etkisi.

Şekil 1.2, atmosferik girdilerin besin tuzlarınca sınırlanmayan ve sınırlanan (YBDK ve DBDK) denizsel ortamlara olası etkilerini göstermektedir. Eğer üretim, besin tuzlarınca sınırlanmıyorsa ekosistem atmosferik girdilere cevap vermeyecek ve birincil üretim, fitoplankton biyo-kütlesi, tür kompozisyonu, atmosferik CO₂ absorpsiyonu ve biyojenik sülfür bileşiklerinde değişim gözlenmeyecektir. Buna karşılık, besin tuzlarınca sınırlanmış

denizlerde (YBDK-örneğin Akdeniz ve DBDK) atmosferik girdilere ekosistem cevap vererek; birincil üretim, fitoplankton biyo-kütlesi, tür kompozisyonu, atmosferik CO₂ absorpsiyonu ve biyojenik sülfür bileşiklerinde değişiklik ve artış belirlenecektir. Böylece, atmosferik girdiler sonucunda azalan atmosferik CO₂ ve artan biyojenik-sülfürlü bileşiklerin (örneğin sülfat) derişimleri iklimin dolaylı veya direk yolla soğumasına sebep olabilecektir. Diğer yandan, birincil üretici miktarındaki artış (fotosentez, makro ve mikro besin tuzlarıyla sentezlenen organik madde) daha üst seviyedeki besin zincirlerine (örneğin besin ve ekonomik değeri olan balıklar) doğru bir akış gösterebilecektir.

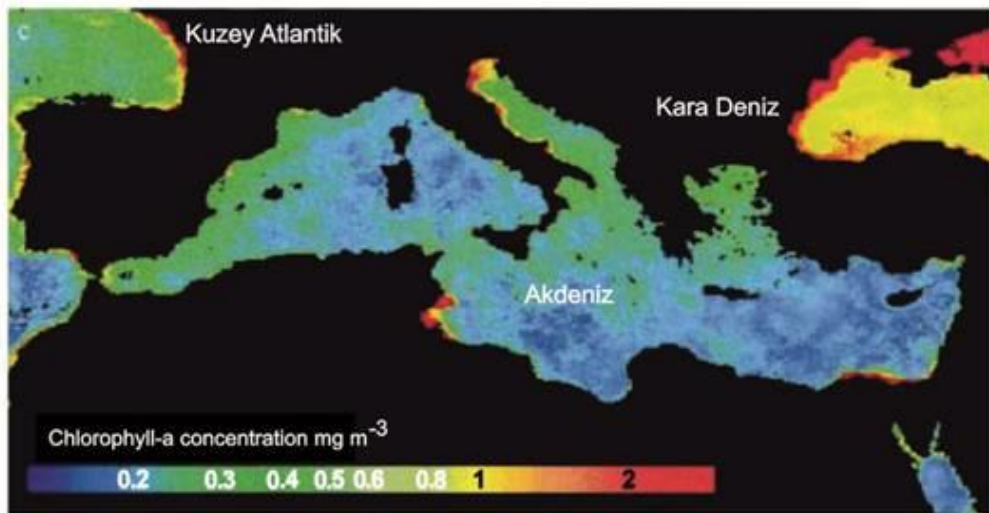


Şekil 1.2. Atmosferik girdilerin besin tuzlarınca sınırlanmayan (a) ve sınırlanan (b) denizsel ortamlara olası etkileri.

Akdeniz, birincil üretim ve besin tuzları dikkate alındığı zaman dünya denizlerinin çölü olarak tanımlanabilir (Şekil 1.3). Gözlenen oligotrofinin başlıca nedeni su döngüsünün anti-estuari olmasıyken besin tuzu açısından görece zengin dip suların Cebelitarık boğazı yoluyla Kuzey Atlantik denizine akmasıdır. Kuzey Atlantik'ten giren yüzey suyundaki besin tuzları batı Akdeniz'de anında tüketilmekte ve bu fakir sular doğuya doğru akmaktadır. Besin

tuzlarını sağlayan nehirler sadece aktıkları kıyı bölgeleri etkileyebilmekteyken açık denizleri etkileyemeyerek sınırlı tesir göstermektedir.

Üretim azlığı (DBDK) açısından Sargasso Deniz'ine benzeyen yarı kapalı Akdeniz (Cebeli Tarık'la Atlantik'e, Süveyş Kanal'ı ile Kızıl Deniz'e ve Türk Boğazlar Sistemiyle Kara Deniz'e bağlı) temel besin tuzları açısından dünya üzerindeki en fakir sulara sahip olmakla şahsına münhasır özellikler sergilemektedir. Akdeniz'de gözlenen yıllık üretimin Sargasso'ya oranla 2 kat düşük olduğu belirlenmiştir (Pitta ve diğ., 2005). Şekil 1.3'te verilen uydu görüntüsünden (Turley, 1999) de açıkça anlaşılacağı üzere Akdeniz'de gözlenen üretim Kuzey Atlantik ve Karadeniz'e kıyasla oldukça sınırlıyken batıdan doğuya doğru ilerledikçe Akdeniz'de üretimin azaldığı belirlenebilmektedir. Ayrıca, Akdeniz yüksek N/P oranlarına sahipken batıdan (22) doğuya doğru (25-28) artış göstermektedir (Krom ve diğ., 1991; Yılmaz ve Tuğrul, 1998). Akdeniz dünyadaki en yüksek mineral toz alan bölgelerden biri olduğundan (Guerzoni ve diğ., 1999; Kubilay ve diğ., 2000; Koçak ve diğ., 2004) atmosfer yoluyla deniz yüzeyine ulaşan çözünebilir ve biyo-kullanılabilir besin tuzlarının (P, Fe, v.b.) denizin biyojeokimyasını değiştirebileceği vurgulanmıştır (Herut ve diğ., 1999; Markaki ve diğ., 2003; Carbo ve diğ., 2005). Örneğin, Herut ve diğ. 2005'te yapmış oldukları toz ekleme deneyleri; klorofil-a ve birincil üretimin 5 kat artabileceğini ortaya koymuştur. Buna ek olarak, Baquero ve diğ. (2006) güneybatı Akdeniz dağ göllerinde yaptıkları çalışmada atmosferik toplam fosfor ve klorofil-a arasında pozitif ve önemli bir ilişki gözlemleyip Akdeniz gibi fosfor-sınırlı ekosistemlerin fosfor girdilerine verebileceği tepkiye kanıt olarak öne sürmüşlerdir. Ne ki, atmosfer hem içerdiği besin tuzu kompozisyonuyla hem de geniş etki alanıyla sadece açık denizleri değil kıyı suları bile etkileme kapasitesine sahiptir.



Şekil 1.3. Eylül 1997 için deniz rengi Sea-viewing Wide Field of View Sensor (SeaWiFS) uydu görüntüsü (Turley, 1999'dan alınmıştır).

Tablo 1.1’de çalışma süresince toplanan örnek türlerini göstermektedir. Atmosferik örnekler Doğu Akdeniz kıyısındaki Erdemli kırsalına konuşlandırılmış atmosfer kulesinden elde edilmiştir (bkz. Şekil 3.1). Atmosferik örnekleri (a) aerosol, (b) yağ-çökel (veya yağmur) ve (c) kuru-çökel olarak üç sınıfta toplanmıştır. Aerosol örnekleri günlük toplanırken yağmur örnekleri epizodik olarak elde edilmiştir. Maalesef, kuru-çökel örneklerinin hem böceklerce hem de kuşlarda kirletildiği tespit edilmiştir. Deniz seferleri süresince kıyı ve açık (bkz. Şekil 3.2) olmak üzere iki istasyonda gün aşırı alan çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Toz ekleme deneyleri ise hem kıyı hem de açık istasyonun 10 metresinden alınan deniz suları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1.1. Çalışma süresince hem atmosferden hem de denizden toplanan örnekler sıklığı, istasyon, istasyon tipi ve konumları.

Örnek	Sıklık	İstasyon	İstasyon Tipi	Konum
<i>ATMOSFER</i> <i>Ocak 2014-Nisan 2015</i>		Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
Aerosol		Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
İri-İnce	Günlük	Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
Bulk	Günlük	Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
Çökel		Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
Kuru	1 veya 2 hafta	Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
Yaş (yağmur)	Epizodik	Erdemli	Kırsal	Doğu Akdeniz
<i>DENİZ</i> <i>2015</i>			Kırsal	Doğu Akdeniz
Nisan	Gün aşırı	Derinlik 100 m Derinlik 200 m	Kıyı Açık	Doğu Akdeniz
Temmuz-Ağustos	Gün aşırı	Derinlik 100 m Derinlik 200 m	Kıyı Açık	Doğu Akdeniz
Ekim-Kasım	Gün aşırı	Derinlik 100 m Derinlik 200 m	Kıyı Açık	Doğu Akdeniz
Eylül/Toz Ekleme	Dönem	Derinlik 10 m Derinlik 10 m	Kıyı Açık	Doğu Akdeniz

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son otuz yılda, atmosferik aerosoller üzerine yapılan araştırmalar giderek artmış ve bu konudaki bilgi birikimi çoğalmıştır. Bu çalışmalar Avrupa kıtasından Avrasya'ya, Atlantik'ten Pasifik'e kadar birçok ve değişik bölgeyi kapsamaktadır. Araştırmalar, aerosollerin uzun erimle taşınmalarını (Carlson ve Prospero, 1972), atmosferik kimyaya (Mamane and Gottfried, 1989; Dentener ve diğ., 1996), küresel ve yöresel iklime (IPCC, 2007), biyojeokimyasal döngülere (Avila., ve diğ., 1998; Bakker ve diğ., 2001) ve halk sağlığı üzerine (Salma ve diğ., 2002) etkilerini ortaya koymuştur.

Hem dünyada hem de ülkemizde atmosferik parçacıkların ve yağmurun elemental ve suda-çözünür içerikleri, boy dağılımı, zamana bağlı değişimleri, taşınmaları ve menşei ile ilgi birçok bilimsel çalışma mevcuttur (Prospero, 1981; Arimoto ve diğ., 1989; Kubilay ve Saydam, 1995; Güllü ve diğ., 1998; Al-Momani ve diğ., 1998; Özsoy ve Saydam, 2001; Mace ve diğ., 2003; Kindap ve diğ., 2006; Kuloğlu ve Tuncel., 2005; Türküm ve diğ., 2008; Doğan ve diğ., 2008; Yatkın ve Bayram, 2008; Karaca ve diğ., 2009; Tecer ve diğ., 2012). Bu çalışmalara göz atıldığında atmosferik parçacıkların genellikle selüloz, quartz, teflon veya poli-karbonat filtrelele toptan veya boy dağılımına göre toplandığı, yağmur ve kuru çökeltme örneklerinin ise 0,45 µm veya 0,2 µm gözenekli filtreler aracılığı ile süzöldüğü tespit edilmektedir. Total element sıvı faza çekilmesi genellikle nitrik ve hidro-florik asit özütlemesi ile gerçekleştirilmektedir. Sıvı faza çekilen veya bu fazda bulunan elementler alevli ve alevsiz atomik absorpsiyon spektrometresi, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optikal emisyon spektrometresi v.b. cihazlarla ölçölmektedir. Ayrıca, INAA, XRF ve PIXE gibi cihazlarla total element konsantrasyonları belirlenmektedir. Suda-çözünebilir major iyonların derişimleri yaygın olarak iyon kromatografi kullanılarak belirlenmektedir. Parçacık ve gaz sıvılaştırma cihazlarının bulunuşuyla iyon kromatografiler klasik kullanım alanlarını zorlamaya başlamıştır (Nie ve diğ., 2010; VanderBoer ve diğ., 2012). Gerçek zamanlı atmosferik anyon-kasyon parçacık ve gaz ölçer iyon kromatografi uygulamaları Avrupa'da sadece İtalya (Roma, Bolonya, Brindis, Bari), İngiltere (Londra) ve Fransa'daki (Clerement Ferrand, Grenoble) metropoller ve şehirlerde yapılmıştır (<http://www.urgcorp.com>). Diğer yandan, elementlerin çözünür fraksiyonlarının katyonik ve anyonik reçineler yardımıyla ayrılıp belirlenmesi çoklukla nehir ve deniz çalışmalarında kullanılmaktadır (Jiann ve Presley, 2002; Wen ve diğ., 2006). Akdeniz genelinde bu tür çalışmalar yok denecek kadar azdır. Nimmo ve Chester (1993) Batı Akdeniz'den elde ettikleri yağmur örneklerinde voltametrik metot kullanarak çözünür Ni ve

Co için türleşmeleri belirleyip sırası ile % 25 ve % 44'nün organik ligandlara bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Aerosol ekleme deneyleri daha çok mineral tozun denizel üretime etkisi üzerine yoğunlaşırken (Herut ve diğ., 2005) bazı türler için toksik ve engelleyici etki yapabileceği üzerine kısıtlı bilgi bulunmaktadır (Paytan ve diğ., 2009).

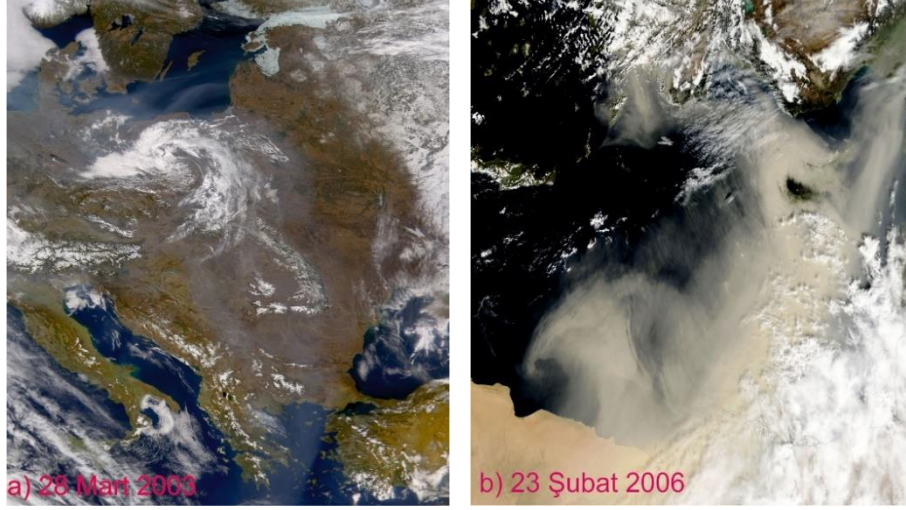
2.1 Uzun Erimli Taşınma ve Akdeniz

Uzun Erimli Taşınma:

Doğal ve insan menşeli kaynaklardan yayılan aerosoller atmosfer yoluyla binlerce kilometre taşınarak, ülkeler ve kıtalar arası yolculuk yaparak küresel ölçekte atmosferik parçacık yüküne katkıda bulunur. İnsan menşeli kirleticiler hem kuzey (Tuomi ve diğ., 2003) hem de güney (Lowenthal ve diğ., 2000) kutuplarda tespit edilebilmiş ve aerosol bütçesinin hatırı sayılır miktarının atmosferik kirleticilerden kaynaklandığı gösterilmiştir. Diğer yandan, Sahara kaynaklı mineral tozun, uzun erimli taşınma yoluyla Kuzey Atlantik'i (Carlson ve Prospero, 1972), Avrupa'yı (Borbely-Kiss ve diğ. 1999), Batı Akdeniz'i (Loye-Pilot ve diğ., 1986; Rodriguez ve diğ., 2001) ve Doğu Akdeniz'i (Kubilay ve Saydam, 1995; Kubilay et al., 2000; Herut ve diğ., 2001; Koçak ve diğ., 2004) etkileyebildiği gösterilmiştir.

Akdeniz:

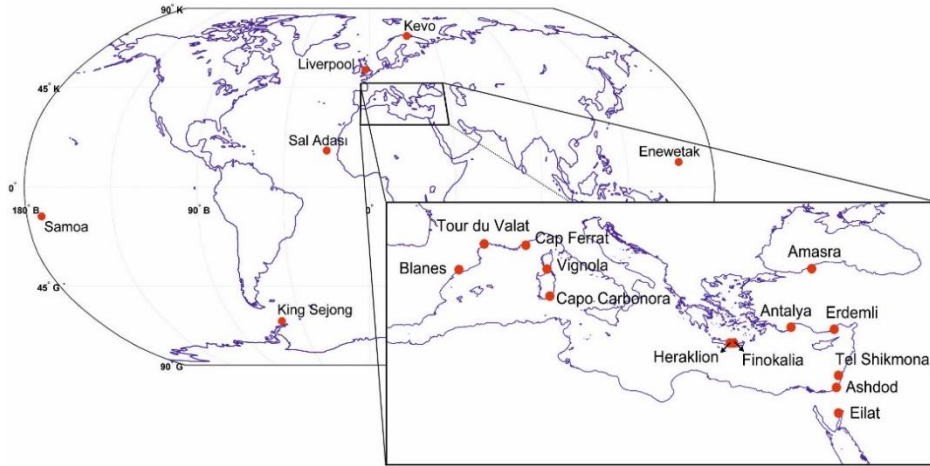
Kubilay ve diğ. (2000) Kuzey Afrika kaynaklı toz taşınımının, cephe sistemleriyle gerçekleşip geçiş mevsimleri döneminde bölgeyi etkisi altına aldığını göstermiştir. Lelieveld ve diğ. (2002) yaz dönemi için uzun erimli taşınım sonucu farklı kirletici bölgelerin, Akdeniz atmosferini nasıl etkilediğini ortaya koymuştur. Bahsi geçen çalışma, sınır katmanının Batı ve Doğu Avrupa, orta ve üst troposferin ise Asya ve daha az olarak Kuzey Amerika'dan yayılan insan kaynaklı kirleticiler tarafından etkilendiğini göstermiştir. Atmosferik kirleticilerin yüksek derişimlerinin özellikle Ukrayna, Belarus, Yunanistan, Gürcistan, Fransa, İspanya ve Rusya kaynaklı olabileceği vurgulanırken (Güllü ve diğ., 2005) mineral tozun bilhassa Libya, Cezayir, Mali/Moritanya, Batı Sahra ve Bodele bölgelerinden Doğu Akdeniz'e taşınmış olabileceği ortaya konmuştur (Koçak ve diğ., 2009). Şekil 2.2.1'te verilen gerçek renk uydu görüntüleri bu iki zıt kaynağı açıkça ortaya koymaktadır. Orta Avrupa üzerinde 28 Mart 2003 günü gözlenen bulanık gri renk (özellikle Balkanlar) insan menşeli parçacık yayımına işaret ederken, Doğu Akdeniz üzerinde (23 Şubat 2006) görülmekte olan sarı renk, bölgeye Sahara çözü kaynaklı olan yoğun mineral toz taşınmasını göstermektedir



Şekil 2.1.1 Gerçek renk Sea-viewing Wide Field of View Sensor (SeaWiFS) uydu görüntüsü. Orta Avrupa üzerinde 28 Mart 2003 tarihinde gözlenen kirlilik (a) ve Doğu Akdeniz üzerinde 23 Şubat 2006 tarihinde belirlenen yoğun toz bulutu (b).

2.2 Atmosferik İz Metaller ve Besin Tuzları

Literatürden elde edilen veriler her ne kadar farklı tarihlerde toplanmış ve tekniklerle ölçülmüş olsa da derişimlerin karşılaştırılması coğrafik farklılıkların ortaya konması açısından önem arz etmektedir. Şekil 2.2.1 karşılaştırmalar için kullanılan istasyonların konumlarını göstermektedir.



Şekil 2.2.1 Literatür karşılaştırmasında kullanılan örnekleme sahalarının harita üzerinde gösterimi.

İz Metaller:

Tablo 2.2.1'te iz metaller için geometrik ortalama derişimleri sunulmaktadır. Tabloda verilen derişimler göz önüne alındığı zaman coğrafik olarak şu gözlemler özetlenebilir: 1) Genellikle en düşük kirlenici (Ni, Zn, Cu, Cd, Pb) ve toprak kökenli (Al, Fe) element derişimleri Pasifik adalarında (Enewetak, Samoa; Arimoto ve diğ., 1989), Antarktik (King Sejong; Mishra ve diğ., 2004) ve Arktik'de (Kevo, Zn ve Cu hariç; Toumi ve diğ., 2003) gözlenmektedir ve bu

bölgelerde gözlenen düşük derişimler hem karasal kirletici hem de mineral toz kaynaklarına uzaklığa atfedilebilir; 2) Sahara'ya yakınlığı yüzünden en yüksek toprak menşeli (Al, Fe) element derişimleri Sal Adasında (Prospero, 1981) gözlenmektedir; 3) Akdeniz mineral toz kaynaklarına yakınlığı yüzünden, toprak kökenli elementler dikkate alındığında görece yüksek konsantrasyonlar göstermekteyken genellikle batıdan doğuya doğru bu elementlerin derişimleri kaynaklara yakınlığa bağlı olarak artış göstermektedir (özellikle Orta Doğu çöllerinin Doğu Akdeniz'e etkisi önem arz etmektedir; Koçak ve diğ., 2012); 4) Doğu Akdeniz'de toprak menşeli elementlerin güneyden (Tel Shikmona) kuzeye doğru (Erdemli) azalması Tel Shikmona'nın çöl bölgelerine daha yakın olması olarak açıklanabilir (Koçak ve diğ., 2004); 5) Doğu Akdeniz'e kıyasla Kara Deniz'de (Amasra; Karakaş, 1999) gözlenen görece düşük kirletici ve toprak kökenli element derişimleri özellikle daha yüksek yaş çökmeye ve güneyden kuzeye doğru mineral toz taşınması esnasında azalmasına bağlanabilir; 6) Batı Akdeniz kıyı kentlerinde gözlenen yıllar arasındaki Pb azalmalarına (Migon ve Nicolas, 1998) benzer olarak Doğu Akdeniz'de de derişimlerde (örneğin 1991-1992 döneminde Erdemli'de gözlenen Pb ~ 30 ng m⁻³ gözlenirken ; Kubilay ve Saydam, 1995, bu değer 1999-2002 dönemlerinde ~ 22 ng m⁻³ gözlenmiştir; Koçak ve diğ., 2004); 7) % 25'leri bulan azalmalar gözlenebilmektedir (Koçak ve diğ., 2004). En yüksek Zn ve Pb kıyı istasyonu Liverpool'da gözlenmesi bu istasyonun tipik şehir özelliği göstermesine bağlanabilir (Chester ve diğ., 1990).

Tablo 2.2.1. Aerosol iz elementlerin geometrik ortalamalarının (ng m⁻³) literatür verisi karşılaştırılması.

Istasyon	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Kaynakça
AKDENİZ										
Batı Akdeniz										
Vignola	109	120	1,7	-	0,97	11,8	1,9	0,11	8,8	Sandori ve Migon, [1997]
Cap Ferrat	370	320	11	-	2,8	41	6,2	0,36	58	Chester ve diğ. [1990]
Tour Du Valat	380	275	13	-	-	60	3,8	0,51	56	Guieu ve diğ. [1991]
Cap Carbonara	164	85	-	1,6	-	3,4	-	0,03	9,8	Guerzoni ve diğ. [1997]
Blanes	-	-	-	-	5,5	50	7,9	0,6	50	Chester ve diğ. [1992]
Doğu Akdeniz										
Tel Shikmona	720	798	14,5	2,9	-	85	5,4	0,19	33,6	Herut ve diğ. [2001]
Erdemli	685	685	12,6	8,5	-	19	-	0,19	30	Kubilay ve Saydam [1995]
Tel Shikmona	940	755	17,1	2,3	-	25,3	6,6	0,23	24,6	Koçak ve diğ. [2004]
Erdemli	562	398	7,9	4,2	3,1	14,8	7,4	0,12	22,4	Koçak ve diğ. [2004]
Antalya	307	230	6,2	2,9	2,6	7,5	-	-	33,2	Güllü ve diğ. [1998]
KARA DENİZ										
Amasra	210	200	8,7	-	1,1	10	41	0,21	12	Karakaş [1999]
İRLANDA DENİZİ										
Liverpool	317	340	8,4	2,1	3,0	36	21	-	43	Chester ve diğ. [2000]
PASİFİK										
Enewetak	21	17	0,3	-	-	0,17	0,04	-	0,12	Arimoto ve diğ. [1989]
Samoa	0,7	0,2	0,04	-	-	0,06	0,01	-	0,02	Arimoto ve diğ. [1989]
ATLANTİK										
Sal Adası	1600	960	13	3,1	-	-	1,7	-	-	Prospero [1981]
KUTUPLAR										
Arktik	35	-	1,2	-	-	18,7	12,8	-	-	Toumi ve diğ. [2003]
Antartika	1,9	-	-	0,11	0,08	0,13	0,14	0,001	0,04	Mishra ve diğ. [2004]

Besin tuzları:

Atmosfer yoluyla besin tuzlarının denizsel ortamlara etkisinin ve öneminin vurgulanması 60'lı yılların başlangıcına kadar uzanmaktadır. Menzel ve Spaeth'in (1962) sadece 4 sayfadan oluşan tebliği 4 tane referans içerirken, oligotrofik Sargasso denizinde yaptıkları araştırma özellikle 90'larda hız kazanacak atmosferik girdi çalışmalarının çok erken bir öncüsü olarak görülebilir. Menzel ve Spaeth (1962) yüzey sularda ölçtükleri amonyum derişimindeki sıra dışı davranışı yağmur yağışlarıyla ilişkilendirip atmosferik girdilerin önemli olabileceğini vurgulamışlardır. Akdeniz'de çalışmalar, özellikle 90'lı yıllarda hız kazanıp atmosfer yoluyla besin tuzlarının ekosistem üzerine olası etkileri konusunda bilimsel veriler ortaya çıkarmıştır (Bergametti ve diğ., 1992; Kubilay ve Saydam, 1995; Guerzoni ve diğ., 1999; Herut ve diğ., 1999; Özsoy ve Saydan, 2001; Kouvarakis ve diğ., 2001; Mace ve diğ., 2003; Markaki ve diğ., 2003). Çalışmalar, azotlu türlerin daha çok insan meşeli olduğunu ancak aerosol P ve Fe'nin daha çok mineral toz kaynaklı olduğunu ortaya koymuştur (Kubilay ve Saydam, 1995; Herut ve diğ., 1999; Markaki ve diğ., 2003; Spokes ve Jickells, 2005). Çözünürlüğü oldukça düşük olan Fe'in (özellikle Sahara kaynaklı) atmosfer yoluyla Akdeniz'de demir döngüsünü önemli ölçüde etkilediği (Guieu ve diğ. 2002) ortaya konurken, Saydam ve Şenyuva (2002) demirin biyo-kullanılabilirliğinin fotokimya ve Kubilay ve diğ. (2000) yaz döneminde toplam girdinin % 90'dan fazlasının kuru çökme yoluyla olabileceğini göstermişlerdir. Diğer yandan, araştırmalar suda çözünebilir inorganik azot ve fosforun sırası ile ~% 60 ve ~% 40'nın kuru çökme yoluyla Doğu Akdeniz yüzey sularına ulaşabileceğini işaret etmiştir (Markaki ve diğ., 2003; Carbo ve diğ., 2005). Erdemli'de (Mace ve diğ., 2003) ve Grit'te (Violaki ve Mihalopoulos, 2010) yürütülen incelemeler atmosferik organik azotun önemli olabileceğini açığa çıkarmıştır. Afrika tozunun etkili olduğu dönemde (1 Mart-17 Mayıs 2000) Erdemli'de toplanan yağmur ve aerosol örneklerinde ölçülen ürenin, organik azota sırası ile % 11 ve %1, amino azotların ise % 1 katkı yapabileceği vurgulanmıştır (Mace ve diğ., 2003). Her iki çalışmada da amino azotları yağmur örneklerinde ölçülmemiştir.

Tablo 2.2.2, Doğu Akdeniz'de değişik bölgelerden elde edilen suda-çözünebilir inorganik makro (N, P) ve mikro (Fe) besin tuzlarının kuru ve yaş akıllarını göstermektedir. Kuru ve yaş akıllar göz önüne alındığı zaman şu çıkarımlar yapılabilir: 1) Kuru akıllar: a) Erdemli ve Eilat için hesaplanan fosfat girdileri birbirlerine yakinken Tel Shikmona'daki akıllar bu iki istasyona oranla 2 kat daha fazla gözlenmektedir, b) nitrat akılları Erdemli, Eilat ve Tel Shikmona için benzer değerler gösterirken en yüksek amonyum girdisi -kullanılan görece yüksek kuru çökme hızına bağlı olarak denklem 1- Tel Shikmona'da gözlenmektedir, c) Grit

için hesaplanan fosfat ve nitrat akıları Erdemli ve Tel Shikmona'ya oranla 2 ile 4 kat daha az belirlenmektedir, d) Doğu Akdeniz için hesaplanan çözünür demir girdileri birbirine yakın değerler göstermektedir; 2) Yaş akılar: a) Erdemli için hesaplanan amonyum girdileri Tel Shikmona ve Grit'e kıyasla 2 ile 4 kat daha yüksekken en düşük fosfat girdisi Grit'te gözlenmektedir, b) toplam azot girdileri (DIN) göz önüne alındığında azalma sırası ile Tel Shikmona ~ Erdemli > Grit olarak belirlenirken fosfat için azalma sırasıyla Tel Shikmona > Erdemli > Grit olarak görülmektedir, c) Grit için hesaplanan çözünür demir girdisi Erdemli için gözlenen değer 3 katı olarak belirlenmektedir.

Kuzey Doğu Akdeniz'de nehir ve atmosfer menşeli akıların karşılaştırılması (Koçak ve diğ., 2010): a) DIN girdisinin % 85'inin atmosferik yolla sağlanabileceği, b) aşırı miktarda DIN girdisinin ekosistemi daha da fosfor-sınırlayıcı olmaya zorlayabileceği ve gözlenen Si/N oranlarının ekosistemin özellikle kıyı bölgelerde zaman zaman silikat-sınırlayıcı özellikleri yüzünden tür kompozisyonun diatomdan silissiz türlere doğru evrilebileceğini ortaya çıkarmıştır.

Tablo 2.2.2. Kuru ve yaş çökelmelerde ölçülen besin tuzlarının literatür verisi kullanılarak Akdeniz için karşılaştırılması.

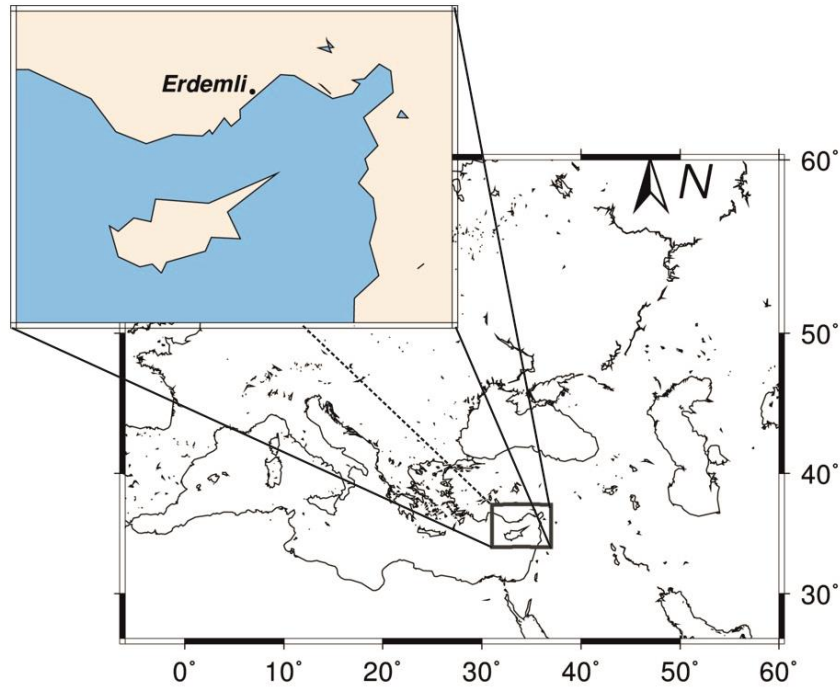
Istasyon	Fe _{çöz}	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DIN	Kaynakça
Kuru Çökelme (mmol m⁻² yıl⁻¹)						
Erdemli, Turkey	-	0,22	22	3	25	Koçak ve diğ. [2010]
Erdemli, Turkey	0,07	-	-	-	-	Koçak ve diğ. [2007b]
Finokalia, Crete	-	0,08	10	2	12	Markaki ve diğ. [2003]
Finokalia, Crete	0,09	-	-	-	-	Theodosi ve diğ. [2010]
Tel Shikmona, Israel	-	0,51	20	11	31	Herut ve diğ. [2002]
Tel Shikmona, Israel	0,13	-	-	-	-	Koçak ve diğ. [2007b]
Israeli Coast	-	0,45	23	13	36	Carbo ve diğ. [2005]
Eilat, Israel	-	0,25	-	-	38	Chen ve diğ. [2007]
Yaş Çökelme (mmol m⁻² yıl⁻¹)						
Erdemli, Turkey	-	0,34	22	23	45	Koçak ve diğ. [2010]
Erdemli, Turkey	0,03	-	16	-	-	Özsoy ve Saydam. [2001]
Heraklion, Crete	-	0,07	9	11	20	Markaki ve diğ. [2003]
Finokalia, Crete	0,1	-	-	-	-	Theodosi ve diğ. [2010]
Tel Shikmona, Israel	-	0,30	20	13	33	Herut ve diğ. [1999]

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Örnekleme Sahası

3.1.1. Atmosferik Örnekleme Sahası

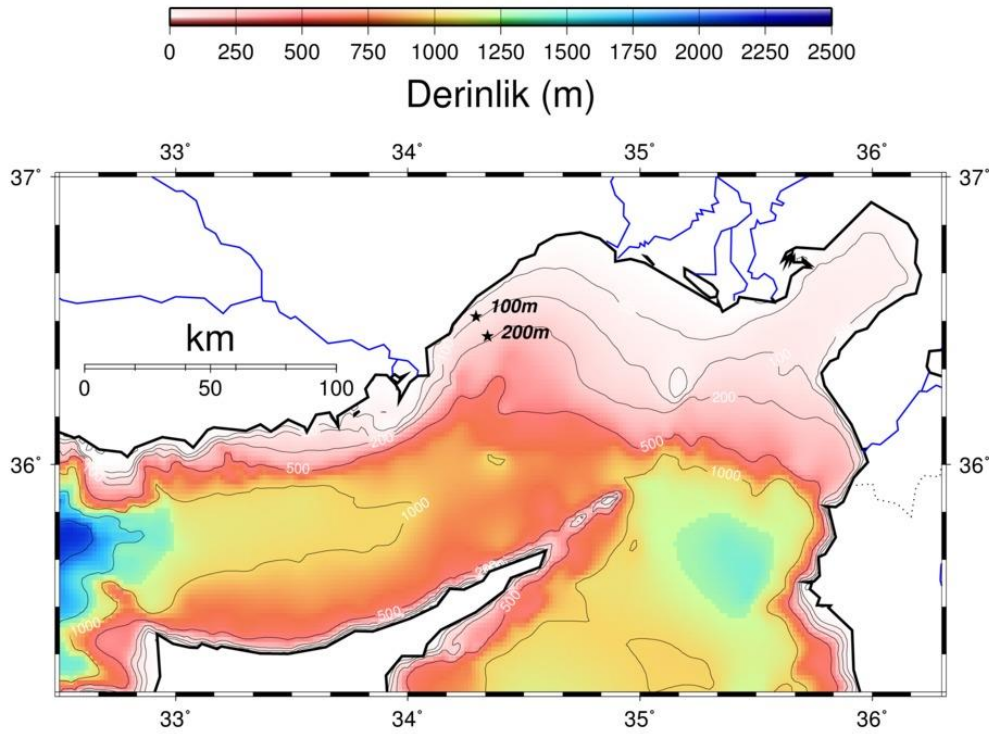
Aerosol filtre, yağmur suyu ve kuru çökeltme örnekleri Erdemli kırsalında bulunan Ortadoğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Enstitüsü (ODTÜ-DBE) kıyısına konuşlandırılmış ($36^{\circ} 33' 54''$ K ve $34^{\circ} 15' 18''$ G) atmosfer kulesinde toplanmıştır (Şekil 1). Atmosfer kulesi deniz seviyesinden yaklaşık 22 m yüksekte bulunurken kıyından 10 m uzaktadır. Doğu Akdeniz'in kuzey doğu kıyısındaki atmosfer kulesi güçlü kirleticilerden 10-50 km kadar uzakta bulunmasından dolayı kırsal istasyon olarak sınıflandırılmaktadır (Putaud ve diğ., 2002). ODTÜ-DBE yerleşkesine konuşlandırılmış örnekleme istasyonunun yakın çevresinde limon ağaçları ve tarım amaçlı seralar bulunmaktadır. İstasyonun 45 km doğusunda yaklaşık 800.000 nüfuslu Mersin şehri, soda, krom ve gübre fabrikaları bulunmaktadır (Kubilay ve Saydam, 1995, Koçak ve diğ., 2012). Beklendiği gibi, istasyon Akdeniz tipi iklim özellikleri sergilemektedir. Akdeniz tipi iklim yumuşak kışlar, yağışsız ve kurak yazlarıyla betimlenmektedir. Özellikle mevsimler değişik uzunluklar sergilemektedir. Örneğin, görece uzun olan ilkbahar (Mart, Nisan ve Mayıs) kararsız havaları ve Kuzey Afrika siklonlarıyla nitelenirken (Kubilay ve diğ., 2000) sonbahar kısa olup benzer şekilde kararsızlığıyla bilinmektedir (Brody ve Nestor, 1980).



Şekil 3.1. ODTÜ Deniz Bilimleri yerleşkesi içinde bulunan Erdemli atmosfer örnekleme istasyonunun coğrafi konumu.

3.1.2. Denizsel Örnekleme Sahası

Şekil 3.2 çalışma süresince ziyaret edilen (Nisan, Temmuz-Ağustos, Kasım) kıyusal (100 m: 36,51 K, 34,29 D) ve açık (200 m: 36,44 K, 34,34 D) istasyonları göstermektedir. Kıyusal istasyon zaman zaman nehir girdilerinden etkilenirken açık istasyon bahsi geçen kaynaklardan etkilenmemektedir. Proje kapsamında, Nisan, Temmuz-Ağustos ve Kasım 2015 olmak üzere üç ayrı dönemde deniz seferleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Doğu Akdeniz'de bulunan kıyı (100 m) ve açık (200 m) sularındaki denizsel çalışma istasyonları.

3.2. Örneklerin Toplanması

3.2.1. Atmosferik Örneklerin Toplanması

Aerosol filtrelerinin toplanması 24 Ocak 2014 tarihinde başlatılmış ve 30 Nisan 2015 tarihinde sonlandırılmıştır. Aerosol örnekleri günlük toplanırken teknik arızalar veya aparatların temizlik aşamasında örnekleme zorunlu olarak ara verilmiştir. Aerosol örnekleri düşük ve yüksek debili pompalar aracılığıyla toplanmıştır. Düşük debili örnekleme cihazıyla atmosferik parçacıklar iri ve ince tane boyutunda toplanırken yüksek debili cihazla toptan elde edilmiştir. Aerosol filtrelerine ek olarak, yağ (veya yağmur) ve kuru çökel örnekleri toplanmıştır.

Tablo 3.2.1’de çalışma süresince toplanan örnek tipleri, sayısı ve elde edilme tarihleri sunulmaktadır. Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında hem iri hem de ince parçacıklar düşük debili iki kademeli aerosol örnekleyici ile günlük elde edilirken toplam 740 tane numune toplanmıştır (iri = 370, ince = 370). Diğer yandan, Nisan-Temmuz/Ağustos 2015 tarihlerinde Bulk (toptan) aerosol örnekleri yüksek debili örnekleme cihazıyla elde edilmiş ve günlük 70 numune toplanmıştır.

Kuru ve Yaş (diğer bir deyişle yağmur) numuneleri otomatik Kuru/Yaş örnekleme cihazı kullanılarak toplanmıştır. Kuru/Yaş (yağmur) çökme örnekleyici bir yağmur sensoruyla otomatik çalışmaktadır. Bahsi geçen cihaz, aynı büyüklükte iki kovayı barındıracak şekilde tasarlanırken kovaları kapayacak kapak yağmur sensörü tarafından kontrol edilmektedir. Yağmurun (veya yağ çökeli) olmadığı zamanlarda kapak yağ çökeli kovasını kapatacak bir şekilde pozisyon almaktadır. Bahsi geçen konumda, kuru çökeli kovası atmosferden çökelmekte olan parçacıkları toplamaktadır. Ne var ki, epizodik bir doğaya sahip yağmur (yağ çökeli) olayları, hassas sensorün ilk yağın damlacığın iletkenliğinden yaralanarak ani bir şekilde kuru çökeli kovasının üzerini kapayıp, yağmur (veya yağ çökeli) kovasının üzerini açmak suretiyle yağın yağışı toplamaktadır. Yağın yağmurun veya yağ çökeli toplanması esnasında çevresel faktörler büyük önem arz etmezken kuru çökeli örneklerinin toplanması; uzun süre çevresel faktörlerce etkilenmesi nedeniyle büyük önem arz etmektedir. Boyutu büyük olan parçacıkların ve böceklerin girişini engellemek amacıyla Kuru çökeli kovasının ağzı 100 µm’lik bir meş yardımıyla kapatılmıştır. Ancak, kuru çökeli örneklerinde minik böcekler rastlanmıştır. Diğer yandan, özellikle Kuru Çökeli kovaları örnekleme süresince taciz edilmiştir. Örneğin, kargaların meşi yırtmaları sık gözenen bir olayken zaman zaman buldukları mısır koçanlarını meşi parçalayarak kovaya bıraktıkları tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kuru çökeli örneklerinin kontamine olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle, besin tuzlarınca hayli zenginleştiği gözlenmiştir. Bu amaçla, iri ve ince parçacıklar yardımıyla hesaplanan kuru çökeli akıları ile kuru çökellerden elde edilen (dolaysız) akılar özellikle besin tuzları dikkate alınarak ileriki bölümlerde irdelenecektir. Konu bütünlüğü açısından yağmur (yağ çökeli) örneklerinde belirlenen besin tuzu derişimleri aerosollerle birlikte sunulmuştur bölüm 4.4.1’de yağmur örneklerinde belirlenen organik azot da dahil veri seti detaylı bir şekilde sunulmuş, detaylandırılmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Diğer yandan yağmurlarda belirlenen iz metal sonuçları bölüm 4.7.8’de detaylandırılıp literatür verileriyle kıyaslanmıştır.

Tablo 3.2.1. Çalışma süresince elde edilen atmosferik örnek tipleri, sayısı ve elde edilme tarihleri.

Örnek Tipi	Örnek Sayısı	Tarih
Aerosol İri+İnce	740 370 (iri) ve 370 (ince)	Ocak 2014-Nisan 2015
Aerosol Bulk	70	Nisan-Temmuz/Ağustos 2015
Kuru Çökel	40	Ekim 2014-Ağustos 2015
Yaş (Yağmur) Çökel	29	Ekim 2014-Nisan 2015

(a) Filtrelerin Hazırlanması: Örneklemelerde kullanılacak poli-karbonat filtreler en az 24 saat (~ 20 °C ve $\sim\%$ 50 Bağıl Nem) dengeye getirildikten sonra ağırlıkları (0,01 mg hassasiyetle) belirlendikten sonra üzeri kodlanmış petri kaplara yerleştirilmektedir. Diğer yandan, kullanılacak Whatman-41 filtreler içeriklerinde bulunan iz metal değerlerinin düşmesi amacıyla üst-safılıkta (% 10) nitrik asitte en az 24 saat bekletildikten sonra Milli-Q su ile 3 kez yıkanmıştır. Bahsi geçen filtreler olabilecek herhangi bir kontaminasyonu minimal düzeyde tutmak üzere “laminar flow” kabinde kurutulmuştur.

(b) Düşük Debili Örneklemeye Cihazı: Aerosol örneklerinin iki farklı parçacık boyutta toplanması esnasında PM₁₀ örnekleyici kullanılmıştır. Cihaz düşük debili tanımlanırken yaklaşık olarak 16,5 L dak⁻¹ vakum yapmaktadır. Düşük debili cihaz Gent tipi iki kademeli aerosol örnekleyici olarak adlandırılırken atmosferik parçacıkları iri ($d = 10-2,5$ μm) ve ince ($d < 2,5$ μm) olarak toplanmasında kullanılmaktadır (Hopke ve diğ. 1997; Koçak ve diğ., 2007). Filtre tutucu, faklı gözenek açıklığına sahip iki tane filtreyi ardışık olarak yükleyebilmek amacıyla tasarlanmıştır. İlk kısma 8 μm (Whatman Track Etched 111114, daire çapı: 47mm) gözenek açıklığına sahip apiyozon kaplı poli-karbonat filtre yüklenirken, ikinci kısma 0,4 μm (Whatman Track Etched 111107, daire çapı: 47mm) gözenek açıklığına sahip apiyozon kaplı poli-karbonat filtre yüklenmektedir. Parçacıkların yüzeyden sıçramalarını önlemek amacıyla filtreler firma tarafından apiyozonla kaplanmaktadır. Filtrelerle yüzlenmiş iki kademeli filtre tutucu daha sonra 10 μm 'den daha büyük parçacıkların girişini engelleyecek bir şekilde tasarlanmış siyah silindirin içine yerleştirildikten sonra vakum pompası yaklaşık olarak 16,5 L dak⁻¹ ayarlandıktan sonra örneklemelere başlanmaktadır. Boş filtrelerin yüklenmeleri ve toplanan numunelerin alınması herhangi bir kontaminasyonu önlemek amacıyla “laminar flow” içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler yapılmadan önce, “laminar flow” kabini, içerisinde olabilecek olası parçacıkları uzaklaştırmak için en az 15 dakika önce çalıştırılmıştır.

(c) Yüksek Debili Örneklem Cihazı: Atmosferik parçacıkların toptan elde edilmesi yüksek debili örneklem cihazı ile $1\text{ m}^3\text{ dak}^{-1}$ vakum ve Whatman-41 (selüloz nitrat, 20 cm x 25 cm) kullanılarak yapılmıştır. Örneklemde kullanılacak Whatman-41 filtreleri şahitlerden (blank) kaynaklanacak iz metal değerlerini düşürmek amacıyla önce üst-safılıkta (supra-pure) nitrik asitte (10 %) en az 1 gün bekletilip Milli-Q su ile 3 defa yıkandıktan sonra laminar flow içerisinde kurutulmuştur.

(d) Yaş/Kuru Çökelme Örneklem Cihazı: Yaş ve kuru çökelme örnekleri yağmur algılayıcı otomatik Yaş/Kuru örnekleyici (ARS1000, MTX, Italy) ve $0,0707\text{ m}^2$ 'lik silindirler yardımıyla toplanmıştır. Yaş çökelme örnekleri her yağmur olayının hemen ardından toplanırken kuru çökelme örnekleri 150 mL Milli-Q ($18,2\ \Omega$) su yardımıyla alınmıştır. Yaş ve kuru çökelme örnekleri anında laboratuvara getirilip ardışık olarak 2 ve $0,4\ \mu\text{m}$ 'lik filtreler kullanılarak süzölmüştür. İz metaller için örnekler ayrıca $0,05\ \mu\text{m}$ gözenek açıklığına sahip filtrelerden ($0,4\ \mu\text{m}$ 'den elde edilmiş örneklerle karşılaştırmak amacıyla) geçirilmiştir.

(e) Atmosferik Örneklerin Saklanması: Aerosol örnekleri toplandıktan hemen sonra -20°C 'de muhafazaya alınmıştır. Aynı koruma, süzölen yaş ve kuru çökelme örnekleri için de kullanılmıştır.

3.2.2. Denizsel Örneklerin Toplanması

Deniz seferleri süresince örnekler hem kıyı (0, 10, 25, 50, 75 ve 100 m) hem de açık (0, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 m) istasyonlarından Nansen şişeleri kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen örnekler derinliklere göre şişelenmiş veya filtre kullanılarak süzölmüştür. Akış Sitometre için toplanan örnekler glutaraldehid (1 mL, 25 %) ile sabitlenirken besin tuzu analizi yapılacak örnekler -20°C 'de muhafaza edilmiştir. Klorofil (membran filtre, selüloz asetat, $0,45\ \mu\text{m}$) ve pigment/POK/POA (GF/F Mikrofiber filtre) ölçümleri yapabilmek amacıyla örnekler sefer sırasında filtre edilmiştir. İz metallerse $0,4\ \mu\text{m}$ gözenek açıklığına sahip poli-karbonat filtrelerden geçirilip katı ve sıvı olmak üzere iki faza ayrılmıştır. Atmosferik parçacık ekleme deneyleri yapmak amacıyla her iki istasyondan da (10 m) yaklaşık 200'er L deniz suyu Nansen'ler yardımıyla alınmış ve anında $200\ \mu\text{m}$ gözenek açıklığına sahip meşten geçirilmiştir.

3.3. Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması

3.3.1. Atmosferik Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması

(a) *Örneklerin İyon Kromatografi Ölçümlerine Hazırlanması*: Toplanan aerosol örneklerinin iyon kromatografi cihazında ölçümlerinin yapılabilmesi için filtrelerin $\frac{1}{4}$ 'ü 15 mL Milli-Q (18,2 Ω) kullanılarak suda-çözünebilir iyonlar sulu faza çekilmiştir. Örnekler içerisinde bulunan iyonları korumak amacıyla kloroform ve azid kullanılmıştır (Baroudaki ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2007). Diğer yandan, toplanan yaş ve kuru çökeller filtrelerden (bkz. 3.2.1.) geçirildikten sonra sıvı numuneler (kloroform eklendikten sonra) ve filtreler ölçümlere kadar -20°C 'de saklanmıştır.

(b) *Örneklerin Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Ölçümlerine Hazırlanması*: Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile ölçülebilmesi için aerosollerin tamamen çözelti fazına geçirilmesi gerekmektedir.

(1) *Total Özütleme*: Bu amaçla elde edilen poli-karbonat filtrelerin dörtte biri ($\frac{1}{4}$) 5 mL HNO_3 (%65 nitrik asit) ve 2 mL HF (% 40 hidroflorik asit) kullanılarak özütlenmiştir. Benzer şekilde, elde edilen Whatman-41 (selüloz nitrat) filtrelerin sekizde biri ($\frac{1}{8}$) 12 mL HNO_3 (%65 nitrik asit) ve 4 mL HF (% 40 hidroflorik asit) kullanılarak tamamen parçalanmıştır. Cihazların nebulizer gibi kısımlarının zarar görmemesi için çözüldükteki fazla HF borik asit ile nötralize edilmiştir.

(2) *İz metallerin Katyonik ve Anyonik formlara Ayrılması*: İz metallerin kationik ve anyonik türlerinin belirlenmesine olanak tanımak için seri halde bağlanmış katyon değiştirici (Chelex-100) ve anyon değiştiricilerden (AG MP-1) geçirilmiştir. Her iki reçinenin hazırlanması birbirine benzemektedir. Bu amaçla, yaklaşık 2 g reçine 2 N HNO_3 kullanılarak bulamaç haline getirildikten sonra 10 mL 1 M NH_4OH ile reçine NH_4^+ ve OH^- formlarına dönüştürülmüştür. Reçineler kationik reçine önde olacak şekilde birbirlerine seri bağlandıktan sonra örnek sıvılar yaklaşık 2 mL dak^{-1} akış hızıyla kolonlardan geçirilmiştir. Amonyum asetatla (4 mL 1 M, 5 defa) majör iyonlar (Na, Ca, Mg, K) kolondan uzaklaştırıldıktan sonra nitrik asit yardımı (7 mL; 2 M) ile hedeflenen iz metaller kolondan sıvı faza geçirilmiştir.

(c) *Örneklerin TN (Toplam Çözünür Azot) Ölçümlerine Hazırlanması*: Suda-çözünebilir örneklerin 5 mL'si 0,4 μm gözenek açıklı filtrelerden süzülerek numuneler ölçüme hazırlanmıştır.

3.3.2. Denizsel Örneklerin Ölçümlere Hazırlanması

(a) *Klorofil-a*: Işık geçirmez amber renkli (1 L) şişelere aktarılmış olan örnekler 0,45 µm gözenek açıklığı olan filtrelerden nerdeyse karanlık ortamda süzümüştür. Filtre üzerinde bulunan plankton içerikli partikül maddelerin bozulmasını engellemek amacıyla filtreler analize kadar derin dondurucuda (-20°C) saklanmıştır. Klorofil-a ölçümü için süzülen filtreler aseton (% 90) yardımıyla ekstrakte edildikten sonra yaklaşık olarak 20 saat kadar karanlıkta ve soğukta tutulmuş, santrifüj edilmiş ve çözeltinin son hacmi %90'lık asetonla 10 ml'ye tamamlanmıştır.

(b) *Fitoplankton pigment (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)*: Işık geçirmez (amber renkli, 1 L) şişelerde bulunan deniz suyu örnekleri cam fiberinden (GF/F) yapılmış filtrelerle süzülüp analizlere kadar -20°C'de saklanmıştır. Filtreler 3ml % 90'lık aseton içerisine atılarak ultrasonikatör ile 30 saniye süresince parçalanırken, fitoplankton hücre içeriğindeki boyar maddeler sıvı faza alınmış olur. Örnekler en az 8 saat 4 °C'de karanlıkta bekletilir ve sonrasında bu örnekler 5000 rpm hızda santrifüj edilerek katı partiküller tabana çöktürülür.

(c) *Akış Sitometresi*: Alınan örnekler 100 mL'lik koyu renkli cam şişelere alınıp hemen örnekleme sahasında glutaraldehid (1 mL, 25 %) ile sabitlenmiş ve örnekleme gününde ölçümleri yapılmıştır.

(d) *Besin Tuzları*: 100 mL'lik şişelerde bulunan örnekler -20°C'de muhafaza edildikleri derin donduruculardan çıkarılıp oda sıcaklığına gelinceye kadar çözünmeleri beklenmiştir.

(e) *Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)*: 1 L'lik ışık geçirmez şişelerde bulunan örnekler anında gözenek açıklığı 0,4 µm'lik poli-karbonat filtrelerden süzülüp iki faza ayrılmıştır.

(1) *Toplam Özütleme*: Filtreler iz metaller için toplam özütleme işlemi gerçekleştirilinceye kadar -20°C'de muhafaza edilirken filtrenin tümü 12 mL HNO₃ (%65 nitrik asit) ve 4 mL HF (% 40 hidroflorik asit) kullanılarak özütlenmiştir.

(2) *İz metallerin Katyonik ve Anyonik forumlara Ayrılması*: Deniz suyunda iz metallerin kationik ve anyonik türlerinin belirlenmesine olanak tanımak için seri halde bağlanmış kation değiştirici (Chelex-100) ve anyon değiştiricilerden (AG MP-1) geçirilmiştir. Her iki reçinenin hazırlanması birbirine benzemektedir. Bu amaçla, yaklaşık 2 g reçine 2 N HNO₃ kullanılarak bulamaç haline getirildikten sonra 10 mL 1 M NH₄OH ile reçine NH₄⁺ ve OH⁻

forumlarına dönüştürülmüştür. Reçineler katyonik reçine önde olacak şekilde birbirlerine seri bağlandıktan sonra örnek sıvılar yaklaşık 2 mL dak-1 akış hızıyla kolonlardan geçirilmiştir. Amonyum asetatla (4 mL 1 M, 5 defa) majör iyonlar (Na, Ca, Mg, K) kolondan uzaklaştırıldıktan sonra nitrik asit yardımı (7 mL; 2 M) ile hedeflenen iz metaller kolondan sıvı faza geçirilmiştir.

3.4. Örneklerin Ölçülmesi

3.4.1. Atmosferik Örneklerin Ölçülmesi

3.4.1.1. İyon Kromatografisi

İyon Kromatografi cihazıyla tayinler yapılırken birçok kolon, yürütücü faz, detektör ve yöntem uygulanmıştır. İyon Kromatografisi ile uygulanan yöntemlere dair detaylar Tablo 3.4.2'de sunulmuştur.

Suda-Çözünebilir Majör İyonlar: Suda-çözünebilir majör anyonlar (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) KOH (30 mM) yürütücü fazı, AS11-HC kolonu ve iletkenlik detektörü kullanılarak belirlenirken suda-çözünebilir majör katyonlar (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) MSA (metalsülfonik asit, 20 mM) yürütücü fazı, CS12-A kolonu ve iletkenlik detektörü kullanılarak belirlenmiştir (Product Manual for Dionex IonPac AS11-HC-4m, IonPac CS12A Manual).

Örnekleme sırasında alınan şahitler, tıpkı örnekler gibi işleme tabi tutulmuştur. Aradaki tek fark, örneklerden pompa yardımı ile hava geçirilip atmosferik parçacıklar filtreler üzerine toplanırken bu işlem şahitlere uygulanmamıştır. İri ve ince filtre şahitlerinde gözlenen ortalama değerler ve belirleme değerleri (standart sapma $\times 3$) Tablo 3.4.1'de verilmiştir. Şahitler için ortalama değerler örnekler için belirlenen derişimlerden çıkarılmıştır. İri (8,0 μm) filtrelerde gözlenen şahit ortalamaları Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- için sırasıyla 34, 50, 25, 29 ve 19 ng m^{-3} gözlenirken belirleme değerlerinin 9 ile 22 ng m^{-3} arasında değiştiği tespit edilmiştir. Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için ortalama şahit derişimleri sırasıyla 6, 4 ve 2 ng m^{-3} gözlenirken belirleme değerleri aynı sıra ile 5, 3 ve 1 ng m^{-3} seviyelerinde gözlemlenmiştir. İnce filtreler için gözlenen en düşük şahit değerler, Mg^{2+} (3), K^+ (5), NO_3^- (8) ve NH_4^+ (10) için hesaplanırken belirleme değerlerinin 8 ng m^{-3} 'den daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Geriye kalan iyonlar için şahit ortalamaları büyükten küçüğe $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^-$ (46 > 20 > 18 > 13 ng m^{-3}) sıralanırken belirleme değerlerinin 19 ng m^{-3} 'den düşük olduğu hesaplanmıştır. Şekil 3.3, hem iri hem de ince tanecikli aerosollerde belirlenen suda-çözünebilir iyonlar için görece şahit katkılarını göstermektedir. İri tanecikli aerosollerde

belirlenen şahit katkıları amonyum hariç % 5'ten daha az belirlenmiştir. Amonyumun şahit katkısı % 13 dolaylarında hesaplanırken, katkının görece yüksekliği amonyumun küçük bir miktarının iri parçacıklara eşlik etmesi olarak ileri sürülebilir. Ancak, ince parçacıklar için (özellikle Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) bu katkının % 8'lere kadar ulaşabileceği gözlemlenmiştir. Bunun (potasyum hariç) başlıca nedeni özellikle bahsi geçen suda-çözünebilir iyonların bu fraksiyonda derişimlerinin oldukça düşmesi olarak ileri sürülebilir.

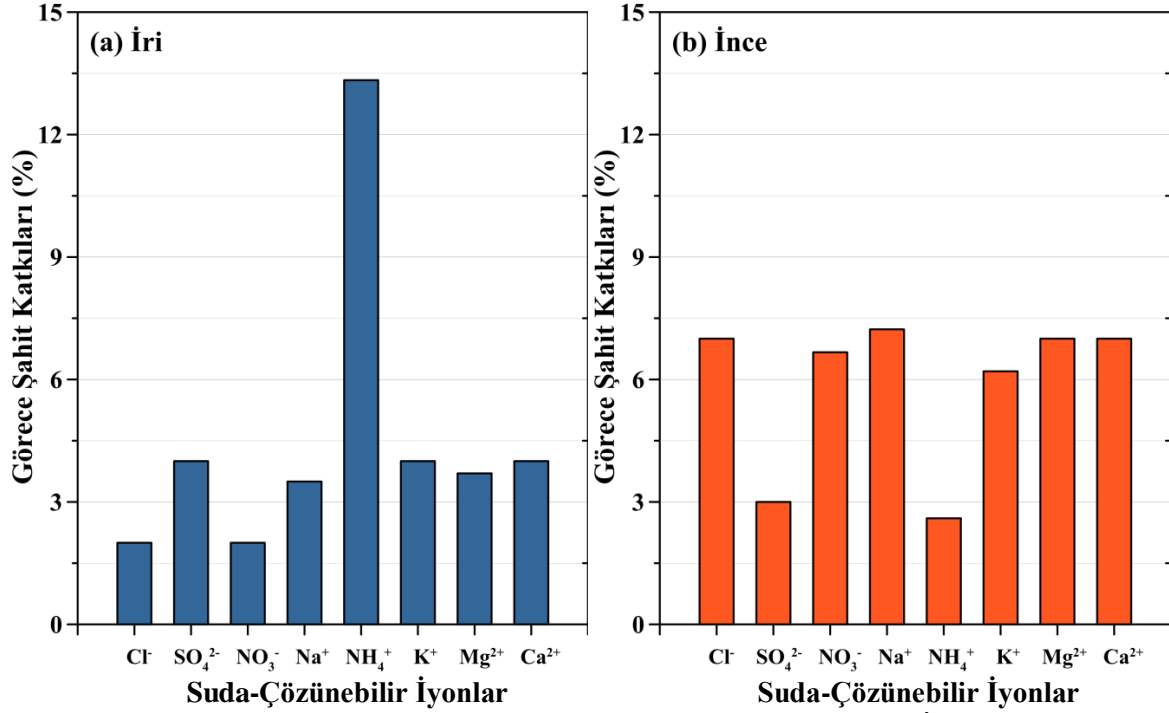
Tablo 3.4.1. İri ve ince filtre şahitlerinde gözlenen ortalama değerler ve belirleme değerleri (standart sapma x 3). Birimler ng m^{-3} cinsinden gösterilmektedir.

Suda-Çözünebilir İyon	İri Filtre		İnce Filtre	
	Şahit	Belirleme Değeri	Şahit	Belirleme Değeri
Na^+	34	16	20	18
Mg^{2+}	6	5	3	3
Ca^{2+}	50	22	18	17
K^+	4	3	5	4
Cl^-	25	16	13	12
SO_4^{-2}	29	15	46	17
NO_3^-	19	9	8	6
NH_4^+	2	1	10	7

Şeker-fosfatları: Şeker fosfatların derişimini belirlemek amacıyla, Metot 1'de 50 mM NaOH+300 mM NaOAc yürütücü fazı, CarboPac PA1 analitik ve gard kolonları, IPAD detektörleri kullanılmış, örnek akış hızı $1,0 \text{ mL dak}^{-1}$ olarak ayarlanmıştır. Ancak bu yöntemde fosfat şekerleri yüzünden organizmalar biyolojik aktivitesi nedeniyle detektör kaplamak suretiyle (biofouling uğratmış) şeker-fosfatların tayin edilmesini engellemiştir. Bu sorunla başa çıkmak amacıyla geliştirilen Metot 2'de gradyan yöntemle yürütücü faz 12. dakikadan 13. dakikaya kadar 100 mM asetik asit ile değiştirilmiştir. Asetik asit ile yapılan yıkamanın biyolojik bozunumun engellenmesinde kısmen başarı sağlandığı gözlenirse de, uzun süreli ölçümlerde ilerleme sağlanamamıştır. Bu bakımdan şeker-fosfatların ölçümleri için önerilen standart metodun yüksek örnek sayılarıyla yapılan uzun süreli ölçümlerde müspet sonuçlar vermediği tespit edilmiş, daha fazla geliştirilmeye muhtaç olduğu ortaya konmuştur.

Tablo 3.4.2. Suda-çözünebilir anyon, kation ve üre ölçümleri için kullanılan iyon kromatografi uygulamalarının özeti.

İyon Kromatografi Cihazı	Anyon (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)	Kation (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)	Üre (NH₂)₂CO
Ön-Kolon	AG11-HC	CG12A	CG12
Ayırma-Kolonu	AS11-HC	CS12A	CS12
Lup	150 µL	15 µL	250 µL
Zar-Baskılayıcı (Membrane-Suppressor)	ASRS (4 mm)	CSRS (4mm)	-
Yürütücü Faz (Derişim) (Akış Hızı)	KOH (30 mM) (1,5 mL/dak)	MSA (20 mM) (1,5 mL/dak)	MSA (20 mM) (0,5 mL/dak)
Detektör	İletkenlik	İletkenlik	Değişken Dalga Boyu (190 nm)



Şekil 3.3. Belirlenen suda-çözünebilir iyonlar için görece şahit katkıları. İri parçacıklar (a) ve ince parçacıklar (b).

Üre: Örneklerdeki üre (NH₂)₂CO miktarı MSA (20 mM) yürütücü fazı, CS12 kolonu ve Değişken Dalga Boyu (Variable Wavelength Detector) detektörü kullanılarak tespit edilmiştir (Mace ve Duce, 2003). CS12 kolonu ile üre ayrılıp amino (NH₂) grubunun 190 nm’de yaptığı absorbanstan yararlanılarak ölçümler yapılmıştır. Üre için şahit katkıları ölçülmüş ve ortalama şahit katkılarının hem iri hem de ince parçacıklar için % 5’in altında olduğu gözlemlenmiştir. Hem iri hem de ince filtreler için belirleme değerleri 0,006 nmol m⁻³ hesaplanmıştır.

Amino-Asitler: Amino-asitler için uygulanan yöntem Tablo 3.4.3’de ayrıca gösterilmiştir (Hanko ve Rohrer, 2004; Hanko ve diğ., 2004). Tablodaki A, B, C ve D zamana karşı her bir kimyasalın yüzde cinsinden akışını belirtmektedir. Majör anyon, katyon ve üre belirleme yöntemlerine kıyasla amino-asit yöntemi daha uzun bir metot olarak göze çarpmaktadır. Tablodan da anlaşılacağı üzere bir örneğin ölçümü 92 dakika sürmektedir. Hanko ve diğ. (2004) tarafından geliştirilen metot 4 temel düzenleme ve iyileşme sağlamaktadır:

- (i) ölçümler 92 dakika sürdüğünden buna bağlı olarak cihazın günlerce çalıştırılması gerekliliğinden dolayı uzun süreli istikrarın sağlanması,
- (ii) Histidin pikinin şeklinin ve ayrımının iyileştirilmesi,
- (iii) yürütücü faz/sistem piklerinin azaltılması ve,

(iv) Histidin ve benzerlerinin bir sonraki ölçümü etkilemesini azaltmak ve kolonu arındırma (yürütücü fazlara asetik asit basamaklarının eklenmesi) .

Amino-asitlerin birbirlerinden ayrılması amacıyla AminoPac10 kolon ve 4 farklı yürütücü faz kullanılmıştır (Tablo 3.4.3). Amino-asitlerin ayrılması AminoPac10 kolonu ile gerçekleştirilirken derişimleri amperometrik detektör yardımıyla yapılmıştır. Amino-asit standartları (AAS-18, Sigma-Aldrich) hem ölçümlerden önce hem ölçümler sırasında, hem de sonunda gerçekleştirilmiştir. Şahitlerde her hangi bir aminoasit derişimi tespit edilemezken cihaz için aminoasit belirleme değerlerinin pmol L^{-1} seviyelerinde olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 3.4.3 Amino-asit ölçümleri için iyon kromatografik gradyan metot.

Zaman(dak.)	Eğim Tipi	%A 10 mM NaOH	%B 250 mM NaOH	%C 25 mM NaOH + 1M NaAc	%D 100 mM Asetik Asit
0,0	5	79,17	20,83	0,0	0,0
8,0	5	79,17	20,83	0,0	0,0
14,0	8	66,7	33,3	0,0	0,0
17,0	5	66,7	33,3	0,0	0,0
24,0	8	1,0	89,0	10,0	0,0
27,0	5	1,0	89,0	10,0	0,0
30,0	8	0,0	80,0	20,0	0,0
32,0	5	0,0	80,0	20,0	0,0
34,0	8	40,0	30,0	30,0	0,0
36,0	5	30,0	30,0	30,0	0,0
38,0	8	30,0	30,0	40,0	0,0
40,0	5	30,0	30,0	40,0	0,0
42,0	8	20,0	30,0	50,0	0,0
44,0	5	20,0	30,0	50,0	0,0
46,0	8	10,0	30,0	60,0	0,0
48,0	5	10,0	30,0	60,0	0,0
50,0	8	0,0	30,0	70,0	0,0
62,0	5	0,0	30,0	70,0	0,0
62,1	8	0,0	0,0	0,0	100
64,1	5	0,0	0,0	0,0	100
64,2	8	20,0	80,0	0,0	0,0
66,2	5	20,0	80,0	0,0	0,0
66,3	5	79,17	20,83	0,0	0,0
92,0	5	79,17	20,83	0,0	0,0

A: 10 mM NaOH, B: 250 mM NaOH, C: 25 mM NaOH+1M NaAc ve D: Asetik Asit

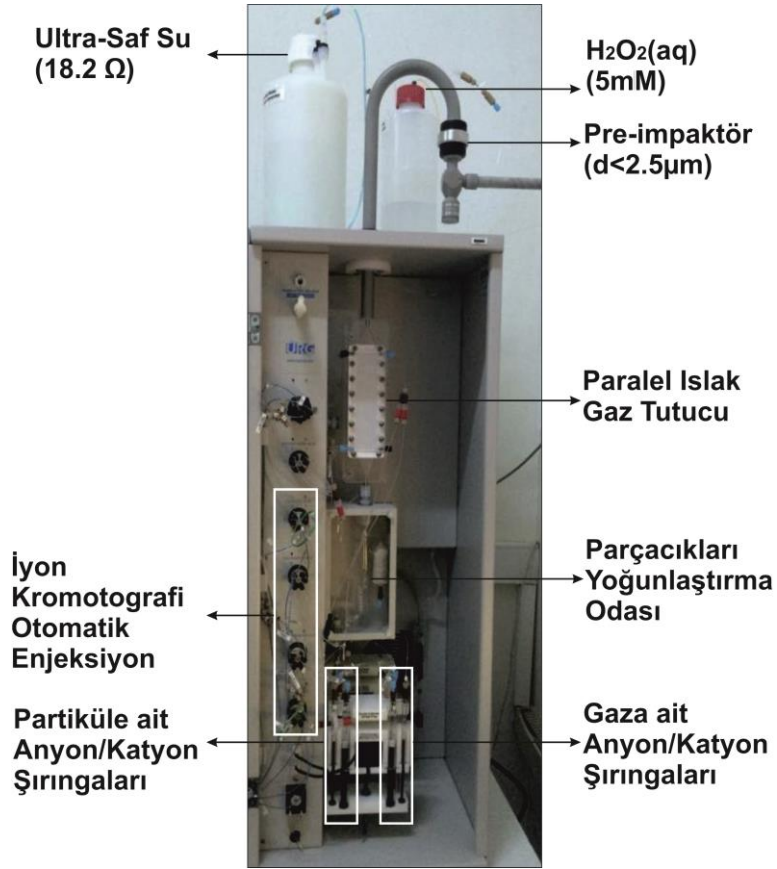
Parçacık ve Gaz Ölçer İyon Kromatografisi: İyon kromatografi cihazına parçacık ve gaz sıvılaştırma örnekleyicisinin doğrudan eklenmesiyle oluşturulmaktadır (Markovic ve diğ., 2012). Bu nedenle Parçacık ve Gaz Ölçer İyon Kromatografi cihazı iki ana kısımdan oluşmaktadır:

(i) atmosferik gazları (HCl, HNO₃, HNO₂, SO₂ ve NH₃) ve 2,5 µm'den küçük suda-çözünbilir parçacıkları (NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) toplama ünitesi ve

(ii) suda-çözünbilir majör anyon ve katyonları belirlemek için iyon kromatografi ünitesi.

Atmosferik örnekleme 3 L/dak vakumla yapılırken 2,5 µm'den büyük parçacıkların girişini engelleyen bir pre-impaktöre kullanılmaktadır (Şekil 3.4). Alınan atmosferik örnek önce paralel ıslak naylon gaz tutucudan (5 mM H₂O₂ ile ıslatılmaktadır) geçmektedir. Örnek içerisinde bulunan çözünbilir gazlar difüzyon yoluyla 5 mM H₂O₂ (aq) ile ıslatılmış naylonda tutunmaktadır. Paralel ıslak naylon gaz tutucunun çıkışı 5 mL'lik iki şırıngayı aynı anda eşit dolduracak şekilde tasarlanmıştır. Çözünbilir gazlardan arındırılmış atmosferik örnek daha sonra buhar oluşturucu, karışım/yoğunlaşma odacığı ve siklondan oluşan yoğunlaşma bölümüne gönderilmektedir. Karışma odacığında atmosferik parçacıklar buharla aktive edilerek parçacıkların higroskopik (nem çekme yoluyla) büyümeleri sağlanmaktadır. Aktifleşme yoluyla gereğinden fazla irileşen parçacıklar siklon yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır. Suda-çözünmüş parçacıklar 5 mL'lik şırıngalara eşit bir şekilde toplanmaktadır. 60 dakika süresince şırıngalara toplanan suda-çözünbilir parçacıklar ve gazlar, majör anyon ve katyon içeriklerinin belirlenmesi için otomatik olarak cihaza enjekte edilmektedir. Majör anyon ve katyon derişimleri Tablo 3.1'de verilen iyon kromatografi konfigürasyonları kullanılarak yapılmıştır.

Deneyler esnasında literatürde gerçek zamanlı 'Üre' ölçümlerinin olmadığı göze çarpmıştır. Majör iyon sistemi ve Değişken Dalga Boyu detektörü bütünleştirilmek suretiyle dünyada ilk kez gerçek zamanlı üre ölçümü gerçekleştirilmiştir. Parçacıklarda gerçek zamanlı üre ölçümü yapılırken gaz fazında hidrojen peroksidin (H₂O₂) 190 nm'de güçlü bir absorpsiyon vermesi nedeniyle üre belirlenememiştir. Parçacık fazında ise teknikte kullanılan H₂O₂ zemin değerin (background) üre pikinden sonra şiddetli düşüş sergilediği gözlenmiştir. Atmosferik girdilere önemli katkı yapan ürenin gerçek zamanlı ölçümlerle döngülerinin ve tepkimelerinin anlaşılması önem arz ederken tatbik edilen tekniğin geliştirilmesi gerektiğinin altı çizilmelidir.



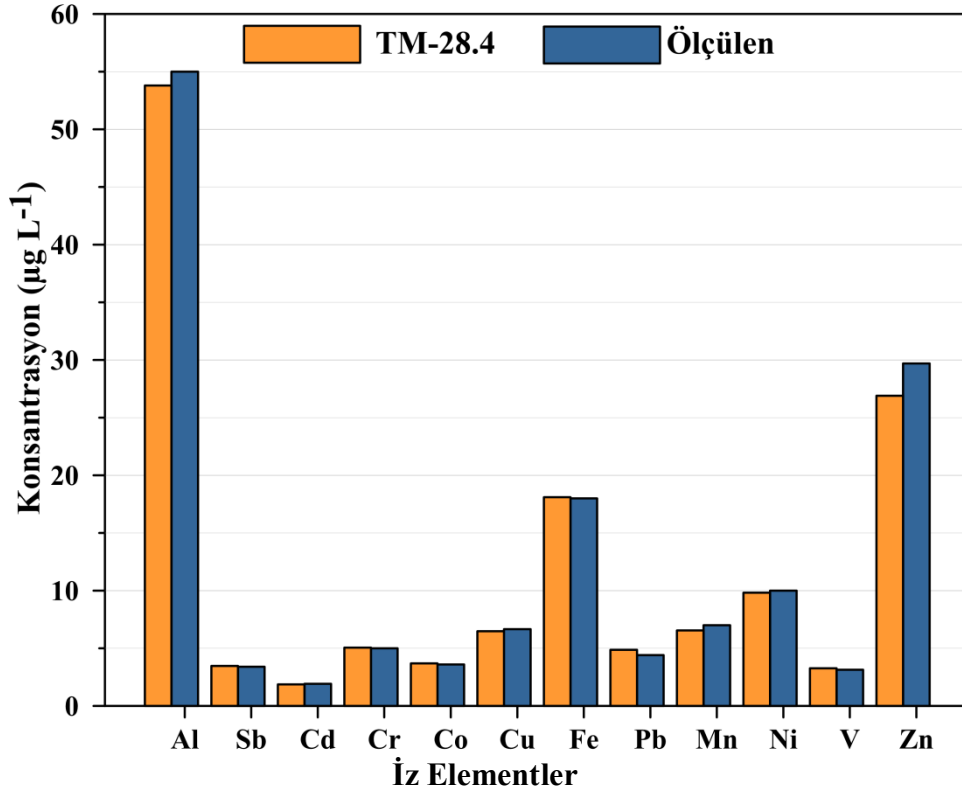
Şekil 3.4. Atmosferik gaz ve suda-çözünebilir parçacıkları toplama ünitesi ve üniteyi oluşturan kompartımanlar.

3.4.1.2. Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Enstrüman kısaca birkaç kısımdan oluşmaktadır: örnek giriş sistemi, endüktif eşleştirilmiş plazma, plazma örnekleme yüzeyi, kütle spektrometresi, detektör ve bilgisayar. Örnek giriş sistemi sıvıları 1 ile 10 µm arasındaki parçacıklara çevirerek plazmaya iletirken plazma atomlaştırma görevini yerine getirir. Örnekleme ara yüzeyi 2 tane ardışık Ni konikten oluşurken iyonlar açıklıklardan ekstrakte edilir. Daha sonra quadropole kütle spektrometresi bölgesi elementleri kütle ve yüklerine göre detektöre yönlendirerek ölçümün yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi: Alt yapı projesi DEKOSİM (DENİZ EKOSİSTEM ve İKLİM ARAŞTIRMALARI MERKEZİ) kapsamında Perkin Elmer Nexion-350x'in Temmuz 2014 tarihinde ODTÜ-DBE Kimyasal Oşinografi Laboratuvarına kurulumu gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen cihazın Li'dan U235'e kadar elementleri başarıyla ölçüp ölçemediği TM-28.4 referans maddesi kullanılarak test edilmiş ve cihazın ppt seviyelerine kadar dedeksiyon limitlerine inebileceği belirlenmiştir. Şekil 3.5'te

Al, Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V ve Zn için beklenen ve ICP-MS tarafından ölçülen değerler verilmektedir. Kurşun ve çinko için % 10'luk bir hata gözlemlenirken diğer tüm elementler için hata payının % 5'ten küçük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Elementlerin için ICP-MS kullanılarak yapılan nitelik denemesi. TM-28.4 referans maddesinde olması gereken ve ölçülen değerler. Birimler µg/L olarak verilmiştir.

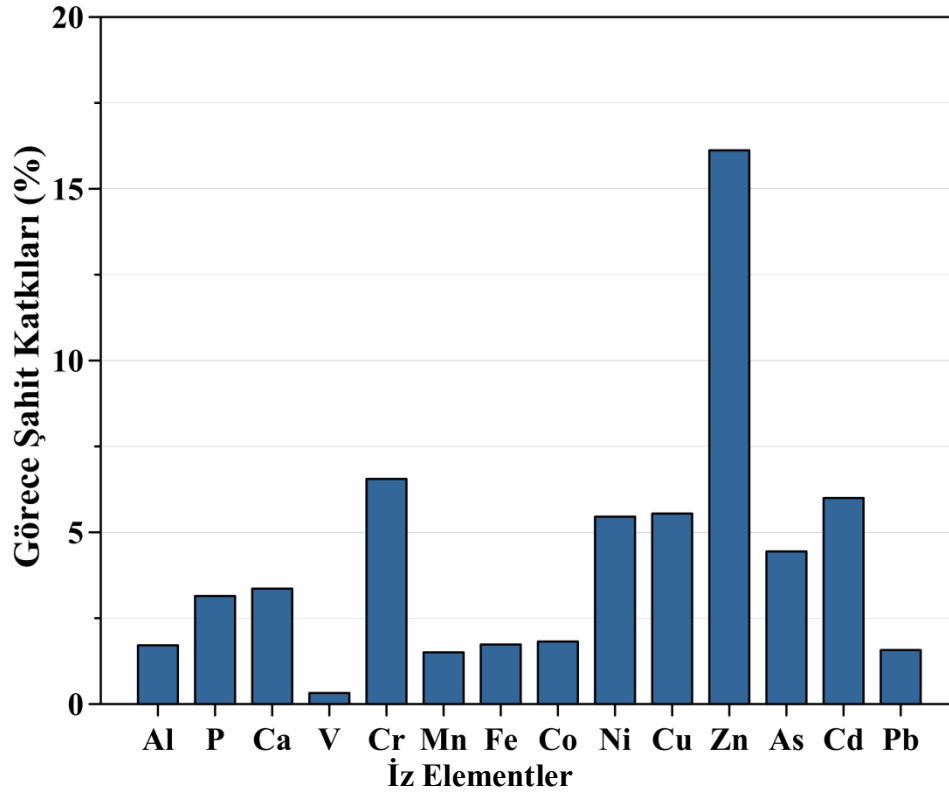
Ortalama şahit değerleri örneklerde belirlenen derişimlerden çıkarılmıştır. Bulk (toptan) filtre şahitlerinde gözlenen ortalama ve belirleme değerleri (standart sapma x 3) Tablo 3.4.4'te sunulmaktadır. En yüksek ortalama şahit değerleri Al, Ca, Fe ve Zn elementlerinde belirlenirken (25, 23, 16 ve 7 ng m⁻³) bu elementler için belirleme düzeyleri sırasıyla 17, 20, 10 ve 7 ng m⁻³ olarak hesaplanmıştır. Co ve Cd elementlerinde belirlenen ortalama şahit değerleriyle belirleme değerleri bir birleriyle kıyaslanabilecek düzeydedir. Her iki element için ortalama şahit ve belirleme değerleri 0,01 ng m⁻³ olarak tespit edilmiştir. Mn, Cr, Cu, Ni ve Pb elementleri için belirlenen ortalama şahit değerleri 0,8 ng m⁻³'den küçükken belirleme değerlerinin 0,4 ng m⁻³'ten daha iyi olduğu gözlenmiştir. Geriye kalan elementler için belirlenen şahit ortalamaları 0,05 ng m⁻³'ten daha azken belirleme değerlerinin 0,04 ng m⁻³'ten küçük olduğu görülmüştür.

Şekil 3.6, toptan (bulk) aerosol örneklerinde belirlenen iz metaller için görece şahit katkılarını göstermektedir. İz metaller (çinko hariç) için belirlenen şahit katkılarının % 7'den daha az olduğu tespit edilmiştir. Görece şahit katkıları Al, Fe, P, Co, Mn, Pb ve V için % 2'den, Ca, P

ve As için % 5'ten, Ni, Cu, Cd ve Cr için % 7'den az hesaplanmıştır. Şahitlerin Zn elementine nerdeyse % 20'ye varan görece katkı yapabileceği gözlenmiştir.

Tablo 3.4.4. Bulk (toptan) filtre şahitlerinde gözlenen ortalama değerler ve belirleme değerleri (standart sapma x 3). Birimler ng m⁻³ cinsinden gösterilmektedir.

Element	Şahit	Belirleme Değeri
Al	25,0	17,0
Fe	16,0	10,0
Ca	23,0	20,0
Mn	0,3	0,2
Cr	0,7	0,3
Co	0,01	0,01
Zn	7,0	7,0
V	0,03	0,02
Ni	0,3	0,2
Cu	0,4	0,3
Cd	0,01	0,01
Pb	0,2	0,1
As	0,03	0,02
P	0,04	0,03



Şekil 3.6. Toptan (bulk) aerosol örneklerinde belirlenen iz metaller için görece şahit katkıları.

3.4.1.3. Suda-Çözünebilir Toplam Azot Ölçer

Suda-çözünebilir toplam azot ölçümü tüm azot formlarının NO'ya çevrilmesi yoluyla yapılmaktadır. Örnek yakma fırınına enjekte edilen numune NO'ya çevrilirken taşıyıcı gaz yardımı ile sürüklenir. NO azot modülünde ozonla karıştırılarak NO₂'ye dönüştürülür ve daha sonra kemilüminesans detektörü vasıtasıyla tespit edilir. Görece şahit katkıları % 7 civarında tespit edilmiştir. TAO için belirleme değeri 80 ng m⁻³ olarak gözlemlenmiştir.

3.4.2. Denizsel Örneklerin Ölçülmesi

3.4.2.1. Fluoremetrik Klorofil-a Ölçümü

Klorofil-a ölçümleri 431 nm'de uyarma ve 669 nm'de yayma dalgalarında Floresan spektrometre (Hitachi Model 3000) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hem asit eklenmeden hem de 2 damla 1 N HCl asit eklendikten sonra yapılmıştır.

3.4.2.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (Pigmentler)

Pigment ölçümleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC-Agilent 1100) C8 kolunu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Santrifüj edilen örnek bir enjektör yardımıyla çekilerek filtreden geçirilip 500 µl örnek viallere alınmış ve üzerine 500 µl 1 M amonyum asetat eklenerek homojen hale getirilmiştir. Daha sonra bu karışımdan 100 µl cihaza enjekte edilerek analiz başlatılmıştır (her bir analiz yaklaşık 39 dakika sürmektedir). Yürütücü fazda % 80 metanol ve %20 1M amonyum asetat (A solventi) ile %100 metanol (B solventi) olmak üzere iki solvent kullanılmıştır. Cihazın çalışma koşulları; akış hızı dakikada 1 ml ve solventlerin kullanım miktarı (dakika; %A solvent; %B solvent) olmak üzere (0;75;25), (1;50;50), (20;30;70), (25;0;100), (32;0;100) olarak özetlenebilir. Sıvı kromatografi cihazının kalibrasyonu için farklı firmalardan satın alınan standartlar kullanılmıştır (klorofil-a, b: Sigma Chemicals; karotenoidler ve klorofil-c: VKI Water Quality Institute, Danimarka). Analizi biten pigmentler daha sonra, literatürdeki çeşitli örneklerde bahsedildiği şekilde, belirli gruplar için belirteç pigmentler göz önüne alınarak sınıflara ayrılmıştır (Tablo 3.4.5, Jeffrey ve diğ. 1997).

Tablo 3.4.5. Pigmentlere göre fitoplanktonların sınıflandırılması.

Pigment	Fitoplankton Sınıfı
Fucoxanthin	Diatom
19'hexonoloxylfucoxanthin	Prymnesiophyceae
Peridinin	Dinoflagellatlar
Chlorophyll-b	Chlorophytes
Zeaxanthin	Cyanophyta,
Buthanoloxyl fucuxanthin	Chrysophyta
Divinyll chlorophyll-a	Prochlorophyceae

3.4.2.3. Akış Sitometrisi

Akış sitometrisi yöntemiyle *prochlorococcus*, *synechococcus* ve *picoeukaryote* gruplarının belirlenmesi, lazer kaynağından yansıyan ışık saçılımının fluoresans detektörleriyle ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Ölçümlerde otomatik örnekleyiciye sahip 3-lazerli Apogee A450-micro Flow-system kullanılmıştır. Glutaraldehidle sabitlenen örnekler enstrümana verilmeden önce yavaşça sallanarak hücrelerin sıvı içinde dağılması sağlandıktan sonra 1,5 mL'lik eppendorf viallerine doldurulmuştur.

Enstrümanın kalibrasyonu 1 µm'lik sentetik tanecikler ve *synechococcus* monokültürüyle yapıldıktan sonra, 60 µL dak⁻¹ hızla örnekler enjekte edilmiştir. Arka plan gürültüsünün önlemek amacıyla kırmızı ışık için 39 eşik değer olarak kullanılmıştır. Parçacıkların tayini sırasıyla 633 nm ve 488 nm dalga boyunda kırmızı ve turuncu ışıkların değişik oranlarda absorpsiyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Klorofil ve phycocyanin kırmızı ışığı soğururken, phycoerythrine'in turuncu ışığı vermesi, hücrelerin içerdikleri pigmentler bakımından ayrılmalarına olanak vermektedir.

3.4.2.4. Oto-Analizör (Besin Tuzları)

Besin tuzlarının (NO₃⁻+NO₂⁻, NH₄⁺, Si(OH)₄ ve o-PO₄³⁻) ölçümünde iki kanallı Technicon A-II model oto-analizör kullanılmıştır. Çok sayıda örneğin devamlı analizine olanak veren bu otomatik sistemde kullanılan ölçüm yöntemleri Technicon firmasının geliştirilmiş ve uluslararası standart ölçüm metotları olarak kabul edilmiştir. Bu standart yöntemlerin dedeksiyon limitleri fosfat için 0,02, nitrat (amonyum için) için 0,05 ve silikat için de 0,1 µM olarak belirlenmiştir.

3.4.2.5. Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Deniz suyu örneklerinde iz metallerin belirlenmesi yukarıda açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir (bkz. 3.4.1.2).

3.4.2.6. CHN Cihazında POK ve POA Ölçümleri

Partikül organik karbon (POK) ve partikül organik azot (POA) analizlerinde Carlo Erba 1108 Model CHN analiz cihazı kullanılır. Analiz öncesinde dondurulmuş filtreler önce 50-60 derecede kurutulur, daha sonra kısa bir süre HCl buharında tutularak filtre üzerindeki karbonat bileşikler uzaklaştırılır. Desikatör içerisinde vakumlanarak tekrar kurutulan filtreler 15-20 mg'lık 4-5 parçaya ayrılarak kalay kapsüller içerisine yerleştirilir ve kapsüllerin ağzı kapatılır. Cihazın örnek haznesi bölümüne yerleştirilen filtre örnekleri, sırayla cihazın oksitleme kolonuna düşer ve oksijen gazı yardımıyla 1020 °C'ye ısıtılır. Açığa çıkan gazlar ve uçucu organikler sırasıyla, cihazın oksitleme ve indirgeme kolonlarından geçer. Metan ve azot gazına dönüştürülen organik madde içerisindeki karbon ve azot bileşikler, TCD detektörü yardımıyla kantitatif olarak ölçülür. Bulunan değerler süzülen su hacmine bölünerek birim hacimdeki POK ve POA miktarları hesaplanır. Elde edilen POK ve POA miktarlarının oranı, örnek içerisindeki organik yapıdaki C/N oranını verir.

3.4.2.7. Göreceli Floresans Ölçümleri

Deniz ortamında yerinde (in-situ) floresans ölçümleri, Sea Bird CTD Prob sistemi ile birlikte kullanılan in-situ fluorometresi ile yapılmıştır. Klorofil dalga boyuna ayarlanan algılayıcıya gelen sinyaller kesintisiz olarak bilgisayar disklerine kayıt edilir. Bu ölçüm sonucu bize, üretken yüzey sularındaki klorofil -a miktarının göreceli dikey dağılımını verir. Ölçümler tüm istasyonlarda gerçekleştirilmiştir.

3.4.2.8. Yüzey Klorofil Ölçümleri

Yüzey klorofil ölçümleri Turner 10AU Saha Fluorometresi aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz ile deniz çalışmaları sırasında gemi hattı boyunca kesintisiz yüzey sıcaklık ve klorofil ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sefer seyir hattı boyunca yapılmıştır.

3.4.2.9. Aerosol Ekleme Deneyleri ve Ölçümler

Atmosferik parçacık ekleme deneyleri yapmak amacıyla her iki istasyondan, 10 m derinlikten yaklaşık 200'er L deniz suyu Nansen'ler yardımıyla alınmış ve anında 200 µm gözenek açıklığına sahip meşten geçirilmiştir. Deneyler sırasında toplanan örneklerde deniz suyu örnekleriyle aynı şekilde, ICP-MS çözünür iz metal tayini ve türleştirilmesi, klorofil göreceli

fluoresans ölçümü, yüksek performans sıvı kromatografisi kullanılarak pigment analizi, oto-analizörde besin tuzu ölçümü, akış sitometrisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.5. Kullanılan Formüller ve Hesaplamalar

3.5.1. Partikül Madde Miktarının Belirlenmesi

Toplanan aerosol numuneleri en az 24 saat boyunca dengeye getirilip (~20 °C ve ~% 50 Bağıl Nem) 0,01 mg hassasiyetli terazi kullanılarak madde miktarı (PM) ölçülmüştür (Koçak ve diğ., 2007). Parçacık yüklü (PY) ve boş (B) filtrelerin ağırlıklarından ve her bir gün süresince belirlenen vakum hacimlerinden (H) yararlanılarak her bir örnek için partikül madde miktarları hesaplanmıştır (bkz. Denklem 1).

$$PM = \frac{(PY - B)}{H} \text{ [DNK. 1]}$$

3.5.2. Suda-çözünebilir Türlerin ve İz metallerin Derişimlerinin Hesaplanması

Bahsi geçen türlerin derişimleri 'D', örneklerin ve şahitlerin ölçülen değerleri sırasıyla ÖD ve ŞD akronimleriyle gösterilebilir. Diğer yandan, seyrelme ve filtrelerden geçirilen hacim sırasıyla S ve H ile gösterilirse derişimler aşağıda verildiği şekilde hesaplanabilir.

$$D = \frac{(\text{ÖD} - \text{ŞD}) \times S}{H} \text{ [DNK. 2]}$$

Diğer yandan suda-çözünebilir organik azotu doğrudan belirleyecek bir teknik olmadığından SÇOA'nın hesaplanması gerekmektedir. Hesaplama nmol m⁻³ biriminde şu şekilde yapılmaktadır

$$S\text{ÇOA} = [S\text{ÇTA} - (\text{Nitrat} + \text{Amonyum})] \text{ [DNK. 3]}$$

SÇOA ve SÇTA sırasıyla suda-çözünebilir organik azot ve suda-çözünebilir toplam azot kastetmektedir.

3.5.3. Görece Boy Dağılımının Hesaplanması

Hem iri hem de ince tanecikli parçacıkların derişimlerinden yararlanılarak görece boy dağılımları hesaplanmaktadır. Kısaca şöyle ifade edilebilir:

$$\text{Görece Katkı (\%)} = \frac{\text{iri veya ince parçacık derişimi}}{(\text{İri} + \text{İnce})\text{parçacık derişimi}} \times 100$$

3.5.4. Çökelme Hızlarının Hesaplanması

Çökelme hızı (V_d), aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hesaplanmıştır (Koçak ve diğ., 2010).

C_{ince} : ilgili iyonun ince parçacıklardaki ortalama konsantrasyonu

C_{iri} : ilgili iyonun iri parçacıklardaki ortalama konsantrasyonu

$$V_d = \left(\frac{C_{\text{ince}}}{C_{\text{ince}} + C_{\text{iri}}} \right) * 0.1 + \left(\frac{C_{\text{iri}}}{C_{\text{ince}} + C_{\text{iri}}} \right) * 2$$

3.5.5. Çökelme Akılarının Hesaplanması

Azot türleri için yağmur hacim ağırlıklı ortalama şu şekilde hesaplanmıştır:

$$C_w = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

C_i : Azot konsantrasyonu ve Q_i : yağış olayı için yağış miktarı

Yaş ve kuru çökelerde azot türlerinin atmosferik akı hesabı Herut ve diğ. (1999, 2002) çalışması esas alınarak yapılmıştır. Yaş çökelerde akı (F_w), yıllık yağış miktarı (P_{annual}) ile ilgilenilen maddenin hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonu (C_w) çarpılarak elde edilmiştir;

$$F_w = C_w \times P_{\text{annual}}$$

Kuru çökelerde akı (F_d) hesabı ise şu şekilde yapılmıştır;

$$F_d = C_d \times V_d$$

C_d : ilgilenilen maddenin atmosferik konsantrasyonlarının ortalaması

V_d : çökelme hızı

Sırasıyla birimler F_d için $\mu\text{mol m}^{-2} \text{y}^{-1}$, C_d için $\mu\text{mol m}^{-3}$ ve V_d için m y^{-1} 'dir.

3.5.6. Hava-kütlelerinin 3-günlük Geri Yörüngelerinin Hesaplanması

Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory; Draxler ve Rolph, 2003) modeli kullanarak hesaplandı. Hesaplamalarda NCEP/NCAR Reanalysis projesi kapsamında üretilen 2,5 derece yatay çözünürlüklü ve dikeyde 18 seviye olan meteorolojik veri setleri kullanıldı. Hava kütlelerinin dikey hareketi yine meteorolojik veri setinin dikey hızları esas alınarak belirlendi. Üretilen geri yörüngelerin kümeleme analizleri k-means metodu kullanarak Statistika paket programında yapılmıştır.

3.5.7. İz Elementlerin Zenginleşme Faktörlerinin Hesaplanması

Zenginleşme faktörü, incelenen elementin toprak kökenli referans elementle arasında bulunan (i) aerosoldeki, (ii) topraktaki derişim oranlarının kıyaslanması yoluyla hesaplanmıştır.

$$ZF_{\text{Element}} = \frac{(C_{\text{Element}}/C_{\text{Ref}})_{\text{Aerosol}}}{(C_{\text{Element}}/C_{\text{Ref}})_{\text{Toprak}}}$$

C_{Element} : İncelenen elementin derişimi.

C_{Ref} : Referans elementin derişimi.

Toprak kökenli elementler ile deniz kökenli elementlerin zenginleşme faktörlerinin hesaplanmasında referans element olarak sırasıyla Al ve Na kullanılmıştır. Elementlerin topraksal ve denizsel oranları için mevcut literatürden yararlanılmıştır. (Koçak ve diğ. 2004a, Andreae ve diğ. 2002, Wedepohl, 1995).

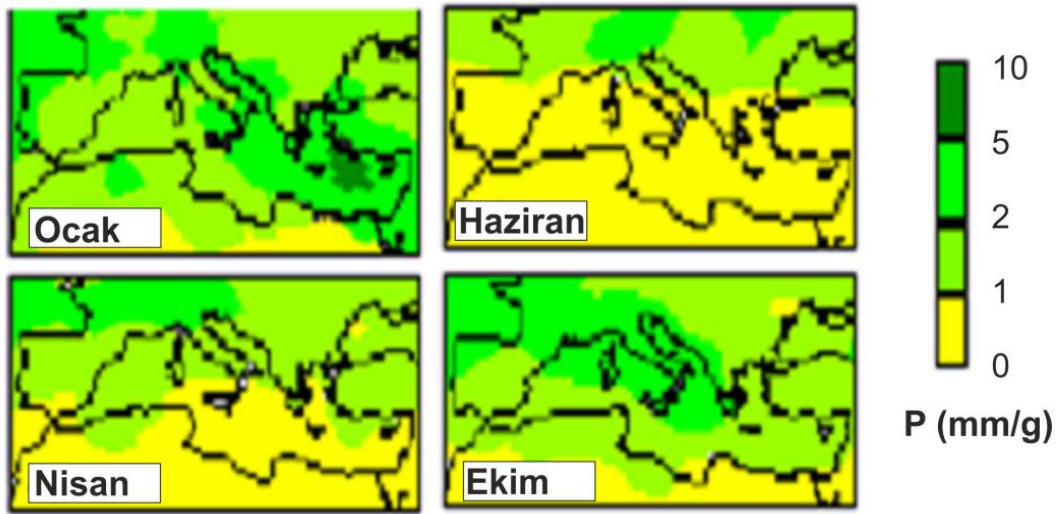
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Meteoroloji

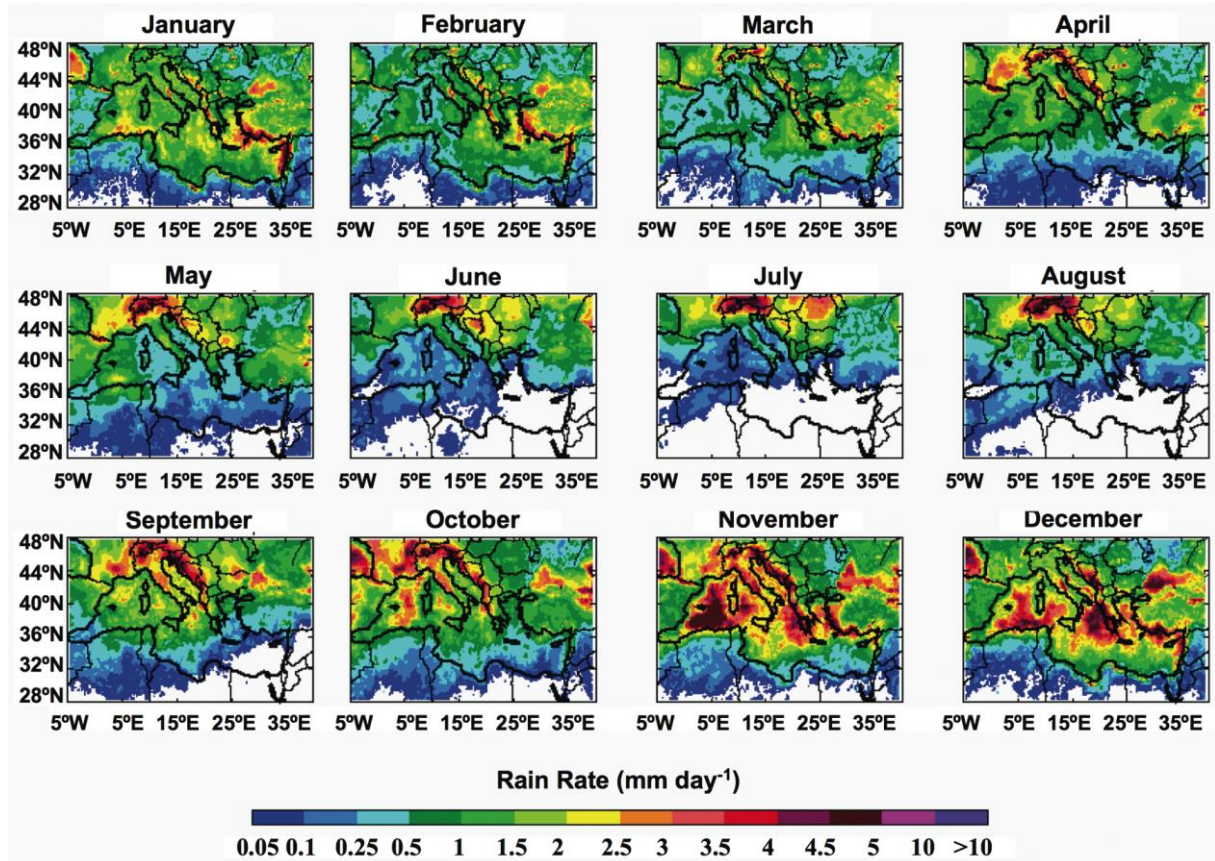
Akdeniz yumuşak, yağışlı kış ayları ve kurak yaz mevsimiyle karakterize edilmektedir. Kış aylarına (Ocak, Şubat, Aralık) yağışlar hâkim olurken yaz ayları (Haziran, Temmuz, Ağustos) kurak ve sıcak geçmektedir. Geçiş mevsimlerinin uzunlukları birbirlerinden farklılık göstermektedir. Göreceli olarak uzun olan ilkbahar (Mart, Nisan, Mayıs) kararsız havaları ve Kuzey Afrika Siklonlarıyla bilinmektedir (Kubilay ve diğ., 2000). Sonbahar mevsimi (Ekim) ise kısa sürüp kararsız havasıyla yazdan kışa geçişiyle tanımlanmaktadır (Brody ve Nestor, 1980). Şekil 4.1.1a ve b'ten görüleceği gibi tüm Akdeniz bölgesi kış ayları süresince ve sonbahar döneminde yağışların etkisinde kalmaktadır. Sonbahara kıyasla, ilkbahar daha az yağış almaktadır. Ne var ki, Akdeniz Bölgesi yaz süresince tamamen kuraklaşmaktadır.

Mersin ili için 2000-2015 dönem için aylık yağışlı gün sayısı, toplam yağış miktarları ve sıcaklık ortalamaları Şekil 4.1.2'te sunulmaktadır. Mersin ilinde belirlenen mevsimsel yağış döngüsünün tüm Akdeniz'de gözlemlenen döngüyle aynı olduğu tespit edilmektedir. Beklendiği gibi, sıcaklıklar ise kış aylarından (10 °C) ilkbahara doğru sürekli bir artış sergilerken en yüksek sıcaklıklar yaz ayları temmuz ve ağustosta (28 °C) gözlemlenmektedir. Eylül ayından itibaren sıcaklıklar aşamalı olarak azalma gösterirken Aralık ayında kış aylarında beklenen seviyelere düşmektedir.

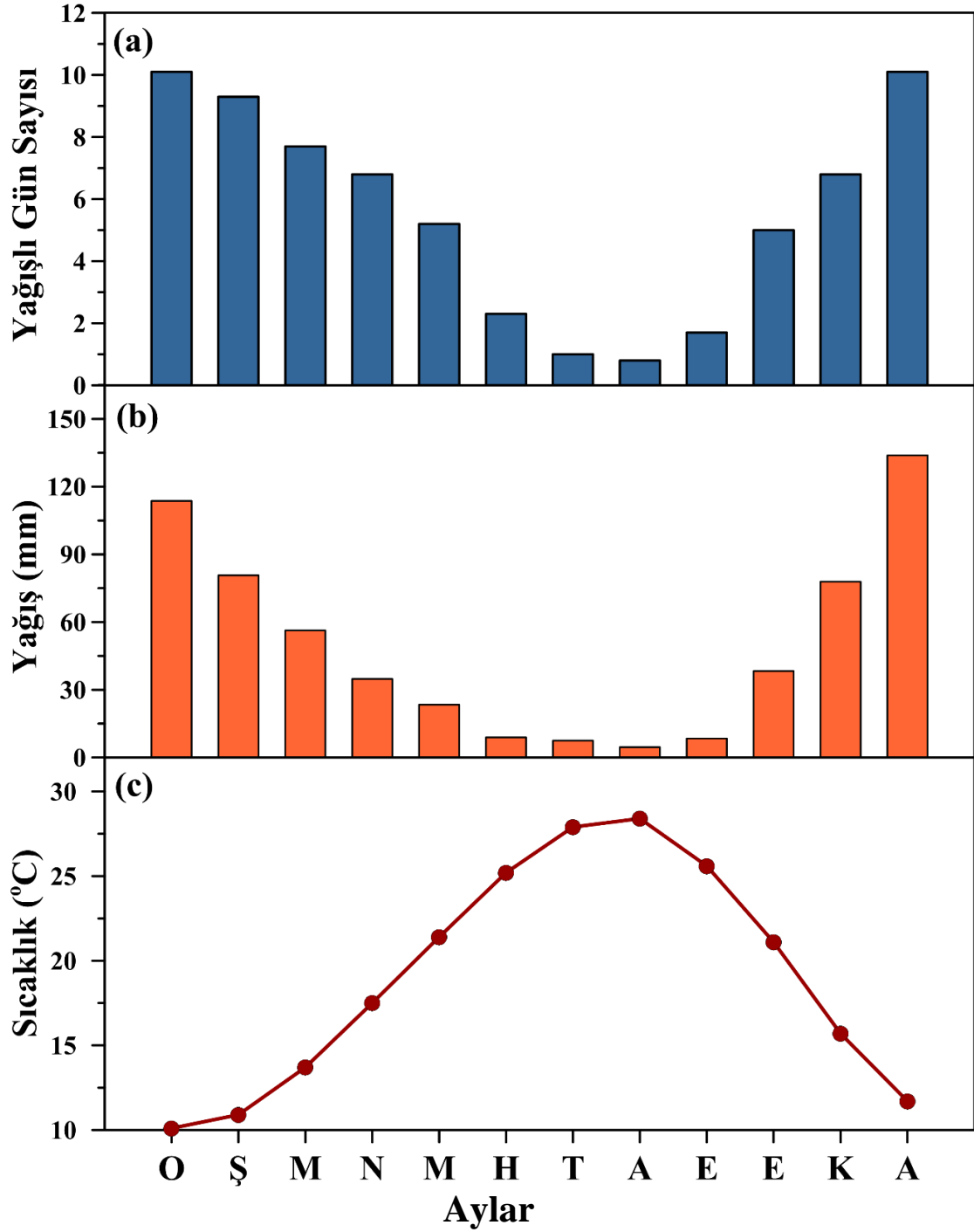
(a)



(b)



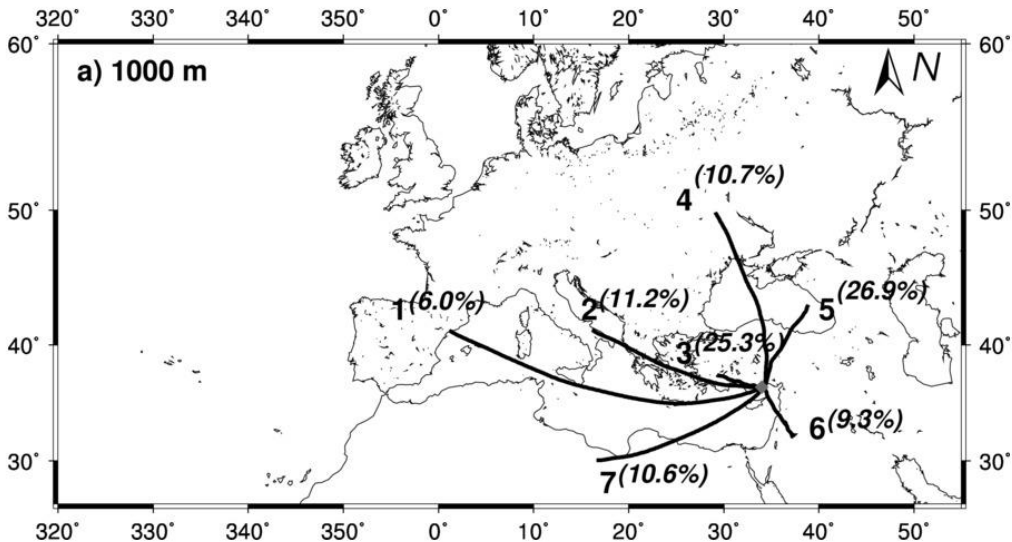
Şekil 4. 1. 1. (a) 1979 ve 1988 tarihleri arasındaki (Moulin ve diğ., 1998) ve (b) 1998-2007 tarihleri arasındaki dönem için (Mehta ve Yang, 2008) aylık yağış miktarları (*mm/g: günlük yağış miktarını göstermektedir).



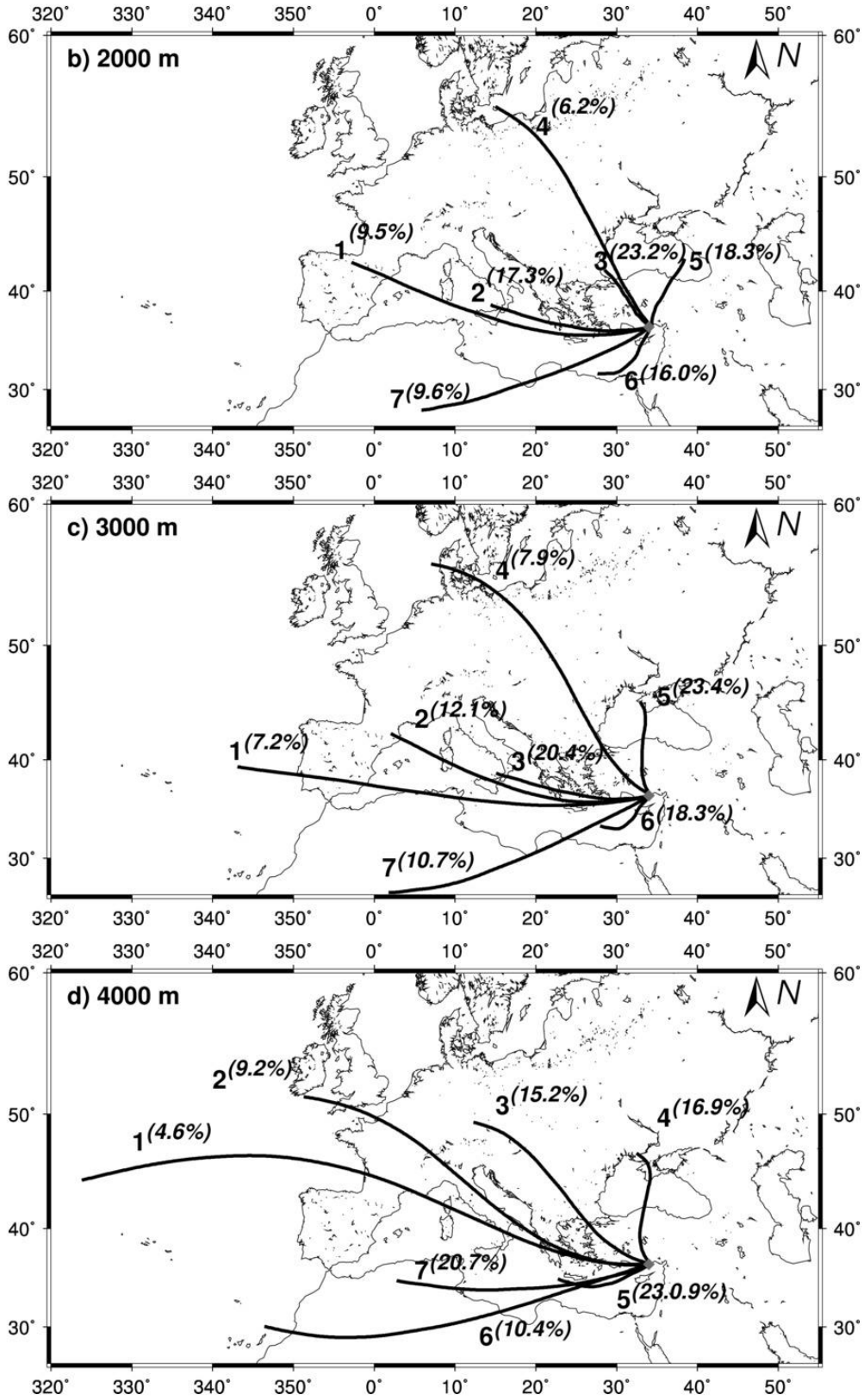
Şekil 4.1.2. 2000- 2015 yılları arasında Mersin meteoroloji istasyonundan elde edilen aylık yağışlı gün sayısı (a), yağış miktarları (b) ve sıcaklık (c) ortalamaları.

4.2. Hava Kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri ve Yığılım Analizi

Hysplit Dağılım Modeli (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory; Draxler ve Rolph, 2003) ile üretilen hava kütleleri (3 günlük geri yörüngeleri) Statistika paket programı kullanarak yapılan yığılım analiz (Cluster Analysis; Dorling ve diğ.,1992) sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Deniz seviyesinden 1000 (Şekil 3a), 2000 (Şekil 3b), 3000 (Şekil 3c) ve 4000 (Şekil 3d) metre yükseklikleri için yapılan analizlerde NASA'nın Hysplit Modeli için oluşturduğu reanalysis veri setlerinden elde edilen 2009-2013 yılları arasını kapsayan her bir gün için Erdemli istasyonuna ulaşan 3 günlük geri yörüngeler kullanılmıştır. Yığılım analizleri yörüngenin geldiği bölge, izlediği yol ve hızı hakkında bilgi edinmek amacıyla uygulanmıştır. Şekil 3'de görüldüğü gibi hava kütlelerinin geri yörüngeleri 7 gruba ayrılmıştır ve yörüngelerin gruplara göre dağılımı yüzde olarak verilmiştir. 1000 m analizinde (Şekil 3a) hava kütleleri Akdeniz (% 6), Avrupa (% 11,2), Türkiye'nin kuzeyi (% 10,7), kuzeydoğusu (% 26,9) ve kuzeybatısı (% 25,3), Sahra (% 10,6) ve Orta Doğu (% 9,3) Çölleri üzerinden gelen hatlar şeklinde gözlenmektedir. Erdemli istasyonuna değişik yüksekliklerde ulaşan hava akımlarının farklılık gösterdiğini söylenebilir. Üst yüksekliklerde Avrupa Kıtası ve Sahra Çölllerinden gelen hava kütlelerinin etkisi artarken, yerel bir başka deyişle kısa mesafelerden gelen hava kütlelerinin etkisinin azaldığı gözlenmektedir ve Orta Doğu Çölü üzerinden gelen hava kütleleri üst yüksekliklerde gözlenmemektedir (Şekil 3b,c,d).



Şekil 4.2.1. 2009-2013 yılları arasında Erdemli istasyonuna her bir gün için (a) 1000 m , (b) 2000 m, (c) 3000 m ve (d) 4000 m'de ulaşan hava kütlelerinin (3 günlük geri yörüngeleri) yığılım analizleri



Şekil 4.2.1. Devamı, 2009-2013 yılları arasında Erdemli istasyonuna her bir gün için (a) 1000 m , (b) 2000 m, (c) 3000 m ve (d) 4000 m’de ulaşan hava kütlelerinin (3 günlük geri yörüngeleri) yığılım analizleri

4.3. Partikül Madde ve Suda-Çözünebilir İyonlar

4.3.1. Genel Karakteristik

Tablo 4.3.1’te Erdemli istasyonda belirlenen PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$ ve eşlik eden iyonlar için istatistiksel özet verilmektedir. Aritmetik ortalamalara eşlik eden standart sapmalardan da anlaşılacağı üzere tespit edilen türler günlük büyük değişimler sergilemektedirler. Akdeniz üzerinde yapılan çalışmalarda benzer günlük değişiklikler daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Mihalopoulos ve diğ., 1997; Güllü ve diğ., 1998; Formenti ve diğ., 2001; Kubilay ve diğ., 2002; Koçak ve diğ., 2004a, b). Tablodan da anlaşılacağı üzere suda-çözünebilir iyonlar ve partikül derişimlerinde zamana bağlı olarak önemli değişkenlikler sergilemektedirler (bkz. Tablo 4.3.1, minimum-maksimum ve standart sapmalar). PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$ kütleleri ve eşlik eden standart saplar sırasıyla $27,0 \pm 22,7$, $17,1 \pm 19,8$ ve $9,9 \pm 7,3 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Gözlenen PM_{10} ’un yaklaşık olarak % 63’ü iri parçacıklara eşlik ederken % 37’si ince taneli aerosollere eşlik etmektedir (Tablo 4.3.1). En yüksek PM_{10} derişimi $341,7 \mu\text{g m}^{-3}$ değeri ile 02 Mart 2014 günü gözlemlenirken % 93’nün iri parçacıklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Aynı gün, Ca^{2+} için belirlenen derişimler en yüksek değerine ulaşmaktadır.

Sülfat, amonyum ve nitrat gibi ikincil aerosoller için belirlenen derişimler ve standart sapmalar sırasıyla 2191 ± 1813 , 418 ± 438 ve $1111 \pm 977 \text{ ng m}^{-3}$. Kalsiyum (özellikle toprak menşeli) ve potasyum (değişik ve farklı aerosollerden etkilenen) derişimleri (\pm standart sapmalar) ise 1367 ± 1344 ve $167 \pm 85 \text{ ng m}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Deniz tuzu menşeli klorür, sodyum ve magnezyum konsantrasyonları (\pm standart sapmalar) 1444 ± 1440 , 1258 ± 930 ve $206 \pm 144 \text{ ng m}^{-3}$ seviyelerinde belirlenmiştir. Kalsiyum ve Potasyum derişiminin sırayla %81 ve % 53’sinin iri parçacıklarla ilgili olduğu tayin edilmiştir. Amonyum ve sülfatın sırasıyla % 96 ve % 70’nin ince taneli parçacıklardan kaynaklandığı gözlenirken derişimlerinin sırasıyla 418 ve 2191 ng m^{-3} olduğu hesaplanmıştır (bkz. Tablo 4.3.1).

Tablo 4.3.1. Partikül madde ve eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.

Aerosol (ng m ⁻³)	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PM
PM₁₀									
Aritmetik Ortalama	1.257,9	206,0	1.367,2	167,1	1.444,1	2.191,3	1.111,2	418,2	27,0
Standart Sapma	929,7	143,8	1.344,0	84,5	1.439,6	1812,7	976,5	438,3	22,7
Minimum	122,7	30,6	242,9	42,7	70,3	157,5	10,1	9,1	3,8
Maksimum	6.792,2	1.096,9	1.7319,8	578,6	1.1813,3	11.662,9	5.483,1	2.959,2	341,8
PM_{10-2.5}									
Aritmetik Ortalama	966,9	157,5	1112,9	88,1	1264,9	649,4	973,8	15,4	17,1
Standart Sapma	721,4	117,7	1204,6	60,9	1273,7	789,1	915,9	17,6	19,8
Minimum	49,6	0,1	129,8	9,2	62,6	56,8	7,7	0,1	0,7
Maksimum	5.043,7	978,2	16.089,9	477,7	11.441,0	9.550,2	5.356,6	124,8	317,5
PM ₁₀ 'a katkı (%)	78	76	81	53	88	30	88	4	63
PM_{2.5}									
Aritmetik Ortalama	291,1	48,5	254,3	79,0	179,3	1541,8	137,3	402,9	9,9
Standart Sapma	434,0	54,1	205,8	53,8	606,8	606,8	143,1	435,4	6,3
Minimum	18,9	0,1	7,3	6,0	0,1	0,1	0,1	1,1	0,9
Maksimum	6.568,1	720,0	2.094,3	334,0	9.917,6	9.917,6	951,1	2.900,6	31,2
PM ₁₀ 'a katkı (%)	22	24	19	47	12	70	12	96	37

PM µg m⁻³ olarak verilirken geriye kalan tüm türler ng m⁻³ birimiyle verilmiştir.

4.3.2. PM₁₀ Kompozisyonun Literatür’de Rapor Edilen Verilerle Karşılaştırılması

PM₁₀ konsantrasyonlarını ve karşılık gelen kimyasal içerikleri karşılaştırmak amacıyla Avrupa’nın ve Akdeniz’in değişik coğrafyalarına ait istasyonların konumları Şekil 4.3.1’de gösterilmektedir. İstasyonların sınıflandırılması esnasında Putuad ve diğ. 2002 dikkate alınmıştır ve gruplandırma aşağıda özetlendiği şekilde yapılmıştır.

- a) *Doğal*: Yoğun kirletici kaynaklardan uzaklık > 50 km,
- b) *Kırsal*: Yoğun kirletici kaynaklardan uzaklık 10-50 km,
- c) *Şehir Kenarı*: Yoğun kirletici kaynaklardan uzaklık 3-10 km,
- d) *Kentsel*: 50 m çapında 2500 araç günde,
- e) *Serbest Troposfer*: Dünyasal karışım tabakasının üzeri (genellik 1000 m’nin üzeri)
- f) *Temiz Bölgeler*: Serbest troposfer, doğal ve kırsal istasyonlar

Yukarıdaki sınıflamalara ek olarak endüstriyel (ağır sanayi yakınındaki) ve trafik (yoğun araç gidiş gelişine maruz kalan) istasyonlar gruplandırılmıştır.

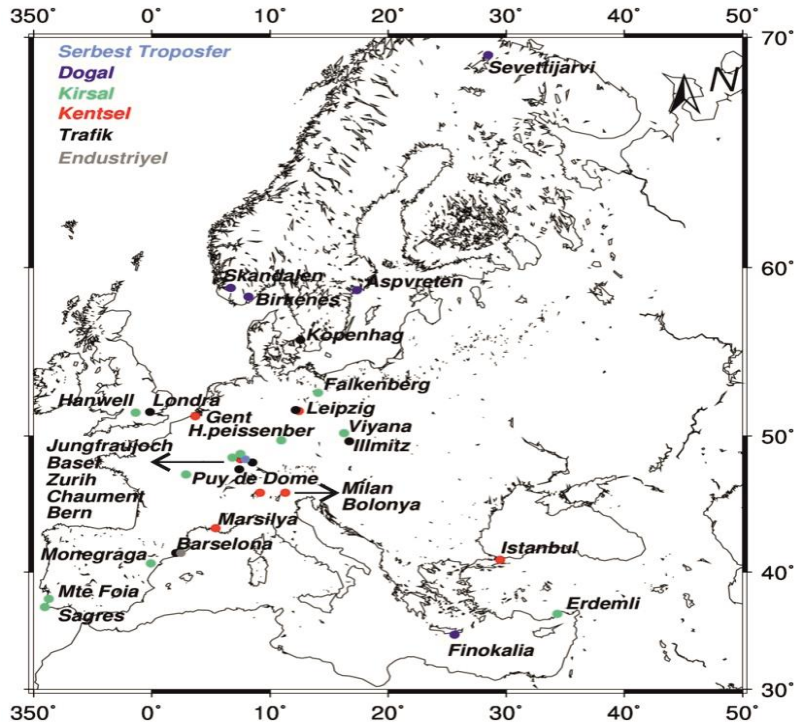
PM₁₀ değerleri sanayi-kent-trafik bölgelerinden kırsal-doğal bölgelere doğru genellikle azalan derişimler sergilemektedir (Şekil 4.3.2). En düşük PM₁₀ konsantrasyonu Jungfraujoch (Serbest troposfer) istasyonunda belirlenirken bunun ana nedeni bahsi geçen mevki’in 3800 m’de konuşlanması olarak verilebilir.

Doğal: En yüksek PM₁₀ değeri Finokalia’da ($\sim 25 \mu\text{g m}^{-3}$) gözlenenden yaklaşık olarak % 20 daha düşük belirlenirken Sevetijarvi, Seadalen ve Birkenes’te gözlenenden en az iki kat daha yüksek olarak gözlemlenmektedir. Finokalia’da gözlenen göreceli yüksek değer Doğu Akdeniz’in az yağmur almasına ve yoğun güneş ışınlarına bağlanabilirken bu iki etmeden dolayı aerosollerin yaş çökmenin azlığıyla etkili bir şekilde atmosferik kompartımandan uzaklaştırılmamasına ve yüksek gazdan partiküle dönüşme oranlarına atfedilebilir. Sevetijarvi, Seadalen ve Birkenes için kimyasal kompozisyon göz önüne alındığında yaklaşık % 40’nın (sülfat, nitrat ve amonyum) ikincil aerosollerden %15-20’sininse deniz tuzundan kaynaklandığı belirtilebilir. Ancak, mineral tozun %10’dan daha az katkı yaparken elemental (kara) karbon katkısı % 5 dolaylarında gözlemlenmektedir (bkz. Şekil 4.3.3).

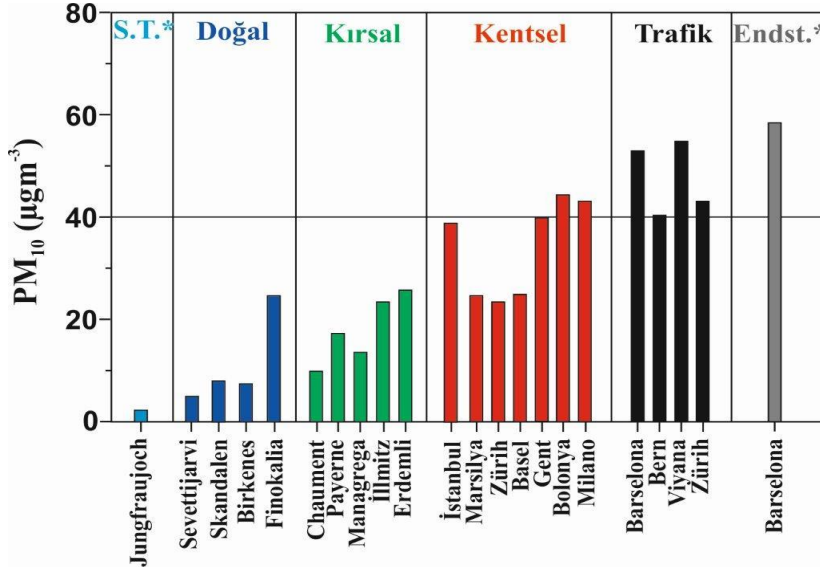
Kırsal: En yüksek PM₁₀ değeri Erdemli’de ($\sim 27 \mu\text{g m}^{-3}$) gözlemlenirken, Avrupa’nın kırsal bölgelerindeki istasyonlarına kıyasla 2 kata kadar (İllmitz hariç) daha yüksek olduğu gözlemlenebilir. Bunun başlıca nedeni Doğu Akdeniz’in çöl fırtınalarının etkisinde kalması (\sim % 49 mineral toz katkısı) ve Erdemli kırsal istasyonunun deniz tuzundan (\sim % 15 deniz tuzu katkısı) ziyadesiyle tesirinde kalmasına atfedilebilir (bkz. Şekil 4.3.3).

Kent: Milano, Bolonya ve Gent ($\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$) şehirlerinde gözlenen PM_{10} derişimi birbirleriyle kıyaslanabilirken Zürih ve Basel belirlenen değerlerin yaklaşık iki kadar daha yüksek gözlenmektedir. Bolonya ve Gent Zürih ve Basel şehirlerinin kimyasal ana bileşenini ikincil aerosoller oluştururken ($\sim 40-45$: sülfat, nitrat ve amonyum) mineral toz katkısı % 12'yi geçmemektedir. Genel olarak aerosol kompozisyonun % 10-15 organik karbon açıklarken elemental karbon yaklaşık olarak % 8 katkı yapmaktadır (bkz. Şekil 4.3.3).

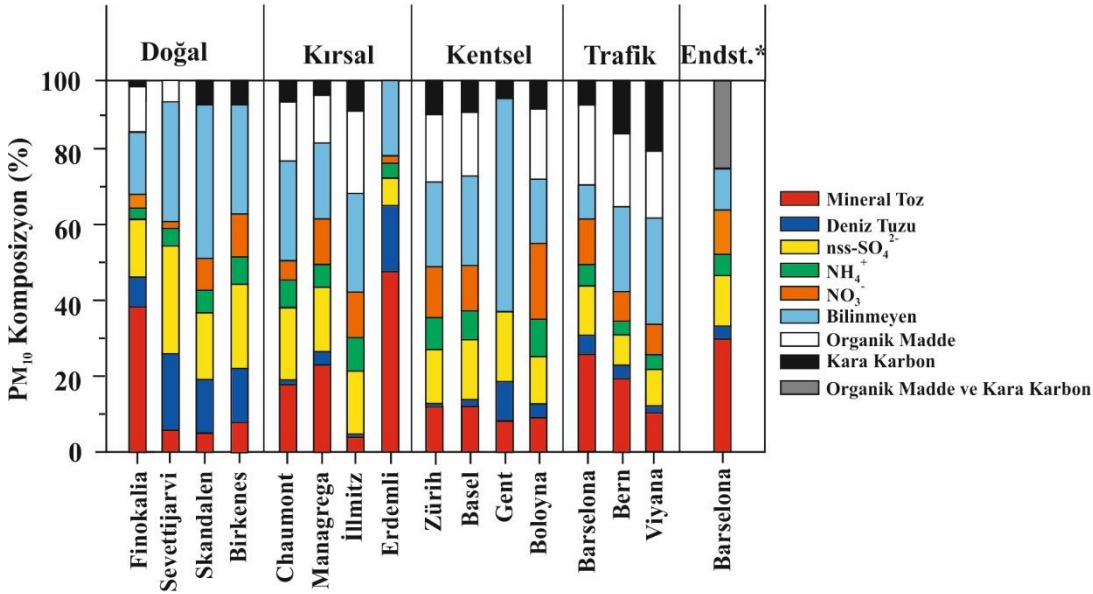
Trafik: Belirlenen PM_{10} seviyesi Barselona ve Wien ($\sim 55 \mu\text{g m}^{-3}$) için nerdeyse aynı derişimde gözlemlenirken Berlin ve Zürih'te belirlenen PM_{10} ($\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$) konsantrasyonları ile karşılaştırılabilir. Berlin ve Wien kentlerinin elemental karbondan (~ 20) oldukça etkilendiği gözlemlenirken ikincil aerosollerin katkısının aynı oranda olduğu belirlenmektedir. Her iki istasyonda organik karbon yükünden ~ 15 oranında etkilenirken Berlin Wien'e kıyasla mineral tozdan yaklaşık iki kat (~ 15) daha fazla etkilenmektedir. Diğer yandan, Barselona'nın Kuzey Afrika çöllerine yakınlığından dolayı mineral tozdan daha fazla (~ 27) etkilendiği de dikkat çekmektedir (bkz. Şekil 4.3.3).



Şekil 4.3.1. PM_{10} konsantrasyonları ve kimyasal içerikleri karşılaştırmak amacıyla Avrupa'nın ve Akdeniz'in değişik bölgelerinde kullanılan istasyonların coğrafi konumları.



Şekil 4.3.2. Avrupa Akdeniz üzerinde gözlemlenen PM₁₀ derişimleri. S.T* ve Enst.* sırasıyla serbest troposfer ve Endüstriyel istasyonları tanımlamaktadır.



Şekil 4.3.3. Avrupa ve Akdeniz üzerinde gözlemlenen PM₁₀'un kimyasal kompozisyonu.

4.3.3. Erdemli'de Gözlenen Yeni ve Tarihi PM₁₀ Kompozisyonun Karşılaştırılması

Tablo 4.3.2'de Erdemli'de gözlenen yeni (Ocak 2014-Nisan 2015) ve tarihi (Mart 2001-Nisan 2002) PM₁₀ miktarı ve PM₁₀ kompozisyonun karşılaştırılması sunulmuştur. On üç yıllık zaman zarfında, PM₁₀ kütle derişiminin % 25 düştüğü gözlemlenmiştir. Bu belirgin düşüşün ana nedenini veya nedenlerini anlamak adına mineral toz, deniz tuzu, nssSO₄²⁻, NO₃⁻ ve NH₄⁺ arasındaki fark alınmıştır [Yeni – Tarihi]. Tabloda belirtilen sırayla başlanırsa, mineral tozun dramatik bir düşüş göstermediği söylenebilir. Cesari ve diğ. (2012) yaptıkları

çalışmada toprak menşeli katkıyı hesaplarken referans elementin seçiminin önemini vurgularken, element seçimine bağlı olarak da belirsizliğin % 100'e varabileceğini göstermişlerdir. Diğer yandan, kaynağa ve çalışma dönemine bağlı olarak kullanılan katsayılar da belirsizliklere neden olabilir. Bu belirsizlikler ve yeni çalışmanın daha fazla kış ayını kapsamaması bu farkın nedenleri olarak ileri sürülebilir. Diğer yandan iki dönem arasında deniz tuzu derişimlerinde büyük fark gözlemlenmektedir. Bunun başlıca nedeni, örnekleme kulesinin dalga kıran liman bölgesinden daha sakın bir alana taşınması ve yüksekliğinin artırılması olabilir. Diğer bir dikkate değer değişim ise ikincil aerosollerin konsantrasyonlarının son 13 yıl içerisinde şiddetli düşüşler sergilemeleridir. EMEP'in (2016) yayınlamış olduğu rapor ikincil aerosol derişimlerin 1990'lar ile 2010'lar arasında % 50'lere varan düşüşler sergilediklerini ortaya koymuştur. Erdemli istasyonunda $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- ve NH_4^+ için düşüşler sırasıyla % 55, % 42 ve % 51 olarak tespit edilmiştir.

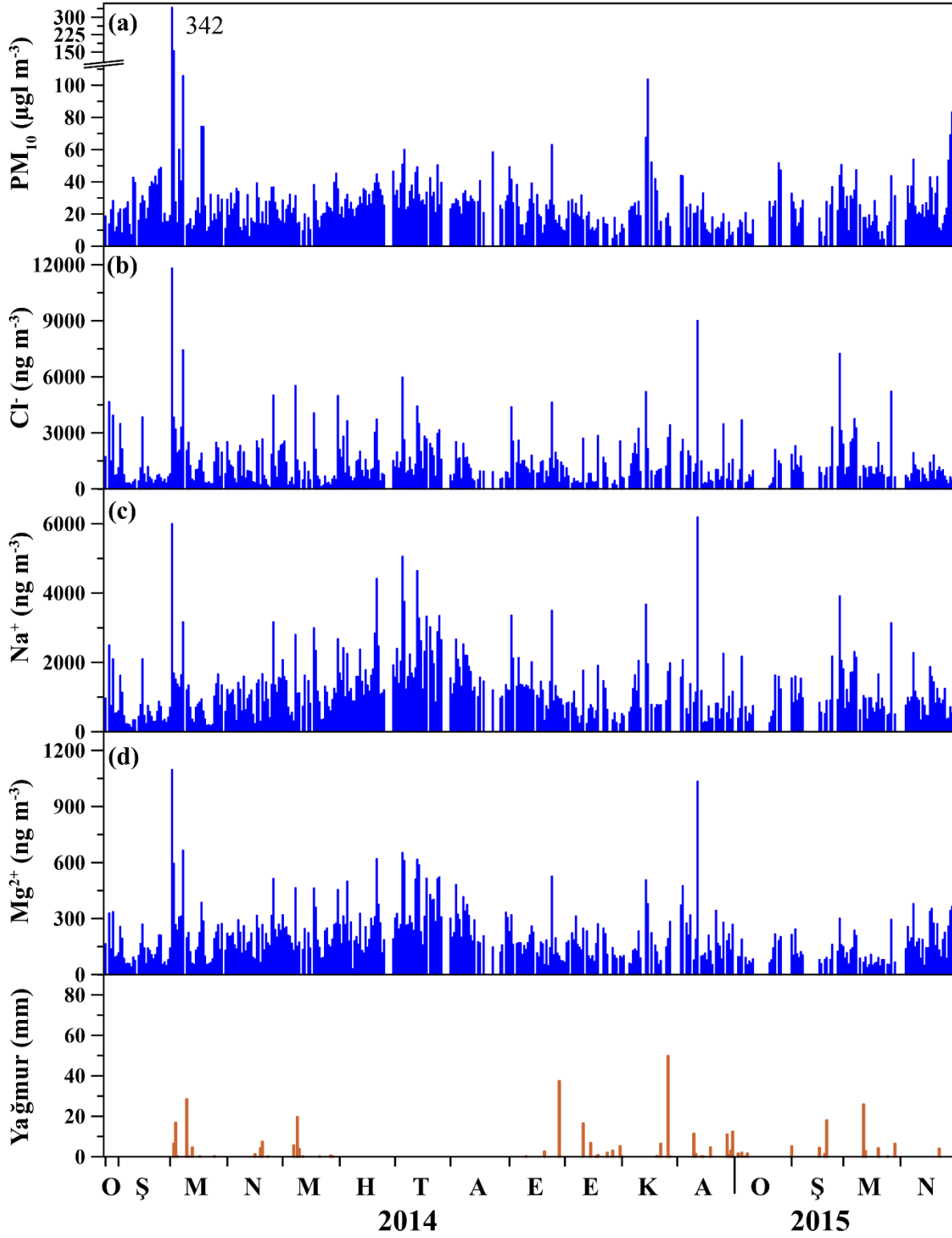
Tablo 4.3.2. Erdemli için en son elde edilen ve tarihi PM_{10} kütle derişimleri ve karşılık gelen kimyasal kompozisyon (birimler $\mu g m^{-3}$ olarak gösterilmiştir).

	Bu Çalışma	Erdemli ¹	Fark
PM_{10}	27,0	36,4	-9,4
Mineral Toz	13,21	14,35	-1,14
Deniz Tuzu	4,08	11,13	-7,05
$nssSO_4^{2-}$	1,88	4,15	-2,27
NO_3^-	1,11	1,86	-0,75
NH_4^+	0,42	0,85	-0,40

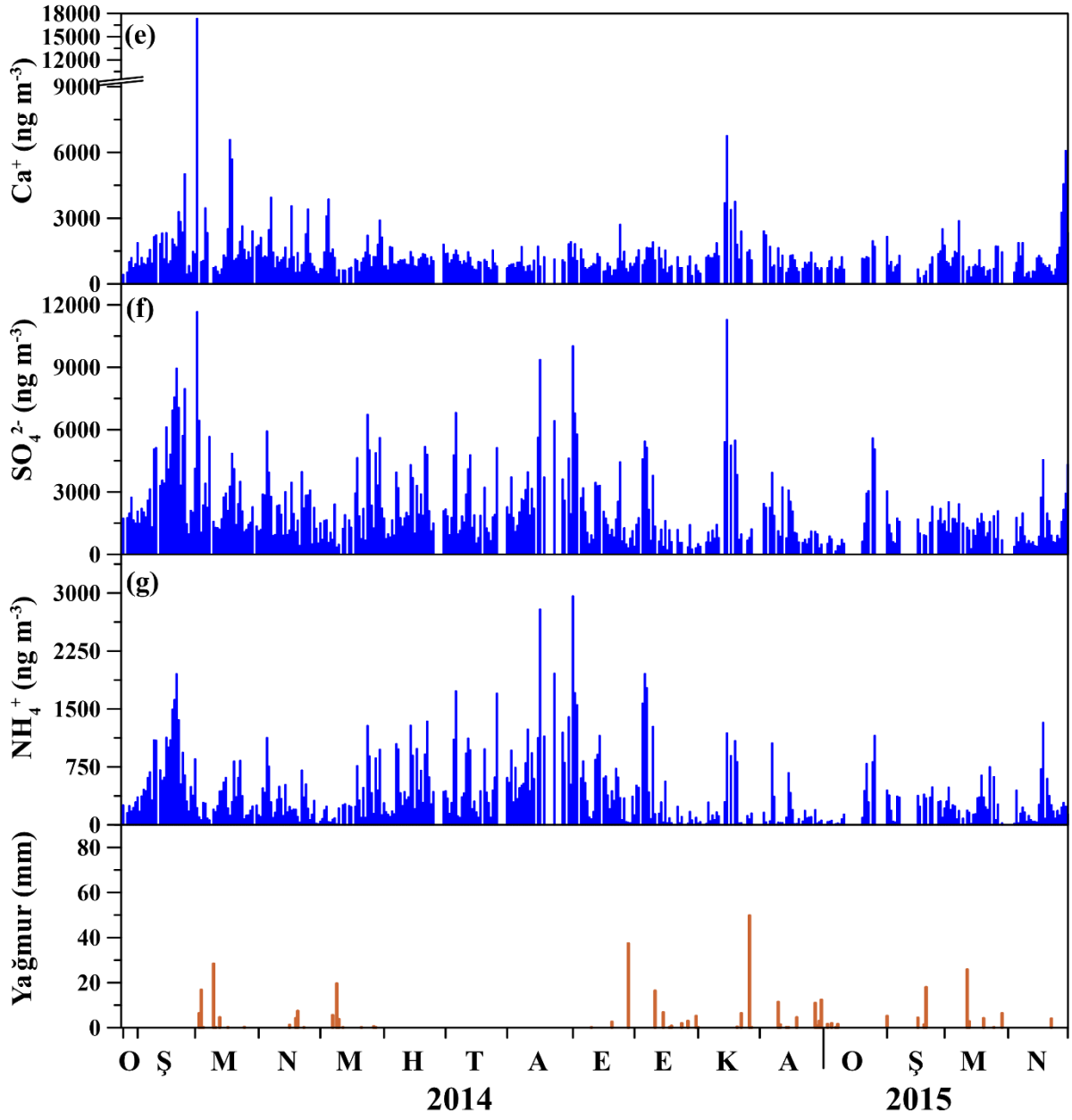
¹Koçak ve diğ. (2007b).

4.3.4. PM_{10} ve Suda-Çözünebilir İyonların Günlük Değişim

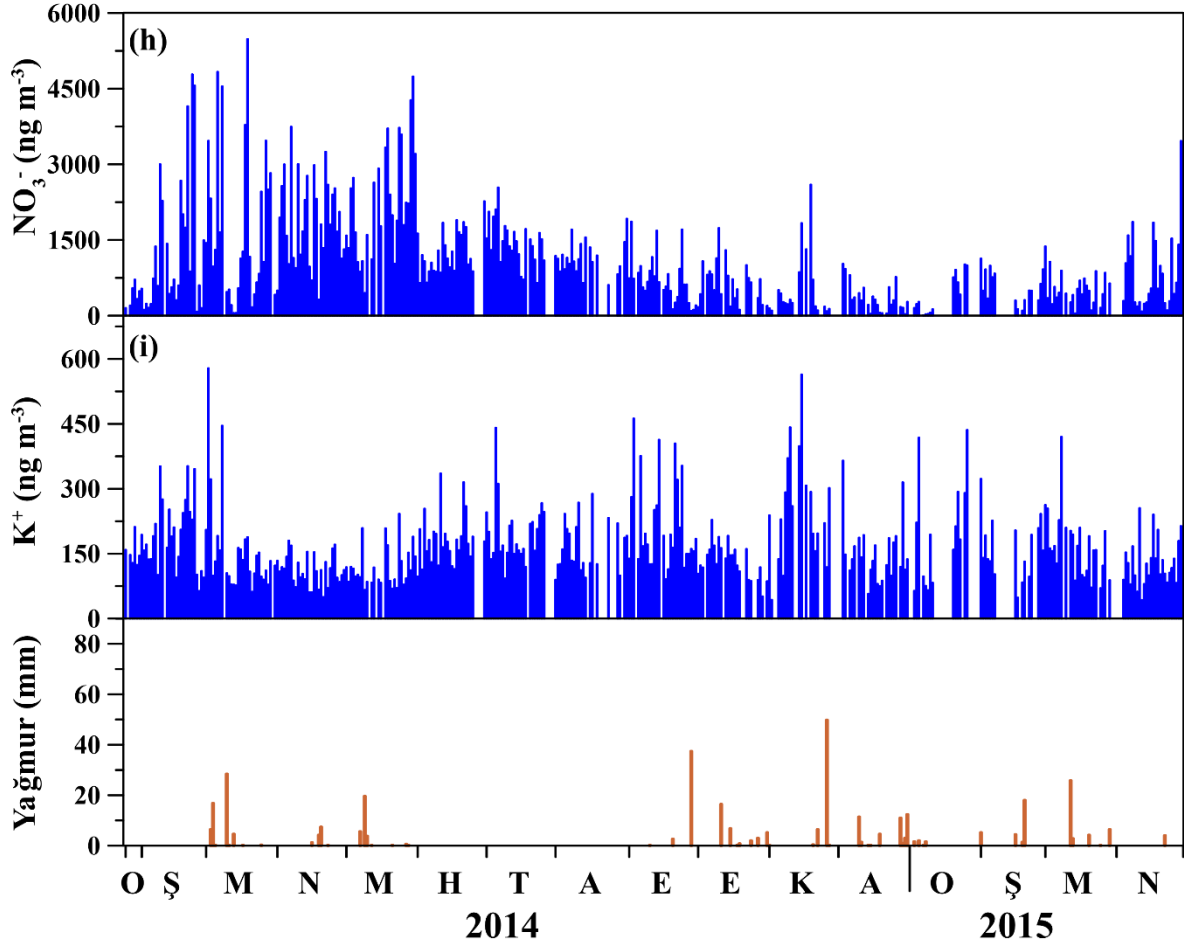
PM_{10} ve suda-çözünebilir iyonların günlük değişimi ve buna eşlik eden yağmurlar Şekil 4.3.4'de sunulmuştur. Verilen şekillerden de anlaşılacağı gibi, PM_{10} ve suda-çözünebilir iyonların derişimleri bir günden diğerine çok büyük değişimler göstermektedir. Gözlenen günlük değişim bir kaç mertebeyi bulabilmektedir. PM_{10} ve suda-çözünebilir iyonların benzer şekilde büyük değişim gösterebildikleri hem Batı hem de Doğu Akdeniz üzerinde yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Güllü ve diğ., 1998; Artimoto ve diğ., 2001; Mihalopoulos ve diğ., 1997; Bardouki ve diğ., 2003; Viana ve diğ., 2002; Koçak ve diğ., 2004; 2007a, b).



Şekil 4.3.4. Erdemli’de Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında ölçülen PM_{10} ($\mu g m^{-3}$) ve suda-çözünebilir iyonların ($ng m^{-3}$) günlük derişimleri ve aynı tarihlere ait günlük yağmur miktarları (mm). (a) PM_{10} , (b) Cl^- , (c) Na^+ , (d) Mg^{2+} , (e) Ca^{2+} , (f) SO_4^{2-} , (g) NH_4^+ , (h) NO_3^- ve (i) K^+ .



Şekil 4.3.4. Devamı

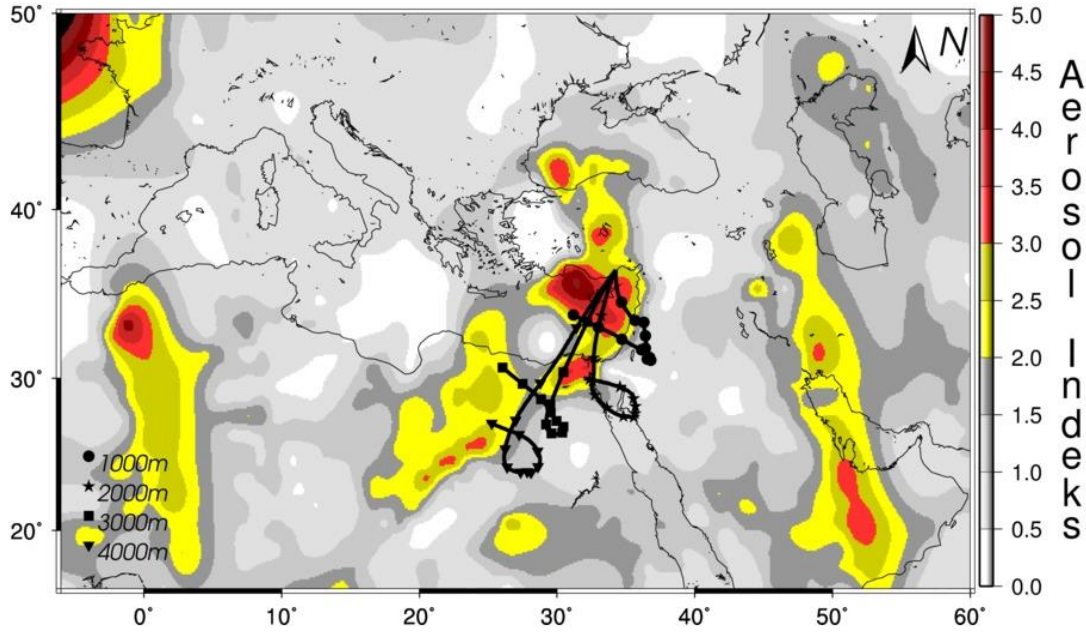


Şekil 4.3.4. Devamı

Bu çalışmalar günlük derişimlerin bir çok parametreden etkilendiği sonucunu ortaya koymuştur: i) meteorolojik parametreler (yağmur, sıcaklık, rüzgâr hızı ve yönü gibi), ii) hava kütlelerinin geliş yönündeki değişim, iii) kimyasal tepkimeler ve iv) emisyon gücü.

Genelleme yapılacak olursa, hem PM_{10} hem de suda-çözünebilir iyonlar en düşük konsantrasyonlarını yağışların olduğu günlerde göstermektedir. Örneğin, en düşük PM_{10} derişimi $3,8 \mu g m^{-3}$ 'lük değer ile iki gün üst üste yağmurun gözlendiği 21 Mart 2015 tarihinde tespit edilmiştir. Diğer yandan, çalışma boyunca gözlenen en yüksek PM_{10} konsantrasyonu $342 \mu g m^{-3}$ 'lük değerle 2 Mart 2014 tarihinde gözlemlenirken, $318 \mu g m^{-3}$ 'nın (% 93) iri parçacıklara eşlik ettiği belirlenmiştir. Bahsi geçen günde, kalsiyum derişimi $18.000 ng m^{-3}$ 'ü bulunmuştur. Şekil 4.3.5, 2 Mart 2014 tarihinde Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin (1, 2, 3 ve 4 km yükseklikte) 3 günlük geri yörüngelerini ve OMI (Ozone Mapping Instrument) Aerosol İndeksi'ni (AI) göstermektedir. Şekilden de gözlemleneceği üzere, tüm hava kütleleri güneyden taşınım gösterirken 1 km yükseklikten gelen hava kütlelerinin Orta Doğu çölleri üzerinden, geri kalan hava kütlelerininse Kuzey Afrika (Sahra)'dan kaynaklandığını

belirlenmektedir. OMI-AI uydu görüntüleri Orta Doğu ve Kuzey Doğu Akdeniz (Erdemli örnekleme sahası dâhil) üzerinde, 30-40° enlem ve 30-40° boylam arasında, yoğun toz bulutunun yayıldığını işaret etmektedir. Ayrıca aynı uydu görüntüsü Kuzey Afrika ve Kuzey Doğu Akdeniz üzerinde, 20-40° enlem ve 10-40° boylam arasında, yoğun toz aktivitesini belirtmektedir. Hava kütleleri ve uydu görüntüsüne dayanarak hangi çöl bölgesinin etkisinde kaldığı açıklığa kavuşturulamamasına rağmen bulgular, yer ölçümlerinin yoğun mineral toz epizodunun etkisinde olduğunu doğrular niteliktedir.



Şekil 4.3.5. 2 Mart 2014 tarihinde Erdemli istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri ve OMI-AI (Ozone Mapping Instrument-Aerosol Indeks).

Şekil 4.3.5’de göz önüne alınarak suda-çözünebilir iyonlar kısaca aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

(a) Deniz Tuzu Menşeli İyonlar (Cl^- , Na^+ ve Mg^{2+}): Deniz tuzu menşeli suda-çözünebilir aerosol iyonları Cl^- , Na^+ ve Mg^{2+} (Şekil 4.3.4.b, c, d) hem en yüksek hem de en düşük derişimlerini özellikle kış ve geçiş mevsimlerinde sergilemektedir. Bilindiği üzere, deniz tuzu serpintisi deniz yüzeyinde gerçekleşirken rüzgârlar sonucu deniz suyunda çözünen havanın patlaması ile oluşmaktadır (O’Dowd ve diğ., 1997). Bu kabarcıklar özellikle en az $3-4 \text{ m s}^{-1}$ hızındaki rüzgârların kırdığı beyaz köpüklerle dalgalarda oldukça yoğun gözlemlenmektedir (O’Dowd ve diğ., 1997). Bu günlük değişim, rüzgâr hızı, yağmur ve rüzgâr yönü gibi yerel meteorolojik parametrelere atfedilebilir. Hem kış hem de geçiş mevsimleri kararsız

havalarıyla tanımlanırken fırtınaların sıkça oluşmasına ve yağmurlarla parçacıkların uzaklaştırılmasına neden olmaktadır. Ancak beklenmedik bir şekilde yaz ayında, göreceli yüksek derişimler de sergilediklerinin altı çizilmelidir. Dolayısıyla, deniz tuzu menşeli suda-çözünebilir iyonların günlük değişimleri yukarda sıralanan nedenlere dayandırılabilir.

(b) Toprak Kökenli Ca^{2+} : Toprak kökenli suda-çözünebilir kalsiyum (Şekil 4.3.4.e) en düşük değerleri kış aylarında göstermekteyken en yüksek derişimleri geçiş mevsimlerinde göstermektedir. Kışın tespit edilen derişimler 200 ng m^{-3} 'e kadar düşerken bunun başlıca nedeni iri parçacıklara eşlik eden toprak kökenli parçacıkların yağmurlarla etkili bir şekilde atmosferik kompartımandan uzaklaştırılması olarak ileri sürülebilir (Koçak ve diğ., 2004a). Literatürde malumatı verildiği üzere, geçiş mevsimleri önemli miktarda yağış almasına rağmen toprak menşeli aerosoller en yüksek değerlerine bu dönemde ulaşmaktadır (Kubilay ve Saydam, 1995; Alpert ve Ziv, 1989, Moulin ve diğ., 1998; Kubilay ve diğ., 2000). Bunun başlıca nedeni bu dönemlerde hava kütlelerinin Kuzey Afrika ve Orta Doğu çöllerinden oldukça yüksek miktarda mineral tozu bölgeye epizodik darbeler halinde taşınmasıdır (Koçak ve diğ., 2012, bkz. Şekil 4.3.5). Diğer yandan, yaz aylarında gözlenen derişimler, kışa kıyasla daha yüksek gözlemlenirken bunun başlıca nedeni kurak yaz aylarında lokal toprakların kuruyarak süspanse olmasıdır.

(c) İkincil Aerosoller suda-çözünebilir SO_4^{2-} ve NH_4^+ : Suda-çözünebilir sülfat (Şekil 4.3.4.f) ve amonyum (Şekil 4.3.4.g) genellikle en düşük derişimlerini kış aylarında göstermektedirler. Bunun başlıca nedeni kışın yağın yağmurlar ve fotokimyanın azalması olarak ileri sürülebilir. Düşük sıcaklık ve ışık fotokimyasal tepkimelerin yavaşlamasına sebep olmaktadır (Mihalopoulos ve diğ., 2007). Bu anyonların derişimleri yaz aylarında en yüksek değerlerine ulaşmaktadır. Gözlemlenen artışların nedeni ise yazın artan fotokimya ve yağışların eksikliğidir.

(d) Suda-çözünebilir NO_3^- ve K^+ : Suda-çözünebilir nitrat (Şekil 4.3.5.h) görece yüksek değerlerini hem geçiş hem de yaz döneminde sergilemekteyken en düşük derişimlerini yağışlı kış günlerinde göstermektedir. Geçiş ve yaz aylarında tespit edilen görece yüksek değerler asidik azotlu gazlarla alkalın mineral tozun ve deniz tuzunun arasındaki tepkimeler verilebilir. Suda-çözünebilir potasyum (Şekil 4.3.4.i) hem doğal hem de insan menşeli aerosollerden kaynaklanabilir. Bunların başlıca kaynakları şöyle sıralanabilir: deniz tuzu, mineral toz, bitki örtüsünün yanması, katı fosil yakıtlar. Örneğin, geçiş mevsimlerinde mineral tozdan

etkilenirken deniz tuzundan da hem kışın hem de geçiş mevsimlerinde ziyadesiyle gözlenen konsantrasyonlar etkilenebilmektedir.

4.3.5. Suda-Çözünebilir İyonların Mevsimsel Değişim

Suda-çözünebilir iyonların aylık ortalamaları Şekil 4.3.6'de ve bu ortalamalara eşlik eden standart sapmalar Tablo 4.3.3.'de sunulmuştur. Mevsimsel döngüler göz önüne alındığında, suda-çözünebilir iyonlar aşağıda verilmiş olan gruplara ayrılabilir:

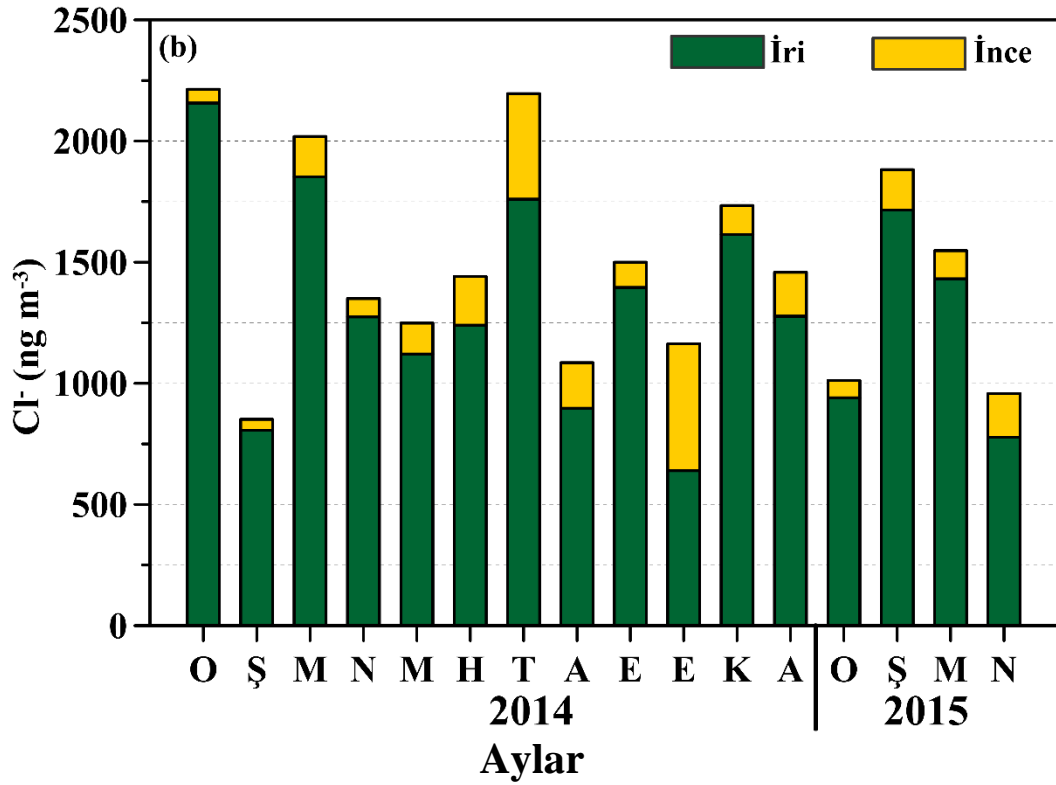
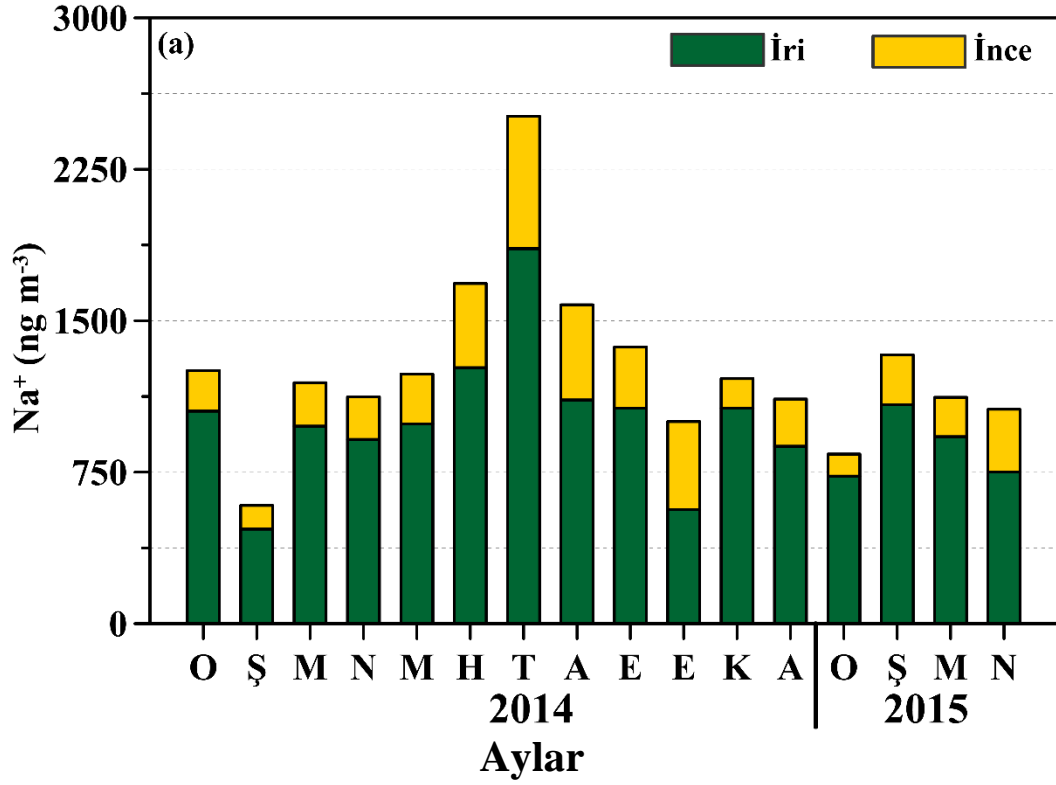
a) Deniz Tuzu (Cl^- , Na^+ ve Mg^{2+}) Menşeli Suda-çözünebilir İyonlar: Beklenmedik bir şekilde deniz tuzu kökenli suda-çözünebilir iyonların derişimi en yüksek Haziran-Temmuz-Ağustos aylarında tespit edilmiştir. Yaz aylarında gözlenen ortalama aylık konsantrasyonlar kış aylarına kıyasla yaklaşık 1,5 kat daha yüksek belirlenmiştir. Haziran-Temmuz-Ağustos döneminde rüzgâr şiddeti ve yönü incelendiği zaman, en şiddetli yerel rüzgârların (ortalama 7 m/s) % 93'ünün güney ve güney-batılı olduğu görülmüştür. Ne var ki, kış aylarında güneyli rüzgârlar oldukça azalmıştır. Örneğin, Ocak 2016 kışında en şiddetli rüzgârların hızı 6 m/s'ye düşerken, sadece % 15'nin güneyli olduğu belirlenmiştir.

b) Toprak (Ca^{2+}) Menşeli Suda-çözünebilir İyon: Toprak menşeli suda-çözünebilir Ca^{2+} katyonu da mevsimsel büyük değişimler sergilemektedir. Özellikle kışın düşük değerler gösterirken göreceli daha yüksek konsantrasyonları yaz aylarında göstermektedir. Ne var ki, aylık en yüksek derişimlere geçiş mevsimlerinde (özellikle Mart ve Nisan) ulaştığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak Kasım ayında da yüksek değerler sergilediğinin altı çizilmelidir. Kışın gözlenen düşük değerler atmosferik parçacıkların yaş çökmeyle uzaklaştırılması olarak gösterilebilir. Daha önce de vurgulandığı üzere geçiş ayları toz taşınımının sıkça gözleendiği mevsim olarak nitelendirilmişti, dolayısıyla bu mevsimde gözlenen yüksek değerler mineral tozun Sahra ve Orta Doğu Çöllerinden bölgeye girişine atfedilebilir. Kasım ayı kış ayı olarak karakterize edilmesine karşın, toz olaylarından etkilenen bir ay olduğu daha önceki çalışmalarda ortaya konmuştur (Koçak ve diğ., 2004b).

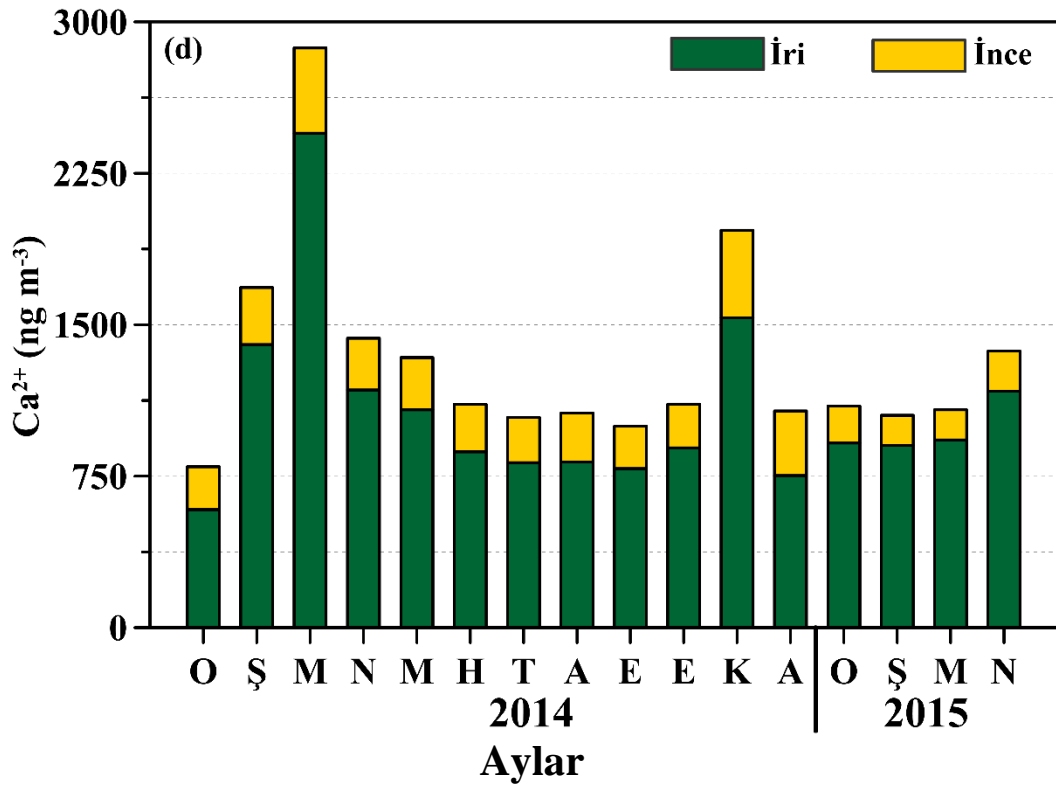
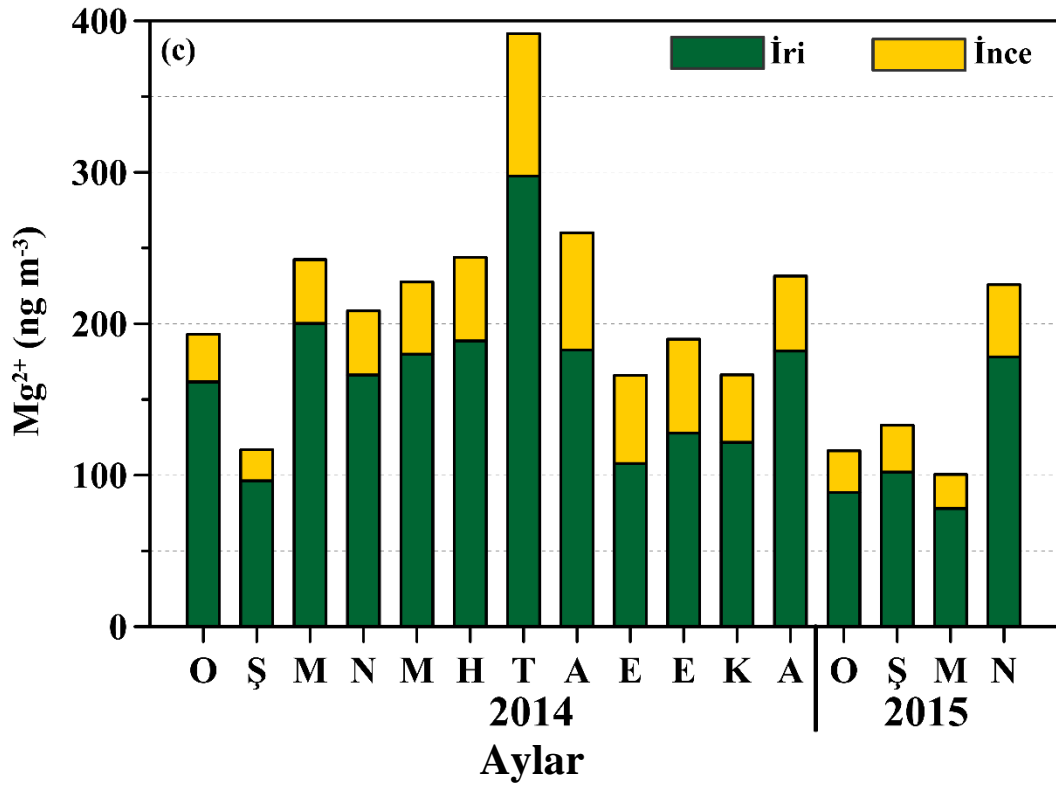
c) Kirletici Kökenli Suda-çözünebilir Amonyum ve Sülfat: Suda-çözünebilir amonyum ve sülfat, genellikle en düşük derişimlerini kış aylarında gösterirken en yüksek değerlerini yaz aylarında sergilemektedir. Örneğin, Aralık ayında amonyum ve sülfat derişimleri sırasıyla 200 ve 100 ng m⁻³ seviyelerine kadar düşmüştür. Diğer yandan (Şubat 2014 hariç) kış aylarından geçiş mevsimlerine doğru artış gösterirlerken yine geçiş mevsimlerinden yazaya doğru kademeli

olarak konsantrasyonlarında artışlar ortaya koymaktadırlar. Yaz aylarında belirlenen derişimlerin genellikle ortalama değerlerin 2 katını geğtiği belirlenmektedir. Kıştan yazaya doğru artış şu parametrelere atfedilebilir: fotokimya, yağmur ve hava kütlelerindeki değişim. Örneğin, yaz aylarında gaz SO₂'nin aerosol SO₄²⁻'ye dönüşmesi başlıca homojen tepkime ile geręekleşmektedir (Luria ve diğ., 1996). Bu yükseltgenme kısaca şöyle özetlenebilir [SO₂+OH→H₂SO₄+HO₂]. Yaz aylarında solar ışık şiddetinin yükselmesi fotokimyasal OH⁻ radikal oluşumunu ve dolayısıyla SO₂'nin gazdan parçacığa (yani sülfata) dönüşmesini artırmaktadır. Örneğin, Erduran ve Tuncel (2001) Doğu Akdeniz üzerinde yaptıkları çalışmada gaz SO₂'nin parçacık SO₄²⁻'ye dönüşümünün kışın düşük ve yazın yüksek olduğunu göstererek güçlü bir mevsimsel döngüye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Diğer yandan, nerdeyse tamamen kurak yaz aylarında parçacıkların yaşam süresi yağışların yoksunluğundan dolayı artmakta ve atmosferik kompartımda birikmektedir.

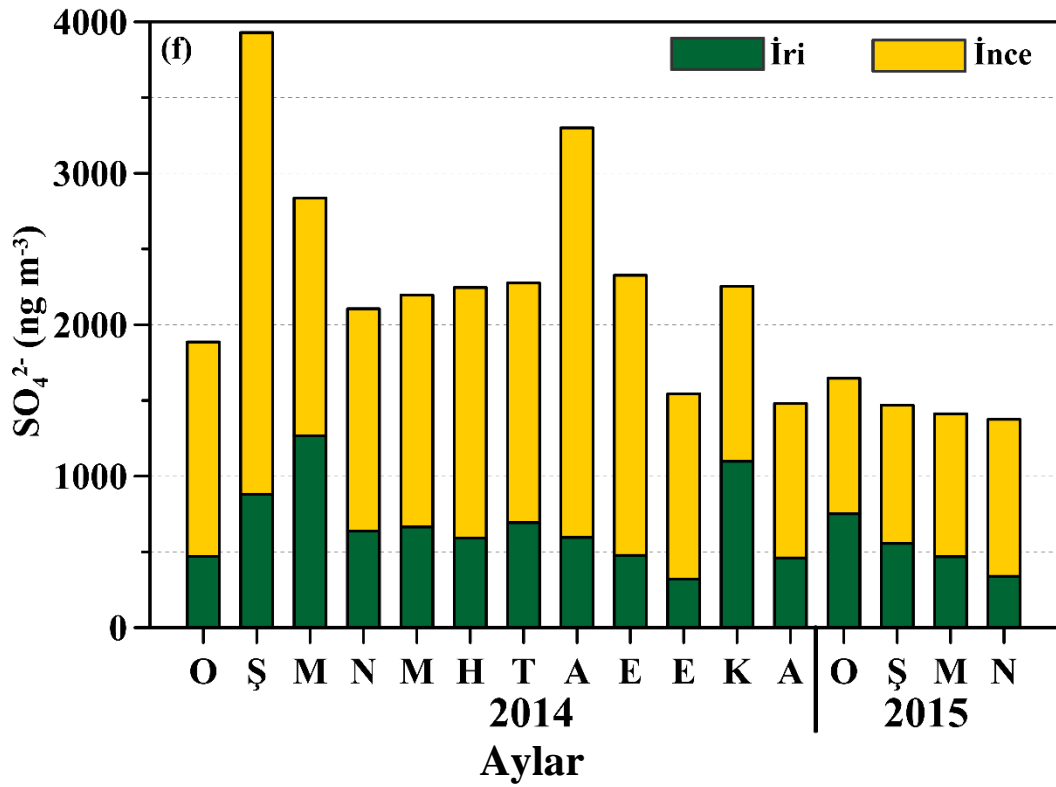
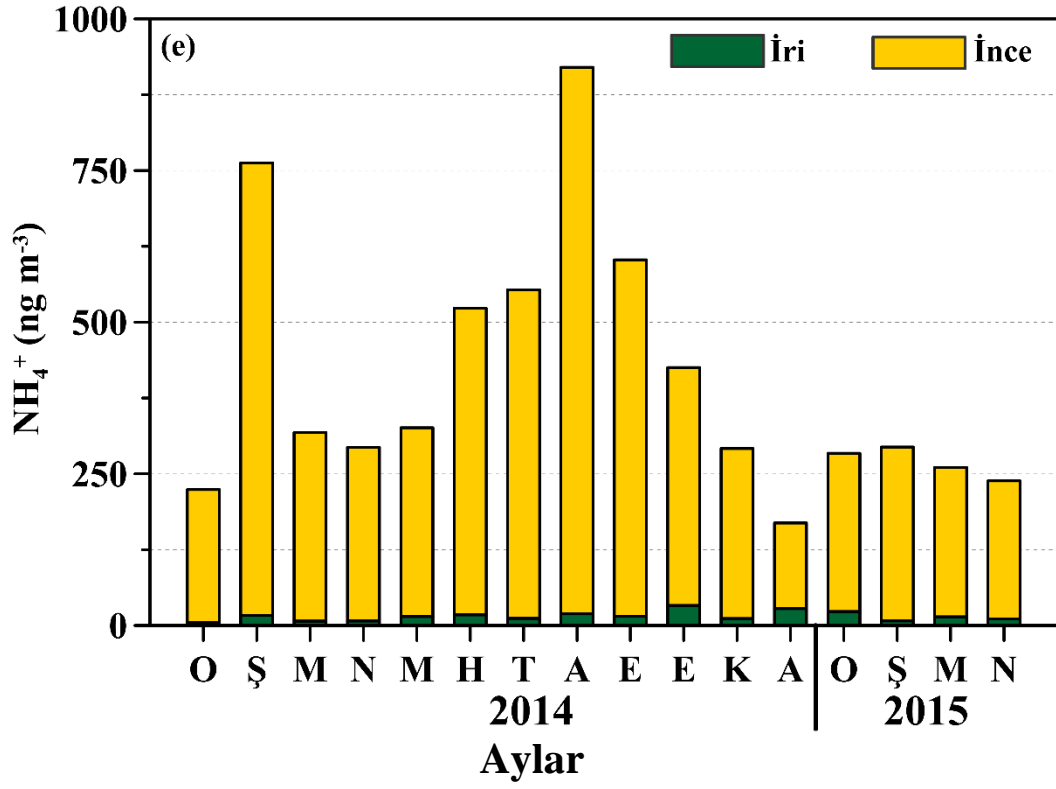
d) Suda-çözünebilir Nitrat ve Potasyum: Suda-çözünebilir bu türler mevsimsel olarak diğer türlerden farklı bir döngü sergilemektedirler. Suda-çözünebilir aerosol potasyum katyonu farklı menşeye sahip parçacıklardan kaynaklanabilir. Bunlar, deniz tuzu, mineral toz, bitki örtüsünün yanması ve katı yakıtların kullanılması olarak sıralanabilir (Scari ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2007). Örneğin, Şubat 2014'te ikincil aerosoller sülfat ve amonyumla uyum gösterirken, Kasım 2014'te bölgeye taşınan mineral tozdan etkilendiği sunulan aylık derişimlerden anlaşılabilir. Diğer yandan, alışılmışın dışında, şiddetli rüzgârların gözlendiği yaz aylarında deniz tuzundan da oldukça etkilendiği söylenebilir. Örneğin, Temmuz 2014'te suda-çözünebilir potasyumun neredeyse % 50'sinin deniz tuzundan kaynaklandığı hesaplanmıştır. Suda-çözünebilir nitrat genellikle en düşük ortalamalarını kış aylarında gösterirken en yüksek değerlerini geçiş mevsimlerinde sergilemektedir. Yaz aylarındaysa kışa kıyasla daha yüksek ortalama konsantrasyonlar göstermektedir. Hem alan hem de laboratuvar çalışmaları azotlu gazların bazik deniz tuzu ve mineral tozuyla tepkimeye girebileceğini ortaya koymuştur (Mamane ve Gottlieb, 1992, Underwood ve diğ., 2001, Aymoz ve diğ., 2004, Koçak ve diğ., 2004). Özellikle HNO₃ (nitrik asit) ve N₂O₅ alkalın deniz tuzu ve mineral toz parçacıkları ile heterojen tepkime verebilmektedir. Tüm örnekleme döneminde iri taneli nitrat ve kalsiyum arasındaki 0,60'lık ilgilieşim (korelasyon) katsayısı nitratın bu parçacıklar üzerinde zenginleştiniğini ortaya koymaktadır. Diğer yandan, yazın iri parçacıklarda alkalın deniz tuzlarıyla nitratın ilgilieşim katsayısı 0,70 (p<0.05) olarak tespit edilirken yaz mevsiminde nitratın heterojen kimya yolu ile bu parçacıklar üzerinde zenginleştiniğini ortaya çıkarmaktadır.



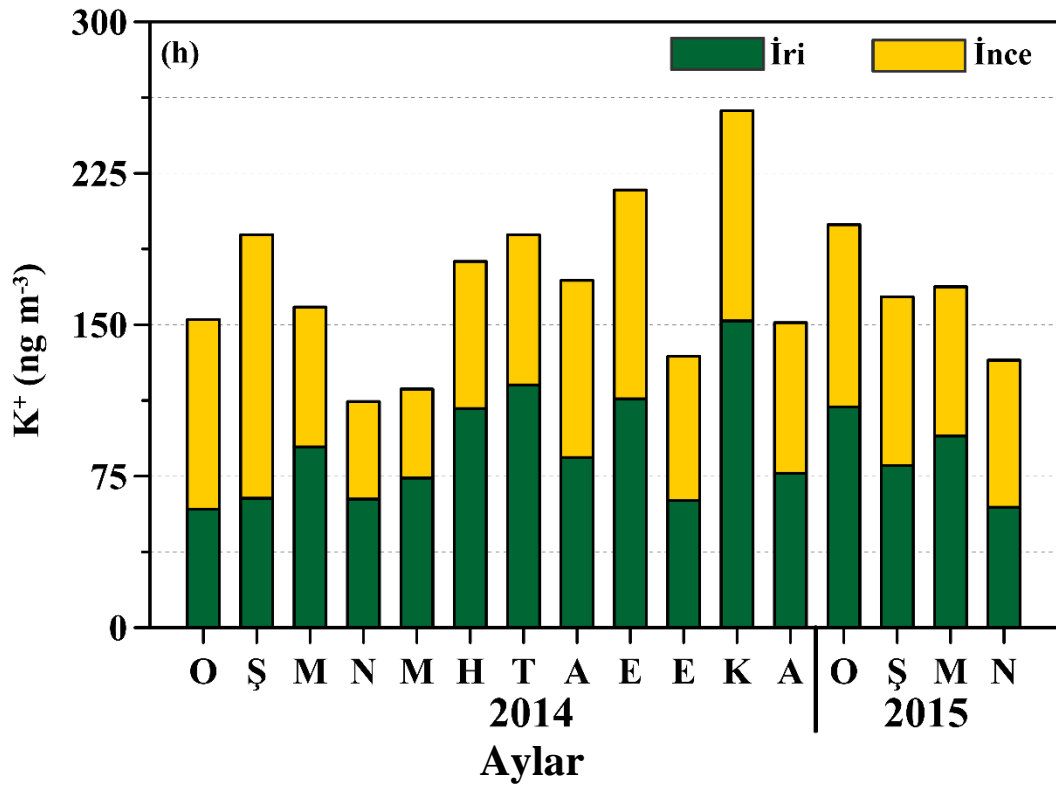
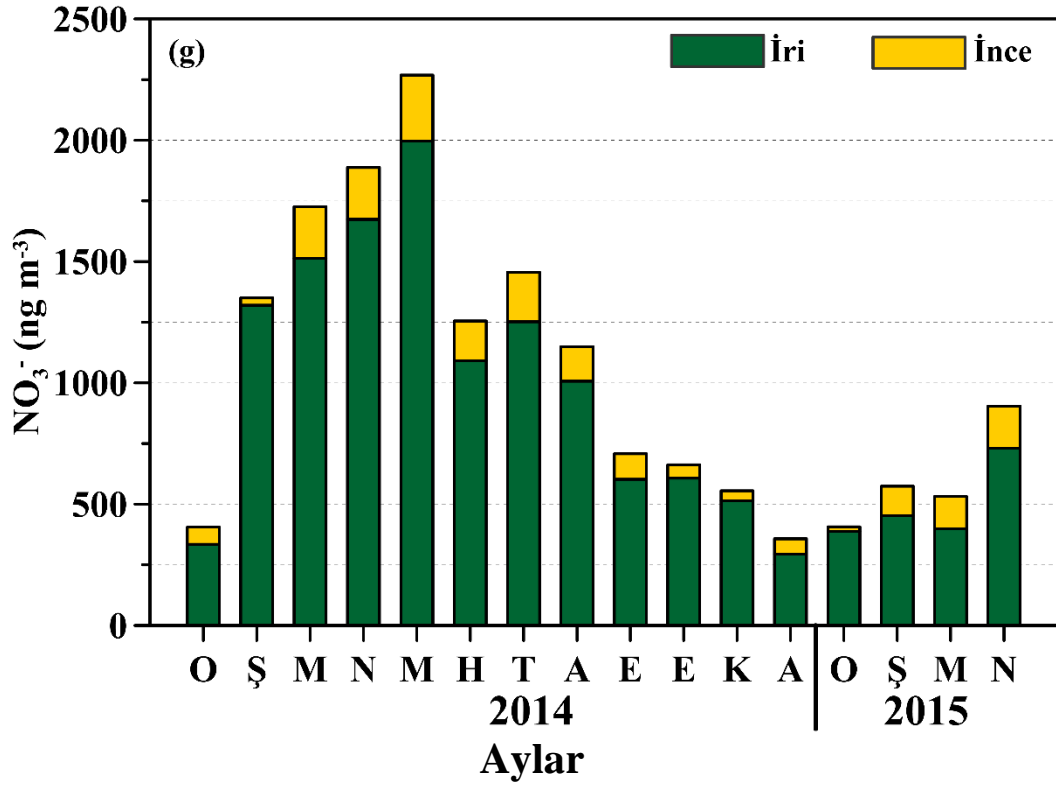
Şekil 4.3.6. İri ve ince parçacıklarda suda-çözünebilir iyonlar için aylık ortalamalar (a) Na⁺ ve (b) Cl⁻.



Şekil 4.3.6. Devamı (c) Mg²⁺ ve (d) Ca²⁺.



Şekil 4.3.6. Devamı (e) NH_4^+ ve (f) SO_4^{2-} .



Şekil 4.3.6. Devamı (g) NO₃⁻ ve (h) K⁺.

Tablo 4.3.3. Suda-çözünebilir iyonlar için aylık Standart sapmalar.

Ay	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺
O	718,2	1681,3	111,3	289,4	51,6	443,7	215,4	31,6
Ş	388,4	906,1	64,6	981,8	463,5	2301,9	1390,7	80,8
M	915,3	2396,2	220,4	3667,6	236,0	2209,1	1546,2	112,6
N	570,5	1073,2	88,0	898,6	250,9	1260,4	880,5	35,5
M	748,8	1449,8	104,3	839,7	331,1	1705,6	1101,8	47,0
H	772,4	945,2	123,4	302,2	372,2	1268,8	431,9	58,0
T	1194,2	1615,1	150,6	277,9	467,2	1597,9	438,9	73,4
A	514,3	628,8	97,1	396,7	592,2	1942,3	331,3	57,4
E	709,3	1012,5	94,5	478,8	631,8	2207,5	460,3	103,1
E	1318,6	2069,7	140,5	417,7	588,4	1570,2	403,2	40,3
K	800,2	1222,3	117,9	1499,8	388,1	2816,6	674,9	127,5
A	1212,2	1802,3	201,8	505,4	245,0	1009,3	284,9	70,1
O	586,9	944,8	58,2	388,2	373,5	1799,1	383,6	123,7
Ş	845,7	1628,7	67,7	610,9	137,8	662,1	320,1	69,2
M	688,4	1179,3	64,2	567,3	191,1	540,0	312,8	76,2
N	717,4	708,4	139,6	1342,2	277,1	1139,4	817,2	54,7

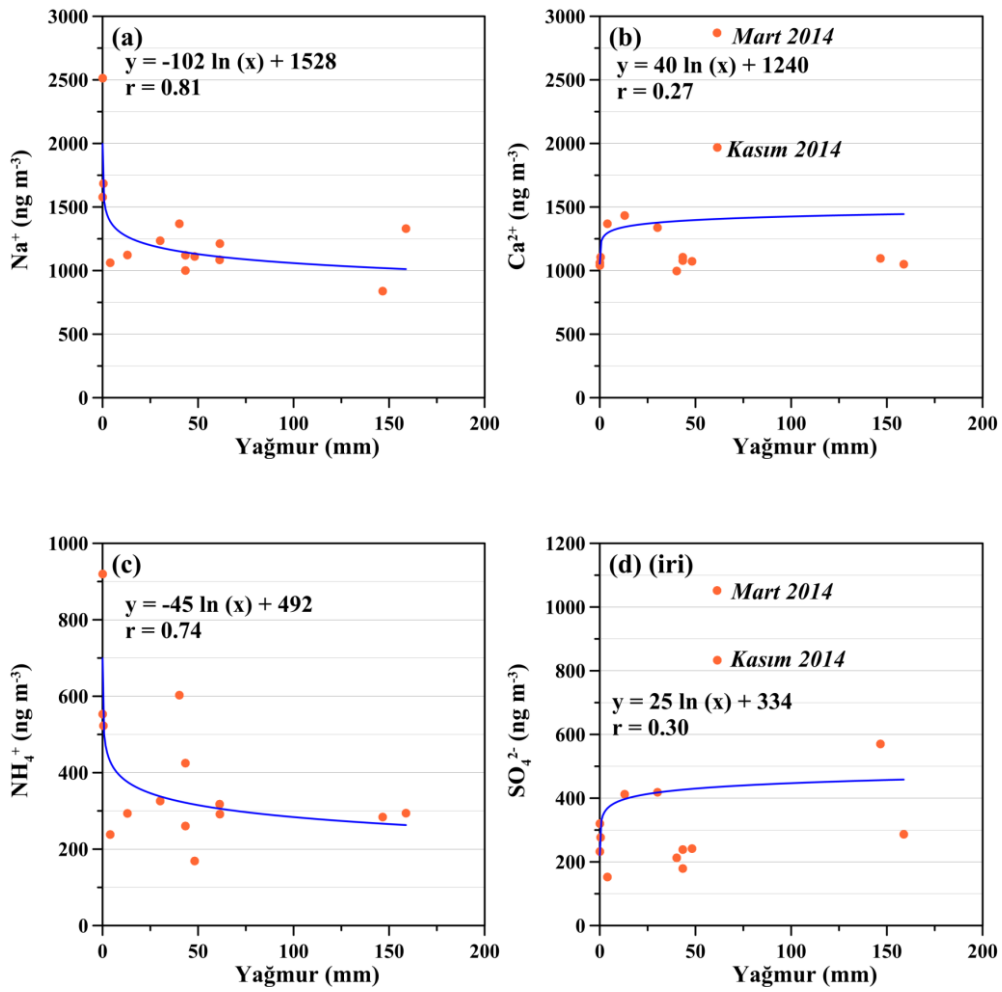
4.3.6. Belirlenen Derişimlere Yağışların ve Sıcaklığın Etkisi

Yukarıda bahsi edildiği üzere, yağışlar atmosferik kompartımandan parçacıkları etkili bir şekilde uzaklaştırmaktadır. Diğer yandan, yazın artan sıcaklıklar fotokimyasal tepkimeleri veya topraktan bazı türlerin buharlaşmasını artırmaktadır. Ne var ki, yağışlarla ve sıcaklıkla belirlenen türlerin ilgileşimi hava kütlelerinin geliş yönü, menşe gücü ve yerel rüzgârlar yüzünden karmaşık görüntü sergileyebilir.

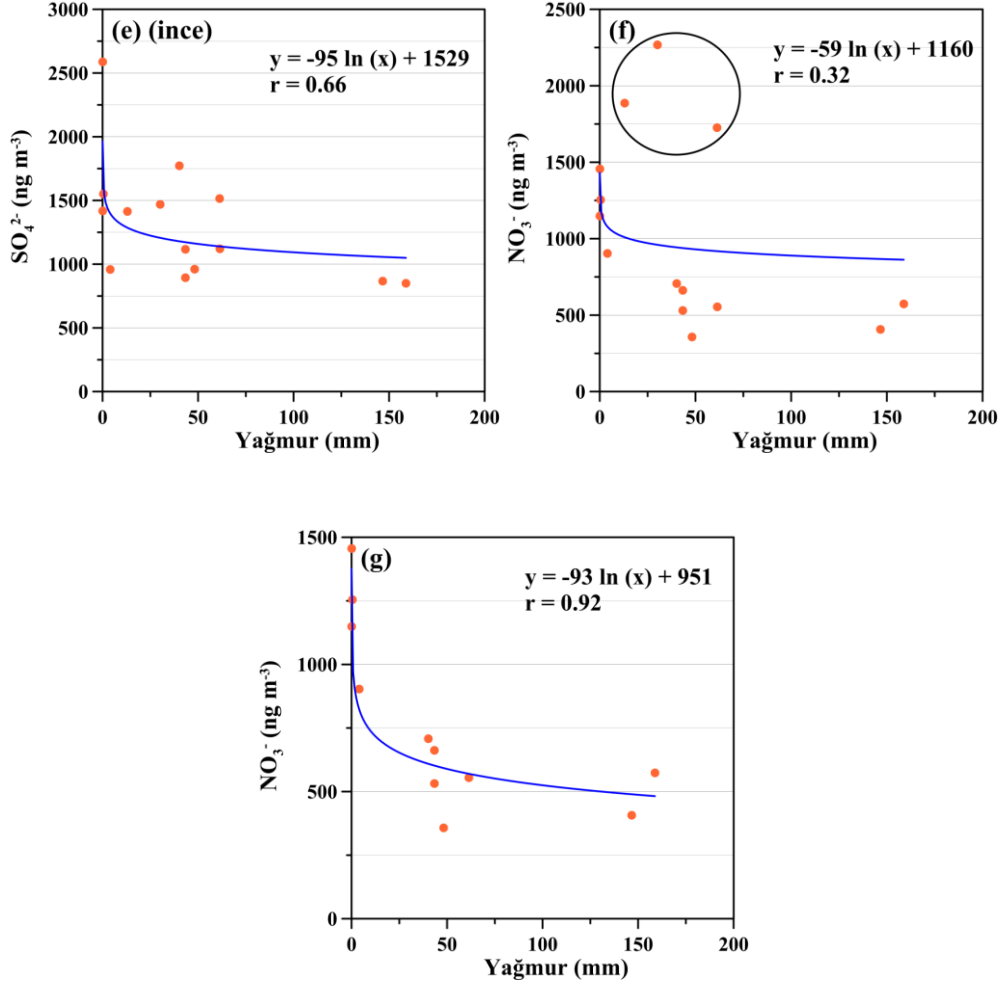
Ne ki, suda-çözünebilir iyonlarla yağmur ve sıcaklık ilişkisini açıklamadan önce uzun süreli yağış istatistikleriyle çalışma süresince gözlenen yağışların kıyaslanması bazı süreçlerin açıklanmasına yardımcı olabilecektir. Örneğin, Şekil 4.3.7’te suda-çözünebilir deniz tuzu: sodyum, toprak: kalsiyum ve ikincil aerosoller: amonyum, sülfat ve nitrat için aylık aritmetik ortalama ve karşılık gelen toplam yağışlarla ilgileşimleri gösterilmektedir. Suda-çözünebilir sülfat iri ve ince tanecikli parçacıklarda farklı davranış sergilediğinden bahsi geçen ilişki her iki boyuttaki tanecikler için ayrıca gösterilmiştir.

Şekillerden anlaşılacağı üzere, suda-çözünebilir sodyum, ince-tanecikli sülfat, amonyum yağmur yağış miktarıyla ters orantılı konsantrasyonlar sergilemektedir. Bu parçacıkların yağışlarla etkili bir şekilde atmosferik kompartımandan uzaklaştırıldıklarını ortaya koymaktadır. Derişimlerin yağışlarla logaritmik (doğal) ilgileşimi yağış miktarlarıyla doğrusal değil daha şiddetli ne ani düşüşe işaret etmektedir. Suda-çözünebilir sodyum, ince-tanecikli sülfat ve amonyum’un yağmurla gösterdikleri ilgileşim katsayıları sırasıyla 0,81, 0,66 ve 0,74 ($p < 0.05$) olarak tespit edilmiştir. Ancak, kalsiyum ve iri-tanecikli sülfat için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Özellikle, yağışlı Mart ve Kasım aylarında bu ilişki

bozulmaktadır. Bilindiği gibi, bu gibi dönemlerde Doğu Akdeniz hem Sahra'dan hem de Orta Doğu Çölleri'nden kaynaklanan şiddetli toz fırtınalarının etkisinde kalmaktadır (Kubilay ve Saydam, 1995; Koçak ve diğ., 2004b, 2012). Bu aylarda gözlene yağışlara rağmen her iki iyonunda aylık ortalama derişimleri en yüksek değerlerini sergilemektedir. Toprak kökenli kalsiyum artışı tozun bölgeye taşınmasıyla ilgiliyken iri-tanecikli sülfattaki artış asidik sülfatın hem heterojen hem de homojen tepkimelerle bazik mineral toz üzerinde zenginleşerek jips (CaSO_4) oluşturmaktadır. Benzer tepkimeler hem Doğu hem de Batı Akdeniz'de açıklanmıştır (Aymoz ve diğ., 2004; Koçak ve diğ., 2007). Ortalama nitrat derişimi yağmurla azalış gösterirken özellikle ($r = 0,32$, $p < 0,05$) Mart, Nisan ve Mayıs aylarında yağışlara rağmen yüksek aylık derişimler sergilemektedir. Bu aylar veri setinden çıkarıldığı takdirde yağış miktarlarıyla ortalama nitrat derişimleri arasındaki ilişim katsayısı 0,92'ye ($p < 0,05$) ulaşmaktadır.

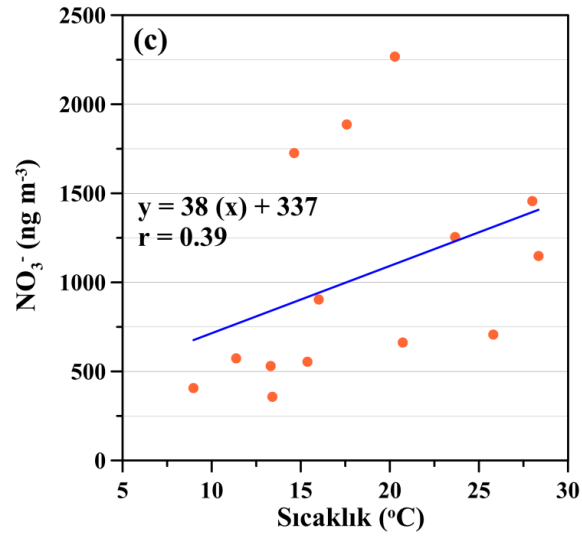
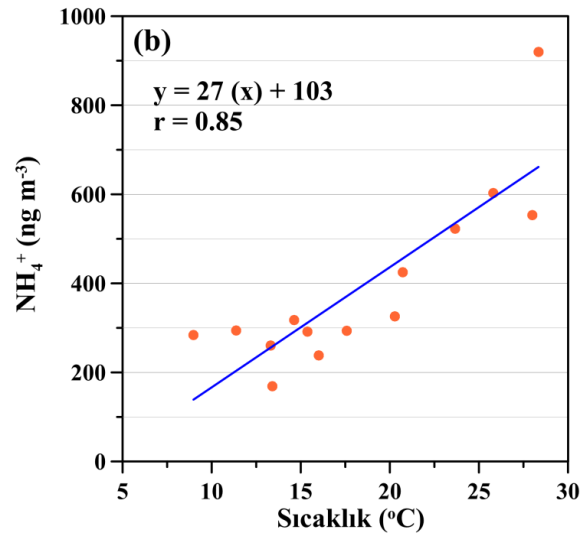
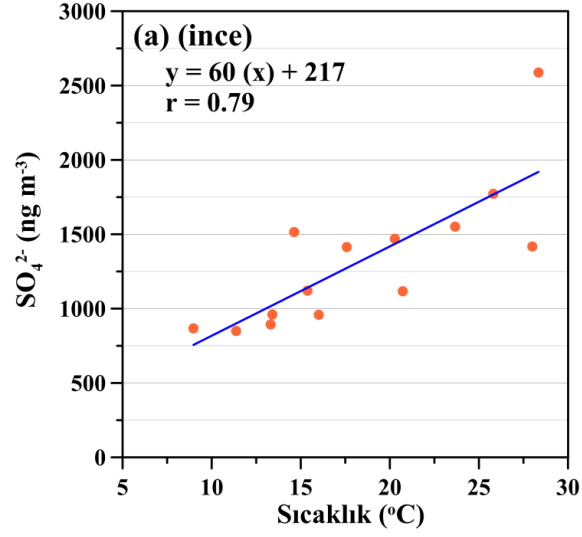


Şekil 4.3.7. Suda-çözünebilir iyonlar için aylık aritmetik ortalama (ng m^{-3}) ve karşılık gelen toplam yağışlarla (mm) ilişimleri. (a) Na^+ , (b) Ca^{2+} , (c) NH_4^+ , (d) SO_4^{2-} (iri parçacıklarda), (e) SO_4^{2-} (ince parçacıklarda), (f) ve (g) NO_3^- .



Şekil 4.3.7. Devamı

Sıcaklık (diğer bir deyişle radyasyon) ve suda-çözünebilir ikincil aerosoller ince-tanecikli sülfat, amonyum ve nitrat arasındaki ilişkileri gösteren görseller Şekil 4.3.8'te sunulmuştur. Özellikle sıcaklıkla ince-taneli sülfat ve amonyum arasında güçlü ilişim katsayıları tespit edilmiştir; sırasıyla 0,79 ve 0,85 ($p < 0,05$). Gözlenen güçlü ilişim katsayıları bu ikincil aerosollerin gazdan parçacığa dönüşmesinde fotokimyanın (artan sıcaklıkla artan parçacık derişimi) etkisini açıkça ortaya koymaktadır (Luria ve diğ., 1996). Diğer yandan, nitrat iyonu da böyle bir ilişki gösterirken yine Mart, Nisan ve Mayıs ayları sıcaklıkla güçlü bir ilişim katsayısını engellemektedir. Daha önce belirtildiği gibi, nitratın büyük bir çoğunluğu asit ve baz tepkimeleri nedeniyle iri parçacıklara eşlik etmektedir. Bahsi geçen aylarda mineral toz ve deniz tuzu üzerinde nitratın öncü gazları nedeniyle artmış olma olasılığı ve hava kütlelerinin akıları ileri sürülebilir. İleriki bölümlerde mineral toz üzerinde zenginleşmeler gösterilecektir.



Şekil 4.3.8. Suda-çözünebilir ikincil aerosoller ve sıcaklık ilişkisi. (a) SO₄²⁻ (ince parçacıklarda), (b) NH₄⁺, (c) NO₃⁻.

4.3.7. Suda-çözünebilir iyonlar arasındaki İlgileşim Katsayıları

Herhangi iki değişken arasındaki ilgileşim birbirleriyle nasıl değışim gösterdiklerini ortaya koymaktadır. Aerosol veri setlerinde güçlü ilgileşim katsayıları (i) ortak menşei, (ii) aynı oluşum veya uzaklaştırılma mekanizmasını ve/veya (iii) benzer taşınım örüntüsünü işaret etmektedir.

Anlamlılık düzeyi örnek sayısına bağılı olduğundan küçük ilgileşim katsayıları (r) istatistiksel olarak önemli gözlemlenebilir. Dolayısıyla, ilgileşim katsayıları beş sınıfa ayrılmıştır (Koçak ve diğ., 2004a).

- a) $r = 0$, ilgileşim yok
- b) $r = 0-0,4$, zayıf ilgileşim
- c) $r = 0,4-0,7$, ılımlı ilgileşim
- d) $r = 0,7-1,0$, güçlü ilgileşim
- e) $r = 1,0$, mükemmel ilgileşim

Tablo 4.3.4.a ve 4.3.4.b'de hem iri hem de ince tanecik boyutlarında belirlenen suda-çözünebilir iyonlar için ilgileşim katsayıları sunulmaktadır.

(a) İri Tanecikli Aerosoller: Beklendiği gibi, deniz tuzu menşeli Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+} kendi aralarında güçlü ilgileşim katsayıları göstermektedir ($r > 0,75$, $p < 0,05$). Bu güçlü ilgileşim katsayıları suda-çözünebilir Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+} iyonların başlıca deniz tuzundan kaynaklandıklarını ortaya koymaktadır. Sülfat ($r = 0,54$, $p < 0,05$), potasyum ($0,61$, $p < 0,05$) ve kalsiyum ($r = 0,42$, $p < 0,05$) deniz tuzu iyonlarıyla ılımlı ilgileşim katsayıları gösterirken, derişimlerinin deniz tuzu oluşumundan etkilendiğine işaret etmektedir.

Toprak kökenli kalsiyumlar ile sülfat ($r = 0,84$, $p < 0,05$) arsında güçlü bir ilgileşim katsayısı belirlenirken kalsiyumun potasyum ($r = 0,60$, $p < 0,05$), magnezyum ($0,55$, $p < 0,05$) ve nitratla ($0,51$, $p < 0,05$) ılımlı ilgileşim katsayı tespit edilmektedir. Potasyum ve magnezyumla belirlenen katsayılar bu iyonların gözlenen derişimlerinin en azından bir kısmının toprak menşeli kaynaktan etkilendiğini ortaya koymaktadır. Ancak, sülfatla ve nitratla olan ilgileşim katsayıları, toprak kökenli alkalın parçacıklarla asidik sülfat ve nitrat türlerinin tepkimeye girdiklerini göstermektedir.

İkincil aerosoller sülfat ve nitrat kendi aralarında ılımlı ilgileşim katsayısı gösterirken, her iki iyonun da gazdan parçacığa dönüşmelerine işaret etmekte veya yanma süreçlerinden kaynaklanabileceklerini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.3.4.a İri parçacıklara eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar arasındaki ilgileşim katsayıları.

(a)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Cl ⁻	1,00							
SO ₄ ²⁻	0,54	1,00						
Na ⁺	0,88	0,42	1,00					
K ⁺	0,61	0,60	0,59	1,00				
Mg ²⁺	0,75	0,55	0,82	0,49	1,00			
Ca ²⁺	0,42	0,84	0,23	0,49	0,48	1,00		
NO ₃ ⁻	0,13	0,49	0,23	0,20	0,41	0,51	1,00	
NH ₄ ⁺	-0,16	0,04	-0,14	0,07	-0,10	-0,03	-0,09	1,00

Koyu siyah: güçlü ilgileşim, italik: ılımlı ilgileşim

(b) *İnce Tanecikli Aerosoller:* İri parçacıklara benzer şekilde, ince parçacıklara eşlik eden Na⁺, Cl⁻ ve Mg²⁺ kendi aralarında güçlü ilgileşim katsayıları sergilemektedir ($r \geq 0,80$, $p < 0,05$). Belirlenen güçlü ilgileşim katsayıları suda-çözünebilir Na⁺, Cl⁻ ve Mg²⁺ iyonlarının başlıca deniz tuzundan kaynaklandıklarını göstermektedir. İkincil aerosoller sülfat ve amonyum kendi aralarında güçlü ilgileşim katsayısı ($r = 0,93$, $p < 0,05$) ortaya koyarken, asidik sülfürik asidin bazik amonyak tarafından nötralize edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.3.4.b İnce parçacıklara eşlik eden suda-çözünebilir iyonlar arasındaki ilgileşim katsayıları.

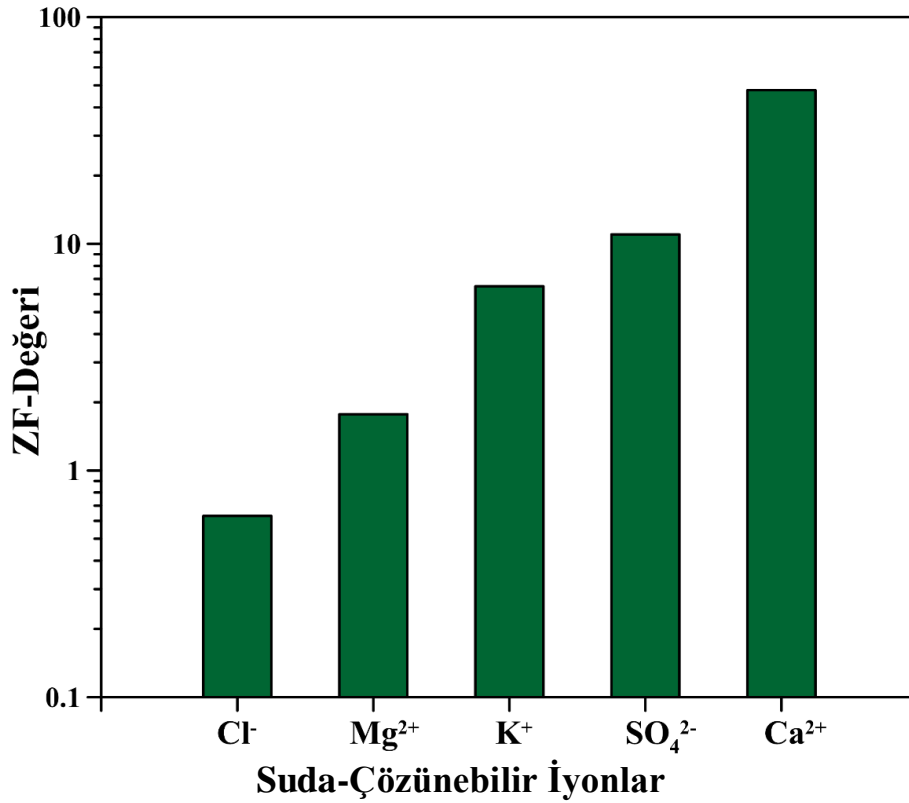
(b)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Cl ⁻	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,08	1,00						
Na ⁺	0,92	0,12	1,00					
K ⁺	-0,03	0,50	0,06	1,00				
Mg ²⁺	0,80	0,17	0,89	0,12	1,00			
Ca ²⁺	0,04	0,31	0,06	0,31	0,25	1,00		
NO ₃ ⁻	0,05	0,08	0,22	-0,07	0,28	0,22	1,00	
NH ₄ ⁺	-0,09	0,93	0,11	0,47	0,13	0,14	-0,01	1,00

Koyu siyah: güçlü ilgileşim, italik: ılımlı ilgileşim

4.3.8. Deniz Tuzu Zenginleşme Faktörleri

Ölçülen suda-çözünebilir iyonların deniz tuzundan nasıl etkilendiklerini ortaya koymak için Zenginleşme Faktörleri, Na⁺ katyonu belirteç olarak kullanılırken Turekian'nın (1976) deniz suyu için verdiği detaylı kompozisyondan yararlanılmıştır. Zenginleşme katsayıları her ne kadar uygulamada kolaylık sağlasa karmaşık kaynakların belirlenmesinde yetersiz kalmakta ve Literatürde yerini pozitif matriks faktörleşmeye bırakmıştır (Koçak et al.,

2009). Klorür yerine sodyumun referans iyon olarak seçilmesi, klorür anyonunun asidik türlerle tepkime vermek suretiyle HCl gazı halinde uçar (Mihalopoulos ve diğ., 1997; Zhuang ve diğ., 1999). Diğ. yandan, HCl asidi hem deniz tuzu hem de mineral toz üzerine çökebilir (Zhang ve Iwasaka, 2001). Şekil 4.3.9, suda-çözünebilir iyonlar için hesaplanan deniz tuzu zenginleşme faktörlerini 370 günlük PM₁₀ örneği (PM₁₀ =PM_{10-2,5} + PM_{2,5}) göstermektedir. Deniz tuzu zenginleşme faktörleri için hesaplanan standart sapmalar ise Tablo 4.3.5’da verilmiştir. Klorür 1 değerinin altında gözlemlenirken, magnezyum 1,7 dolaylarında belirlenmektedir. Klorür için gözlenen 0,63 değeri, bahsi geçen anyonun NaCl ve asitlerle (örneğin sülfürik asit) girdiği tepkimeyle, HCl gazı fazına geçmiş olabileceğine işaret etmektedir. Diğ. yandan, K⁺, SO₄²⁻ ve Ca²⁺ iyonları için hesaplanan deniz tuzu zenginleşme faktörleri sırasıyla 6,5, 11,0 ve 47,6’dır. Rakamlardan da anlaşılacağı üzere, bu iyonların ana menşesi deniz tuzu değildir. Gerçekten de, deniz tuzu katkıları hesaplandığında, magnezyumun % 65’inin deniz tuzundan kaynaklandığı gözlemlenirken bu katkılar K⁺, SO₄²⁻ ve Ca²⁺ iyonları için sırasıyla % 27, % 14 ve % 3 dolaylarında belirlenmektedir. Zenginleşme Faktörleri ve deniz tuzu katkıları göz önüne alındığı zaman bu iyonların ana kaynağının deniz tuzu olmadığı açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3.9. Suda çözünebilir iyonlar için deniz tuzu zenginleşme faktörleri (ZF).

Tablo 4.3.5. Deniz tuzu zenginleşme faktörleri için hesaplanan standart sapmalar.

Suda-Çözünebilir İyon	Standart sapma
Cl ⁻	0,25
Mg ²⁺	0,95
K ⁺	5,66
SO ₄ ²⁻	14,50
Ca ²⁺	53,71

Tablo 4.3.6. suda-çözünebilir iyonlar için hesaplanan aylık zenginleşme faktörlerini göstermektedir. Klorür en düşük zenginleşme faktörlerini yaz aylarında sergilerken yukarıda vurgulandığı gibi bazik deniz tuzlarıyla asidik türlerin tepkimesine atfedilebilir. Potasyum, sülfat ve kalsiyum en düşük zenginleşme faktörlerini Temmuz 2014 göstermektedirler. Bunu başlıca nedeni yukarıdaki bölümlerde de değinildiği üzere, Temmuz 2014 döneminde gözlenen rüzgâr şiddeti ve yönüne bağlanabilir (yerel rüzgârların ortalama hızı 7 m/s ve % 90'nından fazlasının güney ve güney-batılı olması).

Tablo 4.3.6. Suda-çözünebilir iyonların aylık zenginleşme faktörleri.

Ay	Cl ⁻	Mg ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
O	1.1	1.5	3.6	6.6	18.9
Ş	0.9	1.9	9.7	29.1	84.3
M	1.1	2.0	4.0	10.5	72.0
N	0.7	1.7	2.7	7.6	34.7
M	0.6	1.7	2.6	7.2	29.4
H	0.5	1.3	2.9	5.4	17.9
T	0.5	1.4	2.1	3.6	11.3
A	0.4	1.5	3.0	8.4	18.3
E	0.6	1.1	4.3	6.8	19.8
E	0.7	1.7	3.7	6.2	30.1
K	0.8	1.2	5.7	7.5	44.1
A	0.8	1.9	3.7	5.4	26.2
O	0.7	1.3	6.5	7.9	35.5
Ş	0.8	0.9	3.3	4.4	21.5
M	0.8	0.9	4.1	5.1	26.2
N	0.5	1.9	3.4	5.2	35.1

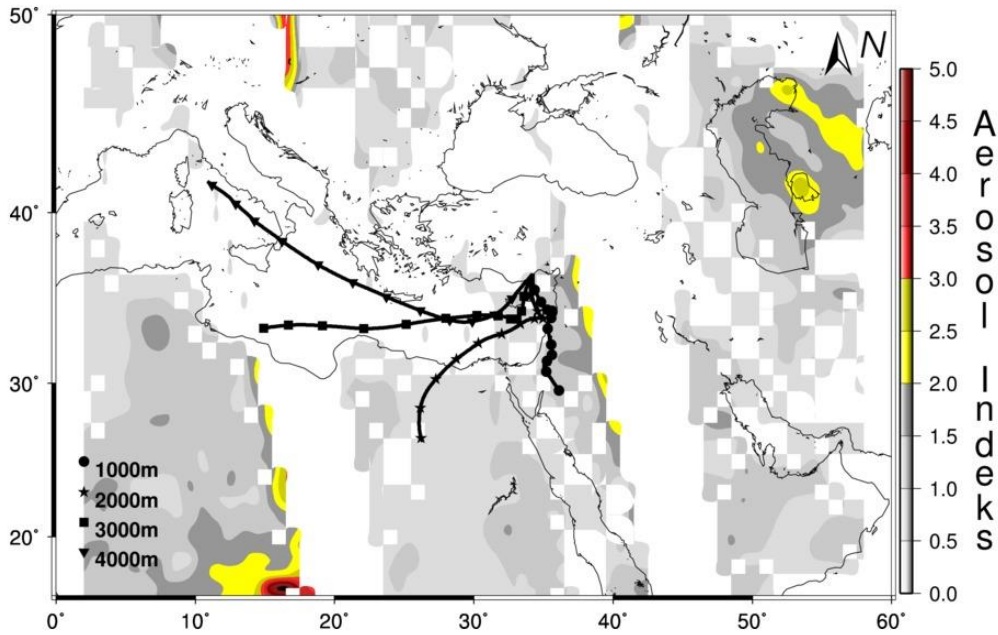
4.3.9. Mineral Toz Olaylarının Suda-Çözünebilir İyon Kompozisyonu Üzerine Etkisi

Akdeniz Havzası Sahra'dan veya Orta Doğu Çöllerinden kaynaklanan hava kütlelerinin taşıdığı mineral tozun hayli etkisinde kalmaktadır. Sahra Çölü'nün dünyanın en güçlü toz kaynağı olduğu vurgulanırken Orta Doğu'da yer alan çöllerin ise ana kaynaklardan olduğu ortaya konmuştur (Washington ve diğ., 2003). Yapılan bilimsel çalışmalar, Kuzey Afrika kaynaklı mineral toz parçacıklarının Doğu Akdeniz'e (Kubilay ve diğ., 2000), güneybatı Bileşik Devletler (Prosperto, 1999), İtalya (Bonelli ve diğ., 1996) ve Macaristan'a (Borvely-Kiss ve diğ., 1999) kadar ulaşabileceğini ortaya koymuştur. Özellikle siklon oluşumlarının, ilkbahar ve yaz aylarında soğuk deniz ve sıcak kara arasındaki sıcaklık farkından dolayı etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır (Moulin ve diğ., 1998). Atlas Dağların dolaylarında oluşan siklonlar doğuya doğru hareketleriyle muazzam miktarda mineral tozun taşınmasına neden olmaktadır. Bu tip mineral toz fırtınaları genellikle ilkbahar döneminde Orta ve Doğu Akdeniz'i etkisine alırken Batı Akdeniz'i yaz aylarında etkisi altına almaktadır (Moulin ve diğ., 1998; Kubilay ve Saydaam, 1995; Kubilay ve diğ., 2005; Koçak ve diğ., 2012).

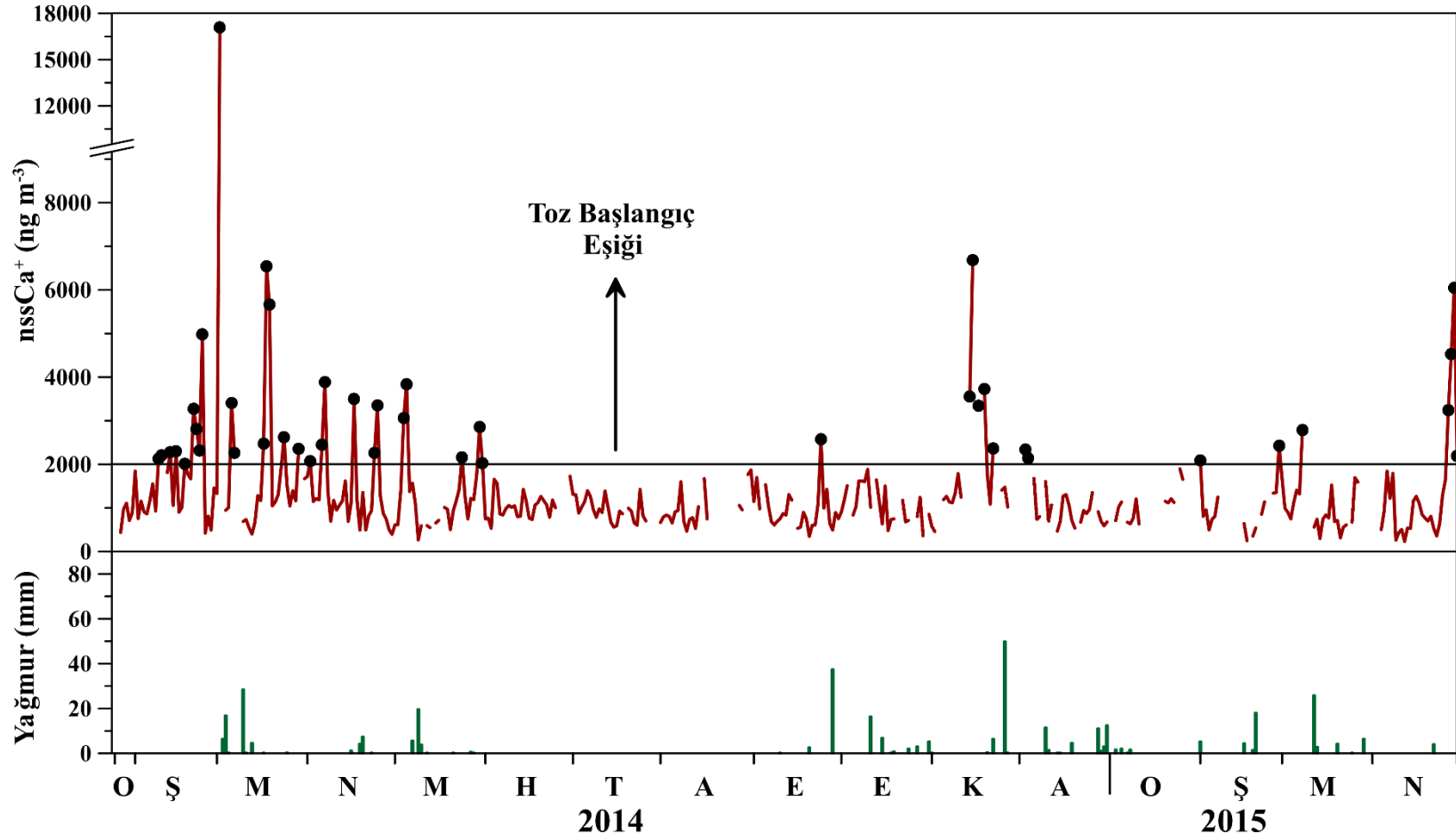
Çalışma süresince bölgeyi etkisi altına alan mineral toz olaylarını aydınlatmak amacıyla $nssCa^{2+}$ ($> 2.000 \text{ ng m}^{-3}$), hava kütlelerinin 3 günlük yörüngeleri ve OMI-Aerosol İndeks değerleri kullanılmıştır (Koçak ve diğ., 2012). Örnekleme süresince, 45 tozlu gün 25 toz epizodu ile tanımlanmıştır. Toz epizodlarının süresi 5 güne kadar varabilmektedir. Gözlenen toz olaylarını anlatmak amacıyla üç tane örnek kullanılacaktır. İlk toz epizodu 21 ile 24 Şubat 2014 tarihinde gözlenirken 4 gün sürdüğü belirlenmiştir. Ortalama $nssCa^{2+}$ derişimi 3350 ng m^{-3} 'ken en yüksek derişim 24 Şubat günü görülmüştür ($nssCa^{2+}$: 4989 ng m^{-3}). 24 Şubat 2014 günü için hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (yükseklikler: 1, 2, 3, 4 km) ve OMI-Aerosol İndeksi Şekil 4.3.10'de verilmiştir. Hava kütlelerinin 1 ve 2 km'deki geri yörüngeleri Orta Doğu'dan taşınma işaret ederken 3 ve 4 km'ler Sahra Çölü'nden hava kütlelerinin geldiğini göstermektedir. OMI-Aerosol İndeks değeri özellikle Orta Doğu Çöllerinde 2,5'e varan değerler belirtirken Güney ve Kuzey Levant'ın tamamen toz etkisinde kaldığını göstermektedir. En şiddetli toz epizodu 2 ve 3 Mart 2014 tarihlerinde gözlenirken 2 gün sürdüğü tespit edilmiştir. En yüksek $nssCa^{2+}$ konsantrasyonu 17100 ng m^{-3} 2 Mart günü belirlenirken, 3 Mart'a karşılık gelen derişim 9263 ng m^{-3} olarak belirlenmiştir. 2 Mart 2014 günü için hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (yükseklikler: 1, 2, 3, 4 km) ve OMI-Aerosol İndeksi Şekil 4.3.5'de sunulup açıklanmıştır. Üçüncü toz epizodu; 15 ve 16 Kasım tarihlerinde (2 gün) belirlenirken ortalama $nssCa^{2+}$ konsantrasyonu 5120 ng m^{-3} , en yüksek derişim 16 Kasım 2014'te (6685 ng m^{-3}) görülmüştür. 15 Kasım tarihli hava kütleleri ve OMI-

Aerosol İndeks Erdemli istasyonunun Orta Doğu'dan kaynaklanan mineral toz fırtınasının etkisinde olduğunu gösterirken 16 Kasım tarihli hava kütleleri ve OMI-Aerosol İndeks Mısır kaynaklı çöl fırtınasından etkilendiğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu toz epizodunun iki farklı çölden kaynaklandığı söylenebilir.

Belirlenen toz epizodlarının suda-çözünebilir iyon kompozisyonunu dramatik bir şekilde etkileyebileceği daha önceki çalışmalarda ortaya konmuştur (Koçak ve diğ., 2004a; Koçak ve diğ., 2007b). Bu amaçla suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özetler hem tozlu hem de tozsuz günler için hesaplanmıştır. Tablo 4.3.7.a ve b, sırasıyla tozlu ve tozsuz günler için üretilen istatistiksel bilgileri göstermektedir. Her iki tablodan da anlaşılacağı üzere suda-çözünebilir iyonların kimyasal kompozisyonu tozlu günler ve tozsuz günler arasında büyük bir fark ortaya koymaktadır. Örneğin; toprak menşeli kalsiyum derişimi toz epizodlarında tozsuz günlere kıyasla nerdeyse 4 kat daha yüksek gözlenmektedir. Benzer şekilde, ikincil aerosoller sülfat ve nitrat iyonları için de söylenebilir. Tozlu günlerdeki konsantrasyonlar, tozsuz günlerden nerdeyse 2 kat daha yüksek tespit edilmiştir. Bu asidik türlerin, bazik mineral parçacıklarıyla hem homojen hem de heterojen tepkimeler yoluyla zenginleşebilecekleri bilinen bir olaydır (Aymoz ve diğ., 2004; Koçak ve diğ., 2004a, 2007b). Deniz tuzu menşeli atmosferik parçacıklar çok belirgin bir artış sergilememişlerdir. Ne var ki, potasyum 1,5 kat zenginleşmeyi toz günlerinde gösterirken toprak kökenli parçacıklardan etkilenmiştir.



Şekil 4.3.10. 24 Şubat 2014 günü için hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (yükseklikler: 1, 2, 3, 4 km) ve OMI-Aerosol İndeksi.



Şekil 4.3.11. Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında tespit edilen gün nssCa²⁺ karşılık gelen yağış ve toz başlangıç eşiği (>2.000 ngm⁻³).

Tablo 4.3.7. a Toz epizodları esnasında suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.

Aerosol (ng m⁻³)	Cl⁻	SO₄²⁻	Na⁺	K⁺	Mg⁺	Ca²⁺	NO₃⁻	NH₄⁺
PM₁₀								
Aritmetik Ortalama	1.972,0	4.088,2	1.325,6	240,9	296,0	3.760,6	2.347,4	471,7
Standart Sapma	2.197,0	2.445,4	1.044,2	117,1	197,8	2.718,5	1.417,5	423,5
Medyan	1.118,0	3.408,5	944,1	203,6	232,6	2838,0	2.277,0	288,0
Minimum	70,3	557,1	206,3	82,4	74,9	2037,3	106,1	26,2
Maksimum	11.813,3	11.662,9	4.465,4	578,6	1.096,9	17.319,8	5.483,1	1.493,4
PM_{10-2.5}								
Aritmetik Ortalama	1.820,6	1.711,8	1.076,7	128,7	235,6	3.164,9	2.156,8	14,5
Standart Sapma	2.096,8	1.775,5	909,9	92,5	172,2	2.528,7	1.384,8	20,6
Medyan	1.090,9	1.202,8	769,1	101,9	190,0	2.237,3	1.953,0	8,0
Minimum	62,6	227,8	120,4	22,2	44,5	1329,4	106,1	0,1
Maksimum	11.441,0	9.550,2	4.029,6	477,7	978,2	16.089,9	5.356,6	118,0
PM_{2.5}								
Aritmetik Ortalama	151,4	2376,5	248,9	112,2	60,5	595,8	190,7	457,2
Standart Sapma	161,0	1585,2	214,3	68,7	42,1	360,6	176,8	421,7
Medyan	101,7	1.940,0	159,7	90,6	54,9	518,3	126,5	273,5
Minimum	2,3	5,6	49,9	15,0	0,1	174,7	0,1	19,9
Maksimum	810,5	5.987,0	1082,5	287,5	197,4	2094,3	645,3	1483,6

Tablo 4.3.7. b Tozsuz günler esnasında suda-çözünebilir iyonlar için istatistiksel özet.

Aerosol (ng m⁻³)	Cl⁻	SO₄²⁻	Na⁺	K⁺	Mg⁺	Ca²⁺	NO₃⁻	NH₄⁺
PM₁₀								
Aritmetik Ortalama	1.371,0	1.928,6	1.248,6	156,9	193,6	1.035,8	940,0	410,8
Standart Sapma	1.288,7	1.536,6	914,1	73,5	130,2	384,6	755,9	440,5
Medyan	997,9	1528,0	1064,3	141,6	167,2	999,5	768,3	285,2
Minimum	104,1	157,5	122,7	42,7	30,6	242,9	10,1	9,1
Maksimum	10.271,4	10.019,0	6.792,2	462,3	1.034,6	1.955,3	4.274,3	2.959,2
PM_{10-2.5}								
Aritmetik Ortalama	1.187,9	502,4	951,7	82,4	146,7	828,8	810,0	15,5
Standart Sapma	1.096,3	320,4	691,6	52,9	103,9	344,1	688,2	17,2
Medyan	875,6	443,3	786,6	71,1	121,7	785,4	642,2	9,9
Minimum	78,2	56,8	49,6	9,2	0,1	129,8	7,7	0,1
Maksimum	8.177,3	3.077,7	5.043,7	386,6	831,2	1.834,0	3.969,9	124,8
PM_{2.5}								
Aritmetik Ortalama	183,1	1426,3	296,9	74,4	46,9	207,0	129,9	395,3
Standart Sapma	644,7	1426,7	456,1	49,8	55,4	110,2	136,5	437,4
Medyan	90,8	1007,6	199,7	64,0	32,3	188,3	87,1	265,9
Minimum	0,1	0,1	18,9	6,0	0,1	7,3	0,1	1,1
Maksimum	9.917,6	9.630,4	6.568,1	334,0	720,0	810,9	951,1	2.900,6

4.4. Suda-çözünebilir Toplam ve Organik Azot

4.4.1. Aerosol ve Yağmur Örneklerinde Suda-çözünebilir Organik Azot (SÇOA), Nitrat, Amonyum ve Suda-çözünebilir Toplam Azot (SÇTA) konsantrasyonları, Üre ve Amino-Asitler

Bu bölümde suda-çözünebilir azotlu türler birlikte ele alınacaktır. Nitrat ve amonyum daha önceki bölümlerde anlatılmıştı, ancak, suda-çözünebilir organik azotu anlamak için bu bölümde nitrat ve amonyum iyonlarından yararlanılacaktır. Üre ve amino-asitler ise ayrı bir alt bölümde değerlendirilecektir.

(a) Aerosol

Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında toplanan aerosol (PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$) örneklerinde belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA için istatistiksel özet Tablo 4.4.1.'te sunulmuştur. Suda-çözünebilir azot türleri arasında en yüksek aritmetik ortalama SÇOA için belirlenirken, bu türü sırasıyla amonyum ve nitrat izlemektedir. SÇOA derişiminin 79 nmol m^{-3} a kadar ulaşabileceği gözlenirken tüm zaman serisi için aritmetik ortalama $24,6 \pm 16,3 \text{ nmol m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. SÇOA'nın yaklaşık % 61'i iri parçacıklara eşlik ederken geriye kalan % 39'luk kısmının ince parçacıklara eşlik ettiği tespit edilmiştir. SÇOA'nın göreceli parçacık dağılımı üzerine hem Doğu Akdeniz'de (Finokalia: Violaki ve Mihalopoulos, 2010) hem de çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Havai: Cornel ve diğ., 2001, Tazmanya: Mace ve diğ., 2003). Finokalia (% 68) ve Havai'de belirlenen SÇOA'nın daha çok ince taneli parçacıklara eşlik ettiği ne ki, Tazmanya'da SÇOA'nın büyük bir kısmının iri taneli aerosoller tarafından etkilendiği rapor edilmiştir. Suda-çözünebilir nitrat ve amonyum konsantrasyonları $0,2-88,4$ ve $0,5-164,4 \text{ nmol m}^{-3}$ aralığında değişirken karşılık gelen aritmetik ortalamalar ve standart sapmalar sırasıyla $17,9 (\pm 15,7)$ ve $23,3 (\pm 24,4) \text{ nmol m}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Beklendiği üzere, suda-çözünebilir nitrat'ın büyük bir bölümü (% 88) iri parçacıklardan kaynaklanırken; amonyumun % 96'sı ince taneli parçacıklardan kaynaklanmaktadır. Doğu Akdeniz bölgesinde yapılan önceki çalışmalar benzer bulgular ortaya koymuştur (Bardouki ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2007). İri taneciklerde nitratın varlığı gaz fazındaki asidik nitrik asit ve diğer azot oksitlerle alkalın (bazik) deniz tuzu ve toprak menşeli atmosferik parçacıklarla girmiş olduğu reaksiyonlara atfedilebilir. Diğer yandan, ince taneciklere eşlik eden amonyumun özellikle alkalın amonyak ve asidik sülfürik asidin aralarında vermiş olduğu tepkimeye dayandırılabilir (Mihalopoulos ve diğ., 2007).

SÇTA derişimleri $9,7$ ve $176,9 \text{ nmol m}^{-3}$ aralığında değişkenlik gösterirken karşılık gelen aritmetik ortalama ve standart sapma $65,7$ ve $34,0 \text{ nmol m}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir.

SÇTA nerdeyse iri ve ince tanecikli aerosollerden eşit olarak etkilenirken, ilkinden % 48 ve ikincisinden % 52 oranında etkilenmektedir.

Tablo 4.4.1’te suda-çözünebilir azot türlerinin SÇTA’a görece katkıları PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$ için ayrıca sunulmuştur. Tabloda verilen değerlerden de anlaşılacağı gibi, iri tanecikli parçacıklara SÇOA ve nitrat yaklaşık olarak aynı oranda katkı yaparken SÇTA’nın sırasıyla % 47,6 ve % 49,8’ini açıklamaktadır. Ne var ki, amonyumun SÇTA’a katkısı sadece % 2,8 olarak gözlemlenmiştir. İnce tanecikli parçacıklar göz önüne alındığı zaman, SÇTA’nın büyük bir çoğunluğunun (% 68) amonyumdan kaynaklandığı SÇOA’nın ve nitrat’ın ise sırasıyla % 28,1 ve % 6,4 katkıları yapabileceği tespit edilmiştir.

(b) Yağmur-Suyu

Yağmur-suyunda belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA için Hacim-Ağırlık-Ortalamları (HAO) Tablo 4.4.1’te belirlenen derişim aralıklarıyla ve SÇTA’a görece katkılarıyla birlikte sunulmuştur. Tabloda sunulan HOA değerlerinden de anlaşılacağı üzere, SÇOA, nitrat ve amonyum derişimleri birbirleriyle kıyaslanacak düzeydeyken, ancak, en yüksek rakam amonyum (28,7 μM) için gözlemlenmiştir. SÇOA ve nitrat için hesaplanan HAO değerleri sırasıyla 21,5 ve 23,3 μM ’dür. SÇTA’a göreceli katkıları dikkate alındığı zaman, SÇOA ve nitratın % 29,3 ve % 31,7 katkıları yapabileceği ancak amonyumun SÇTA’un % 39’unu açıklayabileceği ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.4.1. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında Erdemli’den toplanan aerosol (PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$) örneklerinde belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA ($nmol m^{-3}$) için istatistiksel özet ve yağmur-suyunda belirlenen SÇOA, nitrat, amonyum ve SÇTA için Hacim-Ağırlık-Ortalamları (HAO) ile göreceli katkıları.

Aerosol ($nmol m^{-3}$)	SÇOA	NO_3^-	NH_4^+	SÇTA
PM_{10}				
Aritmetik Ortalama	24,6	17,9	23,3	65,8
Standart Sapma	16,3	15,7	24,4	34
Minimum	-27,9	0,2	0,5	9,7
Maksimum	79	88,4	164,4	176,8
Göreceli Katkı	37	27	35	
$PM_{10-2,5}$				
Aritmetik Ortalama	15	15,7	0,9	31,6
Standart Sapma	13	14,8	1	18,7
Minimum	-23,4	0,1	0,1	4,1
Maksimum	66,5	86,4	6,9	118,4
Göreceli Katkı	47,6	49,8	2,8	
$PM_{2,5}$				
Aritmetik Ortalama	9,6	2,2	22,4	34,2

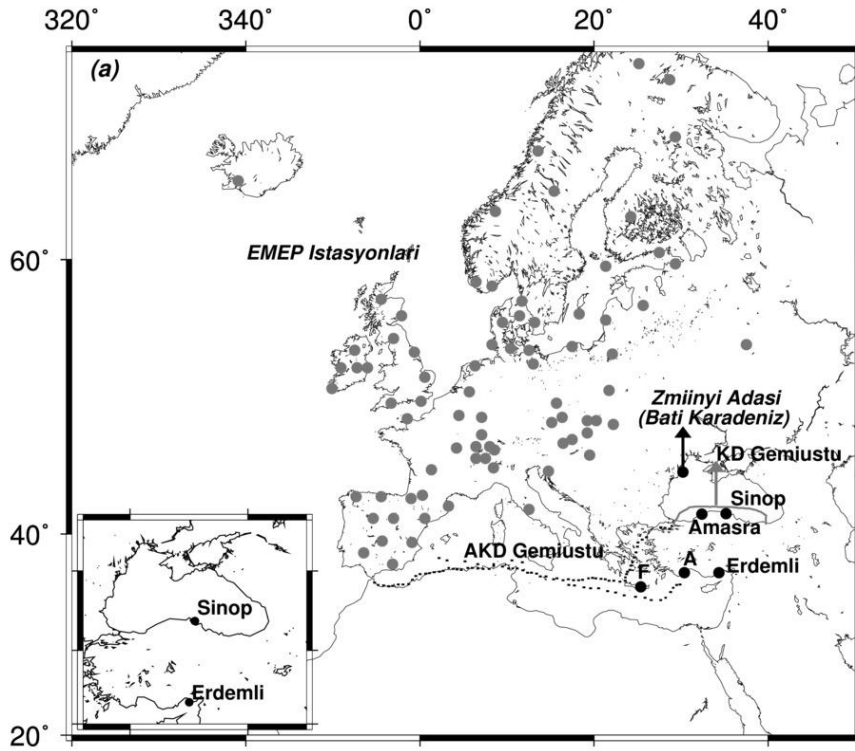
Standart Sapma	11,5	2,3	24,2	23,6
Minimum	-40,2	0,1	0,1	1,7
Maksimum	56,9	15,3	161,1	153,5
Göreceli Katkı	28,1	6,4	65,5	
Yağmur-Suyu ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SCOA	NO$_3^-$	NH$_4^+$	SCTA
HAO	21,5	23,3	28,7	73,5
Minimum	-2,9	0,2	9,1	24,3
Maksimum	257,2	74,6	122,6	356,2
Göreceli Katkı	29,3	31,7	39,0	

(c) Aerosol ve Yağmur-Suyunda Belirlenen Suda-Çözünebilir Azot Türlerinin Literatür’de Sunulan Değerler ile Karşılaştırılması

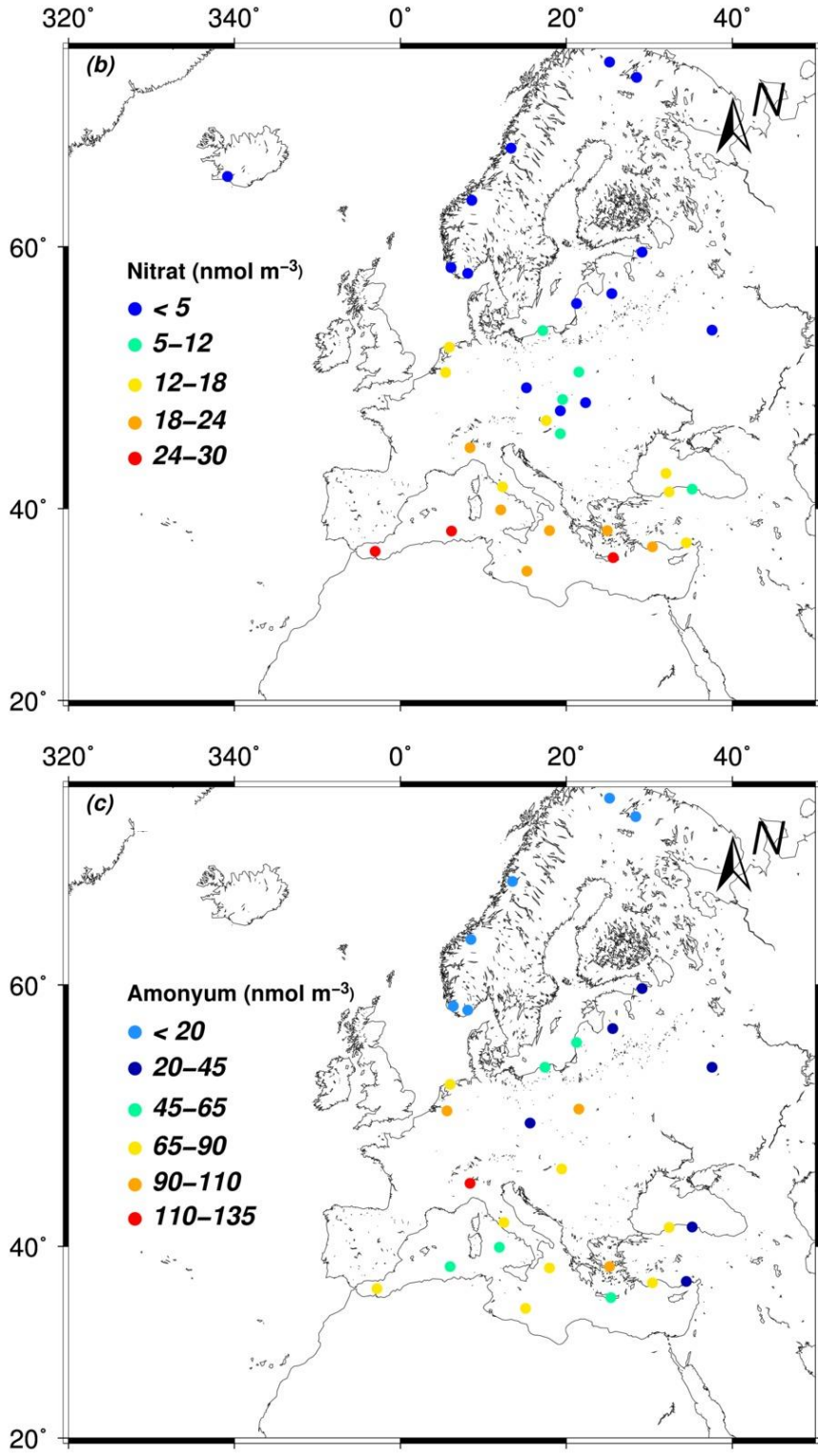
Aerosol Nitrat ve Amonyum: Şekil 4.4.1’de suda-çözünebilir nitrat ve amonyum için kullanılan istasyonların ve deniz seferlerinin konumları ve derişimleri gösterilmektedir. Erdemli’de gözlenen (bu çalışma) suda-çözünebilir nitrat ve amonyum ortalama derişimleri ve eşlik eden standart sapmalar sırasıyla $17,9 \pm 15,7$ ve $23,3 \pm 24,4$ nmol m⁻³ olarak belirlenmiştir, Erdemli’de belirlenen suda-çözünebilir nitrat ve amonyum derişimleri, Finokalia istasyonlarında belirlenenlerle kıyaslanabilecek düzeyde gözlemlenmektedir. Akdeniz üzerinde rapor edilen eski veri setleri göz önüne alındığında, nitrat ve amonyum derişimlerinin son 20 yılda 2-3 kata varan düşüşler sergilediği dikkat çekmektedir. Erdemli’de belirlenen nitrat değeri Sinop’ta belirlenene kıyasla yaklaşık iki kat daha yüksek gözlenirken, amonyum değerleri nerdeyse aynı seviyede belirlenmiştir. Erdemli’de tespit edilen suda-çözünebilir nitrat ve amonyum konsantrasyonları (bu çalışma); Avrupa ve Atlantik üzerinde belirlenen değerlere mukayese edilebilecek seviyelere düştüğü gözlemlenmektedir. Son yirmi yılda tespit edilen bu dramatik düşüş; (a) 1990’lardan 2010’lara doğru tarımda kullanılan gübrelerin miktarlarındaki hatırı sayılır azalmaya ve (b) NO_x’lardaki düşüşüne atfedilebilir (EMEP, 2013). En yüksek ortalama nitrat derişimi Tel Shikmona üzerinde belirlenirken, bu istasyonun göreceli olarak daha kurak ve daha fazla ışık almasına atfedilebilir.

Yukarıdaki karşılaştırmalar dikkate alındığı zaman önemli bir hususun altının çizilmesi gerekmektedir. Atmosferik parçacıkların toplandığı filtrelerin yapıldığı malzemeye bağlı olarak hem içeriklerinde belirlenecek kimyasal türler hem de filtrenin malzeme özelliği özellikle dikkate alınmalıdır. Örnekleme süresince gazların parçacıklarla etkileşimi, gazların filtre ortamına adsorplanması veya toplanan atmosferik parçacıkların buharlaşmasına bağlı olarak bazı kaçınılmaz hatalar olmaktadır (Koçak ve diğ., 2010 ve belirtilen referanslar).

Selüloz, alkaline cam fiber ve kuvars filtrelerin SO_2 , HNO_3 ve NH_3 gibi gaz türleri bünyelerinde tutabileceği gösterilmiştir (Lipfert, 1994, Tsai ve Perng, 1998; Pakkenen ve diğ., 1999, Schaap ve diğ., 2002, 2004). Örneğin, HNO_3 ve NH_3 gazlarının bu tür filtrelere tutunma veriminin % 100'e kadar ulaşabileceği rapor edilmiştir (Wieprecht ve diğ., 2004 ve bahsi geçen referanslar). Erdemli'den eş zamanlı elde edilen poli-karbonat ve selüloz filtrelerde yapılan karşılaştırmalarda nitrat ve amonyum derişimlerinin selüloz filtrelerin poli-karbonat filtrelere kıyasla sırasıyla 2 ve 1,7 kat daha az olabileceği rapor edilmiştir (Koçak ve diğ., 2010).



Şekil 4.4.1. Suda-çözünebilir nitrat ve amonyum için kullanılan istasyonların ve deniz seferlerinin konumları (a), (b) nitrat ve (c) amonyum aerosolleri için mekansal literatür karşılaştırması (nmol m^{-3}). EMEP istasyonları, Karadeniz (Sinop, Koçak ve diğ., 2015; KD Gemiüstü, Kubilay ve diğ. 1995), AKD Gemiüstü (Medinets, 1996) ve Doğu Akdeniz (Finokalia, Kouvarakis ve diğ., 2001; Erdemli, mevcut çalışma ; Antalya, Güllü ve diğ., 1998).



Şekil 4.4.1. Devamı

Yağmur Nitrat ve Amonyum:

Çalışma boyunca yağmur-suyunda nitrat ve amonyum için hesaplanan HAO değerleri ve Doğu Akdeniz’de rapor edilen literatür nitrat ve amonyum için HAO’lar Tablo 4.4.2’te verilmektedir. Erdemli için yeni ve tarihi veri setleri karşılaştırıldığı zaman nitrat ve amonyumun sırasıyla % 40 ve % 30’luk düşüşler gösterdikleri anlaşılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, % 50’lere varan düşüşler EMEP (2016) raporlarında belirtilmiştir. Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi benzer düşüşler aerosollerde de gözlenmiştir. Bu düşüslere öncü gazların da eşlik edebileceğinin altı çizilmelidir. Bölgede böyle bir düşüş tespit edilmiştir (ayrıntı için bkz. Parçacık ve Gaz ölçer İyon Kromatografisi sonuçları). Bu çalışmada gözlenen nitrat değerleri, Tel Shikmona ve Ashdod istasyonlarına kıyasla yaklaşık iki kat daha azdır. En düşük nitrat ve amonyum değerleri Heraklion’da gözlenirken, Erdemli’de gözlenen HAO’lar sırasıyla % 30 ve % 38 daha yüksek belirlenmektedir. Bu görece yüksek derişimler, bölgede yapılan tarımcılığa atfedilebilir.

Tablo 4.4.2. Çalışma boyunca yağmur-suyunda nitrat ve amonyum için hesaplanan HAO değerleri ve Doğu Akdeniz’de rapor edilen literatür nitrat ve amonyum için HAO değerleri.

Yağmur Suyu HAO ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NO_3^-	NH_4^+	Referans
Erdemli, Türkiye	23	29	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	37	41	Koçak ve diğ. [2010]
Heraklion, Girit	18	21	Markaki ve diğ. [2003]
Tel Shikmona, İsrail	41	25	Herut ve diğ. [1999]
Ashdod, İsrail	57	45	Herut ve diğ. [1999]

Suda-Çözünebilir Organik Azot: Tablo 4.4.3’te Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol ve yağmur-suyu örneklerinde rapor edilen SÇOA konsantrasyonları sunulmaktadır. Literatürde verilen ve Erdemli’de tespit edilen sonuçların karşılaştırılmasından önce bazı hususların özellikle vurgulanması ve açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Öncelikle böyle bir karşılaştırmanın farklı çalışma zamanlarını kapsamaması, farklı örnekleme/ölçüm tekniklerinin kullanılması ve en önemlisi rapor edilen aerosol örneklerinin sayılarının hayli az olduğundan dolayı zorlayıcı olacağına altı çizilmelidir. Belki de en önemlisi SÇOA’un hesaplanması esnasında oluşan belirsizlik bu karşılaştırmayı daha da zor hale getirmesidir. Yayınlanan literatür göz önüne alındığında ortalama, standart sapma, minimum ve maksimum gibi istatistiksel bilgilerin verildiği ancak belirsizlik hesaplarının sunulmadığı göze çarpmaktadır. Diğer yandan, Knee ve diğ. (2002) SÇOA derişimlerinin sunumu esnasında, negatif değerlerin çıkarıldığı veya negatif değerler yerine ‘sıfır’

kullanıldığının altını çizerken, bu gibi eğilimlerden dolayı SÇOA ortalama konsantrasyonlarının olduğundan daha yüksek rapor edildiğinin altını çizmişlerdir. Yukarıda açıklanan tüm zorluklara rağmen kıyaslama aşağıda sunulduğu gibi yapılabilir.

Genellikle, en düşük SÇOA derişimleri, ana karalardan uzak ve el değmemiş istasyonlarda gözlenmektedir. Ölçülen aerosol SÇOA Hint Okyanusu'nda (Amsterdam Adası: 1,0 nmol m⁻³, Violaki ve diğ., 2015), Atlantik'te (Barbados: 1,3 nmol m⁻³, Zamora ve diğ., 2011) ve Pasifik Okyanusunda (Havai: 4,1 nmol m⁻³, Cornell ve diğ., 2001; Tazmanya: 5,3 nmol m⁻³, Mace ve diğ., 2003b) derişimleri Akdeniz'de (Erdemli 24,6 nmol m⁻³, bu çalışma; Finokalia: 17,1 nmol m⁻³, Violaki ve Mihalopoulos, 2010) belirlenenlerle kıyaslandığında, en az dört kat daha düşük ortalamalar sergilemektedirler. Karadan uzak ve el değmemiş bölgelerde gözlenen düşük değerler; (a) örnekleme sahalarında insan menşeli güçlü kirletici kaynakların noksanlığına ve/veya (b) uzun erimli atmosferik taşınım sırasında SÇOA'nın kuru ve yağ çökme sonucunda seyrelmesine atfedilebilir. En yüksek SÇOA değerleri, özellikle Çin (Ho ve diğ., 2015) ve Tayvan (Chen ve diğ., 2010) üzerinde tespit edilirken konsantrasyonların 70 nmol m⁻³ üzerinde seyrettiği belirlenmektedir. Chen ve diğ. (2010)'de altını çizdikleri gibi, Çin'de ve Tayvan'da rapor edilen bu hayli yüksen SÇOA, özellikle insan menşeli (örneğin, fosil yakıtların yakılması ve insan eliyle başlatılan yangınlar) aktivitelerden kaynaklanabilir. Erdemli'deki SÇOA (24,6 nmol m⁻³), aynı istasyon (29 nmol m⁻³) için rapor edilen değerlere mukayese edilebilecek seviyelerde gözlemlenirken; Finokalia için verilen derişimden yaklaşık 1,5 kat daha yüksek tespit edilmiştir.

Genel olarak, karalardan ve kirletici kaynaklardan uzak pek el değmemiş Pasifik ve Atlantik istasyonlarında toplanan yağmur-suyu SÇOA derişimleri birbirleriyle kıyaslanabilecek seviyelerdeyken, en yüksek SÇOA konsantrasyonları sırasıyla Çin (103 µM) ve Norviç'te (33 µM) gözlenmektedir. Yukarıda bahsedildiği üzere, bu yüksek değerler insan menşeli aktivitelere atfedilebilir. Diğer yandan, Akdeniz üzerinde belirlenen derişimleri Çin için rapor edilenden en az dört kat daha düşük tespit edilirken, Erdemli'deki konsantrasyon Finokalia'dakine kıyasla 1,2 kat daha yüksek belirlenmiştir.

SÇOA'nın SÇTA'a Görece Katkıları: Tablo 4.4.3'ten de çıkarım yapılabileceği gibi, istasyon karakterleri göz önüne alınarak görece katkıların sınıflandırılması mümkün görülmektedir. Örneğin, Mace Head ve Bermuda gibi kirleticilerden uzak bir istasyonda görece katkı % 40 dolaylarındeyken; Norviç gibi kirli bir bölgede % 35 seviyelerinde belirlenmektedir. Bu oranlar sınıflandırılmasa bile, SÇOA'nın SÇTA'ya katkısının önemli olduğu vurgulanmalıdır.

Tablo 4.4.3. Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol (nmol m^{-3}) ve yağmur-suyu (HAO, $\mu\text{mol L}^{-1}$) örneklerinde rapor edilen SÇOA konsantrasyonları.

Aerosol (nmol N m^{-3})	SÇOA	GK	ÖS	ÖZ	Kaynakça
Akdeniz					
Erdemli, Türkiye	24,6	37	740	2014 – 2015	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	29	26	39	2000	Mace ve diğ. [2003a]
Finokalia, Girit	17,1	13	65	2005 – 2006	Violaki and Mihalopoulos [2010]
Pasifik Okyanusu					
Havai	4,1	33	16	1998	Cornell ve diğ. [2001]
Tasmanya	5,3	-	24	2000	Mace ve diğ. [2003b]
Tayvan	75,9	26	77	2006	Chen ve diğ. [2010]
Xi'an, Çin ($\text{PM}_{2,5}$)	300	44	65	2008 - 2009	Ho ve diğ. [2015]
Atlantik Okyanusu					
Barbados	1,3	12	57	2007 - 2008	Zamora ve diğ. [2011]
Amazon, kuru sezon	61	-	37	1999	Mace ve diğ. [2003c]
Amozon, yaş sezon	3,5	-	27	1999	Mace ve diğ. [2003c]
Hindistan Okyanusu					
Amsterdam Adası	1	-	42	2005	Violaki ve diğ. [2015]
Yağmur-Suyu ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)					
SÇOA					
GK					
ÖS					
ÖZ					
Kaynakça					
Akdeniz					
Erdemli, Türkiye	21,5	29	23	2014 - 2015	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	15	17	18	2000	Mace ve diğ. [2003a]
Finokalia, Girit	18	23	18		Violaki ve diğ. [2010]
Pasifik Okyanusu					
Tahiti	4,8		8		Cornell ve diğ. [1998]
Havai	2,8		17	1998	Cornell ve diğ. [2001]
Tasmanya	7,2		6		Mace ve diğ. [2003]
Kuzey Çin Ovası, Çin	103	25	15	2003- 2005	Zhang ve diğ. [2008]
Kilauea, Havai	6,5		20	1998	Cornell ve diğ. [2001]
Atlantik Okyanusu					
Bermuda	5,6	42	5	1994	Cornell ve diğ. [1998]
Mace Head	3,3	37	7	1998	Cornell ve diğ. [1998]
Norwich, İngiltere	33	35	12		Cornell ve diğ. [1998]
Virginia, ABD	3,1	65	83	1996 –1999	Keene ve diğ. [2002]
Delaware, ABD	4,2	78	50	1997 –1999	Keene ve diğ. [2002]

GK: Göreceli Katkı; ÖS: Örnek Sayısı; ÖZ: Örnekleme Zamanı

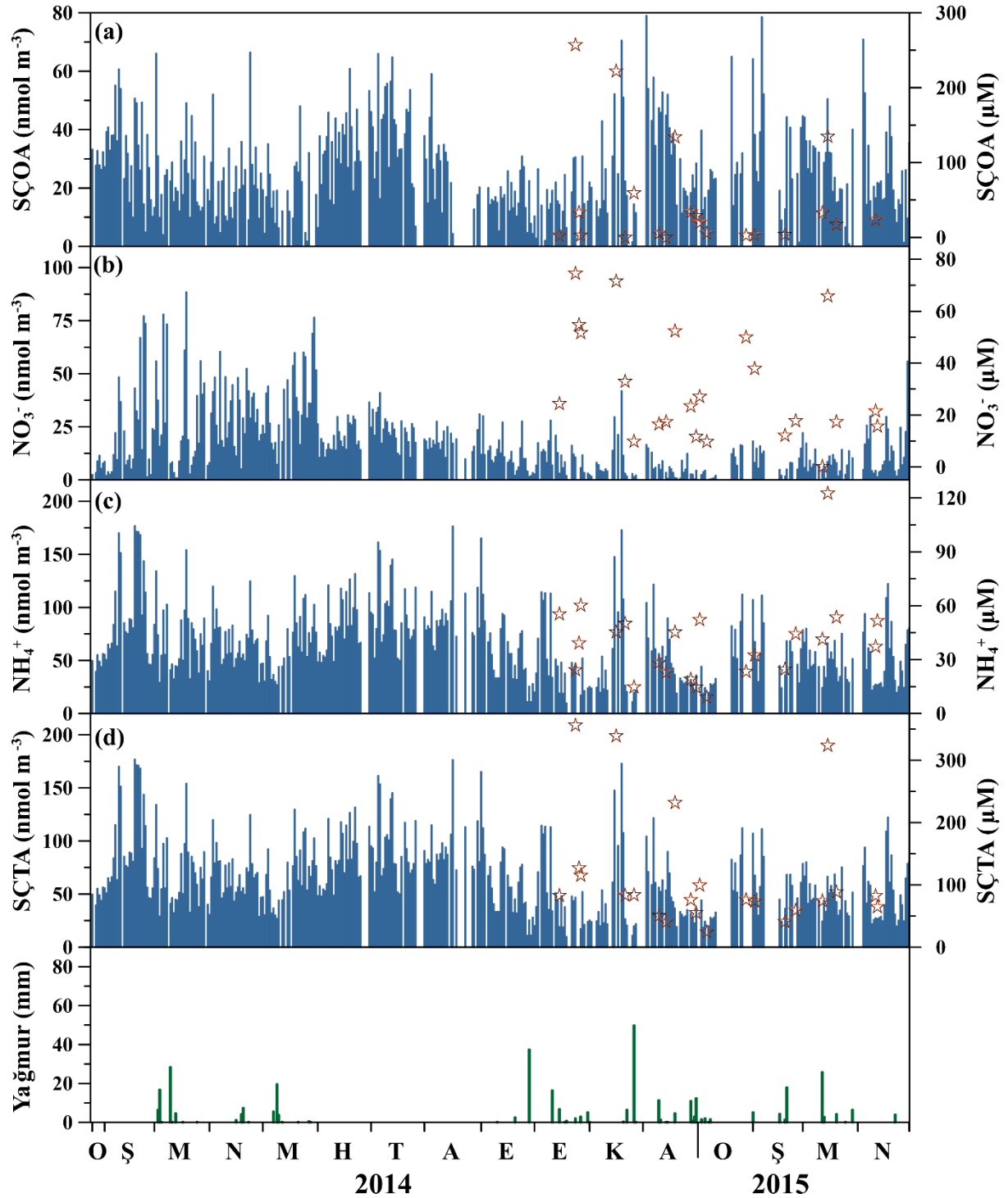
4.4.2. Suda-çözünebilir Organik Azot'ta Günlük Değişim

Bu bölümde, suda-çözünebilir amonyum ve nitrat için günlük ve mevsimsel değişimler bir önceki kısımlarda anlatıldığından, sadece SÇOA'nın değişimleri üzerinde durulacaktır. Şekil 4.4.2'da hesaplanan SÇOA'nın günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarlarını göstermektedir. Aynı Şekil üzerinde yağmur-suyunda belirlenen derişimler de sunulmaktadır. SÇOA'yı hesaplarken elde edilen negatif değerler istatistik özetlerde kullanılmıştı ancak bu bölümde anlatılacak günlük değişimlerde dikkate alınmayacaktır. Ancak, mevsimsel değişimleri göstermek için kullanılan aylık ortalamalarda negatif değerler dikkate alınmıştır.

(a) Aerosol: Yukarıda sunulan atmosferik parçacıklar için literatür karşılaştırmalarından da görüleceği üzere Doğu Akdeniz üzerinde SÇOA ile ilgili bizim bilebildiğimiz kadar Profesör Dr. Mihalopoulos'un öncülüğünde yapılan çalışmalar haricinde kayıt bulunmamaktadır (Violaki ve Mihalopoulos, 2010; Violaki ve diğ., 2010). Bu çalışmalar bölgedeki ilk çalışmalar olup sınırlı sayıda örnek içermektedir. Örneğin, kasket-impaktörle (8 boy dağılımı) toplam 65 örnek toplanmıştır. Sınırlı sayıdaki örneklerle mevsimsel döngüleri açıklamak, SÇOA derişimleri üzerine hava kütlelerinin etkisini ortaya çıkarmak, mineral toz epizodlarının ve meteorolojik parametrelerin etkisini açığa çıkarmak maalesef mümkün olamamaktadır. Bilebildiğimiz kadarıyla, SÇOA üzerine dünyadaki en geniş veri seti bu proje süresince üretilmiştir.

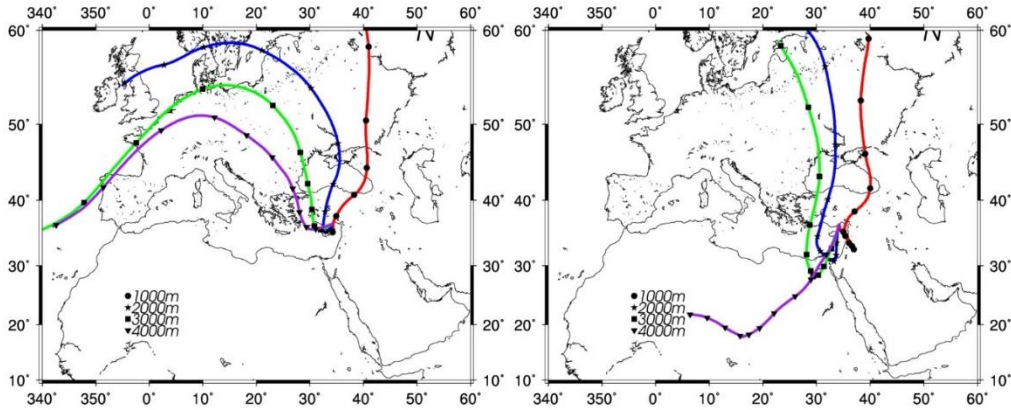
Sunulan şekilden de anlaşılacağı gibi, suda-çözünebilir organik azotun derişimleri bir günden diğere çok büyük değişimler arz etmektedir. Belirlenen günlük değişim bir kaç mertebeyi bulabilmektedir. Benzer günlük değişimler Atlantik, Pasifik ve Akdeniz üzerinde rapor edilmiştir (Zamora ve diğ., 2011; Chen ve diğ., 2010; Violaki ve Mihalopoulos, 2010). Yapılan bu bilimsel araştırmalar, gün değişimlerin bir çok parametreden etkilebileceğine işaret etmektedir; i) meteorolojik parametreler (yağmur, sıcaklık, rüzgâr hızı ve yönü gibi), ii) hava kütlelerinin geliş yönündeki değişim, iii) kimyasal tepkimeler ve iv) emisyon gücü. Genellikle en düşük SÇOA derişimleri, yağışların olduğu günlere eşlik etmektedir. Mesela, en düşük SÇOA derişimlerinden ($1,7 \text{ nmol m}^{-3}$) biri 6 Mart 2014 günü üç gün süren yağmurların ardından ölçülmüştür. Diğere yandan, çalışma boyunca gözlenen en yüksek SÇOA derişimlerinden biri 66 nmol m^{-3} 'lük değerle 2 Mart 2014 tarihinde gözlemlenirken % 85'nin iri paçacıklara eşlik ettiği gözlenmiştir. Bahsi geçen günde şiddetli mineral toz fırtınası gözlemlendiği, daha önceki bölümlerde açıklanıp detaylandırılmıştır. Veri setindeki en yüksek derişim (86 nmol m^{-3}) 5 Temmuz 2014 tarihinde tespit edilirken % 73'nün iri boyutlu parçacıklardan kaynaklandığı gözlenmiştir. Bahsi geçen günde herhangi bir toz epizodu belirlenmezken özellikle tarım aktivitelerinin yoğun olduğu bölgedeki toprağın re-süspanse olmasıyla bu yüksek derişimin gözlemlenmiş olabileceğinin altı çizilmelidir. Başka bir yüksek derişim $80,2 \text{ nmol m}^{-3}$ 'lük değerle 19 Kasım 2014 günü gözlenen mineral toz fırtınası esnasında belirlenmiştir. Belirlenen SÇOA konsantrasyonunun % 73'ünün iri taneli aerosol parçacıklarından kaynaklandığı hesaplanmıştır. Diğere bir yüksek derişim 3 Aralık 2014 tarihinde 79 nmol m^{-3} olarak gözlenirken yine mineral toz fırtınasında eşlik etmektedir. Ne var ki, konsantrasyonunun % 68'i ince tanecikli parçacıklarda tespit edilmiştir. İnce tanecikli katkının yüksek olması, bu kış ayında mineral tozla kirleticilerin karışmış olabileceğine işaret etmektedir. Bu veriler eşliğinde yerde ölçülen SÇOA derişimlerinin mineral toz

epizodlarından etkilenebileceği ileri sürülebilecekken lokal topraktan da etkilenileceği göz ardı edilmemelidir.



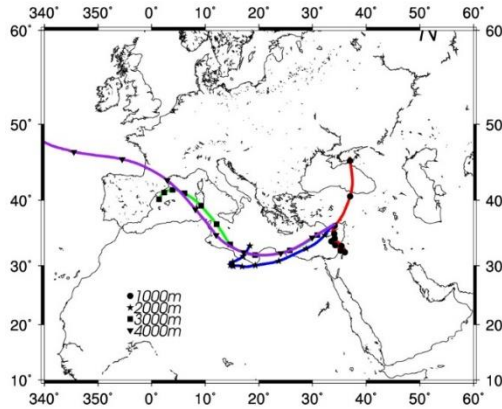
Şekil 4.4.2. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında hesaplanan SÇOA'nın günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarları ve yağmur-suyunda belirlenen derişimler.

b) Yağmur-suyu: Şekil 4.4.2'den de anlaşılacağı gibi, yağmur suyu için hesaplanan SÇOA değerleri bir yağmur epizodundan diğerine büyük konsantrasyon farkları sergilemektedir. Derişimler bir kaç $\mu\text{mol L}^{-1}$ ile $260 \mu\text{mol L}^{-1}$ arasında değişkenlik göstermektedir. En yüksek konsantrasyon 24 Ekim 2014 tarihinde belirlenmiştir. 22 ve 24 Ekim günlerine ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri Şekil 4.4.3'de verilmiştir. Yağmur gerçekleşene kadar istasyon değişik hava kütlelerinin etkisinde kalmıştır. 22 Ekim günü, Erdemli istasyonu hem Batı hem de Doğu Avrupa'dan gelen hava kütlelerinin etkisinde kalırken; 23 Ekim'de ise istasyona hava kütleleri (1, 2, ve 3 km'ler), özellikle Doğu Avrupa üzerinden gelip daha sonra Orta Doğu Çöllerini süpürdükten sonra ulaşmaktadır. 24 Ekim günü istasyon Kuzey Afrika ve Orta Doğu'dan gelen hava kütlelerinin etkisindedir. OMI-AI değerleri de bölgede toz aktivitesi olduğunu destekler niteliktedir. Diğer yandan 22 ve 23 Ekim günleri MODIS Aerosol Optik kalınlıkları (AOK) bölge bulutlu olduğundan tüm Avrupa'yı net göstermese de, AOK'nin 1 değerlerini bulduğunu ortaya koymaktadır; özellikle Fransa, Polonya ve Ukrayna ülkelerinde. Gözlenen bu yüksek SÇOA derişiminin, hem mineral toz hem de kirletici menşeli karışık bir kökene sahip olabileceği ileri sürülebilir.



(a) 22 Ekim 2014

(b) 23 Ekim 2014

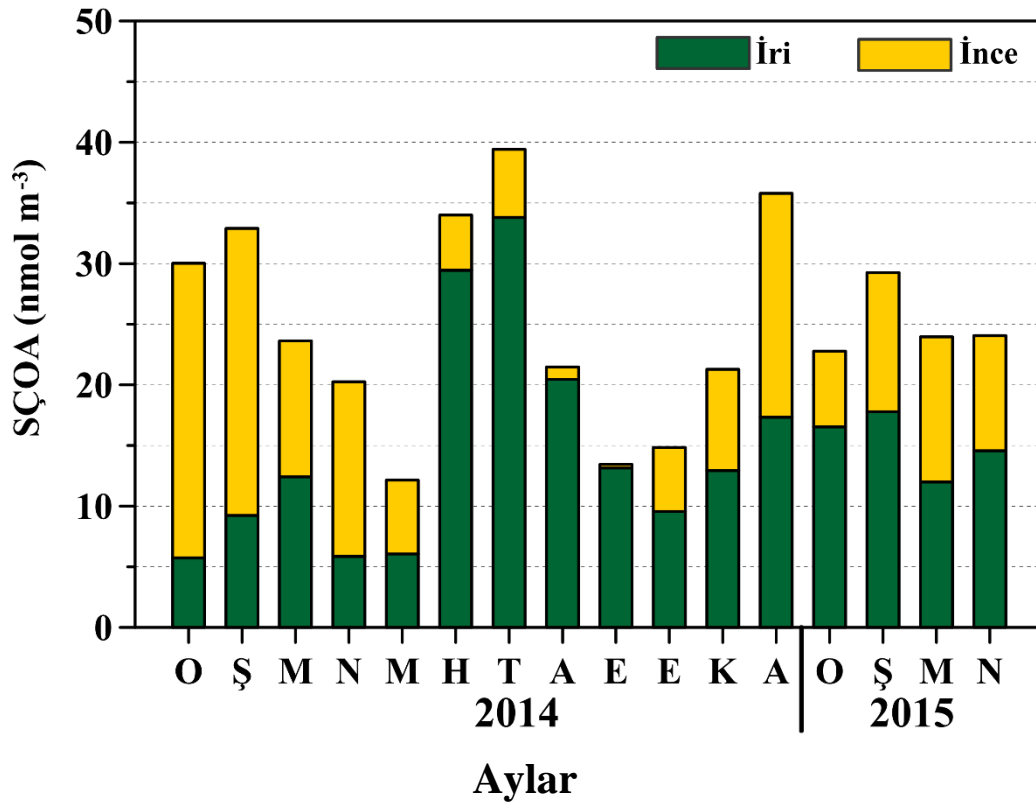


(c) 24 Ekim 2014

Şekil 4.4.3. 22, 23 ve 24 Ekim günlerine ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri (a) 22 Ekim 2014, (b) 23 Ekim 2014 ve (c) 24 Ekim 2014.

4.4.3. Suda-çözünebilir Organik Azot'ta Mevsimsel Değişim

Bu bölümde, suda-çözünebilir organik azotun mevsimsel değişimi incelenecektir. İri ve ince parçacıklarda SÇOA için aylık ortalamalar Şekil 4.4.4'de ve bu ortalamalara eşlik eden standart sapmalar Tablo 4.4.4.'da sunulmuştur. Aylık ortalama derişimler göz önüne alındığı zaman, SÇOA'nın karmaşık bir mevsimsel değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. SÇOA'nın sergilediği mevsimsel değişim çift durumlu olup, hem kış hem de yaz zirveleri göstermektedir. Ocak, Şubat ve Aralık aylarında gözlenen derişimler özellikle Haziran ve Temmuz aylarında gözlenenlerle kıyaslanabilecek seviyelerdeyken, ortalama konsantrasyonlar 30 ile 40 nmol m⁻³ arasında tespit edilmektedir. Kış aylarında SÇOA'nın büyük bir bölümü ince boyutlu parçacıklara eşlik ederken (> % 60) daha çok insan menşeli olabileceğine işaret etmektedir. Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında hesaplanan SÇOA'nın % 80'ninden fazlası iri parçacıklardan kaynaklanırken özellikle yağışsız ve kurak bu dönemde torağın re-süspanse olmasına bağlanabilir.

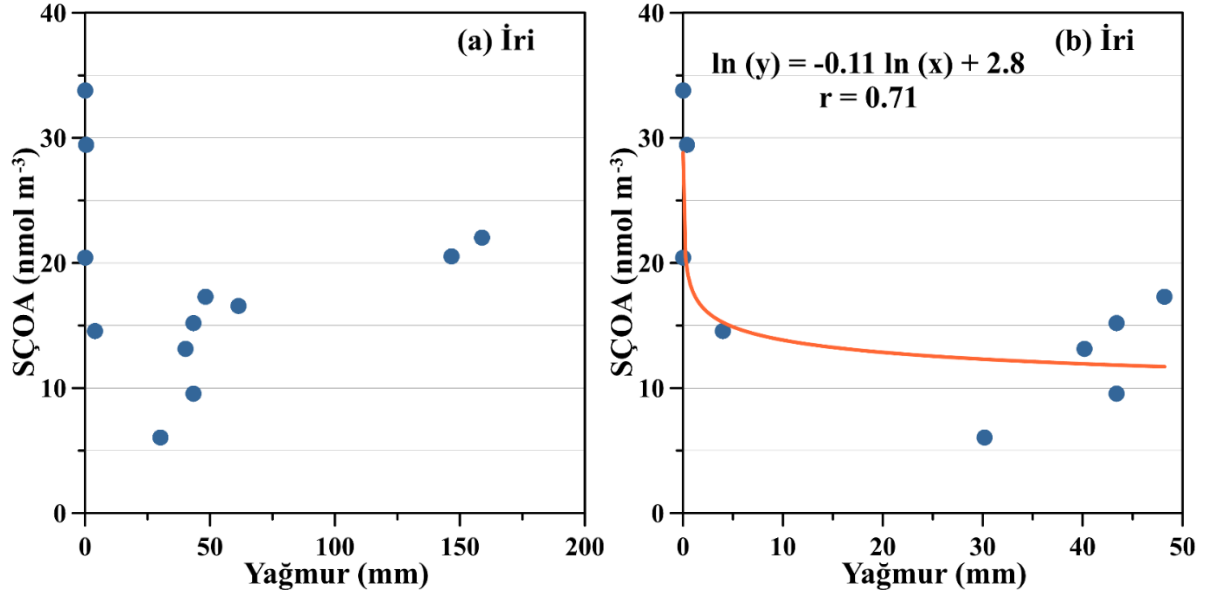


Şekil 4.4.4 İri ve ince parçacıklarda SÇOA için aylık ortalamalar.

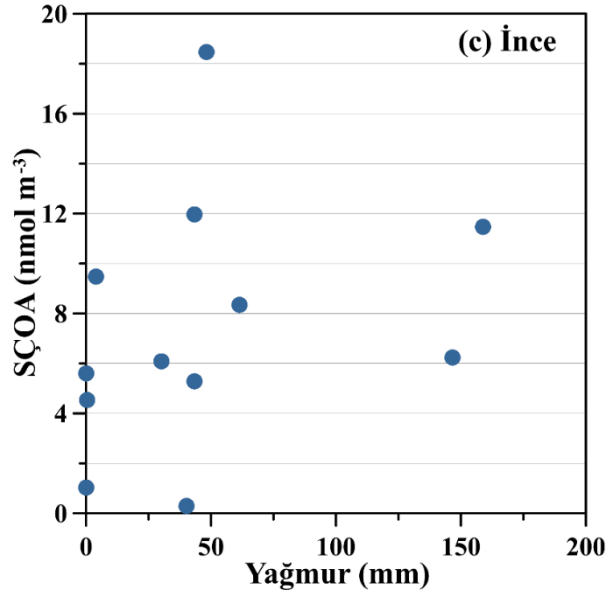
Tablo 4.4.4. SÇOA için hesaplanan aylık standart sapmalar (nmol m^{-3}).

Ay	SÇOA-Standart sapma
O	3.09
Ş	14.93
M	13.34
N	15.65
M	17.54
H	12.42
T	14.82
A	16.76
E	11.04
E	10.60
K	14.61
A	16.67
O	12.51
Ş	17.75
M	11.38
N	15.37

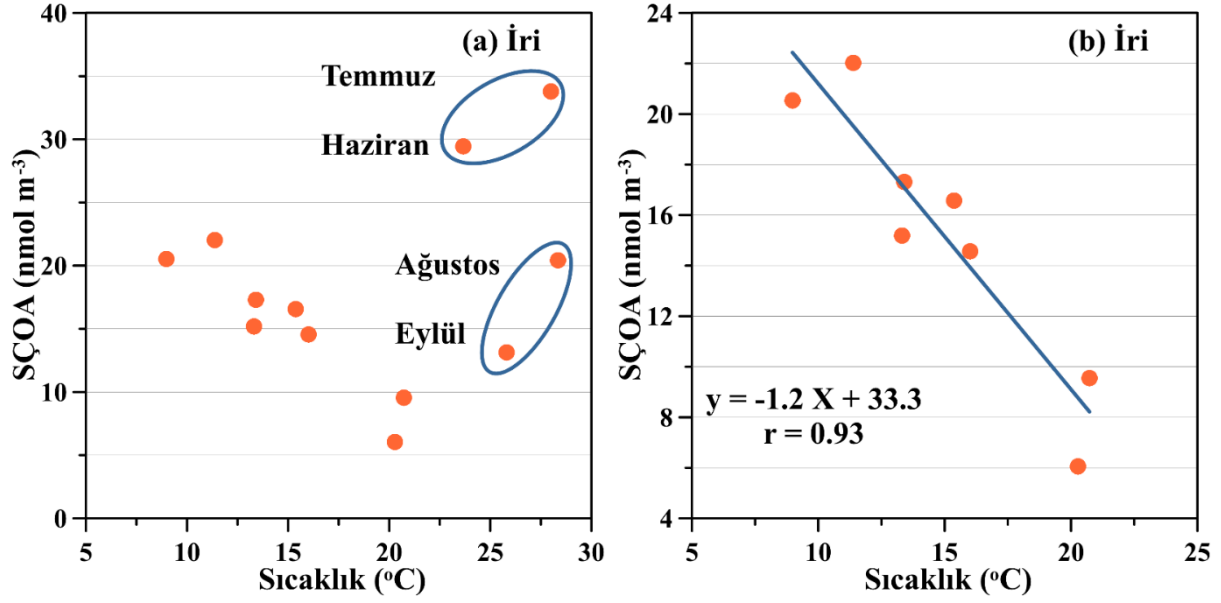
Yağışların ve sıcaklığın gözlenen aylık ortalama konsantrasyonlara etkisini anlamak amacıyla yağışlar ve sıcaklıkla iri ve ince tanecikli suda-çözünebilir organik azot arasındaki ilişkiye bakılmıştır. İlgili görsellerde Şekil 4.4.5 ve Şekil 4.4.6’te hem iri hem de ince parçacıklarda hesaplanan SÇOA için ilişkiler verilmiştir. İri parçacıklarda belirlenen SÇOA ile yağmur arasında 50 mm’ye kadar şiddetli bir düşüş görülürken Kasım ve Aralık 2014’te 100 mm üzerinde yağmur görülmesine rağmen belirgin bir artış gözlenmektedir. Bir önceki bölümde gösterildiği gibi, bunun ana nedeni yağışlara rağmen mineral tozun bölgeyi etkisi altına almasıdır. İnce boyutlu aerosollerde hesaplanan SÇOA ile yağmur arasında herhangi bir ilişki tespit edilememiştir. Bu parçacıkların derişimini yağışların pek belirlemediği anlamına gelmektedir. İri parçacıklara eşlik eden SÇOA ve sıcaklık ilişkisine bakıldığı zaman sıcaklıkların 8°C’den 20°C’lara doğru artışıyla doğrusal bir azalma sergilediği görülürken; 20°C’den sonra ani bir artış gösterdiği belirlenmektedir. Bu artışın ana sebebi, bölgedeki toprağın yaz aylarındaki yağışsız ve sıcak havanın etkisiyle re-süspanse hale gelerek parçacık üretme kapasitesinin artması olarak verilebilir. Tüm dönem için, ince parçacıklara eşlik eden SÇOA’nın ise derişimi artan sıcaklıklarla ters orantılı bir ilişki sergilemektedir. Bunun temel nedeni, uçucu organik azotların artan sıcaklıklarla birlikte aerosol fazından gaz fazına doğru kayması olarak ileri sürülebilir.



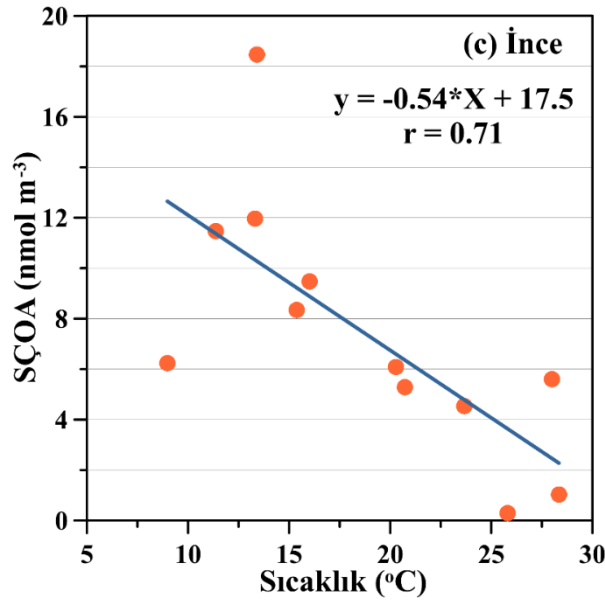
Şekil 4.4.5 İri ve ince parçacıklarda hesaplanan SÇOA'nın yağmurla ilişkisi (a) ve (b) İri parçacıklarda SÇOA ve yağmur, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve yağmur.



Şekil 4.4.5 Devamı, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve yağmur.



Şekil 4.4.6. İri ve ince parçacıklarda hesaplanan SÇOA'nın sıcaklıkla ilişkisi (a) ve (b) İri parçacıklarda SÇOA ve sıcaklık, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve sıcaklık.



Şekil 4.4.6. Devamı, (c) İnce parçacıklarda SÇOA ve sıcaklık.

4.4.4. Suda-Çözünebilir Üre

(a) Aerosol

Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında toplanan aerosol (PM₁₀, PM_{10-2.5} ve PM_{2.5}) örneklerinde belirlenen suda-çözünebilir üre için istatistik özet Tablo 4.4.5'de verilmiştir. Üre derişiminin 20 nmol m⁻³ a kadar ulaşabileceği gözlenirken tüm zaman serisi için aritmetik ortalama $4,0 \pm 3,5$ nmol m⁻³ olarak gözlenmiştir. Ürenin yaklaşık % 65'i iri parçacıklara eşlik ederken geriye kalan % 35'lik kısmın ince parçacıklara eşlik ettiği belirlenmiştir. Ürenin

göreceli parçacık dağılımı üzerine hem Doğu Akdeniz’de (Finokalia: Violaki ve Mihalopoulos, 2011) hem de çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Havai: Cornell ve diğ., 2001, Tazmanya: Mace et al., 2001). Tazmanya’da SÇOA’nın büyük bir kısmının iri taneli aerosoller tarafından etkilendiği ancak, Finokalia (% 76) ve Havai’de belirlenen ürenin daha çok ince taneli parçacıklara eşlik ettiği kayda geçirilmiştir.

Tablo 4.4.5’de suda-çözünabilir ürenin SÇTA ve SÇOA’ya görece katkıları PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$ için ayrıca verilmiştir. Tabloda verilen değerlerden de anlaşılacağı gibi, hem iri tanecikli parçacıklara hem de ince parçacıklara eşlik eden üre, hesaplanan SÇOA’ya % 17 katkı yapmaktadır. Ne var ki, iri ve ince parçacıklı ürenin SÇTA’ya yaptığı bu katkılar sırasıyla % 8 ve % 4 olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, suda-çözünabilir ürenin hem SÇOA’ya hem de SÇTA’ya hatırı sayılır miktarda katkıda bulunduğu ortaya çıkmaktadır.

(b) Yağmur-Suyu

Yağmur-suyunda belirlenen üre için Hacim-Ağırlık-Ortalamaları (HAO) Tablo 5.6’da belirlenen derişim aralıklarıyla ve hem SÇOA’a hem de SÇTA’a görece katkılarıyla birlikte sunulmuştur. Tabloda sunulan HAO değerlerinden görüleceği gibi, üre derişimleri ($1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$) SÇOA, nitrat ve amonyum derişimlerine kıyasla bir mertebeye daha az gözlemlenmektedir. Üre için tespit edilen HAO $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ iken derişim aralığı 0,1 ile $13,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Birbirleriyle kıyaslanacak düzeydeyken, ancak, en yüksek rakam amonyum ($28,7 \mu\text{M}$) için gözlemlenmiştir. Ürenin gözlenen SÇOA’a ve SÇTA’a görece katkıları sırayla % 6 ve % 2 bulunurken, katkıların önemsenemeyecek seviyelerde olmadığını açığa çıkarmaktadır.

Tablo 4.4.5. Ocak 2014 ve Nisan 2015 arasında toplanan aerosol (PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$) örneklerinde belirlenen suda-çözünabilir üre için istatistik özet, suda-çözünabilir ürenin SÇTA ve SÇOA’ya göreceli katkıları ve yağmur-suyunda belirlenen üre için Hacim-Ağırlık-Ortalamaları (HAO).

Aerosol (nmol m^{-3})	Üre	SÇOA	SÇTA	GK* SÇOA (%)	GK* SÇTA (%)
PM_{10}					
Aritmetik Ortalama	4,0	23,8	63,5	17	6
Standart Sapma	3,5	16,3	32		
Minimum	0,0	-27,9	9,7		
Maksimum	19,8	79	176,5		
$PM_{10-2,5}$					
Aritmetik Ortalama	2,6	15,6	31,9	17	8
Standart Sapma	2,7	13,1	18,6		

Minimum	0,0	-23,4	4,1		
Maksimum	16,4	66,5	118,4		
PM_{2,5}					
Aritmetik Ortalama	1,4	8,2	31,6	17	4
Standart Sapma	1,3	10,5	21,1		
Minimum	0,0	-40,2	1,7		
Maksimum	5,7	53,5	153,5		
Yağmur-suyu ($\mu\text{mol L}^{-1}$)					
HAO	1,2	21,5	73,5	6	2
Minimum	0,1	-2,9	24,3		
Maksimum	13,4	257,2	356,2		

HAO: Hacim Ağırlıklı Ortalama; GK*: Göreceli Katkı

(c) Aerosol ve Yağmur-Suyunda Belirlenen Suda-Çözünebilir Üre'nin Literatür'de Sunulan Değerlerle Karşılaştırılması

Tablo 4.4.6'de Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol ve yağmur suyu örneklerinde rapor edilen Üre derişimleri sunulmaktadır.

Genel olarak, en düşük üre konsantrasyonları ana karalardan uzak ve el değmemiş istasyonlarda gözlenmektedir. Tespit edilen aerosol üre; Pasifik Okyanusu'nda (Havai: 1,8 nmol m^{-3} , Cornell ve diğ., 2001; Tazmanya: 0,9 nmol m^{-3} , Mace ve diğ., 2003b) derişimleri Akdeniz'de (Erdemli 4,0 nmol m^{-3} , bu çalışma; Finokalia: 3,1 nmol m^{-3} , Violaki ve Mihalopoulos, 2011) belirlenenlerle kıyaslandığında, en az iki kat daha düşük ortalamalar sergilemektedirler. Karadan uzak ve el değmemiş bölgelerde gözlenen düşük değerler: (a) örnekleme sahalarında insan menşeli güçlü kirletici kaynakların noksanlığına ve/veya (b) uzun erimli atmosferik taşınım sırasında üre'nin kuru ve yağ çökme sonucunda seyrelmesine dayandırılabilir. En yüksek üre değeri Amazonlar (Mace ve diğ., 2003) üzerinde tespit edilirken, konsantrasyonların 6 nmol m^{-3} üzerinde seyrettiği belirlenmektedir. Mace ve diğ. (2003)'de vurguladıkları gibi, Amazonlar'da gözlenen bu hayli yüksek üre özellikle yangınlardan ve tarımsal aktivitelerden kaynaklanabilir. Erdemli'deki üre (4,0 nmol m^{-3}) aynı istasyon (0,11 nmol m^{-3}) için daha önce tespit edilen edilemeyecek seviyelerde gözlemlenmiştir. Bunun başlıca iki sebebi olduğu düşünülmektedir: (a) toplanan örneklerin analiz tarihine kadar dondurulmadan saklanması ve (b) kullanılan kuvars filtrelerin yapılarından dolayı 190 nm'de üre pikinden hemen önce büyük bir absorbans göstererek üre piklerini baskılamış olması. Erdemli'de gözlenen üre derişimleri Finokalia için verilen derişimden yaklaşık % 30'dan daha yüksek belirlenmiştir; bunun başlıca nedenleri Doğu Akdeniz'in mineral tozdan daha fazla etkilenmesi ve istasyon çevresinde yapılan tarım olarak sıralanabilir.

Erdemli için yağmurda belirlenen HAO Üre derişimi aynı istasyon için rapor edilen değere kıyaslanabilecek seviyedeysen, Finokalia'dan (örnekler esas olarak tarım arazileri arasında ve Heraklion kentine yakın Girit Üniversitesi kampüsünde toplanmıştır) yaklaşık iki kat daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu fark, yağmur örneklemelerinin epizodik doğasından kaynaklanabileceği gibi yağmur örneklerinin tam tarım arazilerinin ortasında toplanmasından da kaynaklanabileceği ileri sürülebilir. En yüksek derişimler Norwich (3,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$) ve Tahiti'de (3,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) gözlemlenirken, ilk istasyonun kentsel ve ikincisinin de tarım aktivitelerinden oldukça etkilendiklerinin altı çizilmelidir.

Üre'nin SÇOA'a ve SÇTA'a Görece Katkıları: Tablo 4.4.6.'den anlaşılacağı gibi, istasyon karakteri göz önüne alınarak göreceli katkıların sınıflandırılması mümkün görülmemektedir. Örneğin, Havai'deki gibi kirleticilerden uzak bir istasyonda göreceli katkı % 55 dolaylarındeyken; Tahiti gibi tarım bölgesinde % 65 seviyelerinde belirlenmektedir. Bu oranlar sınıflandırılmasa bile, üre'nin SÇOA'a ve SÇTA'a katkısının önemli olduğu anlaşılmaktadır.

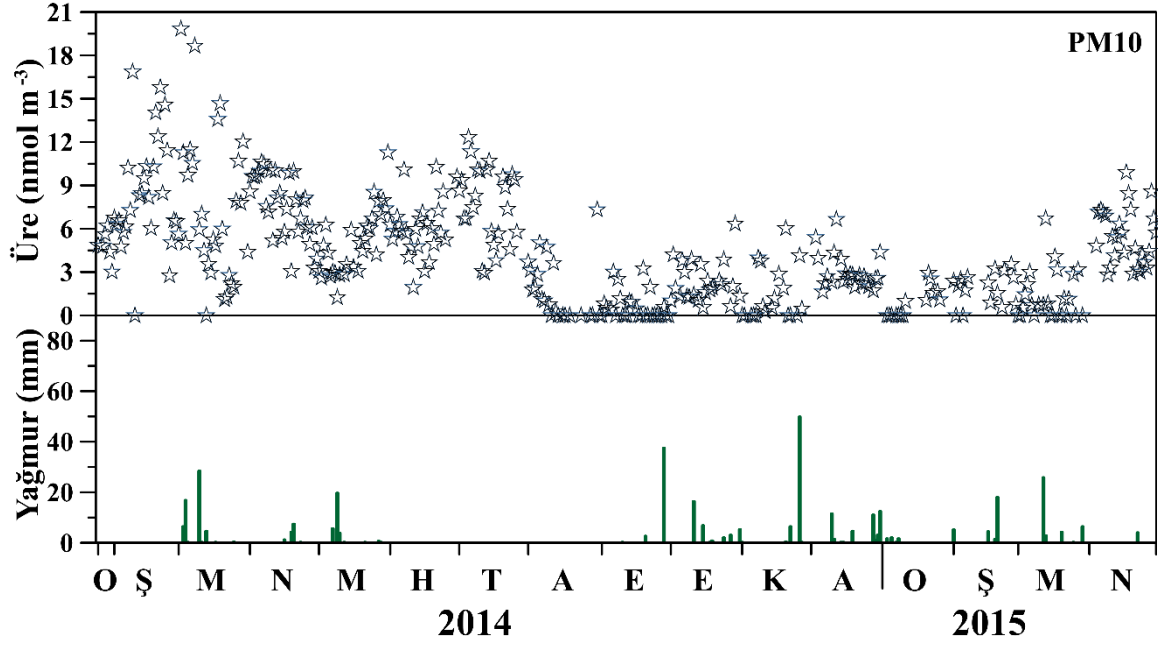
Tablo 4.4.6. Akdeniz, Atlantik ve Pasifik üzerinde toplanan aerosol (nmol m^{-3}) ve yağmur-suyu (HAO, $\mu\text{mol L}^{-1}$) örneklerinde rapor edilen üre konsantrasyonları ve ürenin SÇOA'ya görece katkısı.

Aerosol (nmol N m^{-3})	Üre	SÇOA	GK	ÖS	ÖZ	Kaynakça
Akdeniz						
Erdemli, Türkiye	4,0	23,8	17	674	2014-2015	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	0,11	29	0,03		2000	Mace ve diğ. [2003a]
Finokalia, Girit	3,1	11,8	26	28	2006	Violaki and Mihalopoulos [2011]
Pasifik Okyanusu						
Bellows, Oahu	1,8	3,3	55		1998	Cornell ve diğ. [2001]
Tasmanya	0,9	3,6	25	19	2000	Mace ve diğ. [2003b]
Japnya	1,1					Simoneit ve diğ. [2004]
Amazon						
Rondonya	6,2					Mace ve diğ. [2003]
Yağmur-suyu ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)						
Akdeniz						
Erdemli, Türkiye	1,2	21,5	6	23	2014-2015	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	1,6	15	11		2000	Mace ve diğ. [2003a]
Finokalia, Girit	2,5		20		2006	Violaki ve diğ. [2011]
Pasifik Okyanusu						
Tahiti	3,1	4,8	65			Cornell ve diğ. [1998]
Bellows, Oahu	1,1					Cornell ve diğ. [2001]
Tasmanya	adl*	7,2				Mace ve diğ. [2003]
Kilauea, Havai		6,5			1998	Cornell ve diğ. [2001]
Atlantik Okyanusu						
Bermuda	adl*	5,6			1994	Cornell ve diğ. [1998]
Mace Head	adl*	3,3			1998	Cornell ve diğ. [1998]
Norwich, İngiltere	3,7	33	11			Cornell ve diğ. [1998]

adl* : dedeksiyon limitinin altında; GK: Göreceli Katkı; ÖS: Örnek Sayısı; ÖZ: Örnekleme Zamanı

4.4.5. Suda-Çözünebilir Üre'de Günlük Değişim

Bu bölümde üre konsantrasyonunun günlük değişimleri incelenecektir. Şekil 4.4.7, ölçülen üre'nin günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarlarını göstermektedir. Bunun için kullanılan aylık ortalamalarda negatif değerler dikkate alınmıştır.

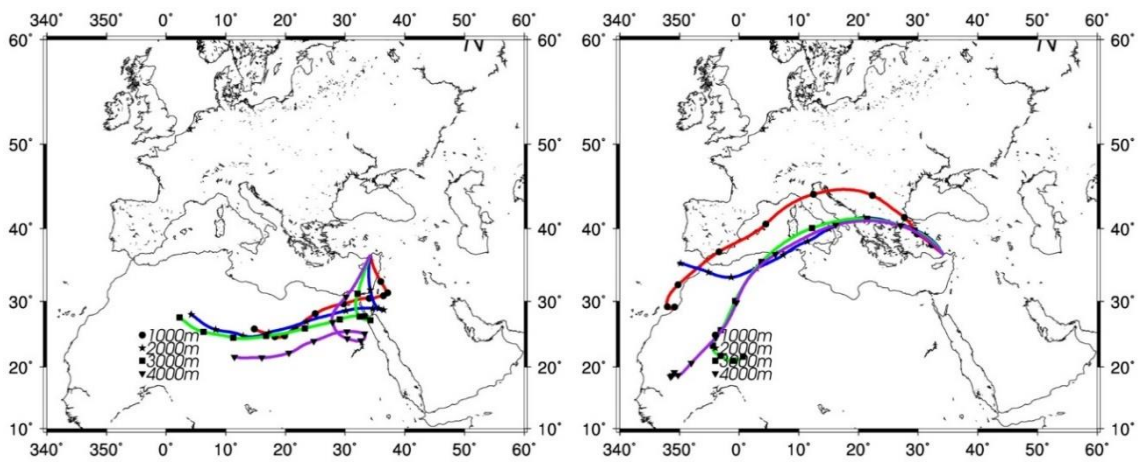


Şekil 4.4.7. Ölçülen üre'nin günlük derişimleriyle beraber istasyonda gözlenen günlük yağış miktarları.

a) **Aerosol:** Yukarıda sunulan atmosferik parçacıklar için literatür karşılaştırmalarından da görüleceği üzere Doğu Akdeniz üzerinde üre üzerine bizim bilebildiğimiz kadarıyla Profesör Dr. Mihalopoulos'un öncülüğünde yapılan çalışmalar haricinde kayıt bulunmamaktadır (Violaki ve Mihalopoulos, 2011). Bu çalışmalar bölgedeki ilk çalışmalar olup sınırlı sayıda örnek içermektedir. Örneğin, kaset-impaktörle toplam 28 örnek toplanmıştır. Tablodan da anlaşılacağı gibi üre üzerine neredeyse iki elin parmaklarını geçmeyecek literatüre ulaşılabilirken örnek sayılarının herhangi bir değişimi açıklayabilecek rakamlardan uzak olduğu görülmektedir. Sınırlı örnek sayıları, elle tutulur malumatın üretilmesine engel teşkil ederken kurgusal önermelerin ötesine geçilememektedir.

Şekilden de anlaşılacağı gibi, suda-çözünebilir üre konsantrasyonları bir günden diğerine çok büyük değişimler gösterirken gözlenen günlük değişim bir kaç mertebeyi bulabilmektedir. Benzer günlük değişimler Amazon, Pasifik ve Akdeniz üzerinde de rapor edilmiştir (Cornell ve diğ., 2011; Mace ve diğ., 2003; Violaki ve Mihalopoulos, 2011).

Daha önce temas edildiği gibi, günlük değişimlerin bir çok parametreden etkilenebileceğine işaret edilmektedir: i) meteorolojik parametreler (yağmur, sıcaklık, rüzgâr hızı ve yönü gibi), ii) hava kütlelerinin geliş yönündeki değişim, iii) kimyasal tepkimeler ve iv) emisyon gücü. Şekilden de anlaşılacağı gibi en düşük üre derişimleri yağmurlu günlerde tespit edilmektedir ve neredeyse $0,06 \text{ nmol m}^{-3}$ seviyelerine kadar gerilemektedir. Çalışma boyunca gözlenen en yüksek üre derişimi değerlendirmeler esnasında sıkça bahsi geçen 2 Mart 2014 tarihinde belirlenmiştir. Bahsi geçen günde üre derişimi $19,8 \text{ nmol m}^{-3}$ 'ü bulmuş ve % 83'nün iri parçacıklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bahsi geçen günde şiddetli mineral toz fırtınası gözlemlendiği daha önceki bölümlerde açıklanıp anlatılmıştır. Veri setindeki ikinci en yüksek üre derişimi 8 Mart 2014 tarihinde gözlenirken ($18,7 \text{ nmol m}^{-3}$) % 82'sinin iri boyutlu parçacıklara eşlik ettiği gözlenmiştir. Bahsi geçen günde istasyonun Sahra kaynaklı bir toz epizodunun etkisinde olduğu anlaşılmaktadır (bkz. Şekil 4.4.8.a) ve nssCa^{2+} değerinin 10000 ng m^{-3} 'e yaklaştığı belirlenmektedir. Benzer olaylara veri setinde sıkça rastlanmaktayken ölçülen Üre konsantrasyonlarının mineral toz epizodlarından etkilendiği anlaşılmaktadır. Ne var ki, menşeinin çeşitlilik gösterdiğinin altı çizilmez. Örneğin, 14 Temmuz 2014 tarihinde üre derişiminin $10,3 \text{ nmol m}^{-3}$ değerine ulaştığı belirlenirken % 75'nin iri parçacıklardan geldiği anlaşılmıştır. Önceki, bölümlerde de vurgulandığı gibi, lokal toprağın re-süspanse olması bu yüksek değerlerin ana nedenidir. Diğer ilginç bir olay, 18 Şubat 2014 günü gözlenirken istasyonun hafif bir mineral toz fırtınasının etkisinde olduğu belirlenmiştir. Bahsi geçen günde üre derişimi $10,3 \text{ nmol m}^{-3}$ ve ince parçacık katkısı % 66 olarak belirlenmiştir. Bunun başlıca sebebi Erdemli'ye toz taşıyan hava kütlelerinin, istasyona ulaşmadan önce kirletici kaynaklar üzerinden, özellikle Po Vadisi, İtalya, Balkanlar, Atina, İstanbul ve Marmara, geçmesidir (bkz. Şekil 4.4.8.b).

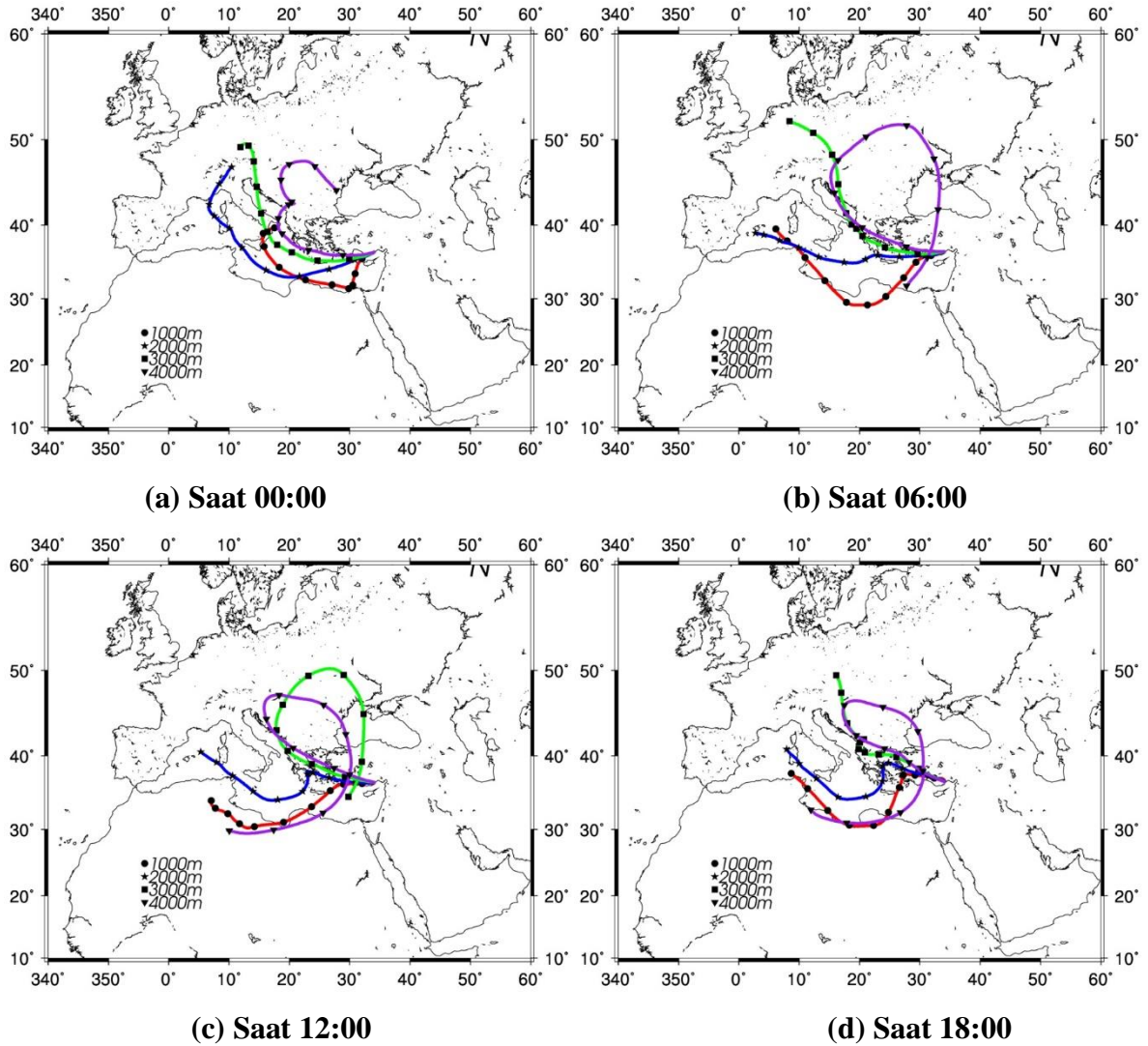


(a) 8 Mart 2014

(b) 18 Şubat 2014

Şekil 4.4.8. (a) 8 Mart 2014 ve (b) 18 Şubat 2014 günlerine ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri.

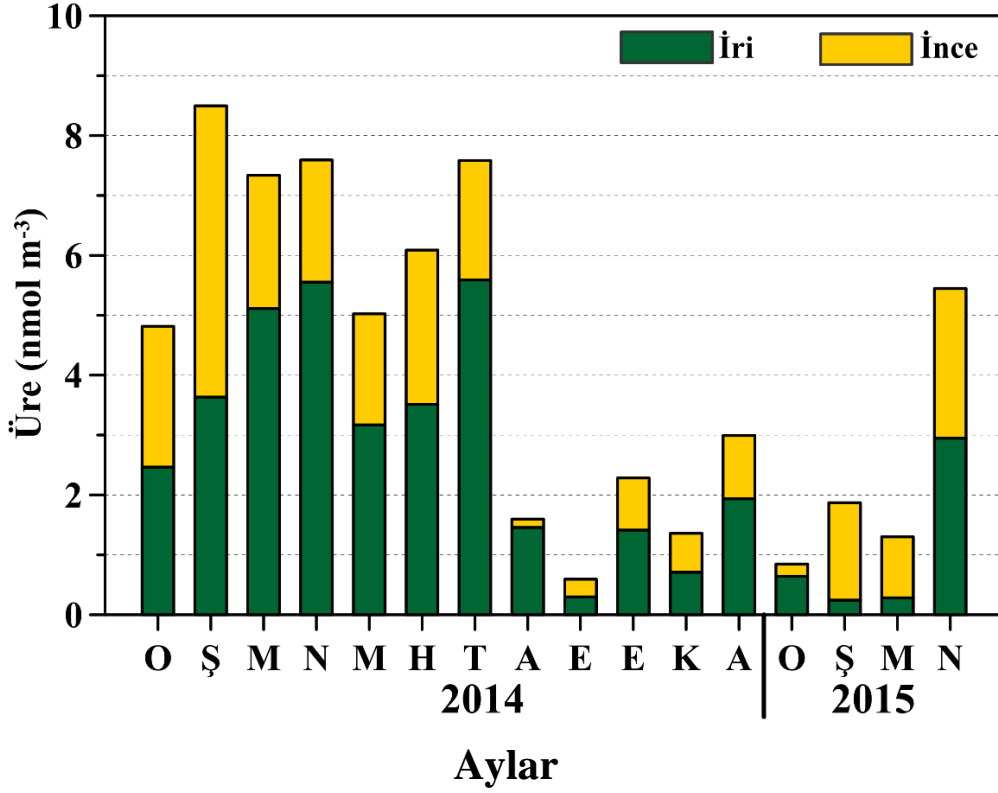
b) Yağmur-Suyu: Yağmur-suyunda ölçülen üre değerleri bir yağmur epizodundan diğerine büyük konsantrasyon farkları belirtmektedir. Derişimler $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ile $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ arasında değişkenlik göstermektedir. En yüksek konsantrasyon 15 Mart 2015 tarihinde gözlenmiştir. Bu güne ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri Şekil 4.4.9'da verilmiştir. Yağmur gerçekleşene kadar istasyonun mineral toz etkisinde kaldığı anlaşılmaktadır, özellikle Sahra Çölü'nden. OMI-AI değerleri de bölgede toz aktivitesi olduğunu destekler niteliktedir. Diğer bir yüksek değer 24 Ekim 2014'te $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ değerle tespit edilmiştir (bu olay bir önceki bölümde açıklanmıştır). Diğer yandan 22 ve 23 Ekim günleri MODIS Aerosol Optik kalınlıkları (AOK) bölge bulutlu olduğundan tüm Avrupa'yı net göstermese de, AOK'nin 1 değerlerini bulduğunu ortaya koymaktadır; özellikle Fransa, Polanya ve Ukrayna ülkelerinde. Gözlenen bu yüksek SÇOA derişiminin hem mineral toz hem de kirletici menşeli karışık bir kökene sahip olabileceği ileri sürülebilir.



Şekil 4.4.9. 15 Mart 2015 gününde saat a) 00:00, b) 06:00, c) 12:00 ve d) 18:00'a ait hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleri.

4.4.6. Mevsimsel Değişim

Bu bölümde, suda-çözünebilir ürenin mevsimsel değişimi incelenecektir. Üre için aylık ortalamalar Şekil 4.4.10'da ve bu ortalamalar eşlik eden standart sapmalar Tablo 4.4.7'de sunulmuştur. Aylık ortalama derişimler göz önüne alındığı zaman, karmaşık bir mevsimsel değişim gösterdiği görülmektedir; SÇOA'nin sergilediği mevsimsel değişime bazı açılardan benzediği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4.10. İri ve ince parçacıklarda suda-çözünebilir Üre için aylık ortalamalar.

Tablo 4.4.7. Üre için hesaplanan aylık standart sapmalar (nmol m⁻³).

Ay	Üre-Standart sapma
O	1.1
Ş	3.9
M	5.1
N	2.2
M	2.3
H	2.0
T	2.7
A	2.1
E	1.0
E	1.4
K	1.9
A	1.2
O	1.0
Ş	1.1
M	1.7
N	2.0

4.4.7. Gözlenen SÇOA ve Üre derişimlerine Mineral Toz epizodlarının ve Hava Kütlelerinin Etkisi

(a) *Mineral Toz Epizodlarının Etkisi:* Daha önceki bölümlerde mineral toz olayları tespit edilip suda-çözünebilir iyonların kompozisyonuna etkisi ortaya konmuştu. Bu bölümde benzer bir şekilde mineral toz epizodlarının SÇOA ve üre derişimlerini nasıl etkilediği anlatılacaktır. Tablo 4.4.8, hem toz epizodları hem de tozsuz günlerde gözlenen SÇOA ve üre derişimlerini göstermektedir. Tablodan da çıkarım yapılacağı gibi, tozlu günlerde hem SÇOA hem de üre artış göstermektedir. Ne var ki, tespit edilen artışlar her iki tür için de büyük bir fark arz etmektedir. Örneğin, toz epizodları esnasında SÇOA % 30 dolaylarında artış gösterirken, üre neredeyse % 200'den fazla artış sergilemektedir. SÇOA'nın toz fırtınalarından daha az etkilendiği anlaşılırken, üre için ileri sürülebilecek hipotez biraz fark arz etmektedir. Üre için gözlenen dramatik farkın tozun taşınımı esnasında fungi ve bakterilerin üretmiş olduğu organik üreden kaynaklanabileceği akla gelmektedir. Gerçekten de Griffin ve diğ. (2007)'in Doğu Akdeniz'de yapmış oldukları çalışma, toz fırtınaları esnasında bakteri ve fungi bolluklarının arttığını göstermiştir. Dünyadaki, tüm denizleri ve buna bağlı olarak birincil üretimi etkileyebileceğini vurgularken menşein detaylandırılması gerektiğinin altı çizilmelidir.

Tablo 4.4.8. Tozlu ve tozsuz günlerde SÇOA ve Üre derişimlerinin istatistiksel özeti (nmol m⁻³)

PM10	SÇOA	Üre
Tozlu		
Aritmetik Ortalama	29,3	7,8
Standart Sapma	22,1	5,3
Medyan	28,8	8,0
Minimum	-27,9	0,0
Maksimum	79,0	19,8
Tozsuz		
Aritmetik Ortalama	22,5	3,8
Standart Sapma	14,1	2,9
Medyan	20,0	3,1
Minimum	-17,4	0,0
Maksimum	70,9	14,0

(b) Hava Kütlelerinin Etkisi: Mineral tozun ölçülen aerosol türlerini şiddetli bir şekilde etkilediği açıkça ortaya konmuştur ve hava kütlelerinin tesirini daha net göstermek için bu örüntünün veri setinden çıkarılması gerektiği aşikardır. Hava kütlelerinin kaynaklandığı bölgeye göre SÇOA ve üre derişimlerini belirlemek amacıyla veri setinden tespit edilen mineral toz olayları çıkarılmıştır. Belirlenen SÇOA ve üre derişimleri hava kütlelerinin geliş yönüne göre gruplandırılmış ve istatistiksel özetleri oluşturulmuştur. Hava kütlelerinin sınıflarına göre SÇOA ve üre derişimleri Tablo 4.4.9.'da sunulmuştur.

SÇOA için en yüksek ortalama derişimler Batı-Türkiye ve Orta Doğu'dan hava kütlelerine eşlik etmektedir. En yüksek SÇOA değerleri Orta Doğu ve Kuzey Afrika yönünden gelen hava kütlelerinde gözlenmiştir. En düşük SÇOA İri/ince oranı ise Güney Avrupa üzerinden gelen hava kütlelerinde görülürken diğer hava kütlelerine göre daha kirletici kaynaklı SÇOA içerdiği söylenebilir. En düşük üre derişimleri Rusya, Kuzey-Türkiye ve Orta Doğu menşeli hava kütlelerine eşlik etmektedir. Üre için İri/ince oranı göz önüne alındığı zaman bu hava kütlelerinin daha çok insan kökenli üre içerdiği söylenebilir.

Tablo 4.4.9. Tozsuz günlerdeki SÇOA ve Üre derişimlerinin hava kütlelerinin geliş yönüne göre gruplandırılması ve istatistiksel özetleri.

Hava Kütleleri	SÇOA (nmol m ⁻³)				Üre (nmol m ⁻³)			
	PM ₁₀	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	İri/İnce	PM ₁₀	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	İri/İnce
Batı-Türkiye	20,5	11,4	10,7	1,07	4,2	2,5	1,7	1,47
Güney Avrupa	22,7	11,5	12,1	0,95	4,4	2,5	1,9	1,32
Doğu Avrupa	20,7	11,9	11,0	1,08	4,0	2,4	1,6	1,50
Rusya	18,0	10,7	8,3	1,29	2,7	1,3	1,4	0,93
Kuzey-Türkiye	22,2	11,8	11,2	1,05	2,9	1,5	1,4	1,07
Orta Doğu	26,1	14,4	12,3	1,17	2,3	1,4	0,9	1,56
Kuzey Afrika	25,3	15,1	12,2	1,24	4,0	2,6	1,3	2,00

4.4.8. Pozitif Matriks Faktör (PMF) Analizi ile SÇOA ve Üre'nin Menşeinin Belirlenmesi

Tablo 4.4.10'da SÇOA ve ürenin menşeinin tespit etmek amacıyla kullanılan PMF sonuçlarını göstermektedir. İlk faktör (F1) özellikle SÇOA'nın % 77'sini açıklarken, üre'nin % 26'sını aydınlatmaktadır. Tarımda özellikle besin tuzu olarak kullanılan K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} (sülfatlı bileşikleri ki bu grubun% 10'nu açıkladığına dikkat edilmelidir) sırasıyla % 27, % 27 ve % 9'larını açıklamaktadır. Dolayısıyla, bu faktör (F2) tarımsal toprağın re-süspanse olması olarak nitelenebilir. Özellikle amonyum (% 86) ve sülfatın (% 51) büyük kısımlarını açıklarken, ikincil aerosollere atfedilebilir. SÇOA'nın % 2'sini aydınlatmaktadır. Üçüncü faktör (F3) nitratın ve üre'nin sırasıyla % 63 ve % 49'unu açıklarken alkaline üre ile asidik ürenin tepkime vermiş olabileceğine işaret etmektedir. Dördüncü faktör (F4) deniz tuzu aerosolleri olarak tanımlanırken SÇOA'nın % 10'nuna işaret etmektedir. Asidik SÇOA ile bazik deniz tuzlarının tepkimesine atfedilebilir.

Tablo 4.4.10. SÇOA ve ürenin menşeinin tespit etmek amacıyla kullanılan PMF'in sonuçları.

Tür	F1	F2	F3	F4
SÇOA	0,77	0,02	0,00	0,10
Üre	0,26	0,00	0,49	0,00
Cl^-	0,04	0,00	0,00	0,86
SO_4^{2-}	0,10	0,51	0,12	0,11
Na^+	0,03	0,02	0,07	0,70
K^+	0,27	0,21	0,05	0,25
Mg^{2+}	0,09	0,02	0,18	0,50
Ca^{2+}	0,27	0,14	0,21	0,12
NO_3^-	0,00	0,13	0,63	0,06
NH_4^+	0,04	0,86	0,00	0,00

4.4.9. Suda-çözünebilir Amino-Asitler

(a) Aerosol

Toplanan aerosol (PM_{10} , $PM_{10-2,5}$ ve $PM_{2,5}$) örneklerinde belirlenen suda-çözünebilir aminoasitler ($pmol\ N\ m^{-3}$ birimiyle) için istatistik özet Tablo 4.4.11'de verilmiştir. Aminoasit azot derişiminin $120\ pmol\ m^{-3}$ a kadar ulaşabileceği gözlenirken tüm zaman serisi için aritmetik ortalama $39,0 \pm 18,6\ pmol\ m^{-3}$ olarak gözlenmiştir. Aminoasit azotunun yaklaşık % 60'ı iri parçacıklara eşlik ederken, geriye kalan % 40'lık kısmın ince parçacıklara eşlik ettiği belirlenmiştir. İlginçtir, Doğu Akdeniz üzerinde yapılan başka bir çalışma iri parçacıklarda aminoasit azotu tespit edilememiştir (Finokalia: Violaki ve Mihalopoulos, 2010).

Aminoasit azotunun SÇOA'ya görece katkısı % 0,2 olarak hesaplanırken önemli bir katkı yapmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.4.11 Toplanan aerosol örneklerinde belirlenen suda-çözünebilir aminoasitler ($pmol\ N\ m^{-3}$) için istatistik özet.

Aminoasit ($pmol\ N\ m^{-3}$)	PM_{10}	$PM_{10-2,5}$	$PM_{2,5}$
Aritmetik Ortalama	39,0	23,4	15,6
Standart Sapma	18,6	13,4	13,7
Minimum	16,4	8,9	3,2
Maksimum	117,5	112,7	88,2

(b) Yağmur-suyu

Yağmur-suyunda belirlenen aminoasit azotu için Hacim-Ağırlık-Ortalamaları (HAO) $173\ nmol\ L^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yağmur suyunda belirlenen SÇOA'ya yaklaşık % 0,8 katkı yaptığı anlaşılırken aerosoller için yapılan yorum burada da geçerlidir, suda-çözünebilir organik azot derişimleri düşünüldüğü zaman aminoasit azotu hatırı sayılar katkı yapamamaktadır.

4.5. İri ve ince parçacıklara Eşlik eden İz Metaller

Tablo 4.5.1'de çalışma boyunca ölçülen iz metal derişimlerinin istatistiksel özeti hem iri hem de ince parçacıklar için sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü üzere, Al ve Mn derişimleri 1203 ve $15,3\ ng\ m^{-3}$ olarak tespit edilirken beklendiği gibi bu iz metallerin % 75'inden fazlası iri parçacıklara eşlik ettiği gözlemlenmiştir. Co, V, Ni, Cu, Cr ve As elementlerinin % 55'ten fazlası iri parçacıklara eşlik ederken derişimleri sırasıyla $1,2$, $4,7$, $15,9$, $15,3$, ve $0,9\ ng\ m^{-3}$ olarak gözlenmiştir (Detaylar için bkz. 4.7.).

Tablo 4.5.1. Çalışma süresince hem iri hem de ince parçacıklarda ölçülen iz metal derişimlerinin (ng/m³) istatistiksel özeti.

Aerosol (ng/m ³)	Al	Mn	Co	V	Ni	Cu	As
PM₁₀							
Aritmetik Ortalama	1.203,4	15,3	1,2	4,7	15,9	15,3	0,9
Standart Sapma	1.406,9	14,0	1,0	3,1	13,6	6,2	0,5
Minimum	94,3	1,4	0,2	1,4	1,3	2,8	0,4
Maksimum	12.149,9	129,3	6,4	24,6	139,8	63,0	4,6
PM_{10-2.5}							
Aritmetik Ortalama	927,6	11,4	0,6	2,7	9,2	9,0	0,6
Standart Sapma	1.304,3	13,4	0,4	2,6	5,5	5,6	0,5
Minimum	16,3	1,6	0,0	0,5	0,3	0,2	0,2
Maksimum	1.1110,2	125,4	3,6	23,3	31,5	57,8	4,2
Görece Katkı	77,1	74,6	55,0	57,0	57,6	58,8	66,9
PM_{2.5}							
Aritmetik Ortalama	317,4	4,3	0,5	2,0	7,4	6,4	0,4
Standart Sapma	259,7	3,4	0,9	1,4	11,1	3,1	0,2
Minimum	8,0	0,6	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1
Maksimum	1.407,5	21,8	6,0	7,3	130,5	29,7	1,5
Görece Katkı	22,9	25,4	45,0	43,0	42,4	41,2	33,1

4.6. Fosfat ve Poli-fosfat

4.6.1. Aerosol ve Yağmur

PM_{10-2.5} ve PM_{2.5} örneklerinde belirlenen toplam fosfor, fosfat, trimetafosfat ve tripolifosfat için istatistik özet Tablo 4.6.1'de sunulmuştur. Suda-çözünebilir fosfor türleri arasında en yüksek aritmetik ortalama fosfat için belirlenirken bu türü sırasıyla trimetafosfat ve tripolifosfat takip etmektedir. Fosfat derişiminin 9 nmol m⁻³ a kadar ulaşabileceği gözlenirken tüm zaman serisi için aritmetik ortalama 1,63 ± 1,44 nmol m⁻³ olarak tespit edilmiştir. Fosfatın yaklaşık % 63'ü iri parçacıklara eşlik ederken geriye kalan % 37'lik kısmın ince parçacıklara eşlik ettiği tespit edilmiştir. Fosfatın göreceli parçacık dağılımı üzerine Doğu Akdeniz'de çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Markaki ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2010). Örneğin, Finokalia istasyonunda fosfatın (parçacık boyu > 1 µm) % 85'inin iri taneli parçacıklara eşlik ettiği gözlenirken Erdemli'de % 75'inin iri parçacıklardan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Şimdiki veri seti ile tarihi veri seti karşılaştırıldığında iri parçacıkların katkısının % 75'ten % 63'e düştüğü belirlenirken, kirleticilerin katkısının artmış olabileceği ileri sürülebilir. Suda-çözünebilir trimetafosfat ve tripolifosfat derişimleri 0,01-0,62 ve 0,01-0,52 nmol m⁻³ aralığında değişirken karşılık gelen aritmetik ortalamalar ve standart sapmalar sırasıyla 0,23 (±0,11) ve 0,20 (±0,10) nmol m⁻³ olarak gözlenmiştir. Suda-çözünebilir

trimetafosfat'ın büyük bir bölümü (% 57) ince parçacıklardan kaynaklanırken tripolifosfat'ın % 70'i iri taneli parçacıklardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.6.1. Aerosol ve yağmur örneklerinde fosfat, trimetafosfat ve tripolifosfatın tanecik boyutuna göre ortalama dağılımları.

Aerosol (nmol m⁻³)	Fosfat	Trimetafosfat	Tripolifosfat
PM₁₀			
Aritmetik Ortalama	1,63	0,23	0,20
Standart Sapma	1,44	0,11	0,10
Minimum	0,01	0,01	0,01
Maksimum	9,04	0,62	0,52
Geometrik Ortalama	0,97	0,11	0,10
PM_{10-2.5}			
Aritmetik Ortalama	1,03	0,10	0,14
Standart Sapma	1,15	0,07	0,10
Minimum	0,03	0,01	0,01
Maksimum	6,05	0,47	0,48
Geometrik Ortalama	0,59	0,08	0,11
PM_{2.5}			
Aritmetik Ortalama	0,60	0,13	0,06
Standart Sapma	0,87	0,09	0,04
Minimum	0,01	0,01	0,01
Maksimum	7,05	0,46	0,20
Geometrik Ortalama	0,31	0,10	0,05
Yağmur (µmol L⁻¹)			
HAO	0,2		
Minimum	0,01		
Maksimum	1,1		

Fosfat için hacim ağırlıklı ortalaması 0,2 µmol L⁻¹ olarak hesaplanırken 0,01 µmol L⁻¹ ve 1,1 µmol L⁻¹ arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

4.6.2. Aerosol ve Yağmur suyunda belirlenen fosfatın literatürde sunulan değerlerle karşılaştırılması

Polifosfatlar hakkında her hangi bir malumata ulaşamadığından maalesef bir karşılaştırma yapılması mümkün değildir. Tablo 4.6.2'de Doğu Akdeniz ve Karadeniz'de toplanan aerosol ve yağmur suyu örneklerinde rapor edilen fosfat derişimleri verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi, fosfat konusunda yeterince bilimsel malumat bulunmaktadır. En düşük fosfat derişimi Finokalia'da 0,1 nmol m⁻³'le gözlenirken bu düşük değer istasyonun öncelikle en yakın kirleticilere en az 40 km uzaklıkta olması ve çöllerden daha az etkilenmesi olarak ileri sürülebilecekken, aynı dönem Erdemli'de gözlenen derişimin 0,3 nmol m⁻³ olduğu dikkat çekmektedir. Sinop ve Tel Shikmona'da gözlenen fosfat seviyeleri kıyaslanabilecek

düzeyleyken Erdemli için 2010’da rapor edilen konsantrasyondan yaklaşık % 30 daha fazladır. İlginç olan, yeni veri setinden Erdemli için üretilen ortalama fosfat derişiminin bugüne kadar Doğu Akdeniz üzerinde tespit edilen en yüksek konsantrasyon olmasıdır, derişimi tarihi Erdemli fosfat derişiminin 3 katı kadar yüksektir. Bu gözlenen değerlerin ana nedenleri söyle sıralanabilir: (a) Örneklerin 4 °C yerine -20°C’de saklanarak çözünür fosfatın zamanla apatit oluşturarak düşük çözünürlük vermesinin önüne geçilmiş olabilir (ileride araştırılmalıdır) ve (b) göreceli parçacık katkılarından da anlaşılacağı gibi, yüksek çözünürlük sergileyen insan menşeli parçacıkların katkısının artması.

Tablo 4.6.2 Doğu Akdeniz ve Karadeniz’de toplanan aerosol ve yağmur suyu örneklerinde rapor edilen fosfat derişimleri.

İstasyon	PO₄³⁻ (nmol m⁻³)	Referans
Aerosol		
Erdemli, Türkiye	1,6	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	0,5	Koçak ve diğ. [2010]
Erdemli, Türkiye	0,3	Makaki ve diğ. [2003]
Finokali, Girit	0,1	Makaki ve diğ. [2003]
Tel Shikmona, İsrail	0,8	Herut ve diğ. [2002]
Tel Shikmona, İsrail	0,7	Carbo ve diğ. [2005]
Eliat, İsrail	0,4	Chen ve diğ. [2007]
Sinop, Türkiye	0,7	Koçak ve diğ. [2015]
Yağmur		
	PO₄³⁻ (µmol L⁻¹)	Referans
Erdemli, Türkiye	0,2	Bu çalışma
Erdemli, Türkiye	0,5	Koçak ve diğ. [2010]
Heraklion, Girit	0,1	Makaki ve diğ. [2003]
Tel Shikmona, İsrail	0,6	Herut ve diğ. [1999]
Ashdod, İsrail	0,6	Herut ve diğ. [1999]

Yağmurdaki en düşük fosfat derişimi heraklion’da tespit edilirken bu çalışmada elde edilen değerden iki kat daha düşüktür. En yüksek konsantrasyonlar İsrail üzerinde belirlenirken, bu yüksek değerlerin İsrail’in hem Orta Doğu hem de Sahra çölüne yakınlığından kaynaklandığı ileri sürülebilir. Erdemli’de gözlenen tarihi ve yeni veri seti arasındaki fark tam olarak anlaşılammış olmasına karşın fosfat aerosolünün eskiye nazaran daha fazla ince taneli parçacıklardan etkilendiği vurgulanmalı ve parçacıkların yıkanma oranının değişmiş olabileceği dikkate alınmalıdır. Fosfat derişimlerindeki farkın nedenlerine bölüm 4.7.6’da değinilecektir.

4.6.3. Günlük Değişim

Aerosol örneklerinde tespit edilen fosfor türlerinin zamana bağlı konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.6.1’te verilmektedir. Sunulan şekiller de görüleceği üzere, ölçülen fosfor türlerinin derişimleri bir günden diğerine çok büyük değişimler belirtmektedir.. Benzer günlük değişimler total fosfor ve fosfat için Akdeniz üzerinde rapor edilmiştir (Bergametti ve diğ., 1992; Herut ve diğ., 2002; Markaki ve diğ., 2003; Koçak ve diğ., 2010). Gün değişimlerin bir çok parametreden etkilebileceğine daha önce işaret edilmiştir [i) meteorolojik parametreler (yağmur, sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü gibi), ii) hava kütlelerinin geliş yönündeki değişim, iii) kimyasal tepkimeler ve iv) emisyon gücü].

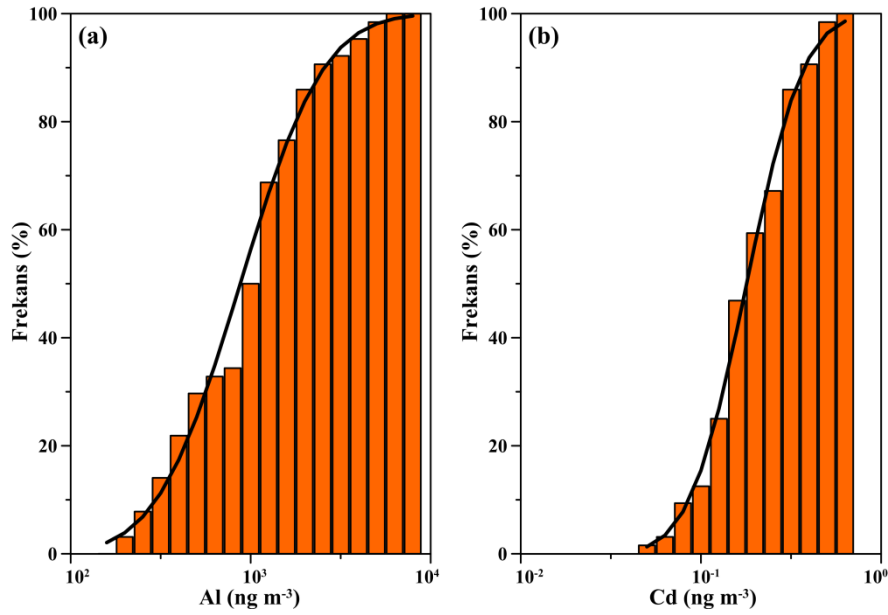
4.7. Bulk Aerosol Fitreler: İz metaller ve Fosfor Türleri

Nisan, Temmuz-Ağustos 2015 döneminde bulk aerosol örneklerinde belirlenen iz metaller için aritmetik ortalama, standart sapma, minimum, maksimum ve geometrik ortalamalar Tablo 4.7.1’de sunulmaktadır. Tablodan da çıkarılabileceği gibi, tüm iz metallerin minimum ve maksimum değerleri büyük bir aralık sergilemektedir. Benzer değişimler Akdeniz bölgesi için rapor edilmiştir (Dulac ve diğ., 1987; Bergametti ve diğ., 1989; Kubilay ve Saydam, 1995; Güllü ve diğ., 1998). Aerosol iz metal konsantrasyonlarındaki değişimleri etkileyen faktörler (i) atmosferik parçacıkların menşei, (ii) kaynak emisyon gücü, (iii) örnekleme istasyonunun kaynaklara yakınlığı, (iv) hava kütlelerinin akış yönündeki değişim, (v) parçacıkların uzaklaştırılması ve (vi) kimyasal dönüşüm olarak özetlenebilir.

Aritmetik ve geometrik ortalamalar genellikle veri setinin dağılımı hakkında ipuçları vermektedir. Normal dağılım gösteren veri setlerinde aritmetik ve geometrik ortalamalar özdeştir. Ne var ki, veri setindeki değişkenler normal dağılımdan uzaklaşma eğilimindeyse bu iki değer birbirlerinden farklılıklar gösterir. Bölgede daha önce yapılan çalışmalar iz metallerin log-normal dağılım yaptığını ortaya koymuştur (Güllü ve diğ., 1998; Koçak ve diğ., 2004b). Şekil 4.7.1, (a) ve (b), toprak ve insan menşeli aerosol popülasyonlarına örnek teşkil edecek sırasıyla Al ve Cd (logaritmik dönüştürülme yapılmış) iz elementleri için beklenen (siyah çizgi) ve gözlenen (turuncu bar) frekans (%) dağılımlarını göstermektedir. Non-parametrik Kolmogorov-Smirnov testi, % 95 ($p < 0.01$) anlamlılık düzeyinde iz metallerin log-normal dağılım gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Tablo 4.7.1. Bulk aerosol örneklerinde tespit edilen iz metaller için istatistiksel özet (ng m^{-3}).

Element	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Minimum	Maksimum
Al	1.224,0	1.116,0	874,0	171,0	5.901,0
Fe	783,0	651,0	588,0	131,0	3.496,0
Ca	780,0	458,0	667,0	198,0	2.349,0
Mn	16,6	12,0	12,9	2,56	63,0
Cr	10,2	12,5	7,09	1,84	74,43
Co	0,57	0,68	0,43	0,07	5,08
Zn	44,6	34,4	36,4	11,4	206
V	6,15	3,22	5,01	0,47	14,7
Ni	5,51	2,76	4,79	0,76	15,2
Cu	8,53	3,25	7,94	3,04	18,0
Cd	0,21	0,12	0,18	0,04	0,56
Pb	11,39	9,67	8,39	1,41	41,25
As	0,79	0,34	0,70	0,13	1,64
P	1,51	0,92	1,31	0,41	5,46



Şekil 4.7.1. Logaritmik dönüştürülme yapılan (a) Al (toprak menşeli) ve (b) Cd (insan menşeli) için beklenen ve gözlenen frekans (%) dağılımları.

4.7.1. Elde Edilen Veri Setlerinin Literatürle Karşılaştırması

İz metallerde tespit edilen zamana bağlı değişim aktarılmadan önce veri setinin genel karakteristiğini ortaya koymak amacıyla literatürden elde edilen veri setleriyle karşılaştırma yapılacaktır. Özellikle bu tür karşılaştırmaların çeşitli zorluklar içerebileceğinin altının çizilmesi gerekmektedir; bunlar kısaca, örneklerin eş zamanlı toplanmaması, değişik örnekleme ve ölçüm tekniklerinin uygulanması olarak sıralanabilir.

Tablo 4.7.2’de gösterilen iz metal konsantrasyonları dikkate alınarak aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

(a) Toprak menşeli Al ve Fe gibi aerosol iz metaller en düşük değerlerini kutup ve Pasifik adalarında göstermektedir. Kutup bölgeleri buzla kaplı ve mineral toz kuşağından uzakta bulunmaktadır. Pasifik adaları buzla kaplı olmamasına karşın çöllerden çok ötelede konuşlanmaktadır. Doğu Akdeniz’de gözlenen toprak menşeli iz elementlerin derişimi Batı Akdeniz’le kıyaslandığında yaklaşık 2 kat daha yüksek tespit edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri, Doğu Akdeniz’de konuşlanan istasyonları Sahra ve Orta Doğu çöllerine yakınlığı ve kuraklığı olarak ileri sürülebilir (Koçak ve diğ., 2004b, 2012). Dolayısıyla, Akdeniz baseni içerisinde batıdan doğuya doğru mineral toz miktarı artmaktadır. Erdemli’de gözlenen toprak kökenli iz metaller Amasra’dakinden nerdeyse 4 kat daha yüksek belirlenmektedir. Bunun başlıca nedeni Karadeniz bölgesinin bol yağış alması sebebiyle mineral tozun güneyden kuzeye doğru taşınımı sırasında yağ ve kuru çökeltme sonucu seyrelmesidir. Ayrıca, Amasra’da kullanılan 10 µm pre-impaktöründe gözlenen farka % 30’a varan katkı yapabileceğinin altı çizilmelidir. Ne var ki, Atlantik’te bulunan Sal Adasında tespit edilen Al ve Fe seviyeleri Doğu Akdeniz’den nerdeyse 2 kat daha yüksektir. Bu fark, Sal Adasının Sahra çölüne yakınlığı olarak sunulabilir.

(b) En düşük insan menşeli aerosol iz elementler (Ni, Zn, Cu, Cd ve Pb) derişimleri Antarktika ve Pasifik Adalarında tespit edilmektedir. Gözlenen bu düşük konsantrasyonlar, karasal kökenli kirleticilere uzaklıkla yakından ilişkilidir. Bu elementler, Akdeniz havzasında da farklar sergilemektedir. Özellikle, görece endüstriyel ve şehir aktivitelerine uzak bulunan adalar kirleticilerden daha az etkilenmektedirler. Örneğin, Cap Carbonara en düşük Cd (0.03 ng m⁻³) derişimini sergilemektedir. En yüksek, Zn ve Pb değerleri Liverpool’da tespit edilirken, bu kıyasal istasyonun tipik kentsel özelliğine atfedilebilir.

(c) Doğu Akdeniz istasyonları için kurşun derişimlerinin 1990’lardan 2000’lerin başına kadar % 25’e varan düşüşler rapor edilmiştir (Koçak ve diğ., 2004b). Benzer bir azalmanın Erdemli’de sürmekte olduğu Tablo 4.7.2’deki verilerden anlaşılmaktadır. Kurşun derişiminin son 10 yıllık dönemde 22 ng m⁻³’dan 8 ng m⁻³ seviyelerine 3 katlık bir düşüş sergileyerek gerilediği gözlemlenmektedir. Yeni veri setiyle Erdemli için tarihi veri seti (Koçak ve diğ., 2004b) karşılaştırıldığında Cr, Ni, Zn, ve Cd derişimlerinin 1,5 katı arttığı dikkat çekmektedir.

Ne ki, bahsi geçen elementler Al derişimine oranlandığı zaman zamana bağı dramatik bir değışim gözlenmemektedir. Örneğın, Cr/Al oranı yeni ve tarihi veri seti için sırasıyla 0,0075 ve 0,0080 olarak hesaplanmıştır.

(d) Hem toprak hem de insan menşeli kaynaklardan etkilenen Mn, Doğı Akdeniz üzerinde Batı Akdeniz'de bulunan Cap Ferrat ve Tour Du Valat'la kıyaslanabilir seviyelerde gözlenmiştir. Ancak, Mn/Al oranları büyük fark göstermektedir. Bu oran Doğı Akdeniz için 0,014 dolayındayken Batı Akdeniz için 0,030 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar, Batı'da yer alan bu istasyonlarda Mn derişimlerinin insan kökenli aerosollerden (yaklaşık 2 kat) daha çok etkilendiğini açıkça ortaya çıkarmaktadır.

Tablo 4.7.2. Aerosol iz elementlerin geometrik ortalamalarının (ng m^{-3}) literatür verisi karşılaştırılması.

İstasyon	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Kaynakça
AKDENİZ										
Batı Akdeniz										
Vignola	109	120	1,7	-	0,97	11,8	1,9	0,11	8,8	Sandori ve Migon, [1997]
Cap Ferrat	370	320	11	-	2,8	41	6,2	0,36	58	Chester ve diğ. [1990]
Tour Du Valat	380	275	13	-	-	60	3,8	0,51	56	Guieu ve diğ. [1991]
Cap Carbonara	164	85	-	1,6	-	3,4	-	0,03	9,8	Guerzoni ve diğ. [1997]
Blanes	-	-	-	-	5,5	50	7,9	0,6	50	Chester ve diğ. [1992]
Doğu Akdeniz										
Tel Shikmona	720	798	14,5	2,9	-	85	5,4	0,19	33,6	Herut ve diğ. [2001]
Erdemli	685	685	12,6	8,5	-	19	-	0,19	30	Kubilay ve Saydan [1995]
Tel Shikmona	940	755	17,1	2,3	-	25,3	6,6	0,23	24,6	Koçak ve diğ. [2004]
Erdemli	562	398	7,9	4,2	3,1	14,8	7,4	0,12	22,4	Koçak ve diğ. [2004]
Antalya	307	230	6,2	2,9	2,6	7,5	-	-	33,2	Güllü ve diğ. [1998]
Erdemli	874	588	12,9	7,0	4,8	26,5	7,9	0,18	8,4	Bu çalışma
KARA DENİZ										
Amasra	210	200	8,7	-	1,1	10	41	0,21	12	Karakaş [1999]
İRLANDA DENİZİ										
Liverpool	317	340	8,4	2,1	3,0	36	21	-	43	Chester ve diğ. [2000]
PASİFİK										
Enewetak	21	17	0,3	-	-	0,17	0,04	-	0,12	Arimoto ve diğ. [1989]
Samoa	0,7	0,2	0,04	-	-	0,06	0,01	-	0,02	Arimoto ve diğ. [1989]
ATLANTİK										
Sal Adası	1600	960	13	3,1	-	-	1,7	-	-	Prospero [1981]
KUTUPLAR										
Arktik	35	-	1,2	-	-	18,7	12,8	-	-	Toumi ve diğ. [2003]
Antarktika	1,9	-	-	0,11	0,08	0,13	0,14	0,001	0,04	Mishra ve diğ. [2004]

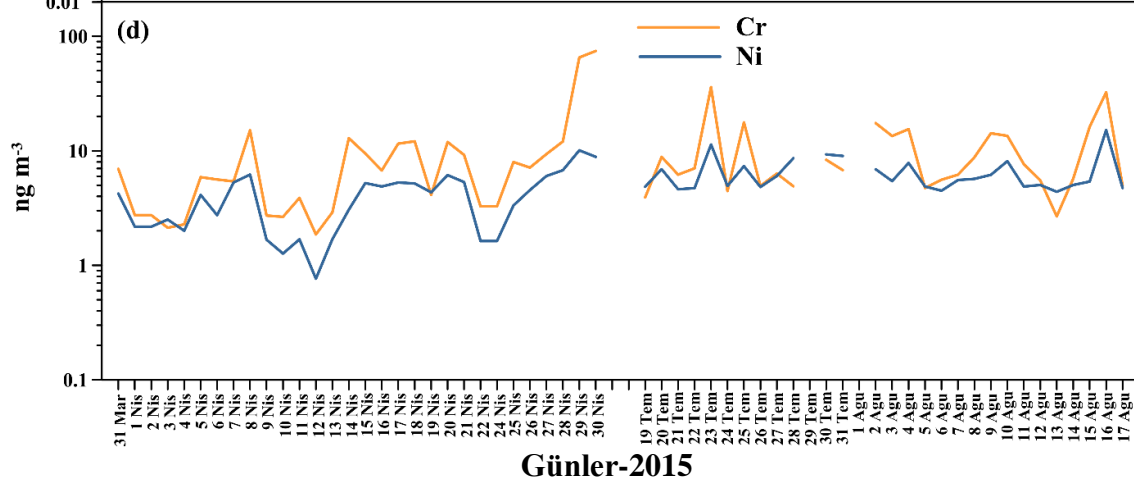
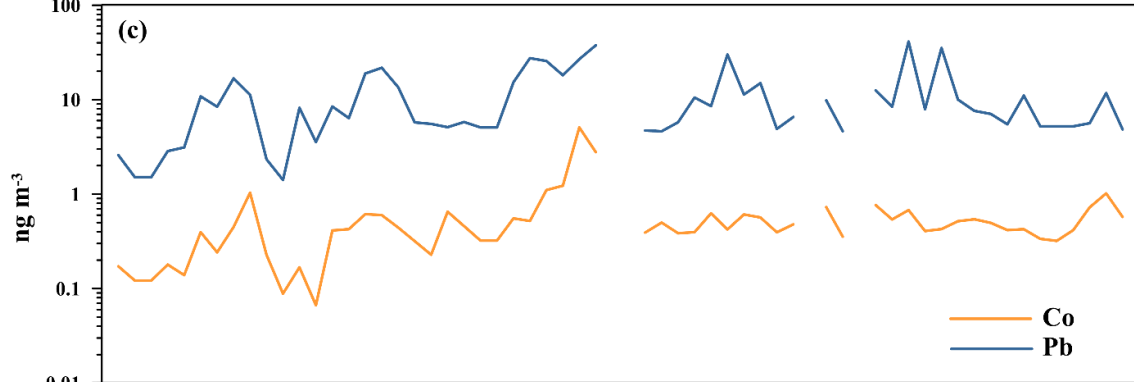
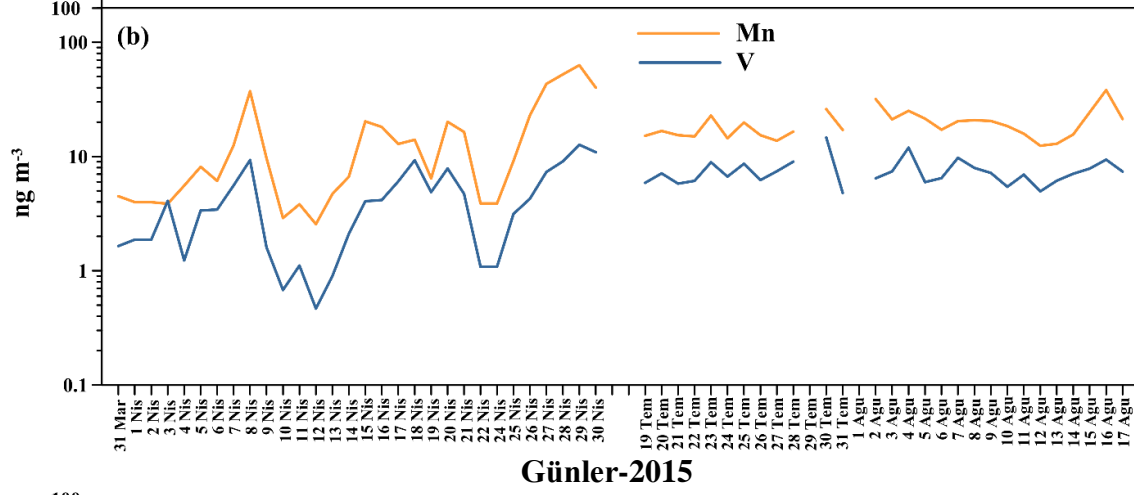
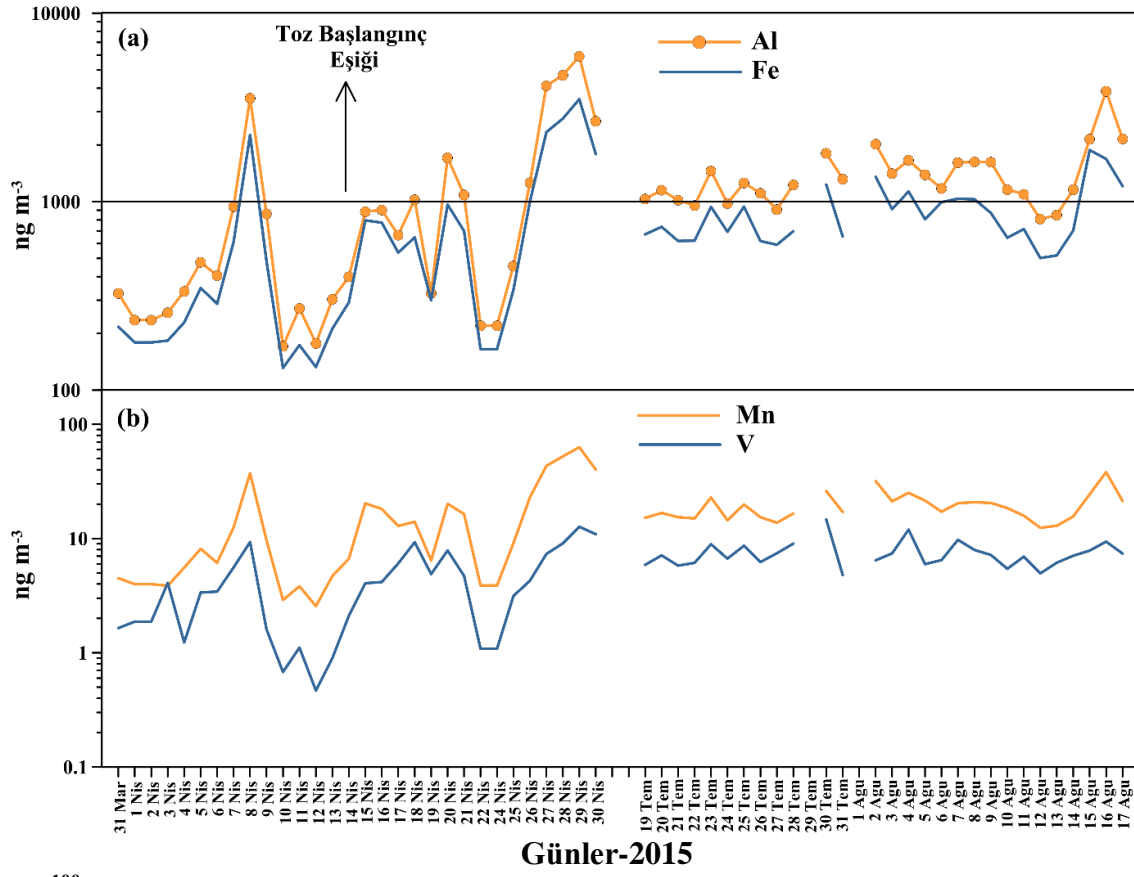
4.7.2. İz metal Konsantrasyonlarında Gözlenen Günlük Değişim

Doğu Akdeniz aerosollerinde belirlenen iz metal derişimlerinin özellikle iki ana bileşenden etkilendikleri ortaya konmuştur (Kubilay ve Saydam, 1995, Güllü ve diğ., 1998; Kubilay ve diğ., 2000): (a) epizodik mineral toz taşınımı ve (b) insan menşeli kaynaklar. Çöl bölgeleri (Sahra ve Orta Doğu çölleri) Akdeniz havzasının güneyini çevrelerken mineral tozun ana kaynağını oluşturmaktadır. Akdeniz'in kuzeyini çevreleyen sanayileşmiş ve yarı sanayileşmiş ülkeler ise antropik parçacıkların başlıca kaynağıdır.

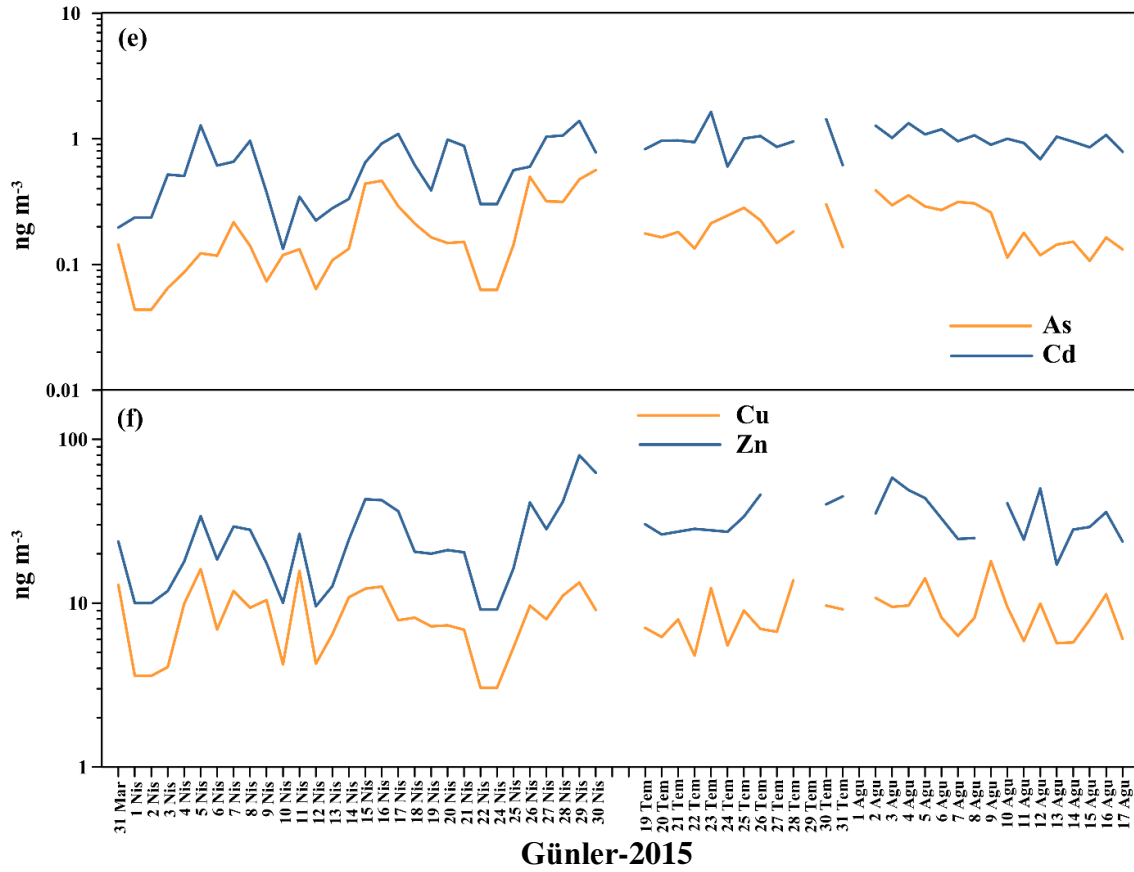
Erdeмли'de belirlenen aerosol iz metallerin günlük derişimindeki değışme Şekil 4.7.2'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı gibi, aerosol kompozisyonu bir günden diğere önemli değışkenlik ortaya koymaktadır.

Toprak menşeli aerosol iz metalleri Al, Fe, Mn günlük konsantrasyonlarında büyük farklılıklar sergilemektedirler. Bu iz metaller özellikle hava kütleleri Kuzey Afrika veya Orta Doğu'dan bölgeye mineral toz taşıdıklarında en yüksek derişimlerine ulaşmaktadırlar. Örneğin, Al, Fe ve Mn en yüksek konsantrasyonlarına 29 Nisan 2015 günü ulaşmışlardır. Hem hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri, hem de uydudan gözlenen OMI-Aerosol İndeks değıerleri Şekil 4.7.4'de verilmiştir. Hava kütleleri Kuzey Afrika üzerinden toz taşınımını işaret etmektedir. Ayrıca, Aerosol İndeks değıerleri dikkate alındığında, Doğu Akdeniz'in Levant kısmının neredeyse toz fırtınasının etkisinde kaldığı tespit edilirken Aİ değıerinin 2,5'a ulaştığı belirlenmektedir. Bezer şekilde P ve Co aerosol iz elementleri de en yüksek konsantrasyonlarını belirtilen toz olayı esnasında sergilemişlerdir.

Kirletici kökenli iz metaller de, derişimlerinde bir günden diğere bir güne büyük değıişimler göstermektedirler. Örneğin Pb (42 ng m^{-3}) en yüksek derişimini 4 Ağustos 2015 göstermekteyken 1000 ve 2000 m yükseklikte bölgeye gelen hava kütleleri kuzeyden bölgeye taşınımına işaret etmektedir. Hava kütleleri istasyona ulaşmadan Ankara gibi bir metropolü ve Orta Anadolu'nun büyük şehirlerindeki bölgeleri süpürmekte ve kirleticilerle yüklenmektedir.



Şekil 4.7.2. Aerosol iz metallerin günlük derişimlerdeki değişme, (a) Al ve Fe, (b) Mn ve V (c) Co ve Pb, (d) Cr ve Ni, (e) As ve Cd, (f) Cu ve Zn.



Şekil 4.7.2. Devamı

4.7.3. İz metaller arasındaki İlgileşim Katsayıları

Daha önce değinildiği gibi, anlamlılık düzeyi örnek sayısına bağlı olduğundan küçük ilgileşim katsayılarının (r) istatistiksel olarak önemli olduğu gözlemlenebilir. Dolayısıyla, ilgileşim katsayıları beş sınıfa ayrılmıştır (Koçak ve diğ., 2004a).

- $r = 0$, ilgileşim yok
- $r = 0-0,5$, zayıf ilgileşim
- $r = 0,5-0,7$, ılımlı ilgileşim
- $r = 0,7-1,0$, güçlü ilgileşim
- $r = 1,0$, mükemmel ilgileşim

Tablo 4.7.3'de iz metallerin derişimleri arasındaki ilgileşimler verilmiştir. Toprak kökenli aerosol iz metaller Al, Fe ve Mn kendi aralarında mükemmel yakın ilgileşim katsayıları göstermektedirler ($r > 0,95$, $p < 0,05$). Bu elementlerle hem P (fosfor) hem de kobalt (Co) güçlü ilgileşim katsayıları sergilemektedirler. Bu güçlü katsayılar P ve Co'nun derişimlerinin büyük bir kısmının toprak menşeli olduğuna işaret etmektedir. V, Cr, Ni, Zn ve As gibi

antropik kökenli iz metallerin toprak menşeli Al ile ılımlı ilgileşim katsayıları ortaya koyması en azından derişimlerinin bir kısmının topraktan gelebileceğini göstermektedir.

V ve Ni kendi aralarında güçlü bir ilgileşim katsayısına sahiptirler ($r = 0,81$, $p < 0,05$). Bölgede yapılan çalışmalar (Koçak ve diğ., 2009) bu iki iz metalin atık yağların yakılmasından kaynaklanabileceğini ortaya koymuştur. Bu yüksek katsayıya dayanarak her iki iz metalin de ana kaynağının atık yağ yakımı olabileceğini ileri sürmek yanlış olmaz. Ayrıca, Cd ve Pb arasında güçlü ilgileşim katsayısının varlığı ($r = 0,72$, $p < 0,05$) bu iki iz metalin başlıca aynı kaynaktan gelmiş olabileceğini göstermektedir.

Geriye kalan iz metaller kendi aralarında ılımlıdan zayıfa kadar ilgileşim katsayıları göstermektedir. Bu ilişkilerde özellikle kirletici kaynakların ne kadar çeşitli olduğunu ve iz metalleri nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır. İlgileşim katsayıları her ne kadar uygulamada kolaylık sağlasa da bu gibi karmaşık kaynakların belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır.

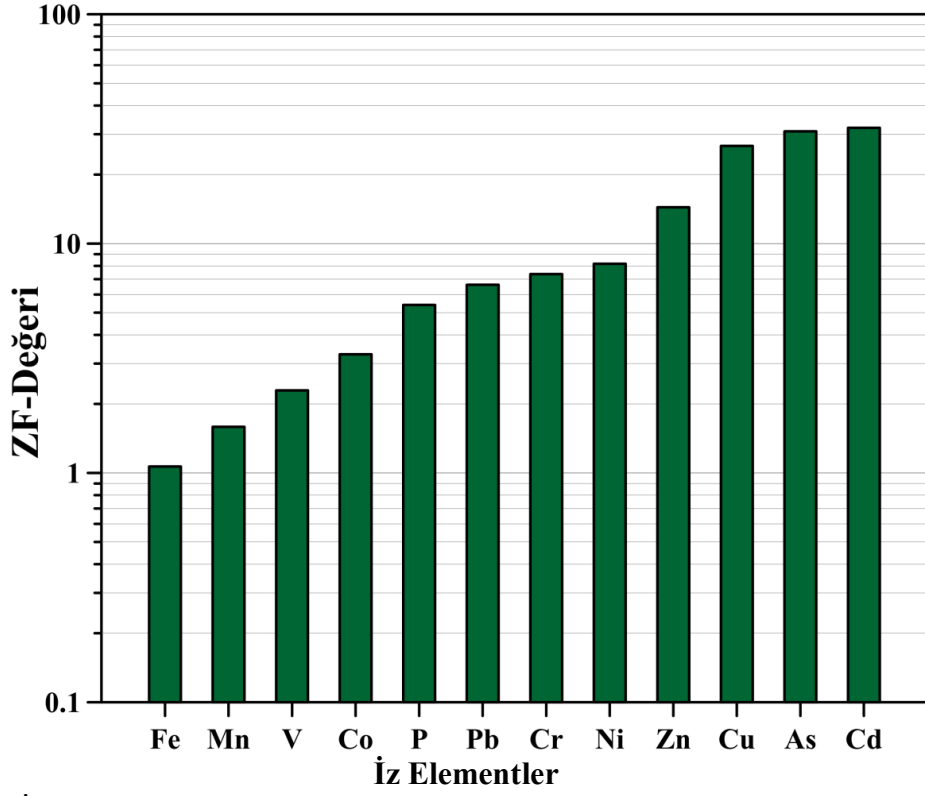
Tablo 4.7.3. İz metallerin derişimleri arasındaki ilgileşim ilişkisi.

	Al	P	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1,00												
P	0,86	1,00											
V	0,57	0,51	1,00										
Cr	0,63	0,54	0,48	1,00									
Mn	0,97	0,91	0,62	0,68	1,00								
Fe	0,98	0,88	0,59	0,64	0,97	1,00							
Co	0,77	0,73	0,50	0,85	0,78	0,78	1,00						
Ni	0,51	0,45	0,81	0,54	0,55	0,47	0,44	1,00					
Cu	0,30	0,36	0,11	0,30	0,35	0,29	0,25	0,26	1,00				
Zn	0,53	0,60	0,43	0,60	0,63	0,56	0,63	0,44	0,50	1,00			
As	0,57	0,58	0,66	0,39	0,65	0,59	0,39	0,56	0,33	0,49	1,00		
Cd	0,45	0,66	0,47	0,51	0,60	0,52	0,54	0,37	0,35	0,68	0,46	1,00	
Pb	0,34	0,46	0,37	0,39	0,43	0,40	0,43	0,26	0,10	0,49	0,34	0,72	1,00

Koyu siyah: güçlü ilgileşim, italik: ılımlı ilgileşim

4.7.4. Topraksal Zenginleşme Faktörleri

Toprak menşeli parçacıkların belirlenen iz metaller üzerine etkisini anlamak amacıyla topraksal zenginleşme faktörlerinin hesaplanması sıkça kullanılan bir yöntemdir (Chester ve diğ., 1990). Şekil 4.7.3'te her iz element için hesaplanmış topraksal zenginleşme faktörleri verilmektedir ve ayrıca hesaplanan bu zenginleşme faktörleri için standart sapmalar Tablo 4.7.4'da sunulmuştur. Aerosol Fe ve Mn iz elementleri göz önüne alındığı zaman her iki elementin de Al'a kıyasla (toprak menşeli kaynağın belirteci) pek zenginleşme göstermedikleri anlaşılmaktadır. Fe ve Mn için ZF değerleri sırasıyla 1,06 ve 1,58 olarak tespit edilirken Fe ve Mn'nin % 94 ve % 63'lük bir kısımlarının topraktan kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, her iki iz elementin (özellikle Fe) de ana kökeninin toprak olduğu anlaşılmaktadır. Diğer yandan, V ve Co elementleri orta derecede zenginleşme faktörleri belirtmektedir (sırasıyla 2,3 ve 3,3). Toprak menşeli katkılar aerosol V ve Co için % 44 ve % 30 olarak hesaplanmıştır ve bu elementlerin gözlenen derişimlerine önemli katkılar yapmaktadır. Topraksal zenginleşme faktörleri büyükten küçüğe doğru $Pb > Cr > Ni$ sıralanırken ZF değerleri 6,6, 7,4 ve 8,2 olarak tespit edilmiştir. Bu elementlere toprak katkısı yaklaşık % 13 dolaylarındadır. Geriye kalan tüm iz elementler için hesaplanan ZF değerleri 10'nun üstündeyken toprak menşeli aerosollerinin katkısı % 3 ile % 7 arasında değişkenlik göstermektedir. Erdemli'nin tarihi Zenginleşme faktörleri (Koçak, 2006) dikkate alındığında toprak menşeli (örneğin Fe) büyük bir fark gözlenmezken antropik iz elementler için dramatik bir fark gözlenmektedir. Örneğin, Erdemli tarihi veri setinde Pb zenginleşme faktörü 84,8 olarak gözlenirken yeni veri setinde bu değer 13 katlık bir düşüş sergileyerek 6,6'ya ulaşmaktadır. Bölgede kirleticilerin giderek azaldığına işaret etmektedir.



Şekil 4.7.3. İz elementlerin topraksal zenginleşme faktörleri.

Tablo 4.7.4. İz elementlerde belirlenen zenginleşme faktörleri için standart sapmalar.

İz Element	Standart sapma
Fe	0,18
Mn	0,34
V	2,70
Co	2,20
P	3,08
Pb	14,99
Cr	6,65
Ni	9,29
Zn	13,12
Cu	29,52
As	21,40
Cd	30,61

4.7.5. Mineral Toz Olaylarının İz Element Kompozisyonu Üzerine Etkisi

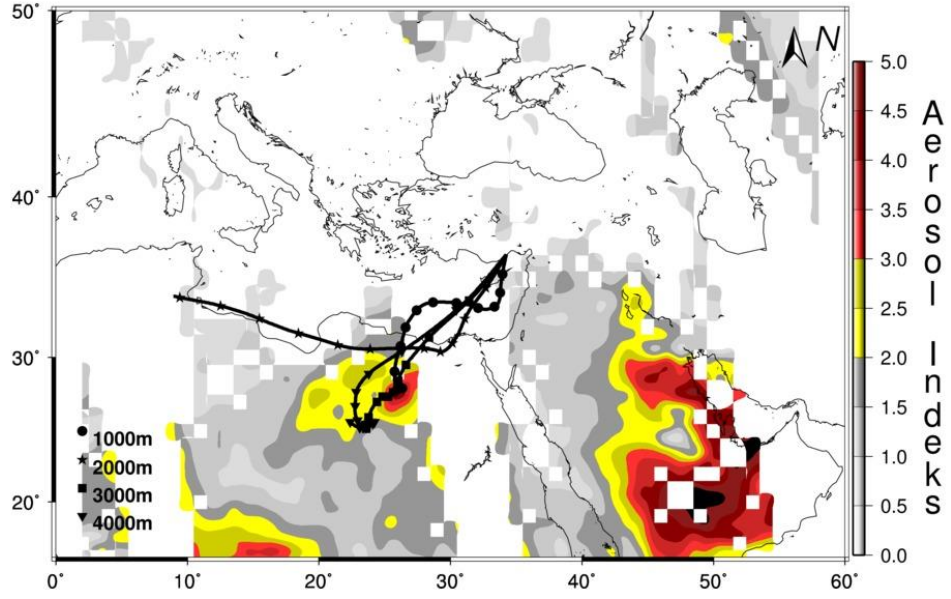
Daha önceki bölümlerde mineral toz taşınımının suda-çözünebilir iyonların kompozisyonu üzerine etkisi gösterilmişti. Bu kısımda, yine benzer bir yaklaşımla, mineral toz epizodlarının iz metal kompozisyonu üzerine etkisi tartışılacaktır. İstasyonu etkisi altına alan mineral toz epizodlarını belirlemek amacıyla; (a) Nisan ve Temmuz-Ağustos dönemleri için Al ($> 1.000 \text{ ng m}^{-3}$) derişimi toz başlangıç eşiği olarak kullanılırken , (b) Hava-kütellerinin 3 günlük geri yörüngeleri, (c) OMI-Aerosol İndeks ve (d) SKIRON Toz Modeli beraber kullanılmıştır (Koçak ve diğ., 2012). Nisan 2015'te 9 tane tozlu gün belirlenirken bu günler 4 tane toz epizodu ile tanımlanmıştır. Temmuz-Ağustos 2015'te ise 9 tane tozlu gün tespit edilirken 5 tane mineral toz epizodu ile karakterize edilmiştir. Toz epizodlarının kimyasal kompozisyonu nasıl etkilediğini tartışmadan önce belirlenen toz olaylarına örnekler verilecektir. Nisan ve Temmuz-Ağustos dönemlerinde belirlenen toz epizodlarına her periyot için ikişer örnek verilecektir. 8 Nisan 2015 tarihinde alüminyum derişimi bir önceki güne kıyasla yaklaşık 4 kat artarak 3.538 ng m^{-3} değerine ulaşmıştır. Bahsi geçen gün için hava kütelleri, OMI-Aİ ve SKIRON toz model sonuçları Şekil 4.7.4 (a)'da verilmiştir. Verilen şekillerden de çıkarım yapılacağı gibi, mineral toz Sahara Çölü kökenli olup nerdeyse tüm Levant Basenini etkisi altına almıştır. Nisan boyunca gözlenen en şiddetli ve uzun mineral toz epizodu 26 ile 30 Nisan tarihlerinde ortalama 3.728 ng m^{-3} Al derişimiyle tespit edilirken en yüksek konsantrasyon 5.902 ng m^{-3} 'le 29 Nisan'da gözlenmiştir (Şekil 4.7.4 (b)). Sunulan hava kütelleri, OMI-Aİ ve SKIRON toz model sonuçları yerde gözlenen bu yüksek değerleri desteklerken tozun ana kaynağının Sahra olabileceği öne sürülebilir. Diğer bir toz epizodu 2 ve 5 Ağustos 2015 tarihlerinde gözlenirken ortalama alüminyum derişimi 1.600 ng m^{-3} olarak hesaplanmıştır. Ortalama derişimden de anlaşılacağı üzere tespit edilen olay zayıf bir toz epizodudur ve Şekil 4.7.4 (c)'de sunulan görseller toz menşeinin büyük olasılıkla Orta Doğu Çölleri olduğunu ortaya koymaktadır. Son örnek (4.7.4. (d)) 15 ile 17 Ağustos'ta belirlenirken ortalama Al konsantrasyonu 2.713 ng m^{-3} 'tür. Bu günlere ait SKIRON sonuçları , hava kütelleri ve OMI-Aİ değerlendirildiği takdirde tozun membağının Sahara Çölü olabileceği ileri sürülebilir.

Tablo 4.7.5'te tozlu ve tozsuz günler için aerosol iz metallerin geometrik ortalamaları verilmiştir. Bölgede yapılan çalışmalar mineral toz olaylarının iz metal kompozisyonunu dramatik bir şekilde etkileyebileceğini ortaya koymuştur (Kubilay ve Saydam, 1995; Kubilay ve diğ., 2000). Tablodan anlaşılacağı üzere, toprak menşeli iz metaller (Al, Fe, Mn) mineral toz epizodları esnasında tozsuz günlere nazaran yaklaşık üç kat daha yüksek derişimler sergilemektedir. İnsan menşeli aerosol iz elementleri de benzer bir şekilde toz epizodları

esnasında tozsuz günlere nazaran zenginleşme göstermektedirler. V, Cr, Co, Ni, As, Cd ve Pb derişimleri tozlu günlerde en az 1,5 kat daha yüksek gözlenirken Zn ve Cu 1,2 kat daha yüksek belirlenmiştir. Antropik elementlerde bu gibi zenginleşmeler: (a) mineral tozun taşınımı süresince insan menşeli parçacıklara yüzey oluşturması, (b) Akdeniz'in güneyinde yer alan ülkelerden salınan antropik aerosoller ve/veya (c) toz taşınım örüngüsüne bağlı olarak özellikle Avrupa, Balkanlar ve sanayileşmiş Marmara bölgesinden geçerken kirleticilerle yüklenmesi olarak öne sürülebilir (Güllü ve diğ., 1998; Choi ve diğ., 2001; Guo ve diğ., 2004; Koçak ve diğ., 2012).

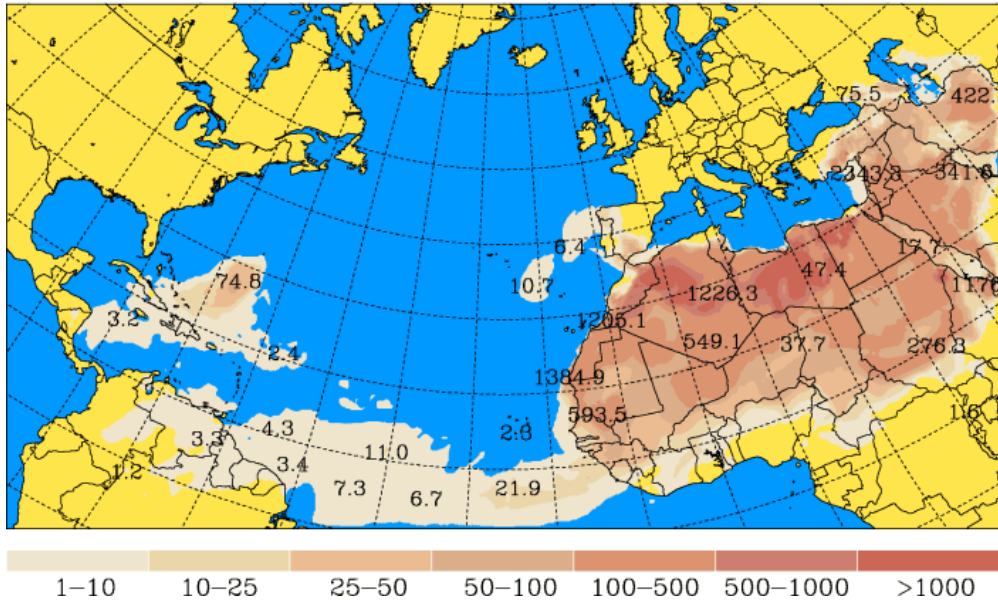
Tablo 4.7.5. Tozlu ve tozsuz günler için aerosol iz metallerin geometrik ortalamaları.

	Tozlu		Tozsuz		Tozlu-Tozsuz Oranı	
	Toprak	Kirletici	Toprak	Kirletici	Toprak	Kirletici
Al	2.175,0		626,0		3,5	
P	2,13		1,1		1,9	
V	8,39	3,0	3,6	2,0	2,4	1,5
Cr	139	11,5	5,5	4,8	2,5	2,4
Mn	27,5		9,8		2,8	
Fe	1.364,0		428,0		3,2	
Co	0,81	0,48	0,33	0,23	2,5	2,1
Ni	6,7	5,2	3,8	3,4	1,8	1,5
Cu	9,14	8,4	7,5	7,3	1,2	1,2
Zn	32,9	28,4	23,4	22,1	1,4	1,3
As	0,97	0,92	0,61	0,59	1,6	1,5
Cd	0,26	0,24	0,15	0,14	1,8	1,7
Pb	11,9	8,7	6,66	5,8	1,8	1,5

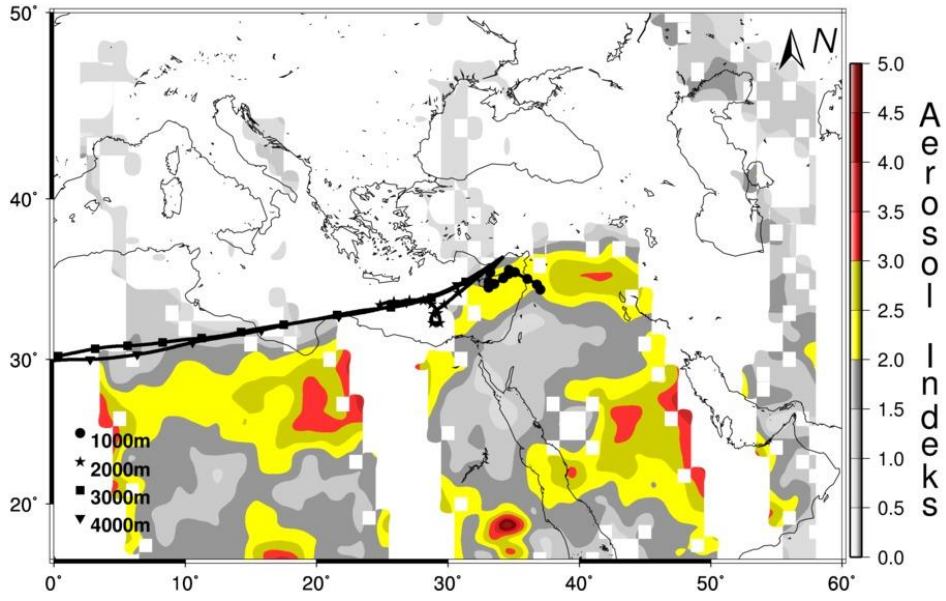


(a)

University of Athens (AM&WFG) SKIRON Forecast
 Dust Concentration Near Ground ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 08.04.15 at 18 UTC

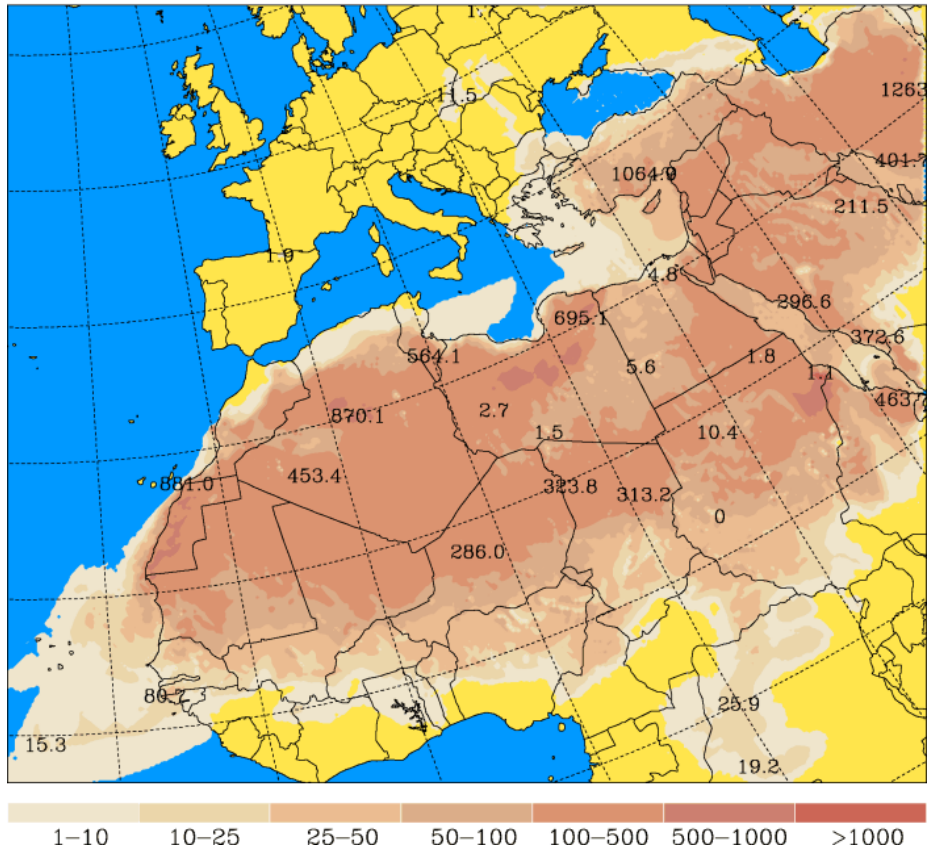


Şekil 4.7.4. Hava kütlelerinin 3 günlük geri yörüngeleriyle OMI-AI ve SKIRON toz model sonuçları. (a) 8 Nisan 2015, (b) 29 Nisan 2015, (c) 5 Ağustos 2015 (d) 15-17 Ağustos 2015.

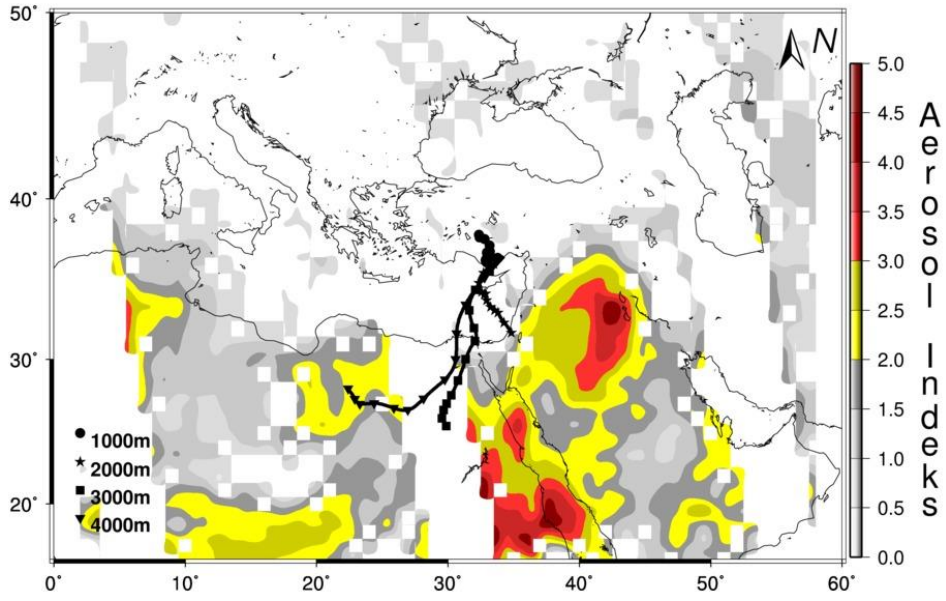


(b)

University of Athens (AM&WFG) SKIRON Forecast
 Dust Concentration Near Ground ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 29.04.15 at 00 UTC

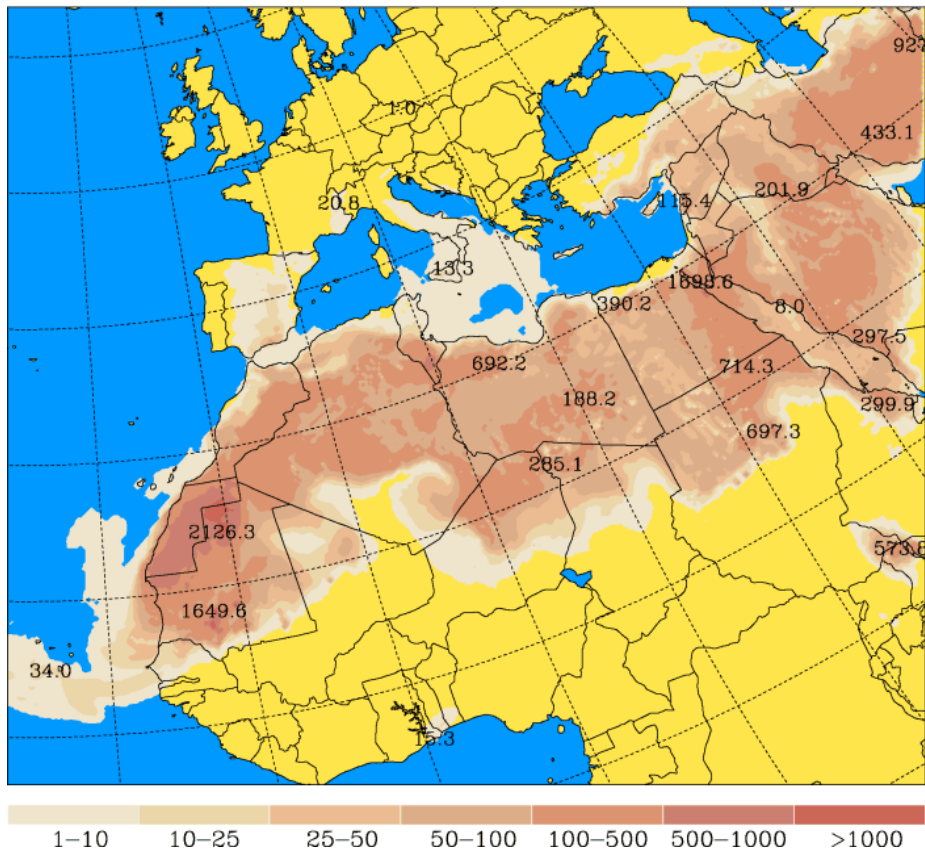


Şekil 4.7.4. Devamı (b) 29 Nisan 2015



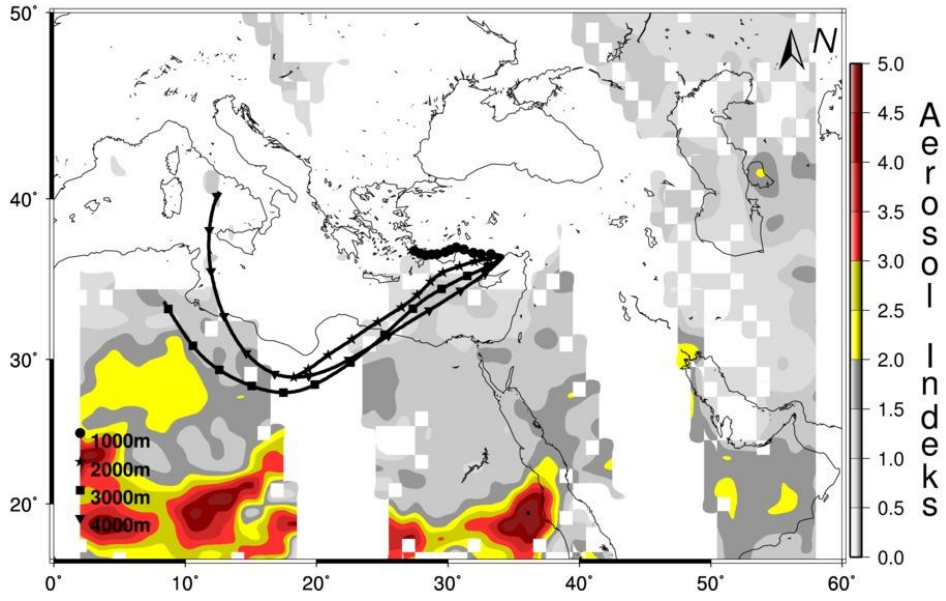
(c)

University of Athens (AM&WFG) SKIRON Forecast
 Dust Concentration Near Ground ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 05.08.15 at 00 UTC



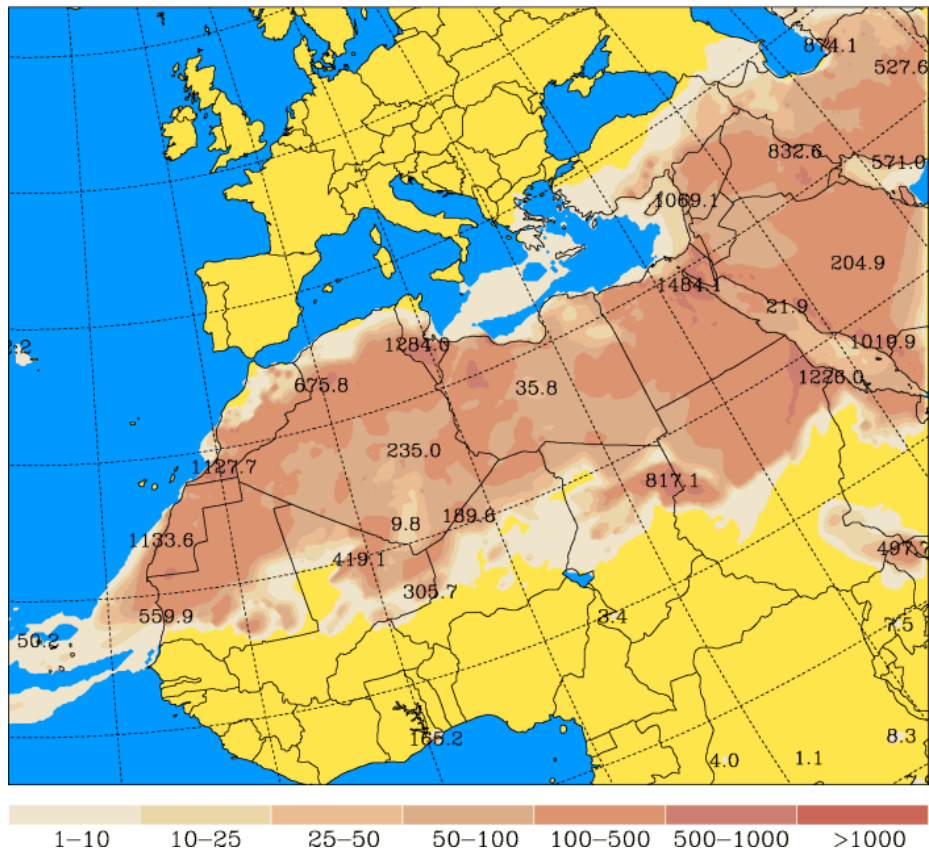
Şekil 4.7.4. Devamı (c) 5 Ağustos 2015

(c)



(d)

University of Athens (AM&WFG) SKIRON Forecast
 Dust Concentration Near Ground ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 17.08.15 at 12 UTC



Şekil 4.7.4. Devamı (d) 15-17 Ağustos 2015.

4.7.6. Fosfor, Fosfat, Poli-Fosfatlar ve Al

Tablo 4.7.6’te toplam fosfor, fosfat ve poli-fosfatlar için istatistiksel özetler sunulmuştur. Hem Batı hem de Doğu Akdeniz atmosferinde fosfat ile ilgili oldukça fazla ve total fosforla ilintili sınırlı malumata ulaşmak mümkündür (Bergametti ve diğ., 1992; Migon ve Sandroni, 1999; Herut ve diğ., 1999; Migon ve diğ., 2001; Markaki ve diğ., 2003). Ne var ki, poli-fosfatlarla ilgili pek bir bilgiye ulaşılamamıştır. Örneğin, Bergametti ve diğ. (1992) Batı Akdeniz’den elde ettikleri aerosol örneklerinde toplam fosfor ölçmüşler ve 100 ng m^{-3} ’e kadar ulaşabileceğini göstermişlerdir. Geometrik ortalama TF değeri ise $15,5 \text{ ng m}^{-3}$ olarak rapor edilmiştir. Erdemli’de ölçülen geometrik değer yaklaşık 3 kat daha yüksek gözlenmektedir. Bu hatırı sayılır fark, Doğu Akdeniz’in Batı’ya kıyasla çöllere yakınlığı ile mineral tozdan daha fazla etkilenmesine atfedilebilir. Ne var ki, Erdemli’de tespit edilen geometrik ortalama Migon ve diğ. (2001) tarafından rapor edilen değerlerden yaklaşık % 20 daha düşüktür. Örnekleme istasyonu Cap Ferrat’ın yakınlarında çöp yakma fırını ve Nice şehrinin olduğunun vurgulanması gerekirken, TP konsantrasyonlarının özellikle bölgede görülen antropik aktiviteden etkilendiğinin altı çizilmelidir.

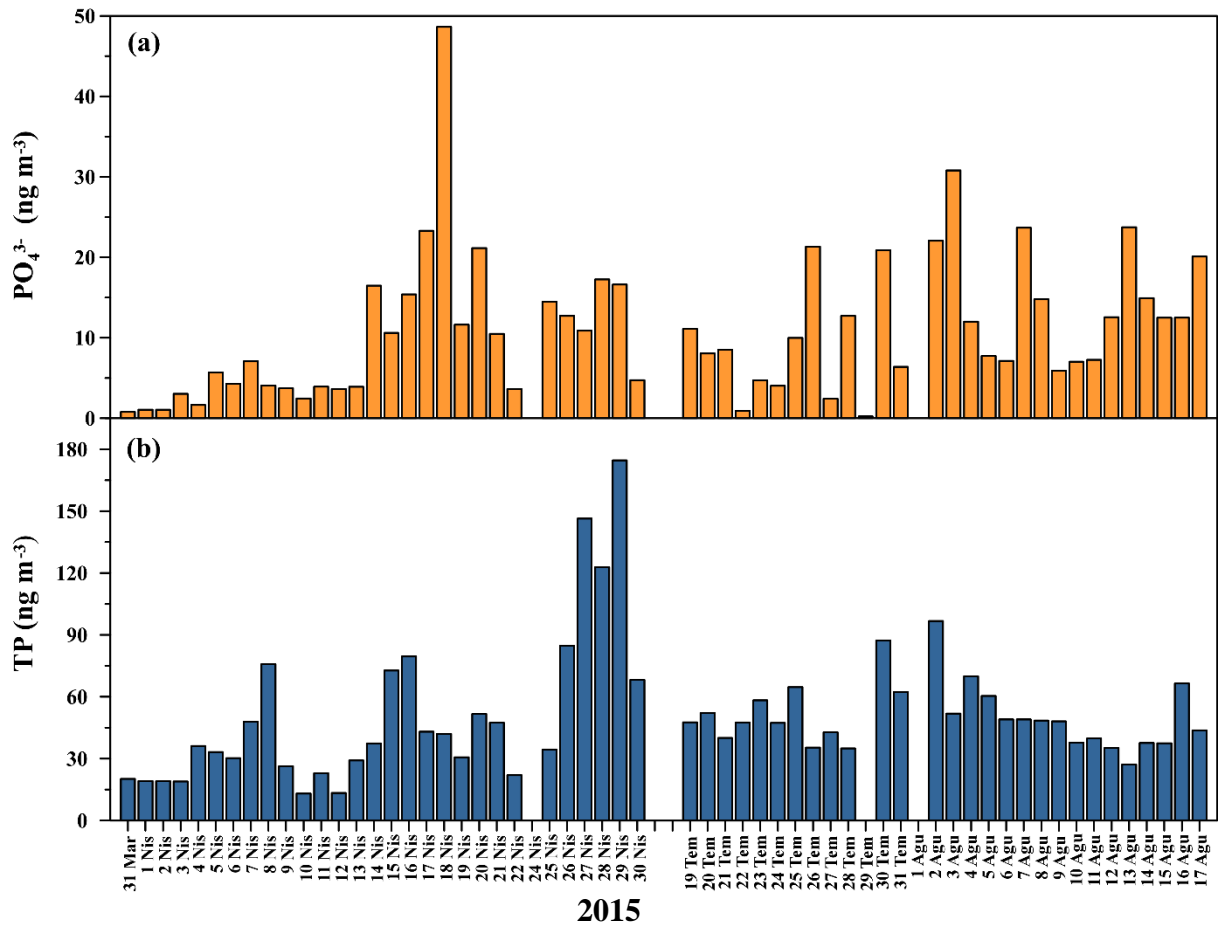
Tablo 4.7.6. Toplam fosfor, fosfat ve poli-fosfatların istatistiksel özetleri.

Bu Çalışma	Toplam Fosfor	Fosfat	Trimetafosfat	Tripolifosfat
Aritmetik Ortalama	50,6	10,9	0,7	4,0
Standart Sapma	30,2	8,8	0,0	0,1
Minimum	13,1	0,2	3,7	14,1
Maksimum	174,6	48,6	0,8	2,9
Geometrik Ortalama	43,8	7,4	0,7	4,0
Bergametti ve diğ. (1992)				
Geometrik Ortalama	15,5			
Migon ve diğ. (2001)				
Geometrik Ortalama	51,0			

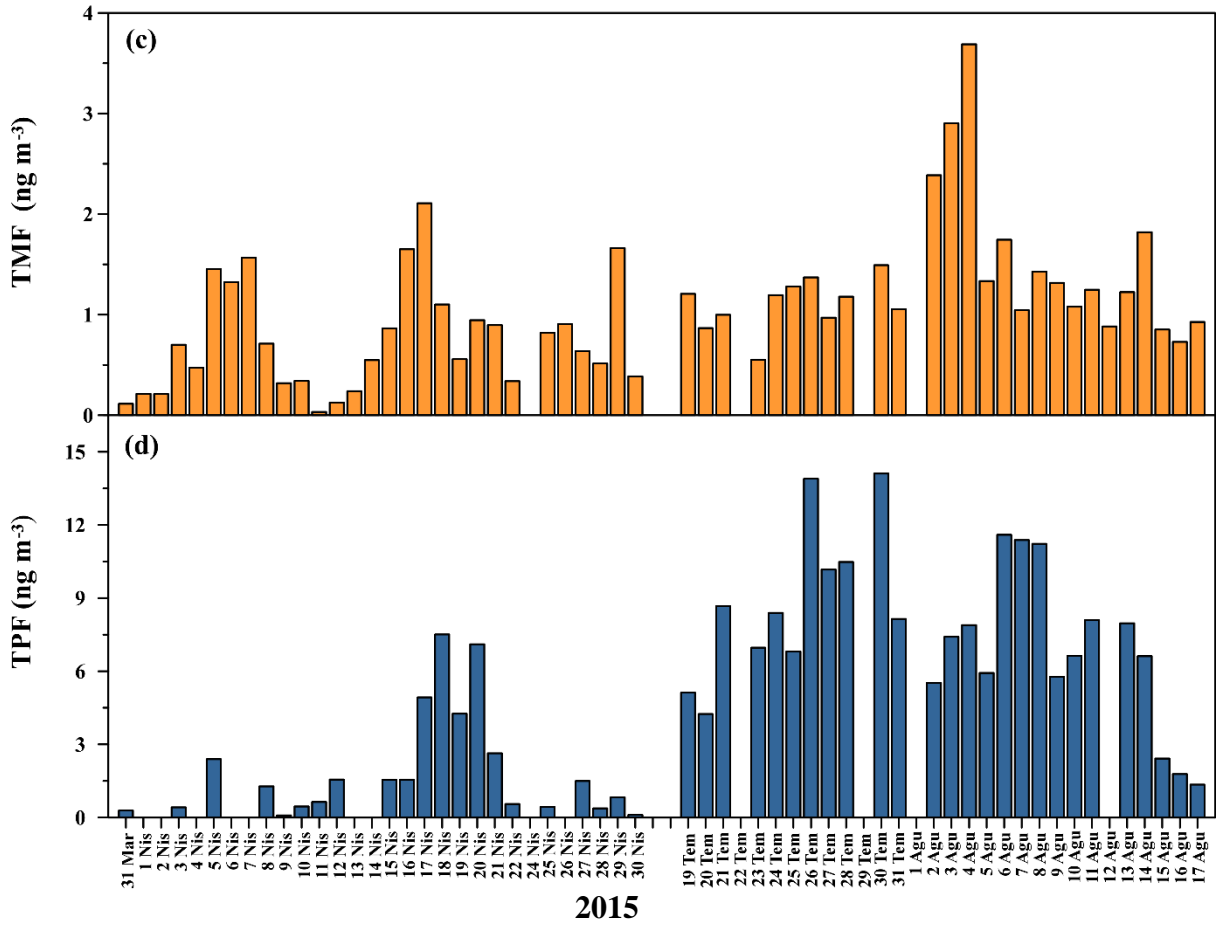
Şekil 4.7.5, Nisan ve Temmuz-Ağustos 2015 dönemlerinde ölçülen fosfat, trimetafosfat (TMF) ve tripolifosfat (TPF) için günlük değişimleri sergilemektedir. Diğer atmosferik parçacıklar gibi, bu fosfor türleri de bir günden diğer bir güne büyük değişimler göstermektedirler. Akdeniz üzerinde TP ve fosfat için benzer değişimler daha önce rapor edilmiştir (Bergametti ve diğ., 1992; Herut ve diğ., 1999; Migon ve diğ., 2001; Markaki ve diğ., 2003). Ancak, poli-fosfatlar için her hangi bir bilgiye ulaşılamamıştır.

Toplam fosfor (TF) en yüksek derişimlerini toz fırtınalarının gözleendiği günlerde göstermektedir (bkz. 7.6.). Örneğin, TF ile toprak kökenli Al, Fe ve Mn arasında gözlenen ilişim katsayıları 0,85’ten ($p < 0,05$) yüksek belirlenmiştir. Diğer yandan, As ve Cd gibi

kirleticilerle ılımlı ilişim katsayıları sergilemektedir ($r > 0,50$, $p < 0,05$). Bu bilgilerin ışığında, TF'nin büyük bir kısmının topraktan kaynaklanırken en azından bir kısmının insan menşeli atmosferik parçacıklardan kaynaklandığını ileri sürmek yanlış olmaz. Bergametti ve diğ. (1992) P/Al oranını kirleticiyle yüklü (Kuzeyli) hava kütleleri için 0,06 mineral toz olayları içinse 0,03 dolaylarında bulmuştur. Bu çalışmada P/Al oranı tüm veri seti için 0,05, toz epizodlarında ise 0,031 olarak tespit edilirken tozsuz günlerde 0,06 olarak hesap edilmiştir. Gözlenen P/Al oranları Bergametti ve diğ. (1992) rapor etmiş olduğu oranları destekler niteliktedir. Genel olarak fosfat, TMF ve TPF yüksek derişimlerini kurak Temmuz-Ağustos döneminde belirtmektedir. Bölge toprağının kuru olması, re-süspansiyon olayını artırmaktadır (Güllü ve diğ., 1998). Lokal toprağın süspansiyon olması gözlenen görece yüksek derişimlerin nedeni olabilir. Diğer yandan, yaz aylarının yağışsız oluşu atmosferde parçacıkların birikmesine sebep olmaktadır. Ayrıca, kurak geçen yaz ayları hem bölgedeki, hem de Akdeniz ve Karadeniz genelindeki yangınları artırmaktadır. Sıralanan bu iki neden de gözlenen yüksek konsantrasyonlara katkı yapabilir.



Şekil 4.7.5. Fosfat (a), toplam fosfor (b), trimetafosfat (c) ile tripolifosfata (d) ait derişimlerin günlük değişimi.



Şekil 4.7.5. Devamı

Tablo 4.7.7 toplam fosfora fosfatın, trimetafosfatın ve tripolifosfatın katkılarını göstermektedir. Katkılar nmol m⁻³ fosfor cinsinden hesaplanmıştır. Toplam fosfora en yüksek katkıyı fosfat % 7,3 ile yaparken tripolifosfat % 2,1'lik bir katkı yapmaktadır. Trimetafosfat ise sadece % 0,4 katkı yapmaktadır. Nisan ve Temmuz-Ağustos 2015 dönemindeki örnekler dikkate alındığı zaman, toplam fosforun yaklaşık % 10'unun çözünebilir olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.7.7. Fosfat, trimetafosfat ve tripolifosfatın toplam fosfora katkıları.

Fosfor Türü	Toplam fosfora görece katkı (%)
Fosfat	7,3
Trimetafosfat	0,4
Tripolifosfat	2,1

4.7.7. Pozitif Matriks Faktör Analizi ile Fosforun Menşinin Belirlenmesi

Fosforun menşini belirleme amacıyla pozitif matriks faktör (PMF) analizine baş vurulmuştur. Veri seti matriksi hem doğal hem de farklı kirleticileri temsil eden tüm iz metaller ve toplam fosfordan oluşturulmuştur. Uygulanan PMF, 5 tane ana gurubun varlığına işaret ederken elde edilen sonuçlar Tablo 4.7.8.'de sunulmuştur. Her faktör, her element için yüzde katkılarıyla ifade edilmiştir. Birinci faktör özellikle V (% 58) ve Ni (% 47) elementlerinin büyük kısmını açıklarken atık yağ yakımına atfedilebilir. Bu grup fosforun %10'unu açıklamaktadır. İkinci faktör Cu ve Zn'nin sırasıyla % 61 ve % 51'lik kısımlarını açıklarken bu iki elementin bileşiklerinin tarımda fungusit ve pestisit olarak kullanıldığı bilinmektedir (Koçak, 2006). Fosforun % 33'ü buradan kaynaklanmaktadır. Üçüncü faktör özellikle Cr'un % 56'sını açıklarken bölgenin ofiolitik kayalar bakımından zenginliğine bağlanabilir (Kubilay ve Saydam, 1995). Fosfor derişiminin sadece % 3'ü buradan gelmektedir. Dördüncü faktör Pb'nin % 58'ini açıklarken Cd'nin % 29'unu açıklamaktadır. Bu bileşenin batarya sanayiinden kaynaklandığı ileri sürülebilirken bu gurup fosforun % 7'sini anlatmaktadır. Son gurup özellikle Al, Fe ve Mn'nin büyük bir kısımlarını açıklaması bakımından toprak menşine atfedilebilir. Fosfor'un % 34'ü toprak menşe sahip parçacıklardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.7.8. PMF Analizi ile belirlenen faktörlerin % dökümleri.

Element	F1	F2	F3	F4	F5
Al	5	6	9	4	68
P	10	33	3	7	34
V	58	4	15	5	10
Cr	7	9	56	7	16
Mn	6	10	10	8	60
Fe	5	9	10	8	63
Co	19	8	18	11	31
Ni	47	19	16	4	2
Cu	11	61	8	4	3
Zn	2	51	15	16	3
As	32	22	1	8	21
Cd	21	21	7	29	6
Pb	10	5	12	58	7

4.7.8. Yağmur Suyunda Belirlenen İz Metal Derişimleri

Yağmur sularında belirlenen çözüner iz metaller için hacim ağırlıklı ortalamalar Tablo 4.7.9'de verilmektedir. Aynı tabloda partikül fazında gözlenen derişimler de ayrıca sunulmaktadır. . Bu konuda bölgede bulunan en ayrıntılı çalışma Al-Momani ve diğ. (1998)

tarafından gerçekleştirilmiştir ve karşılaştırmalar bahsi geçen çalışma ve Erdemli’de daha önce Özsoy ve Saydam (2000, 2001) tarafından yürütülen çalışmalar ile yapılacaktır. Böyle bir karşılaştırma özellikle 1992 ve 1994 tarihleri arasında toplanan yağmur örnekleriyle günümüzde elde edilen yağmur kompozisyonunda özellikle kirleticilerin nasıl azaldığı hakkında malumat verecektir. Ancak bu karşılaştırmaya geçmeden önce yağmur sularında elde edilen partikül ve çözünür fraksiyonlar beraber sunulup tartışılacaktır.

Cu iz elementi hariç tarihi veri seti karşılaştırıldığı zaman kirletici derişimlerinde şiddetli bir düşüş gözlenmektedir. Aerosoller için benzer düşüşler Doğu Akdeniz için bulgulanmıştır (Koçak ve diğ., 2004b). Kurşun için gözlenen düşüş nerdeyse 10 katı bulurken kadmiyum için bu düşüş yaklaşık 40 kattır. Cr ve Zn yaklaşık 5 kat düşerken Ni yaklaşık 10 katlık azalma sergilemiştir. Erdemli için aerosollerde tespit edilen Pb derişiminin 2002’den günümüze 5 katlık düşüş sergilemesi bu bulguları destekler niteliktedir.

Tablo 4.7.9. Yağmur sularında belirlenen çözünür iz metallerin için hacim ağırlıklı ortalama derişimleri.

İz Metal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Al-Momani ve diğ. (1998)	Bu çalışma
Cd	4,3	0,1
Cu	3,1	2,5
Pb	6,4	0,6
Al	73,0	30,0
Ni	11,0	0,8
Cr	3,7	0,7
Zn	124,0	32,0

Yağmur örneklerinde hem 2 μm hem de 0,4 μm gözenek boyutlu filtreler ile gerçekleştirilen ardışık süzme işleminden sonra bu filtrelerde iz metaller ölçülmüş, elde edilen sonuçlar $\mu\text{g L}^{-1}$ birimiyle Tablo 4.7.10’da verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi, genellikle her iki parçacık boyutu da eşit miktarda etkilenmektedir. Ne var ki, antropik elementlerin (örneğin, Cd, As, Zn, Cu) böyle bir eğilim sergilemeleri hem şaşırtıcı hem de araştırmaya muhtaçtır. Elektron mikroskopu uygulamalarıyla bu muammalı durumun açıklığa kavuşturulmaya ihtiyaç duymaktadır.

Al-Momani ve diğ. (1998) ile Özsoy ve Saydam’ın (2000, 2001) rapor ettikleri değerler karşılaştırıldığı zaman Kuzey Levant Baseni’nin doğusunun yaklaşık 3 kat daha fazla partikülde Al derişimi sergilediği açığa çıkmaktadır. Şimdiki çalışma ile Al-Momani ve diğ. (1998)’nin belirttiği derişimler arasında 5 ve 10 katlara kadar farklar tespit edilmektedir.

Bu çalışmada ölçülen Al ve Fe derişimleri tarihi Erdemli (Özsoy ve Saydam, 2000, 2001) veri seti ile kıyaslandığında 3 katlık bir fark göze çarpmaktadır (Tablo 4.7.11) Örnekleme döneminin ziyadesiyle mineral toz fırtınalarından etkilenmiş olduğu önceki bölümlerde detaylarıyla verilmişti. Basit ama bir o kadar da önemli bu tarz çalışmaların zaman serilerinin olmaması ne yazık ki, episodik doğası olan bu olayların tam anlaşılmasının ve aydınlatılmasının önünde bir engel oluşturmaktadır. Diğer yandan yağmur suyunda ölçülen düşük fosfat derişimi yüksek parçacık derişimine bağlanabilir.

Tablo 4.7.10. Yağmur suyu partikül örneklerinde iz metal derişimlerinin tanecik boyutuna göre dağılımı.

İz Metal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Parçacık > 2 μm	Parçacık: 2-0.4 μm	İri/İnce
Al	2.685,7	2.602,3	1,0
V	13,4	5,7	2,3
Cr	39,4	26,9	1,5
Mn	24,5	22,5	1,1
Fe	2.424,7	2.116,8	1,1
Co	1,4	1,0	1,4
Ni	15,3	10,6	1,4
Cu	13,0	7,0	1,8
Zn	142,0	98,9	1,4
As	0,9	0,6	1,6
Cd	0,4	0,2	1,9
Pb	18,9	31,6	0,6

Tablo 4.7.11. Literatürde bulunan yağmur suyu partikül fazı iz element derişimleri.

İz Metal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Al-Momani ve diğ. (1998)	Özsoy ve Saydam (2000, 2001)
Cd	0,2	
Cu	2,0	
Pb	4,0	
Al	540,0	1.519,0
Fe	-	1.456,0
Ni	13,0	
Cr	6,0	
Zn	11,0	

4.7.9. İz Metallerde Türleştirme

Tablo 4.7.12. (a) ve (b) hem yağmur hem de aerosol örneklerinde gerçekleştirilen iz metallerin türleştirilmesi için aritmetik ortalamaları göstermektedir. Yağmur suyunda Al elementinin büyük bir kısmı anyonik formda bulunmaktadır. V elemanı ise nerdeyse her iki

form arasında eşit bir şekilde dağılmıştır. Co, Zn ve As iz metalleri ise orta şiddette katyonik formunda bulunmaktadır. Geriye kalan tüm elementlerin çözümleri katyonik form tarafından domine edilmektedir.

Aerosollerle yapılan türleştirme çalışmaları özellikle As için dramatik bir fark ortaya koymaktadır. Örneğin, aerosolde gözlenen anyonik/katyonik oranı yağmura kıyasla neredeyse 100 kat daha yüksektir. Denizsel üretim açısından major rol oynayan Fe'nin ise % 55'i anyonik formda bulunmaktadır. İlki gerçekleştirilen bu tür çalışmaların kapsamlı yapı aydınlatmalarıyla birlikte yürütülüp konu hakkındaki bilimsel bilginin ve denizsel üretim üzerine etkilerinin detaylandırılması gerekmektedir.

Tablo 4.7.12. Türleştirilmesi yapılan iz metallerin anyonik ve katyonik formda bulunan derişimlerinin dağılımı: (a) yağmur örneklerinde, (b) aerosol örneklerinde.

(a)

İz metal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Anyonik	Katyonik	Anyonik/Katyonik
Al	59,4	9,7	6,1
V	0,13	0,15	0,9
Mn	0,2	1,2	0,2
Co	0,01	0,02	0,6
Ni	0,5	1,9	0,3
Cu	0,7	6,1	0,1
Zn	56,7	85,4	0,7
As	7,3	10,8	0,7
Cd	0,04	0,16	0,3
Pb	0,6	2,5	0,2

(b)

İz metal (ng m^{-3})	Anyonik	Katyonik	Anyonik/Katyonik
Al	95,0	56,0	1,7
V	0,3	0,7	0,4
Cr	0,3	0,1	3,7
Mn	0,8	3,8	0,2
Fe	8,0	6,4	1,2
Co	0,013	0,037	0,4
Ni	0,4	1,0	0,4
Cu	0,4	0,5	0,7
Zn	19,0	13,7	1,4
As	3,5	0,1	61,3
Cd	0,014	0,038	0,4
Pb	0,12	0,30	0,4

4.8. Gerçek-Zamanlı Suda-Çözünebilir İyon ve Gazlar

Konu ile ilgili literatür gözden geçirildiğinde Akdeniz Bölgesi'nde gerçek zamanlı suda-çözünebilir iyon ve gaz ölçümleri ilk kez gerçekleştirildiğini söylenebilir. Parçacık ve Gaz Ölçer İyon Kromatografi cihazının geliştirilmesi ve ilk uygulamaları ile ilgili detaylı bilgi Markovic ve diğ. 2012'da verilmiştir.

Kış (27 Ocak – 3 Şubat, 2015) ve yaz (19 Ağustos – 02 Eylül, 2015) dönemlerinde gerçek zamanlı suda-çözünebilir iyon ve gaz derişimleri, saatlik olarak, Parçacık ve Gaz Ölçer İyon Kromatografi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Suda-çözünebilir iyonların ve gazların derişimleri ile gazdan parçacığa dönüşme oranlarının aritmetik ortalaması, minimum ve maksimum değerleri Tablo 4.8.1'de verilmiştir. Gerçek zamanlı ölçülen suda-çözünebilir iyonlar ve gazlar arasındaki ilişileşim katsayıları Tablo 4.8.2'de gösterilmiştir. Deneyler esnasında karşılaşılan teknik aksaklıklar nedeniyle ölçümlere zaman zaman ara verilmiştir.

Kış döneminde 8 günde, 127 adet ölçüm; yaz döneminde 15 günde, 307 adet ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.8.1'de verilen kış ve yaz dönemlerindeki ölçümlerin istatistiksel özetleri karşılaştırıldığında türler arasında belirgin dönemsel farklılıklar gözlemlenmektedir. Suda çözünebilir iyonların ve gazların, minimum ve maksimum derişim değerleri incelendiğinde, aynı dönem içinde bile zamana bağılı olarak önemli farklılıklar sergiledikleri gözlenmiştir.

4.8.1. Gerçek zamanlı ölçülen suda çözünebilir iyonların değerlendirilmesi

Sülfat (SO_4^{2-})'ın kış ve yaz dönemi ortalama derişimi sırasıyla 679 ve 3675 ng m^{-3} olarak belirlenmiştir. Deniz suyundaki $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ oranı (10880/2700) göz önüne alınarak hesapladığında, belirlenen derişimlerdeki nssSO_4^{2-} fraksiyonu, kış dönemi için % 87 ve yaz dönemi için % 95 olarak tespit edilmiştir. SO_4^{2-} 'nin önemli bir kısmının antropojenik kökenli olduğu sonucuna varılabilir. Amonyum (NH_4^+)'un kış dönemi ortalama konsantrasyonu 1093 ng m^{-3} ve yaz dönemi ortalama konsantrasyonu 1722 ng m^{-3} olarak tespit edilmiştir. İkincil aerosollerden sülfat ile amonyum iyonları arasında güçlü ilişileşim katsayısı ($r=0.80$) belirlenmiştir. Kış döneminde belirlenen nitrat (NO_3^-) derişimi, yaz dönemine göre 4 kat daha fazla gözlenmiştir. Bu dönemde belirlenen yüksek NO_3^- derişimi, NO_3^- 'in öncü gazları nedeniyle artmış olabileceğine atfedilebilir (Bkz. Şekil 4.8.4.).Yaz döneminde gözlemlenen potasyum (K^+) derişimi, kış dönemine kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek ortalama derişimlere sahiptir (Bkz. Tablo 4.8.1.). K^+ iyonunun, SO_4^{2-} ve Ca^{2+} iyonları ile arasındaki ilişileşim katsayıları sırasıyla 0.43 ve 0.64 olarak belirlenmiştir. K^+ 'nın SO_4^{2-} ile gösterdiği

ılımlı ilişki katsayısı, K^+ 'ın bir kısmının yanma süreçlerinden kaynaklanabileceğine ve Ca^{2+} ile gösterdiği ılımlı ilişki katsayısı ise yine K^+ 'ın bir kısmının toprak menşeli olabileceğine atfedilebilir.

Tablo 4.8.1. Kış ve yaz dönemlerinde gerçekleştirilen, suda çözünebilir iyonlar ve gazların ($ng\ m^{-3}$) gerçek zamanlı ölçümlerinin istatistiksel özeti ile gazdan parçacığa dönüşme oranları

Suda çözünebilir iyon ve gazlar ($ng\ m^{-3}$)	Kış Dönemi Ortalama Değer (min-maks)	Yaz Dönemi Ortalama Değer (min-maks)
SO_4^{2-}	679 (120-3203)	3675 (431-10233)
NO_3^-	1080 (154-3891)	254 (64-1646)
Na^+	372 (67-1920)	700 (38-3251)
NH_4^+	1093 (78-5283)	1722 (139-4796)
K^+	77 (21-482)	216 (48-1402)
Mg^{2+}	64 (4-291)	101 (28-1288)
Ca^{2+}	120 (33-308)	236 (23-1044)
$SO_2(g)$	617 (169-4408)	1544 (101-10950)
$NH_3(g)$	4269 (555-54927)	4440 (2544-8520)
$HNO_3(g)$	379 (5-1090)	295 (149-710)
$HCl(g)$	2459 (7-7797)	18163 (12271-42817)
$SO_4^{2-} / SO_4^{2-} + SO_2(g)$	0.42 (0.03-0.76)	0.80 (0.21-0.97)
$NH_4^+ / NH_4^+ + NH_3(g)$	0.07 (0.02-0.26)	0.24 (0.003-0.76)
$NO_3^- / NO_3^- + HNO_3(g)$	0.70 (0.24 -0.99)	0.42 (0.18-0.86)

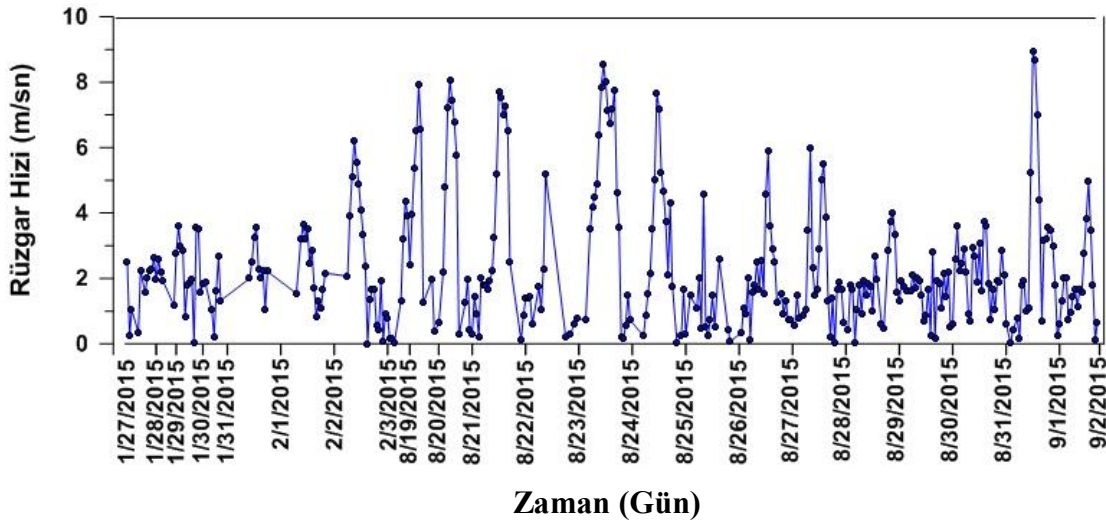
Tablo 4.8.2. Gerçek zamanlı elde edilen suda çözünebilir iyonlar ve gazlar arasındaki ilişki (ilişki katsayıları)

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	* SO_4^{2-}	NO_3^-	$NH_3(g)$	$HCl(g)$	$SO_2(g)$	$HNO_3(g)$
Na^+	1,00										
NH_4^+	0,27	1,00									
K^+	0,36	0,40	1,00								
Mg^{2+}	0,64	0,28	0,24	1,00							
Ca^{2+}	0,26	0,50	0,64	0,36	1,00						
* SO_4^{2-}	0,42	0,80	0,43	0,34	0,53	1,00					
NO_3^-	-0,11	0,12	-0,15	-0,09	-0,19	-0,30	1,00				
$NH_3(g)$	-0,07	-0,23	0,18	0,00	0,10	-0,35	0,10	1,00			
$HCl(g)$	0,03	0,23	0,54	0,14	0,58	0,38	-0,45	0,40	1,00		
SO_2	-0,17	-0,14	-0,13	-0,13	-0,08	-0,20	0,04	0,10	-0,19	1,00	
HNO_3	-0,09	0,32	-0,02	-0,03	0,00	0,00	0,35	0,12	-0,03	0,01	1,00

* deniz tuzu kaynaklı SO_4^{2-} çıkarılmıştır. Koyu siyah: güçlü ilişki, italik: ılımlı ilişki
Koyu siyah: güçlü ilişki, italik: ılımlı ilişki

Deniz tuzu kaynaklı Na^+ ve Mg^{2+} derişimleri kış döneminde sırayla 372 ve 64 $ng\ m^{-3}$ olarak ölçülmüşken, yaz döneminde ise sırasıyla 700 ve 101 $ng\ m^{-3}$ olarak tespit edilmiştir.

Na⁺ ve Mg²⁺ arasında ılımlı ilişim katsayısı (r=0.64) görülmüştür. Literatür bilgisine dayanarak, genellikle sert rüzgârların görüldüğü kış aylarında deniz tuzu kaynaklı aerosollerin daha fazla olması beklenmektedir. Hâlbuki, Şekil 4.8.1’de görüldüğü üzere örnekleme yapıldığı yaz döneminde hızı 9 cm/sn’ye ulaşan deniz meltemleri gözlenmiştir. Ölçüm dönemini kapsayan kış ayı günlerinde rüzgâr şiddetleri göreceli olarak daha düşük kalmıştır. Bunun sonucu olarak deniz tuzu kaynaklı aerosol derişimleri yaz döneminde kış dönemine kıyasla daha yüksek gözlenmiştir.



Şekil 4.8.1. Gerçek zamanlı ölçümlerin yapıldığı dönemde Erdemli’de gözlemlenen rüzgâr hızı

4.8.2. Gerçek zamanlı ölçülen gazların değerlendirilmesi

Parçacık ve Gaz Ölçer İyon Kromatografi cihazı ile yapılan gerçek zamanlı ölçümlerde partikül fazda Cl⁻ gözlenmemiştir. Diğer taraftan HCl_(g) konsantrasyonu kış ve yaz döneminde sırasıyla 2459 ve 18163 ng m⁻³ tespit edilmiştir. Bu durum klorürün asidik türlerle tepkime vermek suretiyle parçacıktan gaza geçerek buharlaşmasına atfedilebilir. (Mihalopoulos ve diğ., 1997; Zhuang ve diğ., 1999). HCl_(g), suda çözünebilir Ca²⁺ ve K⁺ iyonları sırasıyla 0,58 ve 0,54 kolerasyon (p<0,05) katsayı belirlenmiştir. Yazın belirlenen SO_{2(g)} kış dönemi kıyasla yaklaşık 2,5 kat (1544:617) daha fazla ortalama derişime sahip olduğu gözlenmiştir. Kış dönemi NH_{3(g)} ortalama konsantrasyonu 4269 ng m⁻³ olarak tespit edilirken yaz döneminde ise ortalama NH_{3(g)} derişiminin sadece % 4 artarak 4440 ng m⁻³ ulaştığı gözlenmiştir. HNO_{3(g)} ortalama kış derişimi 379 ng m⁻³ olarak tespit edilirken, yaz döneminde ise HNO_{3(g)} derişiminin 295 ng m⁻³ olduğu görülmüştür. HNO_{2(g)} derişimleri arka plan benzeri duruş sergilediğinden, bir başka deyişle berlirgin bir zamansal değışiklik göstermemesinden dolayı değerlendirilmeye ihtiyaç duyulmamıştır. SO_{2(g)}, HNO_{3(g)} ve NH₃

(g) ait ilgileşim katsayıları dikkate alındığında birbirleri ve diğer türler arasında arasında önemli derecede ilişkiler görülmemiştir.

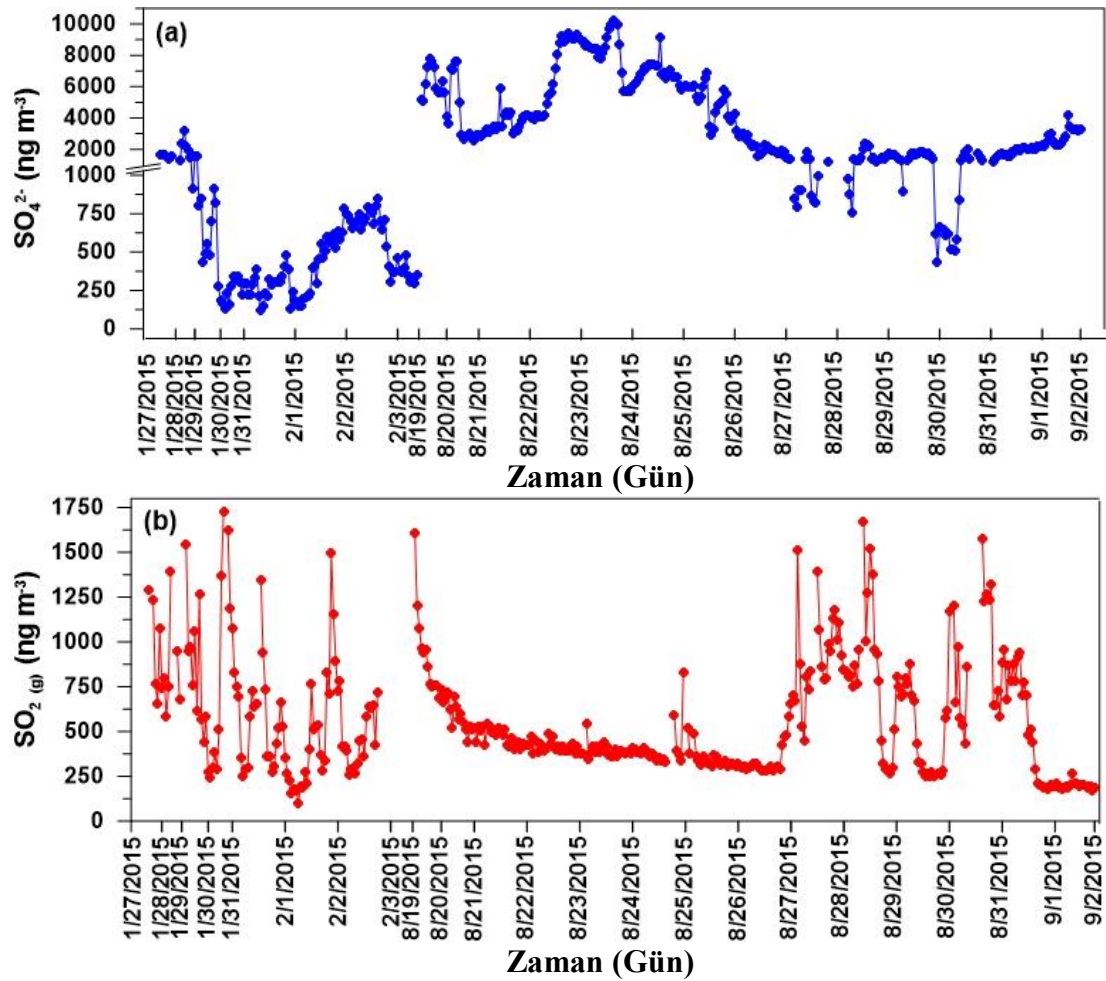
4.8.3. Gazdan Parçacığa dönüşüm süreçlerinin değerlendirilmesi

$SO_4^{2-} / SO_4^{2-} + SO_2(g)$ oranı yükseldikçe gazdan parçacığa dönüşümün arttığı Luria ve diğ. (1996) tarafından rapor edilmiştir. Hem parçacıkların hem de gazların ölçümlerinin yapıldığı günlerde bu oran ortalama olarak kış döneminde 0,42, yaz döneminde ise 0,80 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.8.2’de görüldüğü üzere yaz aylarında sülfat parçacıkları artan fotokimya yansıra düşük yağış miktarları sonucunda artan yaşam süresi gibi sebeplerden dolayı yüksek derişimler göstermektedirler. Elde edilen bu bulgular, Erduran ve Tuncel (2001) tarafından yapılan gaz $SO_2(g)$ ’nin parçacık SO_4^{2-} ’ye dönüşümünün kışın düşük ve yazın yüksek olduğunu belirttiği Doğu Akdeniz çalışmasıyla örtüşmektedir. Benzer şekilde NH_4^+ ve NO_3^- için oranlar hesaplanmıştır. $NH_4^+ / NH_4^+ + NH_3(g)$ oranı kış ayında 0,07, yaz döneminde 0,24 olarak belirirken $NO_3^- / NO_3^- + HNO_3(g)$ oranı yine sırayla 0,70 ve 0,42 değerlerinde diğerlerine zıt olarak kış döneminde daha fazla bulunmuştur. Şekil 4.8.2, 4.8.3, 4.8.4 incelendiğinde genel olarak yaz aylarında artan fotokimya ve yaşam sürelerinden dolayı partikül fazında türlerin derişimlerinin arttığı açıkça görülmektedir. SO_4^{2-} ve NH_4^+ ‘nun eş zamanlı ölçülen öncü gazları kullanarak belirlenen dönüşüm oranlarının zaman serisi Şekil 4.8.5 verilmiştir. Bu iki tür için hesaplanan oranlar arasında 0,36 bir ilgileşim katsayısı tespit edilmiştir. Diğer yandan, NO_3^- dönüşüm oranları ile belirgin bir ilişki gözlenememiştir.

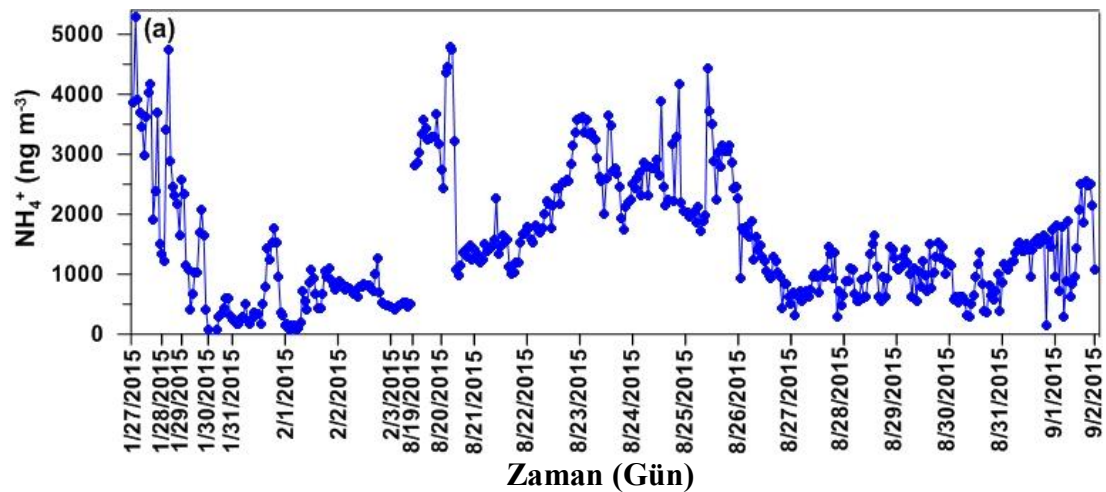
Yaz döneminde gaz fazındaki Cl ve Sülfat/(Sülfat+ $SO_2(g)$) oranlarının ilişkisine bakıldığında aralarında güçlü fakat negatif bir ilişki ortaya çıkmaktadır (bkz. Şekil 4.8.6.). Bu ilişki, alkali deniz tuzlarıyla sülfür dioksitin heterojen tepkimeye girmek yoluyla parçacık klorürü HCl gaz fazına uçurduğunu göstermektedir. Diğer yandan Sülfat/(Sülfat+ $SO_2(g)$) yükseldikçe bu olayın azaldığı tespit edilirken yaşanan hava kütlelerinde özellikle sülfür dioksitin homojen yolla sülfata dönüştüğüne işaret etmektedir. Bu ilişki kış döneminde gözlenmemiştir.

26 Ağustos 2015 günüyle itibaren SO_4^{2-} ve NH_4^+ derişimlerinin düştüğü bununla beraber öncü gaz derişimlerinin arttığı gözlenmektedir (bkz. Şekil 4.8.2, 4.8.3) ve takip eden 6 günde SO_4^{2-} ve NH_4^+ düşük konsantrasyonlar göstermeye devam etmiştir. Bahsi geçen günlerde Erdemli’ye ulaşan hava kütleleri şekil 4.8.7’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, 26 Ağustos’a kadar 2,3 ve 4 km yükseklikte ulaşan hava kütlelerinin geri yörüngeler, genellikle güney batılı Sahra üzerinden ve 1000 metre geri yörüngeleri ise Türkiye üstünden gelen kısa mesafeli hava akımlarına işaret etmektedirler. Ne var ki, 26 Ağustos sonrası hava kütleleri analizlerinde tüm seviyeler için Karadeniz üzerinden gelen uzun mesafeli yörüngeler

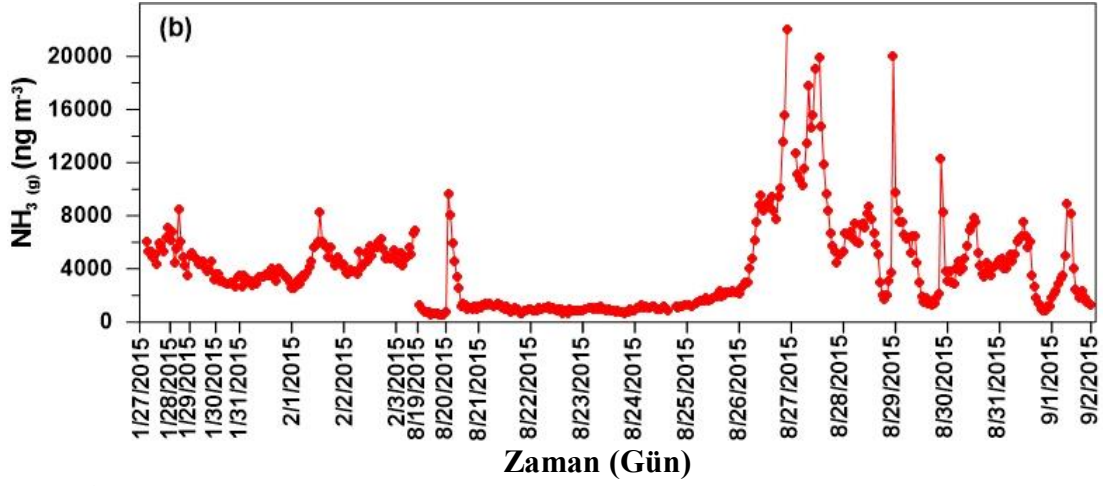
tespit edilmiştir. Bu durum hava kütlerinin kompozisyon ve gazdan parçacığa dönüşüm süreçleri üzerindeki etkisi açıkça ortaya koymaktadır.



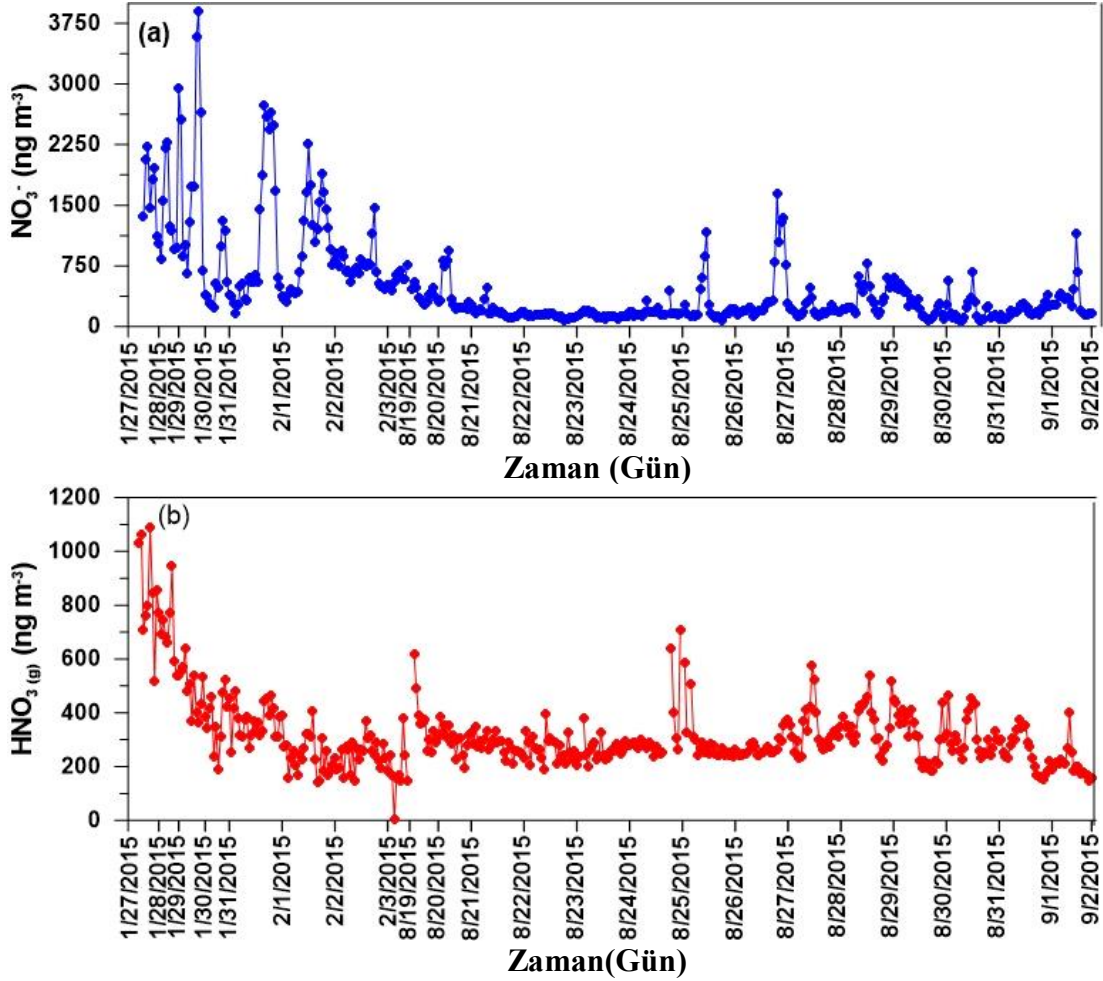
Şekil 4.8.2 Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı sülfat (saatlik) ölçümleri.



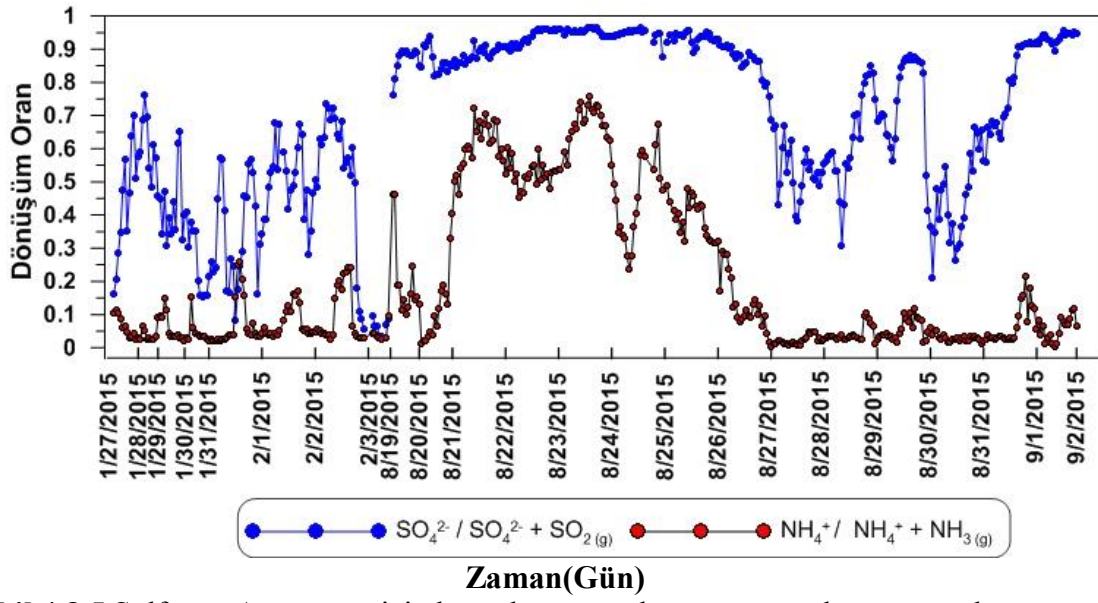
Şekil 4.8.3 Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı amonyum (saatlik) ölçümleri.



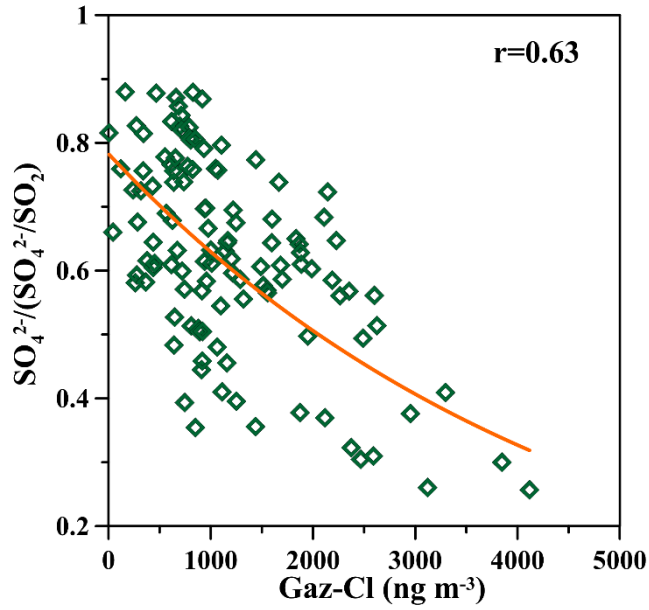
Şekil 4.8.3 Devamı



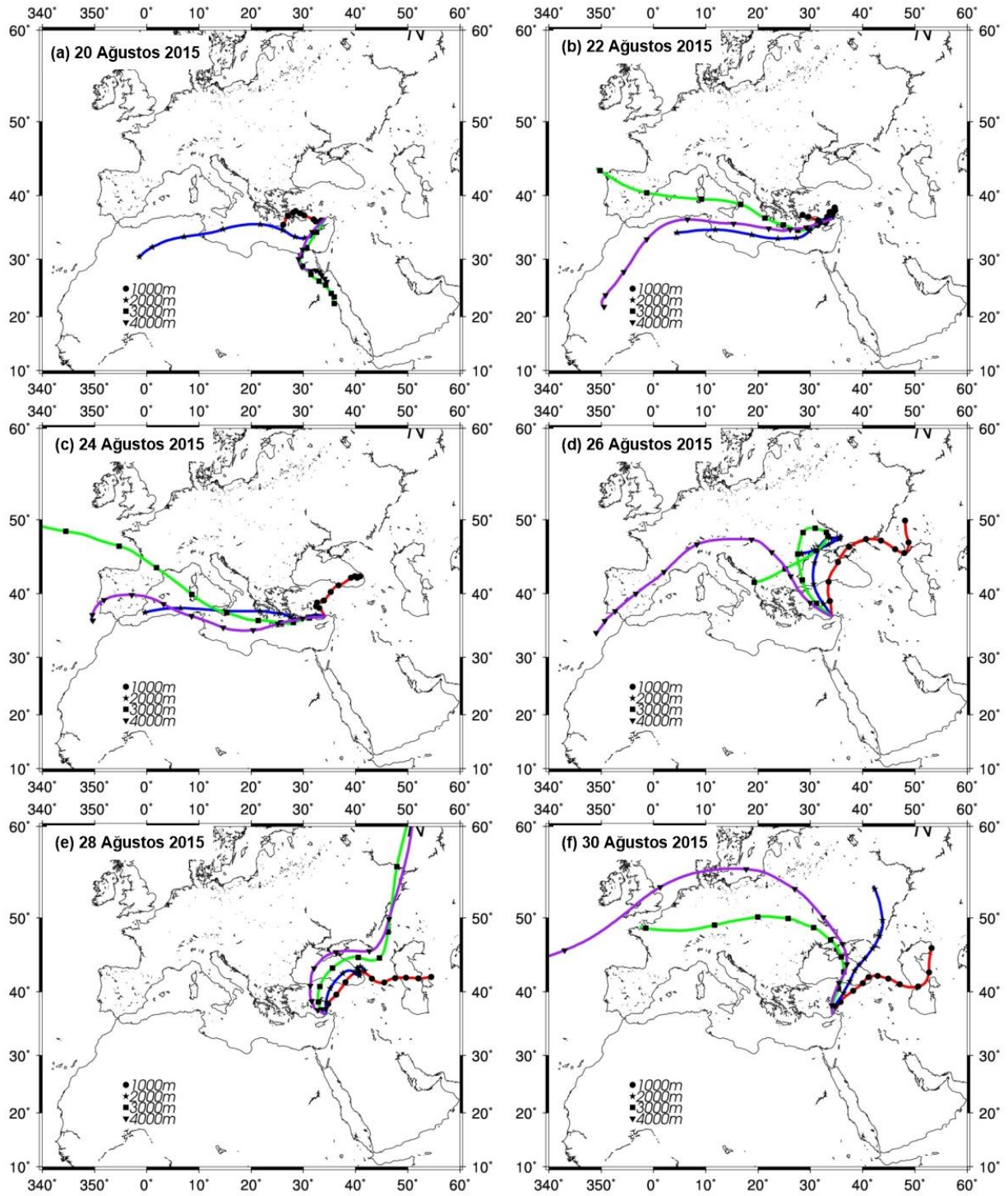
Şekil 4.8.4. Partikül (a) ve gaz (b) fazda gerçek zamanlı nitrat (saatlik) ölçümleri.



Şekil 4.8.5 Sülfat ve Amonyum için hesaplanan gazdan parçacığa dönüşü oranları



Şekil 4.8.6. Sülfat/(Sülfat/SO₂) oranı ve gaz fazında ölçülen klorür arasındaki ilişki.



Şekil 4.8.7. Erdemli istasyonuna (a) 20 Ağustos, (b) 22 Ağustos, (c) 24 Ağustos, (d) 26 Ağustos, (e) 28 Ağustos ve (f) 30 Ağustos 2015 günlerinde ulaşan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri.

4.9. Atmosferik Besin tuzlarının akıları ve denizsel üretim üzerine olası etki

Tablo 4.9.1 makro besin tuzlarının denizsel ortama akılarını göstermektedir. Tablodan da ortaya çıkarılacağı üzere, fosfatın kuru ve yaş akıları nitrat ve amonyum için yapılan hesapların en az bir merteye daha az gözlenmektedir. Fosfat: $0,65 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, trimetafosfat: $0,06 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ve tripolifosfat: $0,09 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ kuru çökel akıları sergilerken fosfatın % 85'ini kuru çökelden kaynaklanmaktadır. Amonyum daha çok yaş çökel tarafından etkilenirken % 92'sini açıklamaktadır, Ancak, nitrat ve SÇOA akısı hem kuru (sırasıyla $10,0$ ve $9,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) hem de yaş (sırayla $10,8$ ve $11,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) çökelce nerdeyse eşit derecede etkilenmektedir. Molar N/P oranı kuru çökelme (26) için yaş çökele (368) kıyasla yaklaşık 15 kat daha düşük gözlenirken, yaş çökelin fosfatça daha eksik olduğuna işaret etmektedir. Atmosferik molar N/P oranlarının normal Redfield oranlarından oldukça saptığı ve fosforun azota oranla eksik olduğu ileri sürülebilir.

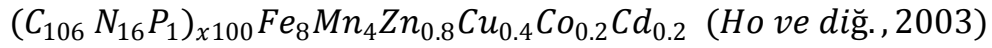
Tablo 4.9.1. Makro Besin tuzlarının atmosferik akıları ($\text{mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$).

Besin tuzu	Kuru Çökelme	Yaş Çökelme	Atmosferik Çökelme
Fosfat	0,65	0,1	0,75
Trimatafosfat	0,06	-	0,06
Tripolifosfat	0,09	-	0,09
SÇOA	9,8	10,8	20,6
Nitrat	10,0	11,7	21,7
Amonyum	1,3	14,4	15,7
SÇTA	21,0	36,8	57,8
N/P Molar	26	368	62

Atmosferik girdiler yoluyla sağlanan tüm fosfor ve azotun birincil üreticiler için kullanılabilir olduğu varsayılır ve Redfield C/P (106) ve N/C (106/16) oranlarına başvurulursa, fosfor ve azotun sırasıyla $3,1$ ve $12,6 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ yeni üretimi destekleyebileceği hesaplanacaktır. Kilikya Baseninde yapılan bir çalışma (Yücel, 2013) kıyı ve açık sularda birincil üretimin sırasıyla 413 ve $179 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ olarak tespit etmiştir. Bu değerler göz önüne alındığı takdirde, atmosferik fosforun kıyı ve açık sularda gözlenen toplam birincil üretime katkısının % 0,8 ve % 1,7 azotun ise % 3 ve % 7 olduğu ortaya çıkacaktır. Akdeniz gibi oligotrofik sularda f-oranının $0,05$ ile $0,16$; yeni üretimin toplam üretime bölünerek bulunan oran olarak tanımlanmaktadır; değerler arasında değişebileceği vurgulanmıştır (Eastrada, 1996 ve belirtilen kaynakçalar). Örneğin, Doğu Akdeniz'de gözlenen yeni üretimi tahmin etmek amacıyla Eastrada (1996) $0,16$ değerini kullanmıştır. Eğer bu rakam, f-oranı olarak uygulanırsa, kıyı ve açık sularındaki yeni üretim değerleri,

sırasıyla 66 ve 29 mg C m⁻² d⁻¹ olarak ifade edilebilir. Sonuç olarak, atmosferik fosfor ve azot etkileri yaklaşık altı kat bir artış göstererek sırasıyla, % 5-11 ve % 19-43 katkılara ulaşabilmektedir. Diğer yandan, tabakalaşmanın olduğu yaz döneminde atmosferik akıllar yeni üretim açısından daha önemli hale gelebilmektedir. Örneğin, Haziran-Ekim döneminde ortalama yeni üretim yaklaşık olarak 2 C mg m⁻² d⁻¹ (f-oranı 0,16 kabulüyle) hesaplanabilmektedir. Bu dönem süresince, fosfat yeni üretimin % 155'nini karşılayabilirken atmosferik azot Kilikya Baseninde gözlemlenen yeni üretimi yaklaşık olarak 6 katına kadar destekleyebilmektedir.

Ho ve diğ. (2003) yapmış olduğu çalışma deniz fitoplanktonlarında organik maddenin sentezlenmesi sırasında Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn ve Cd iz metallerinin kimyasal olarak nasıl orantılı alındığını ortaya koymuştur.



Tablo 4.9.2.a ve b'de iz metallerin kuru çökel için yıllık girdileri ve azota ve fosfora molar oranları sunulmaktadır. Mn, Cd ve Co akısı katyonik form tarafından domine edilirken Fe, Zn ve Cu iz metalleri için her iki akı nerdeyse kıyaslanabilir düzeydendir. Tablo 4.9.2.b dikkate alındığı zaman Co ve Cd iz metallerinin azota ve fosfora kıyasla oldukça eksik olduğu anlaşılmaktadır. Bu iki iz metalin sınırlayıcı rol oynama olasılıkları ileri sürülebilir.

Tablo 4.9.2.a. Kuru çökel için hesaplanan çözünür (anyonik ve katyonik) iz metal yıllık akıları (µmol m⁻² y⁻¹).

İz Metal	Kuru Çökel (µmol m ⁻² y ⁻¹)		
	Anyonik	Katyonik	Toplam
Mn	6,8	32,3	39,1
Fe	77,9	62,4	140,3
Co	0,10	0,28	0,37
Cu	2,4	3,0	5,4
Zn	100,8	72,7	173,5
Cd	0,03	0,09	0,12

Tablo 4.9.2.b. Molar N/İz metal ve P/İz metal oranları.

İz Metal	Ho ve diğ. (2003) türetilmiştir		Atmosfer	
	N/metal Oranı	P/metal Oranı	N/metal Oranı	P/metal Oranı
Fe	200	12.5	150	5
Mn	400	25	537	17
Zn	2000	125	121	4
Cu	4000	250	3918	121
Co	8000	500	56031	1734
Cd	8000	500	179923	5569

Tablo 4.9.3 makro besin tuzlarının kuru-çökel örneklerinden doğrudan elde edile kuru akıllarını göstermektedir. Aerosol örnekleri kullanılarak hesaplanan kuru akıllarla kıyaslandığında kuru-çökel akıllarının hayli yüksek olduğu gözlenmektedir. Kuru-çökel akıllarında fosfat 5 kat daha yüksek gözlenirken, nitrat ve amonyumun en az 20 kat olduğu gözlenmektedir. Kuru-çökel örneklerinin kuşlar ve böcekler tarafından kirletildiği daha önce vurgulanmıştı. Dolayısıyla, kuru-çökel örneklerinin toplanmasının pek sağlıklı olmadığı ileri sürülebilir. Kuşları ve böcekleri uzak tutabilecek örnekleme cihazlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 4.9.3. Makro Besin tuzlarının atmosferik doğrudan elde edilen kuru akılları ($\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$).

Besin tuzu	Kuru Çökelme
Fosfat	3,4
Nitrat	192,8
Amonyum	38,4

4.10. Atmosferik Parçacıkların Kıyı ve Açık Yüzey Sulara Eklenmesi

Atmosferik parçacıkların Kıyı ve Açık yüzey sularına eklenmesi sırasında kullanılan deney düzeneği ve eklenen toz miktarları Tablo 4.10.1’de verilmiştir. Projede önerilen deney düzeneği değiştirilmiş ve 20 L’lik şişeler kullanılmıştır. Biyoassey laboratuvarı yeniden dizayn edilmiştir. Ekleme deneylerinde kullanılan şişe boyutları önem teşkil etmektedir. Kullanılan deniz suyu miktarının en az % 70-75’nin geriye kaldığı takdirde sağlıklı sonuçlar alınabilmektedir (Yrd. Doç. Dr. Nebil Yücel, kişisel iletişim). Örneğin, sıvı miktarı azaldıkça sedimantasyona uğrayan fitoplankton bollukları gerçek olmayan artışlar gösterebilmektedir. Diğer yandan, küçük şişelerin Hacim/Yüzey-Alanları düşük olduğundan daha büyük şişeler kullanmak suretiyle bir nebze de olsa bu etki azaltılmaya çalışılmıştır. Bu gibi sorunlar yüzünden, Mesocosm deneylerine (örneğin 10.000 litrelik 9 tane deney düzeneği) ivedilikle geçilmesi gerektiğinin altını çizeriz. Çalışma süresince toplanan toz miktarları ve şişe hacimleri dikkate alınarak toz ekleme deneyleri tabakalaşmanın dramatik olduğu Eylül 2015 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Ne var ki, deney şişeleri hakkında detay verilmesi gerekmektedir. Yeni deney şişelerinin deniz suyuna karşı nasıl tepki verdikleri 15 gün süresince gözlemlenmiştir. İlginç bir şekilde, zamana bağlı olarak besin tuzu derişimlerinin durmadan artmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu şişelerin suya Bifenol-A saldıkları bilinirken bu yüzeylerin iyonlarla tepkimeye açık olduğu bilinmektedir. Büyük olasılıkla şişelerin üretimi esnasında yüzeyleri iyonlarla zenginleşmektedir. Bu nedenle, bu ve benzeri

çalışmalarda şişeler kullanılmadan işleme tabi tutulmalıdır. Özellikle besin tuzlarının şişelerden salınmasının önüne geçmek için tüm şişeler yaklaşık 4 ay süresince deniz suyuyla muamele edilip çalkalanmıştır. Daha sonra HCl ve Mili-Q ile temizlenmiştir.

Tabloda belirtildiği gibi, deneyler esnasında her grup için iki tane kontrol ve iki tane de paralel kullanılmıştır (toplam 4 kontrol, 24 deney şişesi). Tabloda ayrıca toz eklemeleri sonucu deniz suyuna sağlanan besin tuzlarının tahmini miktarları da gösterilmiştir.

Deneyler esnasında kıyı ve açık yüzey sularından alınan örneklerin besin tuzu kimyası Tablo 4.10.2’de sunulmaktadır. Her iki istasyonun yüzey sularında belirlenen Amonyum ve Silikat derişimleri birbirlerinden pek farklı değerler sergilemezken açık istasyonda gözlenen fosfat ve nitrat konsantrasyonları kıyı istasyona kıyasla yaklaşık iki kat daha düşüktür.

Tablo 4.10.1. Toz ekleme deneyleri esnasında kullanılan deney düzeneği, toz türü (DB: antropik + mineral toz, BB: esasen mineral toz) ve yüzey sulara sağlanan tahmini fosfor, nitrat ve üre azotu.

İnkübasyon Şişesi	Kullanılan Sembol	Eklenen Toz Miktarı	Tahmini Eklenen P-PO ₄ ³⁻ (nM)	Tahmini Eklenen N-NO ₃ ⁻ (nM)	Tahmini Eklenen N-Üre (nM)
Kıyasal İstasyon					
1	Kontrol 1	Eklenmedi			
2	Kontrol 2	Eklenmedi			
3	DB1	1 mg	0,6	422	35
4	DB1	1 mg	0,6	422	35
5	DB3	3 mg	1,8	1266	105
6	DB3	3 mg	1,8	1266	105
7	DB5	5 mg	3	2110	175
8	DB5	5 mg	3	2110	175
9	BB1	1 mg	1,2	234	53
10	BB1	1 mg	1,2	234	53
11	BB3	3 mg	3,6	702	159
12	BB3	3 mg	3,6	702	159
13	BB5	5 mg	6,0	1170	265
14	BB5	5 mg	6,0	1170	265
Açık İstasyon					
15	Kontrol 1	Eklenmedi			
16	Kontrol 2	Eklenmedi			
17	DB1	1 mg	0,6	422	35
18	DB1	1 mg	0,6	422	35
19	DB3	3 mg	1,8	1266	105
20	DB3	3 mg	1,8	1266	105
21	DB5	5 mg	3	2110	175
22	DB5	5 mg	3	2110	175
23	BB1	1 mg	1,2	234	53
24	BB1	1 mg	1,2	234	53
25	BB3	3 mg	3,6	702	159
26	BB3	3 mg	3,6	702	159
27	BB5	5 mg	6,0	1170	265
28	BB5	5 mg	6,0	1170	265

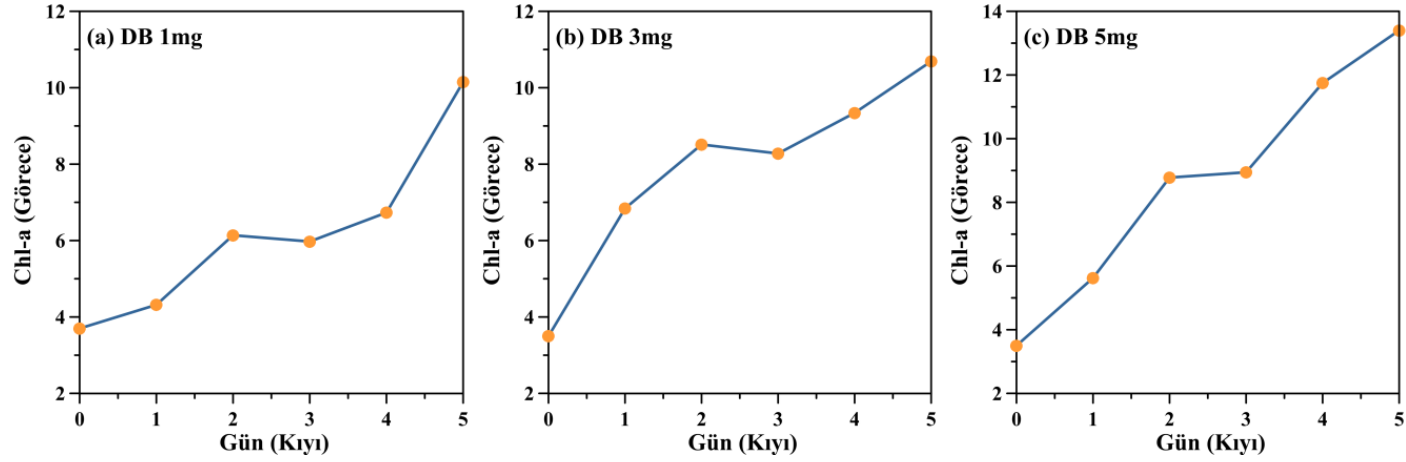
Tablo 4.10.2. Kıyı ve Açık istasyon yüzey sularında belirlenen besin tuzlarının (fosfat, nitrat, silikat ve amonyum) derişimleri (μM).

Besin Tuzu	Kıyı	Açık
Fosfat	0,04	0,02
Nitrat	0,20	0,08
Silikat	0,73	0,71
Amonyum	0,36	0,35

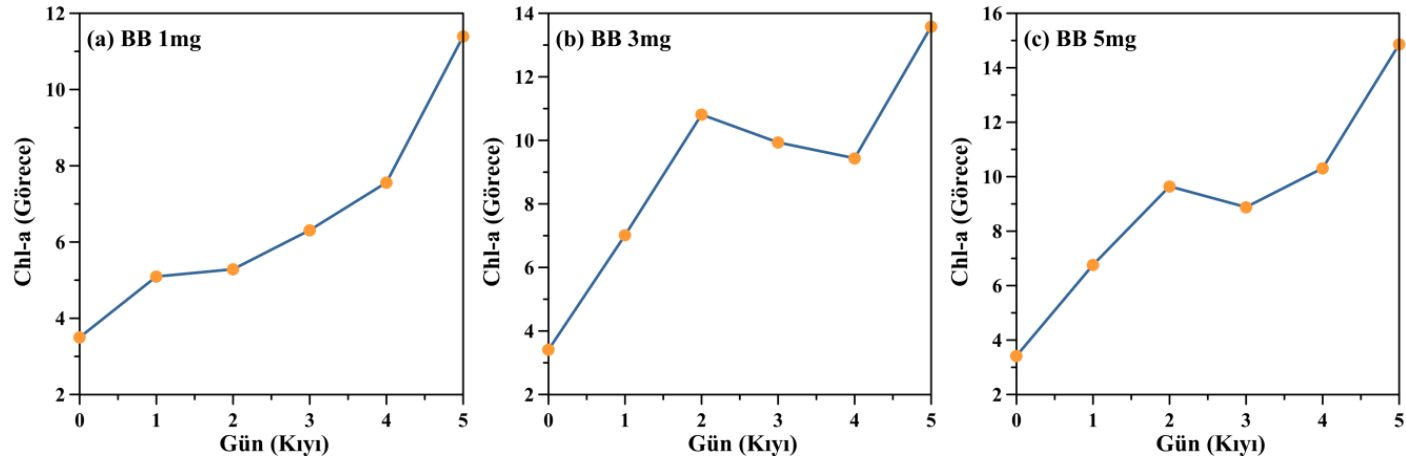
Her iki tablo karşılaştırıldığı zaman toz ekleme deneyleri esnasında atmosferik parçacıkların hem kıyı hem de açık yüzey sularına hatırı sayılır miktarda azot ve fosfor sağladığı açıkça tespit edilebilmektedir. Herut ve diğ. (2005) yapmış oldukları toz ekleme deneyindeki sağlanan fosfatlar 1 ile 16 nM (toplam 2 kontrol ve toplam deney 5 şişesi kullanmışlardır) arasında değişirken, bu deneyde iki farklı toz kullanılırken DB ve BB sırasıyla 0,6-3,0 ve 1,2-6,0 nM aralığında fosfat sağlamıştır.

Şekil 4.10.1 ve 4.10.2 kıyı istasyonu için DB ve BB toz eklemeleri esnasında zamana karşı Chl-a değişimlerini göstermektedir. Kıyı yüzey sularına eklenen hem antropik+mineral toz (DB) hem de esasen mineral toz (BB) denizsel birincil üretimi etkilemiştir. Görece Chl-a derişimleri kontrollere göre 5 günün sonunda (T5) en az üç katlık artış göstermektedir. Diğer bir dikkate değer sonuç eklenen toz miktarına bağlı olarak birincil üretimin artmasıdır. Toz miktarı arttıkça yüzey sulara sağlanan besin tuzlarının miktarları da artmaktadır. Besin tuzlarının çözünürlük çalışmaları nitrat iyonunun hem saf hem de deniz suyunda aynı miktarlarda çözündüklerini ortaya koymuştur. Ancak, fosfatın çözünürlüğünün deniz suyunda yarı yarıya azalabileceği gösterilmiştir (Koçak, 2015). Bu bilgiler ışığında, tahmin edilen fosfat girdilerinin % 50 daha fazla hesaplanmış olabileceğinin altı çizilmelidir. Buna rağmen, her iki toz ekleme deneyinde, sağlanan miktarlara bağlı olarak birincil üretim artış göstermektedir.

Kıyı istasyona eklenen her iki toz karşılaştırıldığı zaman, birincil üretimin farklılık sergilediği gözlenmektedir. BB tozunun üretimi DB tozuna kıyasla daha fazla artırdığı tespit edilmektedir. Azot içerikleri arasında bir fark belirlenmesine karşın her iki tozun da ziyadesiyle azot sağladığı anlaşılmaktadır. Örneğin, DB için molar N/P oranı 700 dolayında seyrederken bu oran BB tozu için 200 dolaylarında belirlenmiştir. Diğer yandan, BB tozunun DB'ye oranla yaklaşık 2 kat daha fazla fosfor sağladığı anlaşılmaktadır (DB: 0,6 nM, BB: 1,2 nM). Böylelikle, aradaki bu üretim farkının fosforun kısmi katkısından kaynaklanabileceği sonucuna varılabilir.

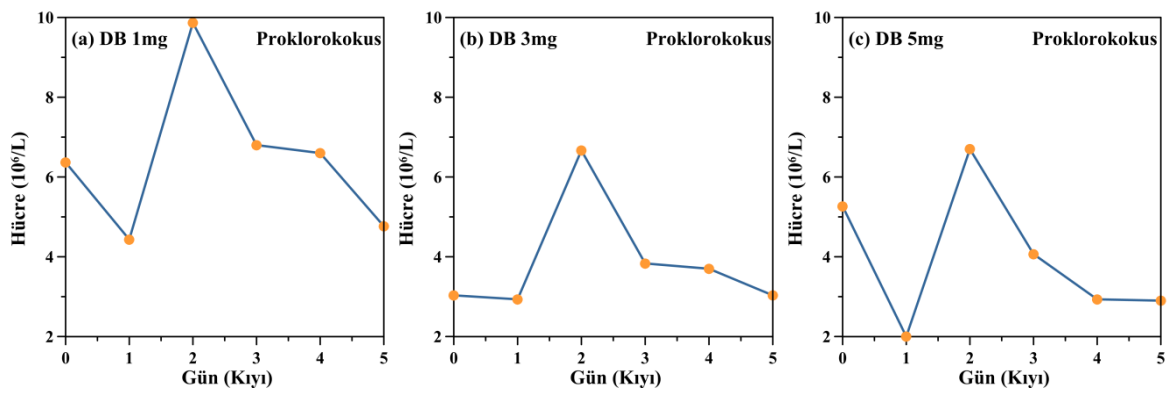


Şekil 4.10.1. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a’da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.

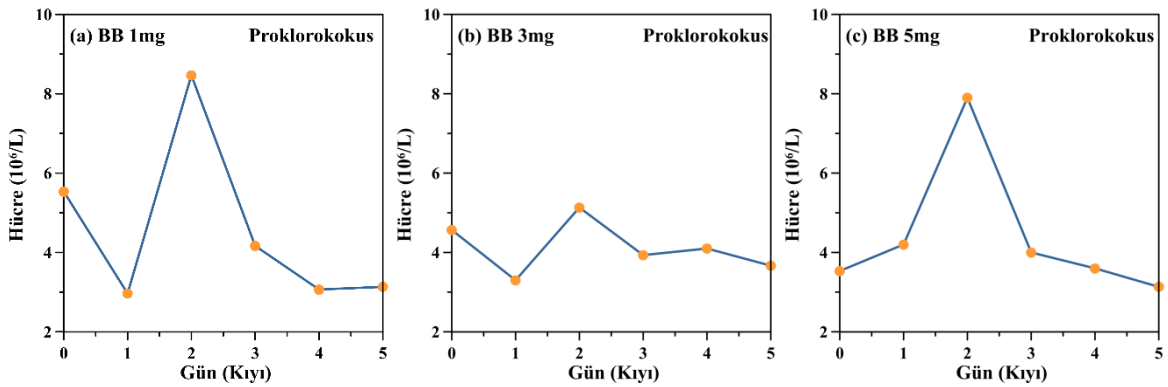


Şekil 4.10.2. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a’da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.

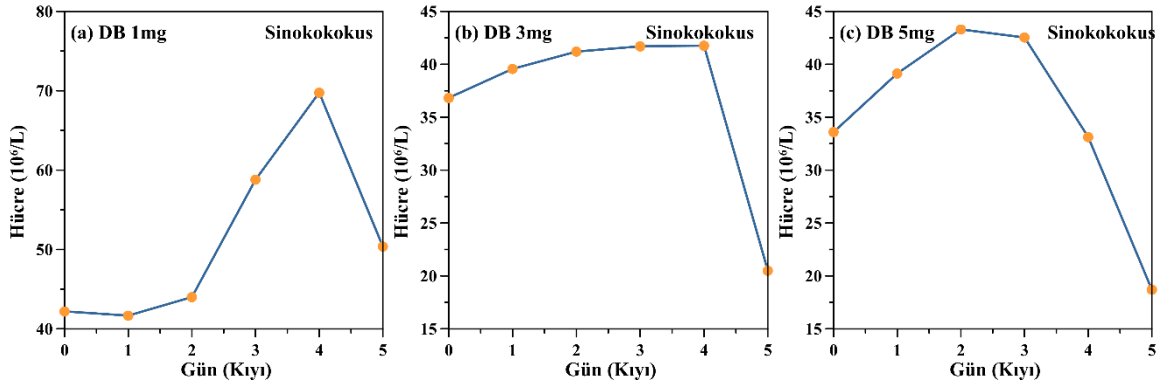
Kıyı istasyonu (hem DB hem de BB toz ekleme deneyleri) için Proklorokokus, Sinokokus ve Pikofitoplankton bollukları Şekil 4.10.3, 4, 5, 6, 7 ve 8’de verilmektedir. Her iki toz ekleme deneyi esnasında Proklorokokus bollukları 2. Gün artmış daha sonra şiddetli bir düşüş sergilemiştir. Sinokokuslar ise toz ekleme deneyleri esnasında daha karmaşık bir tavır sergilemektedirler. DB 1mg ekleme deneyinde 3. ve 4. Günler artış gösterirken 4. Gün bollukları 70 milyon hücre/L’yi bulmuştur. DB 3 ve 5mg ekleme deneylerinde belirgin bir artış sergileyememişlerdir. Ne var ki, BB toz ekleme deneylerinin tümünde zamana bağlı olarak azalma belirtmişlerdir. Pikofitoplanktonlarsa, genellikle deneylerin 2. ve 3. günlerine kadar azalma sergiledikten sonra başlangıç bolluklarına 4 ve 5. günlerde ulaşmışlardır.



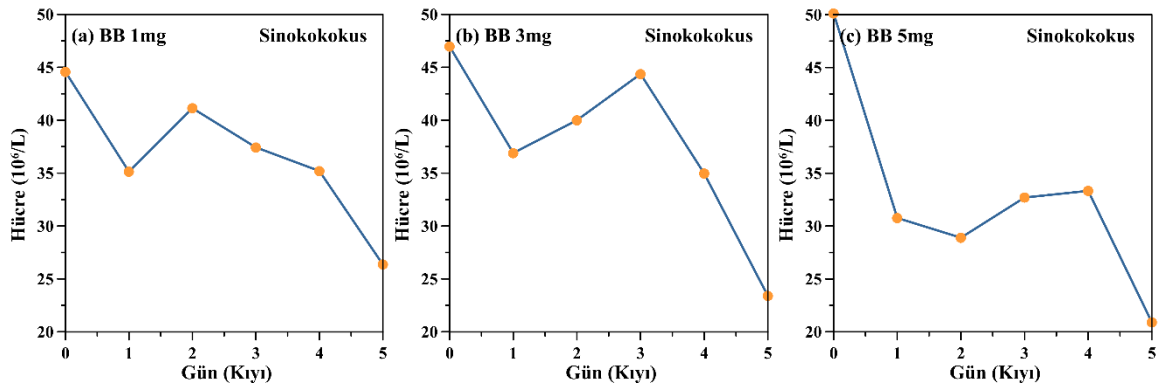
Şekil 4.10.3. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



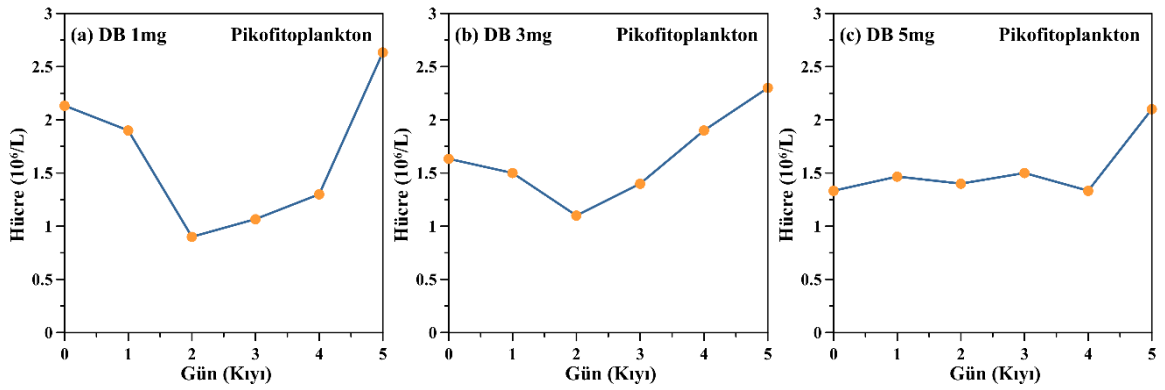
Şekil 4.10.4. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.



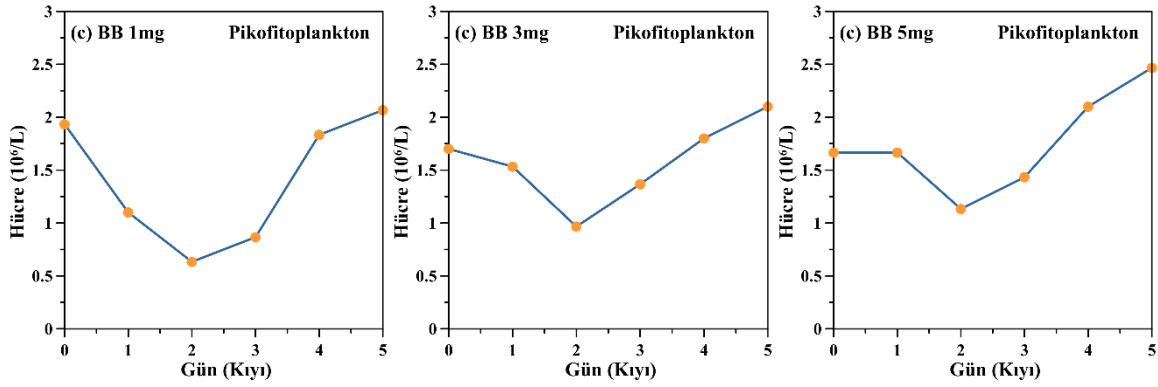
Şekil 4.10.5. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



Şekil 4.10.6. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.

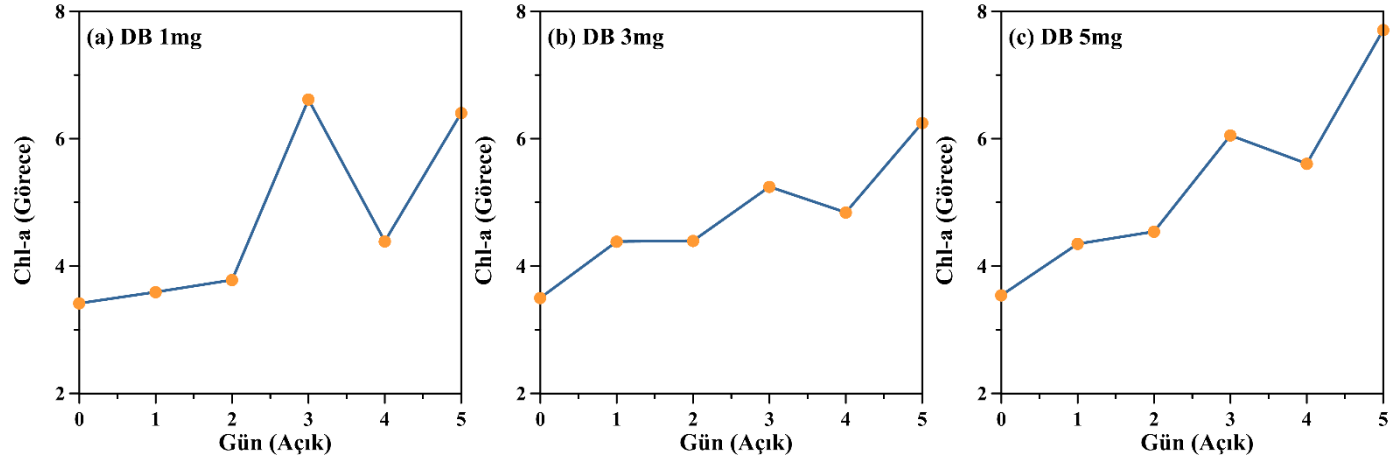


Şekil 4.10.7. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.

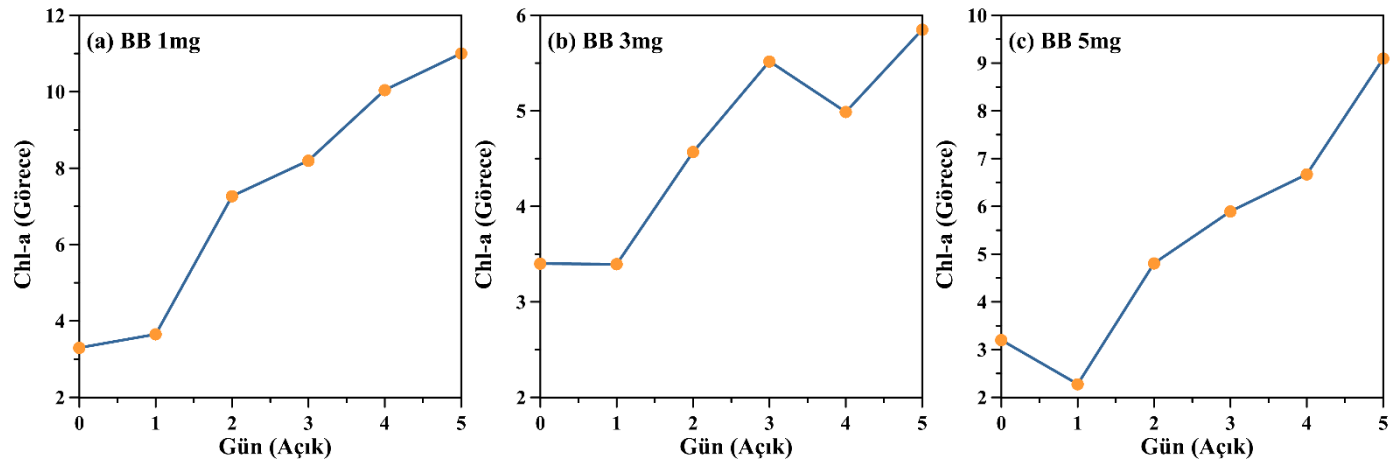


Şekil 4.10.8. Kıyı istasyonunda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.

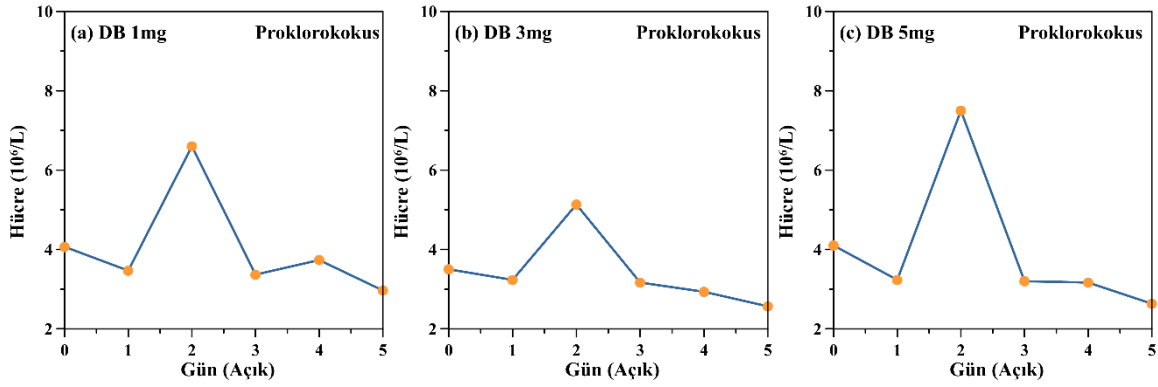
Şekil 4.10.9 ve 4.10.10 açık istasyon için DB ve BB toz eklemeleri esnasında zamana karşı Chl-a değişimlerini göstermektedir. Açık yüzey sularına eklenen hem antropik+mineral toz (DB) hem de esasen mineral toz (BB) denizsel birincil üretimi etkilemiştir. Görece Chl-a değişimleri kontrollere göre 5 günün sonunda (T5) DB tozu için yaklaşık 2 kat BB tozu içinse 3 katlık artış göstermektedir. DB ekleme deneyinde eklenen toz miktarı arttıkça gözlenen birincil üretimin arttığıdır. Ne var ki, BB tozu için en yüksek üretim 1mg ekleme yapılan deneyde gözlemlenmiştir. DB ekleme deneyi esnasında Proklorokokuslar, Kıyı yüzey sularında gözlenen davranışa benzer davranış sergilemişlerdir. Proklorokokus bollukları deneyin 2. günü artış sergilemiştir.



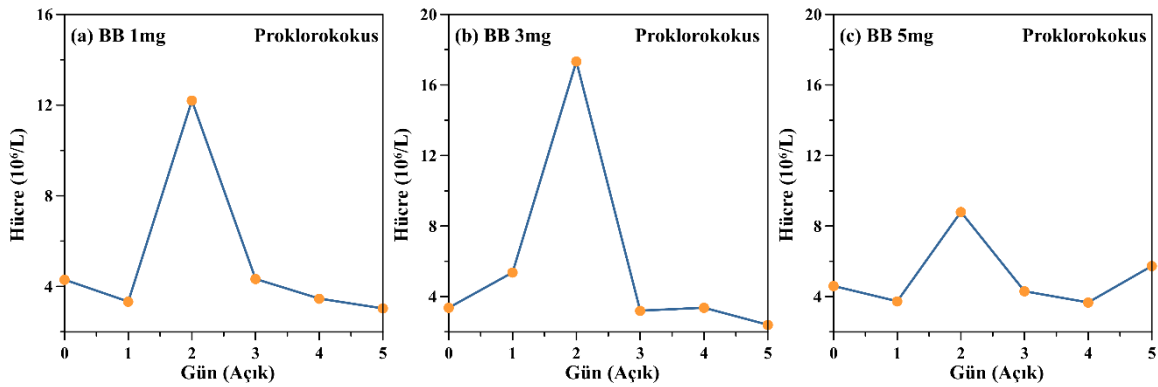
Şekil 4.10.9. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a’da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



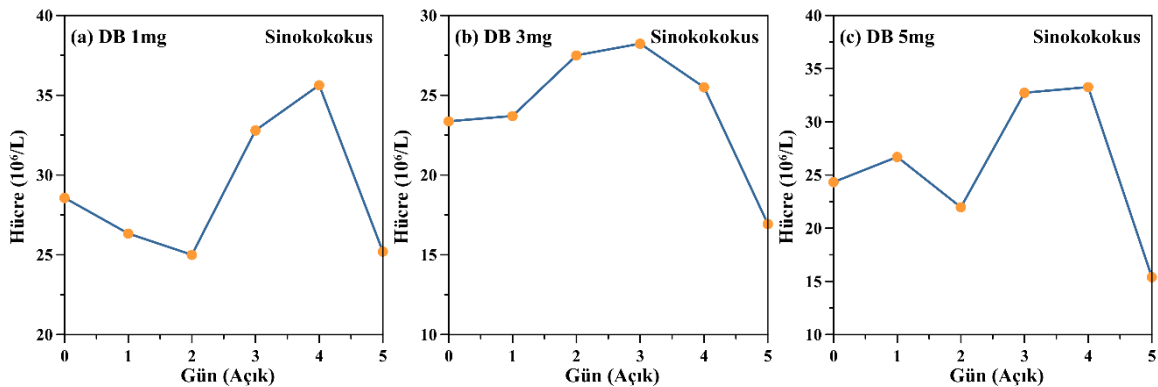
Şekil 4.10.10. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Chl-a’da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.



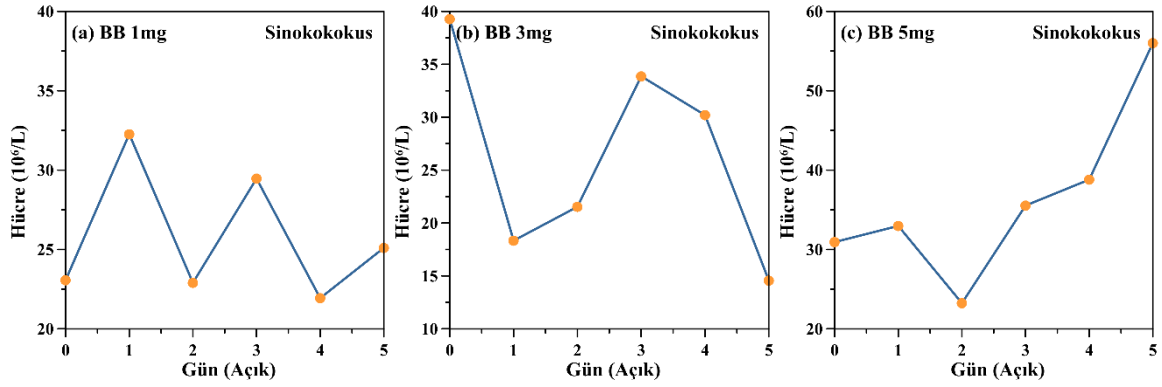
Şekil 4.10.11. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



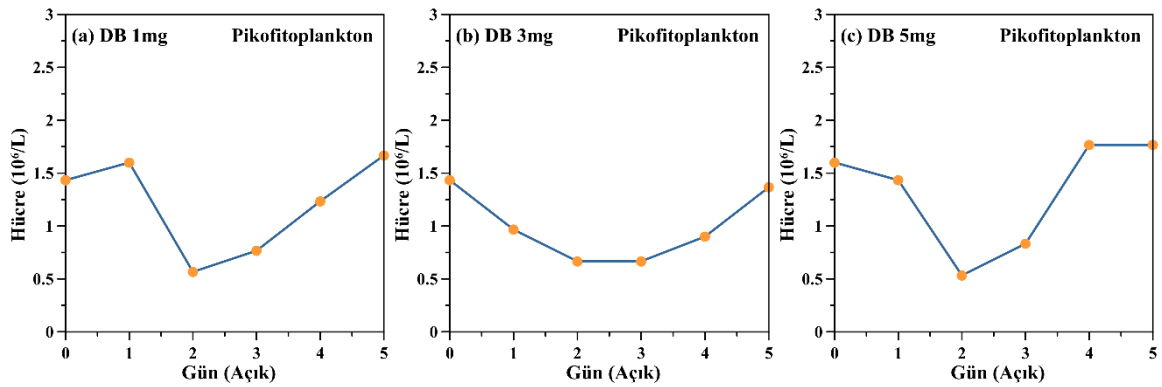
Şekil 4.10.12. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Proklorokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.



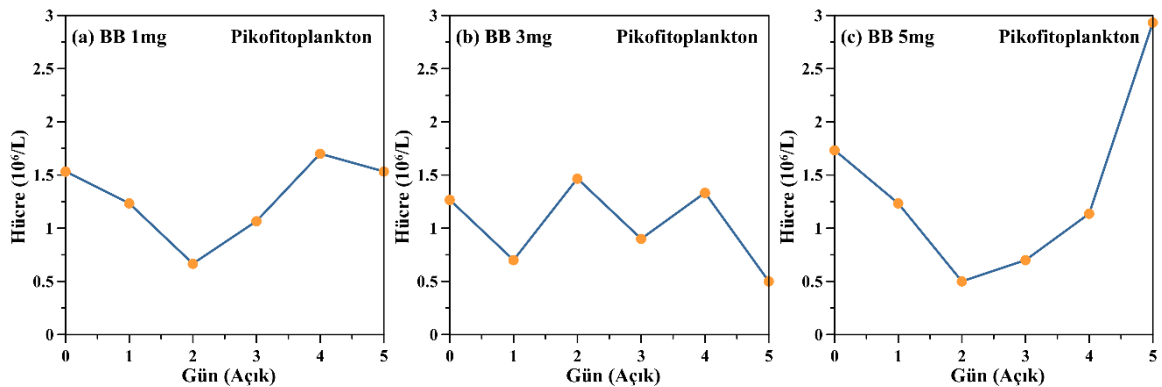
Şekil 4.10.13. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



Şekil 4.10.14. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Sinokokus'ta gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.



Şekil 4.10.15. Açık istasyonda DB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) DB 1 mg/L, (b) DB 3 mg/L ve (c) DB 5 mg/L.



Şekil 4.10.16. Açık istasyonda BB tozunun eklenmesinden sonra Pikofitoplankton'da gözlenen zamana bağlı değişim. (a) BB 1 mg/L, (b) BB 3 mg/L ve (c) BB 5 mg/L.

Yürütülen pigment ölçümleri yukarıdaki sonuçları doğrular niteliktedir. Örneğin, deneyin ikinci gününde 10 ng L^{-1} bulan Betakaroten, zeaksantin (sinokokokus) ve divinil (proklorokokus) pigmentleri deneyin sonuna doğru ya deteksiyon limitinin altına düşmüş ya da 1 ng L^{-1} seviyelerine kadar gerilemiştir. Diğer yandan, klorofil-a değerleri, 20 ng L^{-1} (2. gün) değerinden 60 ng L^{-1} seviyelerine kadar çıkmıştır. Ayrıca Klorofil 2 ve 3'ler 2. günden 5. Güne % 40'lara varan artışlar sergilemiştir.

Süreye bağlı olarak fosfor derişimi girerek azalmıştır. Örneğin BB 5mg başlangıç değeri olan $\sim 9 \text{ nM}$ (BB5 mg) seviyelerinden deney sonunda $0,3 \text{ nM}$ seviyelerine düşmüştür. Diğer yandan hem katyonik hem de anyonik Cu derişimleri deneyin sonuna kadar artış göstermiştir. Örneğin katyonik bakır $0,012 \text{ nM}$ seviyelerinden 4 nM seviyelerine kadar ulaşmıştır. Paytan ve diğ. (2009) Cu'm Sinokokokus'a toksik etki yapabileceğini ileri sürmüştür. Tüm deneyler esnasında hem Sinokokokus hem de Proklorokokus bollukları 2. Gündeki artışın ardından şiddetli azalışlar gösterirken Cu derişimleri tam tersi artmıştır. Bakırın toksik etki yapmış olabileceği ileri sürülebilir.

4.11. Deniz Seferleri (Nisan, Temmuz-Ağustos ve Ekim-Kasım 2015 Dönemi)

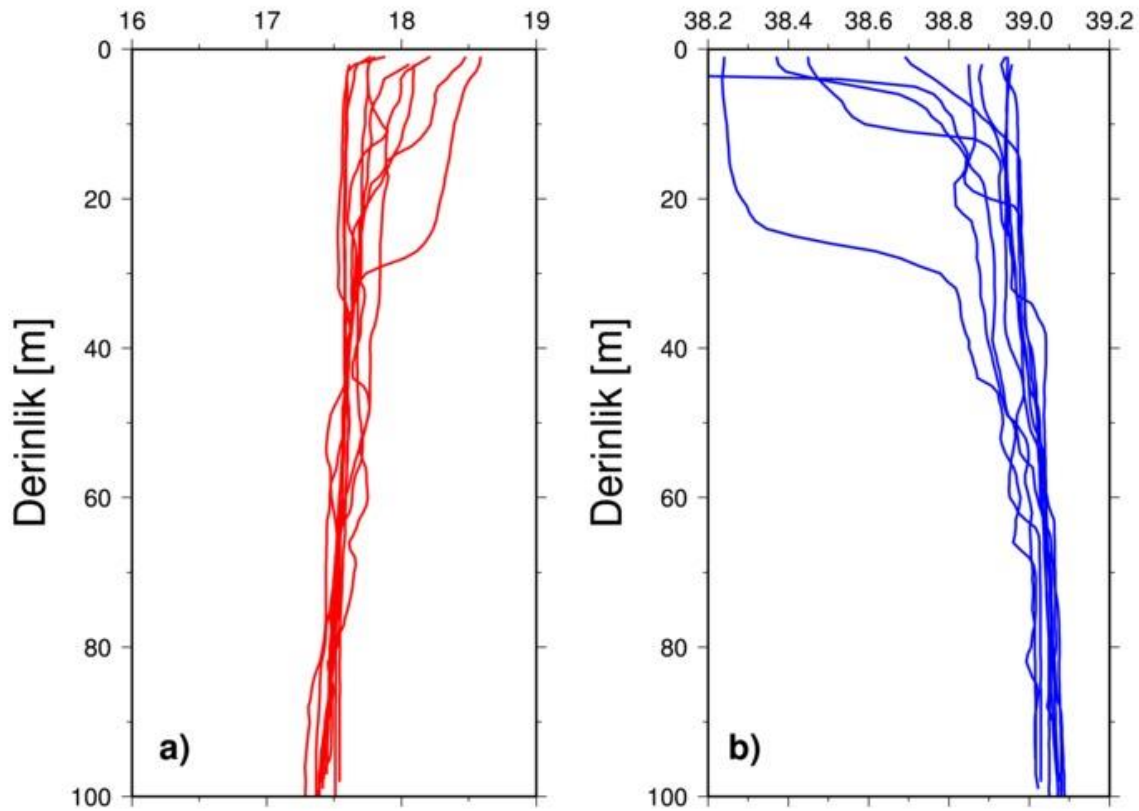
4.11.1 Fiziksel ve Kimyasal Parametreler

4.11.1.1 Sıcaklık ve Tuzluluk

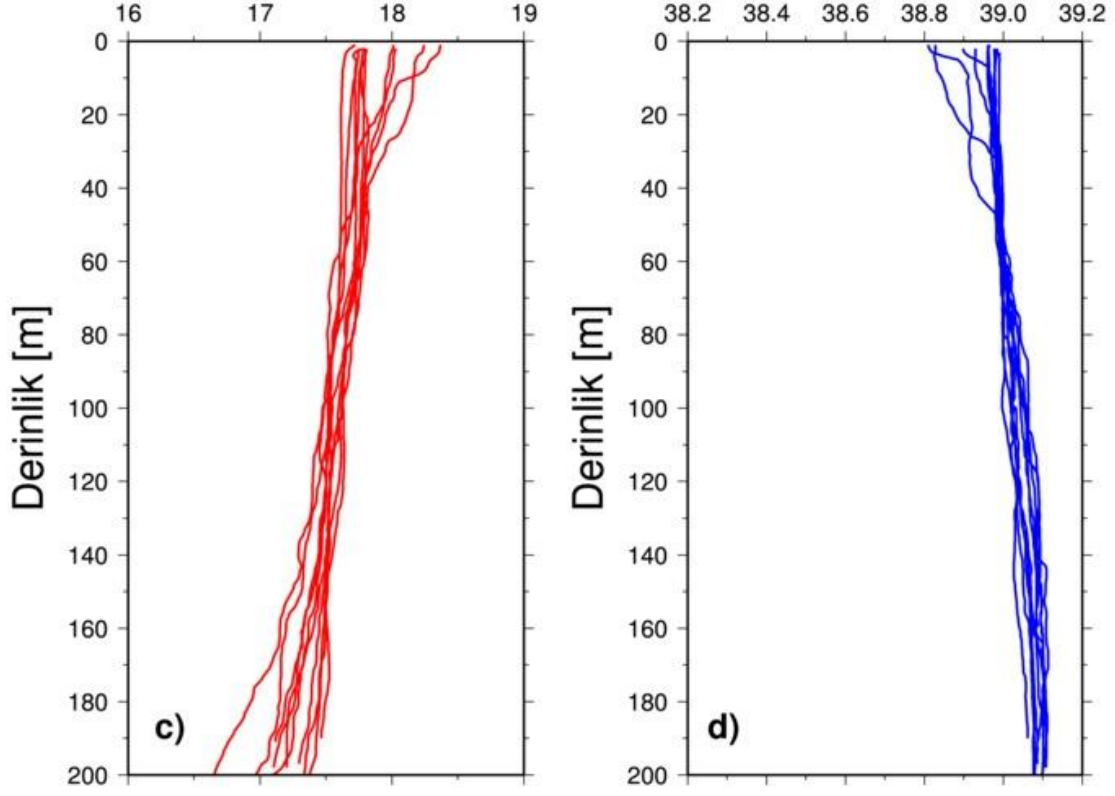
Nisan, Temmuz-Ağustos ve Ekim-Kasım 2015 Dönemi boyunca hem kıyı hem de açık istasyon gün aşırı izlenmiştir. Kasım hariç, her dönem süresince 14'er kez deniz seferi düzenlenmiştir. Kıyı ve açık istasyonlarda sırasıyla 100 m 'ye ve 200 m 'ye kadar CTD probu ile kesintisiz olarak tuzluluk (S) ve sıcaklık (T) ölçümleri yapıp yüksek hassasiyette ve duyarlıkta S ve T derinlik kesitleri elde edilmiştir. Hem kıyı (100 m) hem de açık (200 m) istasyonlarda, 3 dönem boyunca elde edilen su kolonu profilleri Şekil 4.11.1, 2 ve 3'te verilmiştir.

Şekillerden de görüleceği üzere, üç denemde de yüzey suları alt sulardan daha sıcaktır. Üç dönem karşılaştırıldığında, en sıcak suların Temmuz-Ağustos döneminde en düşük sıcaklıkların ise Nisan ayında görüldüğü ortaya çıkmaktadır. Ekim-Kasım döneminde gözlenen sıcaklıklar ise diğer iki dönemde gözlenen sıcaklıkların arasında tespit edilmektedir. Genellikle, Nisan ve Temmuz-Ağustos dönemlerinde gözlenen sıcaklıklar zamana bağlı artış gösterirken Ekim-Kasım döneminde, kışa doğru yaklaşıldığından, sıcaklıklar azalma eğilimi göstermektedir. Nisan 2015 döneminde kıyı ve açık istasyonda gözlenen sıcaklıklar $17,5$ ve $18,6 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında belirlenmiştir. Temmuz-Ağustos döneminde kıyı ve açık istasyonlarda

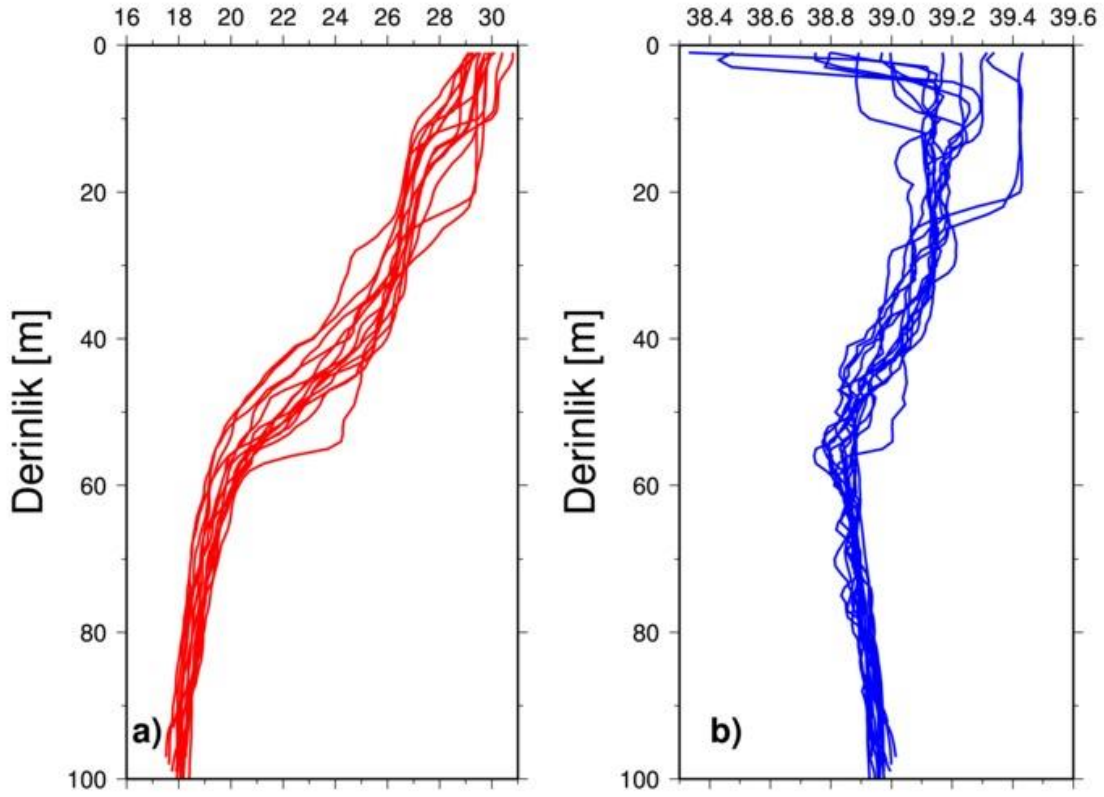
belirlenen sıcaklık aralığı ise 27 ile 31 °C'dir. Ekim-Kasım döneminde ise sıcaklıklar 23 ile 27 °C arasında değişkenlik göstermektedir. Alt suların sıcaklığı genellikle 17 ile 19 °C aralığında değişmektedir. Elde edilen tuzluluk değerleri dikkate alındığında, en yüksek tuzluluk değerleri Temmuz-Ağustos ve Ekim-Kasım dönemlerinde tespit edilmektedir. Genellikle, Nisan ayı boyunca yüzey sularda gözlenen tuzluluk, alt sulara kıyasla daha düşük gözlenmektedir. Bunun başlıca nedeni yağın yağmurlara ve nehir girdilerine atfedilebilir. Şekillerden de çıkarılacağı gibi, kıyı istasyonunda belirlenen tuzluluk değerleri açık istasyona kıyasla daha düşük gözlenmektedir. Tam tersi ise sıcaklık için söylenebilir.



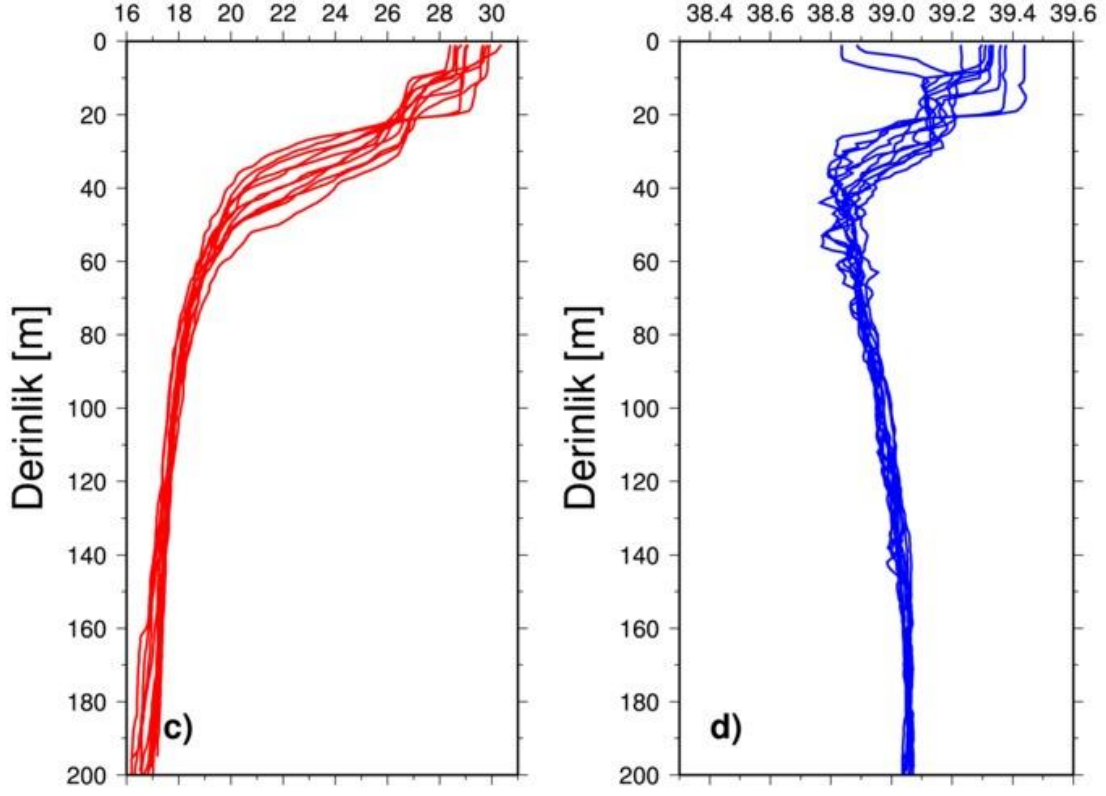
Şekil 4.11.1. 2015 Nisan dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri.



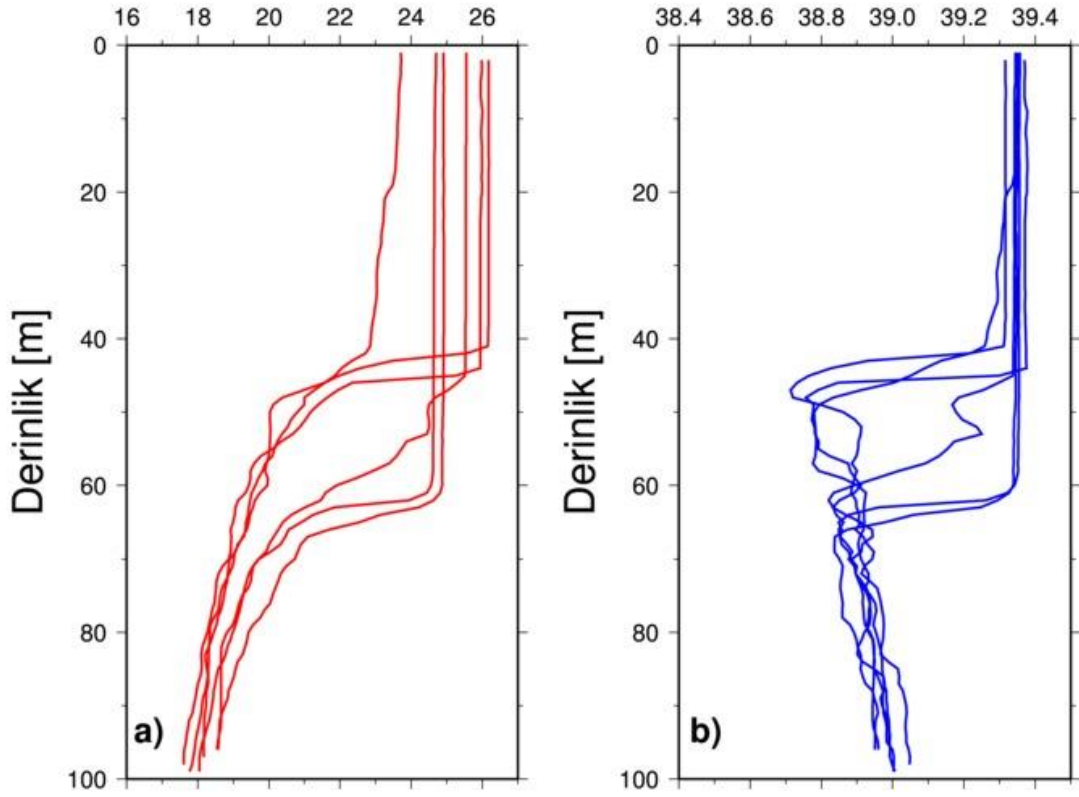
Şekil 4.11.1. Devamı



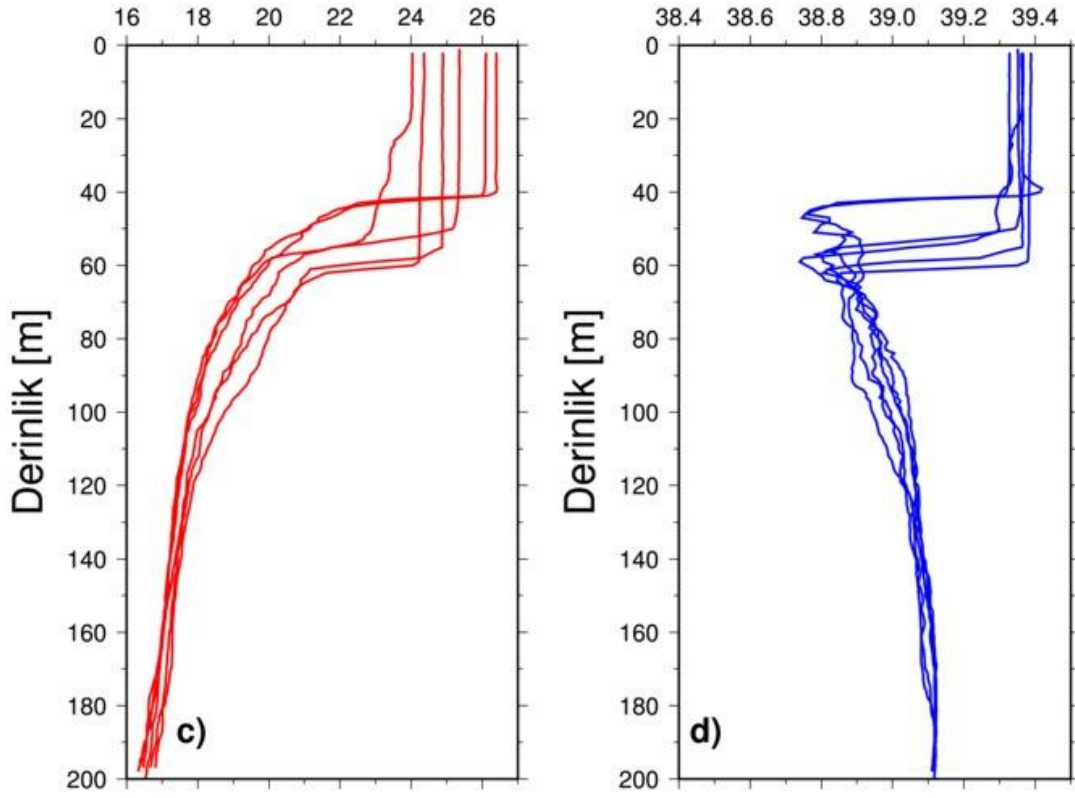
Şekil 4.11.2. 2015 Temmuz-Ağustos dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri.



Şekil 4.11.2. Devamı



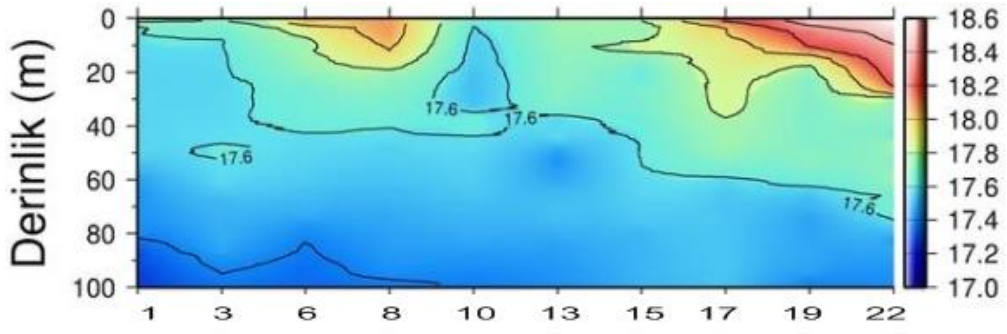
Şekil 4.11.3. 2015 Ekim-Kasım dönemi boyunca 100 metrede elde edilen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metrede (c) sıcaklık, (d) tuzluluk su kolunu profilleri.



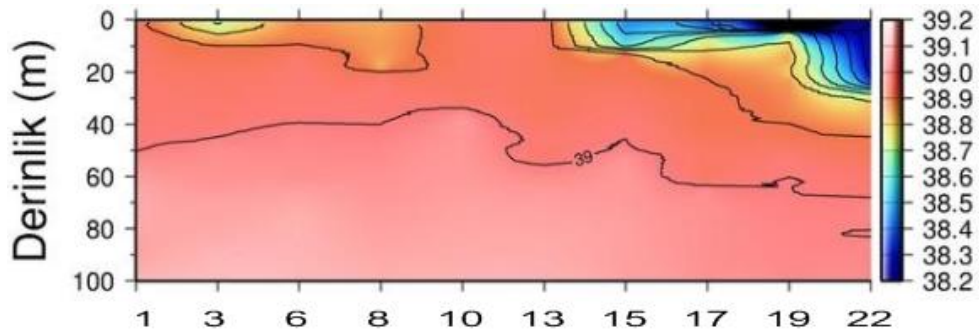
Şekil 4.11.3. Devamı

Şekil 4.11.4, 5 ve 6'da her dönem için kıyı ve açık istasyonların zaman serileri verilmiştir. Nisan dönemi boyunca tuzluluk ve sıcaklık diğer iki döneme göre tekdüze (uniform) dağılım göstermektedir. Temmuz-Ağustos döneminde ise ısınmasından dolayı üst sular göreceli olarak daha sıcak ve buharlaşmadan dolayı daha tuzlu görülmüştür. Bu dönemde termoklin 40 metre ile 60 metre arasında gözlenmektedir. Ekim-Kasım döneminde kış etkisi görülmeye başlanmıştır. Yüzey sularda gözlenen soğumaya üst tabakada (yaklaşık ilk 50 metrede) homojen tuzluluk ve sıcaklık dağılımlarına sebep olmuştur.

a)

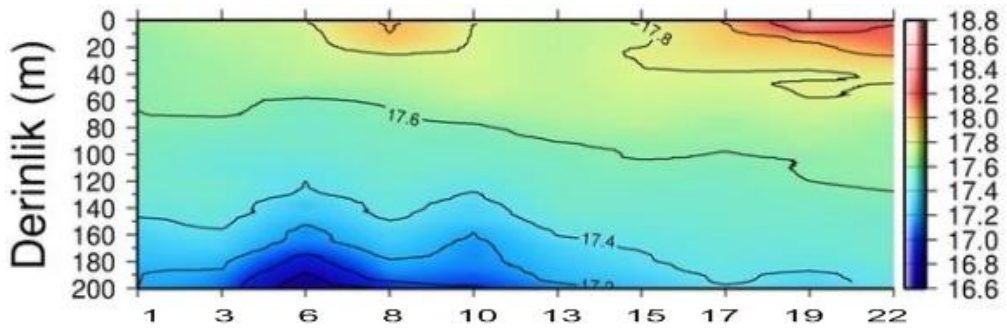


b)

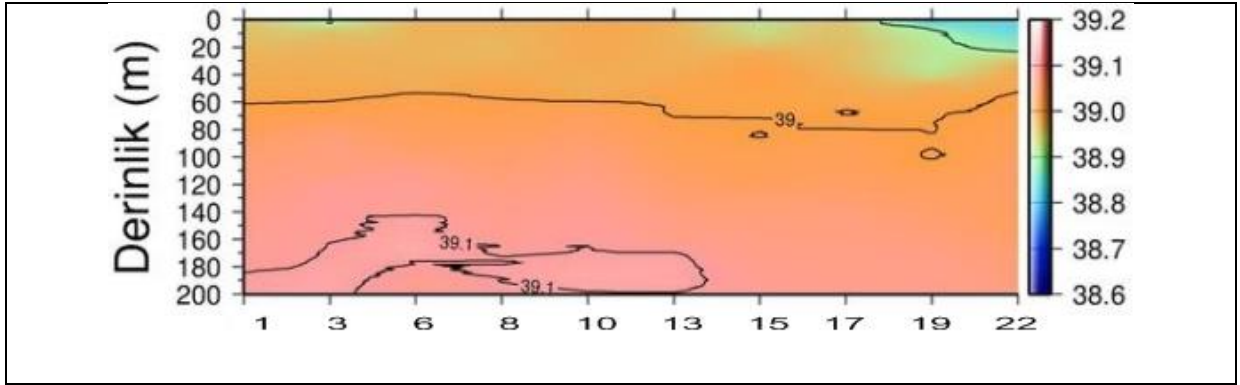


Şekil 4.11.4. Nisan 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri

c)

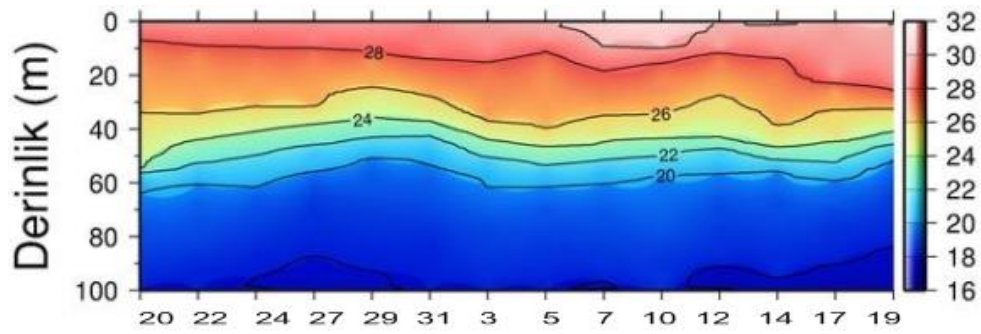


d)

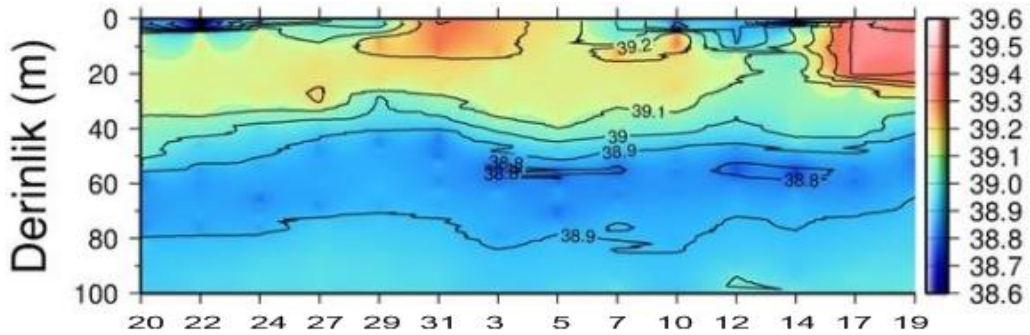


Şekil 4.11.4. Devamı

a)

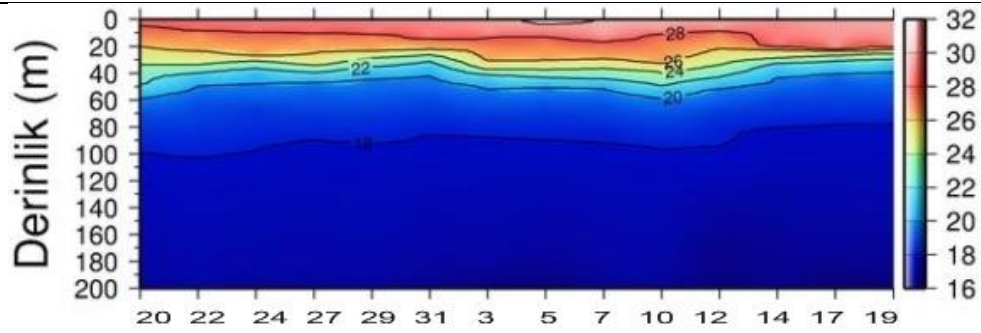


b)

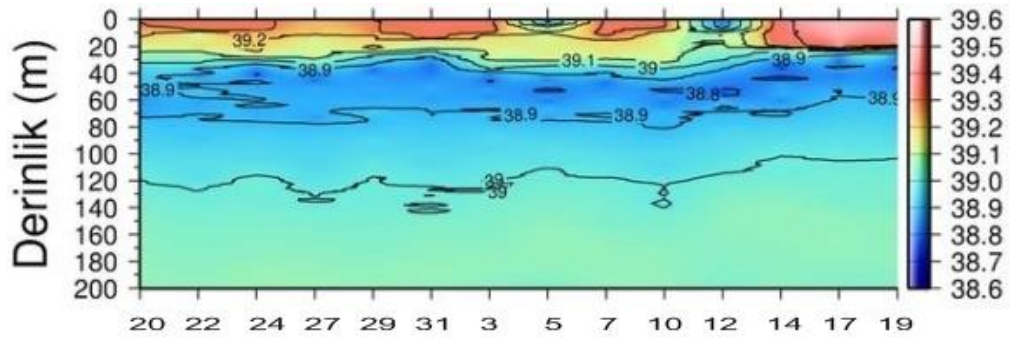


Şekil 4.11.5. Temmuz-Ağustos 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri

c)

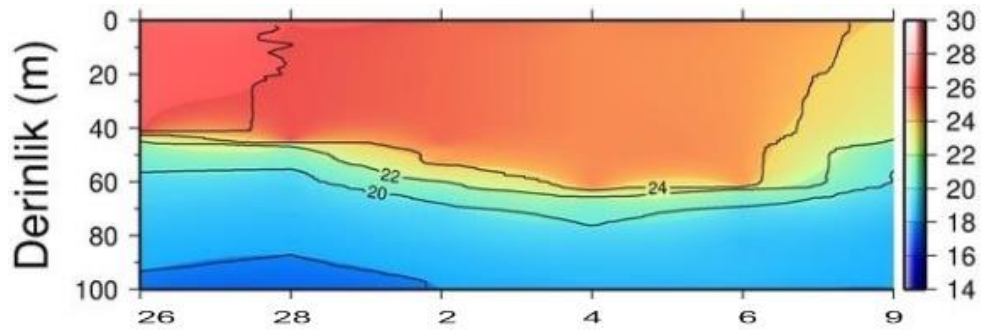


d)

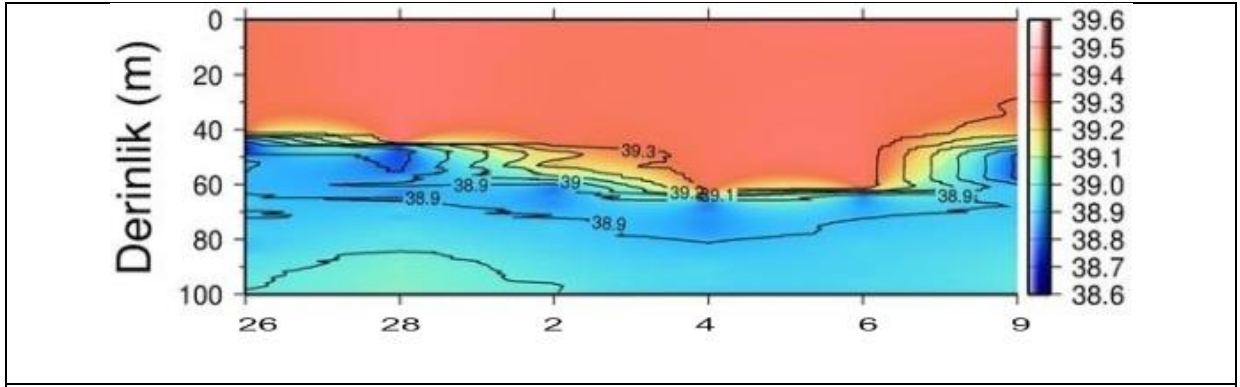


Şekil 4.11.5. Devamı

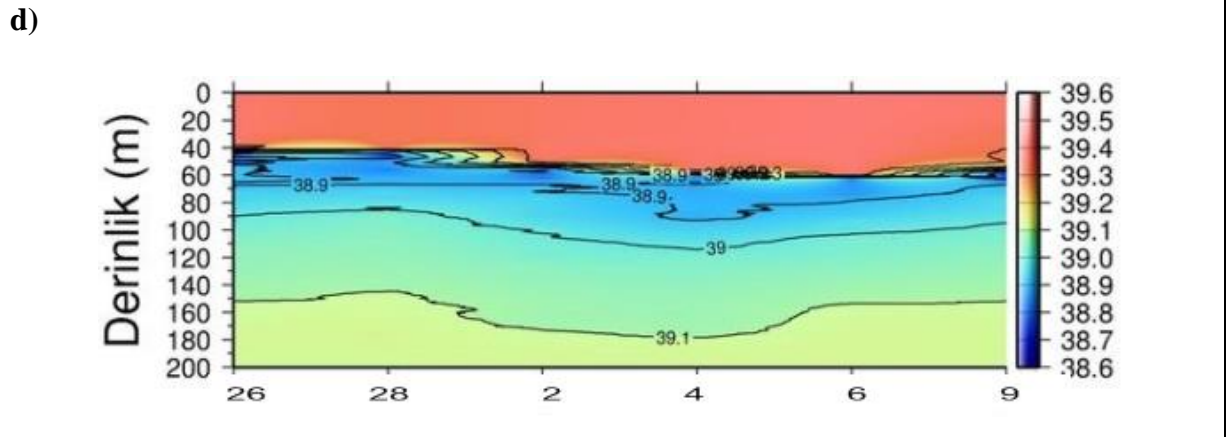
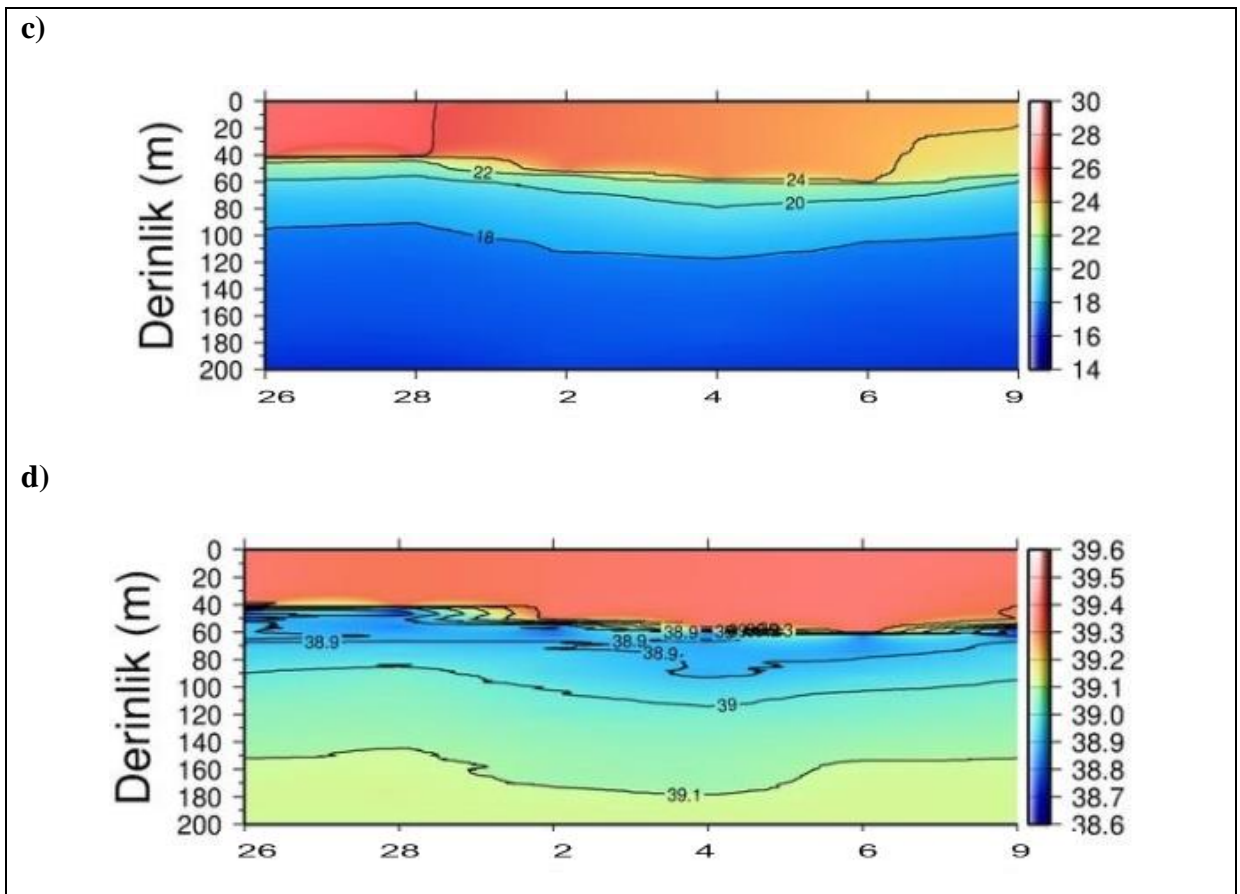
a)



b)



Şekil 4.11.6. Ekim-Kasım 2015 döneminde 100 metre istasyonunda gözlenen (a) sıcaklık, (b) tuzluluk ve 200 metre istasyonunda gözlenen (c) sıcaklık, (d) tuzluluk zaman serileri

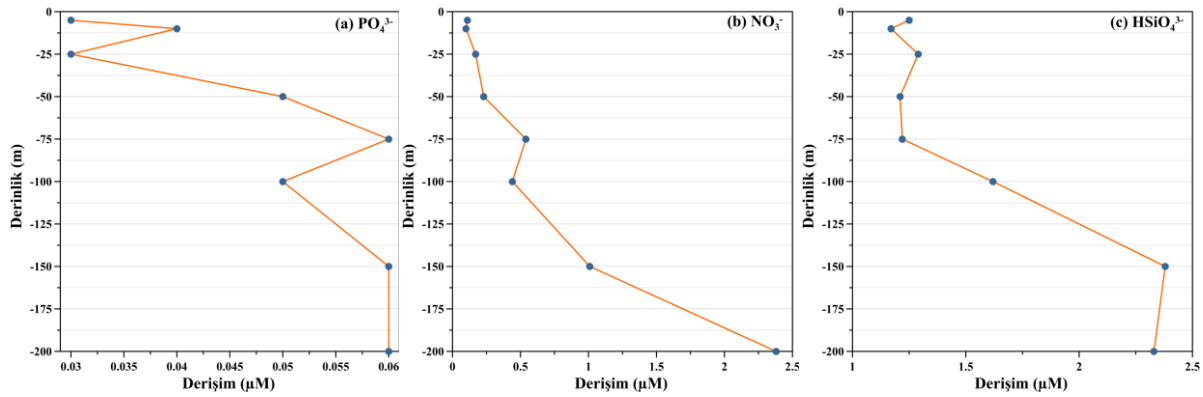


Şekil 4.11.6. Devamı

4.11.1.2. Besin Tuzları

Genellikle, makro besin tuzlarının (fosfat, nitrat ve silikat) yüzey sulardaki derişimleri dip sulara kıyasla daha düşük gözlenmektedir. Bunun başlıca nedeni ışıklı bölge fitoplantonların fotosentez yaparken inorganik makro-besin tuzlarını bir yandan tüketmesi ve bir yandan da bu temel bileşenleri kullanarak organik madde üretmeleridir (Yılmaz ve

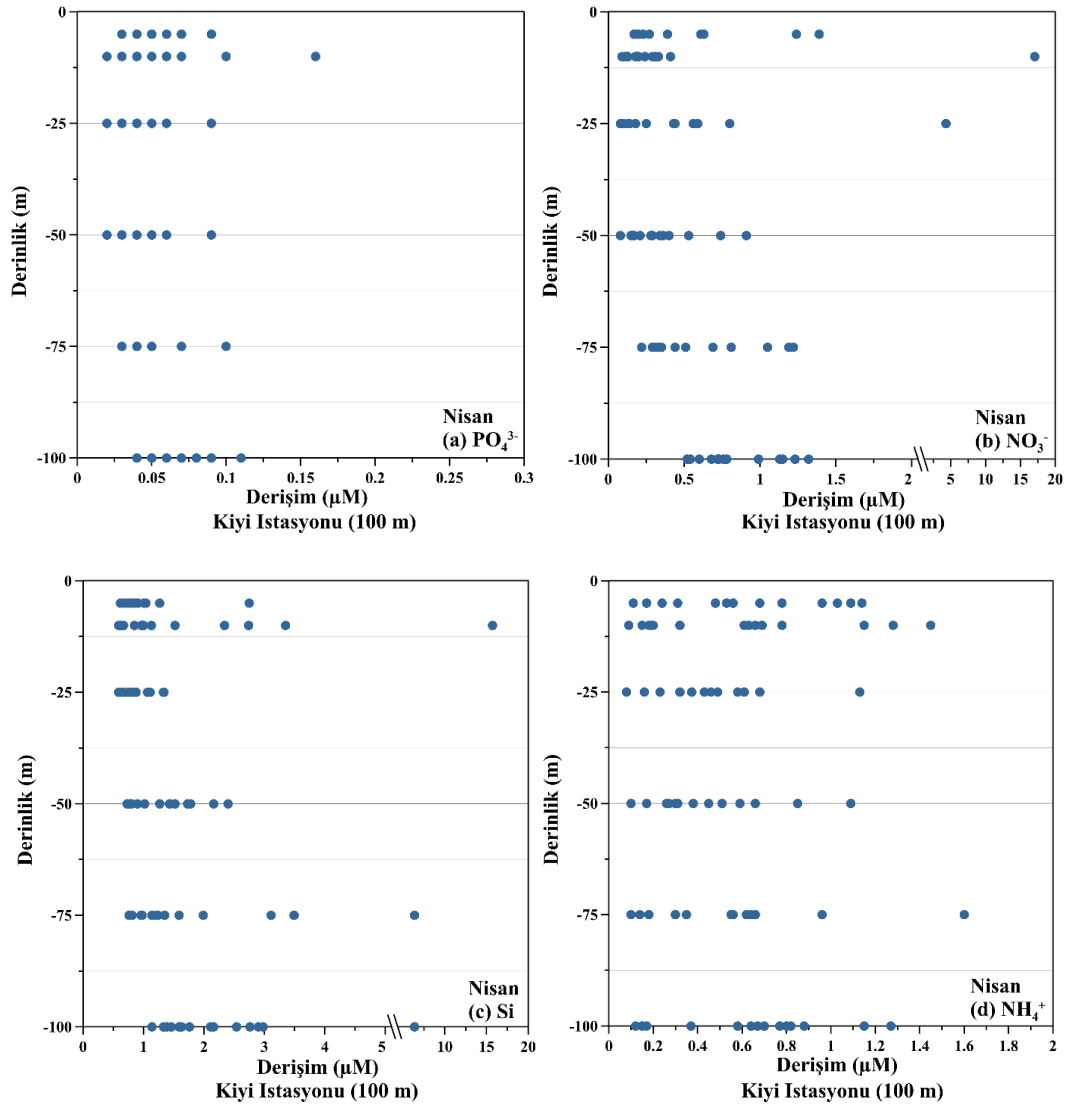
Tuğrul, 1998). Fotosentezin gerçekleşmediği ışısız tabakada; (a) oksijen üretimi olmadığından, (b) oksijen transferi zayıflığından ve (c) oksijenin organik maddenin parçalanmasından dolayı; oksijen derişimi hızla azalırken besin tuzlarının konsantrasyonu derinlikle artış göstermektedir. Şekil 4.11.7’de makro-besin tuzları için örnek dikey dağılım sergilenmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, besin tuzlarının derişimleri derinlikle birlikte belirgin bir artış göstermektedir. Fosfat anyonu yüzey sularında 0,03 μM derişim sergilerken 25 ile 50 metre arasında hızlı bir (fosfatline) artış göstermekte ve 150/200 metre derinliğinde 0,06 μM ’luk derişime ulaşmaktadır. Nitrat anyonuna bakıldığında yüzey konsantrasyonu 0,10 μM dolaylarındayken derinliğe bağılı olarak derişimlerin büyük artışlar gösterdiği; a) 100 m’de 0,50 μM ’a ve b) 200 m’de yaklaşık yüzeye kıyasla 25 katlık bir artışla 2,50 μM değerine vardığı tespit edilmektedir. Diğer iki besin tuzuna benzer bir şekilde, silikat’ın da derinliğe bağılı olarak derişiminin arttığı belirlenmektedir. Örneğin, yüzeyde gözlenen 1,00 μM seviyelerindeki değer derinlikle girerek attığı ve 200 metrede 2,50 μM dolaylarına çıktığı görülmektedir.



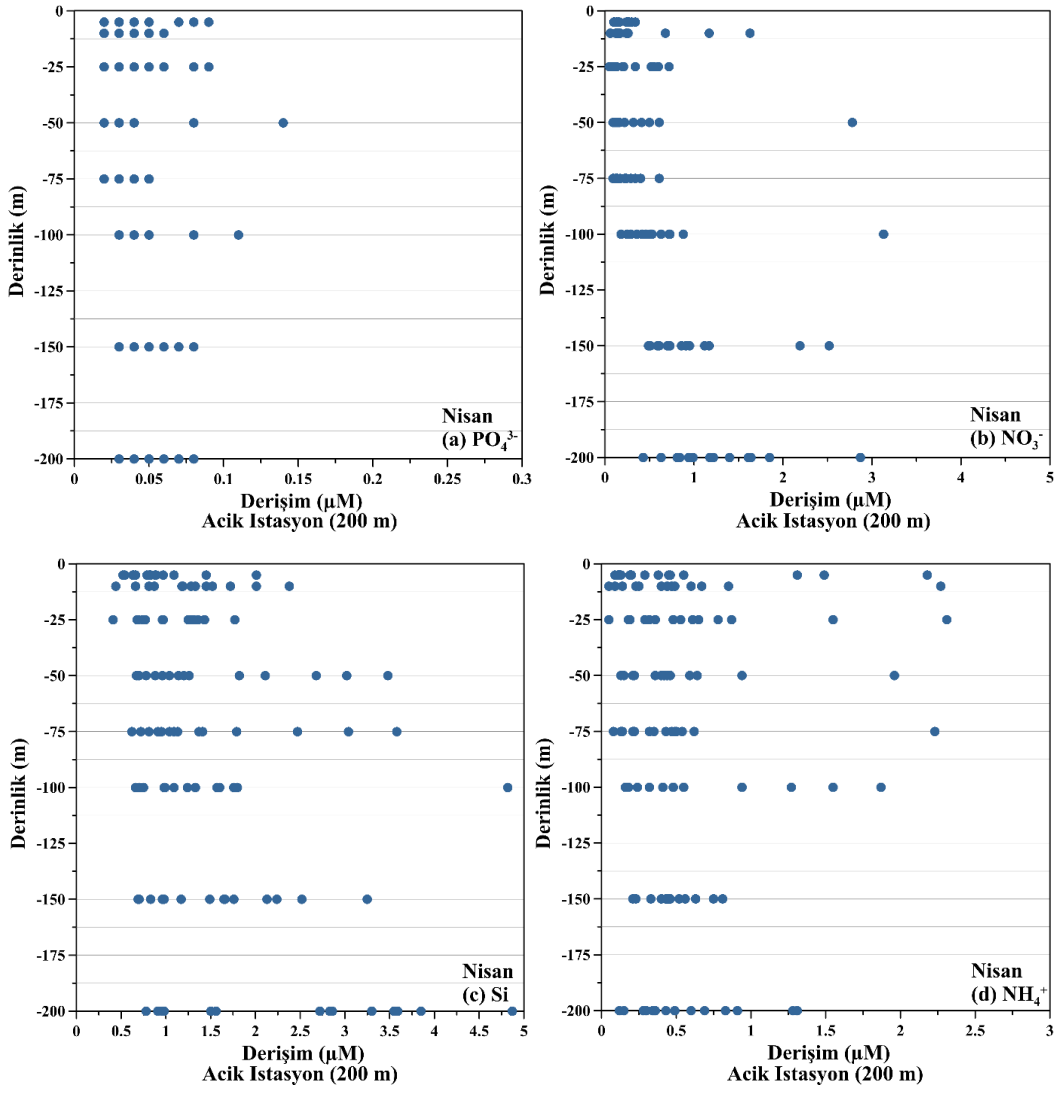
Şekil 4.11.7. Besin tuzlarının su kolonunda dikey dağılımları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat.

Makro-besin tuzlarının derinliğe bağılı olarak derişimleri Şekil 4.11.8, 9, 10, 11, 12 ve 13’te sunulmuştur. Nisan boyunca kıyı istasyonunda fosfat derişimi ilk 25 metrede ortalama $0,04 \pm 0,03 \mu\text{M}$ iken 0,02 μM ile 0,016 μM arasında derişim sergilemektedir. Aynı derinlik aralığı için, nitratsa 0,08 μM ile 17,10 μM aralığında gözlenirken ortalama $0,83 \pm 2,69 \mu\text{M}$ olarak gözlenmiştir. Silikat içinse ortalama ve derişim aralıkları sırasıyla $1,40 \pm 2,43 \mu\text{M}$ ve $0,60 \mu\text{M}$ - $15,72 \mu\text{M}$ olarak belirlenmiştir. Kıyı istasyonunda gözlenen fosfat 50-100 m arasında ortalama $0,05 \pm 0,02 \mu\text{M}$ iken 0,02-0,11 μM aralığındadır. Nitrat 0,08-1,42 μM arasında gözlenirken ortalama $0,60 \pm 0,35 \mu\text{M}$ ’dür. Silikatsa ortalama $1,81 \pm 1,31 \mu\text{M}$ olarak

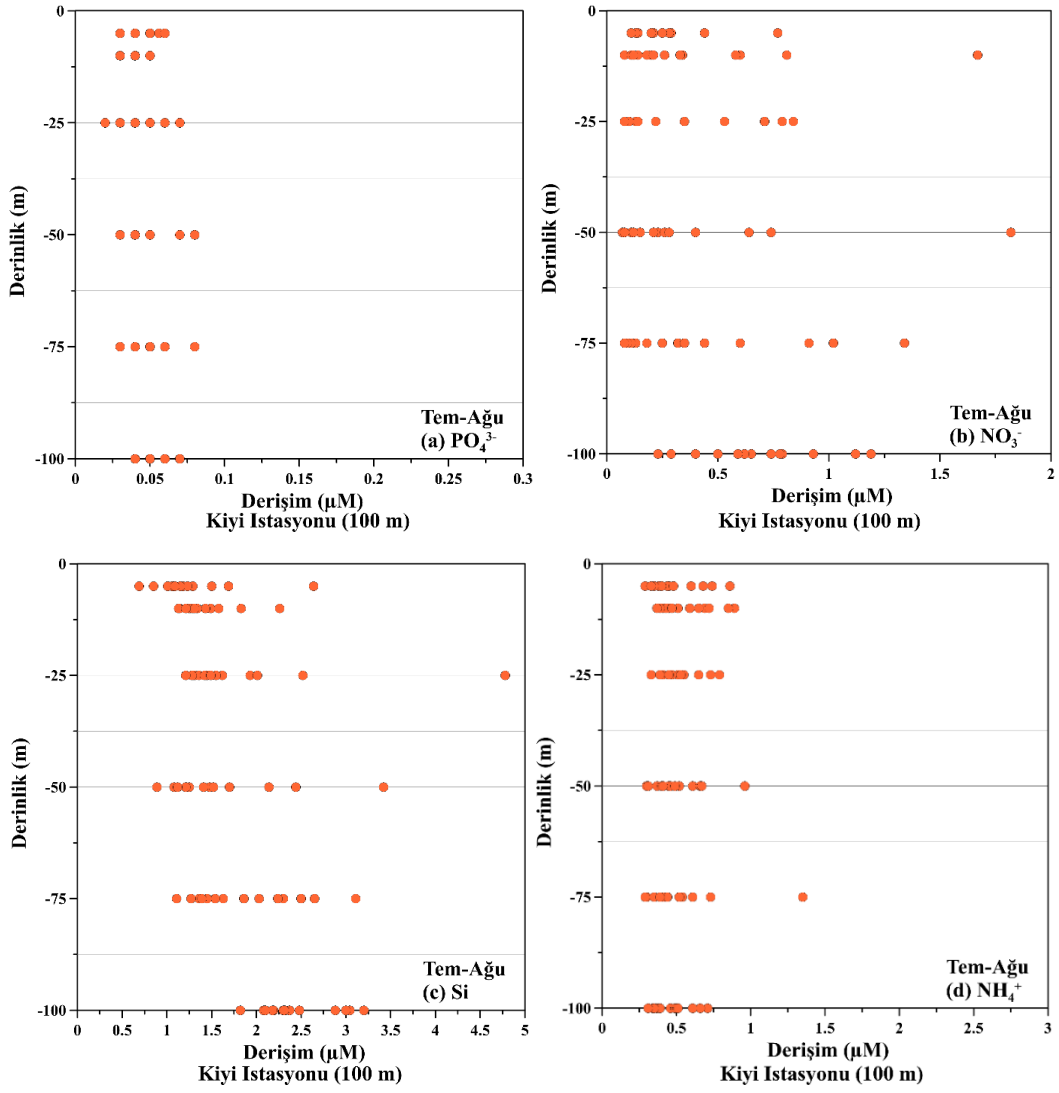
hesaplanırken 0,70 ile 6,40 μM arasında tespit edilmiştir. Açık istasyon göz önüne alındığı zaman ilk 25 metrede, fosfat $0,05\pm 0,02$ μM ortalama sergilerken 0,02 ile 0,09 μM arasında belirlendi. Nitrat ortalama derişimi $0,59\pm 0,30$ μM , minimum ve maksimum konsantrasyonlar 0,05 μM -1,63 μM olarak gözlenmiştir. Silikat 0,41 μM ile 2,38 μM aralığında belirlenirken ortalama derişimi $1,10\pm 0,46$ μM seviyesinde hesaplanmıştır. Genelde, besin tuzları 50-100 m arasında dramatik değişimler göstermezken 150-200 m derinliklerinde özellikle nitrat ve silikatın derişimleri yüzeye kıyasla 2 katlık artışa işaret etmiştir.



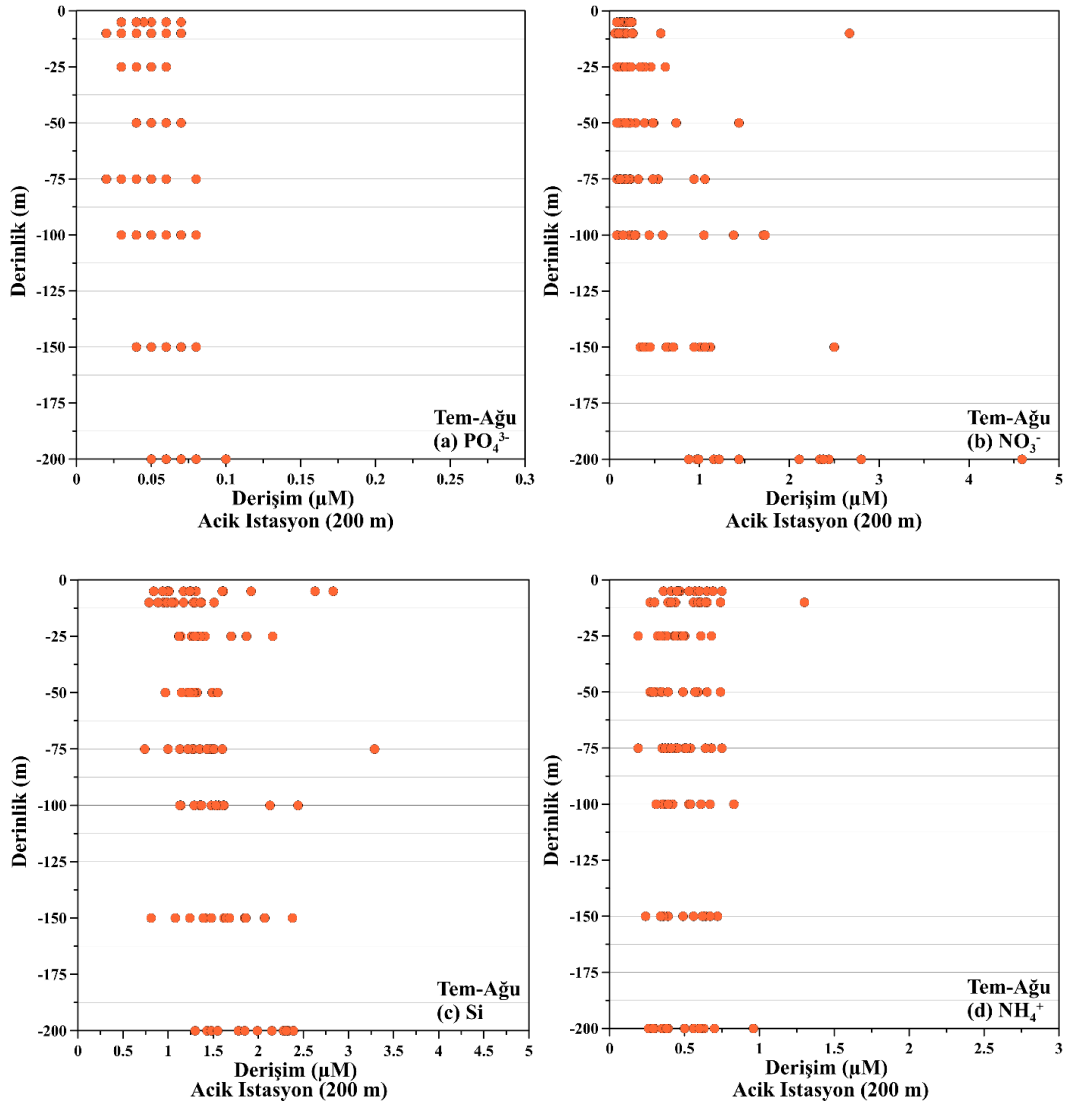
Şekil 4.11.8. Nisan seferlerinde Kıyı İstasyonunda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.



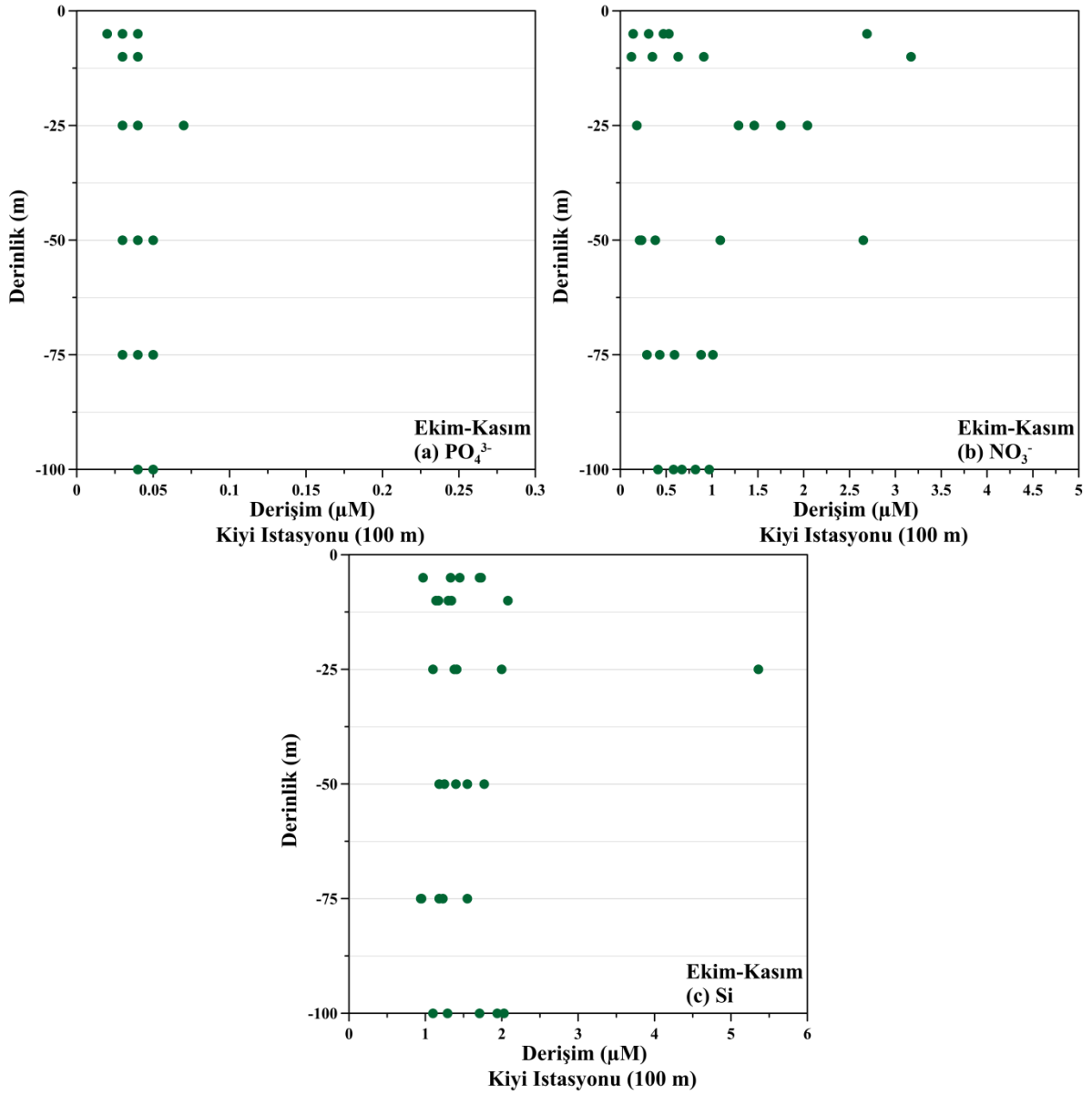
Şekil 4.11.9. Nisan seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.



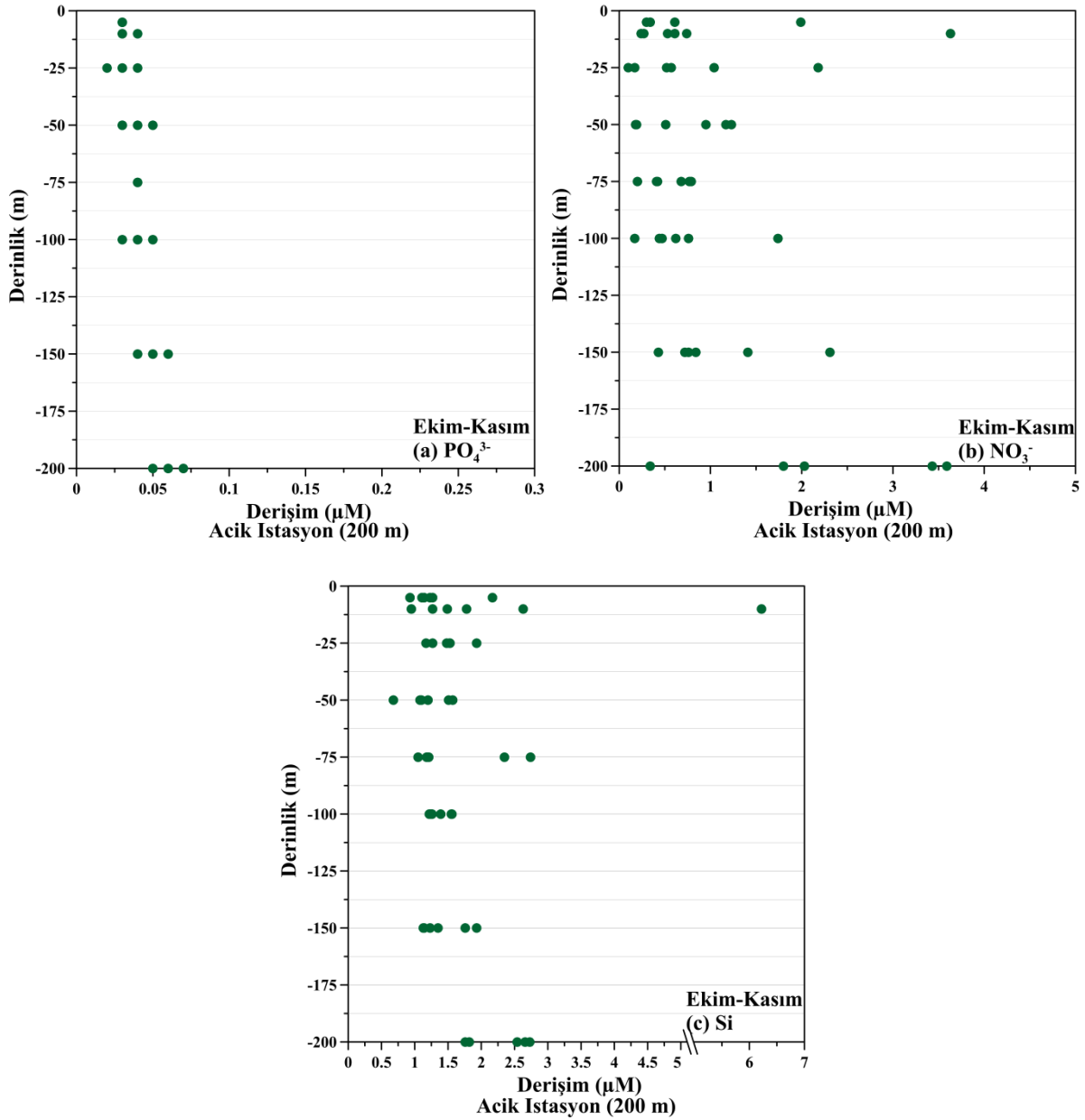
Şekil 4.11.10. Temmuz seferlerinde Kıyı İstasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.



Şekil 4.11.11. Temmuz seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat, (c) silikat ve (d) amonyum.



Şekil 4.11.12. Ekim-Kasım seferlerinde Kıy1 İstasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat ve (c) silikat.



Şekil 4.11.13. Ekim-Kasım seferlerinde Açık istasyonda gözlenen besin tuzları (a) fosfat, (b) nitrat ve (c) silikat.

Temmuz-Ağustos döneminde kıyı istasyonunun ilk 25 metresinde, fosfat derişimleri Nisan'la kıyaslanabilecek seviyelerde (ortalama = $0,04 \pm 0,01 \mu\text{M}$) gözlenmiştir. Ne var ki, nitrat derişimi dikkate değer bir düşüş gösterip ortalama $0,32 \pm 0,31 \mu\text{M}$ seviyesine düşmüş ve $0,08 \mu\text{M}$ ile $1,67 \mu\text{M}$ arasında tespit edilmiştir. Silikatsa Temmuz-Ağustos döneminde Nisan'a kıyasla % 36'lık bir artış gösterip $1,50 \pm 0,66 \mu\text{M}$ 'a ulaşmıştır (minimum = $0,70$ ve maksimum = $4,80$). Nitrat ve silikat 50 ile 100 m aralığında yüze kıyasla % 60 ve % 30'luk artış göstererek sırayla $0,50 \pm 0,40 \mu\text{M}$ ve $2,00 \pm 0,67 \mu\text{M}$ seviyelerine varmıştır. Temmuz-Ağustos döneminde açık istasyonunun ilk 25 metresinde, fosfat ve nitrat besin tuzları kıyı

istasyonla kıyaslanabilir ortalama derişimler sergilerken sırasıyla $0,04\pm0,01 \mu\text{M}$ ve $0,26\pm0,40 \mu\text{M}$ olarak gözlenmiştir. Ne ki, açık istasyonda belirlenen silikat kıyı istasyona kıyasla % 10 daha az ($1,35\pm0,43 \mu\text{M}$) tespit edildi. Nisan'a kıyasla, fosfat derişimleri önemli farklar göstermezken, nitrat derişimi bir önceki dönemden % 56 daha düşük gözlenmiştir. Silikatsa % 20'lik bir artışla $1,35 \mu\text{M}$ 'a ulaşmıştır. Fosfat ve silikat 50-100 metre aralığında belirgin bir artışa işaret etmezlerken nitrat derişimi yüzeye kıyasla 2 kat artmıştır ($0,47\pm0,49 \mu\text{M}$). Ama, 150-200 m derinliklerinde tüm besin tuzları 2 veya üç kata varan artışlarla en yüksek derişimlere varmıştır.

Ekim-Kasım dönemi süresince kıyı istasyonun ilk 25 metresinde, fosfat konsantrasyon aralığı $0,02 \mu\text{M}$ ile $0,07 \mu\text{M}$ olarak gözlemlenirken ortalama derişimi $0,04\pm0,01 \mu\text{M}$ 'dür. Nitrat ve silikat derişimleri $1,07\pm0,97 \mu\text{M}$ ve $1,70\pm1,06 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır (nitrat için minimum: $0,12 \mu\text{M}$ ve maksimum: $3,17 \mu\text{M}$; silikat için minimum: $0,97 \mu\text{M}$ ve $5,36 \mu\text{M}$). Ekim-Kasım dönemindeki nitrat derişimi Nisan'a kıyasla % 17 daha yüksek tespit edilirken fosfatta belirgin bir fark gözlenmemiştir. Silikatsa kıyaslanabilir düzeydedir. Nitrat ($0,75\pm0,60 \mu\text{M}$) ve silikat ($1,40\pm0,34 \mu\text{M}$) 50-100 metre aralığında yüzey sulara kıyasla % 25 ve % 18 daha düşük belirlenmiştir. Açık istasyonda ilk 25 m için gözlenen ortalama fosfat kıyıdan % 25 daha düşük gözlenirken ($0,03\pm0,01 \mu\text{M}$) $0,02$ ile $0,04 \mu\text{M}$ aralığında değişkenlik göstermiştir. Ortalama nitrat ve silikat $0,80\pm0,81 \mu\text{M}$ ve $1,73\pm1,07 \mu\text{M}$ olarak tespit edilmiştir. Silikat kıyı istasyonla kıyaslanabilir düzeydeyken, gözlenen nitrat derişimi açık istasyondan % 20 daha düşüktür. Ortalama nitrat derişimi 50-100 metre aralığında $0,65\pm0,41 \mu\text{M}$ 'a gerilerken silikat $1,40\pm0,52 \mu\text{M}$ 'a düşmüştür. Ortalama fosfat 150-200 metre aralığında $0,05\pm0,01 \mu\text{M}$ 'a ulaşırken nitrat ve silikat sırasıyla $1,61\pm1,14 \mu\text{M}$ ve $1,81\pm0,60 \mu\text{M}$ 'a varmıştır.

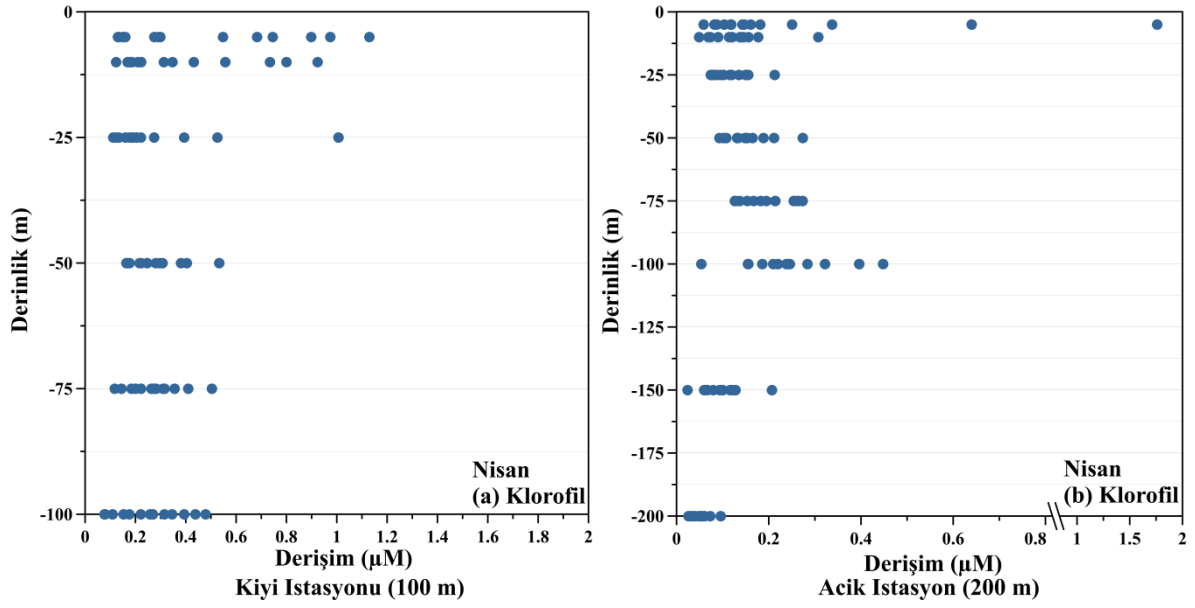
Nisan ayı süresince ortalama amonyum derişim hem kıyı hem de açık istasyonun ilk 25 metresinde, $0,55 \mu\text{M}$ dolayında belirlenirken minimum ve maksimum değerler arasında fark tespit edilmiştir, sırayla $0,08-1,45 \mu\text{M}$ ve $0,05-2,31 \mu\text{M}$. Her iki istasyon için de, amonyum derişimleri 50-100 metre aralığında yine $0,55 \mu\text{M}$ gözlenmiştir (kıyı; minimum: $0,10 \mu\text{M}$ ve maksimum: $1,60 \mu\text{M}$, açık; minimum: $0,08 \mu\text{M}$ ve maksimum: $2,23 \mu\text{M}$). Açık istasyonun 150-200 metre aralığında ortalama amonyum derişimi yine aynı seviyelerde gözlenmiştir.

Temmuz-Ağustos döneminde amonyum katyonu her iki istasyonda da ilk 25 m için $0,51 \mu\text{M}$ ortalama derişim sergilerken Nisan döneminden pek farklı bulunmamıştır. Her iki

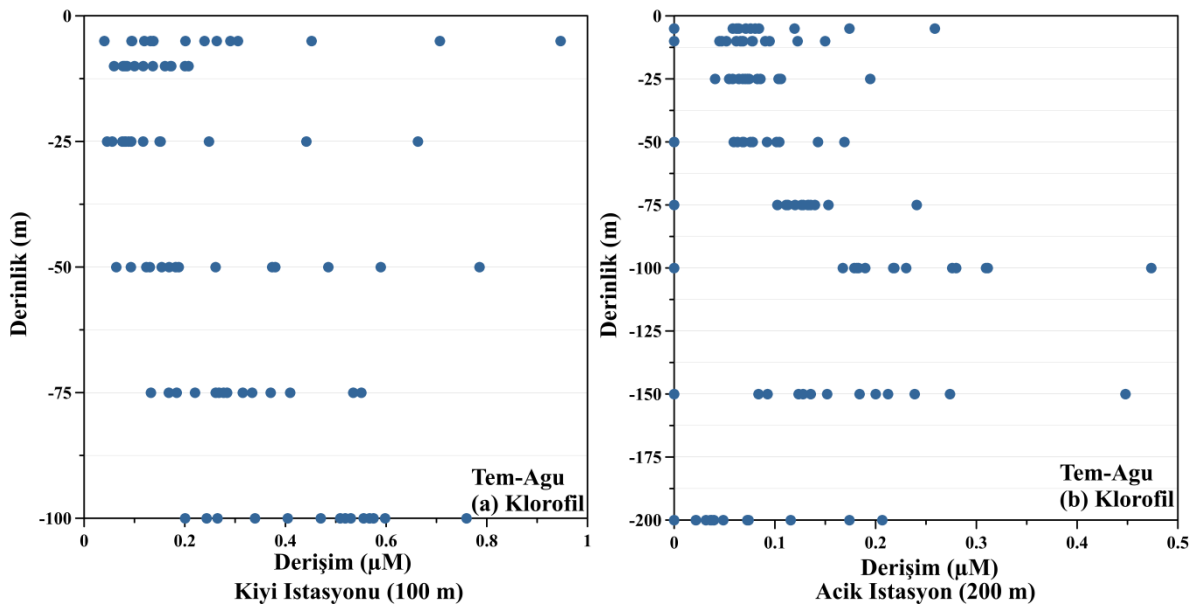
istasyonda da 50-100 metre aralığı için büyük bir değişim göstermemiş ve ortalama $0,45 \mu\text{M}$ seviyelerinde hesaplanmıştır. Aynı yorum açık istasyonun 150-200 metre aralığı için de geçerlidir.

4.11.1.3. Klorofil-a (Chl-a)

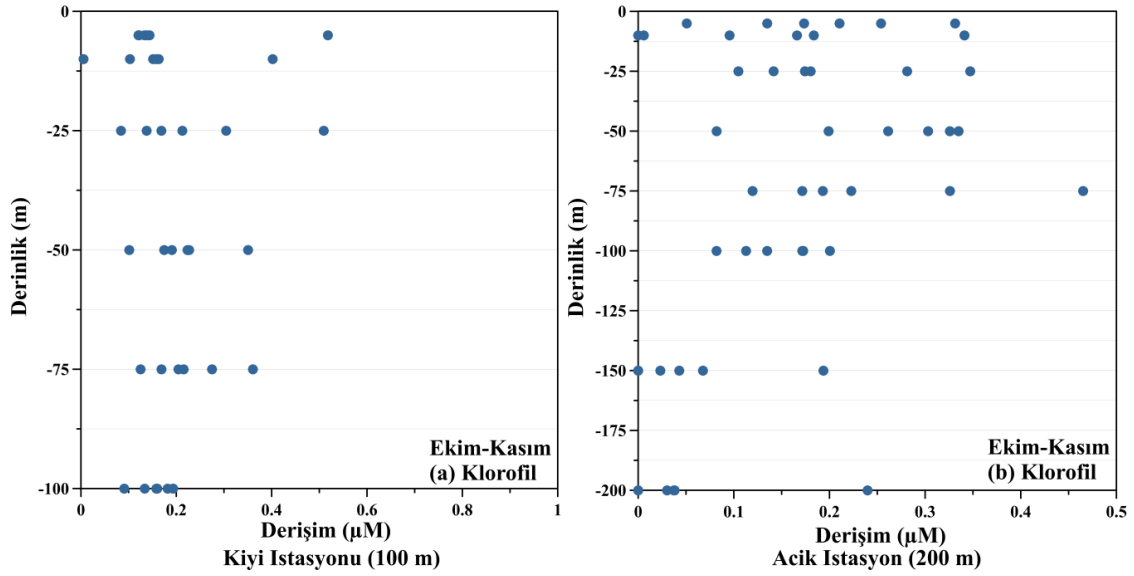
Klorofil-a derişimleri Şekil 4.11.14,15 ve 16'da hem kıyı hem de açık istasyon için gözlenen derişimleri vermektedir. Nisan dönemi boyunca, her iki istasyonun ilk 25 m'leri dikkate alındığı zaman belirlenen derişimler arasında büyük bir fark göze çarpmaktadır. Kıyı istasyonda ortalama derişim $0,42 \pm 0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak gözlenirken açık istasyonda yaklaşık 2 kat düşük, $0,18 \pm 0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ belirlenmiştir. Ne var ki, maksimum değerler göz önüne alındığı zaman şaşırtıcı bir şekilde açık istasyonda $1,76 \mu\text{g L}^{-1}$ değeri gözlemlenirken kıyıda $1,40 \mu\text{g L}^{-1}$ belirlenmiştir. Yukarıda açıklandığı üzere, besin tuzları açısından daha fakir belirlenen açık istasyonun % 26 daha büyük bir değer göstermesi dikkate değerdir. Ne ki, 50-100 metre derinlikleri için bu fark azalmıştır. Kıyı istasyonda ($0,27 \pm 0,11 \mu\text{g L}^{-1}$) belirlenen ortalama değer % 25 daha yüksek tespit edilirken her iki istasyonda belirlenen konsantrasyon aralığı pek farklı gözlenmemiştir (kıyı; minimum: $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ ve maksimum: $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$, açık; minimum: $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ ve maksimum: $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$). Temmuz-Ağustos döneminde Kıyı istasyonunun ilk 25 m için ortalama Chl-a değeri $0,19 \pm 0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ görülürken $0,04$ ile $0,95 \mu\text{g L}^{-1}$ arası değişim sergilemiştir. 50-100 m arasında ise $0,06$ ile $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ değişim gösterirken $0,35 \pm 0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ ortalama tespit edilmiştir. Açık istasyonun yüzey sularında Chl-a $0,08 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (minimum: $0,01$, maksimum: $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$) 50-100 m derinlikler için Chl-a derişimi $1,75$ katlık artış göstererek $0,14 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ a ulaşmıştır (minimum: $0,01$, maksimum: $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$). Açık istasyonun 150-200 m'de ise $0,11 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ (minimum: $0,01$, maksimum: $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$) olarak gözlenmiştir. Kıyı istasyonda belirlenen Chl-a değerleri Açık istasyona kıyasla yaklaşık 2 kat yüksektir. Ekim-Kasım dönemi kıyı yüzey sularında (ilk 25 m) Chl-a $0,21 \pm 0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ tespit edilirken 50-100 m arasında $0,18 \pm 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ ortalama derişim sergilemiştir. Açık istasyonun yüzey sularında belirlenen ortalama değer $0,18 \pm 0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ iken 50-100 m arası % 20'lik artışla $0,22 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ derişimine ulaşmıştır. Açık istasyonun 150-200 m derinliklerinde ise ortalama konsantrasyon $0,06 \pm 0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ kadar düşmüştür. Genellikle Kıyı istasyonda Chl-a daha yüksek bulunurken Nisan ayı en yüksek konsantrasyonları sergilemiştir.



Şekil 4.11.14. Nisan seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık.



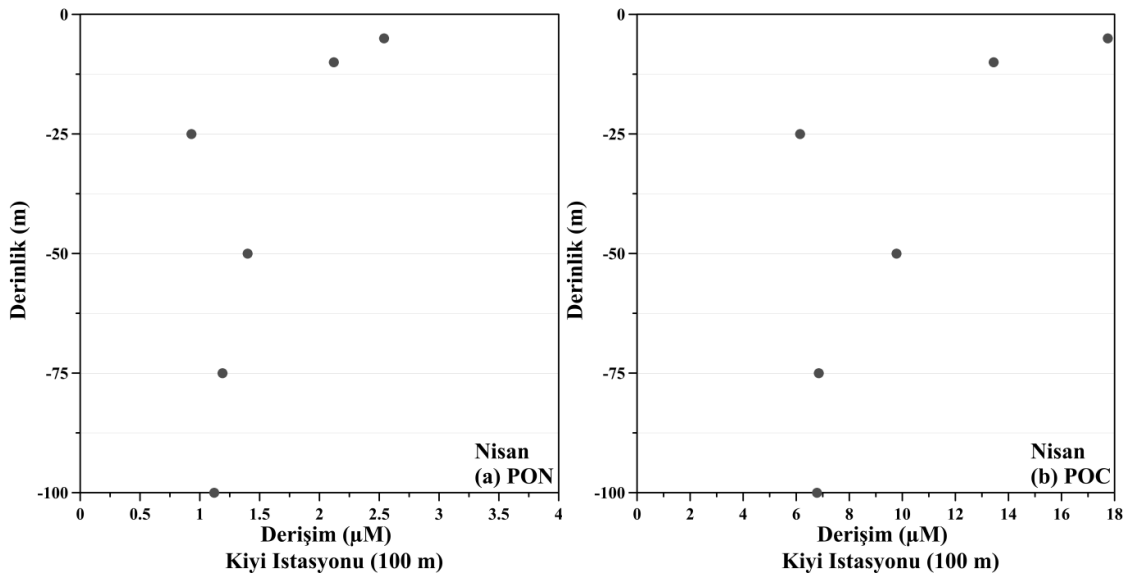
Şekil 4.11.15. Temmuz-Ağustos seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık.



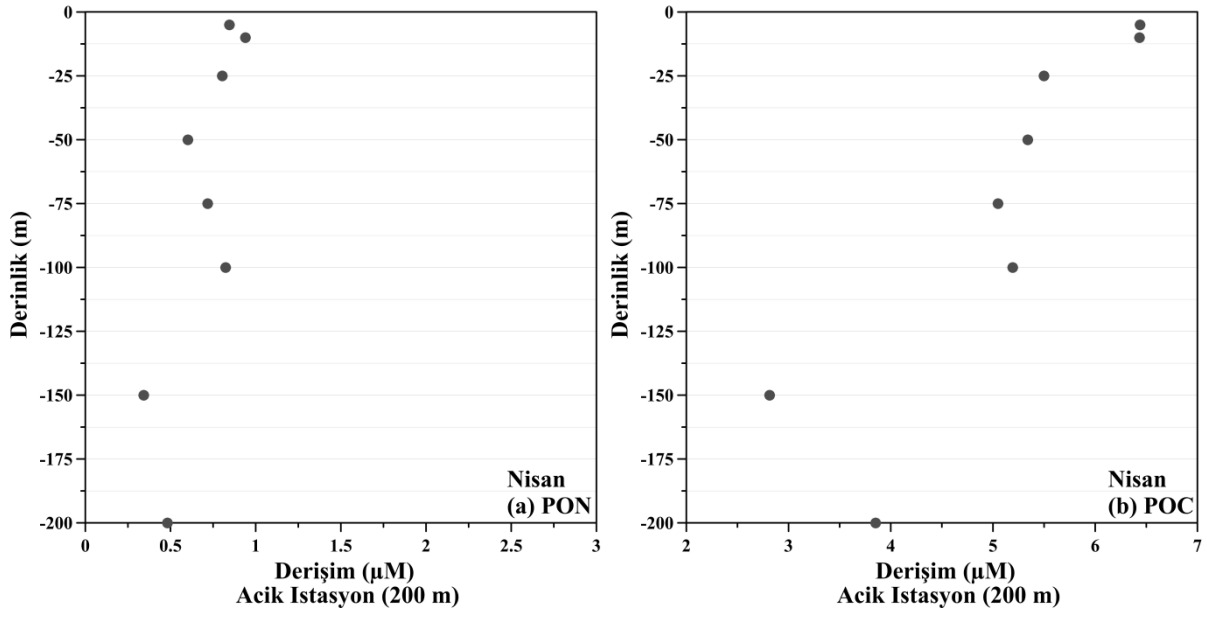
Şekil 4.11.16. Ekim-Kasım seferlerinde gözlenen Chl-a derişimleri (a) Kıyı ve (b) Açık.

4.11.1.4. Partikül Organik Azot ve Karbon (PON ve POC)

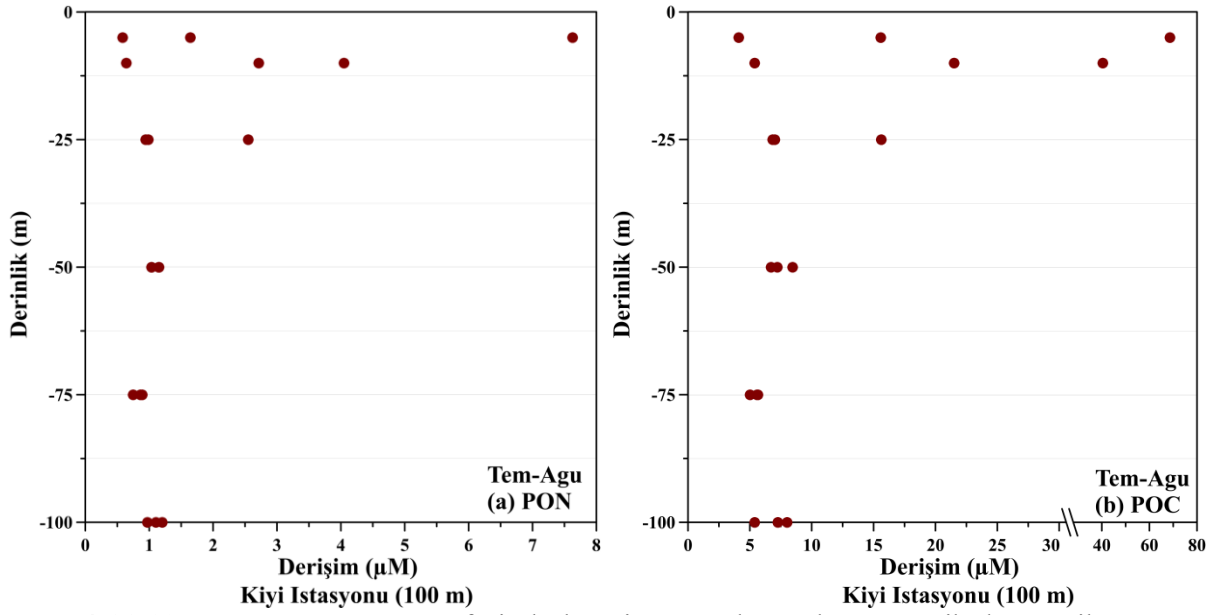
Şekil 4.11.17, 18, 19, 20, 21 ve 22 seferler esnasında hem kıyı hem de açık istasyonda ölçülen PON ve POC derişimlerini göstermektedir. Beklendiği gibi, PON ve POC değerleri derinlikle ve kıydan açık istasyona doğru derişimlerinde azalma belirtmektedir. PON ve POC'un dikey örüntüsü hem Chl-a derişimi hem de ölçülen Sinokokokus, Proklorokokus ve Pikofitoplankton bolluklarıyla uyum göstermektedir. En düşük PON ve POC derişimleri Ekim-Kasım seferleri esnasında gözlemlenirken Nisan ve Temmuz-Ağustos seferlerine kıyasla en az 2 kat daha düşük tespit edilmektedir.



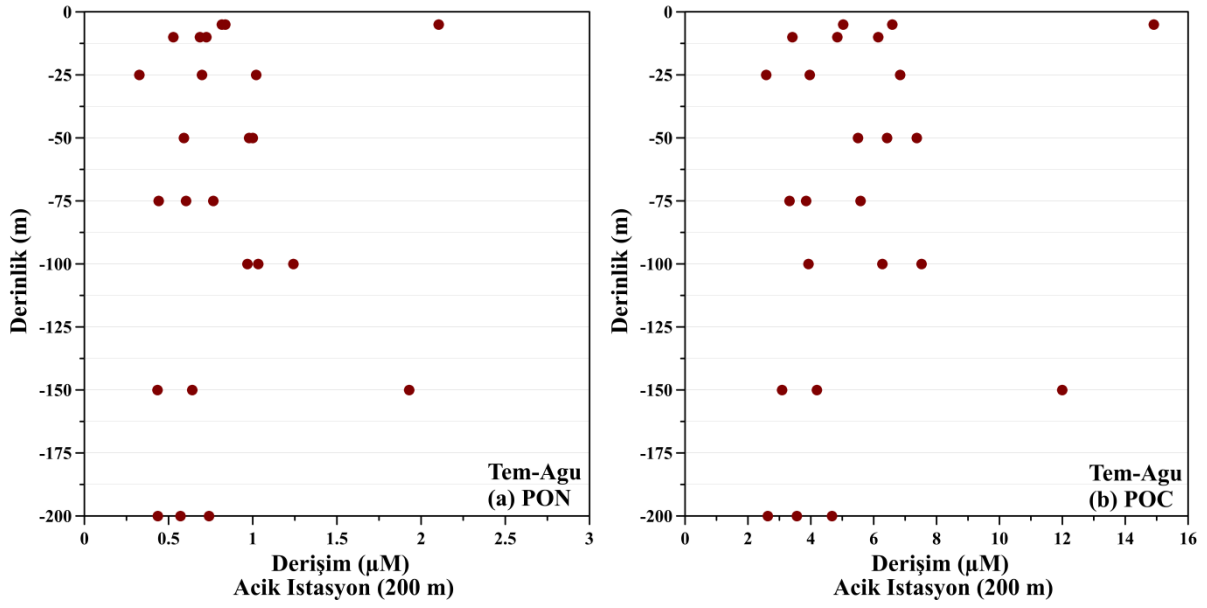
Şekil 4.11.17. Nisan seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.



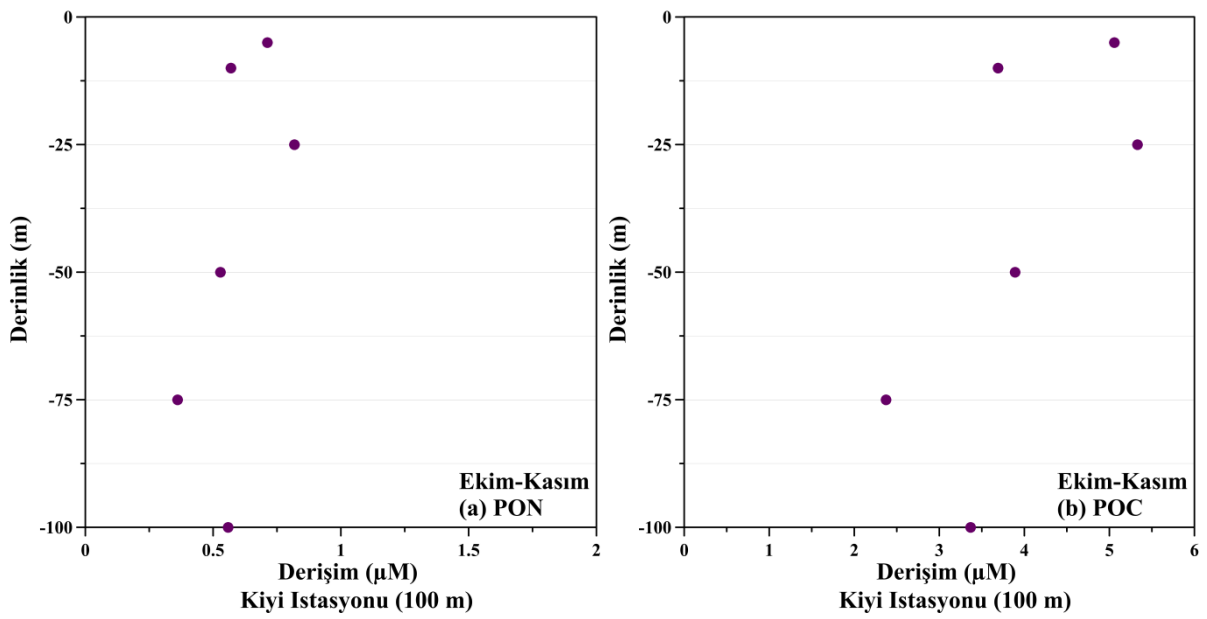
Şekil 4.11.18. Nisan seferinde açık istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.



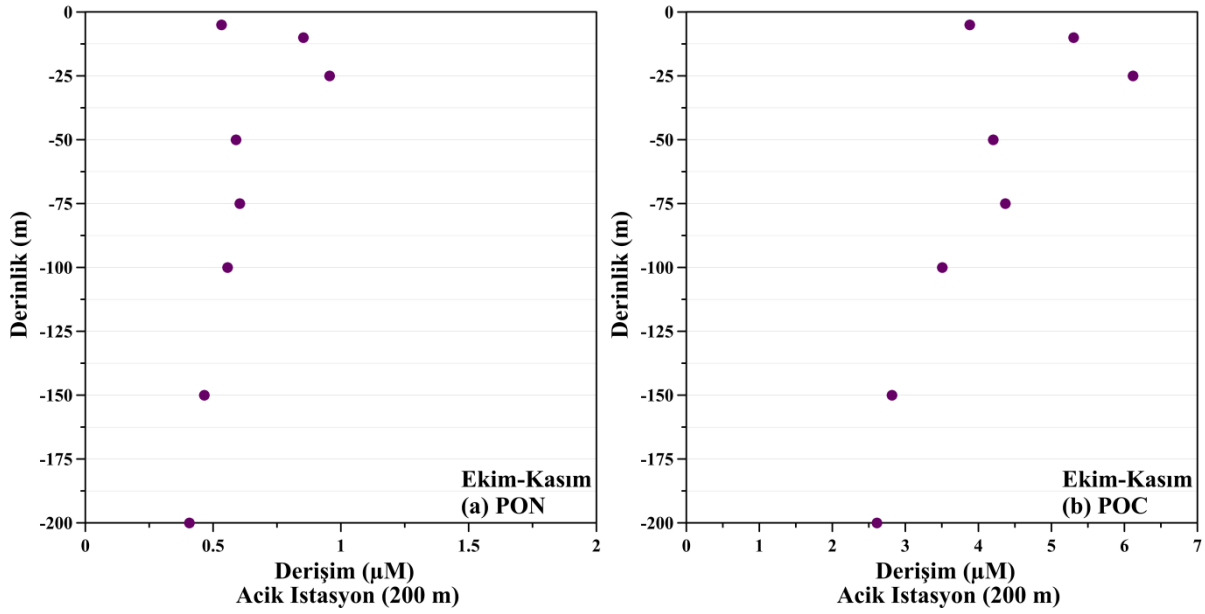
Şekil 4.11.19. Temmuz-Ağustos seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.



Şekil 4.11.20. Temmuz-Ağustos seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.



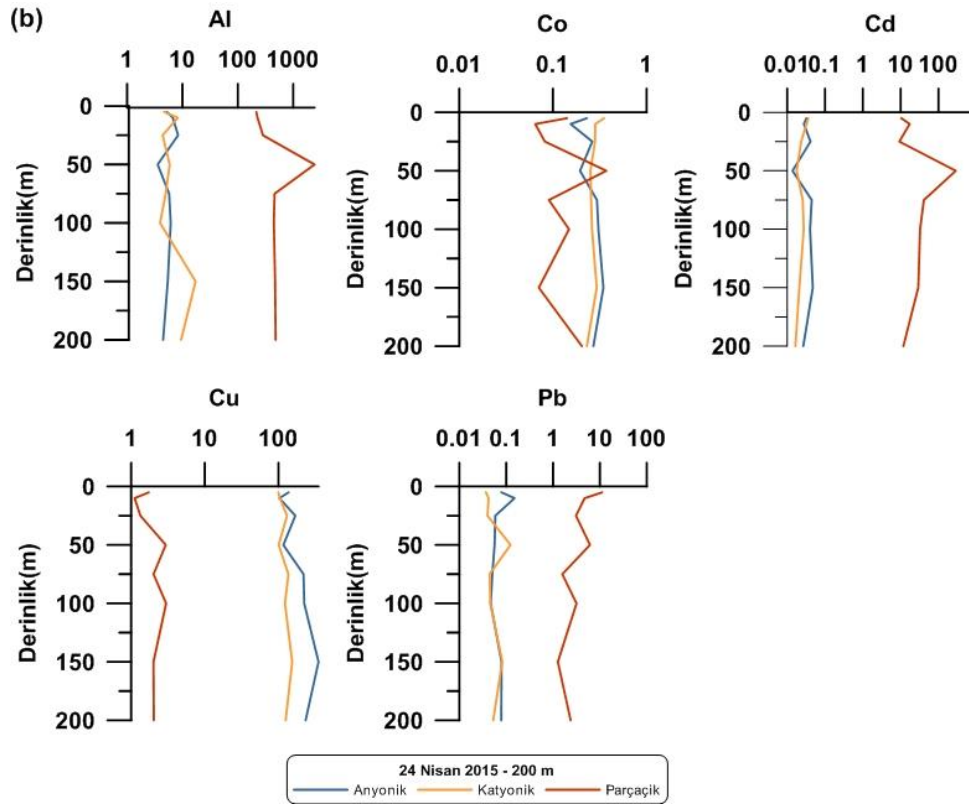
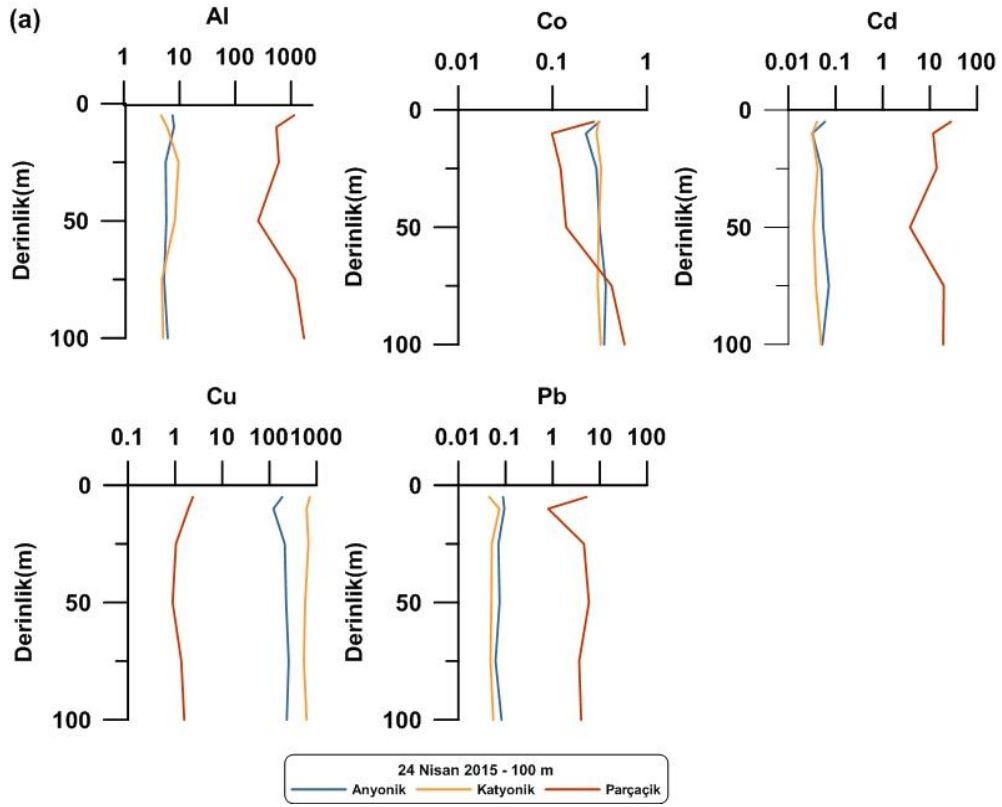
Şekil 4.11.21. Ekim-Kasım seferinde kıyı istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.



Şekil 4.11.22. Ekim-Kasım seferinde açık istasyonda gözlenen partikül organik azot ve karbon. (a) PON ve (b) POC.

4.11.1.5. Partikül İz metaller ve Anyonik Katyonik Foruamları

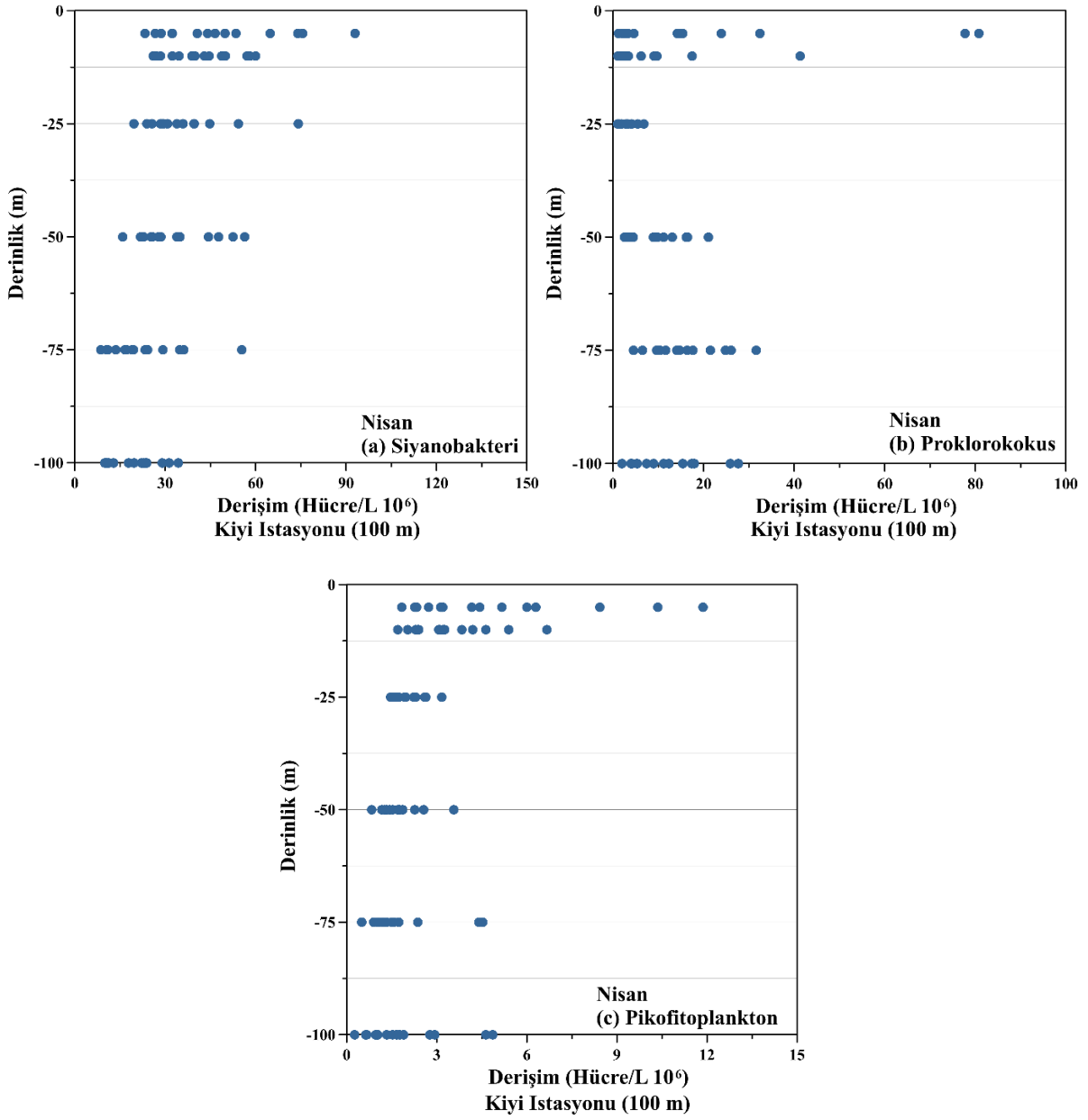
Nisan seferleri süresince hem Kıyı hem de Açık istasyonda elde edilen partikül, anyonik ve katyonik iz metal dağılımları derinliğe bağlı olarak Şekil 4.11.23'te gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, partikül formunda gözlenen Al, Cd ve Pb derişimleri anyonik ve katyonik forumlara kıyasla en az yüz kat daha yüksek gözlenmektedir. Bu iz metallere anyonik ve katyonik foruamların katkısı % 0,02'yi ancak bulmaktadır. Ne var ki, Co ve Cu iz metalleri için durum tersi olarak gözlenmektedir. Co iz metalin anyonik ve katyonik foruamlarında belirlenen değerler kıyaslanabilecek seviyelerdeyken partikül formunda gözlenen derişimden yaklaşık 2 kat daha fazla tespit edilmektedir. Cu iz metali ise sırasıyla katyonik ve anyonik foruamlar tarafından domine edilirken partikül formunda belirlenen Cu konsantrasyonu en az 100 kat daha düşük belirlenmektedir. İki istasyon arasında özellikle yüzey derişimlerde belirgin bir fark gözlenmektedir. Kıyı istasyonların nehirlerden etkilenme olasılığının daha fazla olduğu bilmektedir. İlk beklenti kıyıda gözlenen değerlerin daha yüksek olacağıdır. Ne var ki, 24 Nisan'da gözlenen değerler Açık istasyonda belirgin bir şekilde yüksek gözlenmiştir. Tam da bugün açık istasyonun yağmur yağışından etkilendiği gözlenirken iz metal derişimlerinin atmosferik girdilerce etkilenmesine belirgin bir örneğini teşkil etmektedir.



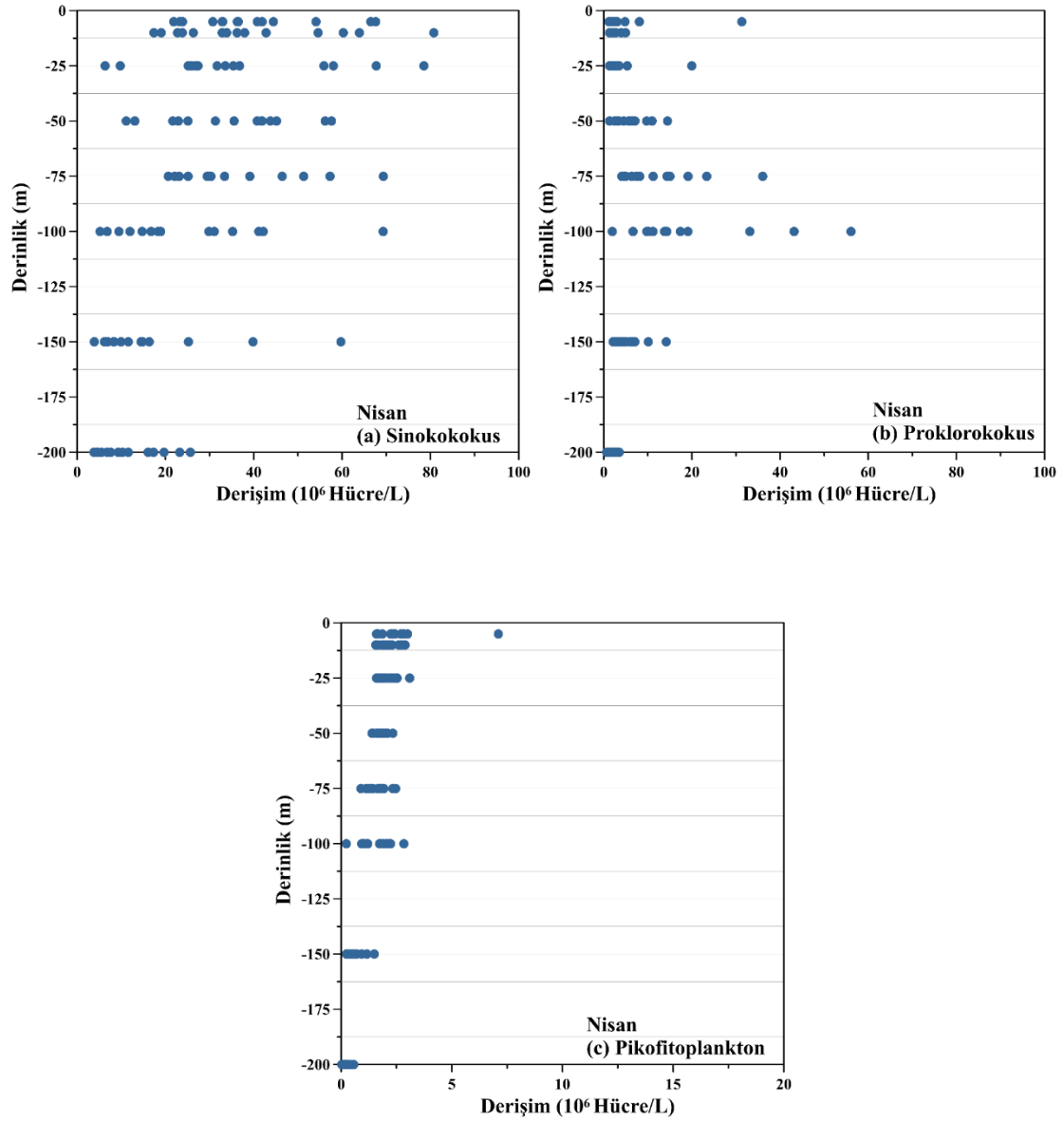
Şekil 4.11.23. Nisan seferinde partikül, anyonik ve katyonik iz metal ($\mu\text{g L}^{-1}$) dağılımları. (a) Kıyı İstasyon ve (b) Açık İstasyon.

4.11.2. Siyanofitalar (Sinokokokus ve Plorokokus) ve Pikofitoplanktonlar

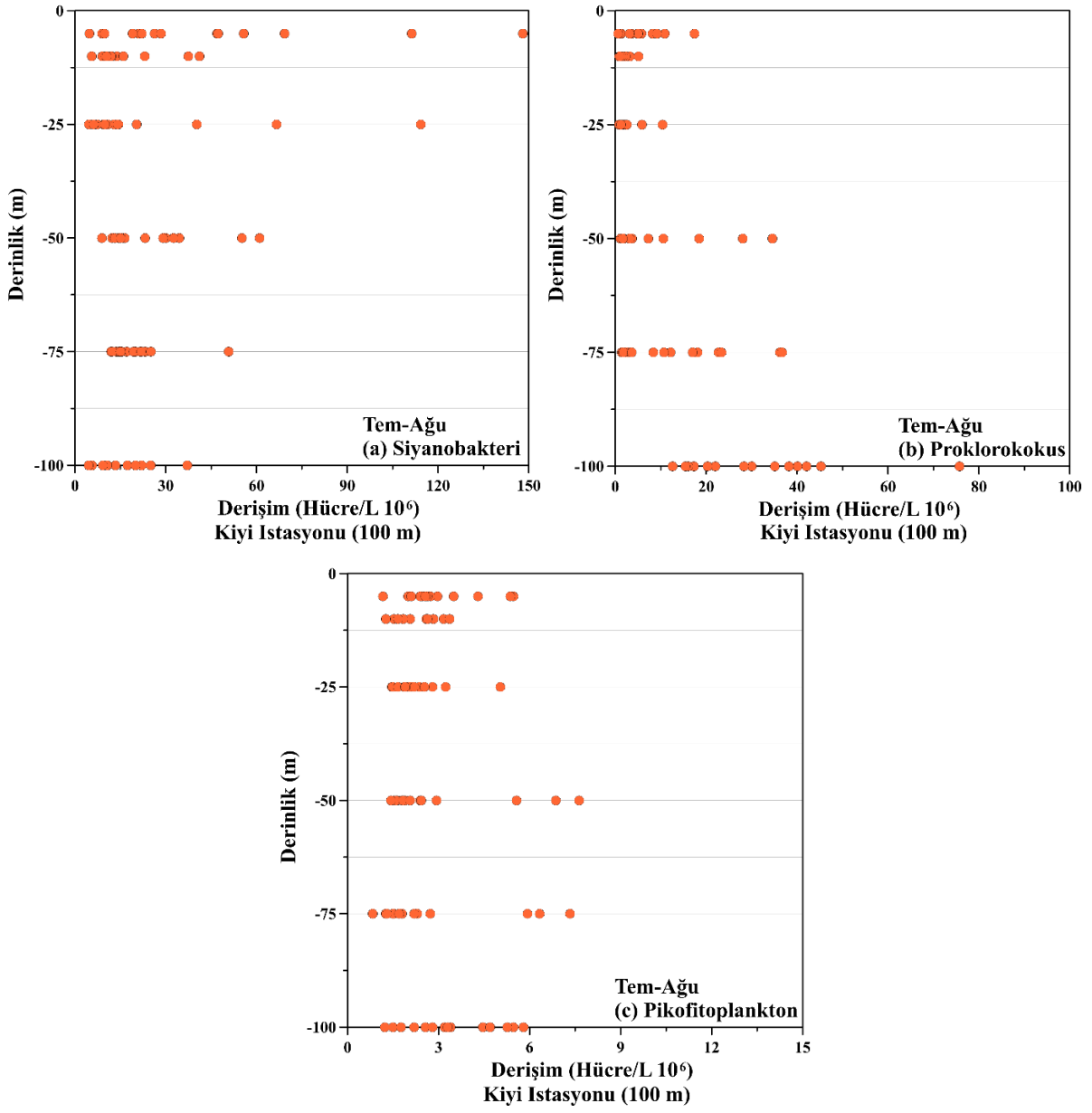
Nisan ve Temmuz-Ağustos 2015 dönemlerine ait Sinokokokus, Proklorokokus ve Pikofitoplankton bollukları hem kıyı hem de açık istasyonlar için Şekil 4.11.24, 25, 26 ve 27'de sunulmuştur. Nisan boyunca Kıyı istasyonunun ilk 25 m'sinde Sinokokokus bolluğu ortalama $42,5 \pm 16,5$ milyon hücre/L tespit edilirken 50-100 m arasında azalma göstererek $25,3 \pm 12,4$ milyon hücre/L'ye düştüğü gözlenmiştir. Pikofitoplanktonlar da benzer bir eğilim göstermiş, yüzey sularda ve $3,6 \pm 2,3$ milyon hücre/L bolluk sergilerken 50-100 m arasında bolluk $1,8 \pm 1,1$ milyon hücre/L'ye düşmüştür. Proklorokokus ise tam ters bir eğilim gösterirken yüzeyde $10,3 \pm 17,8$ milyon hücre/L iken 50-100 metreler arasında % 20'lik bir artış göstermişlerdir. Açık istasyonda da benzer dağılımlar gözlenmiştir. Sinokokokus ve Pikofitoplankton bolluklarının yüzeyden derine doğru azaldığı tespit edilmiştir (Sinokokokus; ilk 25 m: $38,7 \pm 17,9$, 50-100 m: $32,1 \pm 16,1$, 150-200 m: $14,2 \pm 12,3$ milyon hücre/L, Pikofitoplankton; ilk 25 m: $3,7 \pm 0,9$, 50-100 m: $1,7 \pm 0,5$, 150-200 m: $0,4 \pm 0,7$ milyon hücre/L). Proklorokokus bolluğu yüzey sularda $3,7 \pm 5,3$, 50-100 m'de $12,4 \pm 11,5$ ve 150-200 m'de $14,2 \pm 11,8$ milyon hücre/L ulaşırken derinlikle artan bir eğilim göstermişlerdir. Kıyı istasyonda Temmuz-Ağustos döneminde ilk 25 metrede gözlenen Sinokokokus, Proklorokokus ve Pikofitoplankton bollukları sırasıyla $28,1 \pm 32,0$, $3,2 \pm 3,5$ ve $2,5 \pm 1,0$ milyon hücre/L belirlenmiştir. Sinokokokuslar 50-100 m arasında % 30'luk bir düşüşle $19,8 \pm 12,7$ milyon hücre/L'ye inmiştir. Ne var ki, Proklorokokus bolluğu dip sularda, yüzeye kıyasla yaklaşık 6 kat artış göstererek $18,0 \pm 16,5$ milyon hücre/L ulaşmıştır. Pikofitoplanktonlara derinliğe bağlı olarak yaklaşık % 20 artış göstermişlerdir. Açık istasyonda da benzer dikey dağılımlar gözlenmiştir. Sinokokokus bolluğu ilk 25 m: $14,1 \pm 9,4$, 50-100 m: $10,3 \pm 4,8$ ve 150-200 m: $8,4 \pm 5,0$ milyon hücre/L değerleriyle azalırken Pikoplanktonlar da derinlikle azalmıştır (yüzey: $1,7 \pm 0,9$, 50-100 m: $1,5 \pm 0,6$ ve 150-200 m: $0,7 \pm 0,6$ milyon hücre/L). Ne ki, Proklorokokus bolluğu yüzeyden dibe doğru 5 kat artış göstermiştir (25 m: $1,7 \pm 3,3$, 50-100 m: $7,2 \pm 11,1$ ve 150-200 m: $8,1 \pm 7,8$ milyon hücre/L).



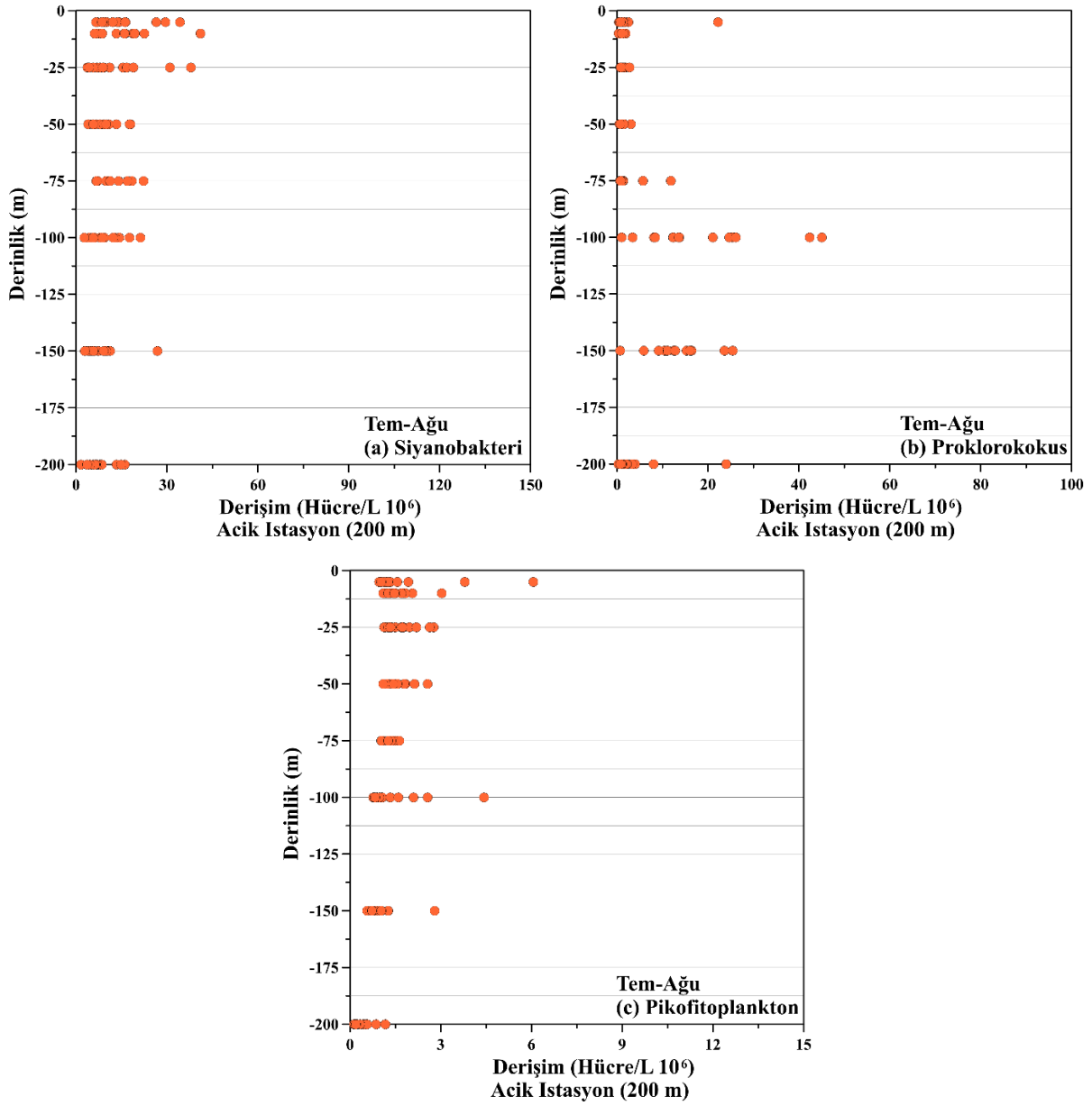
Şekil 4.11.24. Kıyı istasyonda Nisan süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.



Şekil 4.11.25. Açık istasyonda Nisan süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.



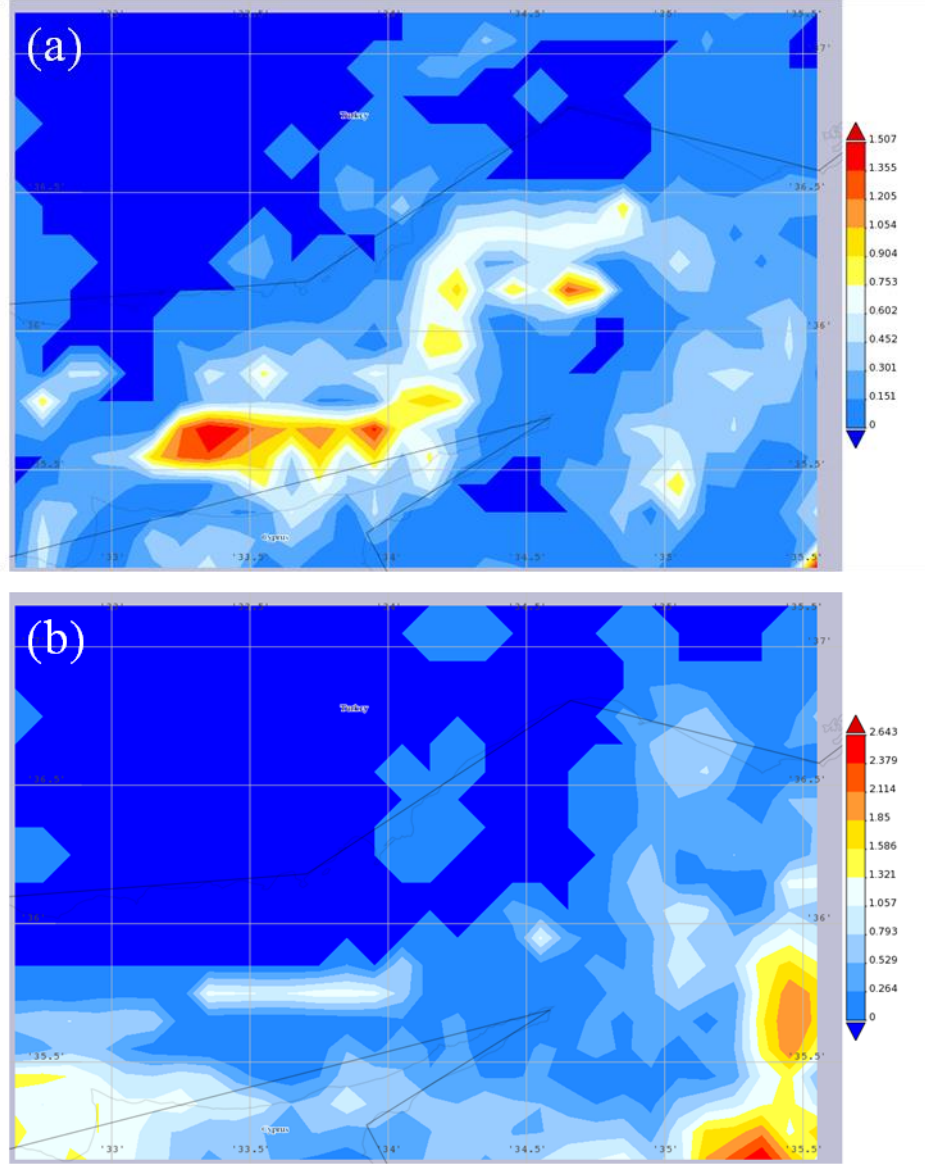
Şekil 4.11.26. Kıyı istasyonda Temmuz-Ağustos süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Pikofitoplankton bollukları.



Şekil 4.11.27. Açık istasyonda Temmuz-Ağustos süresince gözlenen (a) Sinokokokus, (b) Proklorokokus ve (c) Piko fitoplankton bollukları.

4.11.3. Atmosferik Girdilerin Denizsel Üretime Etkisi: Alan Çalışması

Seferler esnasında hem aerosol hem de yağmur örnekleri toplanmıştır. Ne var ki, zaman zaman Erdemli atmosferik istasyonunda yağmur gözlenmemesine karşın denizde bulunan istasyonlara yağdığı gözlenmiştir. 8, 9, 10 (beraber toplanmıştır) ve 11 Nisan 2015 tarihlerinde yağmur örnekleri toplanmıştır. Şekil 4.11.28.a ve b, 10-11 ve 23-24 Nisan 2015 tarihleri arasında bölgede gözlenen yağışları göstermektedir. 10 Nisan'ı 11 Nisan'a bağlayan günde Erdemli istasyonunda yağmur örneği toplanmıştır. Ne var ki, Açık istasyonda 23-24 Nisan'da gözlenen şiddetli yağmur Erdemli istasyonunda analizleri gerçekleştirilemeyecek miktardaydı. Seferler esnasında 8 Nisan'da hem Kıyı hem de Açık istasyon yüzey sularında Chl-a miktarı sırasıyla 0,16 ve 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak gözlenirken 10 Nisan'da her iki istasyonda Chl-a değerleri yaklaşık 2 kat artarak sırayla 0,30 ve 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ değerlerine ulaşmıştır. Bahsi geçen zaman diliminde her iki istasyonunda nehir girdilerinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Toplanan yağmur örneklerinde suda-çözünebilir azot değeri 60,0 μM 'ü geçerken fosfat içeriği 2,0 μM dolaylarında gözlenmiştir. Aynı örneklerdeki çözünür Fe derişimi 1,0 μM dolaylarında ölçülmüştür. Demir girdisinin üretim göz önüne alındığı zaman sınırlayıcı olmadığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde pigment derişimlerinin de arttığı belirlenmiştir. Örneğin, fukoksantin (Diatom) yaklaşık 2 kat artış göstermiştir. 24 Nisan yağmurundan sonra açık istasyonda gözlenen Chl-a değerleri 27 ile 30 Nisan tarihleri arasında 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'den 1,54'e çıkmıştır. Aynı olay esnasında Proklorokokus bollukları Chl-a değerlerinin eğilimde gözlenmiştir. Açık istasyonda yüzey sularında 27 Nisan günü Proklorokokus bolluğu 1,6 10^6 hücre/L'yken 30 Nisan günü 31,3 10^6 hücre/L seviyesine çıkmıştır.



Şekil 4.11.28. Kuzey Doğu Akdeniz üzerinde gözlenen yağış miktarları. (a) 10 Nisan 2015 ve (b) 23 Nisan 2015.

5. SONUÇ

PM₁₀, PM_{10-2,5}, ve PM_{2,5} kütleleri ve eşlik eden standart saplar sırasıyla 27±22,7, 17,1±19,8 ve 9,9±7,3 µg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Gözlenen PM₁₀'nun yaklaşık olarak % 63'ü iri parçacıklara eşlik ederken % 32'si ince taneli aerosollere eşlik etmektedir. En yüksek PM₁₀ derişimi 341,7 µg m⁻³ değeri ile 02 Mart 2014 günü gözlemlenirken % 93'nün iri parçacıklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Aynı gün, Ca²⁺ için belirlenen derişimler en yüksek değerine ulaşmaktadır. Sülfat, amonyum ve nitrat gibi ikincil aerosoller için belirlenen derişimler sırasıyla 2191±1813, 418±438 ve 1111±977 ng m⁻³. Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ ve NO₃⁻ konsantrasyonları 1065, 1496, 209, 1851 ve 2155 ng m⁻³ olarak belirlenirken suda-çözünebilen bu iyonların % 80'ninden fazlasının iri parçacıklara eşlik ettiği gözlenmiştir. Potasyum derişimleri 153 ng m⁻³ olarak ölçülürken sırasıyla % 50'sinin iri parçacıklarla ilgi olduğu tayin edilmiştir. Amonyum ve sülfatın % 95 ve % 70'nin ince taneli parçacıklardan kaynaklandığı gözlenirken derişimlerinin sırasıyla 509 ve 2826 ng m⁻³ olduğu hesaplanmıştır.

Yeni PM₁₀ ile tarihi veri seti karşılaştırıldığı zaman son on üç yıllık zaman zarfında, PM₁₀ kütle derişimin % 25 düştüğü gözlemlenmiştir. İki dönem arasında deniz tuzu derişimlerinde büyük fark gözlemlenmektedir. Bunun başlıca nedeni, örnekleme kulesinin dalga kıran liman bölgesinden daha sakin bir alana taşınması ve yüksekliğinin artırılması olabilir. Diğer bir dikkate değer değışim ise ikincil aerosollerin konsantrasyonlarının son 13 yıl içerisinde şiddetli düşüşler sergilemeleridir. EMEP'in (2016) yayınlamış olduğu rapor ikincil aerosol derişimlerin 1990'lar ile 2010'lar arasında % 50'lere varan düşüşler sergilediklerini ortaya koymuştur. Erdemli istasyonunda nssSO₄²⁻, NO₃⁻ ve NH₄⁺ için düşüşler sırasıyla % 55, % 42 ve % 51 olarak tespit edilmiştir.

PM₁₀ ve suda-çözünebilir iyonların derişimlerin bir günden diğerine çok büyük değışimler göstermektedir. Gözlenen günlük değışim bir kaç mertebeyi bulabilmektedir. Değışimlere hem sıcaklığı hem de yağışları etkisi gösterilmiştir. Örneğin, suda-çözünebilir sodyum, ince-tanecikli sülfat ve amonyum'un yağmurla gösterdikleri ilgileşim katsayıları sırasıyla 0,81, 0,66 ve 0,74 olarak tespit edilmiştir. Özellikle sıcaklıkla ince-taneli sülfat ve amonyum arasında güçlü ilgileşim katsayıları tespit edilmiştir, sırasıyla 0,79 ve 0,85. Gözlenen güçlü ilgileşim katsayıları bu ikincil aerosollerin gazdan parçacığa dönüşmesinde fotokimyanın (artan sıcaklıkla artan parçacık derişimi) etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

İri parçacıklara eşlik eden deniz tuzu menşeli Na⁺, Cl⁻ ve Mg²⁺ kendi aralarında güçlü ilgileşim katsayıları göstermektedir (r > 0,75). Bu güçlü ilgileşim katsayıları suda-çözünebilir Na⁺, Cl⁻ ve Mg²⁺ iyonlarının başlıca deniz tuzundan kaynaklandıklarını ortaya koymaktadır.

Sülfat ($r = 0,54$), potasyum ($0,61$) ve kalsiyum ($r = 0,42$) deniz tuzu iyonlarıyla ılımlı ilişim katsayıları gösterirken, derişimlerinin deniz tuzu oluşumundan etkilendiğine işaret etmektedir. Toprak kökenli kalsiyumla sülfat ($r = 0,84$) arasında güçlü bir ilişim katsayısı belirlenirken, kalsiyumla potasyum ($r = 0,60$), magnezyum ($0,55$) ve nitratla ($0,51$) ılımlı ilişim katsayıları tespit edilmektedir. Potasyum ve magnezyumla belirlenen katsayılar bu iyonların gözlenen derişimlerinin en azından bir kısmının toprak menşeli kaynaktan etkilendiğini ortaya koymaktadır. Ancak, sülfatla ve nitratla olan ilişim katsayıları, toprak kökenli alkalın parçacıklarla asidik sülfat ve nitrat türlerinin tepkimeye girdiklerini göstermektedir. İnce parçacıklara eşlik eden Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+} kendi aralarında güçlü ilişim katsayıları sergilemektedir ($r \geq 0,80$). Belirlenen güçlü ilişim katsayıları suda-çözünebilir Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+} iyonlarının başlıca deniz tuzundan kaynaklandıklarını göstermektedir. İkincil aerosoller sülfat ve amonyum kendi aralarında güçlü ilişim katsayısı ($r = 0,93$) ortaya koyarken, asidik sülfürik asidin bazik amonyak tarafından nötralize edildiğini göstermektedir.

Toz epizodlarının suda-çözünebilir iyon kompozisyonunun dramatik bir şekilde etkileyebileceği ortaya konmuştur. Toprak menşeli kalsiyum derişimi toz epizodlarında, tozsuz günlere kıyasla nerdeyse 4 kat daha yüksek gözlenmektedir. Benzer şekilde, ikincil aerosoller sülfat ve nitrat iyonları için de söylenebilir. Tozlu günlerdeki konsantrasyonlar, tozsuz günlerden nerdeyse 2 kat daha yüksek tespit edilmiştir. Bu asidik türlerin, bazik mineral parçacıklarıyla hem homojen hem de heterojen tepkimeler yoluyla zenginleşebilecekleri göstermektedir.

Suda-çözünebilir azot'un, suda-çözünebilir azot'a önemli katkılar yapabileceği gözlenmiştir. İri tanecikli parçacıklara SÇOA ve nitrat yaklaşık olarak aynı oranda katkı yaparken SÇTA'nın sırasıyla % 47,6 ve % 49,8'ini açıklamaktadır. Ne var ki, amonyumun SÇTA'a katkısı sadece % 2,8 olarak gözlemlenmiştir. İnce tanecikli parçacıklar göz önüne alındığı zaman, SÇTA'un büyük bir çoğunlunun (% 68) amonyumdan kaynaklandığı SÇOA'nın ve nitrat'ın ise sırasıyla % 28,1 ve % 6,4 katkılar yapabileceği tespit edilmiştir. SÇTA'a görece katkılar dikkate alındığı zaman, SÇOA ve nitratın % 29,3 ve % 31,7 katkılar yapabileceği ancak amonyumun SÇTA'un % 39'unu açıklayabileceği ortaya çıkmaktadır. Suda-çözünebilir ürenin SÇOA'ya önemli katkı yapacağı gözlenirken aerosolde % 17 yağmurda ise % 6. Aminoasit azotunun ise hem aerosolde hem de yağmurda önemli katkı yapmadığı tespit edilmiştir (binde 9'dan az).

Pozitif matriks faktör analizi SÇOA'nın % 77'sini açıklarken üre'nin % 26'sının tarımsal aktivitelerden kaynaklandığını göstermiştir. SÇOA'nın % 2'sini ikincil aerosoller açıklamıştır Üre'nin sırasıyla % 49'u nitrata eşli etmiştir ve alkalın üre ile asidik nitratin tepkime vermiş olabileceğine işaret etmektedir. SÇOA'nın % 10'u deniz tuzu aerosolleri ile ilişkili çıkarken asidik SÇOA ile bazik deniz tuzlarının tepkimesine atfedilebilir.

Suda-çözünabilir fosfor türleri arasında en yüksek aritmetik ortalama fosfat için belirlenirken bu türü sırasıyla trimetafosfat ve tripolifosfat takip etmektedir. Fosfat derişiminin 9 nmol m^{-3} a kadar ulaşabileceği gözlenirken tüm zaman serisi için aritmetik ortalama $1,63 \pm 1,44 \text{ nmol m}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Fosfat'ın yaklaşık % 63'ü iri parçacıklara eşlik ederken geriye kalan % 37'lik kısmın ince parçacıklara eşlik ettiği tespit edilmiştir. Suda-çözünabilir trimetafosfat ve tripolifosfat derişimleri 0,01-0,62 ve 0,01-0,52 nmol m^{-3} aralığında değişirken karşılık gelen aritmetik ortalamalar ve standart sapmalar sırasıyla $0,23 \pm 0,11$ ve $0,20 \pm 0,10 \text{ nmol m}^{-3}$ olarak gözlenmiştir. Suda-çözünabilir trimetafosfat'ın büyük bir bölümü (% 57) ince parçacıklardan kaynaklanırken tripolifosfat'ın % 70'i iri taneli parçacıklardan kaynaklanmaktadır. Yağmurda ölçülen fosfat için hacim ağırlıklı ortalama $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak hesaplanırken $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ ve $1,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

İz metal derişimlerinde şiddetli günlük derişimler gözlenmiştir. Özellikle toz olaylarının belirlenen derişimleri şiddetli etkilediği ortaya konmuştur. Toprak menşeli iz metaller (Al, Fe, Mn) mineral toz epizodları esnasında tozsuz günlere nazaran yaklaşık üç kat daha yüksek derişimler sergilemektedir. İnsan menşeli aerosol iz elementleri de benzer bir şekilde toz epizodları esnasında tozsuz günlere nazaran zenginleşme göstermektedirler. V, Cr, Co, Ni, As, Cd ve Pb derişimleri tozlu günlerde en az 1,5 kat daha yüksek gözlenirken Zn ve Cu 1,2 kat daha yüksek belirlenmiştir. Antropik elementlerde bu gibi zenginleşmeler: (a) mineral tozun taşınımı süresince insan menşeli parçacıklara yüzey oluşturması, (b) Akdeniz'in güneyinde yer alan ülkelerden salınan antropik aerosoller ve/veya (c) toz taşınım örüngüsüne bağlı olarak özellikle Avrupa, Balkanlar ve sanayileşmiş Marmara bölgesinden geçerken kirleticilerle yüklenmesi olarak öne sürülebilir.

Yağmur suyunda Al elementinin büyük bir kısmı anyonik formunda bulunmaktadır. V elementi ise nerdeyse her iki form arasında eşit bir şekilde dağılmıştır. Co, Zn ve As iz metalleri ise orta şiddette katyonik formunda bulunmaktadır. Geriye kalan tüm elementleri çözünür formları katyonik form tarafından domine edilmektedir. Aerosollerle yapılan türleştirme çalışmaları özellikle As için dramatik bir fark ortaya koymaktadır. Örneğin, aerosolde gözlenen anyonik/katyonik oranı yağmura kıyasla nerdeyse 100 kat daha yüksektir.

Denizsel üretim açısından major rol oynayan Fe'in ise % 55'i anyonik formda bulunmaktadır. İlki gerçekleştirilen bu tür çalışmaların kapsamlı yapı aydınlatmalarıyla birlikte yürütülüp bilimsel bilgilerin ve denizsel üretim üzerine etkilerinin detaylandırılması gerekmektedir.

Eş zamanlı yapılan parçacık ve gaz ölçümleri NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- ve öncü gazlarının derişimlerinde önemli mevsimler farklılıkları bulunmuştur. Yaz aylarında NH_4^+ ve SO_4^{2-} parçacıklarının artan fotokimya yansıma düşük yağış miktarları sonucunda dolayı yüksek derişimler ulaştığı tespit edilmiştir. NO_3^- ve $\text{HNO}_3(\text{g})$ derişimi eş zamanlı kış döneminde daha fazla bulunmuştur. Ayrıca hava kütlelerinin derişimleri ve dönüşüm süreçleri üzerinde etkisi açıkça görülmüştür.

Fosfat: $0,65 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, trimetafosfat: $0,06 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ve tripolifosfat: $0,09 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ kuru çökel akıları sergilerken fosfatın % 85'ini kuru çökelden kaynaklanmaktadır. Amonyum daha çok yaş çökel tarafından etkilenirken % 92'sini açıklamaktadır, Ancak, nitrat ve SÇOA akısı hem kuru (sırasıyla $10,0$ ve $9,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) hem de yaş (sırayla $10,8$ ve $11,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) çökelce nerdeyse eşit derecede etkilenmektedir. Molar N/P oranı kuru çökeltme (26) için yaş çökele (368) kıyasla yaklaşık 15 kat daha düşük gözlenirken, yaş çökeltin fosfatça daha eksik olduğuna işaret etmektedir. Atmosferik molar N/P oranların normal Redfield oranlarından oldukça saptığı ve fosforun azota oranla eksik olduğu ileri sürülebilir.

Fosfor ve azotun sırasıyla $3,1$ ve $12,6 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ yeni üretimi destekleyebileceği hesaplanacaktır. Fosforun kıyı ve açık sularda gözlenen toplam birincil üretime katkısının % $0,8$ ve % $1,7$ azotun ise % 3 ve % 7 bulunmuştur. Yeni üretim dikkate alındığında, atmosferik fosfor ve azot etkiler yaklaşık altı kat bir artış göstererek sırasıyla, % $5-11$ ve % $19-43$ katkılara ulaşabilmektedir. Diğer yandan, tabakalaşmanın olduğu yaz döneminde atmosferik akılar yeni üretim açısından daha önemli hale gelebilmektedir. Örneğin, Haziran-Ekim döneminde, fosfat yeni üretimin % 155 'ini karşılayabilirken atmosferik azot Kilikya Baseni'nde gözlemlenen yeni üretimin yaklaşık olarak 6 katına kadar destekleyebilmektedir. İz metallerin azota ve fosfora molar oranları dikkate alındığı zaman Co ve Cd iz metallerinin azota ve fosfora kıyasla oldukça eksik olduğu anlaşılmaktadır. Bu iki iz metalin sınırlayıcı rol oynama olasılıkları ileri sürülebilir.

Kıyı yüzey sularına eklenen hem antropik+mineral toz (DB) hem de esasen mineral toz (BB) denizsel birincil üretimi dört kata kadar Chl-a artışı göstererek etkilemiştir. Kıyı ve Açık istasyona eklenen her iki toz karşılaştırıldığı zaman birincil üretimin farklılık sergilediği gözlenmektedir. BB tozunun üretimi DB tozuna kıyasla daha fazla artırdığı tespit edilmiştir. Azot içerikleri arasında küçük bir fark belirlenmesine karşın her iki tozunda ziyadesiyle azot sağladığı anlaşılmaktadır. Örneğin, DB için molar N/P oranı 700 dolayında

seyrederken bu oran BB tozu için 200 dolaylarında belirlenmiştir. Diğer yandan, BB tozunun DB'ye oranla yaklaşık 2 kat daha fazla fosfor sağladığı anlaşılmaktadır (DB: 0,6 nM, BB: 1,2 nM). Böylelikle, aradaki bu üretim farkının fosforun kısmi katkısından kaynaklanabileceği sonucuna varılabilir. Süreye bağlı olarak fosfor derişimi girerek azalmıştır. Örneğin BB 5mg başlangıç değeri olan ~9 nM (BB5 mg) seviyelerinden deney sonunda 0,3 nM seviyelerine düşmüştür. Diğer yandan hem katyonik hem de anyonik Cu derişimleri deneyin sonuna kadar artış göstermiştir. Örneğin katyonik bakır 0,012 nM seviyelerinden 4 nM seviyelerine kadar ulaşmıştır. Tüm deneyler esnasında hem Sinokokokus hem de Proklorokokus bollukları 2. gündeki artışın ardından şiddetli azalışlar gösterirken Cu derişimleri tam tersi artmıştır. Bakırın toksik etki yapmış olabileceği ileri sürülebilir.

Seferler esnasında 8 Nisan'da hem Kıyı hem de Açık istasyon yüzey sularında Chl-a miktarı sırasıyla 0,16 ve 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak gözlenirken 10 Nisan'da her iki istasyonda Chl-a değerleri yaklaşık 2 kat artarak sırayla 0,30 ve 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ değerlerine ulaşmıştır. Bahsi geçen zaman diliminde her iki istasyonunda nehir girdilerinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Toplanan yağmur örneklerinde suda-çözünebilir azot değeri 60 μM 'ü geçerken fosfat içeri 2 μM dolaylarında gözlenmiştir. Aynı örneklerdeki çözünür Fe derişimi 1 μM dolaylarında ölçülmüştür. Demir girdisinin üretim göz önüne alındığı zaman sınırlayıcı olmadığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde pigment derişimlerinin de arttığı belirlenmiştir. Örneğin, fukoksantin (Diatom) yaklaşık 2 kat artış göstermiştir. 24 Nisan 2015 tarihinde yağın yağmurdan sonra açık istasyonda gözlenen Chl-a değerleri 27 ile 30 Nisan tarihleri arasında 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'den 1,54'e yükselmiştir. Aynı olay esnasında Proklorokokus bollukları Chl-a derişimlerine benzer şekilde artmıştır. Açık istasyonda yüzey sularında 27 Nisan günü Proklorokokus bolluğu 1,6 10^6 hücre/L'yken 30 Nisan günü 31,3 10^6 hücre/L seviyesine çıkmıştır. Açık istasyonda her hangi bir nehir etkisi gözlenmeyip atıfta bulunulan artışların atmosferik girdiden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Kaynakça

- Al-Momani, I. F., Aygün, S. ve Tuncel, G., 1998. "Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin." *Journal of Geophysical Research*, 103, (D7), 8287-8299.
- Alpert, P. and Ziv, B., 1989. "The Sharav cyclone: Observations and some theoretical considerations". *Journal of Geophysical Research*, 94, 18495-18514.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmayer, J., Karnieli, A. and Orlovsky, L., 2002. "Light Scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev Desert, Israel." *Journal of Geophysical Research*, 107(D2).
- Arimoto, R., 2001." Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition", *Earth-Science Reviews*, 54, 29-42.
- Arimoto, R., Duce, R.A. and Ray, B.J., 1989. Concentrations, sources and Air-Sea exchange of trace elements in the atmosphere over the Pacific Ocean. *Searex: The Sea/Air Exchange Program, Chemical Oceanography*, Vol. 10, edited by Riley, J.P. and Chester, R., Academic Press, 107-149.
- Ashbaugh, L., Malm, W., Sadeh, W., 1985. "A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park". *Atmospheric Environment* 19, 1263-1270.
- Avila, A., Alarcon, M. and Queralt-Mitjans I., 1998. "The chemical composition of dust transported in red rains its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia, Spain". *Atmospheric Environment*, 32, 179-191.
- Ayers, G.P. and Gras, J.L., 1991. "Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulfonate in marine air". *Nature*, 353, 834-835.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., Jacob, V., Colomb, A. and George, C., 2004. "Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2499-2512.
- Bakker, D.C.E., Watson, A.J. and Law, C.S., 2001. "Southern Ocean iron enrichment promotes inorganic carbon drawdown". *Deep-Sea Research II*, 48, 2483-2507.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C. and Mihalopoulos, N., 2003. "Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter." *Atmospheric Environment*, 37, 195-208.
- Bergametti, G., Dutot, A., Buat-Ménard, P., Losno, R. ve Remoudaki, E. 1989. "Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean." *Tellus B*, 41(3).
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R, Steiner, E., Chatenet, B., Buat- Menard, P., 1992. "Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean." *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 501-513.

Blake, R. E., O'Neil, J. R. & Surkov, A. V., 2005. "Biogeochemical cycling of phosphorus: insights from oxygen isotope effects of phosphoenzymes". *American Journal of Science*, 305, 596–620.

Blanchard, D.C. and Cipriano, R.J., 1983. "Sea spray production from bubbles". *Science*, 220, 1410.

Bonelli, P, Brage Mercazzan, G.M. and Cereda, E., 1996. Elemental composition and air trajectories of African dust transported in northern Italy, eds. S. Guerzoni and R. Chester, 275-283. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.

Bonnet, S. and Guieu, C., 2004. "Dissolution of atmospheric iron in seawater". *Geophysical Research Letters*, 31, L03303, doi:10.1029/2003GL018423.

Borbely-Kiss, I., Koltay, E., Szabo, Gy., Bozo, L. and Tar, K., 1999. "Composition and sources of urban and rural atmospheric aerosol in Eastern Hungary". *Journal of Aerosol Science*, 30, 369–391.

Boyd, P.W., Jickells, T., Law, C.S., Blain, S., Boyle, E.A., Buesseler, K.O., Coale, K.H., Cullen, J.J., Baar H.J.W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens N.P.J., Pollard, R., Rivkin, R.B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., Watson, A.J., 2007. "Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions". *Science*, 315, 612-616.

Brody, L. R. and Nestor, M. J. R., 1980. Handbook for Forecasters in the Mediterranean, Part 2. Regional forecasting aids for the Mediterranean Basin. Naval Environmental Prediction Research Facility (Technical Report TR 80-10), pp. VII-1; VII-13. Monterey, California..

Carbo, P., Krom, M.D., Homoky, W.B., Benning, L.G. and Herut, B., 2005. "Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin". *Deep-Sea Research II*, 52, 3041–3053.

Carlson, T.N. and Prospero, J.M., 1972. "The large-scale movement of Saharan air outbreaks over the North Equatorial Atlantic". *Journal of Applied Meteorology*, 11, 283-297.

Cesari D, Contini D, Genga A, Siciliano M, Elefante C, Baglivi F, Daniele L, 2012. "Analysis of raw soils and their re-suspended PM10 fractions: characterisation of source profiles and enrichment factors". *Appl Geochem* 27:1238–1246.

Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. & Warren, S. G., 1987. "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo, and climate". *Nature* 326, 655–661.

Chen, H., Chen, L., Chiang, Z., Hung, C., Lin, F., Chou, W., Gong, G., Wen, L., 2010. "Size fractionation and molecular composition of water-soluble inorganic and organic nitrogen in aerosols of a coastal environment". *J. Geophys. Res. Journal of Geophysical Research*, 115(D22).

Chen, Y., Mills, S., Street, J., Golan, D., Post, A., Jacobson, M., Paytan, A., 2007." Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater". *Journal of Geophysical Research*, 112, D04309, doi:10.1029/2006JD007858.

- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Corcoran, P., 1992. "The chemical character of the Western Mediterranean aerosol". *Water Pollution Reports*, 28, 495-504.
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G.R., Keyse, S. and Zhang, Z., 2000. "Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish Sea". *Atmospheric Environment*, 34, 949-958.
- Chester, R., Nimmo, M., Murphy, K. J. T. ve Nicolas, E., 1990. "Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean: data from a station on Cap Ferrat." *Water Pollution Research Reports*, vol.20 (ed: Martin J. M. and Barth H.), 597-612. Commission of the European Communities.
- Choi, J.C., Lee, M., Chun, Y., Kim, J. ve Oh, S., 2001. "Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea." *Journal of Geophysical Research*, 106, NO. D16, 18,067–18,074.
- Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Blain, S.P.G., Stanton, T.P., Coley, T.L., 1998. "IronEx-I, an in situ iron-enrichment experiment: Experimental design, implementation and results". *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45, 919-945.
- Cornell, S., Mace, K., Coeppicus, S., Duce, R., Huebert, B., Jickells, T., Zhuang, L.Z., 2001. "Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosols". *Journal of Geophysical Research* 106, 7973–7983.
- Costanza R., 1999. "The ecological, economic, and social importance of the oceans. *Ecological Economics*", Volume 31, Issue 2, November 1999, Pages 199-213.
- Dentener, F., Carmichael, F., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P., 1996. "Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere". *Journal of Geophysical Research* 101, 22869–22889.
- Desboeufs, K.V., Losno, R. and Colin, J.L., 2001. "Factors influencing aerosol solubility during cloud processes". *Atmospheric Environment*, 35, 3529-3537.
- Doğan, G., Güllü, G., Tuncel G., 2008. "Sources and source regions effecting the aerosol composition of the Eastern Mediterranean". *Microchemical Journal*, 88, 142-149.
- Doney, S.C., 2010. "The Growing Human Footprint on Coastal and Open-Ocean Biogeochemistry". *Science*, 328, 1512-1516.
- Dorling, S. R., Davies, T. D. and Pierce, C. E., 1992. "Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry—Method and applications". *Atmospheric Environment*, 26A, 2575-2581.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1998. "An overview of the HYSPLIT 4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition". *Australian Meteorological Magazine* 47,295-308.
- Duce R.A., 1995. "Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate". In: Charlson RJ, Heintzenberg J (eds) *Dahlem Workshop on Aerosol Forcing of Climate*. John Wiley, Chichester, pp 43–72.

Dulac, F., Buat-Ménard, P., Arnold, M., Ezat, U. ve Martin, D. (1987). “Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea: 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations.” *J. Geophys. Res.*, 92(D7). 8437.

EMEP programme (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe) data online, <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>.

EMEP, 2013. Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2011. Norwegian Meteorological Institute EMEP Rep. 1/2013, 205 pp.

Erduran, S. M. and Tuncel, S. G., 2001. “Gaseous and particulate air pollutants in the Northeastern Mediterranean Coast.” *Sci. Total Environ.*, 281, 205–215.

Estrada, M., 1996. “Primary production in the northwestern Mediterranean”. *Scientia Marina*, 60 (2), 55-64.

Formenti, P., Andreae, M. O., Andreae, T. W., Ichoku, C., Schebeske, G., Kettle, J., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Ptasinaky, J., Karnieli, A., and Lelieveld, J., 2001. “Physical and chemical characteristics of aerosols over the Negev Desert (Israel) during summer 1996”. *J. Geophys. Res.*, 106, 4871–4890, doi:10.1029/2000jd900556.

Giorgi, F., 2006. “Climate change hot-spots”. *Journal of Geophysical Research*, 33, L08707, doi:10.1029/2006GL025734.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A. and Ziveri, P., 1999. “The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea”. *Progress in Oceanography*, 44, 147-190.

Guerzoni, S., Malinaroli, E. and Chester, R., 1997. “Saharan dust input to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications”. *Deep-Sea Research II*, 44: 631-654.

Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G. and Leblond, N., 2002. “Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea”. *Geophysical Research Letters*, 29 (19), 1911 doi. 10.1029/ 2001GL014454.

Guieu C., Dulac, F., Desboeufs, K., Wagener, T., Pulido-Villena, E., Grisoni, Louis, J.-M., Ridame, C., Blain, S., Brunet, C., Bon Nguyen, E., Tran, S., Labiadh, M., Dominici, J.-M., 2010.” Large clean mesocosms and simulated dust deposition: a new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs”. *Biogeosciences*, 7, 2765-2784.

Guieu, C., Martin, J. M., Thomas, A. J. and Elbaz-Poulichet, F., 1991. “Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions”. *Marine Pollution Bulletin*, 22 (4), 176-183.

Guo, J., Rahn, K.A. and Zhuang, G., 2004.” A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing.” *Atmospheric Environment*, 38, 855–862.

Güllü, G. H., Ölmez, I., Aygün, S. ve Tuncel, G., 1998. “Atmospheric trace element concentrations over the Eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability.” *Journal of Geophysical Research*, 103, D17, 21943-21954.

Güllü, G., Güray, D., Tuncel, G., 2005. "Atmospheric trace element and major ion concentrations over the Eastern Mediterranean Sea: identification of anthropogenic source regions". *Atmospheric Environment* 39, 6376–6387.

Hanko, V. ve Rohrer, J. (2004). "Determination of amino acids in cell culture and fermentation broth media using anion-exchange chromatography with integrated pulsed amperometric detection." *Analytical Biochemistry*, 324(1), 29-38.

Hauck, H., Berner, A., Frischer, T., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Heidam, N.Z., Christensen, J., Wahlin, P. and Skov H., 2004. "Arctic atmospheric contaminants in NE Greenland: levels, variations, origins, transport, transformations and trends 1990–2001". *The Science of the Total Environment*, 331, 5–28.

Herut, B., Collier, R., and Krom, M. D., 2002. "The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean." *Limnol. Oceanogr.*, 47, 870–878.

Herut, B., Krom, M.D., Pan, G. ve Mortimer, R., 1999. "Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes, and possible impact." *Limnology and Oceanography*, 44, 1683–1692.

Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. and Krom, M.D., 2001. "Dry deposition at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes". *Atmospheric Environment*, 35, 803-813.

Herut, B., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R. F. C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T. and Thingstad, T. F., 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations. *Deep-Sea Research II*, 52, 3024–3040.

Ho, K., Ho, S. S., Huang, R., Liu, S., Cao, J., Zhang, T., Chuang H., Chan C.S., Hu D., Tian, L., 2015. "Characteristics of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter in the continental area of China". *Atmospheric Environment*, 106, 252-261.

Ho, T.Y., Quigg, A., Finkel, Z.V., Milligan, A.J., Wyman, K., Falkowski, P.G., Morel, F.M.M., 2003. "The Elemental Composition of some Marine Phytoplankton". *Journal of Physiology*, 39, 1145-1159.

Hopke, P. K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P. and Cohen, D., 1997. "Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM₁₀ Sampler". *Aerosol Science and Technology*, 27, 726-735.

Jeffrey, S.W.; Mantoura, R.F.C 1997. "Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods." 661. Wright, S.W. (Ed.), *Monographs on Oceanographic Methodology*, 10. UNESCO Publishing: Paris. ISBN 92-3-103275-5.

Jiann, K.T. and Presley, B.J., 2002. "Preservation and Determination of Trace Metal Partitioning in River Water by a Two-Column Ion Exchange Method". *Analytical Chemistry*, 74, 4716-4724.

Karaca, F., Anil, I., Alagha, O., 2009. "Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM₁₀ profile of a megacity". *Atmospheric Environment*, 43, 5713-5722.

- Karakaş, D., 1999. "Determination of European contribution on the aerosol composition in the Black Sea basin and investigation of transport mechanism". Ph.D. thesis. Middle East Technical University, Department of Chemistry, Ankara, Turkey.
- Karl, D.M. and Tien, G., 1992. "A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments". *Limnology and Oceanography*, 37, 105-116.
- Keene, W., Montag, J., Maben, J., Southwell, M., Leonard, J., Church, T., Moody, J., Galloway, J., 2002. "Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America". *Atmospheric Environment*, 36(28), 4529-4540.
- Kindap, T., Unal, A., Chen, S.H., Hu, Y., Odman, M.T., Karaca, M., 2006. "Long-range aerosol transport from Europe to Istanbul, Turkey". *Atmospheric Environment*, 40, 3536-3547.
- Kocak, M., Kubilay, N., Tuğrul, S., Mihalopoulos N., 2010. "Atmospheric nutrient inputs to the northern levantine basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs." *Biogeosciences*, 7, 4037–4050.
- Koçak M., Nimmo, M., Kubilay, N. and Herut, B., 2004a. Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 38, 2133-2144.
- Koçak, M., 2015. "Solubility of Atmospheric Nutrients over the Eastern Mediterranean: Comparison between pure-water and sea-water, implications regarding marine production". *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Volume: 15, 1-2, 1-13.
- Koçak, M., Kubilay, N. and Mihalopoulos, N., 2004b. "Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport." *Atmospheric Environment*, 38, 2067-2077.
- Koçak, M., 2006. "Comprehensive chemical characterization of aerosols in the Eastern mediterranean: Sources and long range transport", Phd Thesis, Middle East University, Institute of Marine Sciences, Mersin.
- Koçak, M., Kubilay, N., Herut, B., Nimmo, M., 2007a. Trace metal solid state speciation in aerosols of the Northern Levantine Basin, East Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 239-257.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007b. "Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the Northeastern Mediterranean." *Atmospheric Environment*, 41, 7351-7368.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007c. Contributions of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41, 3806-3818.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009. "Source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere." *Atmospheric Research*, 92, 464-474.
- Koçak, M., N. Mihalopoulos, E. Tutsak, C. Theodosi, P. Zampas, and P. Kalegeri, 2015. PM₁₀ and PM_{2.5} composition over the Central Black Sea: Origin and seasonal variability. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 18 076–18 092, doi:10.1007/s11356-015-4928-2.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Seguret, M.J.M., Herut, B., Kallos, G., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., Nimmo, M., 2012. "Influence of mineral dust transport on the chemical composition and physical properties of the Eastern Mediterranean aerosol". *Atmospheric*

Environment 57, 266-277.

Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, A. and Stavrakaki, S., 2001. On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 805–817.

Krom, M.D., Kress, N., Brenner, S. and Gordon, L.I., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the Eastern Mediterranean-Sea. *Limnology and Oceanography*, 36, 424–432.

Kubilay, N. and Saydam, C., 1995. “Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean: concentration, sources and temporal variability.” *Atmospheric Environment*, 29, 2289-2300.

Kubilay N., Nickovic S., Moulin C. and Dulac F., 2000. “An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean.” *Atmospheric Environment*, 34, 1293-1303.

Kubilay, N., Koçak, M., Çokacar, T. and Oğuz, T., 2002. “Influence of Black Sea and local biogenic activity on the seasonal variation of aerosol sulfur species in the eastern Mediterranean atmosphere”. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, NO. 4, 1079, doi:10.1029/2002GB001880.

Kubilay, N., Oğuz, T., Koçak, M., 2005. Ground-based assessment of Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) data for dust transport over the northeastern Mediterranean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB1022.

Kuloğlu, E., Tuncel, G., 2005. “Size Distribution of Trace Elements and Major Ions in the Eastern Mediterranean Atmosphere”. *Water, air, and soil pollution*, 167, 221- 241.

Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J. and Ziereis, H., 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298,794-798.

Lipfert, F., 1994. “Filter artifacts associated with particulate measurements: recent evidence and effects on statistical relationships”. *Atmospheric Environment*, 28, 3233-3249.

Lowenthal, D.H., Chow, J.C., Mazzer, D. M., Watson, J.G. and Mosher, B.W., 2000. “Aerosol vanadium at McMurdo Station, Antarctica: implications for Dye 3, Greenland”. *Atmospheric Environment*, 34, 677-679.

Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin and J. Morelli, 1986. “Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean”. *Nature*, 321, 427-428.

Luria, M., M. Peleg, G. Sharf, D. S. Tov-Alper, N. Spitz, Y. Ben Ami, Z. Gawii, B. Lifschitz, A. Yitzchaki and I. Seter, 1996. “Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region”. *Journal of Geophysical Research*, 101, 25917-25930.

Mace KA, Duce RA, Tindale NW. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania Australia. *J Geophys Res-Atmos* 2003b;108:4338. doi:10.1029/2002JD003051. atmospheric dust. *Journal of Geophysical Research*, 108, NO.

D10, 4320.

Mace, K.A., Kubilay, N. and Duce, R.A., 2003a. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust. *Journal of Geophysical Research*, 108, NO. D10, 4320, doi:10.1029/2002JD002997.

Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Maenhaut, C. L. W., McGee, K.A., Okin, G. S., Siefert, R. L., Tsukuda, S., 2008. “Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and Anthropogenic impacts”. *Global Biogeochem. Cy.*, 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240.

Mamane, Y. and Gottlieb, J., 1989. “Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides”. *Journal of Aerosol Science*, 20, 303-311.

Mamane, Y. and Gottlieb, J., 1992. “Nitrate formation on sea-salt and mineral particles-a single particle approach”. *Atmospheric Environment*, 26A, 1763-1769.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Koçak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. “Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity.” *Limnology and Oceanography*, 48, 1557–1568.

Markovic, M.Z., VandenBoer, T.C. and Murphy, J.G. (2012). Characterization and Optimization of an Online System for the Simultaneous Measurement of Atmospheric Water-soluble Constituents in the Gas and Particle Phases. *J. Environ. Monit.* 14: 1872–1874.

Martinez-Garcia, A., Rosell-Mele, A., Jaccard, S.L., Geibert, W., Sigman, D.M., Haug, G.H., 2011. “Southern Ocean dust-climate coupling over the past four million years”. *Nature*, 476, 312-315.

Medinets, V. I., 1996. “Shipboard derived concentrations of sulphur and nitrogen compounds and trace metals in the Mediterranean aerosol”. *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean*, S. Guerzoni and R. Chester, Eds., Kluwer Academic Publishers, 359–368.

Mehta A. V. and Yang S. Precipitation climatology over Mediterranean Basin from ten years of TRMM measurements. 2008, *Adv. Geosci.*, 17, 87–91.

Menzel, D.W. and J.P. Spaeth, 1962. “Occurrence of ammonia in Sargasso Sea water and in rain water at Bermuda”. *Limnol. Oceanogr.*, 7, 159-162.

Meyer J.S., 2002. “The utility of the terms “bioavailability” and “bioavailable fraction” for metals”. *Marine Environmental Research*, 53, 417-423.

Migon, C., and Nicolas, E., 1998.” Effects of antipollution policy on anthropogenic lead transfers in the Ligurian Sea”. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 775–779.

Migon, C., Sandroni, V. ve Béthoux, J. 2001. “Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest mediterranean under oligotrophic conditions.” *Marine Environmental Research*, 52(5), 413-426.

Mihalopoulos, N., Kerminen, V.-M., Kanakidou, M., Berresheim, H., Sciare, J., 2007. “Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: a modelling approach”. *Atmospheric Environment* 41, 6860e6871.

- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S. and Bousquet, P., 1997. "Tropospheric aerosol ionic composition in the E. Mediterranean region". *Tellus*, 49B, 1-13.
- Mishra, V.K., Kim, K.H., Hong, S. and Lee, K., 2004. "Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula". *Atmospheric Environment*, 38, 4069-4084.
- Morales-Baquero, R., Pulido-Villena, E., Reche, I., 2006. "Atmospheric inputs of phosphorus and nitrogen to the southwest Mediterranean region: Biogeochemical responses of high mountain lakes". *Limnol. Oceanogr.* 51:830–837. doi:10.4319/lo.2006.51.2.0830
- Morel, F.M.M., Price, N.M., 2003. "The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans". *Science* 300, 944–947.
- Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. And Dulac, F., 1998. "Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere". *Journal of Geophysical Research*, 103, 13137-13144.
- Nie, W., Wang, T., Gao, X., Pathak, R.K., Wang, X., Gao, R., Zhang, Q., Yang, L., and Wang, W. X., 2010. "Comparison among filter-based, impactor-based and continuous techniques for measuring atmospheric fine sulfate and nitrate", *Atmospheric Environment*, 44, 4396–4403.
- Nimmo, M. and Chester, R., 1993. "The chemical speciation of dissolved nickel and cobalt in Mediterranean rainwaters". *Science of The Total Environment*, 135, 153-160.
- O'Dowd C.D, Smith M.H, Consterdine I.E. and Lowe J.A., 1997. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulfur cycle: A short review. *Atmospheric Environment*, 31, 73–80.
- Özsoy T. ve Saydam C., 2001. "Iron speciation in precipitation in the North-Eastern Mediterranean and Its relationship with Saharan Dust." *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40, 41-76.
- Paatero, P., 2007. User's Guide for Positive Matrix Factorization Programs PMF2 and PMF3, Part 1–2: tutorial. University of Helsinki, Helsinki, Finland.
- Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E., Aurela, M., Andersen, H.V., Grundahl, L., Ferm, M., Persson, K., Karlsson, V., Reissell, A., Royset, O., Floisand, I., Oyola, P. and Ganko, T., 1999. "Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen species". *Journal of Aerosol Science*, 30, 247–263.
- Paytan, A., Mackey, K.R.M., Mackey, Chen, Y., Lima, I.D., Doney, S.C., Mahowald, N., Labiosa, R., Post, A.F., 2009. "Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 4601-4605.
- Pitta, P., Stambler, N., Tanaka, T., Zohary, T., Tselepidis, A., and Rassoulzadegan, F., 2005. "Biological response to P addition in the Eastern Mediterranean Sea: the microbial race against time". *Deep-Sea Res. Pt. II*, 52, 2961–2974.
- Prospero, J. M., 1981. "Eolian transport to the World Ocean. In the Oceanic Lithosphere". *The Sea*, Vol. 7, C, Emiliani, editor, Wiley Intersciences, N.Y., 801-874.
- Prospero, J. M., 1999. "Assessing the impact of advected African dust on air quality and health in the eastern United States". *Human and Ecological Risk Assessment*, 5, 471-479.

Prospero, J.M., Barret, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R.A., Galloway, J.N., Levy, H., Moody, J. and Quin, P., 1996. "Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin". *Biogeochemistry*, 25, 27-73.

Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E. and Gill, T.E., 2002. "Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS-7 total ozone mapping spectrometer". *Reviews of Geophysics*, 40, 1, 1-31.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Baltensperger, U., Brüggemann, E., Charron, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P. and Raes, F., 2002. "A European Aerosol Phenomenology". <http://ccu.ei.jrc.it/ccu/>.

Raes, F., van Dingenen, R., Vignati, E., Julian Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H. and Adams, P., 2000. "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere." *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240.

Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T. and Rosenfeld, D., 2001. "Aerosols, climate, and the hydrological cycle". *Science*, 294, 2119–2124.

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A. Kallos, G. and Kakaliagou, O., 2001. "Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain". *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.

Rosenfeld, D., 2000. "Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution". *Science*, 287, 1793– 1796.

Salma, I., Balashazy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W. and Zaray, G., 2002. "Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system". *Aerosol Science*, 33, 119–132 .

Saltzman, E.S., Savoie, D.L., Prospero, J.M. and Zika, R.G., 1986. "Methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations". *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 227-240.

Sandroni, V. and Migon, C., 1997. "Significance of trace metal medium-range transport in the western Mediterranean". *Science of the Total Environment*, 196, 83-89.

Saydam, A.C. and Senyuva, H.Z., 2002. "Deserts: can they be the potential suppliers of bioavailable iron?" *Geophysical Research Letters*, Vol. 29, NO. 11, 10.1029/2001GL013562.

Schaap, M., Mueller, K. and ten Brink, H.M., 2002. "Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data". *Atmospheric Environment*, 36 (8), 1323–1335.

Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Mueller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitzinger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U. and ten Brink, H.M., 2004. "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL". *Atmospheric Environment*,

38, 6487-6496.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From pollution to climate change*. Wiley-Interscience, New York.

Spokes, L. J. and Jickells, T. D., 2005. "Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters?". *Cont. Shelf Res.*, 25, 2022–2035.

Spokes, L. J., Jickells, T. D. and Lim, B., 1994. "Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A Laboratory study". *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 3281-3287.

Tecer, L.H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Süren, P., Zararsız, A., Kırmaz, R., 2012. "Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere". *Atmospheric Research*, 118, 153-169.

Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A., Mihalopoulos, N., 2010. "The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater". *Marine Chemistry*, 120, 154-163.

Tsai, C.J. and Perng, S.N., 1998. "Artifacts of ionic species for hi-vol PM10 and PM10 dichotomous samplers". *Atmospheric Environment*, 32 (9), 1605-1613.

Tuomi, T.Y., Hopke, P. K., Paatero P., Basunia, M.S., Landsberger, S., Viisanen, Y. and Paatero, J., 2003. "Atmospheric aerosol over Finnish Arctic: source analysis by the multilinear engine and the potential source contribution function". *Atmospheric Environment*, 37, 4381-4392.

Turekian, K. K., 1976: *Oceans*. Prentice-Hall, 149 pp.

Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea — a sensitive ecosystem? *Progress in Oceanography*, 44, 387–400.

Türküm, A., Pekey, H., Pekey, B., Tuncel, G., 2008. Investigating relationships between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey. *Atmospheric Research*, 89, 315-323.

Underwood, G.M., Song, C. H., Phadnis, M., Carmichael, G.R. and Grassian, V.H., 2001. "Heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study". *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18,055– 18,066.

Usher, C. R., Michel, A. E. and Grassian, V. H., 2003. Reactions on mineral dust. *Chemical Reviews*, 103, 4883-4939.

VandenBoer, T.C., Markovic, M.Z., Petroff, A., Czar, M.F., Borduas, N., Murphy, J.G., 2012. "Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection". *Journal of Chromatography A*, 1252, 74-83.

Viana, M., Pandolfi, M., Minguillon, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., 2008. "Inter-comparison of receptor models for PM sources apportionment: case study in an industrial area". *Atmospheric Environment* 42, 3820–3832.

- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E. and Rodríguez, S., 2002. "Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network". *Atmospheric Environment*, 36, 5861-5875.
- Violaki K, Zarbas P, Mihalopoulos N.,2010. "Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: fluxes, origin and biogeochemical implications. *Mar. Chem.*, 120:179–86.
- Violaki, K. and Mihalopoulos, N., 2010. "Water-soluble organic nitrogen (WSO_N) in size-segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean". *Atmospheric Environment*, 44, 4339-4345.
- Violaki, K., & Mihalopoulos, N., 2011. "Urea: An important piece of Water Soluble Organic Nitrogen (WSO_N) over the Eastern Mediterranean". *Science of The Total Environment*, 409(22), 4796-4801.
- Washington, R., Todd, M., Middleton, N.J. and Andrew S. Goudie, A.S., 2003. "Dust-storm source areas determined by the Total Ozone Monitoring Spectrometer and surface observations". *Annals of the Association of American Geographers*, 93, 2, 297–313.
- Wedepohl, K.H., 1995. "The composition of the continental crust." *Geochemica Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- Wen, L.S., Jiann, K.T., Santschi, P.H., 2006. "Physicochemical speciation of bioactive trace metals (Cd, Cu, Fe, Ni) in the oligotrophic South China Sea". *Marine Chemistry*, 101, 104-129.
- Wieprecht, W., Brüggemann, E., Müller, K., Acker, K., Spindler, G., ten Brink, H.M., Hitzengerger, R., and Maenhaut, W.: INTERCOMP2000: Ionic constitution and comparison of filter and impactor samples and its analysis, 2004, *Atmos. Environ.*, 38, 6477–6486.
- Yatkin, S. and Bayram, A., 2008. "Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey". *Science of The Total Environment*, 390, 109–123.
- Yılmaz, A. and Tuğrul, S., 1998. "The effect of cold- and warm-core eddies on the distribution and stoichiometry of dissolved nutrients in the northeastern Mediterranean", *J. Mar. Sys.*, 16, 253–268.
- Yücel, N., 2013. Monthly changes in primary and bacterial productivity in the north-eastern Mediterranean shelf waters. Ph. D. thesis, Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences, Erdemli, Turkey.
- Zamora, L. M., Prospero, J. M., & Hansell, D. A., 2011. "Organic nitrogen in aerosols and precipitation at Barbados and Miami: Implications regarding sources, transport and deposition to the western subtropical North Atlantic". *J. Geophys. Res. Journal of Geophysical Research*, 116(D20).
- Zhang, D. and Iwasaka, Y., 2001."Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere". *Geophysical Research Letters*, 28, No.18, 3613-3616.
- Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M. and Wexler, A.S., 1999. "Formation of nitrate and non sea salt sulfate on coarse particles". *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. MUSTAFA KOÇAK
Proje No:	113Y107
Proje Başlığı:	Doğu Akdeniz'deki Atmosferik Parçacıkların, Kuru ve Yaş Çökellerin Kimyasal Karakterinin Belirlenmesi ve Türleştirilmesi: Menşee, Kaynak Bölgeler, Biyo-Kullanılabilirlik ve Atmosferik Girdilerin Denizsel Üretime Etkisi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	SÜLEYMAN TUĞRUL, ZAHİT UYSAL
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. DENİZ BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/09/2013 - 15/03/2016
Onaylanan Bütçe:	376924.0
Harcanan Bütçe:	347275.54
Öz:	<p>Ocak 2014 ve Nisan 2015 tarihleri arasında yoğun aerosol (iri, ince ve bulk) ve yağmur örneklemeleri yapılmıştır. Atmosferik parçacıkların kütle derişimleri, suda-çözünebilir majör türler, suda-çözünebilir organik azot, üre ve aminoasit konsantrasyonları belirlenmiştir. Son on yılda partikül madde kompozisyonun belirgin bir şekilde değiştüğü gözlenirken özellikle ikincil aerosoller sülfat, amonyum ve nitrat derişimlerinin % 50'lere varan düşüşler sergiledikleri belirlenmiştir. Suda-çözünebilir organik azot'un hem atmosferik parçacık modunda (% 37) hem de yağmurda (% 29) suda-çözünebilir inorganik azotlar kadar katkı yapabileceği bulgulanmıştır. Tespit edilen üre derişimlerinin aerosol ve yağmurda organik azota sırasıyla % 17 ve %6 katkı yaptığı bulunurken aminoasit azot katkılarının pek önemli olmadığı gözlenmiştir. Polifosfatların suda-çözünebilir fosfatlara % 20'ler seviyesinde katkı yapabileceği anlaşılırken göz ardı edilemeyecekleri ortaya konmuştur. Suda-çözünebilir organik büyük bir kısmının tarımsal aktivitelerden kaynaklandığı ama ürenin hem mineral toz hem de tarımsal menşee sahip olduğu bulgulanmıştır. Fosforun iki ana kaynağı olduğu, mineral toz (% 34) ve tarımsal (% 33), anlaşılır. Alüminyum iz metalinin büyük bir kısmı anyonik formunda gözlenirken demirin anyonik formunun katyonik formuna kıyasla 1.2 kat daha yük olduğu görülmüştür. Hem Kıyı hem de Açık istasyonlardan elde edilen yüzey sularına iki değişik içeriğe sahip toz eklenmiştir. Deneylerin süresince klorofil miktarının artış sergilediği gözlenirken fosforun ortamdaki çekilerek 0.3 nM seviyelerine düşürüldüğü tespit edilmiştir. Seferler esnasında 10 Nisan ve 29-30 Nisan tarihlerinde yüzey sularda tespit edilen Chl-a artışının yağın yağmurlarla ilişkili olabileceği gösterilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Aerosol, yağmur, azot ve fosfor türleri, iz metallerin türleştirilmesi, atmosferik akılar, üretim
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır