

Doğu Akdeniz Bölgesindeki Aerosollerin İklİmsel Önemi

Proje No: 105Y368-GSRT

Prof. Dr. Nilgün KUBİLAY
Dr. Mustafa KOÇAK

MAYIS 2009

ERDEMLİ-MERSİN

ÖNSÖZ

Doğu Akdeniz atmosferindeki yüksek aerosol yoğunluğunun önemli bir çevresel etki potansiyeline sahip olduğu Türkiye ve Yunanistan gibi bölgeyi çevreleyen ülkelerde gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar ile gösterilmiştir. Bu araştırmaların sonucunda aerosollerin bölgede iklim, hava kalitesi, atmosferden denizel ortama materyal taşınması ve hidrolojik döngü üzerinde etkili olduğu veriler ile ispatlanmıştır. Ancak elde edilen verilerin miktarı ve niteliği iklim modellerinin bölgesel ölçekte güvenilir sonuçlar vermesi için yetersiz kalmıştır. Burada final raporu sunulan projede Orta Doğu Teknik Üniversitesi-Deniz Bilimleri Enstitüsü ve Girit Üniversitesi-Kimya Bölümünün işbirliği kapsamında doğu Akdeniz aerosollerini araştırılmıştır. Proje süresince yürütülen ikili işbirliği kapsamında Ek'de sunulan iki adet makale ve bir adet konferans bildirisi üretilmiştir. Ayrıca bu süreçte her iki grubunda ortak olduğu ve FP7 kapsamında desteklenen bir AB projesinde yer alınmıştır.

Proje kapsamında ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü (ODTÜ-DBE) kampüsünde ve Girit Adasında 2003 yılı içerisinde eş zamanlı toplanmış aerosol numunelerine ait veriler analiz edilmiştir. Ayrıca ODTÜ-DBE'ye ait araştırma gemisi R/V BİLİM II ile Avrupa Birliği destekli SESAME projesi kapsamında gerçekleştirilen deniz seferleri süresince Akdeniz, Ege Denizi, Marmara ve Karadeniz atmosferlerinden aerosol örnekleri toplanmış, analizleri gerçekleştirilerek sonuçları yorumlanmıştır.

Proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Yunanistan Kalkınma Bakanlığı-Araştırma ve Teknoloji Genel Sekreterliği (GSRT) arasındaki ikili işbirliği protokolü çerçevesinde her iki kurum tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER	iv
TABLolar	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Küresel Ölçekte Aerosol Araştırmalarının Önemi	1
1.2.Akdeniz Bölgesinde Aerosol Araştırmalarının Önemi	5
2.GEREÇ VE YÖNTEM	8
3. BULGULAR	10
3.1 Erdemli ve Finokalia İstasyonlarına ait 2003 Yılı Verileri	10
4.TARTIŞMA	16
4.1. 2003 Yılına Ait Verilerin Değerlendirilmesi	16
4.2. Aerosollerin 2003 Yılına Ait Optik Özellikleri.....	21
4.3. Suda Çözünebilir İyonlar ile Aerosol Optik Kalınlıklar ve Angström Katsayısı Arasındaki İlişkiler	23
4. 4. Mart-Mayıs ve Eylül-Ekim 2008 Yılına Ait Verilerin Değerlendirilmesi.....	24
5. ÖNERİLER.....	28
6.REFERANSLAR.....	29
EKLER.....	32

ŞEKİLLER

Şekil 1. Eylül 2000 dönemine ait MODIS uydusu verileri ile türetilmiş AOT'nin küresel dağılımı (KAUFMAN ve diğ., 2002). (a) İnce tanecikli aerosollere ait AOT; (b) Kaba tanecikli aerosollere ait AOT.	2
Şekil 2. Endüstriyel devrim öncesi (1750) ile günümüz (1990 ların ikinci yarısından 2000'lere uzanan dönem) atmosfer bileşenlerinin (gazlar ve aerosoller) miktarlarındaki, arazi kullanımındaki ve güneş ışıma miktarlarındaki değişimlerin neden olduğu radyasyon zorlanmaları (IPCC, 2001).	3
Şekil 3. Atmosferin tepesinde aerosollerin neden olduğu soğuma etkisinin küresel dağılımı (a) Ocak, (b) Temmuz (HATZIANASTASSIOU ve diğ., 2004).....	4
Şekil 4. Küresel AERONET ölçüm ağına ait istasyonların lokasyonları.....	5
Şekil 5. (a) Yaz mevsimine ait toplam aerosol optik kalınlığı (AOT) (b) deniz tuzuna ait AOT;(c) çöl tozuna ait AOT; (d) karasal (antropojenik) emisyonlardan kaynaklanan aerosollere ait AOT (BARNABA ve GOBBI, 2004).	6
Şekil 6. 2001 Ağustos ayına ait (a) aerosol optik kalınlığı; (b) sera gazları ve aerosollerin neden olduğu radyasyon değişimi; (c) ince (fine) ve kaba (coarse) tanecik boyutuna sahip aerosollerin kimyasal bileşimi (LELIEVELD ve diğ., 2002).....	7
Şekil 7. Aerosol örneklerinin toplandığı istasyonların lokasyonları.....	8
Şekil 8. SESAME projesi kapsamında BİLİM II gemisi ile gerçekleştirilen araştırma seferlerinin rotası.	9
Şekil 9. Erdemli istasyonunda bulunan güneş fotometresi.	10
Şekil 10. Erdemli ve Finokalia istasyonları atmosferine ait aerosollerin suda çözülebilir iyonların mevsimsel zaman serileri (a) Na^+ ; (b) Cl^- ; (c) Mg^{2+} ; (d) Br^- ; (e) nssCa^{2+} ; (f) nssK^+ ; (g) nssSO_4^{2-} ; (h) NO_3^- ; (i) NH_4^+ ve (j) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	17
Şekil 11. 4 Nisan 2003 tarihine ait Erdemli için (a) geri yörüngeler, (b) TOMS Aerosol Index (AI) ve (c) MODIS uydu resmi.	18
Şekil 12. 12-19 Mayıs 2003 tarihine ait kompozit TOMS Aerosol Index (AI).	19
Şekil 13. Erdemli ve Finokalia istasyonları için türetilen aerosol optik kalınlıkların (AERONET: 440, 870 ve 1020 nm, MODIS: 550 nm) ve angström katsayıların ($\alpha_{440-870}$) aylık ortalamaları.....	21
Şekil 14. MODIS Aerosol optik kalınlıkları ile AERONET aerosol optik kalınlıklarının (AOT) karşılaştırılması. (a) Erdemli ve (b) Finokalia. Siyah çizgiler regresyon eğrilerini ve kesikli çizgiler regresyon eğrisinden MODIS AOT'ye karşılık gelen teorik değerlere MODIS AOT'nin standart sapmasının (Erdemli: %50 ve Finokalia: %56) eklenip ve değerlerden çıkarılarak hesaplanan rakamlara karşılık gelmektedir.	22
Şekil 15. MODIS Aerosol optik kalınlıkları ile AERONET aerosol optik kalınlıklarının karşılaştırılması. (a) Erdemli ve (b) Finokalia.....	23
Şekil 16. nssSO_4^{2-} ve AOT_{440} arasındaki bağıntı. (a) Erdemli ve (b) Finokalia.....	23
Şekil 17. Gözlenen PM_{10} konsantrasyonlarına kaynakların göreceli katkısı. MT: Mineral Toz; DT: Deniz Tuzu; IK: İyonik Kütle; OC: Organik Karbon; EC: Elemental Karbon.....	26
Şekil 18. 11 Nisan 2008 gününe ait OMI-Aerosol Index (a) ve 3 günlük hava kütlelerinin geri yörüngeleri (b).	27

TABLÖLAR

Tablo 1. Erdemli ve Finokalia'dan eş zamanlı toplanan aerosol örneklerinde belirlenen suda çözülebilir iyon konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler. (Tablodaki tüm konsantrasyonlar $\mu\text{g m}^{-3}$ cinsinden sunulmuştur).....	11
Tablo 2. Erdemli ve Finokalia istasyonlarında belirlenen aerosol optik kalınlıkları ve Angström katsayıları için istatistiksel özet. 1 ve 2 sırası ile yer ölçümleri (AERONET) ve uzaktan algılama (MODIS) yöntemlerini simgelemektedir.	12
Tablo 3a. Mart-Mayıs 2008 döneminde gerçekleştirilen deniz seferinde toplanan aerosol numunelerine ait PM_{10} , iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler (Sefer rotası Şekil 8'de sunulmuştur). PM_{10} konsantrasyonları $\mu\text{g m}^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m^{-3} cinsinden sunulmuştur.....	13
Tablo 3b. Eylül-Ekim 2008 döneminde gerçekleştirilen deniz seferinde toplanan aerosol numunelerine ait PM_{10} , iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler (Sefer rotası Şekil 8'de sunulmuştur). PM_{10} konsantrasyonları $\mu\text{g m}^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m^{-3} cinsinden sunulmuştur.....	13
Tablo 3c. Eylül-Ekim 2008 döneminde Erdemli'de toplanan aerosol numunelerine ait PM_{10} , iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler. PM_{10} konsantrasyonları $\mu\text{g m}^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m^{-3} cinsinden sunulmuştur.....	13
Tablo 4. Suda çözünebilir iyonlar arasındaki karşılıklı bağıntı (a) Erdemli ve (b) Finokalia. Kuvvetli korelasyon katsayıları gri ile vurgulanmıştır.....	20
Tablo 5. Sefer-I,II ve Erdemli'de elde edilen verilerin Finokalia verileri ile karşılaştırılması. PM_{10} konsantrasyonları $\mu\text{g m}^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m^{-3} cinsinden sunulmuştur. * SMOLIK ve diğ., (2003); °BARDOUKI ve diğ., (2003); # SCIARE ve diğ., (2008).	24

ÖZET

Bu çalışma, 2003 yılında Türkiye (Erdemli) ve Girit (Finokalia) kıyılarında bulunan iki istasyondan toplanan kapsamlı veri seti kullanılarak Doğu Akdeniz'deki suda çözünebilir aerosol iyon (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) derişimlerinin ve aerosol optik ölçümlerinin mekansal ve zamansal değişimlerini değerlendirilmiştir. Ayrıca, Mart-Mayıs 2008 (Sefer I) ve Eylül-Ekim 2008 (Sefer II) dönemlerinde BİLİM II araştırma gemisi ile Doğu Akdeniz, Ege Denizi, Marmara Denizi ve Karadeniz atmosferlerinden aerosol örnekleri toplanmıştır. Sefer II süresince aerosol örneklemeleri gemide ve Erdemli'de eş zamanlı olarak yapılmıştır.

Her iki istasyondan 2003 yılında toplanan örneklerdeki suda çözünebilir iyon derişimlerinin mevsimsel değişimlerinin yağışla ilişkili olduğu gösterilmiştir. Ölçülen atmosferik türlerin konsantrasyonları (Deniz tuzu kaynaklı olanlar hariç) minimum değerlerine kışın düşmekte ancak yazın yağmur olmaması bu türlerin atmosferde birikmesine sebep olmaktadır. Toprak kökenli iyonlar aralıklı fakat kuvvetli pik konsantrasyonlarını bölgeye Sahra ve Arap Yarımada'sından gelen mineral tozlar nedeniyle yağışlı olmasına karşın geçiş mevsimleri süresince göstermektedir.

Yerde konuşlandırılmış optik ölçümler Aerosol Robotic Network (AERONET) programı çerçevesinde Erdemli'de ve Finokalia'da yapılmıştır. Ölçümler bölgenin baskın aerosol optik özelliklerinin belirlenmesinde ve tanımlanmasında kullanılmıştır. Sülfat (nss-SO_4^{2-}) aerosolü ve aerosol optik kalınlık (AOT_{440}) arasındaki ilişki her iki istasyonda da 440 nm için türetilen optik kalınlığın ana nedenin sülfat partikülleri olduğunu göstermiştir.

Gemiden toplanan örneklerde belirlenen ortalama PM_{10} konsantrasyonu, suda çözünebilir aerosol iyon ve elemental kompozisyonlar kıyısız Erdemli ve Finokalia istasyonları için rapor edilen konsantrasyonlarla aynı seviyelerdedir. Sahra kaynaklı toz girişleri nedeniyle Sefer I süresince gözlenen aerosol konsantrasyonları (özellikle toprak kökenli elementler) Sefer II'ye kıyasla yüksek gözlenmiştir. PM_{10} kütle konsantrasyonuna mineral tozun, deniz tuzunun, iyonik kütlenin, organik ve elemental karbonun göreceli katkıları hesaplanmış ve Finokalia verileri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: aerosol; doğu Akdeniz; kimyasal kompozisyon; optik özellikler; mevsimsel değişkenlik; uzun menzilli taşınım

ABSTRACT

The current study considers the spatial and temporal variability in aerosol water soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) concentrations and aerosol optical measurements in the eastern Mediterranean, utilizing an extensive data library collected in 2003 at two stations along the Turkish (Erdemli) and Cretan (Finokalia) coastline. In addition, aerosol samples were collected aboard the research vessel's BILIM II cruising the eastern Mediterranean, Aegean Sea, the Sea of Marmara and Black Sea during two periods in March-May 2008 (Cruise I) and September-October 2008 (Cruise II). During Cruise II aerosol sampling was performed both on board and at the Erdemli station simultaneously.

The ionic concentrations of aerosols collected in 2003 at both stations indicated that the seasonal variability were related to precipitation events. The atmospheric concentrations of measured species (except those of marine origin) decreases to minimum values during winter, whereas, during dry summer months the lack of precipitation resulted in their accumulation in the atmosphere. During the transition periods, although there was still precipitation, crustal ions exhibited sporadic but intense concentration peaks due to the intrusion of dust from the Sahara and the Arabian Peninsula.

Ground based aerosol optical measurements were conducted within framework of the Aerosol Robotic Network (AERONET)I program both at Erdemli and Finokolia. The measurements were used to identify and define predominant regional aerosol optical properties. A relationship between aerosol sulfate (nss-SO_4^{2-}) and aerosol optical thickness (AOT_{440}) at both stations denoted that sulfate particles are the main components of the optical thickness derived at 440 nm.

Geometric mean concentrations of PM_{10} , aerosol water soluble ions and elemental compositions determined in samples collected on board are at similar level with the concentrations reported for the coastal stations of Erdemli and Finokalia. High concentrations of aerosols (especially for crustal elements) collected during Cruise I relative to Cruise II corresponded to incursions of Saharan dust. The relative contribution of mineral dust, sea salt, ionic mass, organic and black carbon on PM_{10} mass concentrations was calculated and compared with Finokalia data.

Key Words: aerosol; eastern Mediterranean; chemical composition; optical properties; seasonal variation; long-range transport

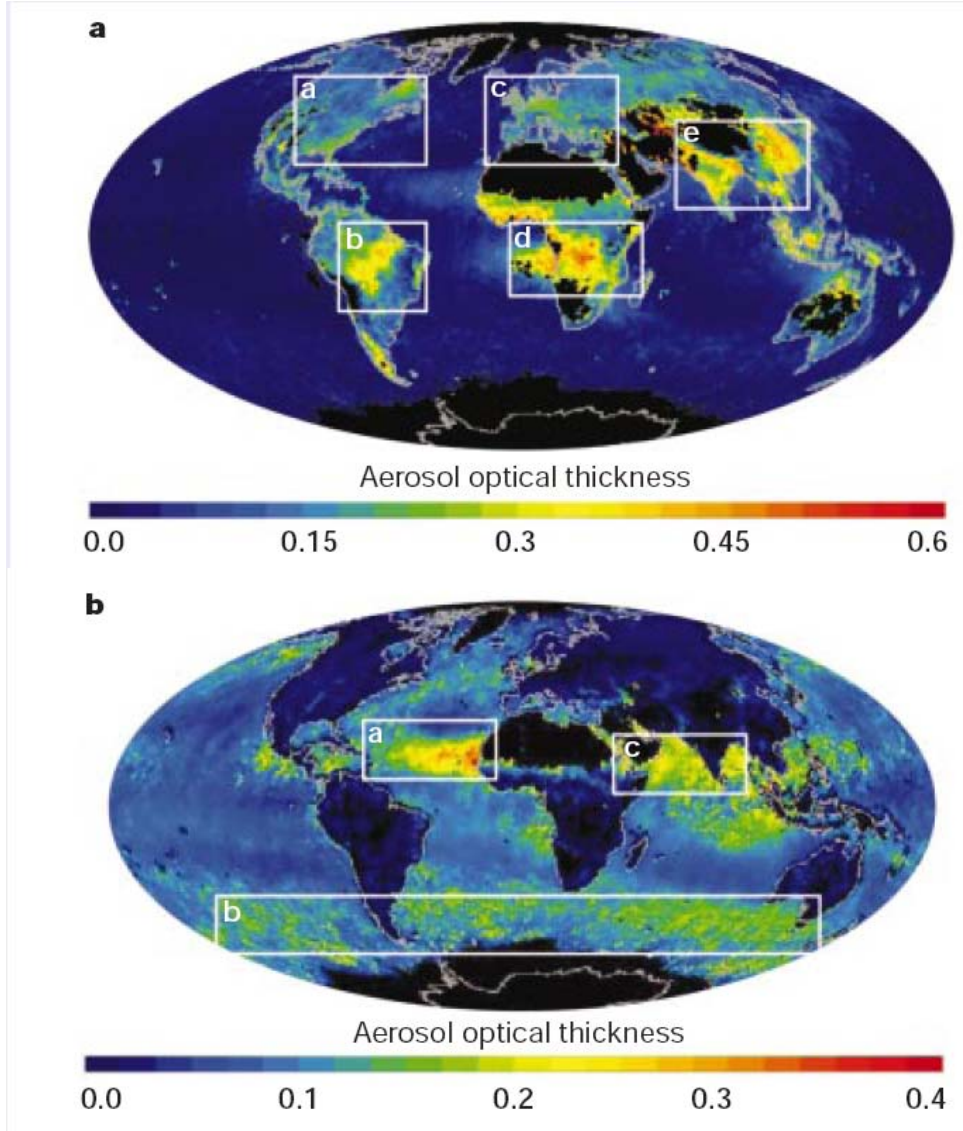
1.GİRİŞ

1.1.Küresel Ölçekte Aerosol Araştırmalarının Önemi

Geçtiğimiz yüzyılda Yeryüzü sıcaklığı 0.6 °C artarak son bin yıllık dönemin en yüksek seviyesine ulaşmıştır. İklim değişimi üzerinde etkili olan bir çok etmenin yanısıra antropojenik seragazlarının ve aerosollerin gözlenen sıcaklık değişimi üzerinde önemli bir rolü olduğu belirlenmiştir (IPCC, 2001). Yeryüzü tarafından soğurulan güneş ışınları ısıya dönüşerek kızılötesi ışımlar oluşur. Bu ışımlar ise atmosferdeki sera gazları (fosil yakıtların kullanılması ile açığa çıkan CO₂ en bilinen sera gazıdır) tarafından soğurularak ısınmaya neden olurlar. Sera gazlarının atmosferde kalış süresi 100 yıl civarında olup küresel ölçekte homojen bir biçimde dağılmıştır. Bu sebeple küresel ölçekte CO₂'in artış miktarı tek bir istasyondan gerçekleştirilen yer ölçümü ile belirlenebilmiş ve sera gazlarının ısınma üzerindeki katkısı hesaplanabilmiştir.

Atmosferik aerosoller ise dünyanın radyasyon dengesini direk (güneş ışınlarını saçarak ve/veya soğurarak) ve/veya indirek (bulut oluşumu için gerekli çekirdek görevini görerek) yollarla etkilemektedir. Sera gazlarının yarattığı ısınma etkisinin tersi yönde iklimi soğutma yönünde etkilediği için aerosollerin iklim üzerindeki etkisi “beyaz ev” (white house effect) veya “şemsiye” (parasol) olarak tanımlanmıştır (SCHWARTZ, 1996; CRUTZEN ve diğ., 2003). Aerosollerin atmosferde kalış süresi kısa olup bir hafta kadardır. Dolayısı ile aerosollerin küresel atmosferde dağılımı heterojen bir yapı göstermektedir. Ayrıca aerosollerin tanecik boyutları ve kimyasal kompozisyonları kaynaklarına göre farklılık göstermektedir. Aerosoller ince ve kaba tanecikli parçacıklar olarak ikiye ayrılmaktadır. İnce tanecikli parçacıklar genel olarak antropojenik aktiviteler (fosil yakıtlar ve biyokütle yakılması) ile atmosfere salınan parçacıklar olup genellikle sülfatlardan, kara karbon (black carbon) ve organik karbondan oluşmaktadır. Kaba tanecikli olanlar ise rüzgar aşınması ile atmosfere dağılan toprak ve deniz tuzu parçacıkları olup doğal kaynaklı aerosoller sınıfını oluşturmaktadır. Antropojenik aktiviteler sonucunda atmosferde artan aerosollerin miktarını ve dağılımını belirleyebilmek için doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere yayılan aerosollerin tanımlanması şarttır. Aerosoller atmosferde homojen dağılmadığı (yer ve zaman ölçeğinde çok farklılıklar göstermektedirler) için uzaktan algılama metotları ile aerosollerin dağılımının belirlenmesi gerekmektedir. Uzaktan algılama verileri elverişli algoritmalar ile işlenerek atmosfer kolonundaki aerosol yoğunluğu hesaplanabilmektedir. Aerosollerin optik kalınlığı (AOT, Aerosol Optical Thickness) uzaktan algılama metodu ile elde edilen atmosfer kolonundaki aerosol yoğunluğunu ifade etmektedir. Kaba ve ince tanecikli aerosollere ait küresel AOT dağılımı Şekil 1’de sunulmuştur (RAMANATHAN ve diğ., 2001; KAUFMAN ve diğ., 2002). Şehirlerin ve endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu bölgelerdeki aerosol emisyonları ince tanecikli olup antropojenik kaynaklı aerosollerin yoğun olduğu bölgeleri işaret etmektedir (Şekil 1a’da a, c ve e ile belirlenmiş bölgeler). Önceleri bu bölgelerdeki aerosollerin baskın olarak sülfatlardan oluştuğu kabul edilmekte idi ancak yer ölçümleri ile elde edilen sonuçlar buralardaki aerosollerin önemli bir bölümünü karbonlu parçacıkların oluşturduğunu göstermiştir. Biyokütle yakılması ile atmosfere dağılan ince tanecikli parçacıklar ise genel olarak siyah karbon (black carbon) parçacıklardır (Şekil 1a da b ve d ile belirlenmiş bölgeler). Afrika, doğu Asya ve Arap Yarımadası üzerindeki çöllerden rüzgar aşınımı ile atmosfere dağılan kaba tanecikli tozlar (mineral dust) ise doğal kaynaklardan yayılan aerosollerini göstermektedir (Şekil 1b’de a ve c ile belirlenmiş bölgeler). Ayrıca okyanus kaynaklı aerosollerde (deniz tuzu parçacıkları ve denizel ortamdaki mikroskobik canlıların aktivitesi ile atmosfere yayılan sülfat parçacıkları) Şekil 1b’de b ile gösterilmiş

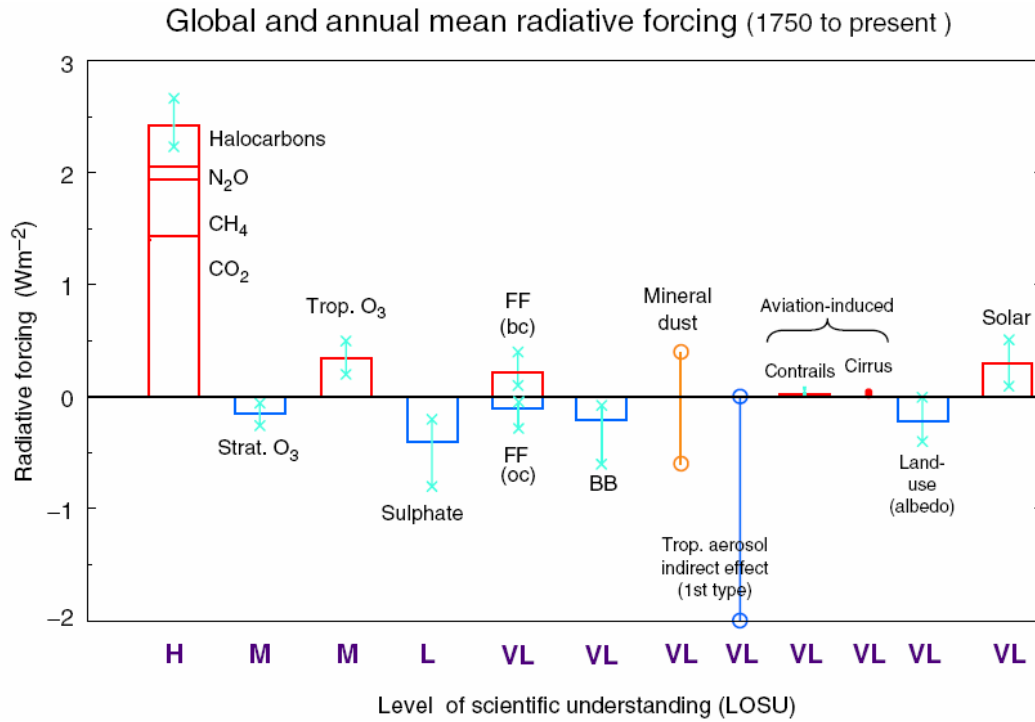
alandan yoğun olarak gözlenmektedir. Sonuç olarak antropojenik aktiviteler ile atmosfere yayılan aerosollerin doğal kaynaklardan yayılan aerosollerden ayırmak zordur. Yer seviyesinde toplanan aerosol numunelerinin kimyasal analizlerinin yapılması gerekmektedir. Uzaktan algılama verilerinin algoritmalar ile işlenmesi sonucunda elde edilen bulguların yer ölçümleri ile doğrulanması gerekmektedir.



Şekil 1. Eylül 2000 dönemine ait MODIS uydusu verileri ile türetilmiş AOT'nin küresel dağılımı (KAUFMAN ve diğ., 2002). (a) İnce tanecikli aerosollere ait AOT; (b) Kaba tanecikli aerosollere ait AOT.

Küresel radyasyon dengesinin değişimine (endüstriyel devrim öncesi şartları ile günümüz şartlarının karşılaştırılması) neden olan her bir faktörün (atmosferdeki sera gazları ve aerosol yoğunluğu, arazi kullanımındaki değişimler, güneş ışınımındaki doğal değişim v.b.) katkısı hesaplanmıştır. Şekil 2'de iklim modelleri ile hesaplanmış her bir etmene ait küresel ısınım zorlanması yıl bazında gösterilmiştir. Y ekseninde hesaplanan ısınım zorlanması miktarı, X ekseninde ise etmene ait bilimsel bulgu ve bilgi seviyesini gösteren indeksler kullanılmıştır ("H", High-Yüksek; "M", Medium-Orta; "L", Low-Düşük ve "VL" Very Low-Çok Düşük). Sera gazlarının ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{Halokarbonlar}$) ısınma üzerindeki katkısı 2.5 W m^{-2}

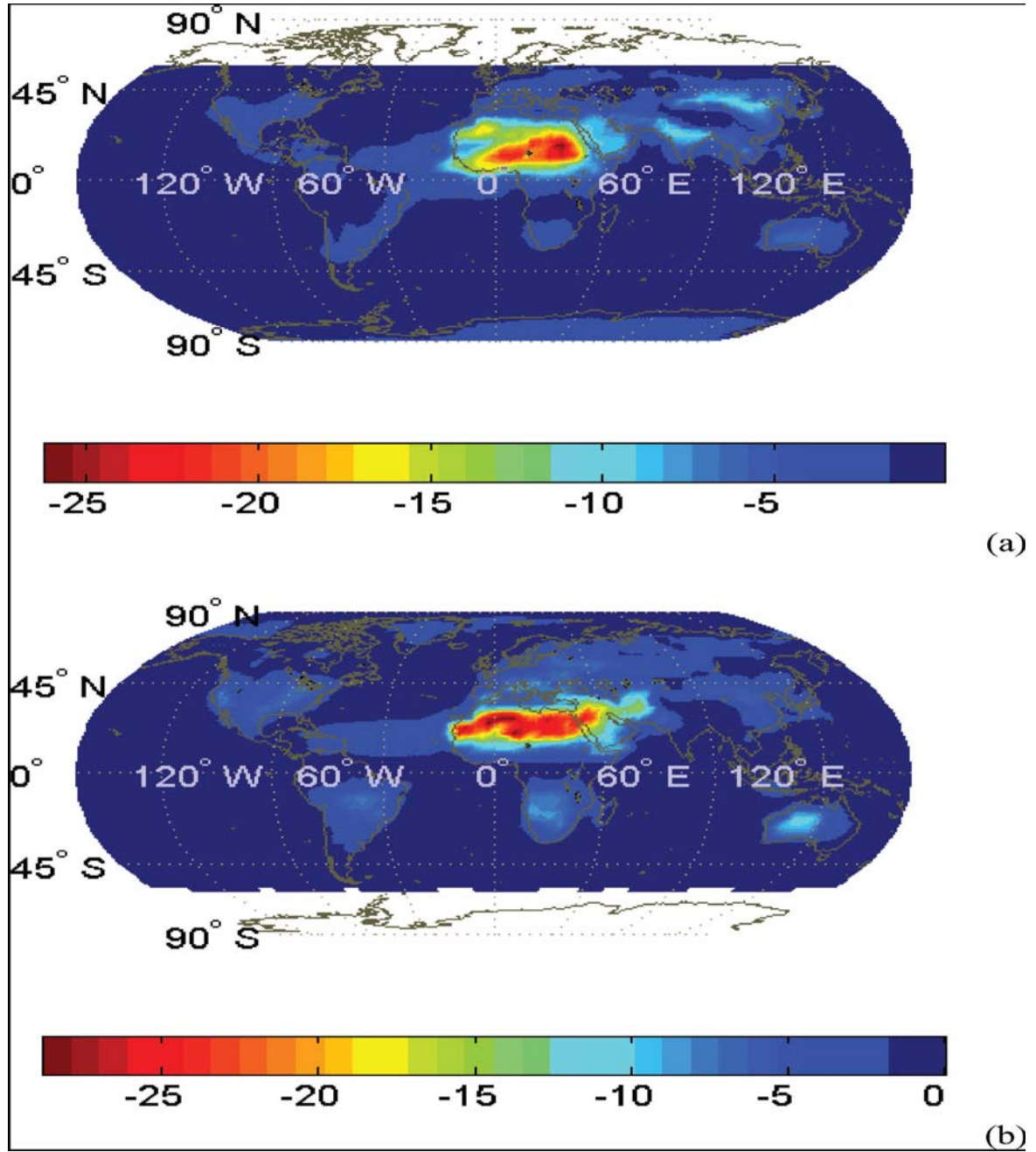
civarında olduğu ve bu hesaplamadaki belirsizliğin çok düşük seviyede olduğu gözlenmektedir. Ancak aerosollerin kimyasal yapılarına göre soğuma ve/veya ısınma etkisi yarattıklarından dolayı aerosollere ait hesaplamalardaki belirsizliklerinin yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Sülfat aerosollerini soğuma yönünde etki gösterirken, fosil yakıtların (Şekilde FF, Fossil Fuel ile gösterilmiştir) kullanımı ile atmosfere yayılan aerosollerdeki kara karbon (bc) ısınma yönünde, organik karbon (oc) ise soğuma yönünde etkili olmaktadır. Benzer biçimde önemli oranda çöllerden kaynaklanan tozlar (mineral dust) hem soğuma ve hem de ısınma etkisi yaratmaktadır. Biyokütle yanması (BB, Biomass Burning) ile atmosfere yayılan aerosoller ise soğuma yönünde katkı sağlamaktadır. Görüleceği üzere sera gazlarının radyasyon dengesinin bozulması üzerindeki katkısı küresel ölçekte hassas olarak hesaplanabilmekte iken aerosollerin katkısı olduğu belirlenmiş ancak hesaplamaların belirsizliği veri eksikliği nedeni ile yüksek seviyelerde kalmıştır (IPCC, 2001).



Şekil 2. Endüstriyel devrim öncesi (1750) ile günümüz (1990'ların ikinci yarısından 2000'lere uzanan dönem) atmosfer bileşenlerinin (gazlar ve aerosoller) miktarlarındaki, arazi kullanımındaki ve güneş ışınım miktarlarındaki değişimlerin neden olduğu radyasyon zorlanmaları (IPCC, 2001).

HATZIANASTASSIOU ve diğ. (2004) tarafından atmosferik radyasyon transfer modeli kullanılarak aerosollerin neden olduğu soğuma etkisinin küresel ölçekte dağılımı kış ve yaz ayları için hesaplanmıştır (Şekil 3). Bu çalışmada yıl bazında doğal ve antropojenik kaynaklı aerosollerin küresel ölçekte ortalama olarak yer seviyesinde 1.4 W m^{-2} mertebesinde soğuma etkisi yarattığı gösterilmiştir. Ancak soğuma etkisinin zaman ve yer ölçeğinde önemli miktarda değiştiği belirtilmiştir (bkz. Şekil 3). Şekil 3b'de yaz mevsiminde doğu Akdeniz üzerindeki aerosollerin 10 W m^{-2} mertebesinde soğuma (küresel ölçekte aerosollerin maksimum soğumaya neden olduğu bölge) yarattığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan modelin çalıştırılabilmesi için aerosollerin detaylı mikrofiziksel, mikrokimyasal, optik ve radyatif özelliklerine ihtiyaç vardır. Saha çalışmalarında gerçekleştirilen ölçümler aerosollerin bu özelliklerinin küresel dağılımını veremedikleri için bu özellikler model simülasyonları ile küresel ölçekte çıkarılmaktadır. Dolayısı ile bu hesaplamalardaki belirsizlikler yüksektir. Bu belirsizliklerin seviyesinin düşürülmesi için NASA tarafından

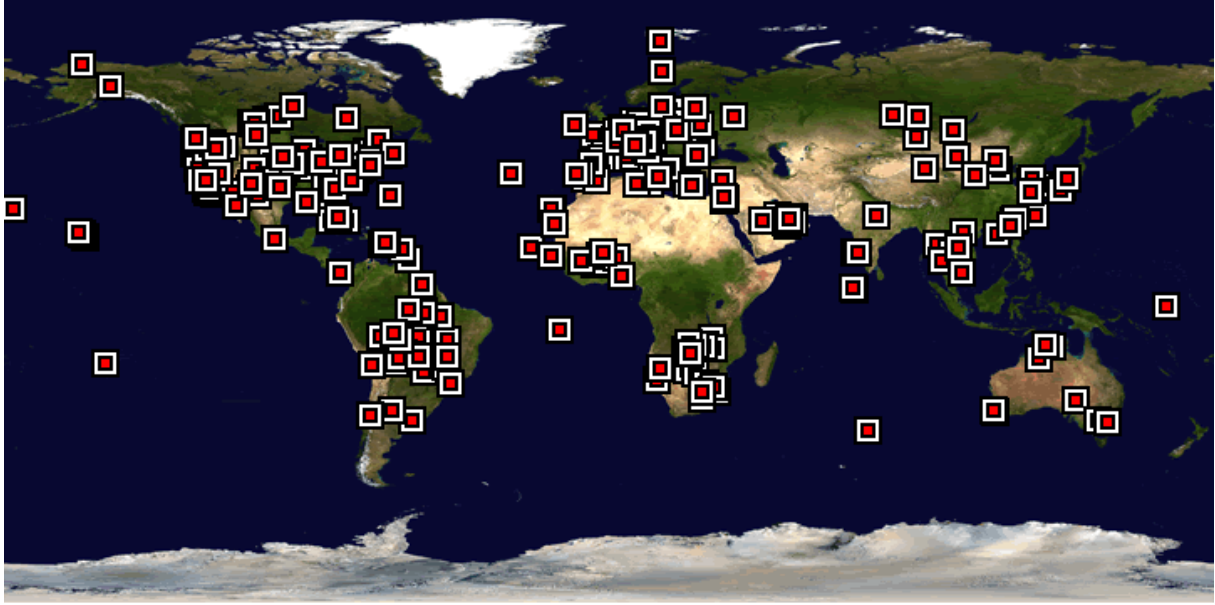
yürütülen AERONET (AErosol RObotic NETwork) izleme ağı ile global ölçekte ölçümler gerçekleştirilmektedir. Bu ölçümlerle küresel ölçekte aerosollerin optik özellikleri belirlenmektedir. AERONET ölçüm ağına dahil istasyonlar Şekil 4’te sunulmuştur.



Şekil 3. Atmosferin tepesinde aerosollerin neden olduğu soğuma etkisinin küresel dağılımı (a) Ocak, (b) Temmuz (HATZIANASTASSIOU ve diğ., 2004).

AERONET ölçümlerinden (yer seviyesinde gerçekleştirilen uzaktan algılama) türetilen AOT değerleri, uzaktan algılama (uydu seviyesinde gerçekleştirilen) verilerinden türetilen AOT’lerin doğrulanması ve uydu verilerinden gerçekçi bilgiler türetilmesi açısından önemlidir. Aerosollerin radyatif özelliklerinin hesaplanabilmesi için gerekli optik özellikler (AOT, single scattering albedo ve asymmetry parameter gibi) AERONET ölçümlerinden

türetilmektedir. Tüm ölçüm ağına ait istasyonlardaki ölçümlerden türetilen veriler internet üzerinden kullanıcıya açıktır.



Şekil 4. Küresel AERONET ölçüm ağına ait istasyonların lokasyonları.

Aerosollerin atmosferde bulut yoğunlaştırma çekirdeği olmaları nedeni ile bulut miktarı ve dağılımı üzerinde de etkisi vardır. Dolayısı ile bulut miktarında artışa neden oldukları için troposferdeki aerosollerin indirek olarak (bulut oluşturarak) soğuma yönünde katkısı oldukça yüksek olmakla birlikte konu ile ilgili bilimsel birikim çok düşük seviyelerde olduğu için Şekil 2’de bu etmene ait hesaplanmış soğuma miktarındaki belirsizlik çok yüksektir. Aerosollerin bulutlar üzerindeki etkisi dolayısı ile su döngüsü üzerindeki katkısı da tartışılmaktadır (RAMANATHAN ve diğ., 2001).

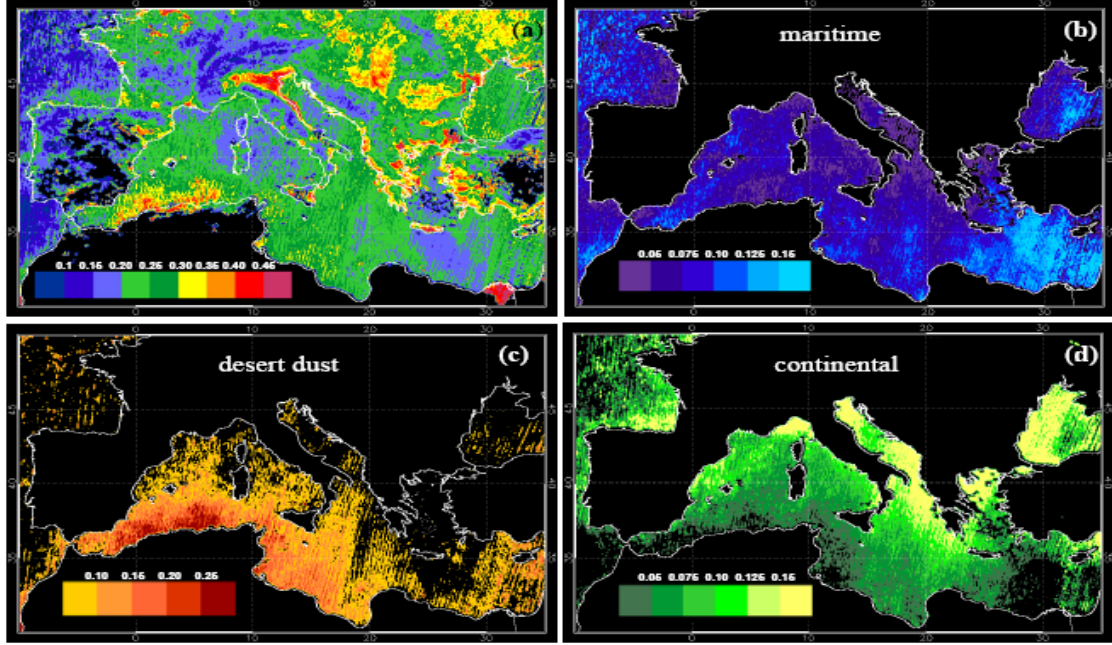
Öte yandan aerosollerin denizel ortama yağışlarla ve/veya kuru çökelme ile besin tuzu (fosfat, azot ve demir) taşıyarak ortamın biyojeokimyasal döngülerine ve dolaylı olarak iklim üzerinde katkısı olduğu gösterilmiştir (JICKELLS ve diğ., 2005; MAHOWALD ve diğ., 2008; DUCE ve diğ., 2008).

Sonuç olarak yukarıda sunulan bilgiler ışığında aerosollerin çevresel etkilerinin yadsınamaz olduğu görülmektedir. Aerosollerin hava kalitesi, iklim ve biyojeokimyasal döngüler üzerindeki etkilerinin tanımlanması ve belirlenmesi için yeterli ölçümler (yer ölçümleri ve uzaktan algılama) mevcut değildir. Aerosollerin atmosferde dağılımı homojen bir yapıya sahip olmadığı için detaylı aerosol araştırmalarının bölgesel ölçekte yapılması gerekmektedir.

1.2.Akdeniz Bölgesinde Aerosol Araştırmalarının Önemi

Akdeniz atmosferi farklı kaynaklardan salınan ve uzun menzilli atmosferik taşınımına maruz kalan dünyanın en yüksek aerosol yoğunluğunun tesbit edildiği bölgelerden bir tanesidir (LELIEVELD ve diğ., 2002; BARNABA ve GOBBI, 2004; PAPADIMAS ve diğ., 2008). Kaynak bölgeleri tesbit edilen aerosol türleri şunlardır: ince tanecikli antropojenik karasal emisyonlar, kaba tanecikli Afrika kıtasından taşınan çöl tozları ve deniz tuzu parçaçıkları. Bu kaynaklara ait aerosollerin 2001 yılına ait mevsimsel değişimi tüm Akdeniz için uzaktan algılama (MODIS, **MOD**erate **RES**olution **IM**aging **S**pectro-**R**adiometer) verileri kullanılarak

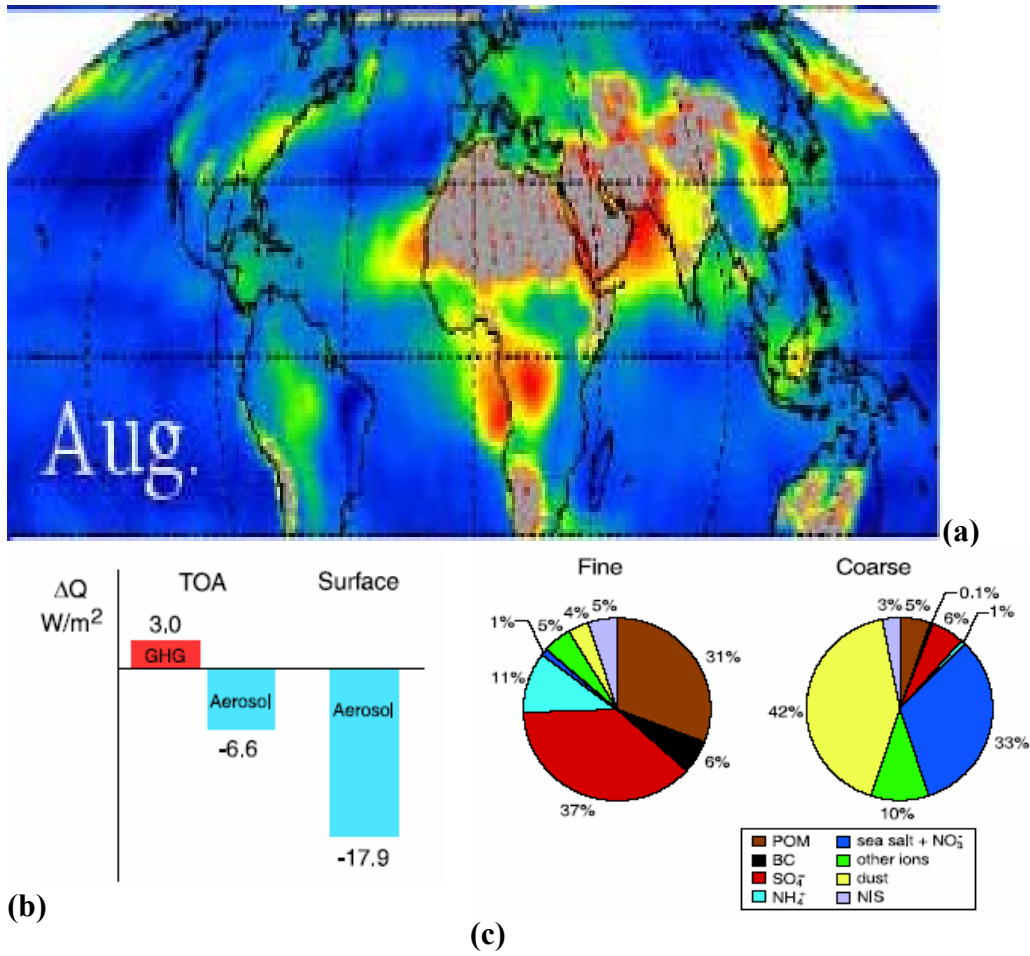
BARNABA ve GOBBI (2004) tarafından gösterilmiştir (Bknz. Şekil 5). Bu araştırmada en yüksek aerosol yoğunluğu kurak yaz mevsiminde en düşük yoğunluk ise aerosollerin yağışlarla yıkıldığı kış mevsiminde gözlenmiştir. Şekil 5c’de Afrika kıtasından taşınan mineral tozun Afrika kıyılarındaki, Şekil 5d’de ise yerleşim bölgelerinin yoğun olduğu kıyısız kesimlerde karasal emisyonlardan atmosfere salınan aerosollerin yüksek AOT değerlerinin gözlenmesine neden olduğu görülmektedir.



Şekil 5. (a) Yaz mevsimine ait toplam aerosol optik kalınlığı (AOT) (b) deniz tuzuna ait AOT; (c) çöl tozuna ait AOT; (d) karasal (antropojenik) emisyonlardan kaynaklanan aerosollere ait AOT (BARNABA ve GOBBI, 2004).

2001 yılının ağustos ayında Akdeniz’de yoğun bir atmosferik ölçüm kampanyası gerçekleştiren LELIEVELD ve diğ., (2002), bulutsuz yaz aylarında aerosollerin iklimsel etkisinin bu bölgede önemli olduğunu gösteren bulgular üretmişlerdir. MODIS verileri ile türetilen AOT dağılımı Ağustos 2001’de Akdeniz üzerinde yoğun aerosol olduğunu göstermektedir (Şekil 6a). Aynı dönemde Girit adasında yer seviyesinde ince ve kaba olmak üzere iki ayrı tanecik boyutunda aerosol numuneleri toplanmış ve laboratuvar ortamında analiz edilmiştir. İnce tanecik boyutuna sahip aerosollerin (antropojenik kaynaklı) baskın olarak sülfat ve organik karbondan; kaba tanecik boyutuna sahip aerosollerin (doğal kaynaklı) ise çöl tozu, deniz tuzu ve nitrattan oluştuğu gösterilmiştir (Şekil 6c). Bu kampanya döneminde elde edilen bulguların kullanılması ile Akdeniz bölgesindeki sera gazlarına (Green House Gases, GHG) ve aerosollere ait ısınım zorlanması hesaplanmıştır. Hesap sonuçları göstermiştir ki aerosollerin yarattığı soğuma etkisi atmosferin en üstünde (TOA, Top Of the Atmosphere) sera gazlarının neden olduğu ısınma etkisinin yaklaşık iki katı iken yer seviyesindeki soğuma etkisi yaklaşık altı katıdır (Şekil 6b). Yine aynı çalışmanın sonucunda çıkan bulgular ile gerçekleştirilen hesaplamalar, Akdeniz bölgesindeki aerosollerin deniz yüzey suyu sıcaklığı üzerinde yaratabileceği soğumanın bölgenin hidrolojik döngüsünü etkileme potansiyeline sahip olduğuna dikkat çekmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen ölçümler Akdeniz üzerindeki aerosol konsantrasyonlarının Kuzey Pasifik Okyanusu üzerindeki tipik aerosol konsantrasyonlarından 2 ile 10 kat daha fazla olduğunu ve Akdeniz’in üzerinde gözlenen

AOT'lerin (diğer deniz atmosferlerine kıyasla) gözlenen en yüksek değerlere sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 6. 2001 Ağustos ayına ait (a) aerosol optik kalınlığı; (b) sera gazları ve aerosollerin neden olduğu radyasyon değişimi; (c) ince (fine) ve kaba (coarse) tanecik boyutuna sahip aerosollerin kimyasal bileşimi (LELIEVELD ve diğ., 2002).

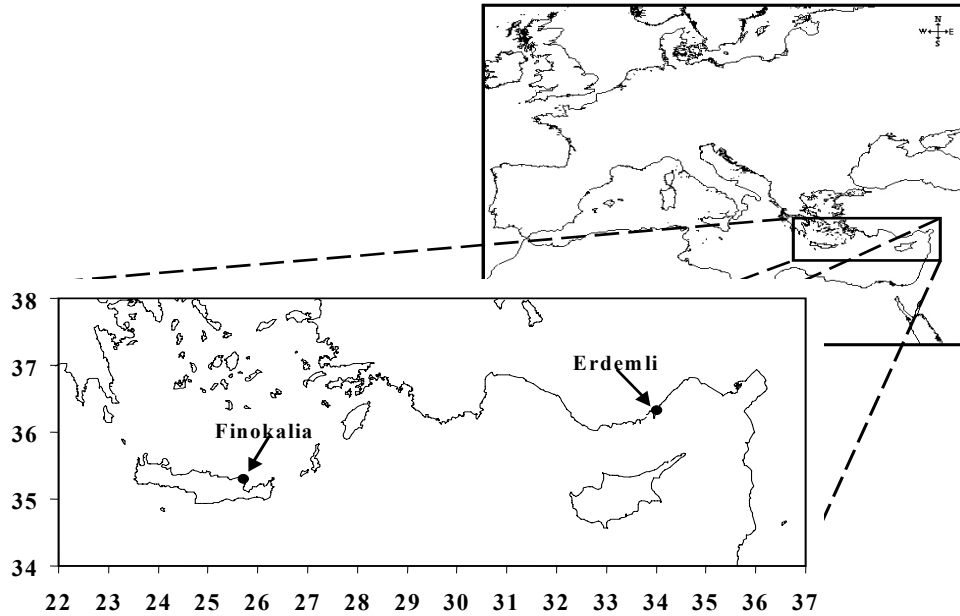
Akdeniz’de gözlenen yüksek aerosol yoğunluğu, hava kalitesi açısından değerlendirilmiş ve Avrupa Birliği Hava Kalitesi Mevzuatı kapsamında değerlendirilmiştir (KOÇAK ve diğ., 2007a; RODRIGUEZ ve diğ., 2007). Son on yıl içerisinde gerçekleştirilen diğer araştırmaların sonuçları, özellikle kıyıdan uzak (açık deniz) bölgeler ile doğu Akdeniz gibi nehir girdileri açısından yoksul ve oligotrofik özellikteki denizler için atmosfer yolu ile denize ulaşan besin tuzlarının ve toksik metallerin önemli olduğunu açıkça kanıtlamıştır (KOÇAK ve diğ., 2005; KROM ve diğ., 2004; MARKAKI ve diğ., 2003)

1990’lı yıllardan başlayarak Akdeniz aerosolleri yer ölçümleri gerçekleştirilerek araştırılmıştır. Ancak Akdeniz aerosollerinin zaman ve yer ölçeğinde miktarsal ve kimyasal kompozisyon farklılaşması gösterdiği gözlenmiştir (KUBİLAY ve diğ., 2002; MARKAKI ve diğ., 2003; KOÇAK ve diğ., 2004a). Dolayısı ile uzaktan algılama verilerinin kullanılarak hem tüm basen ölçeğinde ve hem de uzun dönemde aerosol verilerinin çıkarılması çok önemlidir. Uzaktan algılama verilerinden türetilen aerosoller ile ilgili bulguların doğruluğunun test edilmesi için yer seviyesinde yapılan ölçümlerin önemi tartışılmaz bir gerçektir.

Proje önerisinde sunulduğu üzere bu araştırma kapsamında genel olarak Akdeniz atmosferinde (Türkiye, Erdemli ve Yunanistan, Girit, Finokalia) toplanmış aerosol numunelerinde analiz edilmiş olan suda çözünebilir iyonlardan oluşan veri seti detaylı bir biçimde değerlendirilmiştir. Buna ek olarak, her iki istasyon için elde edilen aerosol optik kalınlıkları yer ölçümleriyle karşılaştırıldıktan sonra ölçülmüş olan suda çözünebilir iyonlarla ilişkileri gösterilmiştir. Ayrıca 21 Mart- 7 Mayıs ve 15 Eylül- 20 Ekim 2008 tarihleri arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi-Deniz Bilimleri Enstitüsü'ne (ODTÜ-DBE) ait araştırma gemisi RV-BİLİM II ile yapılan seferler süresince Akdeniz, Ege Denizi, Marmara ve Karadeniz atmosferlerinden aerosol örnekleri toplanmış ve analiz sonuçları da değerlendirilmiştir.

2.GEREÇ ve YÖNTEM

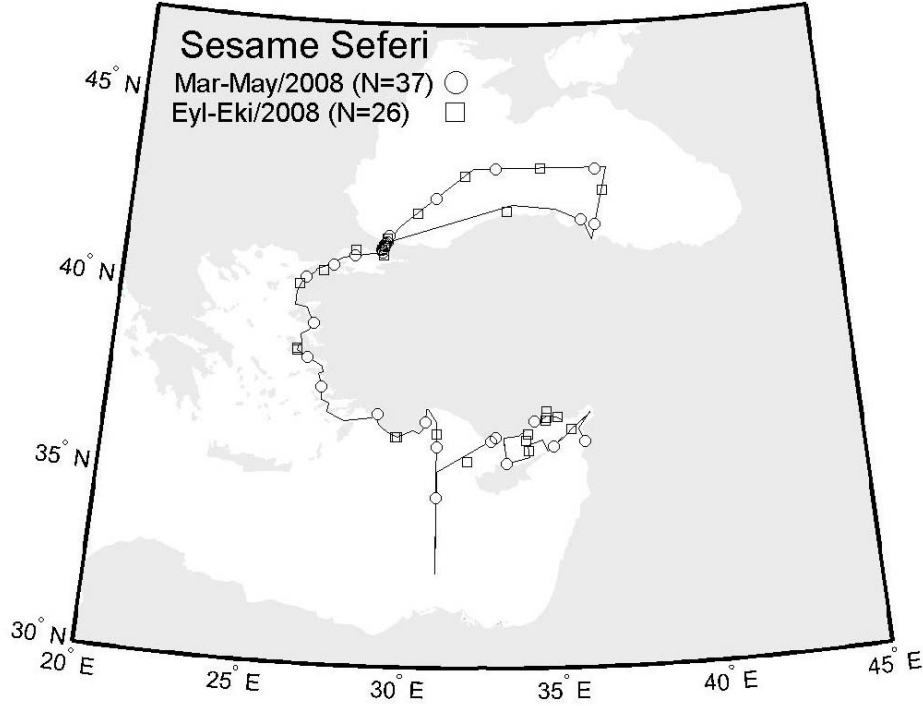
Doğu Akdeniz bölgesinde bulunan iki farklı istasyondan (Erdemli ve Girit adasında bulunan Finokalia) 2003 yılı içerisinde filtre kağıtları üzerinde toplanan aerosol örneklerinin kimyasal analizleri bu proje kapsamında Girit Üniversitesinde analiz edilmiştir (istasyonların lokasyonu Şekil 7'de verilmiştir). Ocak 2003 ve Aralık 2003 tarihleri arasında Erdemli ve Finokalia istasyonlarından sırası ile 317 ve 40 aerosol örneği toplanmıştır.



Şekil 7. Aerosol örneklerinin toplandığı istasyonların lokasyonları.

Ayrıca, Mart-Mayıs 2008 ve Eylül-Ekim 2008 dönemlerinde Bilim II gemisiyle Enstitünün yürütmekte olduğu AB destekli SESAME (Southern European Seas: Assessing and Modelling Ecosystem change) konu başlıklı araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilen deniz seferleri süresince Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz atmosferlerinde sırası ile 37 ve 26 aerosol örnekleri toplanmıştır (Şekil 8). Buna ek olarak, Eylül-Ekim 2008 döneminde Erdemli istasyonunda (n = 32) Sesame seferi ile eş zamanlı örnekleme yapılmıştır. Toplanan aerosol numunelerini bu proje kapsamında Girit Üniversitesine gerçekleştirilen çalışma ziyaretleri çerçevesinde Kimya Bölümündeki Çevresel Kimya Prosesleri Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. İyon Kromatografi (IC) ve ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass

Spectrometry) cihazları ile aerosol numunelerinde suda çözülebilen iyonların (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ve iz metallerin (Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb) analizleri gerçekleştirilmiştir. Organik ve elemental karbon ölçümleri ise termal/optik karbon analiz cihazı ile yapılmıştır. Analiz yöntemi ile ilgili detaylı bilgi bu araştırmayı yürüten her iki grubun daha önce yayınladıkları makalelerde sunulmuştur (KUBİLAY ve diğ., 2002; KOÇAK ve diğ., 2004b; KOÇAK ve diğ., 2007a,b; SCIARE ve diğ., 2008).



Şekil 8. SESAME projesi kapsamında BİLİM II gemisi ile gerçekleştirilen araştırma seferlerinin rotası.

Ayrıca MODIS uydusu verilerinden elde edilen AOT verileri her iki istasyon için kullanıma açık web sitesinden alınmıştır (<http://modaps.nascom.nasa.gov/>). Her iki istasyonda NASA ile yürütülen işbirliği çerçevesinde güneş fotometresi ile yer seviyesinde aerosollerin optik kalınlığı ölçülmektedir. Bu ölçümler Şekil 4’de verilen AERONET isimli küresel ölçüm ağına dahil olup veriler kullanıcıya açıktır (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). Şekil 9’da Erdemli istasyonunda bulunan AERONET ölçüm ağına ait güneş fotometresinin (CIMEL) fotoğrafı verilmiştir. Yer seviyesinde güneş fotometresi ile ölçülen aerosollerin optik özellikleri her iki grup tarafından yayınlanan makalelerde detaylı olarak tartışılmıştır (KUBİLAY ve diğ., 2003; FOTIADI ve diğ., 2006). Güneş fotometresi ile yer seviyesinde farklı dalga boylarındaki güneş ışınım miktarı ölçülmekte ve veriler uydu vasıtası ile NASA daki AERONET merkezine yollanmaktadır. Burada veriler işlenerek aerosollerin farklı dalga boylarındaki AOT’leri, parçacık boyut dağılımı ve diğer optik özellikleri (single scattering albedo, refractive indices) türetilerek internet sitesinden kullanıcının kullanımına sunulmaktadır. Her iki istasyon için TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) sensörünün verilerinden türetilen AOT verilerinin bölgeye Afrika kıtasından taşınan mineral tozun göstergesi olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (KUBİLAY ve diğ., 2005; KALIVITIS ve diğ., 2007). Bu her iki çalışmada da AERONET verilerinden türetilen AOT’ler ile TOMS sensöründen üretilen AOT’ler karşılaştırılarak uydu seviyesinden yapılan ölçümlerin güvenilirliği test edilmiştir. Küresel ölçüm ağı olan AERONET projesi kapsamında her iki istasyonda da güneş fotometresi olması ve bu verilerin proje kapsamında değerlendirilen

aerosollerin kimyasal kompozisyonları ile birlikte incelenmesi doğu Akdeniz aerosollerinin iklimsel rolü ile ilgili bilimsel birikime katkı sağlayacaktır. İşbirliği yaptığımız Yunanlı grup ile daha önceki yapmış olduğumuz çalışmalar doğu Akdeniz’de bulunan iki istasyonun (Erdemli, Finokalia) aerosollerinin kimyasal ve optik özelliklerinin, zaman içerisindeki değişiminin farklı olduğunu kanıtlamıştır (KUBİLAY ve diğ., 2002; VREKOUSSIS ve diğ., 2005).



Şekil 9. Erdemli istasyonunda bulunan güneş fotometresi.

3. BULGULAR

3.1 Erdemli ve Finokalia İstasyonlarına ait 2003 Yılı Verileri

Tablo 1’de Doğu Akdeniz’de bulunan Erdemli ve Finokalia istasyonlarından eş zamanlı toplanan aerosol örneklerinde ölçülen suda çözünebilir iyonların konsantrasyonları için istatistiksel özetler sunulmuştur. Suda çözülebilen iyonların deniz tuzundan kaynaklanmayan (non sea salt; nss) miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$nss-X = X_{\text{Ölçülen}} - X_{\text{denizsuyu}}$$

Aerosol örneklerinde ölçülen Sodyum (Na) konsantrasyonunun tamamının deniz suyundan kaynaklandığı kabul edilerek nss fraksiyonu hesaplanacak iyonun deniz suyunda Na konsantrasyonuna sabit olan oranı kullanılarak deniz suyundan kaynaklanan konsantrasyon fraksiyonu ($X_{\text{denizsuyu}}$) hesaplanır. Daha sonra ölçülen toplam konsantrasyondan ($X_{\text{Ölçülen}}$) deniz suyuna ait fraksiyon çıkarılarak nss konsantrasyonu ($nss-X$) elde edilir.

Her iki istasyonda deniz kıyısında bulunduğu için aerosol numuneleri üzerinde deniz tuzu parçacıklarının katkısı vardır ve bu katkı diğer kaynakların toplam aerosol yükü üzerindeki etkisinin belirlenmesini engeller. Dolayısı ile sülfat (SO_4^{2-}), potasyum (K^+) ve kalsiyum (Ca^{2+}) gibi deniz suyunda bolca bulunan iyonların toplam ölçülen konsantrasyonundan deniz tuzundan kaynaklanan fraksiyonunun çıkarılması gerekir. Ancak bu şekilde diğer kaynakların (antropojenik kaynakların) toplam aerosol konsantrasyonu üzerindeki katkısı gösterilebilir.

Tablo 1. Erdemli ve Finokalia'dan eş zamanlı toplanan aerosol örneklerinde belirlenen suda çözülebilir iyon konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler. (Tablodaki tüm konsantrasyonlar $\mu\text{g m}^{-3}$ cinsinden sunulmuştur).

Ölçülen İyonlar	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Ortanca
Erdemli					
Na^+	2.32	3.67	0.12	39.26	1.46
Cl^-	3.71	6.54	0.10	69.53	2.23
Mg^{2+}	0.38	0.45	0.04	4.67	0.30
K^+	0.41	0.22	0.09	1.62	0.37
nssK^+	0.32	0.20	0.04	1.28	0.27
NH_4^+	2.94	1.11	0.10	5.48	2.90
NO_3^-	5.19	2.79	0.38	16.32	5.28
SO_4^{2-}	8.69	4.17	1.73	22.35	7.79
nssSO_4^{2-}	8.11	4.28	1.55	22.00	7.30
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.43	0.21	0.07	0.93	0.41
Ca^{2+}	3.32	1.86	0.37	8.73	3.08
nssCa^{2+}	3.23	1.87	0.32	8.69	2.99
Finokalia					
Na^+	2.71	2.33	0.18	11.23	1.91
Cl^-	3.83	4.42	0.15	20.91	2.08
Mg^{2+}	0.40	0.36	0.03	1.69	0.29
K^+	0.21	0.14	0.01	0.62	0.16
nssK^+	0.11	0.09	0.001	0.35	0.09
NH_4^+	0.88	0.62	0.04	1.93	0.89
NO_3^-	1.85	0.99	0.10	4.74	1.80
SO_4^{2-}	4.92	2.20	0.14	8.71	5.06
nssSO_4^{2-}	4.24	2.14	0.10	8.23	4.14
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.15	0.08	0.05	0.40	0.12
Ca^{2+}	1.24	1.08	0.10	5.00	0.81
nssCa^{2+}	1.14	1.05	0.09	4.84	0.73

Tablodan da anlaşılabacağı gibi suda çözülebilir iyonların konsantrasyonları örnekleme süresince büyük değişkenlik göstermektedir (minimum ve maksimum değerler, Tablo 1). Örneğin Erdemli istasyonunda nssCa^{2+} için gözlenen en düşük konsantrasyon $0.32 \mu\text{g m}^{-3}$ iken yaklaşık 30 katlık bir artış göstererek ($8.69 \mu\text{g m}^{-3}$) örnekleme süresindeki en yüksek değerine ulaşmaktadır. Ayrıca, iki istasyon göz önüne alındığında suda çözülebilir iyon konsantrasyonlarında (deniz tuzları hariç: Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+}) iki istasyon arasında farklılık gözlenmektedir. Finokalia istasyonuna kıyasla Erdemli'deki suda çözülebilir iyon konsantrasyonları yaklaşık 2 ve 3 kat daha yüksek gözlenmektedir.

Erdemli ve Finokalia için aerosol optik kalınlıkları (AOT) ve Angström katsayıları (440 nm ve 870 nm için verilen AOT'lerden türetilen bir parametre olup aerosollerin parçacık boyutu hakkında bilgi verir) için istatistiksel özetler Tablo 2'de verilmiştir. Suda çözünabilir iyon konsantrasyonları gibi, her iki istasyonda gözlenen AOT'ler ve Angström katsayıları örnekleme süresince büyük değişkenlik göstermektedir (minimum ve maksimum değerler, Tablo 2). Örnekleme boyunca Erdemli ve Finokalia için gözlenen aerosol optik kalınlıkların minimum değerleri 20-30 kat artarak maksimum değerlerine ulaşmaktadır. Genellikle Erdemli'de belirlenen aerosol optik kalınlıklar Finokalia ile kıyaslandığı zaman yaklaşık % 30 daha yüksek gözlenmektedir. Buna karşılık, Angström katsayıları karşılaştırıldığında Erdemli'de gözlenen değerler Finokalia'ya değerlerinden yaklaşık % 15 daha düşük olduğu saptanmaktadır. Bu da Erdemli aerosollerinin büyük tanecik boyutuna sahip parçacıklar tarafından daha çok etkilendiğine işaret etmektedir.

Tablo 2. Erdemli ve Finokalia istasyonlarında belirlenen aerosol optik kalınlıkları ve Angström katsayıları için istatistiksel özet. 1 ve 2 sırası ile yer ölçümleri (AERONET) ve uzaktan algılama (MODIS) yöntemlerini simgelemektedir.

	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Ortanca
<i>Erdemli</i>					
AOT (550 nm) ²	0.28	0.16	0.06	1.44	0.25
AOT (1020 nm) ¹	0.11	0.07	0.01	0.39	0.09
AOT (870 nm) ¹	0.15	0.08	0.03	0.46	0.13
AOT (675 nm) ¹	0.18	0.10	0.02	0.50	0.15
AOT (500 nm) ¹	0.24	0.15	0.04	0.69	0.21
AOT (440 nm) ¹	0.32	0.17	0.05	0.86	0.28
Angström Katsayısı (440-870 nm) ¹	1.05	0.37	0.17	1.67	1.12
<i>Finokalia</i>					
AOT (550 nm) ²	0.26	0.16	0.04	1.45	0.23
AOT (1020 nm) ¹	0.10	0.08	0.02	0.44	0.07
AOT (870 nm) ¹	0.11	0.08	0.02	0.46	0.09
AOT (675 nm) ¹	0.14	0.09	0.03	0.52	0.12
AOT (500 nm) ¹	0.21	0.10	0.04	0.75	0.19
AOT (440 nm) ¹	0.24	0.11	0.05	0.87	0.23
Angström Katsayısı (440-870 nm) ¹	1.22	0.54	0.03	2.17	1.37

3.2.Mart-Mayıs ve Eylül-Ekim 2008 Dönemlerinde Deniz Seferlerine Ait Veriler

Tablo 3(a-c)'de sırası ile Mart-Mayıs 2008 (Sefer-I), Eylül-Ekim 2008 Seferlerinde (Sefer-II) ve Erdemli istasyonundan toplanan aerosol örneklerinde ölçülen PM₁₀, iz metallerin ve suda çözünabilir iyonların konsantrasyonları için istatistiksel özetler sunulmuştur. Tablolardan da görüleceği gibi PM₁₀, iz metallerin ve suda çözünabilir iyonların konsantrasyonları büyük değişiklikler göstermektedir. En yüksek ortalama PM₁₀ ve toprak kaynaklı metallerin konsantrasyonları (Al, Fe, Ti, Mn ve Ca) Sefer-I süresince gözlenirken en düşük PM₁₀, nssSO₄²⁻, NO₃⁻, OC ve EC değerleri Sefer-II'de gözlenmektedir. Diğer yandan en yüksek deniz tuzu konsantrasyonları (Na⁺, Cl⁻ ve Mg²⁺) Erdemli istasyonunda gözlenmektedir.

Doğu Akdeniz ilkbahar aylarında yoğun olarak Afrika kıtasından atmosfer ile taşınan çöl tozlarına maruz kalmaktadır (KUBİLAY ve diğ., 2003; 2005; KALIVITIS ve diğ., 2007). PM₁₀ konsantrasyonlarının bu dönemde yükselmesinin nedeni bölgeye atmosferik taşınım ile ulaşan çöl tozlarının etkisidir. Toz taşınım dönemlerinde AOT değerleri en yüksek seviyelerine ulaşırken Angström Katsayıları ise en düşük seviyelerine ulaşır (KUBİLAY ve diğ., 2003; FOTIADI ve diğ., 2006). Bu dönemde toprak kaynaklı elementlerin (Al, Fe, Ti, Mn) ve iyonların (nss-Ca²⁺) konsantrasyonlarında pik seviyelerine ulaşır.

Tablo 3a. Mart-Mayıs 2008 döneminde gerçekleştirilen deniz seferinde toplanan aerosol numunelerine ait PM₁₀, iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler (Sefer rotası Şekil 8’de sunulmuştur). PM₁₀ konsantrasyonları $\mu\text{g m}^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m^{-3} cinsinden sunulmuştur.

	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Ortanc a
PM ₁₀	38.2	24.8	7.5	130.0	33.3
Al	1704	5160	51	31735	646
Fe	708	615	90	2563	413
Ti	24.7	21.6	1.0	79.5	18.7
Mn	16.3	18.7	1.6	109.1	10.3
Ca	1525	1379	186	7103	1146
Cr	20.2	20.0	4.5	120.9	13.9
V	3.2	3.9	0.1	12.4	1.5
Ni	5.3	3.9	1.3	19.0	4.9
Cu	13.7	12.7	0.2	51.6	9.2
Cd	0.33	0.25	0.07	1.35	0.25
Pb	9.7	7.9	1.6	38.9	7.8
Na ⁺	677	616	35	3721	620
Cl ⁻	1081	813	232	5084	976
Mg ²⁺	136	94	8	336	124
nss Mg ²⁺	94	90	1	316	56
K ⁺	413	569	59	3600	292
nss K ⁺	387	549	58	3458	270
Ca ²⁺	1065	1473	104	8668	798
nss Ca ²⁺	925	474	187	1888	835
NH ₄ ⁺	414	390	112	2434	317
SO ₄ ²⁻	1478	555	512	3237	1370
nss SO ₄ ²⁻	1309	540	390	3149	1213
NO ₃ ⁻	1217	538	467	2170	1098
C ₂ O ₄ ²⁻	107	59	33	328	95
OC	3132	1873	289	8334	2779
EC	1100	964	3	3905	846

Tablo 3’de verilen PM₁₀ konsantrasyonları daha önce Erdemli istasyonunda gerçekleştirilen bir yıllık örnekleme sonucunda elde edilen ortalama PM₁₀ konsantrasyonu olan $36.4 \pm 27.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ile uyumludur (KOÇAK ve diğ., 2007a). Ayrıca Tabloda verilen PM₁₀ konsantrasyonları SMOLIK ve diğ., (2003) tarafından Girit adasındaki Finokalia istasyonu için rapor edilen değerlerle de uyumlu olup doğu Akdeniz atmosferini temsil etmektedir. Öte yandan Akdeniz

kıyısında bulunan Beyrut şehri için PM_{10} konsantrasyonu yıllık ortalaması $84 \pm 27 \mu g m^{-3}$ gözlenmiştir (KOUYOUNDJIAN and SALIBA, 2005). Beyrut'ta gözlenen yüksek konsantrasyon şehrin lokal emisyonları ile açıklanmıştır.

Tablo 3b. Eylül-Ekim 2008 döneminde gerçekleştirilen deniz seferinde toplanan aerosol numunelerine ait PM_{10} , iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler (Sefer rotası Şekil 8'de sunulmuştur). PM_{10} konsantrasyonları $\mu g m^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise $ng m^{-3}$ cinsinden sunulmuştur.

	Aritmeti kOrtalam a	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Ortanc a
PM_{10}	18.4	11.4	7.0	46.7	12.7
Al	359	502	10	1802	116
Fe	208	236	16	762	87
Ti	13.4	16.7	0.1	44.6	6.2
Mn	4.3	4.0	0.6	12.9	2.8
Ca	697	719	12	2480	377
Cr	18.2	17.9	0.5	92.2	14.6
V	1.2	3.0	0.1	12.7	0.1
Ni	2.9	1.7	0.8	6.7	2.1
Cu	5.8	5.6	0.2	21.1	3.5
Cd	0.17	0.18	0.01	0.68	0.11
Pb	3.7	4.2	0.2	17.2	2.3
Na^+	550	999	37	4785	308
Cl^-	1058	819	278	3379	929
Mg^{2+}	225	185	65	782	157
nss Mg^{2+}	160	126	52	569	123
K^+	160	143	47	568	100
nss K^+	139	115	44	494	90
Ca^{2+}	700	702	107	3401	510
nss Ca^{2+}	679	671	92	3225	507
NH_4^+	307	419	40	1681	146
SO_4^{2-}	1086	1107	283	5607	727
nss SO_4^{2-}	947	1080	67	5317	624
NO_3^-	823	501	253	2489	692
$C_2O_4^{2-}$	41	63	1	304	23
OC	2160	1358	378	5479	1631
EC	603	563	37	2196	348

Eylül-Ekim 2008 döneminde eş zamanlı olarak deniz seferinde ve kıyıda (Erdemli'de) bulunan atmosfer örnekleme kulesinden gerçekleştirilen aerosol örnekleme ile kıyıda yapılan örnekleme deniz atmosferindeki durumu temsil ettiği gösterilmiştir. Erdemli istasyonunda gözlenen konsantrasyonlar Akdeniz kıyısında bulunan Beyrut şehrine ait konsantrasyonlardan çok düşük olup Erdemli istasyonunun verilerinin Girit adasında bulunan Finokalia istasyonu verileri ile göstermiş olduğu uyum dolayısı ile doğu Akdeniz atmosferini temsil ettiğini kabul edilebilir.

Finokalia istasyonu için elemental karbon (EC) ve organik karbon (OC) mart-mayıs dönemi için sırası ile 340 ve 1760, eylül ekim dönemi için ise 370 ve 1915 ng m⁻³ olarak rapor edilmiştir (SCIARE ve diğ., 2008). Finokalia için verilen değerler uzun dönemli gözleme ait olduğu için bu verilerin Tablo 3de ortanca konsantrasyonlar ile karşılaştırılması daha uygun olur.

Tablo 3c. Eylül-Ekim 2008 döneminde Erdemli’de toplanan aerosol numunelerine ait PM₁₀, iz metaller, suda çözülebilir iyonlar ile organik karbon (OC) ve elemental karbon (EC) konsantrasyonlarına ait istatistiksel bilgiler. PM₁₀ konsantrasyonları µg m⁻³, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise ng m⁻³ cinsinden sunulmuştur.

	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Ortanca
PM ₁₀	29.8	11.9	10.4	52.3	26.8
Al	298	357	27	1660	163
Fe	256	237	35	1010	156
Ti	10.8	14.6	0.7	79.1	6
Mn	4.9	4.1	0.8	16.9	3.1
Ca	1598	946	187	4644	1375
Cr	9.5	2.9	4.2	17.2	9.5
V	1.0	1.4	0.1	5.6	0.5
Ni	2	1.2	0.4	5.1	1.6
Cu	2.5	1.4	0.5	6.1	2.3
Cd	0.13	0.09	0.01	0.47	0.11
Pb	3.8	3.1	0.7	12.8	2.5
Na ⁺	1589	787	164	3159	1685
Cl ⁻	3292	2513	646	9468	2230
Mg ²⁺	284	128	94	679	263
nss Mg ²⁺	97	53	15	307	93
K ⁺	170	70	48	330	156
nss K ⁺	109	57	40	263	92
Ca ²⁺	1063	620	342	3105	852
nss Ca ²⁺	1005	614	307	3020	781
NH ₄ ⁺	379	294	137	1391	289
SO ₄ ²⁻	2352	1191	1058	6292	2029
nss SO ₄ ²⁻	1955	1152	787	5870	1643
NO ₃ ⁻	1062	578	354	2856	876
C ₂ O ₄ ²⁻	102	60	26	297	84
OC	3306	1422	1348	7480	2959
EC	815	378	238	1760	689

4.TARTIŞMA

4.1. 2003 Yılına Ait Verilerin Değerlendirilmesi

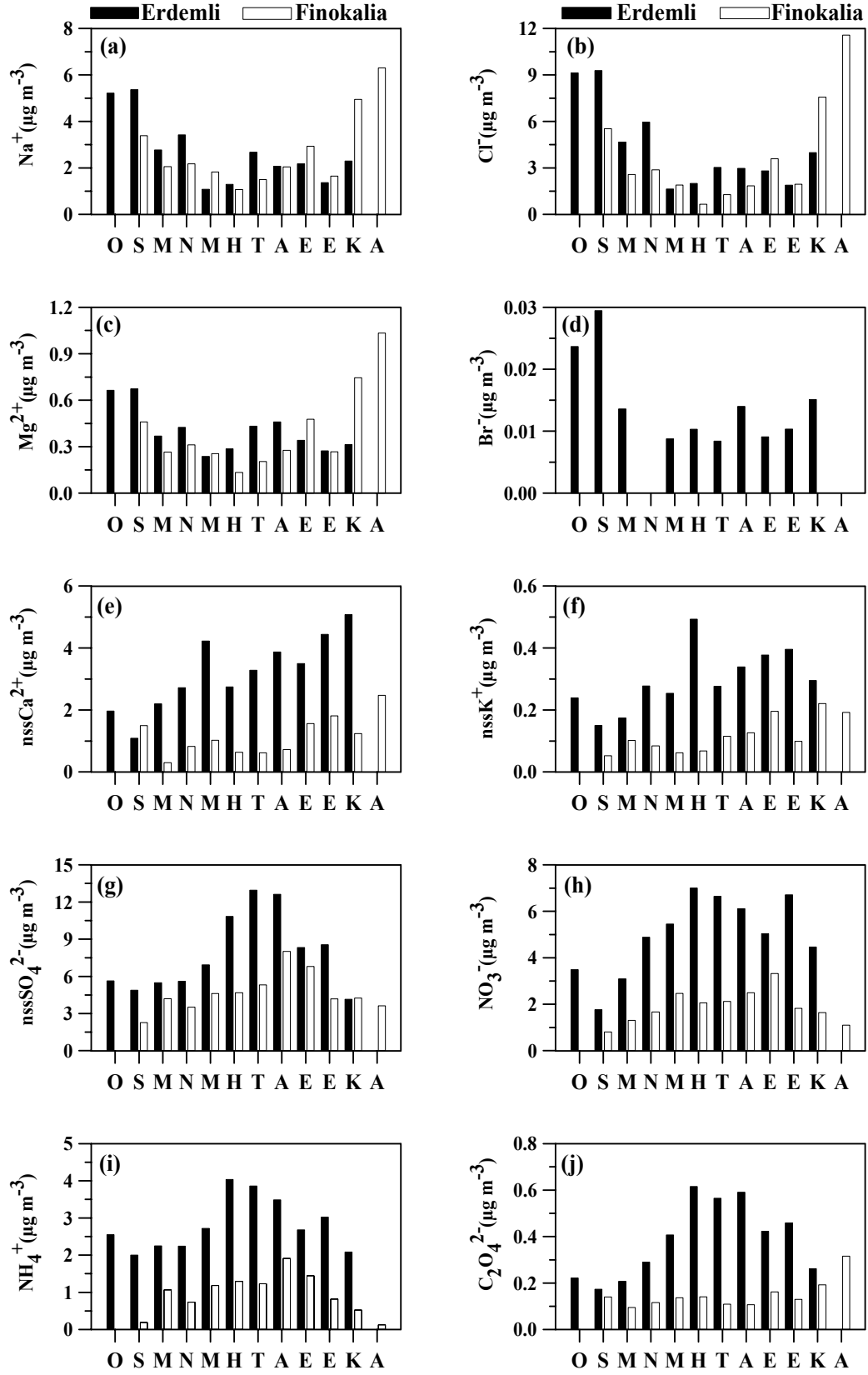
Her iki istasyondan toplanan aerosol örneklerinde analizleri gerçekleştirilen suda çözünebilir iyonların aylık ortalama derişimleri Şekil 10'da sunulmuştur. Mevsimsel zaman serileri aerosol popülasyonuna tesir eden etmenler hakkında bilgi vermektedir. Bu etmenler: kaynak emisyonundaki zamansal değişimler; atmosferik taşınım yolunda değişim, gazdan partiküle değişme oranları ve aerosollerin mevsimlere bağlı olarak atmosferden uzaklaştırılmaları olarak sıralanabilir

Şekil 10'da görüldüğü üzere suda çözünebilir iyonlar bariz bir mevsimsel salınım sergilemektedirler. Bu iyonlar kabaca üç ana gruba ayrılabilir:

1) *Deniz tuzu kaynaklı iyonlar*: Bu iyonların (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Br^- ; Şekil 10a,b,c,d) kış (Ocak, Şubat, Aralık) aylarında şiddetli rüzgarlar nedeni ile deniz yüzeyinden deniz tuzu parçacıklarının oluşumunun artmasıyla ortalama derişimleri en yüksek değerlerine ulaşırken yaz aylarında ise en düşük değerlerine inmektedir.

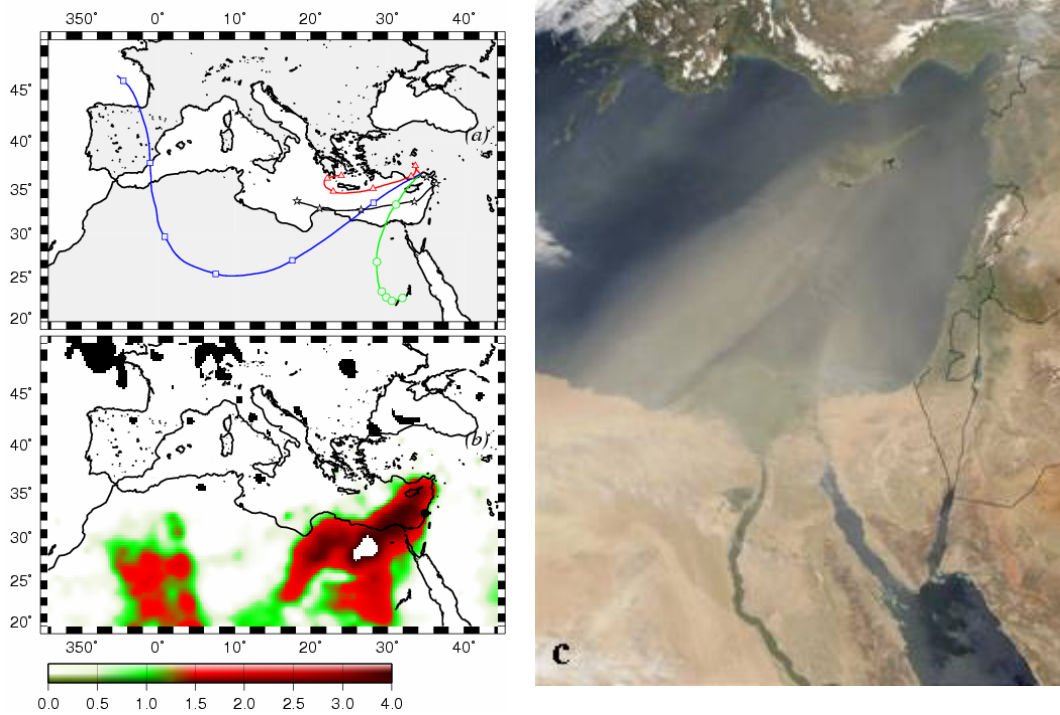
2) *İkincil aerosoller*: Bu iyonlar (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; Şekil 10g, h, i, j) olup en yüksek değerlerini yaz aylarında gösterirken (Haziran, Temmuz, Ağustos) en düşük derişimleri kış aylarında belirlenmektedir. Kış aylarında gözlenen düşük derişimler özellikle bu iyonların yağışlarla atmosferden uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Diğer yandan, yaz aylarında gözlenen yüksek konsantrasyonlar etkisiz yağış çökmesinin bu iyonların atmosferde birikmesine olanak tanınması ve yaz koşullarının (yüksek radyasyon ve sıcaklık) bu iyonların gazdan partiküle dönüşümünü artırmasına atfedilebilir.

3) *nssCa²⁺ ve nssK⁺*: Bu iyonlar (Şekil 10e, f) diğer iki gruba göre daha düzensiz bir mevsimsel dağılım göstermektedir. Toprak kökenli nssCa^{2+} etkili yağışlara rağmen geçiş mevsimlerinde (Nisan, Mayıs ve Ekim) ve Kasım'da Kuzey Afrika (Büyük Sahra Çölü) ve Ortadoğu (Arab Çölü) çöllerinden bölgeye taşınmakta olan episodik mineral toz nedeniyle en yüksek konsantrasyonlarını sergilemektedir. nssK^+ ise hem bölgeye mineral toz taşınması nedeniyle hem de biyokütle yangınları nedeniyle geçiş ve yaz mevsimlerinde en yüksek derişimlerine ulaşmaktadır. Tüm örnekleme boyunca nssCa^{2+} Erdemli'de en yüksek değerini 3 ($\text{nssCa}^{2+}=10.1 \mu\text{g m}^{-3}$), 4 ($\text{nssCa}^{2+}=8.0 \mu\text{g m}^{-3}$), 5 ($\text{nssCa}^{2+}=11.9 \mu\text{g m}^{-3}$) Nisan 2003 zaman aralığında göstermektedir. Aynı günler için nssK^+ derişimleri sırası ile $0.35, 0.52, 0.65 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak gözlemlenmiştir. Buna ek olarak Erdemli'deki aerosol optik kalınlığının bu tarihler arasında en yüksek değerlerine ulaştığı belirlenmiştir (3, 4, 5 Nisan değerleri sırası ile 0.61, 1.09 ve 1.44). Şekil 11'de 04 Nisan 2003 tarihine karşılık gelen 3 günlük geri yörüngeler (1000, 850, 700, 500 hPa), TOMS (Aerosol Index) ve MODIS uydu resimleri ile birlikte sunulmuştur. Tüm geri yörüngeler (1000 hPa hariç; Şekil 11a) Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin Sahra'dan etkilendiğini göstermektedir. TOMS'dan elde edilen uydu görüntüleri (Şekil 11b) toz bulutunun Mısır üzerinden başlayıp Doğu Akdeniz basenine yayıldığının ve bu bölge üzerinde Aerosol Index değerinin 3 civarlarında değerlere ulaştığı gözlenmektedir.

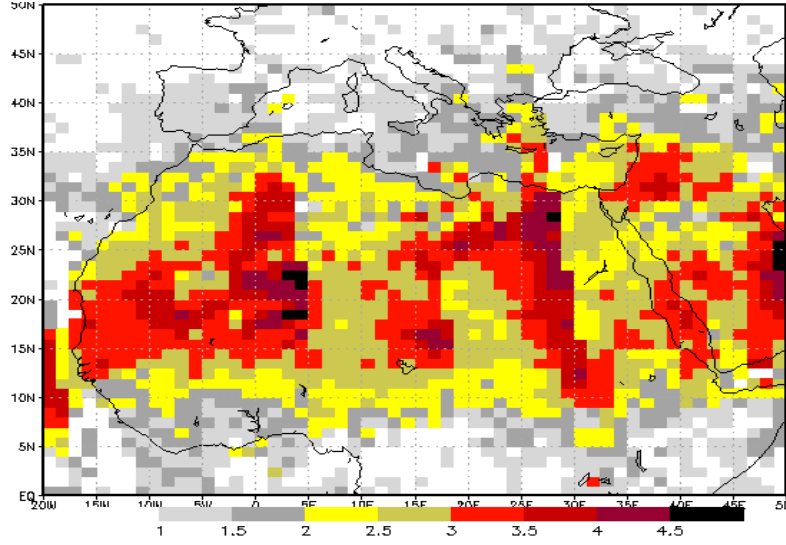


Şekil 10. Erdemli ve Finokalia istasyonları atmosferine ait aerosollerin suda çözülebilir iyonların mevsimsel zaman serileri (a) Na^+ ; (b) Cl^- ; (c) Mg^{2+} ; (d) Br^- ; (e) nssCa^{2+} ; (f) nssK^+ ; (g) nssSO_4^{2-} ; (h) NO_3^- ; (i) NH_4^+ ve (j) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Ayrıca MODIS uydu resmi Mısır kaynaklı toz bulutunun Doğu Akdeniz bölgesine nüfuz ettiğini doğrulamaktadır. Finokalia’da ise $nssCa^{2+}$ en yüksek değerlerinden biri 12-19 Mayıs 2003 ($nssCa^{2+}=2.2 \mu g m^{-3}$) tarihleri süresince toplanan örnekte gözlenmektedir. Bu tarihler arasında elde edilen kompozit TOMS Aerosol Index’i (Şekil 12) örnekleme istasyonunun Sahra kökenli toz bulutunun etkisi altında olduğunu desteklemektedir. Her iki istasyona taşınan çöl tozlarının aerosollerin kimyasal kompozisyonunda ve optik özelliklerinde ani değişikliklere neden olduğu her iki grubun önceki yayınlarında da gösterilmiştir (KOÇAK ve diğ., 2004a,b; 2007a, b; KALIVITS ve diğ., 2007; SMOLIK ve diğ., 2003; VREKOUSSIS ve diğ., 2005). Doğu Akdeniz’in partikül madde yükü açısından diğer bölgelere nispeten daha yüklü olması bu tozlardan kaynaklanmaktadır. İnsan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi nedeni ile AB Komisyonu üye ülkeler için PM_{10} yönetmeliği hazırlamıştır. Bu yönetmeliğe istinaden yıllık ortalama PM_{10} konsantrasyonunun $20 \mu g m^{-3}$ olacak şekilde emisyonların aşağı çekilmesi istenmektedir. Ancak doğu Akdeniz gibi doğal kaynaklardan (çöl tozu ve deniz tuzu parçacıkları) atmosfer ile taşınan parçacıklara maruz kalan bölgelerde bu yönetmeliğe uyulması mümkün değildir. Bu durum aerosollerin kaynaklarının tespit edilmesinin önemini çok güzel vurgulamaktadır (KOÇAK ve diğ., 2007a).



Şekil 11. 4 Nisan 2003 tarihine ait Erdemli için (a) geri yörüngeler, (b) TOMS Aerosol Index (AI) ve (c) MODIS uydu resmi.



Şekil 12. 12-19 Mayıs 2003 tarihine ait kompozit TOMS Aerosol Index (AI).

Suda çözünabilir iyonlar arasındaki istatistiksel karşılıklı bağıntı kullanılarak; (a) iki iyonun ortak bir kaynaktan geldiği, (b) benzer oluşum mekanizmasına sahip olduğu (c) aralarında tepkime olduğu ve/veya benzer atmosferik taşınım biçimine sahip olduğu hakkında bilgi edinilebilmektedir. Tablo 4a,b Erdemli ve Finokalia istasyonlarından elde edilen suda çözünabilir iyonlar arasındaki bağıntıların korelasyon katsayıları birer matris halinde göstermektedir. Suda çözünabilir iyonlar arasındaki bağıntılar şu şekilde ifade edilebilir; (a) zayıf korelasyon ($r=0-0.4$); (b) orta derecede korelasyon ($r=0.4-0.7$) ve (c) kuvvetli korelasyon ($r=0.7-1.0$). Beklendiği üzere her iki istasyonda da deniz tuzu kaynaklı iyonlar (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Br^-) kendi aralarında kuvvetli bir korelasyon göstermektedir ($r>0.9$) ve ortak bir oluşum mekanizmasına işaret etmektedirler. Erdemli istasyonunda ikincil aerosoller (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; Tablo 4a) kendi aralarında kuvvetli bir korelasyon gösterirken Finokalia'da $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ iyonları bir ilişki sergilememektedir. Tablo 4b'den de anlaşılacağı üzere oksalat iyonu ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) deniz tuzundan kaynaklanan iyonlarla güçlü bir bağıntı gösterirken toprak orijinli nssCa^{2+} ile orta derece bir korelasyon vermektedir. Bu ilişkiler de oksalat iyonun bazik olan deniz tuzu katyonları ve nssCa^{2+} katyonu ile partikül-partikül tepkimesini veya oksalatın öncü gazının bu bazik katyonlar üzerinde partikül oluşturmaya işaret etmektedir. Ayrıca toprak orijinli nssCa^{2+} ile oksalat ilişkisine bakılarak, oksalatın en azından bir kısmının toprak kökenli olabileceği de söylenebilir. nssCa^{2+} Erdemli'de nssK^+ ile orta şiddette bir korelasyon gösterirken Finokalia'da Mg^{2+} ile bu bağıntıyı göstermektedir. Bu suda çözünabilir iyonların nssCa^{2+} ile korelasyonlarına bakarak gözlenen konsantrasyonlarının bir kısmının topraktan kaynaklandığı ileri sürülebilir.

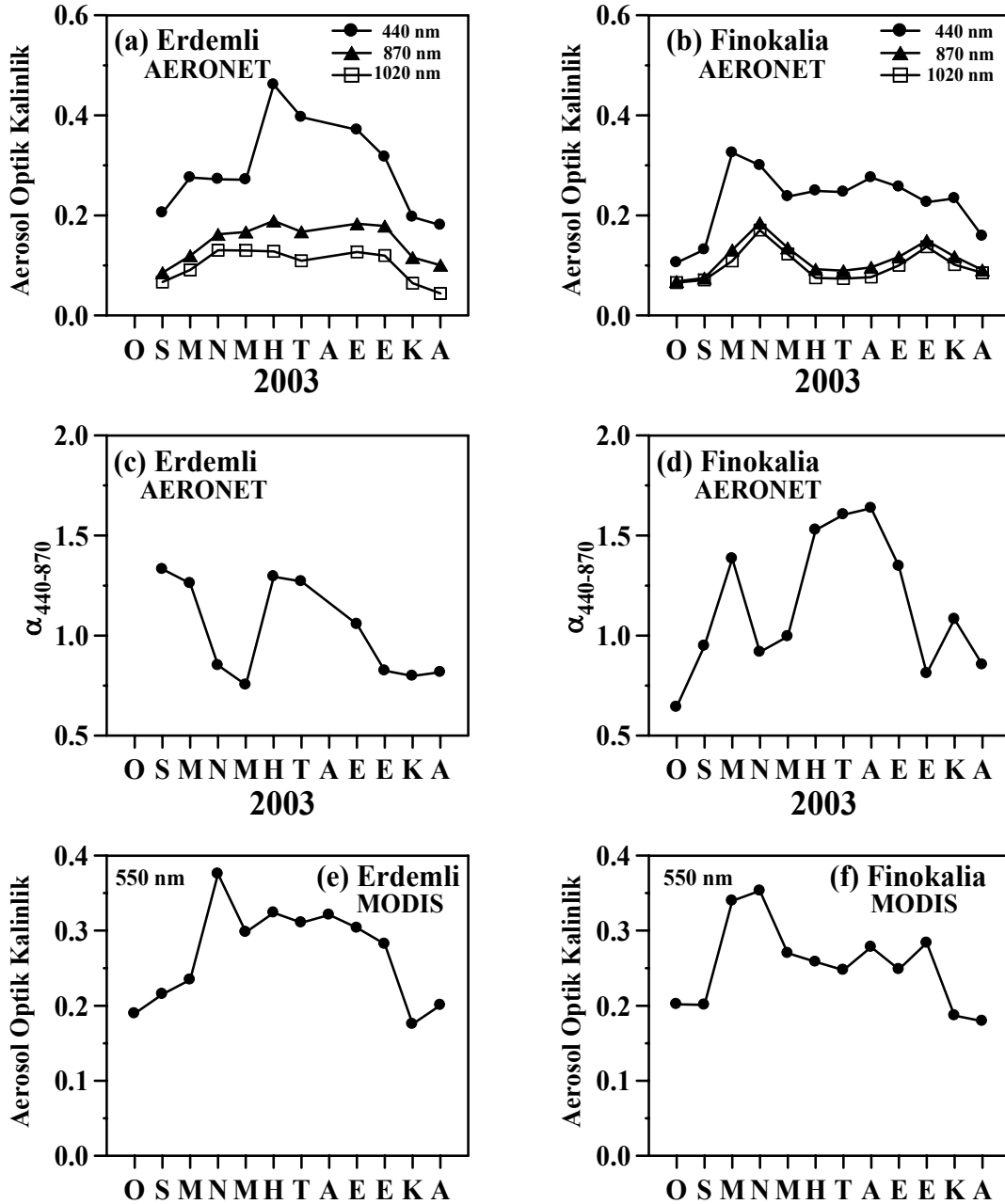
Tablo 4. Suda çözünebilir iyonlar arasındaki karşılıklı bağıntı (a) Erdemli ve (b) Finokalia. Kuvvetli korelasyon katsayıları gri ile vurgulanmıştır.

(a) <i>Erdemli</i>	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Br ⁻	nssCa ²⁺	nssK ⁺	nssSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	C ₂ O ₄ ²⁻
Na ⁺	1.00									
Cl ⁻	0.99	1.00								
Mg ²⁺	0.98	0.97	1.00							
Br ⁻	0.95	0.96	0.95	1.00						
nssCa ²⁺	-0.04	-0.04	0.04	0.02	1.00					
nssK ⁺	-0.18	-0.18	-0.11	-0.11	0.53	1.00				
nssSO ₄ ²⁻	-0.17	-0.22	-0.05	-0.19	0.22	0.36	1			
NO ₃ ⁻	-0.26	-0.29	-0.15	-0.24	0.56	0.64	0.70	1.00		
NH ₄ ⁺	-0.23	-0.27	-0.14	-0.24	0.21	0.47	0.91	0.78	1.00	
C ₂ O ₄ ²⁻	-0.17	-0.21	-0.03	-0.13	0.48	0.63	0.79	0.79	0.75	1.00

(b) <i>Finokalia</i>	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	nssCa ²⁺	nssK ⁺	nssSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	C ₂ O ₄ ²⁻
Na ⁺	1.00								
Cl ⁻	0.98	1.00							
Mg ²⁺	0.98	0.98	1.00						
nssCa ²⁺	0.33	0.37	0.44	1.00					
nssK ⁺	0.28	0.24	0.39	0.39	1.00				
nssSO ₄ ²⁻	-0.03	-0.13	0.02	0.13	0.55	1.00			
NO ₃ ⁻	0.01	-0.13	0.02	0.09	0.43	0.77	1.00		
NH ₄ ⁺	-0.34	-0.44	-0.35	-0.23	0.24	0.84	0.73	1.00	
C ₂ O ₄ ²⁻	0.71	0.72	0.76	0.64	0.38	0.07	0.11	-0.24	1.00

4.2. Aerosollerin 2003 Yılına Ait Optik Özellikleri

Her iki istasyon için türetilen aerosol optik kalınlıkların (AERONET: 440, 870 ve 1020 nm, MODIS: 550 nm) ve Angström katsayıların ($\alpha_{440-870}$) aylık ortalamaları Şekil 13’de sunulmuştur.

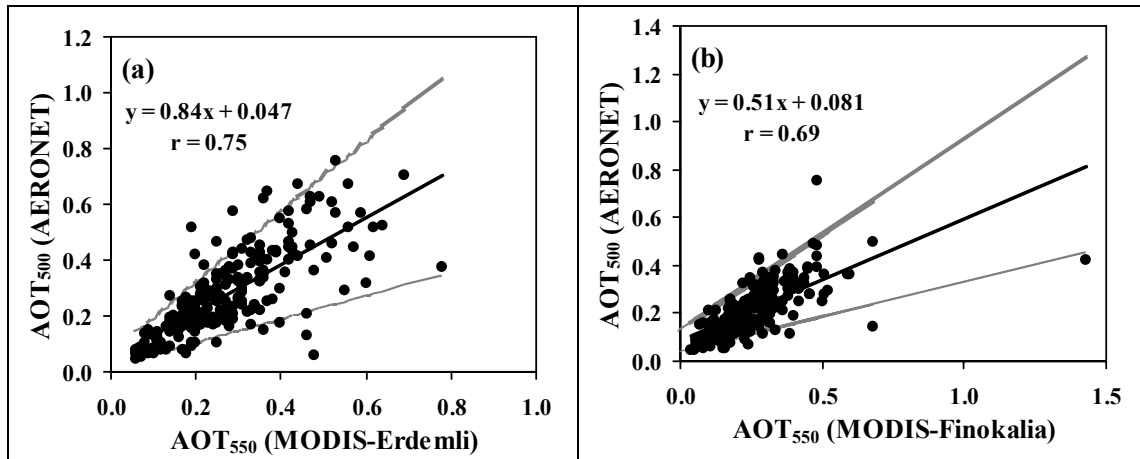


Şekil 13. Erdemli ve Finokalia istasyonları için türetilen aerosol optik kalınlıkların (AERONET: 440, 870 ve 1020 nm, MODIS: 550 nm) ve angström katsayıların ($\alpha_{440-870}$) aylık ortalamaları.

Her iki istasyonda da aerosol optik kalınlıklar en düşük değerlerini kış aylarında göstermektedir. Erdemli’de AOT_{440} en yüksek ortalamalarını yazın ve Eylül-Ekim aylarında göstermekteyken Finokalia’da en yüksek değerlerini ilk-bahar ve yazın göstermektedir. AOT_{870} ve AOT_{1020} Erdemli’de Nisan-Mayıs-Haziran aylarında yüksekken yaz ortalarına

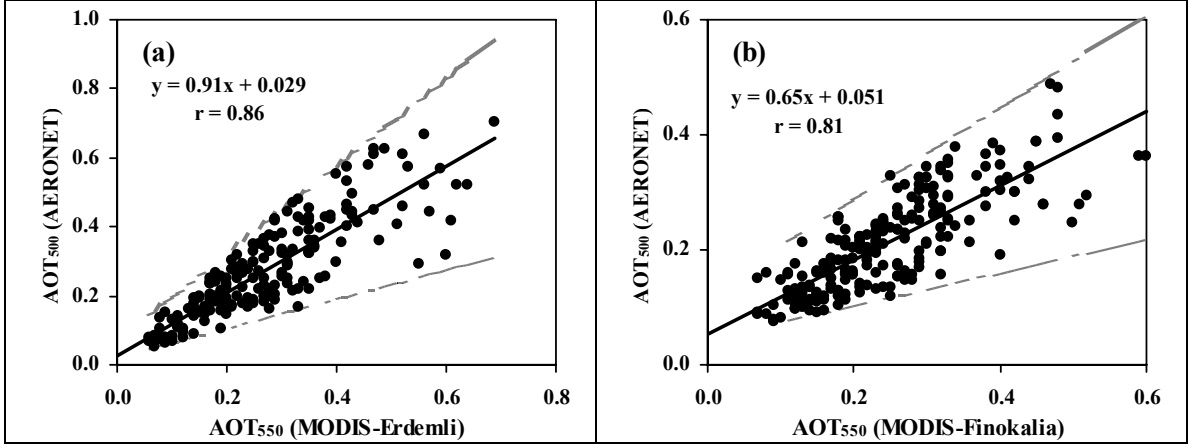
doğru düşme eğilimi gösterip Eylül-Ekim aylarında tekrar yükselmektedir. Finokalia istasyonunda ise en yüksek ortalamaları ilk bahar ve Ekim’de belirlenmektedir. MODIS’ten elde edilen AOT_{550} ortalamaları ise Nisan ayında Erdemli’de, Mart-Nisan aylarında Finokalia’da en yüksek değerini göstermektedir. Buna ek olarak, Angström katsayılarının en düşük değerleri Nisan-Mayıs ve Ekim-Aralık dönemlerinde belirlenmiştir. Farklı dalga boylarındaki aerosol optik kalınlıklarında ve angström katsayılarında gözlenen mevsimsel döngüler, Doğu Akdeniz üzerinde farklı kimyasal kompozisyona ve partikül boyuna sahip aerosollerin varlığına işaret etmektedir. Örneğin, yazın gözlenen yüksek AOT_{440} ve angström katsayıları (Erdemli:~1.2, Finokalia: ~1.5) belirlenen aerosol optik kalınlığın özellikle küçük boy dağılımı gösteren partiküllerden kaynaklandığına işaret etmektedir. Diğer taraftan Nisan-Mayıs aylarında gözlenen yüksek AOT_{870} (ve AOT_{1020}) ve düşük angström katsayıları (Erdemli:~0.7, Finokalia: ~0.9) belirlenen aerosol optik kalınlığın daha çok büyük boy dağılımı gösteren partiküllerden kaynaklandığını göstermektedir.

Şekil 14 her iki istasyon için elde edilmiş AERONET (500 nm) ve MODIS (550 nm) optik kalınlıklarının arasında ilişki sunulmuştur. Şekillerden de görüldüğü gibi her iki istasyon için elde edilen eğimler 1 değerinden farklıdır. Erdemli’de bu eğim 0.84 iken Finokalia’da 0.51 olarak tespit edilmiştir. Bu verilerde MODIS’in AERONET’e göre Erdemli istasyonu için % 16 daha fazla aerosol kalınlık verirken Finokalia için neredeyse 2 kat fark gözlenmektedir. Ancak güvenlik çizgileri dikkate alındığında elde edilen verilerin Erdemli ve Finokalia için sırası ile % 91’i ve % 86’sı bu koşulu sağlamaktadır.



Şekil 14. MODIS Aerosol optik kalınlıkları ile AERONET aerosol optik kalınlıklarının (AOT) karşılaştırılması. (a) Erdemli ve (b) Finokalia. Siyah çizgiler regresyon eğrilerini ve kesikli çizgiler regresyon eğrisinden MODIS AOT’ye karşılık gelen teorik değerlere MODIS AOT’nin standart sapmasının (Erdemli: %50 ve Finokalia: %56) eklenip ve değerlerden çıkarılarak hesaplanan rakamlara karşılık gelmektedir.

Bu çizgilerin dışında kalan değerler her iki istasyon için veri setlerinden çıkarıldığında MODIS ve AERONET optik kalınlıkları arasındaki ilişki Şekil 15’deki gibi gözlenmektedir. Her iki istasyon için MODIS ve AERONET aerosol optik kalınlıkları arasındaki eğim ve korelasyon katsayıları (r değeri Erdemli için 0.75’ten 0.86’ya, Finokalia için ise 0.69’dan 0.81’e çıkmıştır) belirgin bir artış göstermektedir. Erdemli için AERONET/MODIS eğimi 0.91’e çıkarken bu oran Finokalia için ancak 0.65’e tekabül etmektedir.

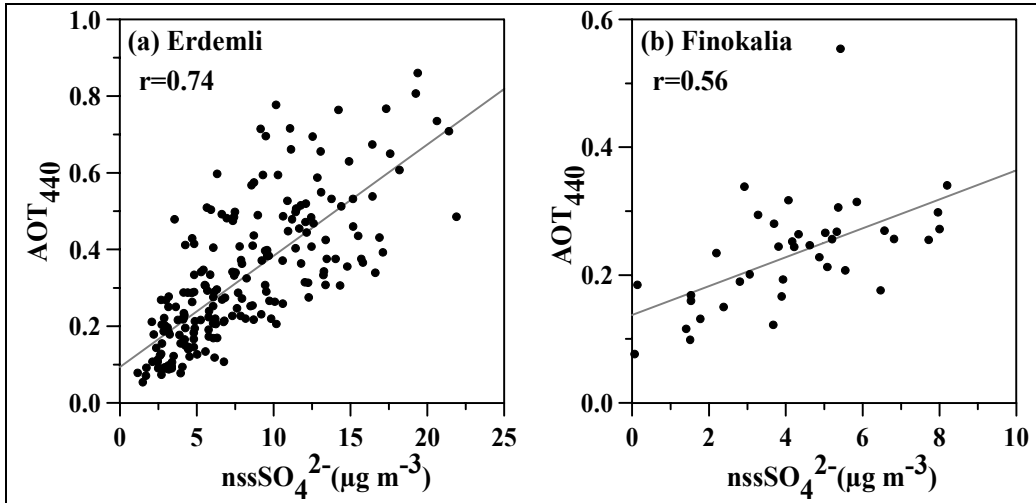


Şekil 15. MODIS Aerosol optik kalınlıkları ile AERONET aerosol optik kalınlıklarının karşılaştırılması. (a) Erdemli ve (b) Finokalia.

4.3. Suda Çözünebilir İyonlar ile Aerosol Optik Kalınlıklar ve Angström Katsayısı Arasındaki İlişkiler

1) *Deniz tuzu kaynaklı iyonlar*: Her iki istasyonda da deniz tuzu kaynaklı suda çözünebilir iyonlarla (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Br^-) aerosol optik kalınlıklar ve angström katsayıları arasında tüm veri seti için her hangi bir bağıntı bulunamamıştır. Diğer taraftan, kış mevsimi süresince Erdemli istasyonunda bu iyonlar AOT_{1020} ile orta şiddette bir korelasyon gösterirken ($r \sim 0.67$) ve angström katsayısı arasında negatif bir bağıntı ($r \sim -0.63$) gözlenmiştir. Bu ilişkilere bakarak kış mevsiminde aerosol optik kalınlığının büyük boy dağılımı gösteren (angström katsayısı arasında negatif bağıntı $r \sim -0.63$) deniz tuzu kaynaklı iyonlar tarafından etkilendiği ileri sürülebilir.

2) *İkincil aerosoller*: Bu iyonlar (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) her iki istasyonda da AOT_{440} ile orta şiddette ve kuvvetli korelasyon göstermektedir. Şekil 16 her iki istasyonda nssSO_4^{2-} ve AOT_{440} arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere nssSO_4^{2-} ve AOT_{440} Erdemli’de kuvvetli bir korelasyon gösterirken Finokalia’da ise orta kuvvette bir korelasyon sergilemektedir. Bu veriler ışığında Doğu Akdeniz atmosferinde gözlenen aerosol optik kalınlıkların yıl boyunca ikincil aerosollerden etkilendiği söylenebilir.



Şekil 16. nssSO_4^{2-} ve AOT_{440} arasındaki bağıntı. (a) Erdemli ve (b) Finokalia

3) $nssCa^{2+}$: Toprak kaynaklı olan $nssCa^{2+}$ ile AOT_{440} arasında tüm yıl boyunca (AOT_{1020} ve AOT_{870}) net bir ilişki gözlenmezken özellikle Mart, Nisan ve Mayıs aylarında AOT_{1020} ile orta şiddette bir korelasyon ($r \sim 0.6$) gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca her iki istasyonda da bu iyonla angström katsayısı arasında orta şiddette negatif ($r \sim -0.6$) bir bağıntı olduğu gözlenmiştir. Özellikle bu dönemde bölgede gözlenen $nssCa^{2+}$ iyon derişimleri Sahra kökenli mineral tozu taşınımından etkilenmektedir. Dolayısı ile bahsi geçen aylarda Doğu Akdeniz basenindeki iki istasyonda gözlenen aerosol optik kalınlıklarının büyük boy dağılımı ($nssCa^{2+}$ ve angström katsayısı arasındaki negatif ilişki) gösteren mineral tozundan etkilendiği öne sürülebilir.

4. 4. Mart-Mayıs ve Eylül-Ekim 2008 Yılana Ait Verilerin Değerlendirilmesi

ODTÜ-DBE'ye ait araştırma gemisi Bilim II ile yapılan seferler ve Erdemli'den elde edilen PM_{10} , iz metallerin ve suda çözünebilir iyonların ortalama konsantrasyonları Finokalia istasyonundan elde edilen literatür verileriyle karşılaştırılmak üzere Tablo 5'te sunulmuştur.

Tablo 5. Sefer-I,II ve Erdemli'de elde edilen verilerin Finokalia verileri ile karşılaştırılması. PM_{10} konsantrasyonları $\mu g\ m^{-3}$, diğer aerosol bileşenlerinin konsantrasyonları ise $ng\ m^{-3}$ cinsinden sunulmuştur. * SMOLIK ve diğ., (2003); °BARDOUKI ve diğ., (2003); # SCIARE ve diğ., (2008).

	Sefer-I	Sefer-II	Erdemli	Finokalia-Yaz	Finokalia-Kış
PM_{10}	38.2	18.4	29.8	32*	14*
Al	1704	359	298	251*	99*
Fe	708	208	256	246*	34*
Ti	24.7	13.4	10.8	22*	2*
Mn	16.3	4.3	4.9	6*	1*
Ca	1525	697	1598	-	-
Cr	20.2	18.2	9.5	1*	-
V	3.2	1.2	1.0	6*	3*
Ni	5.3	2.9	2	2*	2*
Cu	13.7	5.8	2.5	2*	1*
Cd	0.33	0.17	0.13	-	-
Pb	9.7	3.7	3.8	-	5*
Na^+	677	550	1589	2028°	1199°
Cl^-	1081	1058	3292	2279°	2057°
Mg^{2+}	136	225	284	304°	208°
$nss\ Mg^{2+}$	94	160	97	78°	75°
K^+	413	160	170	294°	163°
$nss\ K^+$	387	139	109	217°	117°
Ca^{2+}	1065	700	1063	1510°	157°
$nss\ Ca^{2+}$	925	679	1005	1435°	113°
NH_4^+	414	307	379	2371°	771°
SO_4^{2-}	1478	1086	2352	6877°	2363°
$nss\ SO_4^{2-}$	1309	947	1955	6370°	2063°
NO_3^-	1217	823	1062	2750°	1528°
$C_2O_4^{2-}$	107	41	102	255°	69°
OC	3132	2160	3306	2180#	1130#
EC	1100	603	815	360#	180#

En yüksek PM_{10} değeri Sefer-I'de gözlenmiş ve Finokalia istasyonunda yaz ve kış döneminde gözlenen konsantrasyonlardan sırası ile 1.2 ve 2.7 kat daha yüksektir. Toprak kökenli iz metaller (özellikle Al, Fe ve Mn) en yüksek ortalama değerlerini Sefer-I süresince gösterirken Finokalia istasyonunda gözlenen konsantrasyonlardan 3 ile 20 kat fazla olarak belirlenmiştir.

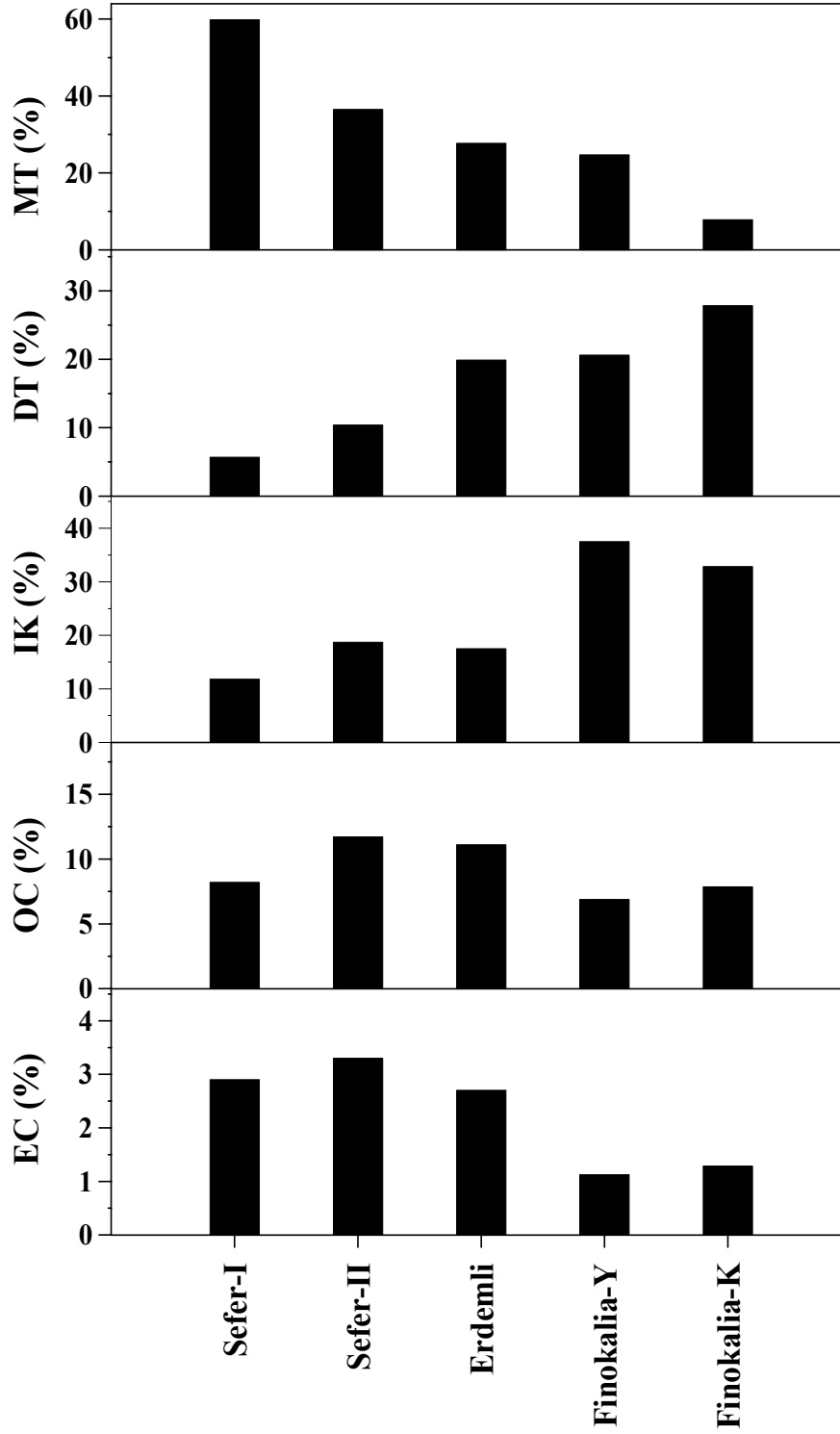
İnsan kaynaklı kurşun en yüksek değerini Sefer-I'de gösterirken, Sefer-II ve Erdemli'de gözlenen konsantrasyonlar Finokalia'da gözlenen değerden yaklaşık 25 % daha azdır. Deniz tuzundan kaynaklanan suda çözünebilir iyonlar (Na^+ , Cl^- ve Mg^{2+}) Sefer-I, II süresince hemen hemen aynı seviyelerde gözlenirken Finokalia ve Erdemli istasyonunda belirlenen değerlerden yaklaşık 50 % daha azdır. Sefer-I,II ve Erdemli istasyonunda gözlenen nssSO_4^{2-} değerleri Finokalia'da yazın gözlenen değerden yaklaşık 6 ile 3 kat daha azdır ancak Sefer-I,II'de belirlenen değerler Erdemli'de ve kışın Finokalia'da gözlenen konsantrasyonlardan yaklaşık 2 kat azdır. Amonyum değerleri seferler süresince ve Erdemli'de Finokalia'da gözlenen değerlere kıyasla 2 ile 5 kat daha azdır. Seferlerde ve Erdemli'de gözlenen nitrat değerleri Finokalia'da kışın gözlenen değerle mukayese edilebilirken Finokalia istasyonunda yazın gözlenen değerden 2 kat daha düşüktür. Elemental karbon (EC) değerleri seferler süresince ve Erdemli'de Finokalia'ya kıyasla 2-3 kat daha yüksek gözlenirken, organik karbon miktarları Finokalia'da kışın gözlenen değerlerden yaklaşık 2 kat yüksek ve yazın belirlenen değerle mukayese edilebilir düzeydedir.

Şekil 17'de gözlenen PM_{10} konsantrasyonlarına kaynakların göreceli katkısını göstermektedir. Mineral tozun katkısının en yüksek gözlemlendiği dönem Sefer-I olarak belirlenmiştir. Gözlenen PM_{10} konsantrasyonun yaklaşık %60'ı mineral tozdan kaynaklanmaktadır. Mineral toz olaylarını belirlemek üzere Fe için 500 ng m^{-3} değeri, OMI-AI (Ozone Monitoring Instrument Aerosol Index) ve 3 günlük hava kütlelerinin geri yörüngeleri kullanılmıştır. İncelemeler sonucu Mart-Mayıs 2008 döneminde toplanan 37 örneğin 18'inin (49 %) mineral tozlu günlere denk düştüğü gözlemlenmiştir. Bu toz olaylarının 1 gün ile 1 hafta aralığında sürebildiği belirlenmiş ve en yüksek toz olayı 29 Nisan ile 1 Mayıs süresince gözlemlenmiştir (3 gün; ortalama Fe $\sim 1400 \text{ ng m}^{-3}$). Diğer yandan 10 Nisan ile 13 Nisan tarihleri arasında ortalama 1300 ng m^{-3} Fe konsantrasyonu ile 4 gün süren ikinci en yüksek toz olayı gözlemlenmiştir.

Şekil 18'de 11 Nisan 2008 tarihi için elde edilen 3 günlük hava kütlelerinin geri yörüngelerini ve OMI-AI değerlerini göstermektedir. Tüm geri yörüngeler (1000 m, 2000 m ve 3000 m; Şekil 18b) Çanakkale yakınlarında Bilim II gemisine ulaşan hava kütlelerinin Sahra'dan etkilendiğini göstermektedir. OMI'den elde edilen uydu görüntüleri (Şekil 18a) toz bulutunun özellikle Mısır üzerinden başlayıp Ege basenine yayıldığı ve bu bölge üzerinde Aerosol Index'in 3 değerinin üzerine çıktığı gözlemlenmektedir.

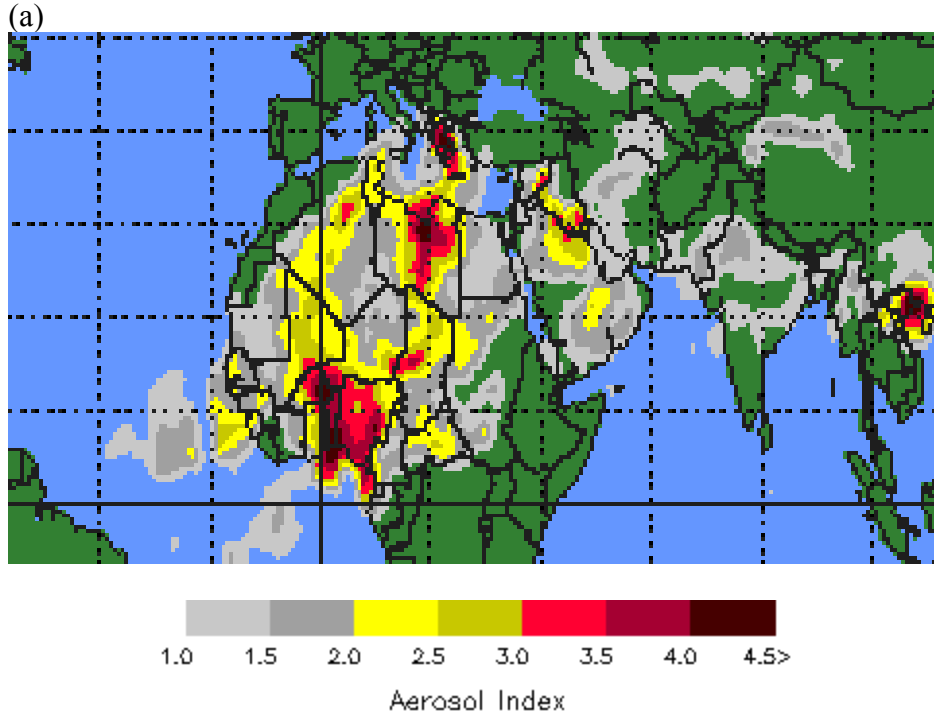
En düşük deniz tuzu katkısı seferler (6-10 %) süresince tespit edilmiştir. En yüksek katkı ise beklendiği gibi kışın Finokalia (28 %) istasyonunda gözlenmektedir. Diğer yandan Sefer-II ve Erdemli'de yürütülen eş zamanlı örneklemeler göz önüne alınıp bir kıyaslama yapıldığında Erdemli'deki deniz tuzu katkısının Sefer-II'ye kıyasla 2 kat fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise kıyı bölgelerindeki istasyonların özellikle dalgaların sahil şeritlerinde kırılması sonucu deniz tuzu üretiminin artmasından etkilenmesine bağlanabilir.

Diğer yandan iyonik kütlenin PM_{10} katkısı Sefer-I, II ve Erdemli için mukayese edilebilir seviyelerdedir (12-18 %). Özellikle ikincil aerosollerden kaynaklanan iyonik kütlenin katkısı Finokalia istasyonunda yaklaşık 2 kat daha yüksek tespit edilmiştir (32-37 %).



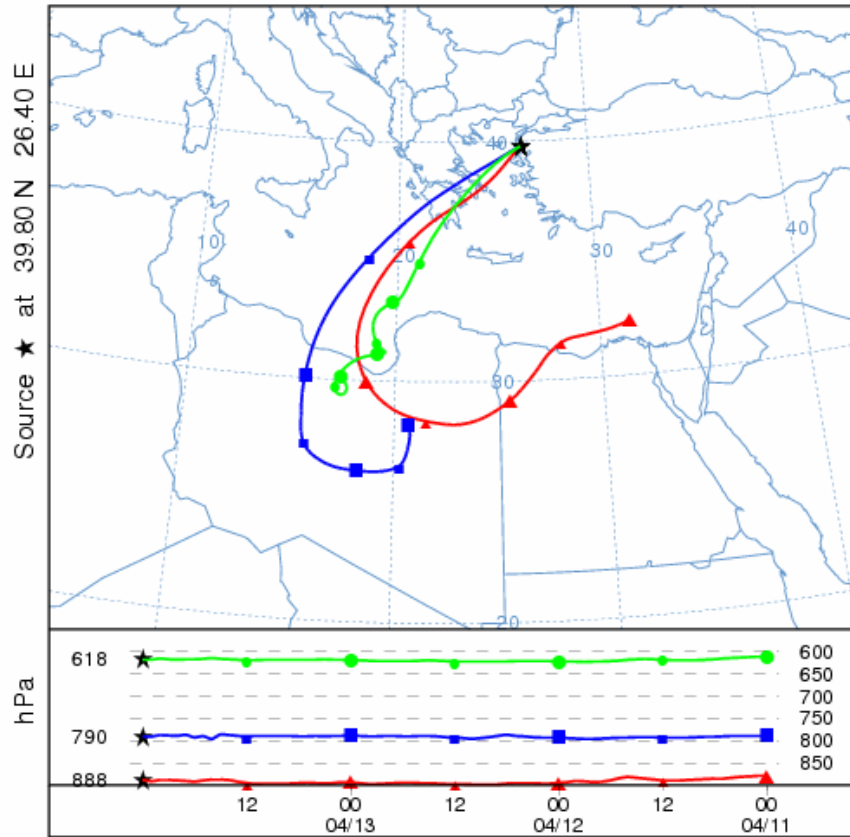
Şekil 17. Gözlenen PM_{10} konsantrasyonlarına kaynakların göreceli katkısı. MT: Mineral Toz; DT: Deniz Tuzu; IK: İyonik Kütle; OC: Organik Karbon; EC: Elemental Karbon.

Organik karbonun PM_{10} konsantrasyonuna katkısı Sefer-II ve Erdemli istasyonunda diğer örneklemelere oranla 30 % kadar daha yüksek gözlemlenirken, elemental karbon seferlerde ve Erdemli’de Finokalia’ya oranla 2 kat fazla olarak belirlenmiştir.



(b)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 72 UTC 11 Apr 08
GDAS Meteorological Data



Şekil 18. 11 Nisan 2008 gününe ait OMI-Aerosol Index (a) ve 3 günlük hava kütlelerinin geri yörüngeleri (b).

5. ÖNERİLER

1980'lerin başında oşinografik seferler süresince araştırma gemileri üzerinde gerçekleştiren ilk aerosol ölçümleri Akdeniz'in kıyıdan uzak açık deniz üzerindeki aerosol yoğunluğunun değişik karasal kaynakların emisyonları ile kontrol edilmekte olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu araştırmalar sonucunda Akdeniz atmosferindeki aerosol konsantrasyonlarının zaman içerisinde çok büyük değişim göstermekte olduğu için kesintisiz ölçüm programları ile izlenmesinin gereği vurgulanmıştır. İzleyen dönemde aerosollerin kimyasal kompozisyonunun ve optik özelliklerinin yer ve uzay seviyesinde gerçekleştirilen uzaktan algılama ölçümleri ile belirlenebilir olması ile Akdeniz aerosollerinin zaman ve uzay ölçeğindeki değişkenliği gözlenebilmiştir. Uzaktan algılama verilerinin güvenilirliğinin test edilmesi amacı ile yer seviyesinde gerçekleştirilen ölçümlere halen ihtiyaç vardır ve bu ölçümlerin devam ettirilmesi gerekmektedir.

Aerosol iklim etkileşimleri tüm dünyada bölgesel ölçekte yoğun ölçüm kampanyaları ile araştırılmış olmasına rağmen Akdeniz bölgesi göreceli olarak ihmal edilmiştir. Akdeniz bölgesinde aerosollerin çevresel etkilerinin (denizel biyojeokimya döngüleri üzerindeki ve hava kalitesi gibi) tanımlanması ve gösterilmesi gerekmektedir. Bu tür araştırmalarda bölgesel uluslararası işbirlikleri kurularak farklı noktalardan eşzamanlı ölçümler yapılması ve karşılıklı veri ve bilgi alışverişinde bulunulması elzemdir.

6.REFERANSLAR

- BARDOUKI, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., Chemical Composition of Sizeresolved Atmospheric Aerosols in the Eastern Mediterranean During Summer and Winter. *Atmospheric Environment*, 37, 195–208, (2003).
- BARNABA F.,Gobbi G.B.,. Aerosol Seasonal Variability Over the Mediterranean Region and Relative Impact of Maritime, Continental and Saharan Dust Particles Over the Basin from MODIS Data in the Year 2001, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4, 4285-4337., (2004).
- CRUTZEN P.J., Ramanathan V., Anderson T.L., Charlson R.J., Schwartz S.E., Knutti R., Boucher O., Rodhe H., Heintzenberg J., The Parasol Effect on Climate, *Science*, 302, 1679-81, (2003).
- DUCE R.A. ve diğ., Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean, *Science*, 320, 893-97, (2008).
- FOTIADI A., Hatzianastassiou N., Drakakis E., Matsoukas C., Pavlakis K.G., Hatzidimitron D., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N., Vardavas I., Aerosol Physical and Optical Properties in the Eastern Mediterranean Basin, Crete, from Aerosol Robotic Network Data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5399-5413, (2006).
- HATZIANASTASSIOU, N., Katsoulis, B., Vardavas, I., Global Distribution of Aerosol Direct Radiative Forcing in the Ultraviolet and Visible Arising Under Clear Skies, *Tellus*, 56B, 51-71, (2004).
- IPCC, 2001, *Climate Change 2001*, ed: The Scientific Basis, Houghton J.T., DingY., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A., Cambridge University Press, Cambridge, UK; New York, USA, (2001). Pp. 881.
- JICKELLS, T. D., ve diğ., Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308, 67-71, (2005).
- KALIVITIS, N., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M., Kouvarakis, G., Kubilay, N., Hatzianastassiou, N., Vardavas, I., Mihalopoulos, N., Dust Transport over the Eastern Mediterranean Derived From Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and Surface Measurements, *Journal of Geophysical Research*, 112, D03202, doi:10.1029/2006JD007510, (2007).
- KAUFMAN Y. J., Tanre D., Boucher, O., A Satellite View of Aerosols in the Climate System, *Nature*, 419, 215-23, (2002).
- KOÇAK M., Mihalopoulos N., Kubilay, N., Contributions of Natural Sources to High PM₁₀ and PM_{2.5} Events in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 41, 3806-18, (2007a).

- KOÇAK M., Mihalopoulos N., Kubilay, N., Chemical Composition of the Fine and Coarse Fraction of Aerosols in the Northeastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 41, 7351-68, (2007b).
- KOÇAK, M., Kubilay, N., Herut, B., Nimmo, M., Dry Atmospheric Fluxes of Trace Metals (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu) Over the Levantine Basin: A Refined Assessment, *Atmospheric Environment*, 39, 7330-41, (2005).
- KOÇAK, M., Nimmo, M., Kubilay, N., Herut, B., Spatio-Temporal Aerosol Trace Metal Concentrations and Sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 38, 2133-44, (2004a).
- KOÇAK M., Kubilay N., Mihalopoulos N., Ionic Composition of Lower Tropospheric Aerosols at a Northeastern Mediterranean Site: Implications Regarding Sources and Long-Range Transport, *Atmospheric Environment*, 38, 2067-77, (2004b).
- KOUYOUMDJIAN, H., Saliba, N.A., Ion Concentrations of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} Aerosols Over the Eastern Mediterranean Region: Seasonal Variation and Source Identification, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, 13053-73, (2005).
- KROM, M. D., Herut, B., Mantoura, R. F. C. , Nutrient Budget for the Eastern Mediterranean: Implications for Phosphorus Limitation, *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1582-92, (2004).
- KUBİLAY, N., Oguz, T., Koçak, M., Torres, O., Ground-based Assessment of Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Data For Dust Transport Over the Northeastern Mediterranean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB1022, doi:10.1029/2004GB002370, (2005).
- KUBİLAY N., Cokacar T., Oguz T., Optical Properties of Mineral Dust Outbreaks Over the Northeastern Mediterranean, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D21), 4666, doi:10.1029/2003JD003JD003798, (2003).
- KUBILAY N., Koçak M., Cokacar T., Oguz T., Kouvarakis G., Mihalopoulos N., Influence of Black Sea and Local Biogenic Activity on the Seasonal Variation of Aerosol Sulphur Species in the Eastern Mediterranean Atmosphere, *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 1079, doi:10.1029/2002GB001880, (2002).
- LELIEVELD J. ve diğ., Global Air Pollution Crossroads Over the Mediterranean, *Science*, 298, 794-799, (2002).
- MARKAKI Z., Oikonomou K., Kocak M., Kouvarakis G., Chaniotaki A., Kubilay N., Mihalopoulos N., 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 (4), 1557-1568, (2003).
- MAHOWALD N., Jickells T.D., Baker A.R., Artaxo P., Benitez-Nelson C.R., Bergamatti G., Bond T.C., Chen Y., Cohen D.D., Herut B., Kubilay N., Losno R., Luo C., Maenhaut W., McGee K.A., Okin G.S., Siefert R.L., Tsukuda S., Global Distribution of Atmospheric Phosphorus Sources, Concentrations and Deposition Rates, and

- Anthropogenic Impacts, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240, (2008).
- PAPADIMAS C.D., Hatzianastassiou N., Mihalopoulos N., Querol X., Vardavas I., Spatial and Temporal Variability in Aerosol Properties Over the Mediterranean Basin Based on 6 Year (2000-2006) MODIS Data, *Journal of Geophysical Research*, 113, D11205, doi.10.1029/2007JD009189, (2008).
- RAMANATHAN V., Crutzen P.J., Kiehl J.T., Rosenfeld D., Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle, *Science*, 294, 2119-24, (2001).
- RODRIGUEZ S., Querol X., Alastuey A., de la Rosa J., Atmospheric Particulate Matter and Air Quality in the Mediterranean, *Environmental Chemistry Letters*, 5, 1-7, (2007).
- SCIARE, J., K. Oikonomou, O. Favez, Z. Markaki, E. Liakakou, H. Cachier, and N.Mihalopoulos, 2008. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: Evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5551-5563.
- SCHWARTZ S., E., The Whitehouse Effect-Shoerwave Radiative Forcing of Climate By Anthropogenic Aerosols: An Overview, *Journal of Aerosol Science*, 27 (3), 359-82, (1996).
- SMOLIK, J., Zdimal, V., Schwarz, J., Lazaridis, M., Havranek, V., Eleftheriadis, K., Mihalopoulos, N., Bryant, C., Colbeck, I., Size Resolved Mass Concentration and Elemental Composition of Atmospheric Aerosols Over the Eastern Mediterranean Area, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3, 2547-73, (2003).
- VREKOUSSIS M., Liakakou E., Koçak M., Kubilay N., Oikonomou N., Sciare J., Mihalopoulos N., Seasonal Variability of Optical Properties of Aerosols in the Boundary Layer of the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 39, 7083-94, (2005).

EKLER

Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean

Mustafa Koçak^a, Nikos Mihalopoulos^b, Nilgün Kubilay^{a,*}

^a*Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, P.O. Box 28, 33731 Erdemli-Mersin, Turkey*

^b*Environmental Chemical Processes Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, P.O. Box 2208, Gr 71003 Voutes, Heraklion, Greece*

Received 22 January 2007; received in revised form 27 April 2007; accepted 8 May 2007

Abstract

Two-stage aerosol samples (PM_{10–2.5} and PM_{2.5}) were collected at a coastal rural site located in the northeastern Mediterranean, between April 2001 and 2002. A total of 562 aerosol samples were analyzed for trace elements (Fe, Ti, Mn, Ca, V, Ni, Zn, Cr) and water-soluble ions (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl[–], Br[–], NO₃[–], SO₄^{2–}, C₂O₄^{2–} and MS[–]:methane sulfonate). PM₁₀, crustal elements, sea salt aerosols and NO₃[–] were mainly associated with the coarse mode whereas non-sea salt (nss)SO₄^{2–}, C₂O₄^{2–}; MS[–], NH₄⁺, Cr and Ni were found predominantly in the fine fraction. Concentrations of aerosol species exhibited orders of magnitude change from day to day and the aerosol chemical composition is heavily affected by dust events under the influence of airflow from North Africa. During the sampling period, 11 specific mineral dust events of duration varying from 1 day to a week have been identified and their influence on the chemical composition of aerosols has been studied in detail. Ionic balance analysis performed in the coarse and fine aerosol fractions indicated anion and cation deficiency due to CO₃^{2–} and H⁺, respectively. A relationship between nssSO₄^{2–} and NH₄⁺ denoted that sulfate particles were partially neutralized (70%) by ammonium. Excess-K/BC presented two distinct ratios for winter and summer, indicating two different sources: fossil fuel burning in winter and biomass burning in summer.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Chemical composition; Fine and coarse mode; Dust; Northeastern Mediterranean; Sources

1. Introduction

Aerosols physically affect the heat balance of the Earth, both directly by reflecting and absorbing solar radiation, and by absorbing and emitting some terrestrial infrared radiation and indirectly by influencing the properties and cloud processes and,

possibly, by changing the heterogeneous chemistry of reactive greenhouse gases (e.g., O₃; IPCC, 2001 and references therein). The global radiative forcing due to aerosols is roughly $1.6 \pm 1.3 \text{ W m}^{-2}$, which nearly compensates for the mean global radiative forcing of $2.4 \pm 0.3 \text{ W m}^{-2}$ due to greenhouse gases warming (IPCC, 2001). Recently, Vrekoussis et al. (2005) investigated aerosol optical properties in the eastern Mediterranean and estimated radiative forcing at the top of the atmosphere ranging from

*Corresponding author.

E-mail address: kubilay@ims.metu.edu.tr (N. Kubilay).

–12.6 to –2.3 W m² for summer and winter, respectively. Their estimated radiative forcing values are up to five times higher than that induced by greenhouse gases but opposite in sign. The large range of uncertainty associated with aerosol forcing estimates reflects the poor state of knowledge regarding the sources, distributions and properties of atmospheric aerosols. The need for an increased effort in characterizing tropospheric aerosols in order to reduce the uncertainty in the aerosol forcing estimate has been stressed (Schwartz and Andreae, 1996; Ramanathan et al., 2001; Kaufman et al., 2002). Recent model studies reproduced satellite observations and demonstrated the role of three major components of aerosols in surrounding regions of the Mediterranean basin (sulfate, black carbon (BC) and dust), having very high direct radiative forcing for aerosols at the top of the atmosphere (Jacobsen, 2001; Sciare et al., 2003). Knowledge of the spatial and temporal variability of aerosol concentrations, their physical, chemical and radiative properties are very important since they can directly and indirectly influence planetary albedo (climate).

Adverse effects of particulate matter (PM) on human health have been shown by a great deal of studies (Englert, 2004 and references therein). For example, PM₁₀ has important health implications through the inhalation of PM, which can be deposited in the lung and high concentrations of trace metals associated with these inhalable particles such as Pb, Cd, V, Fe, Zn, Cr, Ni, Mn and Cu are potentially toxic to human (Singh et al., 2002 and references therein).

Several studies have been conducted in the western Mediterranean (Querol et al., 2001; Rodriguez et al., 2002), considering temporal and spatial variability of the concentration of PM₁₀, aerosol trace elements and water-soluble ions. Nevertheless, studies for the eastern Mediterranean are limited. To our knowledge the only study reporting the temporal variability of trace elements in coarse and fine particles was performed at the arid site, Negev Desert of the Israel (Andreae et al., 2002). This paper addresses the temporal variability of the concentration of PM₁₀, aerosol trace metals and water-soluble ions influencing the Levantine Basin of the eastern Mediterranean, in two-size fractionated aerosol populations (over 1-year period) from the Erdemli site.

A size-fractionated sampling strategy will allow the identification of the (i) size distribution of

chemical species, (ii) chemical components and contribution of each component to the coarse and fine PM levels, (iii) meteorological processes (by using local rainfall and back trajectories) on the observed concentration levels, (iv) mineral dust events, (v) evolution of organic (oxalate) and inorganic anions on dust particles.

2. Material and methods

A Gent-type PM₁₀ stacked filter unit (SFU) sampler was used in order to collect atmospheric particles in two size ranges, namely, coarse and fine at a rural site located on the coast of the eastern Mediterranean, Erdemli (36° 33' 54''N and 34° 15' 18''E), Turkey (for more details see Kubilay and Saydam, 1995; Kubilay et al., 2002; Koçak et al., 2004a,b). Typical to Mediterranean, the sampling site is mostly wet in winter and dry in summer. Pulp and paper industry exist 45 km to the west and a petroleum refinery, soda, chromium, fertilizer industry, a thermic power plant and the city of Mersin (~1 million inhabitants) are located 45 km to the east of the sampling site. Sampling commenced in April 2001 and ended in April 2002. During this period a total of 562 aerosol filter samples were collected with a temporal resolution of 24 h. After collection of aerosol filters, PM_{10–2.5} and PM_{2.5} concentrations were determined gravimetrically. Water-soluble ions were measured by ion chromatography (IC) at Environmental Chemical Processes Laboratory (ECPL), University of Crete, following the method described in details by Bardouki et al. (2003). Concentrations of the elements (Fe, Ti, Ca, Mn, K, Cr, V, Zn, Cl, S) were obtained using 2 cm² of the filter sample applying proton-induced X-ray emission (PIXE) at ATOMKI (Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences, Debrecen, Hungary). During the experiments, the aerosol samples were irradiated by a 2 MeV proton beam, which was supplied by the 5 MV Van de Graaff Accelerator of ATOMKI (for more details see Borbely-Kiss et al., 1999). For the evaluation of PIXE spectra, the PIXEKLM software was applied (Szabo and Borbely-Kiss, 1993).

BC content in 46 fine aerosol filter samples collected during winter and summer was determined using a smoke stain reflectometer (SSR, Borbely-Kiss et al., 1999). For this purpose, obtained reflectance was converted into $\mu\text{g m}^{-3}$ calibrating instrument using EC. More details about sampling and analysis can be found at Koçak et al. (2007).

Three-dimensional (3-D), 3-day backward trajectories (European Center for Medium Range Forecasts) of air masses arriving at the sampling site on 12:00 UT at a pressure level of 850 hPa representing the top of boundary layer (Katsoulis, 1999) were calculated from April 2001 and 2002. Cluster analysis in the categorization of air masses back trajectories is widely used (Dorling et al., 1992; Cape et al., 2000) since it allows large quantities of data to be processed automatically. The categorization was based on the trajectory coordinates with no inclusion of the information such as whether the trajectory had over land or sea or regions with the potential for emitting crustal materials and/or pollutants into the air mass. In order to use cluster analysis in the categorization of back trajectories, Statistica Package program and the method described by Cape et al. (2000) were applied.

3. Results and discussion

3.1. General characteristics of the data

The average concentrations of PM, trace elements and water-soluble ions in the fine ($d < 2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$) and coarse ($10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{10-2.5}$) atmospheric particles along with standard deviations are presented in Table 1. The annual average sulfate and nitrate mass concentrations were 4953 and 1857 ng m^{-3} , respectively. Ca, Fe, Ti and Mg (mainly originating from crust) mass concentrations were found to be 1550, 351, 27.1 and 7.6 ng m^{-3} , respectively. Ammonium and potassium had mean values of at 850 and 203 ng m^{-3} , respectively. Sea salt particles consist mainly of sodium chlorite and sulfate (primarily Na_2SO_4 , MgSO_4 or K_2SO_4) and non-sea salt fractions of ions was calculated from

Table 1

Statistical descriptions of the elemental and ionic concentrations measured in the coarse and fine fractions of particles collected at Erdemli over the period of April 2001 and 2002

Species	This study		PM_{10} eastern Mediterranean		PM_{10} western Mediterranean
	$\text{PM}_{10-2.5}$	$\text{PM}_{2.5}$	This study ^a rural	Sde boker ^b arid	Monagrega ^c rural
PM	26.7 ± 26.4	9.7 ± 5.9	36.4	60.4	22
Fe	298 ± 444	53.3 ± 82	351.3	1293	222
Ti	23 ± 41.7	4.1 ± 7.6	27.1	125.9	20
Mn	5.8 ± 7.5	1.8 ± 1.7	7.6	24.9	5
Ca	1730 ± 1567	158 ± 208	1888	6744	930
V	4.2 ± 3.1	4.5 ± 3.7	8.7	9.8	2
Ni	2.1 ± 1.8	1.6 ± 1.3	3.7	5.7	5
Zn	4.8 ± 2.8	4.9 ± 3.7	9.7	30.6	30
Cr	3.9 ± 5.3	1.8 ± 3.5	5.7	—	—
S	515 ± 319	1122 ± 869	1637	2646	—
K	244 ± 258	116 ± 112	360	599	203
Na^+	3095 ± 4195	339 ± 242	3434	1216	294
Cl	5384 ± 7772	108 ± 182	5492	1199	349
Mg^{2+}	435 ± 540	54 ± 39	489	958	117
nssMg^{2+}	90 ± 128	25 ± 20	115	—	—
Br^-	10.9 ± 21.4	—	10.9	29.2	—
K^+	95 ± 114	108 ± 127	203	—	—
nssK^+	40 ± 52	99 ± 125	139	—	—
NH_4^+	—	850 ± 830	850	—	1284
NO_3^-	1589 ± 983	268 ± 295	1857	—	2177
SO_4^{2-}	1541 ± 1352	3412 ± 3093	4953	—	3877
nssSO_4^{2-}	810 ± 834	3336 ± 3072	4146	—	3803
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	158 ± 94	234 ± 160	392	—	—
MS^-	—	24.1 ± 25.6	24.1	—	—
Ca^{2+}	1398 ± 1405	162 ± 162	1560	—	—
nssCa^{2+}	1285 ± 1346	150 ± 161	1435	—	—

Concentrations are expressed in ng m^{-3} , except for PM, for which concentrations are in $\mu\text{g m}^{-3}$.

^aThis study.

^bAndreae et al. (2002).

^cRodriguez et al. (2002).

measured concentrations of ion interested, Na^+ and a standard sea water composition (Turekian, 1976). Sea salt-originated water-soluble ions were also found in high concentrations, as expected for a coastal sampling site. Trace metals V, Ni and Zn have anthropogenic origins such as residual oil and smelters and show concentrations of 8.7, 3.7 and 9.7 ng m^{-3} , respectively. The annual arithmetic mean PM_{10} mass concentration was $36.4 \mu\text{g m}^{-3}$.

Ca concentrations obtained from PIXE analyses are higher than those obtained from IC measurements; the results indicate (Table 1) that on average, water-soluble Ca^{2+} concentrations (IC) are about 20% lower than the total Ca (PIXE). The insoluble fraction (amounting to 20%) might be attributed to the existence of insoluble compounds of Ca such as calcium oxide and feldspar. Water-soluble sulfate has mean values about three times of the elemental S concentration (PIXE). This ratio is identical to the mass ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ and implies that almost all of the observed elemental S is in the form of sulfate.

Size distributions of trace metals and water-soluble ions in coarse and fine fractions are presented in Fig. 1. The largest portion of the atmospheric particle mass is associated with coarse particles and contributes 73.4% to the observed particle mass. Crust-originated trace metals (Fe, Ti and Mn), water-soluble ions Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Br^- and NO_3^- are associated mainly with

coarse particles ($>75\%$). The mass concentration of oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) and non-sea salt sulfate (nssSO_4^{2-}) was mainly found in the fine mode (60% and 80%, respectively). On the other hand, ammonium (NH_4^+) and methane sulfonate (MS^-) mass concentrations were exclusively found in the fine size fraction. Trace metals V and Zn displayed almost half of their mass concentrations in the fine fraction while about 60% and 70% of the mass concentrations of Ni and Cr were found in the fine the fraction, respectively.

3.2. Daily variations of chemical composition

The daily variations in the concentrations of PM, aerosol trace elements and water-soluble ions with daily precipitation between April 2001 and 2002 are presented in Fig. 2.

Aerosol species originating from sea salt (Na^+ and Cl^-) exhibit their highest mass concentrations and larger variations during the winter season due to unsettled weather, which enhances the concentrations of the aforementioned aerosol elements throughout periods of severe sea spray generation.

Crustal aerosol species (Fe and Ti, see Fig. 2) indicates strong daily variability in their concentrations. The concentrations of crust-originated species showed lower values frequently during the winter season (due to rain). As is well documented in the

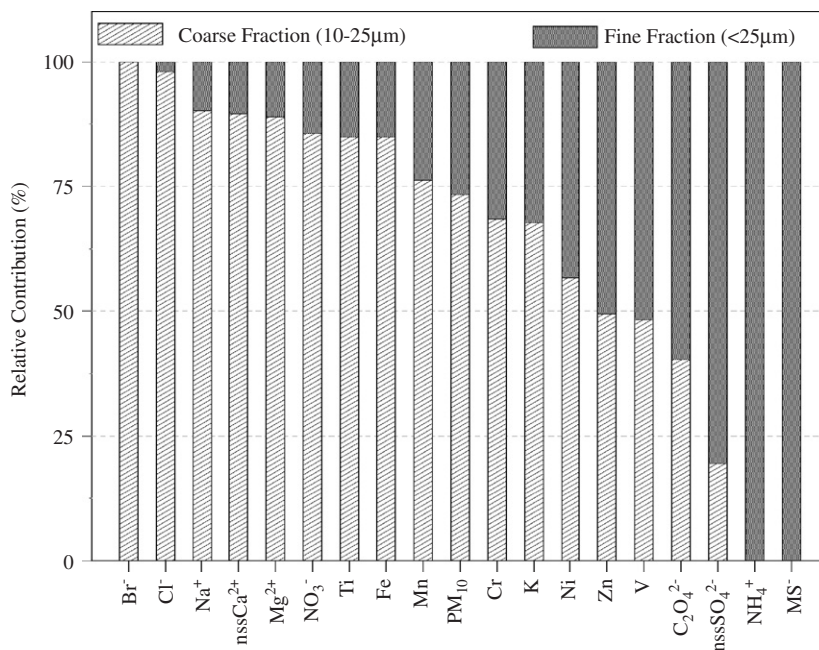


Fig. 1. Relative contributions of PM_{10} and aerosol species in the fine and coarse fraction.

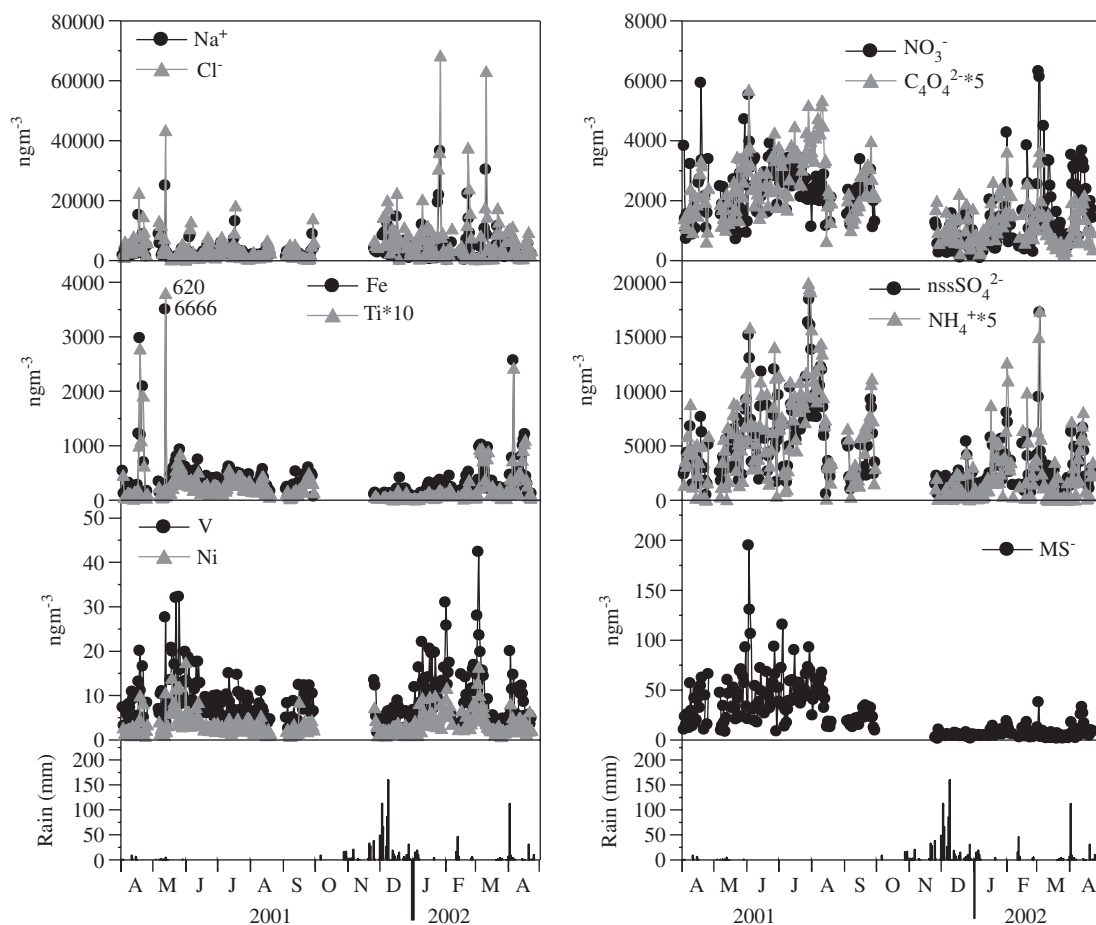


Fig. 2. Daily variations of sea salt, crustal, anthropogenic and biogenic aerosols throughout the period between April 2001 and 2002 along with daily rain events.

literature (Alpert and Ziv, 1989; Kubilay and Saydam, 1995; Moulin et al., 1998; Kubilay et al., 2000; Koçak et al., 2004a), despite efficient scavenging by wet precipitation, crustally originated aerosol species showed higher concentrations and larger variations during the transitional (spring and autumn) period when the air mass trajectories originated predominantly from North Africa but rarely from the Middle East, and are often associated with intense sporadic peaks of mineral dust. However, during the summer period, crustally originated trace metals exhibited less variability in their concentrations since the soil is dry in this season and the lack of wet precipitation leads to greater re-suspension of local soil particles.

Fig. 2 presents the daily variations of the water-soluble ions nssSO_4^{2-} , MS^- , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and NO_3^- . They show larger variabilities and peak values

in summer due to the absence of precipitation and changes in air masses origin. For example, the highest MS^- concentration was found on the 3rd of June 2001 under the influence of maritime airflow originating from the Mediterranean Sea. Sharp decreases in the concentrations of MS^- from the summer towards winter may be attributed to variations in several different processes: chemical, biological (primary productivity) and meteorological (Kubilay et al., 2002).

3.3. Influence of dust events on aerosol chemical composition

The Mediterranean region is affected by large quantities of mineral dust associated with air mass transport mainly from sources in North Africa and occasionally from sources in the Middle East.

Recently, dust storm source areas have been determined by the total ozone-mapping spectrometer (TOMS) and results indicated that the Saharan desert is the predominant source and the Middle East is one of the key sources (Washington et al., 2003). Mineral dust transport from North Africa can be observed at any time of the year in the eastern Mediterranean; however, the frequency of the events is much greater in March, April, May and October when air masses are associated with

cyclonic activity (Alpert and Ziv, 1989; Moulin et al., 1998; Kubilay et al., 2000, 2005).

Fig. 3 presents the daily variations (from winter to transitional seasons) of the aerosol trace metals Fe, Ti, Mn and Ca concentrations between April 2001 and 2002, along with identified dust events and daily rainfall. Aerosol Fe concentrations higher than 500 ng m^{-3} as threshold values, and corresponding air mass back trajectories, satellite images obtained from TOMS were utilized in order to

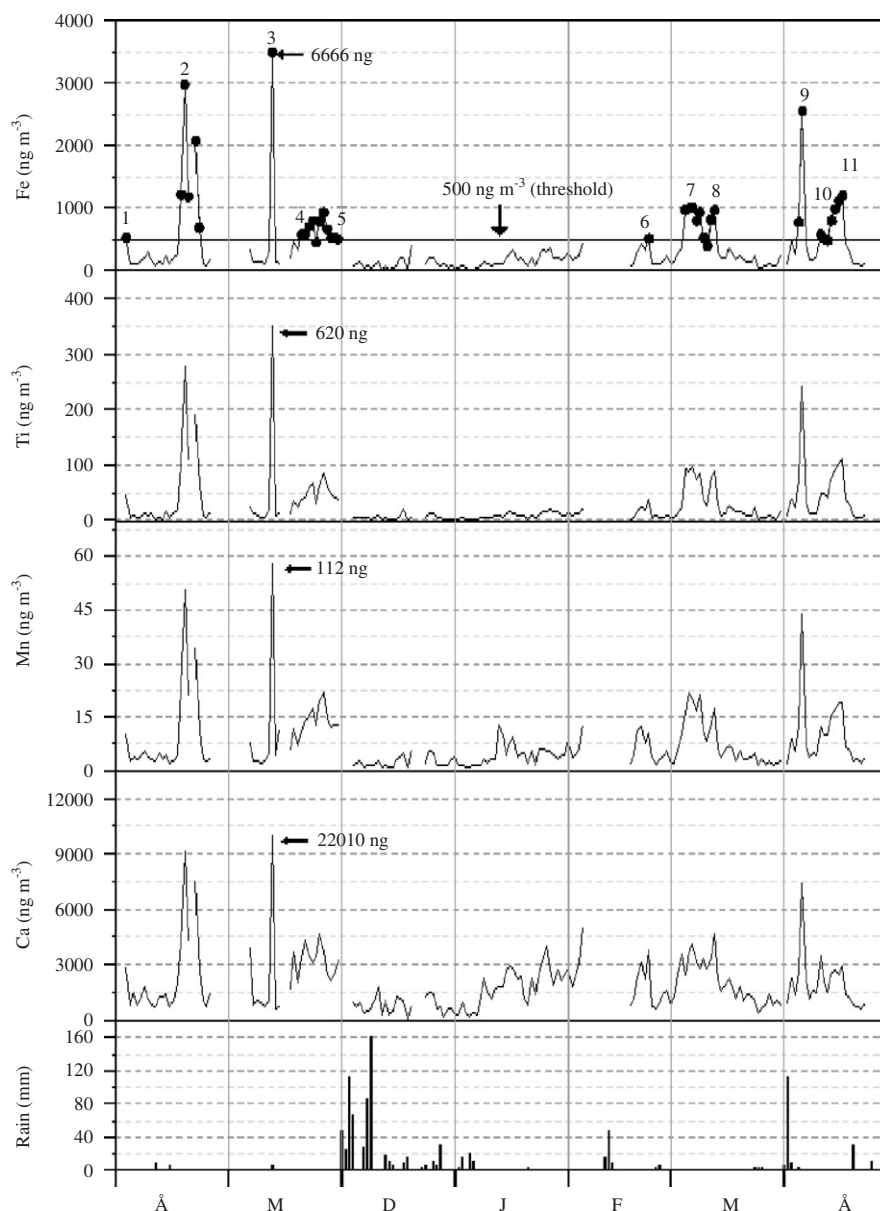


Fig. 3. Daily variations of trace metals associated with a crustal component from the winter to transitional seasons between 2001 and 2002.

refine mineral dust events at Erdemli in the winter and transitional seasons. During these periods, 34 dust days were identified by an abrupt increase in the concentrations of Fe, Ti, Mn and Ca. These dust days were characterized by 11 specific mineral dust events of duration varying from 1 day to 7 days, but most commonly for 2–3 days (Fig. 3). During dust events, Fe concentrations were found to range from 500 to 7000 ng m⁻³, indicating a large variability of the dust events with time.

Figs. 4a and b show air mass back trajectories along with TOMS satellite images for 13 May when the highest Fe concentration (6666 ng m⁻³) in the dataset was observed. On 13 May, trajectories showed that at 850, 700 and 500 hPa levels, air masses arrived at Erdemli from the northeastern Saharan region. In addition, TOMS satellite image showed particularly high Aerosol Index values over Libya, Egypt and the Middle East and very intense dust transport in the eastern Mediterranean region.

Table 2 (derived from Fig. 3) shows arithmetic mean concentrations of aerosol species for dust and non-dust events at Erdemli. As can be seen, aerosols definitely show different chemical compositions between dust events and non-dust events. For example, the crustally derived aerosol species (Fe, Ti, Mn and Ca²⁺) for dust events had arithmetic mean concentrations at least three times higher than those observed for non-dust events. Anthropogenically derived aerosol elements (Zn, V, Ni and Cr) also showed enhancements during dust events with values ranging from 1.3 to 1.5. In addition, water-soluble ions nssSO₄²⁻, C₂O₄²⁻ and NO₃⁻ also indicated enhancements during dust events with values ranging from 1.6 to 2.0.

Field and laboratory studies indicated that mineral dust particles can serve as reaction surfaces for different species, including those of man-made origin (Mamane and Gottlieb, 1992; Underwood et al., 2001; Aymoz, et al., 2004; Putaud et al., 2004; Alastuey et al., 2005). Gaseous species such as SO₂, N₂O₅, HNO₃ and O₃ can react with mineral dust particles (Mamane and Gottlieb, 1992; Dentener et al., 1996) and result in the modification of optical properties, size distributions and chemical composition of the aerosols (Usher et al., 2003). Aymoz et al. (2004 and references therein) emphasized the limitations of the current knowledge about interactions between mineral dust and organic compounds. Recently, Putaud et al. (2004) have indicated that

Table 2
Arithmetic mean concentrations of aerosol species for dust events and non-dust events at Erdemli

Species	Dust events	Non-dust events
Fe	1200	176
Ti	100.3	10.7
Mn	21.0	4.2
Ca ²⁺	3500	1033
Ant-Zn	9.4	7.5
Ant-V	10.2	7.7
Ant-Ni	4.3	3.3
Ant-Cr	6.9	4.5
nssSO ₄ ²⁻	3960	2563
C ₂ O ₄ ²⁻	412	244
NO ₃ ⁻	2560	1273

Ant refers to the anthropogenic fraction and is calculated using the formula presented as $(X_{\text{Ant}} = X_{\text{total}} - [(C_{\text{R}})_{\text{aerosol}} \times (C_{\text{X}}/C_{\text{R}})_{\text{Reference}}])$.

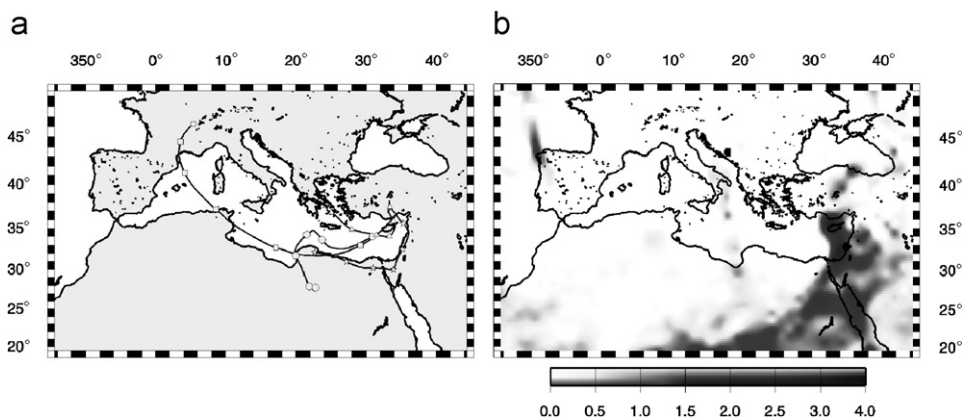


Fig. 4. Air mass back trajectories for the 13th of May 2001 (a) Horizontal component (b) TOMS Aerosol Index. The back trajectory pathway every 12 h is indicated by triangles for 1000 hPa, stars for 850 hPa, circles for 700 hPa and squares for 500 hPa.

there was no significant SO_2 oxidation onto mineral dust particles while NO_3^- shifted to the super- μm fraction due to the adsorption of HNO_3 onto dust particles during Saharan dust plumes. However, very low increases of sulfate and nitrate onto mineral dust particles were found by Aymoz et al. (2004). Furthermore, these authors detected various organic acid (including oxalic acid) levels and have suggested low reactions of primary volatile organics on dust particles, but some uptake of acidic gases such as formic acid during transport. In contrast, Falkovich et al. (2004) clearly showed interaction of semi-volatile compounds with mineral dust particles.

In order to identify the enrichment of sulfate and oxalate onto mineral dust particles, the transitional period was considered since most of the dust episodes take place during this period. Fig. 5 presents the concentrations of nssSO_4^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ during the transitional period together with

nssCa^{2+} concentrations in the coarse particle size range. As can be seen, clear enrichment of nssSO_4^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ were found to occur during the intense mineral dust events ($\text{nssCa}^{2+} > 5000 \text{ ng m}^{-3}$).

As mentioned before, the highest mineral dust outbreak was observed on 13 May 2001 and characterized by an extremely high nssCa^{2+} concentration (around 19000 ng m^{-3} ; case-3). The corresponding $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssCa}^{2+}$ ratio is 0.26 in the coarse size range. During the second event, the $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssCa}^{2+}$ ratio is identical to the ratio observed for case-3 (0.26). During cases 1 and 4, nssCa^{2+} concentrations remained higher than 6500 ng m^{-3} . The $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssCa}^{2+}$ ratios for cases 1 and 4 were 0.74 and 0.67, respectively. Putaud et al. (2004) applying $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssCa}^{2+}$ ratios (0.4 ± 0.1) in the super- μm aerosol size range during highest mineral dust episodes in their study, suggested that this event showed super- μm nssSO_4^{2-} , which was probably of pure Saharan origin. The

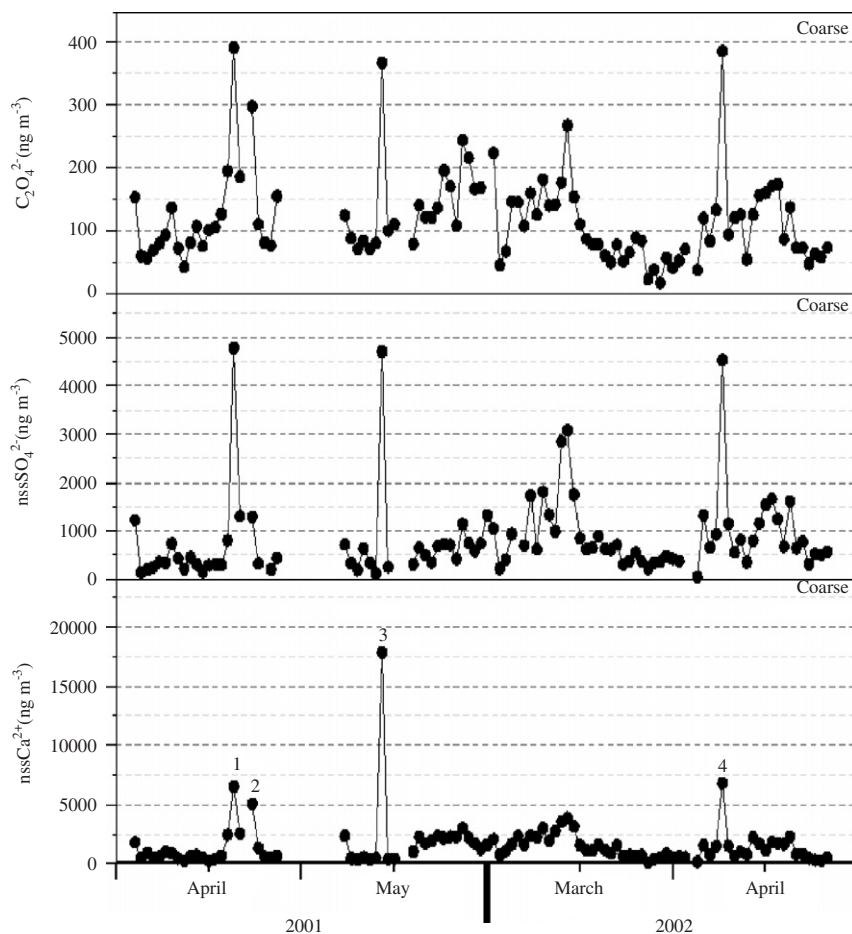


Fig. 5. Daily variability of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, nssSO_4^{2-} and nssCa^{2+} in coarse size range during the transitional period.

calculated ratios for cases 2 and 3 are close to the ratio (0.4 ± 0.1) observed by Putaud et al. (2004) and implies there was no enrichment of sulfate onto dust particles. On the other hand, cases 1 and 4 show about three times enhancements of nssSO_4^{2-} compared to cases 2 and 3. For that reason, this enhancement might be attributed to significant SO_2 oxidation onto mineral dust particles or to a significant H_2SO_4 reaction with mineral dust particles.

As can be clearly seen from Fig. 5, oxalate shows highest concentrations in the coarse size range during the mineral dust episodes. Oxalate concentrations showed abrupt increases during the mineral dust outbreaks and indicated 2–4 times enhancement compared to the concentrations observed for the previous day. As a result, this enhancement might be attributed to significant oxidation of adsorbed gaseous precursors onto dust particles or coagulation between fine particles of oxalate and mineral dust particles. Although nitrate concentration for dust events is about two times higher than those for non-dust events, oxidation of gaseous precursors of nitrate onto dust particles or coagulation between fine particles of nitrate and mineral dust particles were not observed. This might be attributed to the accumulation of pollutant nitrate with the dust event following the mechanism suggested by Guo et al. (2004).

3.4. Influence of airflow on aerosol chemical composition

The result of cluster analysis for the whole dataset from April 2001 to 2002 is shown in Fig. 6. The diagram shows the means of clustered trajectories and calculated frequencies for each cluster, respectively. Beginning from the north-west, there are two clusters (1 and 2). First cluster shows trajectories with high wind speeds (long fetch) from the Atlantic Ocean, then passing through Europe and accounting for 5.3% of the airflow during the study period (hereafter EL). The second cluster also denotes north-westerly air flows but they are relatively slower than trajectories of the first cluster, and elucidating 8.2% of the trajectories, (ES) third and fourth clusters show short trajectories originating from north-west (Cluster 3; NWT) and north Turkey (Cluster 4; NT) and they represent 42.8% and 19.8% of the airflow, respectively. Air masses originating from the Middle East/Arabian Peninsula (Cluster 5; SE) and Eastern Saharan (Cluster 6: SAH) represent 9.6% and 7.8% of the trajectories. The last cluster shows trajectories traveling at high speeds, being maritime air masses from the western Mediterranean Sea, representing 6.6% of the airflow (hereafter MS).

In order to assess the influence of air mass movement on observed constituent concentrations,

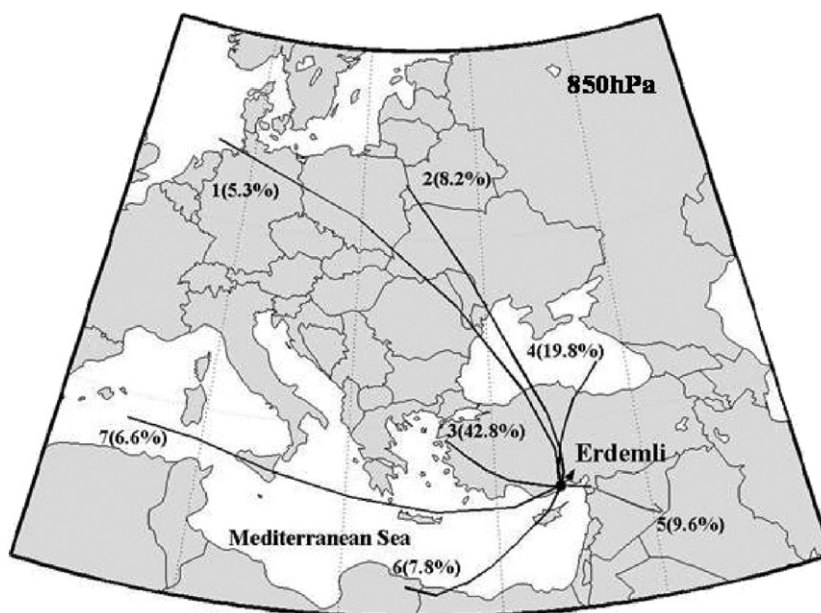


Fig. 6. Average 3-day air mass back trajectories for 850 hPa pressure level on the core days for the seven main clusters for April 2001–2002. The percent of trajectories belonging to a particular cluster are shown in parenthesis.

clusters of trajectories were applied. The Kruskal–Wallis (K–W) test was applied to test for the presence of significant differences in water-soluble and trace metal concentrations categorized by trajectory clusters. Mean concentrations of water-soluble ions and trace metals in eastern Mediterranean aerosol representative of trajectory clusters are presented in Table 3.

3.4.1. PM_{10}

Application of the K–W test would indicate that there was a significant difference in concentrations of PM_{10} ($p < 0.01$). PM_{10} concentrations in Clusters 5 and 6 were found to be statistically higher than those calculated for the remaining clusters. These two categories are heavily affected by sea spray and crustal aerosol populations, which are the main agents of the eastern Mediterranean aerosol. Therefore, PM_{10} concentrations in the eastern Mediterranean are predominantly controlled by sea spray and crustal-derived aerosols.

3.4.2. Marine components (Na and Cl, Mg, Br; $p < 0.006$)

As can be seen from Table 3, sea salt aerosols had the highest concentrations under the influence of air mass originating from the south-east since trajectories swept over the Mediterranean Sea before arriving at the sampling site and hence enhances sea salt generation. For this category, calculated concentrations (Cluster 5: SE) are approximately 2.0–3.3 times higher than those calculated for other

categories (as the site is more exposed to SE than W or wind speed for SE $\gg$ than W sector).

3.4.3. Crustal components (Fe, Ti and Mn)

As expected, these trace metal aerosol exhibited their highest concentrations when the air masses originated from North Africa (Cluster 6, S), which are often associated with intense sporadic peaks of mineral dust. Crust-originated trace metals Fe, Ti and Mn concentrations in this category (Cluster 6) were found to be about 2–4 times higher than those observed for the remaining categories.

3.4.4. Primary anthropogenic components (V, Ni, Zn; $p < 0.05$)

V and Ni had statistically significant higher concentrations in trajectory Cluster 1 (NWL) and Cluster 2 (NW). Zn statistically showed lowest concentration under the influence of western Mediterranean airflow. According to the first report (2001) of European Pollutant Emission Register (EPER, which focuses on the prevention and control of pollutants; <http://eper.cec.eu.int/eper/>) the emission of nickel and its compounds are particularly affected by European countries Spain, Italy, Portugal, Germany, Belgium, United Kingdom and Netherlands (all have contributions higher than 4%). Consequently, it is more likely that airflow from the European continent makes significant contributions of V and Ni to aerosol collected at Erdemli (since air masses can pick up such compounds on both routes; NWL and NW).

Table 3

Mean concentrations of water-soluble ions and trace metals (in PM_{10}) as a function of the cluster corresponding to the 3-day air mass back trajectory arriving at Erdemli

Species	Cluster 1 EL	Cluster 2 ES	Cluster 3 NWT	Cluster 4 NT	Cluster 5 SE	Cluster 6 SAH	Cluster 7 MS
Na^+	2645	3667	3189	2450	8040	4050	3232
NO_3^-	1202	1526	1964	2220	1163	1815	1900
$nssSO_4^{2-}$	3467	3331	4064	5816	2982	4064	3503
$C_2O_4^{2-}$	316	335	376	552	312	379	330
NH_4^+	807	596	844	1301	431	775	652
MS^-	13.9	20.4	24.5	36.9	8.7	22.9	22.7
Fe	246	352	313	322	363	763	318
Ti	15.3	25.5	23.8	23.6	27.8	67.5	26.2
Mn	5.9	9.6	6.6	7.1	7.0	14.7	6.4
$nssCa^{2+}$	1548	1862	1292	1195	1548	2315	1105
V	12.9	10.1	8.6	7.8	7.3	8.1	7.6
Ni	5.9	4.3	3.6	3.2	3.7	3.3	3.1
Cr	5.7	7.3	5.3	6.7	4.3	5.2	6
Zn	11.8	11.7	9.1	10.4	9.1	11.1	6.9
PM_{10}	33.52	40.0	34.3	31.5	56.1	51.4	29.7

3.4.5. $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $C_2O_4^{2-}$ and MS^-

These water-soluble anions showed statistically significant higher concentrations in Cluster 4, under the influence of airflow from north Turkey. Kubilay et al. (2002) showed that $nssSO_4^{2-}$ and MS^- concentrations at Erdemli are affected by air mass flow from the Black Sea, which supplies the aforementioned ions due to DMS-producing species (such as coccolithophorids, flagellates, etc.). Hence, higher concentrations of $nssSO_4^{2-}$ and MS^- ($C_2O_4^{2-}$ as well) might be attributed to high biogenic activities taking place in the Black Sea. It is worth mentioning that the concentrations of $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $C_2O_4^{2-}$ water-soluble ions are also likely to originate from pollution emissions. Urban agglomerations (such as Ankara, Konya) are attractive centers for gathering population (for example increased traffic) and industrial activities; therefore, such air masses can be loaded with these water-soluble ions since trajectories swept over large cities and industrialized parts of Turkey.

3.5. Aerosol ionic balance

An ionic balance (as mole equivalents) can be a useful tool to determine any possible missing ionic species. A plot of total cation equivalents against total anion equivalents for each size class is presented in Figs. 7a and b, respectively. The slope of the regression line for coarse particles indicates a value higher than unity (slope = 1.14, $r = 0.97$), which may be due to the existence of CO_3^{2-} in this size fraction, which has not been measured using IC. In contrast, the slope of the regression line for the

fine fraction is lower than unity (slope = 0.70, $r = 0.97$), which may be attributed to the presence of H^+ (not measured) in the aerosol samples. If this is the case, CO_3^{2-} is expected to associate with Ca^{2+} and H^+ is expected to react with SO_4^{2-} in the coarse and fine fractions, respectively (Figs. 8a and b). A statistically significant correlation was found when Ca^{2+} concentrations were plotted against the anion deficit, defined as an excess of positive charge, indicating that CO_3^{2-} is most probably the missing anion in the coarse aerosol fraction. A significant correlation was also found between SO_4^{2-} and the cationic deficiency in the fine fraction, that the cation deficiency, defined as an excess of negative charge, is possibly due to H^+ associated with SO_4^{2-} .

Figs. 9a and b highlight the monthly variation of the sum of anions and cations as a function of the coarse and fine particles. It is apparent from Figs. 9a and b in the coarse fraction that the concentrations of anions and cations decrease from the winter towards the summer whereas in the fine fraction concentrations of anions and cations increase from winter towards summer. In the coarse fraction, anion deficiency is observed throughout the year (due to missing CO_3^{2-}). In the fine fraction with the exception of June–August the sum of anions matches the sum of cations, indicating almost complete neutralization of the aerosols. This is highlighted by a plot of total cation equivalent against total anions equivalent for winter and summer (Fig. 10a). The slope of the regression line for winter (slope = 0.95) shows value slightly lower than unity. However, the slope of the regression line for summer (slope = 0.66) is substantially lower

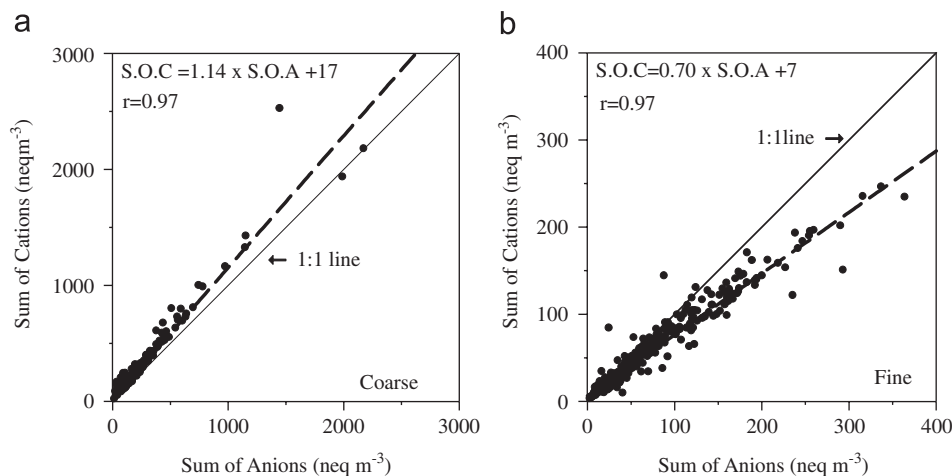


Fig. 7. Sum of the anions vs sum of the cations (a) regression analysis in coarse samples (b) regression analysis in fine samples.

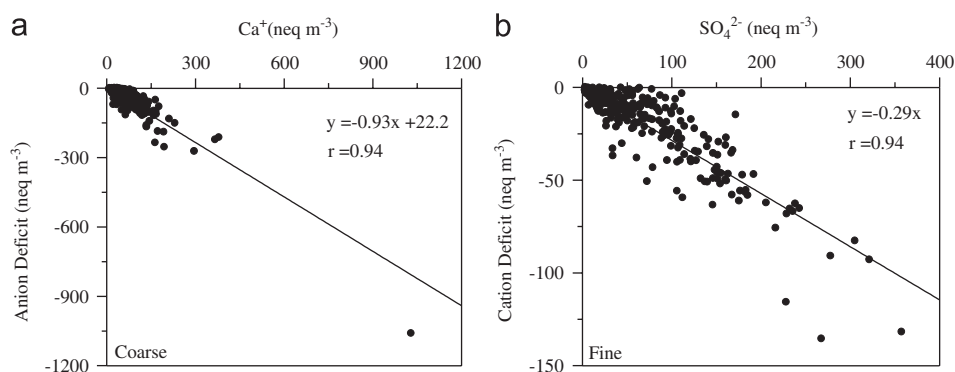


Fig. 8. (a) Variation of anion deficit versus the Ca^{2+} concentrations in coarse samples, (b) variation of cation deficit versus the SO_4^{2-} concentrations in fine samples.

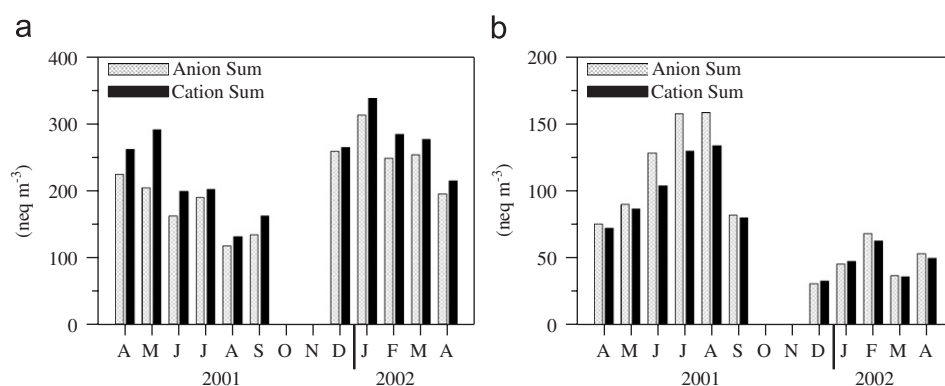


Fig. 9. Monthly variations of sum of cations and anions as function of particle size (a) coarse mode, (b) fine mode.

than unity. Furthermore, in winter almost all of the nssSO_4^{2-} is neutralized by NH_4^+ (Fig. 10b). Therefore, nssSO_4^{2-} can be assumed to exist as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. However, in summer the amount of NH_4^+ is not sufficient to neutralize nssSO_4^{2-} ($\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-}$ equivalent ratio 0.65), thus implying the presence of a significant amount of H^+ . Indeed 35% of SO_4^{2-} in summer is associated with H^+ (see Fig. 10c).

3.6. Correlations between aerosol chemical compositions

The correlation coefficients (r) found for water-soluble ions and elements are shown in Table 4a and b for both coarse and fine particles, respectively.

3.6.1. Coarse particles

As expected, sea salt-associated ions (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} and Br^-) illustrate strong correlation coefficients ($r > 0.90$) between one another, denoting they are primarily originate from sea salt. The slope of

the regression line is 1.80 between Na^+ and Cl^- , which is identical to that reported for seawater. The slope of the regression line is 0.13 between Na^+ and Mg^{2+} , which is close to that reported for seawater. Sulfate (SO_4^{2-}) also has a strong correlation coefficient ($r > 0.85$) between sea salt-associated ions, indicating significant contributions from sea salt generation to observed concentrations. Nitrate (NO_3^-) and oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) have strong correlations ($r = 0.73$) and may be attributed to heterogeneous processes on alkaline cations (originating from sea salt and mineral dust) surfaces.

As expected, crustal species Ti, Fe, Mn and Ca^{2+} exhibit strong correlations ($r > 0.90$). K has a strong correlation ($r > 0.85$) with crustal species and a moderate correlation coefficient with sea salt aerosol ($r > 0.55$). Therefore, K has a mixed origin; however, crustal material is the predominant source. V and Zn are moderately correlated with crustal species suggesting at least some of the measured concentrations of these elements are associated with crustal material. V and Ni also present strong

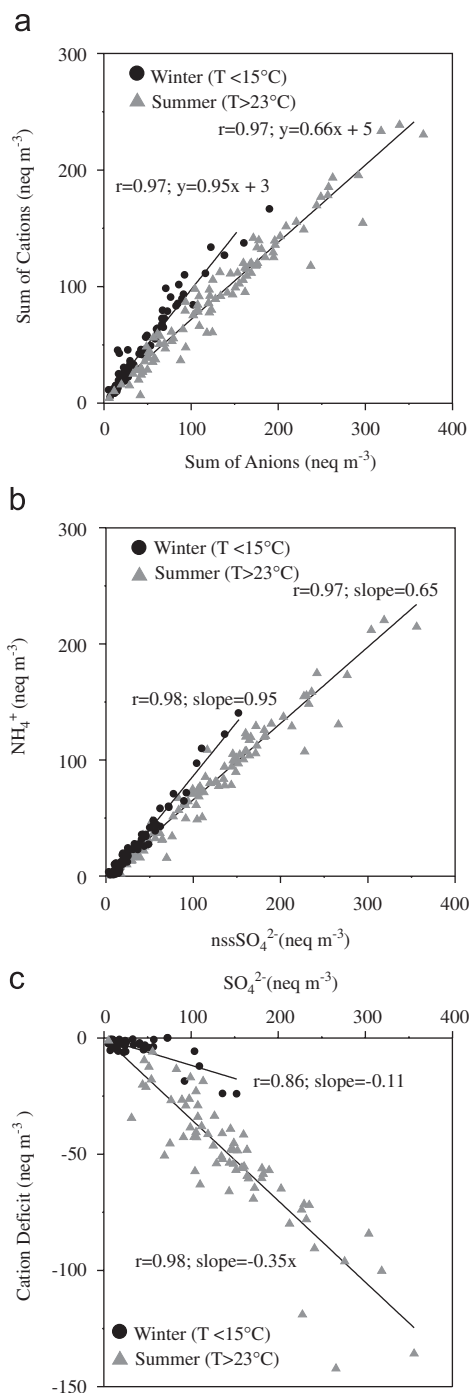


Fig. 10. (a) Sum of the anions vs. sum of the cations, (b) relationship between nssSO_4^{2-} and NH_4^+ and, (c) variation of cation deficit versus the SO_4^{2-} concentrations for winter and summer.

correlation coefficients ($r = 0.78$) and imply residual oil combustion as a contributing source. Ca^{2+} (non-sea salt fraction) also has a significant correlation

coefficient ($r = 0.70$) with nssSO_4^{2-} and a moderate correlation coefficient with ($r > 0.25$) NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and K^+ . Correlations between nssSO_4^{2-} , NO_3^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ suggest heterogeneous reactions between Ca^{2+} and aforementioned anions.

3.6.2. Fine particles

Na^+ and Mg^{2+} have strong correlations ($r = 0.70$) and these cations also show a moderate correlation with Cl^- , the most probable source being sea salts. Similar to coarse particles, crustal elements show strong correlation coefficients ($r > 0.80$) in the fine particle fraction. K shows a moderate correlation coefficient ($r \sim 0.40$) with crustal and sea salt aerosols. Hence, observed correlation coefficients imply crustal and sea salt contributions to fine K particles. Biomass and fossil fuel burning might be accounted as additional sources to fine K due to strong correlations with BC in summer and winter, respectively (Fig. 11). Likewise for the coarse fraction, V and Ni show strong correlation coefficients ($r = 0.88$) in the fine fraction, which would point to residual oil combustion as a source. The anion nssSO_4^{2-} is significantly correlated with NH_4^+ ($r = 0.96$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($r = 0.86$), MS^- ($r = 0.76$) and moderately correlated with K ($r = 0.48$). Same figures exist for oxalate (correlation with MS^- ($r = 0.71$), NH_4^+ ($r = 0.83$) and K ($r = 0.64$) and NH_4^+ (correlation with MS^- ($r = 0.67$) and K ($r = 0.42$)). In addition non-sea salt sulfate, NH_4^+ and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ have also statistically significant correlation coefficients ($r > 0.70$) with Zn. Usually Zn is considered an indicator of refuse incineration (Rahn and Huang, 1999). On the other hand, MS^- has only a natural source, arising from the precursor DMS (biogenic activity) through gas to particle conversions. Hence the observed correlations for non-sea salt sulfate, NH_4^+ and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ imply a common mixed origin (natural and anthropogenic).

Relationships between BC and other species were also investigated in 46 fine aerosol filter samples. BC presents a strong correlation only with excess potassium. Andreae (1983) suggested that the mass ratio of excess potassium to BC may provide information enabling the distinction between the K that would be produced by biomass burning and combustion sources. As can be inferred from Fig. 11, the excess potassium to BC ratio indicates two distinct ratios. The slope of the regression line in summer was found to be ~ 0.366 ($R^2 = 0.72$) and close to the values generally measured in aerosols

Table 4
Binary correlation coefficient matrix

	Ti	Fe	Mn	Ca ²⁺	K	Zn	V	Ni	Cr	Cl	Mg ²⁺	Na ⁺	Br [−]	SO ₄ ^{2−}	nssSO ₄ ^{2−}	C ₂ O ₄ ^{2−}	NO ₃ [−]
(a) Coarse particles																	
Ti	1																
Fe	<i>0.99^a</i>	1															
Mn	<i>0.97^a</i>	<i>0.98^a</i>	1														
Ca ²⁺	<i>0.91^a</i>	<i>0.93^a</i>	<i>0.93^a</i>	1													
K	<i>0.90^a</i>	<i>0.91^a</i>	<i>0.87^a</i>	<i>0.91^a</i>	1												
Zn	<i>0.59</i>	<i>0.62</i>	<i>0.66</i>	<i>0.66</i>	<i>0.55</i>	1											
V	<i>0.59</i>	<i>0.61</i>	<i>0.64</i>	<i>0.65</i>	<i>0.53</i>	<i>0.65</i>	1										
Ni	0.30	0.33	0.37	0.44	0.33	<i>0.54</i>	<i>0.78</i>	1									
Cr	0.22	0.27	0.28	0.26	0.18	0.22	0.29	0.25	1								
Cl [−]	0.24	0.25	0.21	0.42	<i>0.58</i>	0.11	0.09	0.17	−0.02	1							
Mg ²⁺	0.34	0.35	0.30	<i>0.50</i>	<i>0.67</i>	0.16	0.14	0.18	0.01	<i>0.98^a</i>	1						
Na ⁺	0.25	0.27	0.22	0.42	<i>0.60</i>	0.12	0.09	0.15	−0.02	<i>0.99^a</i>	<i>0.96^a</i>	1					
Br [−]	0.25	0.26	0.22	0.43	<i>0.57</i>	0.15	0.11	0.18	−0.03	<i>0.96^a</i>	<i>0.96^a</i>	<i>0.93^a</i>	1				
SO ₄ ^{2−}	<i>0.53</i>	<i>0.54</i>	<i>0.50</i>	<i>0.66</i>	<i>0.78</i>	0.34	0.31	0.25	0.07	<i>0.89^a</i>	<i>0.93^a</i>	<i>0.89^a</i>	<i>0.89^a</i>	1			
nssSO ₄ ^{2−}	<i>0.70</i>	<i>0.70</i>	<i>0.69</i>	<i>0.70</i>	<i>0.67</i>	<i>0.52</i>	<i>0.50</i>	0.29	0.18	0.30	0.41	0.27	0.36	<i>0.68</i>	1		
C ₂ O ₄ ^{2−}	0.38	0.39	0.44	0.37	0.33	0.36	0.23	0.12	0.15	−0.01	0.07	0.03	−0.01	0.28	<i>0.53</i>	1	
NO ₃ [−]	0.27	0.28	0.31	0.22	0.15	0.29	0.12	−0.01	0.12	−0.19	−0.13	−0.16	−0.19	0.09	0.44	<i>0.73</i>	1
	SO ₄ ^{2−}	nssSO ₄ ^{2−}	NH ₄ ⁺	C ₂ O ₄ ^{2−}	MS [−]	K	Mg ²⁺	Na ⁺	NO ₃ [−]	V	Ni	Zn	Ti	Fe	Mn	Ca ²⁺	Cr
(b) Fine particles																	
SO ₄ ^{2−}	1																
nssSO ₄ ^{2−}	<i>0.99^a</i>	1															
NH ₄ ⁺	<i>0.96^a</i>	<i>0.96^a</i>	1														
C ₂ O ₄ ^{2−}	<i>0.86^a</i>	<i>0.86^a</i>	<i>0.83^a</i>	1													
MS [−]	<i>0.76</i>	<i>0.76</i>	<i>0.67</i>	<i>0.71</i>	1												
K	0.46	0.46	0.42	<i>0.64</i>	0.42	1											
Mg ²⁺	0.26	0.26	0.12	0.34	0.35	0.20	1										
Na ⁺	0.24	0.24	0.12	0.36	0.28	0.13	<i>0.70</i>	1									
NO ₃ [−]	0.08	0.08	0.17	0.21	0.02	0.05	0.05	0.08	1								
V	0.39	0.39	0.49	0.45	0.24	0.41	−0.13	−0.10	<i>0.55</i>	1							
Ni	0.33	0.33	0.41	0.41	0.23	0.46	−0.08	−0.10	0.49	<i>0.88^a</i>	1						
Zn	<i>0.73</i>	<i>0.73</i>	<i>0.75</i>	<i>0.75</i>	0.47	<i>0.54</i>	0.16	0.12	0.23	<i>0.53</i>	<i>0.50</i>	1					
Ti	0.01	0.01	0.03	0.16	0.19	0.49	0.32	0.05	0.07	0.19	0.41	0.24	1				
Fe	0.08	0.08	0.01	0.17	0.17	0.49	0.34	0.06	0.11	0.20	0.41	0.25	<i>0.96^a</i>	1			
Mn	0.12	0.13	0.07	0.19	0.23	0.49	0.29	−0.01	0.16	0.27	0.47	0.38	<i>0.86^a</i>	<i>0.89^a</i>	1		
Ca ²⁺	−0.02	−0.03	−0.08	0.08	0.06	0.46	0.29	0.06	0.13	0.27	0.42	0.19	<i>0.80^a</i>	<i>0.83^a</i>	<i>0.79</i>	1	
Cr	0.02	0.02	0.01	0.04	0.05	0.12	0.04	−0.05	0.07	0.12	0.10	0.05	0.08	0.29	0.21	0.12	1

Italic fonts show moderate correlation coefficient.

^aStrong correlation coefficient.

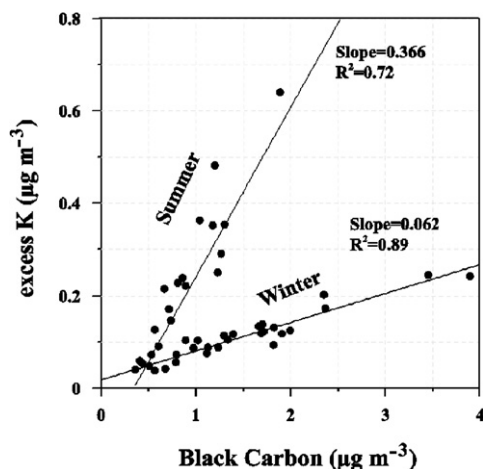


Fig. 11. Relationship between excess potassium and black carbon in summer and winter.

dominated by biomass burning (0.21–0.46; Andreae, 1983). Therefore, the observed ratio implies that biomass burning makes an important contribution to fine BC in the summer. However, the slope of the regression line in winter was about (0.062; $R^2 = 0.89$) 5 times lower than that found in summer and is similar to those found in an urban atmosphere dominated by fossil fuel burning ($K/BC = 0.025$ – 0.09 , Yang et al., 2005). Hence an excess K–BC ratio suggests that fossil fuel burning predominate the source of fine BC particles during winter. In order to support this suggestion, both air mass trajectories and MODIS fire maps for summer and winter were used. Indeed, summer (unlike to winter) trajectories (mostly originated from Black Sea and Mediterranean coastal regions) and MODIS fire maps (shows very active forest fires Black Sea and Mediterranean coastal regions) suggest biomass burning as main source of BC in this period.

3.7. Seasonal variation of the PM_{10} chemical composition

Fig. 12 presents monthly source apportionment analysis for coarse and fine modes, respectively. Chemical composition was defined by four main classes: dust, sea salt, ionic mass and “unidentified”, the later accounting mainly for BC and OC.

Dust levels have been calculated using Fe or Ti as an indicator of crustal material. The total amount of mineral dust was estimated using Fe concentrations assuming a relative ratio to the upper crust of

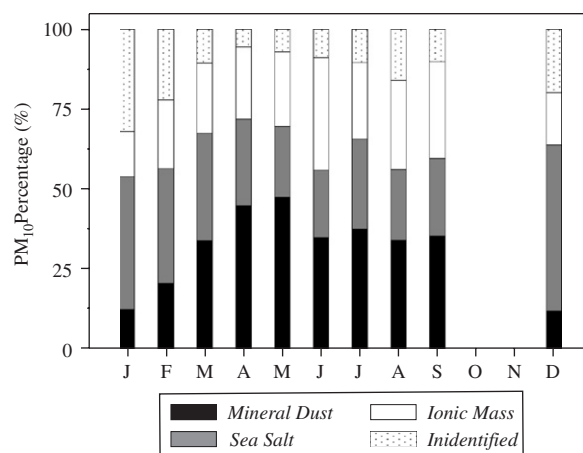


Fig. 12. Monthly source apportionment analysis for PM_{10} .

3.089% (Wedepohl, 1995). The sea salt contribution was calculated from Na^+ concentrations, assuming that Na^+ has a pure marine origin. Finally, ionic mass is the sum of $nssSO_4^{2-}$; NO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, NH_4^+ , $nssK^+$ and $nssMg^{2+}$. Non-sea salt levels of the species were calculated using Na^+ as the tracer and a standard sea water composition (Turekian, 1976).

As expected, the highest sea salt contribution was observed in winter. Sea salt contribution ranged from 35% to 50% in winter (January, February and December). Its contribution gradually decreased from winter to summer. During the summer (June–September), sea salt accounted for 25% of the PM_{10} . The highest dust contribution was observed during the transition period (March–May) and accounted for more than 40% of PM_{10} . This trend is related to the frequent occurrence of Saharan dust transport to the eastern Mediterranean during the transition season (for more details see Section 3.3). Secondary aerosol contribution ($nssSO_4^{2-}$, NO_3^- and NH_4^+) showed lower contributions in winter and its contribution sharply increased from winter to summer. Secondary aerosol contributions in summer (ranged from 30% to 35%) were three times higher than those for winter (ranged from 8% to 12%). The unidentified mass might be attributed to residual water associated with aerosol and BC/organic carbon, which was not measured for all samples and accounts for about 20% of the PM_{10} mass in agreement with studies carried out by Putaud et al. (2004) and Gerasopoulos et al. (2006).

4. Conclusion

Chemical composition of the fine ($\text{PM}_{2.5}$) and coarse ($\text{PM}_{10-2.5}$) fraction of aerosol samples was investigated at a coastal rural site in the north-eastern Mediterranean.

PM_{10} mass is dominated by coarse fraction, which accounts for about 75% of the total PM_{10} concentration. Crust (Fe, Ti, Mn, Ca), sea salt (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Br^-)-originated species and NO_3^- are associated mainly with coarse particles (>75%) whilst trace elements Cr and Ni and water-soluble ions nssSO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, MS^- and NH_4^+ are primarily found in the fine fraction (>60%). V and Zn are found to be equally distributed between coarse and fine particles.

Aerosol species concentrations exhibit an order of magnitude change from day to day and the aerosol chemical composition is heavily influenced by dust transport from North Africa. For the whole sampling period, 11 specific mineral dust events (with duration from one day to a week) were identified with Fe concentrations ranging from 500 to 7000 ng m^{-3} , demonstrating a large variability of the dust events with time. Investigation of strong dust events ($\text{nssCa}^{2+} > 5000 \text{ ng m}^{-3}$) shows that for two events nssSO_4^{2-} and oxalate were enriched in the coarse fraction. Such enrichments might be attributed to the significant oxidation of gaseous precursors onto dust particles or to the coagulation between fine and coarse particles.

Anthropogenic trace elements V and Ni present higher concentrations under the influence of European airflow whereas water-soluble ions (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and MS^-) demonstrate higher concentrations under the influence of airflow from North Turkey.

According to an ionic balance, coarse and fine fractions are dominated by cations and anions, respectively. A relationship between Ca^{2+} and anion deficiency implies that CO_3^{2-} is most probably the missing anion in the coarse fraction whereas significant correlation between SO_4^{2-} and cation deficiency in the fine fraction is might be a consequence of H^+ -associated SO_4^{2-} .

Investigation of the relationship between nssSO_4^{2-} and NH_4^+ indicates that sulfate particles are not sufficiently neutralized by basic NH_4^+ . Equivalent ratio ($\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-} = 0.68$) exhibits that about 70% of the nssSO_4^{2-} is neutralized by NH_4^+ . Excess-K/BC presents two distinct ratios for winter (0.066) and summer (0.366), indicating two contrasting BC

sources in the area. These ratios suggest that in the winter BC mainly originates from fossil fuel burning whilst it is predominantly emitted from biomass burning in the summer.

Acknowledgements

This study was funded in part by the Middle East Technical University (AFP-2001-07-01-01), The Scientific & Technological Research Council of Turkey (105Y368) and WMO (through special service agreements of 5.115/A/CNS and 18.637/A/CNS). The authors would like to thank the NASA/GSFC/TOMS group for the use of TOMS Aerosols Index data, and Emin Özsoy for making available the ECMWF trajectory analysis through collaboration with the Turkish State Meteorological Office. Mustafa Koçak benefited from research fellowships of the International Atomic Energy Agency (TUR/0/006) and RICAMERE (Research In Global ChAnge in the Mediterranean, European Union-ENRICH program) project. We acknowledge co-operation with I. Borbely-Kiss for her generous help of allowing Mustafa Koçak to use PIXE for the analysis of elements at ATOMKI. The authors would like to thank the anonymous reviewers for their helpful comments.

References

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., García, O., 2005. Characterisation of TSP and $\text{PM}_{2.5}$ at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715–4728.
- Alpert, P., Ziv, B., 1989. The Sharav cyclone: observations and some theoretical considerations. *Journal of Geophysical Research* 94, 18495–18514.
- Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion derived aerosols. *Science* 220, 1148–1151.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karnieli, A., 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), doi:10.1029/2001JD900252.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., Jacob, V., Colomb, A., 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.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean

- during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195–208.
- Borbely-Kiss, I., Koltay, E., Szabo, G., Bozó, L., Tar, K., 1999. Composition and sources of urban and rural atmospheric aerosol in Eastern Hungary. *Journal of Aerosol Science* 30, 369–391.
- Cape, J.N., Methven, J., Hudson, L.E., 2000. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 34, 3651–3663.
- Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P.J., 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research* 101, 22869–22889.
- Dorling, S.R., Davies, T.D., 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.
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149, 235–242.
- Falkovich, A.H., Schkolnik, G., Ganor, E., Rudich, Y., 2004. Adsorption of organic compounds to urban environment onto mineral dust particles. *Journal of Geophysical Research* 109, D02208, doi:10.1029/2003JD003919.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J.P., Mihalopoulos, N., 2006. Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 25, 4670–4690.
- Guo, J., Rahn, K.A., Zhuang, G., 2004. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing. *Atmospheric Environment* 38, 855–862.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001. Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, London.
- Jacobsen, M.Z., 2001. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols. *Journal of Geophysical Research* 106, 1551–1568.
- Katsoulis, B.D., 1999. The potential for long-range transport of air-pollutants into Greece: a climatological analysis. *The Science of the Total Environment* 231, 101–113.
- Kaufman, Y., Tanre, J.D., Boucher, O., 2002. A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature* 419, 215–223.
- Koçak, M., Nimmo, M., Kubilay, N., 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., Kubilay, N., 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., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2007. Contributions of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 41, 3806–3818.
- Kubilay, N., 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., 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., Oğuz, T., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., 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 (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, doi:10.1029/2004GB002370.
- Mamane, Y., Gottlieb, J., 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles—a single particle approach. *Atmospheric Environment* 26A, 1763–1769.
- Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 13137–13144.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Dell’acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2004. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 889–902.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407–6419.
- Rahn, K.A., Huang, S., 1999. A graphical technique for distinguishing soil and atmospheric deposition in biomonitors from the plant material. *The Science of the Total Environment* 232, 79–104.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* 294, 2119–2124.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Plana, F., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 107 (D24), 4777, doi:10.1029/2001JD001488.
- Schwartz, S.E., Andreae, M.O., 1996. Uncertainty in climate change caused by anthropogenic aerosols. *Science* 272, 1121–1122.
- Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C., Mihalopoulos, N., 2003. Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 291–302.
- Singh, M., Jaques, P.A., Sioustris, C., 2002. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment* 36, 1675–1689.
- Szabo, G.y., Borbely-Kiss, I., 1993. PIXKLM computer package for PIXE analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 75, 123–126.
- Turekian, K.K., 1976. *Oceanography*. Printice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Underwood, G.M., Song, C.H., Phadnis, M., Carmichael, G.R., 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., Grassin, V.H., 2003. Reactions on mineral dust. *Chemical Reviews* 103, 4883–4939.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Koçak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2005. Seasonal variability of optical properties of aerosols in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 39, 7083–7094.
- Washington, R., Todd, M., Middleton, N.J., Andrew S. Goudie, A.S., 2003. Dust-storm source areas determined by the total ozone mapping 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.
- Yang, F., He, K., Ye, B., Chen, X., Cha, L., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A., 2005. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 217–241.



Origin and source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere

Mustafa Koçak^a, Nikos Mihalopoulos^b, Nilgün Kubilay^{a,*}

^a Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, P.O. Box 28, 33731, Erdemli-Mersin, Turkey

^b Environmental Chemical Processes Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, P.O. Box 2208, Gr-71003 Voutes, Heraklion, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2008

Received in revised form 14 January 2009

Accepted 18 January 2009

Keywords:

Source apportionment

Mass closure

Absolute principle factor analysis

Positive matrix factorization

PM₁₀

ABSTRACT

A set of daily PM₁₀ ($n=281$) samples collected from April 2001 to April 2002 at a rural site (Erdemli), located on the coast of the Eastern Mediterranean, were analyzed applying Mass Closure (MC), absolute principal factor analysis (APFA) and Positive Matrix Factorization (PMF) to determine source contributions. The results from the three techniques were compared to identify the similarities and differences in the sources and source contributions. Source apportionment analysis indicated that PM₁₀ were mainly originated from natural sources (sea salt + crustal $\approx 60\%$) whilst secondary aerosols and residual oil burning accounted for approximately 20% and 10% of the total PM₁₀ mass, respectively. Calculations for sulfate showed that on average 8% and 12% of its total concentration were originated from sea salt and biogenic emissions, respectively. However, the contribution by biogenic emissions may reach up to a maximum of $\sim 40\%$ in the summer. Potential Source Contribution Function (PSCF) analysis for identification of source regions showed that the Saharan desert was the main source area for crustal components. For secondary aerosol components the analysis revealed one source region, (i.e. the south-Eastern Black Sea), whereas for residual oil, Western Europe and the western Balkans areas were found to be the main source regions.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Atmospheric aerosols (or particulate matter, PM) have the potential to play an important role in modifying and/or altering climate, hydrological cycles, chemistry of the atmosphere, biogeochemical cycles and public health (Mamane and Gottlieb, 1992; Lelieveld et al., 2002; Markaki et al., 2003; Carbo et al., 2005; Griffin et al., 2007). The PM₁₀ fraction of aerosols is defined as particles with diameters smaller than 10 μm . Owing to the potential adverse health and environmental impacts, legislation of the PM concentration limits has been established in many regions of the world including the European Union. The annual and daily PM₁₀ values have been limited to 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (which may only be exceeded for 35 days), respectively while annual PM_{2.5} value has been limited to 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ as addressed by Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner Europe.

Identification of the concentration, composition, origin, transport and geographical distribution of PM in Mediterranean atmosphere has been the subject of research activities since the last two decades as it is heavily affected by two contrasting sources; namely mineral dust (mainly from Sahara Desert) and various anthropogenic (from industrialized/semi-industrialized countries) emissions (Dulac et al., 1987; Kubilay and Saydam, 1995; Avila et al., 1998; Moulin et al., 1998). In recent years there has been an increasing number of studies published on PM₁₀ concentrations in the western Mediterranean (Artinano et al., 2001; Rodriguez et al., 2002; Querol et al., 2004; Salvador et al., 2004; Viana et al., 2008). These studies have evaluated the natural and anthropogenic contributions to ambient PM₁₀ in western Mediterranean atmosphere. The general findings may be summarized as follows: (a) PM₁₀ concentrations in the western Mediterranean atmosphere increase from rural to kerbside, (b) the contribution to PM₁₀ of anthropogenic sources decreases from urban/industrialized/kerbside sites towards rural sites, and (c) PM₁₀ levels observed both in rural and urban sites are considerably affected by high mineral dust

* Corresponding author. Tel.: +90324 5213434; fax: +90324 5212327.

E-mail address: kubilay@ims.metu.edu.tr (N. Kubilay).

concentrations during African dust outbreaks. However, only a limited number of studies have been conducted on PM₁₀ concentrations in the Eastern Mediterranean atmosphere (Andreae et al., 2002; Kouyoumdjian and Saliba, 2005; Gerasopoulos et al., 2006; Koçak et al., 2007a,b). These studies indicate that PM₁₀ levels at regional background sites within the boundary layer in the Eastern Mediterranean are mainly related to the proximity of sampling sites to arid regions (e.g. the Sahara Desert and the Middle East).

A number of approaches have been adopted including; Mass Closure, chemical mass balance, absolute principal factor analysis and Positive Matrix Factorization (Thurston and Spengler, 1985; Paatero and Tapper, 1994; Bardouki et al., 2003; Viana et al., 2008) to identify sources and their contributions to a complex mixture of soluble and insoluble species associated with aerosols. Coupled with source apportionment techniques air mass back trajectories have been used to deduce potential source regions of aerosols. For instance clustering of trajectories, residence time analysis and Potential Source Contribution Function techniques have been successfully applied in the field of atmospheric studies (Ashbaugh et al., 1985; Dorling et al., 1992; Brankov et al., 1998; Cape et al., 2000; Salvador et al., 2004; Güllü et al., 2005). However, in the Mediterranean region relatively limited research has been carried out on the identification of potential source regions of aerosol components in particulate matter and few comparisons between the various source apportionment techniques have been performed.

To understand the origin of aerosols in the north Eastern Mediterranean, for the current study, source apportionment has been performed by applying Mass Closure, absolute principal factor analysis and Positive Matrix Factorization. The results from the three techniques have been compared to determine similarities and differences in sources and source contributions. In addition, potential source regions of detected sources will be identified by using the Potential Source Contribution Function.

2. Materials and methods

2.1. Aerosol sampling and analytical measurements

Daily two-stage aerosol filters were collected from a rural site located on the coastline of the Eastern Mediterranean, Erdemli (36° 33' 54"N and 34° 15' 18"E, at about 22 m above sea level and 10 m away from sea), Turkey (for more details see Kubilay and Saydam, 1995; Kubilay et al., 2002; Koçak et al., 2004a,b) between April 2001 and April 2002. A total of 281 PM₁₀ (coarse + fine) aerosol samples were collected on 8.0 µm and 0.4 µm apiezon coated Nuclepore polycarbonate filters, respectively, using a low volume sampler (Gent type PM₁₀ stack filter unit). After collection of aerosol filters, PM_{10-2.5} and PM_{2.5} concentrations were determined gravimetrically. Water-soluble ions were measured by ion chromatography (IC) at Environmental Chemical Processes Laboratory (ECPL), University of Crete, following the method described in details by Bardouki et al. (2003). Concentrations of the elements (Fe, Ti, Ca, Mn, K, Cr, V, Zn) were obtained using 2 cm² of the filter sample applying proton-induced X-ray emission (PIXE) at ATOMKI (Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences, Debrecen, Hungary) as described by

Borbely-Kiss et al. (1999). Details on sampling and analysis of aerosols filters are given in Koçak et al. (2007a,b).

2.2. Air mass back trajectories

Air masses back trajectories arriving at the sampling site were computed by the Hysplit Dispersion Model (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory; Draxler and Hess, 1998) and were illustrated by one-hour endpoint locations in term of latitude and longitude. Daily back trajectories were evaluated for 3 days for four different heights above the starting point at ground level (1000, 2000, 3000 and 4000 m AGL). However, in order to calculate residence times of air mass back trajectories only the 1000 m and 4000 m altitudes were used.

2.3. Source apportionment techniques

Various apportionment techniques such as Mass Closure (MC), absolute principal factor analysis (APFA) and Positive Matrix Factorization (PMF) have been applied by various researchers to identify sources of aerosol (Thurston and Spengler, 1985; Paatero and Tapper, 1994; Huang et al., 1999; Bardouki et al., 2003; Song et al., 2008; Viana et al., 2008). Below a short description of these techniques is given.

- (a) MC: Is the easiest and simplest from all apportionment techniques since calculations are obtained directly from measured species. However, this technique is not able to provide information on how does aerosol species co-vary as well as their underlying sources.
- (b) APFA: It can be directly run from a spreadsheet which makes it easy. There are also options for selecting elements, handling missing data and extracting various numbers of factors. The main disadvantage is that loadings and factor scores may have negative values which are not desirable for quantitative analysis.
- (c) PMF: It constrains factor loadings and factor scores to nonnegative values and it separates sources better than APFA. The major disadvantage is that missing values and limits should be eliminated or filled by user, becoming time consuming compared to APFA.

Although MC, APFA and PMF have their own advantages and drawbacks, the simultaneous use of these techniques can provide valuable info to the researchers.

For Mass Closure (MC): (a) the total amount of mineral dust was estimated using Fe concentrations assuming a relative ratio to the upper crust of 3.089% (Wedepohl, 1995), (b) the sea salt contribution was calculated from Na⁺ concentrations assuming that Na⁺ has a pure marine origin, (c) ionic mass is the sum of nssSO₄²⁻; NO₃⁻, C₂O₄²⁻, NH₄⁺, nssK⁺ and nssMg²⁺. Non-sea salt levels of the species were calculated using Na⁺ as the tracer and the standard sea water composition (Turekian, 1976).

Factor analysis is commonly used in environmental studies to deduce sources from data (Thurston and Spengler, 1985; Salvador et al., 2004; Güllü et al., 2005). The principal application of factor analysis is to reduce the number of variables. Therefore, factor analysis can be applied as a data reduction method. Hence, for each PM₁₀ aerosol component identified the factor score can be computed for each sample.

Mass loadings for the samples can then be regressed on the AFCS (Absolute Factor Component Scores) to estimate the mass contributions (for more details see [Thurston and Spengler, 1985](#)).

The Positive Matrix Factorization model was described in detail by [Paatero and Tapper \(1994\)](#) and [Paatero \(2007\)](#). In PMF any data matrix $\mathbf{X}$ having n rows (number of samples) and m columns (number of species) can be factorized into two matrices, namely G ($n \times p$) and F ($p \times m$) and the residual part E , where p denotes the number of factors extracted.

$$\mathbf{X} = \mathbf{G}\mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (1)$$

G is the source contribution matrix with extracted factors (sources) and F is a source profile matrix. The details of the algorithm for PMF are provided by [Paatero \(2007\)](#).

The PMF has ability to handle missing and below detection limits data adjusting the corresponding error estimates. However during this study, missing data were removed from the data spreadsheet and uncertainties in the data were calculated using an ad hoc formula ([Anttila et al., 1995](#)) since the concentrations of each species were found to be higher than their detection limits. Therefore, in order to calculate uncertainties square root of the 5% of the measured species plus the detection limit was applied. In the concurrent analysis n (days) = 265 and m (chemical species) = 18 (identical matrix was used for MC and APFA analysis). The robust mode of PMF2 has been applied for analyzing the dataset. It can avoid excessively large values in the dataset, which can disproportionately affect the results. The parameter α is referred to as the outlier distance. Data values lying more than α standard deviations above or below the fitted value will be treated as outliers and receive a decreased weight in PMF2. Values of 2.0, 4.0 and 8.0 were suggested by [Paatero \(2007\)](#) for outlier distance to achieve easier comparison of results obtained by different researchers. During the application of PMF2 the value $\alpha = 2.0$ was used in the study. Error model – 14 and $C_3 = 0.1$ have been applied during this study ([Lee et al., 1999; Paatero, 2007](#)). The PMF program allows one to repeat the analysis from random starting points to test if global minimum solution is achieved. For this purpose, the analysis was allowed to repeat ten times from ten pseudo-random starting points and the Q values were not very different from each other.

There is no mathematical criterion to extract the correct number of factors. However, the observed Q and scaled species residuals can be helpful. The observed Q should not be less than the theoretical Q since this would mean that the model predicted the observed data better than it could be based on the uncertainty ([Rizzo and Scheff, 2007](#)). Expected Q value can be calculated by formula [$Q_{\text{expected}} = nm - p(n + m)$] given by [Paatero et al. \(2002\)](#). Scaled residuals did not indicate a tendency to mainly positive, negative and/or very small values and showed a random pattern of positive and negative values, most of them being between -2.0 and 2.0 (more than 95%). Therefore, six factors were found to give the most reasonable results ($Q = 3379 > Q_{\text{expected}} = 3072$). An increase in the number of factors resulted in less meaningful sources and the Q value (2702) was less than expected (2789). The decrease being caused by a combination of distinct sources. After the number of factors was determined, PMF

was run with different F_{peak} values to explore the rotational freedom. A rotational matrix (Rotmat) in PMF is utilized to reveal if factors have rotational freedom. Choosing the largest element in Rotmat can show the worst case in the rotational freedom ([Lee et al., 1999](#)). Taking into account the variation in the Q value and the largest element in Rotmat, the F_{peak} value was adjusted to 0.1 during the application of PMF.

2.4. Potential Source Contribution Function (PSCF)

A 2° longitude $\times$ 2° latitude cells grid has been superimposed over the region defined by 10°N – 76°N and 20°W – 50°E . The residence time and special residence time analysis then were calculated using the formula given below by [Ashbaugh et al. \(1985\)](#)

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \quad (2)$$

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad (3)$$

where n_{ij} is the number of trajectory segment endpoints that fall in the ij th cell during a time interval T , m_{ij} is the number of segment points in the ij th cell for those trajectories which arrive at the receptor site when the aerosol species concentration is higher than the threshold values, N is the total number of endpoints computed for the time interval and $P[A_{ij}]$ and $P[B_{ij}]$ represent the residence time probability of the randomly selected air parcel in the ij th cell relative to the total time interval T and special residence time probability, respectively. Subsequently Potential Source Contribution Functions were evaluated by dividing $P[B_{ij}]$ with $P[A_{ij}]$.

3. Results and discussion

3.1. Source apportionment for PM_{10}

The Mediterranean atmosphere can be influenced by three strong, but distinct aerosol sources: (a) crustal dust, (b) sea salts and (c) anthropogenic emissions. Therefore, identification of the sources and estimation of the contribution made by each source to the particulate matter is of importance. In order to achieve this and compare results from different approaches, Mass Closure (MC), Absolute Principle Factor Analysis (APFA) and Positive Matrix Factorization (PMF) were applied.

3.1.1. Mass Closure (MC)

[Fig. 1](#) presents daily contributions of the each source to PM_{10} . Ionic mass ([Fig. 1a](#)) exhibited higher contributions particularly in the summer owing to enhanced production of secondary aerosols under the conditions prevailing over the Eastern Mediterranean region during the summer ([Mihalopoulos et al., 1997; Koçak et al., 2004b](#)). Contribution of sea salt ([Fig. 1b](#)) was found to be higher in winter. Storms are more frequent and more intense during the winter period due to thermal gradient between warm sea and intrusions of cold continental air masses. Therefore, in winter unsettled weather conditions enhanced the concentrations of sea salt ions throughout severe sea spray generation ([Koçak et al.,](#)

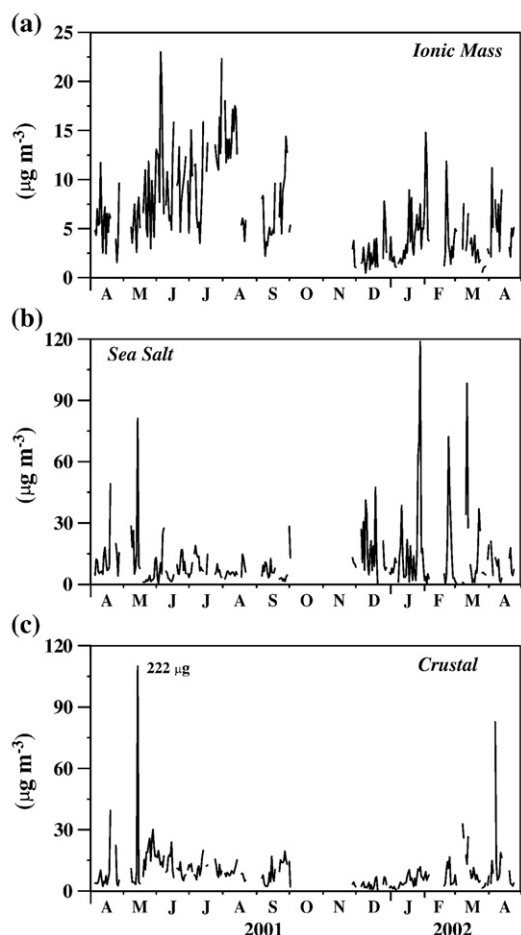


Fig. 1. Daily contributions of each source to ionic mass (a), sea salt (b), PM_{10} crustal (c).

2004b). The winter minimum of crustal load could be attributed to the frequent removal of atmospheric particles via wet deposition and damp soil on both the local and surrounding landmasses due to precipitation. Even though substantial rain events were detected in the transitional periods, crustal (Fig. 1c) contribution was highest in March, April and May months due to the well documented transport from North Africa and rarely from the Middle East (Kubilay and Saydam, 1995; Kubilay et al., 2000; Koçak et al., 2004a) which is often associated with intense sporadic peaks of mineral dust. Aerosol Fe concentrations higher than 500 ng m^{-3} (as threshold values), corresponding air mass back trajectories and satellite images obtained from TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) were utilized in order to refine mineral dust events at Erdemli during sampling period. During this period 34 dust days were identified by an abrupt increase in the concentrations of Fe, Ti, Mn, and Ca. It should be noted that Fe, Ti and Mn for dust and non-dust events show strong correlation between each other ($R^2 > 0.90$) whereas these species indicate weak correlation coefficients with pollutants such as Zn, V and Ni ($R^2 < 0.28$). Therefore, these relationships suggest that Fe, Ti and Mn are mainly originated from crustal source during dust and non-dust events. The highest mineral dust concentration was observed on the 13th of May 2001 with a value of more than

$220 \mu\text{g m}^{-3}$ when air masses reaching the Erdemli originated from North Africa. Fig. 2 shows crustal, sea salt and ionic mass contributions for dust and non-dust events. Contribution of crustal component was found approximately 5 times higher during mineral dust transport from North Africa than during non-dust events ($\text{Crustal}_{\text{Dust}} \approx 40 \mu\text{g m}^{-3}$; $\text{Crustal}_{\text{Non-Dust}} \approx 8 \mu\text{g m}^{-3}$). On the other hand there was no difference for sea salt and ionic mass contributions during dust and non-dust events. As a result, chemical composition is predominantly affected by crustal load due to mineral dust transport from North Africa.

3.1.2. Absolute Principle Factor Analysis (APFA)

The result of varimax-rotated factor analysis is presented in Fig. 3a for aerosol species in PM_{10} . The data for PM_{10} can be interpreted on the basis of four common factors. The first factor can be characterized as a being representative of a crustal source since it is heavily influenced by the concentrations of Ti, Fe, Mn, Ca^{2+} and K^+ . The second factor can be identified as representing the marine source, since it consists of high loadings of Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} and Br^- . The third factor has high loadings of SO_4^{2-} , NH_4^+ , MS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- and Zn. This factor, therefore, maybe ascribed to secondary aerosols as it has high loadings of sulfate, ammonium, methanesulfonate, nitrate and oxalate. The fourth has high loadings of V and Ni (moderate loadings of Zn and Cr) and hence may be attributed to residual oil combustion.

3.1.3. Positive Matrix Factorization (PMF)

The result of identified sources using PMF2 (version 4.2) is shown in Fig. 3b. The first factor analysis consists of mainly Fe, Ti, Mn, Ca and K which are typical of crustal dust. The second factor is mainly formed by Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} and Br^- . Based on these species the assigned source would be sea salts. The third factor explains more than 70% of the total nitrate concentration. This factor was also related to the first and second factors which characterize reactions between acidic nitrate and sea salt/crustal sources. The fourth factor consists of principally ammonium and sulfate. This source represents around 98% of the total ammonium concentration. The calculated equivalent ratio of NH_4^+ and SO_4^{2-} is ~ 0.8 which shows that sulfate is not sufficiently neutralized by ammonium (for more details see Koçak et al., 2007b). The fifth factor is predominantly influenced by methanesulfonate. It is worth mentioning that sulfate found in this source accounts for $\sim 9\%$ of the total

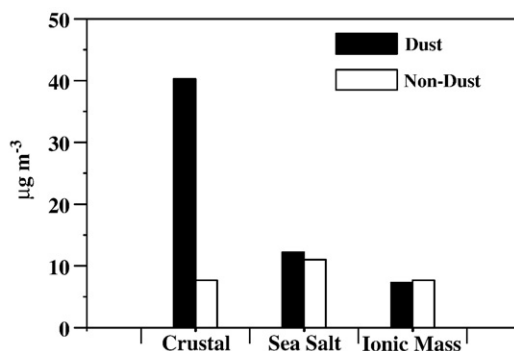


Fig. 2. Contributions of crustal, sea salt and ionic mass to PM_{10} for dust and non-dust events.

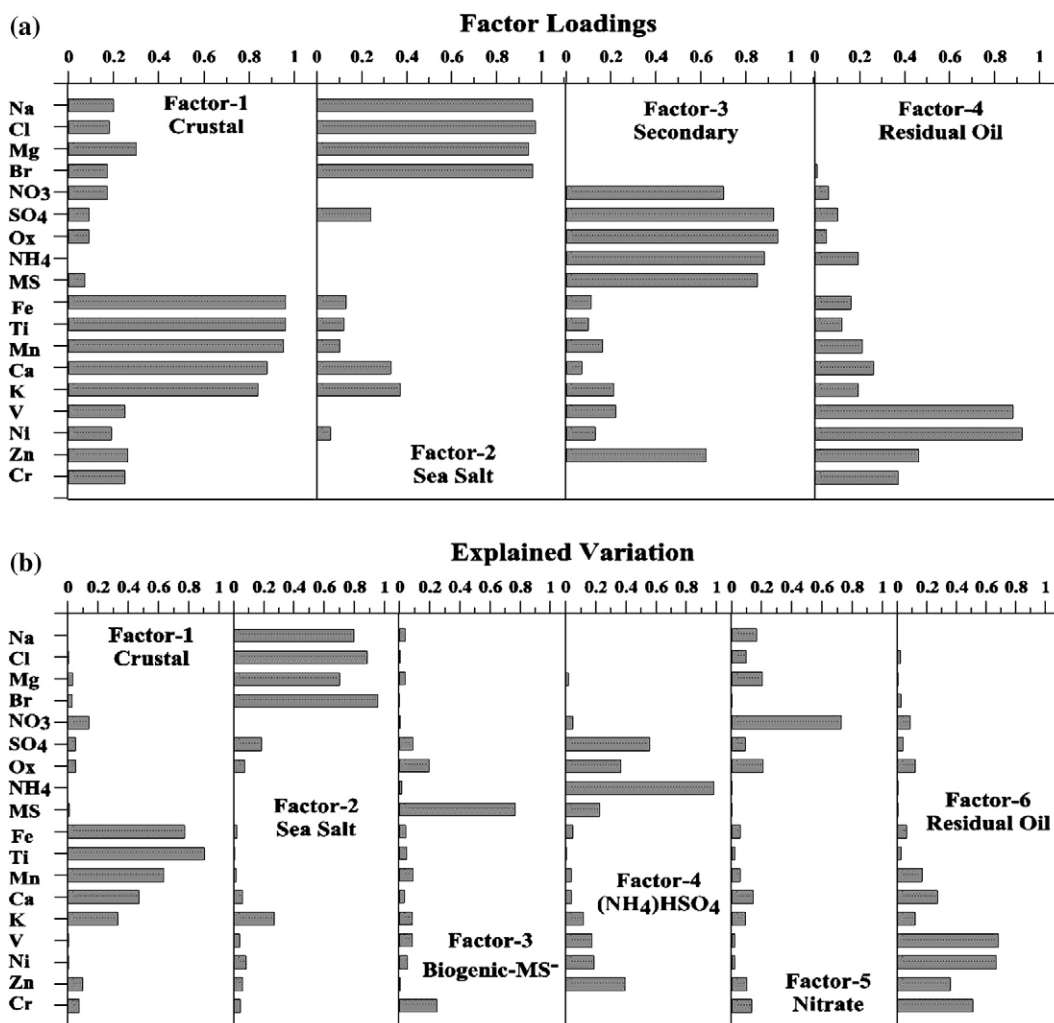


Fig. 3. Source profiles for PM₁₀ from APFA (a) and PMF (b).

sulfate concentration which is consistent with results presented in Section 3.2. The sixth factor might be attributed to residual oil burning since this source can be characterized by high explained variation values of V and Ni (~70%).

3.1.4. Comparison of three techniques and source apportionment

Estimated PM₁₀ concentrations from MC, APFA and PMF against measured concentrations of PM₁₀ are presented in Fig. 4a, b and c, respectively. The slope of the regression lines for three estimates (Fig. 4) showed values close to unity. Although there is no statistical difference between techniques, from regression analysis, the best estimated values is observed for PMF with an intercept around 2 (Unknown=5%) and $R^2=0.96$. The results observed for APFA were similar; however a higher value was calculated for the intercept, being around 3 (Unknown=8%). The MC technique is clearly able to identify sea salt and crustal sources but not the others. In addition, APFA was able to determine only 4 sources whilst PMF was able to identify 6 sources. The main difference between APFA and PMF was the identification of secondary aerosols. PMF was clearly able to define

secondary aerosols into three distinct groups namely: ammonium bisulfate, nitrate and biogenic.

The relative estimated contributions from each of the identified sources to the PM₁₀ according to the different techniques are shown in Fig. 5. Considering the three estimation techniques, the largest portion of PM₁₀ is attributable to the sea salt and crustal related sources. MC exhibited the largest unidentified fraction (15%) of the PM₁₀, since it depends upon a simple mathematical calculation and hence resulted in the lack of ability to extract additional sources such as residual oil. For example, on 20th of February 2002 (PM₁₀=37.6 $\mu\text{g m}^{-3}$), unidentified fraction calculated from MC reached up to ~30% when residual oil contribution was found ~28%. In general, MC, APFA and PMF produced almost identical contributions of sea salts (31–33%), crustal (28–31%) and secondary aerosols (22–24%) (ionic mass for MC) in PM₁₀. Whilst PMF indicated a lower crustal contribution (28%) and a higher contribution of residual oil (10%) to PM₁₀ compared to APFA (31% and 7%, respectively). This variation might be attributed to differences in source profiles extracted from PMF and APFA. Although quantitatively it is not possible to compare contributions of residual oil and crustal sources to

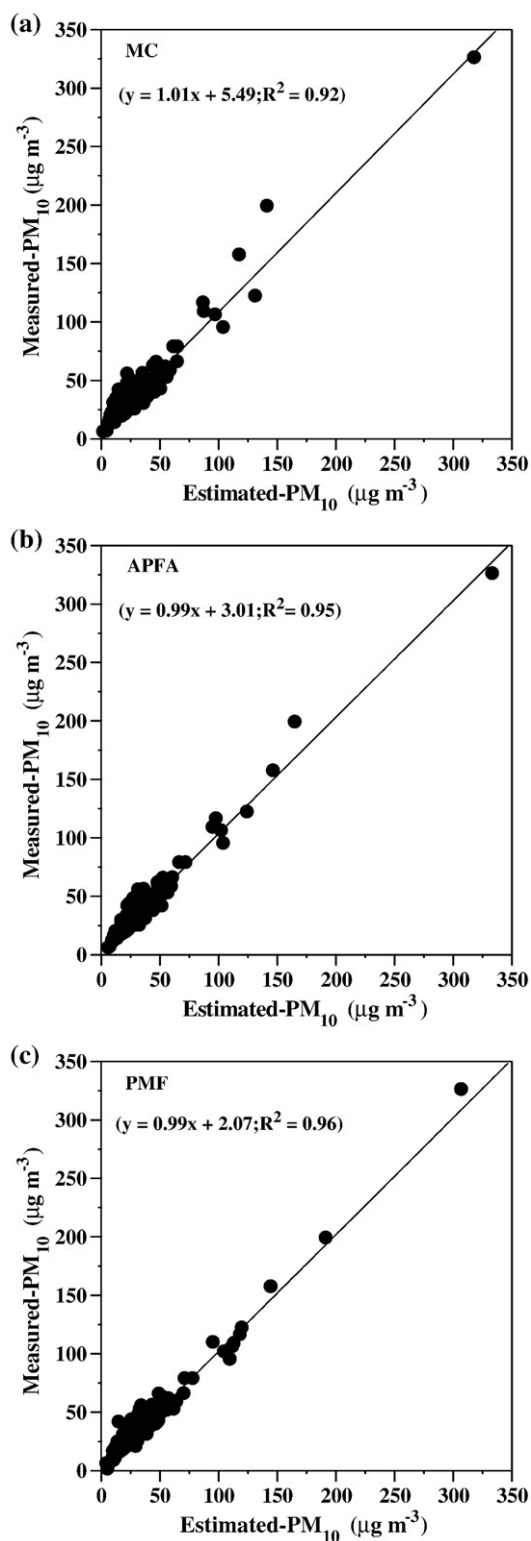


Fig. 4. Comparison of observed daily levels and estimated form MC (a), APFA (b) and PMF (c) for PM₁₀.

total species concentrations due to the different units, it is evident from extracted sources that Ca demonstrated different portionings between two profiles in PMF and APFA. For example, whilst Ca had a very high loading (0.88) in crustal sources in APFA, only 47% of the Ca originated from crustal sources in PMF. Overall, results from three techniques showed the dominance of natural sources (crustal and sea salt sources; 61–63% of the total) in PM₁₀, whereas secondary aerosols accounted for 22–24% of the total PM₁₀.

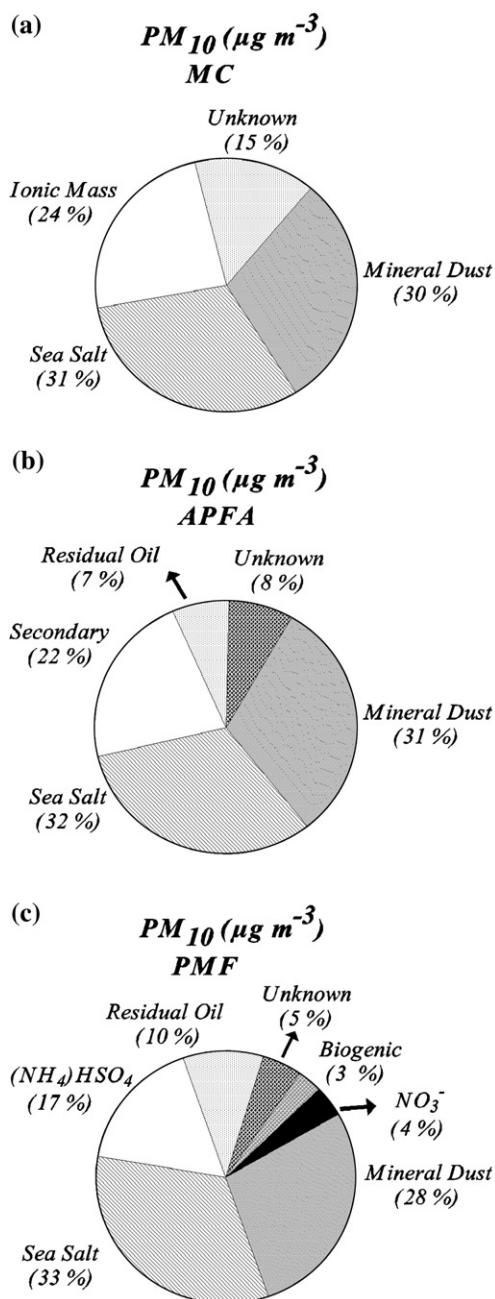


Fig. 5. Source apportionment from Mass Closure and Absolute Principle Factor Analysis and Positive Matrix Factorization for PM₁₀.

3.2. Source apportionment for sulfate

Non-sea-salt sulfate shows strong seasonal cycles with a winter minimum and a summer maximum (Fig. 6a). The lowest concentrations were found during winter when nssSO_4^{2-} averaged around $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Monthly mean concentrations of this anion in January and February were observed, similar to those observed for March and April. Elevated concentrations were found during the summer (particularly from June to August) when nssSO_4^{2-} averaged more than $6 \mu\text{g m}^{-3}$.

The considerable increase in the concentration of nssSO_4^{2-} from winter to summer may be a result of several different processes: photochemistry, wet precipitation, biogenic sulfur and change in atmospheric transport. During summer, homogeneous conversion of SO_2 to particulate SO_4^{2-} has been suggested as the main oxidation mechanism under conditions prevailing over the Eastern Mediterranean region (Luria et al., 1996; Mihalopoulos et al., 2007). Moreover, conversion rates of SO_2 to sulfate indicate a strong seasonal cycle with a winter minimum and a summer maximum in the Eastern Mediterranean (Erduran and Tuncel, 2001). These authors suggest that the observed low conversion rates during winter occur because of low solar flux. In addition, in summer, particles are accumulated in the atmosphere as a consequence of the low frequency of rain events. High sulfate levels during the summer have been attributed to biogenic sulfur emissions (Ganor et al., 2000; Kubilay et al., 2002). Additionally, Mihalopoulos et al. (1997), applying air mass back trajectories, indicated that the highest nssSO_4^{2-} concentrations are associated with transport from Eastern and

Central Europe in summer when dry deposition is the main removal mechanism for aerosol particles.

In order to calculate the biogenic fraction of nssSO_4^{2-} the formula suggested by Bates et al. (1992) was used since it is principally dependent upon temperature. The formula reflects a simple linear relationship between temperature and $[\text{MS}^-]/[\text{nssSO}_4^{2-}]$ which Bates et al. (1992) found to be a good approximation for the observed values in unpolluted marine sites in the Southern Hemisphere. The formula proposed by Bates et al. (1992) is given as follows:

$$R = -1.5 \times T(^{\circ}\text{C}) + 42.2$$

where R is the $[\text{MS}^-]/[\text{nssSO}_4^{2-}]$ ratio, $T(^{\circ}\text{C})$ is temperature.

However, it should be noted that application of above formula for Eastern Mediterranean is still under debate since Bates et al. (1992) equation was derived for lower temperatures and lower nitrate concentrations than those observed during summer over Eastern Mediterranean. Therefore, one should keep in mind that prevailing summer conditions and high nitrate levels may cause over estimated biogenic sulfur contribution and this formula should be tested by approaches like use of sulfur isotopes. On the other hand, biogenic contribution from this formula has been compared for Eastern Mediterranean by an alternative calculation based on DMS data (Ganor et al., 2000; Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002). Two assumptions yielded similar biogenic contribution on observed nssSO_4^{2-} . Mihalopoulos et al. (1997) calculating that the biogenic emission contributions ranged from 0.6 to 28.3% of the total nssSO_4^{2-} at Finokalia, Crete (Central Mediterranean).

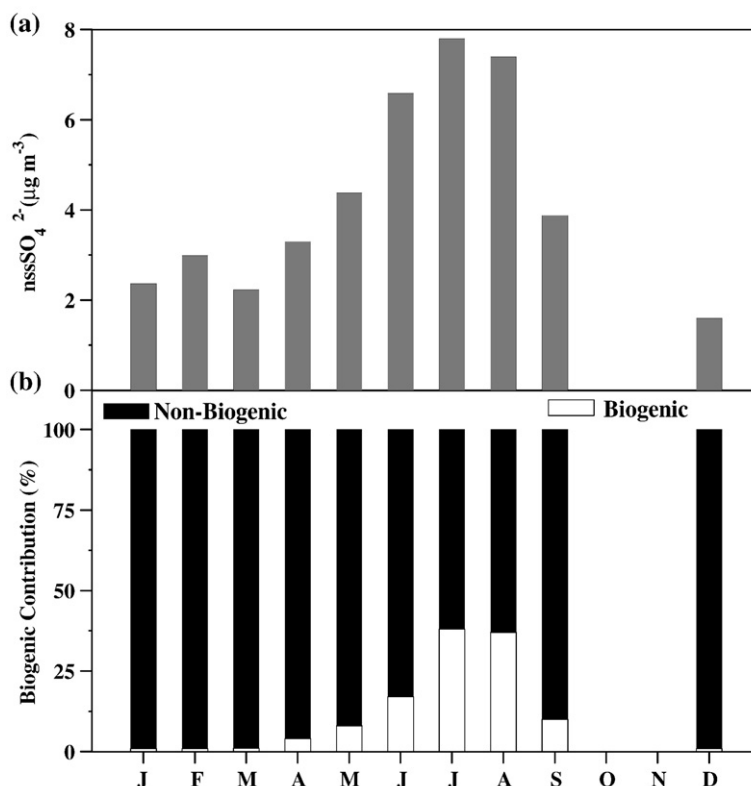


Fig. 6. Monthly average non-sea salt sulfate concentrations (a) and monthly biogenic sulfate contribution to non-sea salt sulfate.

Similar results were found by Kouvarakis and Mihalopoulos (2002) for the same station. Ganor et al. (2000) determined that 11% (ranged from 5.6% to 22%) of the nssSO_4^{2-} from biogenic origin in aerosol samples collected from the Israeli coast.

Monthly biogenic contributions to non-sea salt sulfate are represented in Fig. 6b. During the winter months (January, February and December) the mean biogenic contributions were found to be negligible with a value around 1%. In March the biogenic contribution was also very low. However, from April to May the biogenic contribution increased gradually and the mean contribution ranged from 4% in April to 8% during May. The highest mean biogenic contributions were found in the summer and ranged from 17% in June to 38% in July and August. On average about 12% of the non-sea salt sulfate was evaluated as biogenic sulfate. Based on this calculation, unlike remote marine sites the Mediterranean

site is heavily influenced by anthropogenic sulfate emissions. Moreover, calculated values indicated that even during the summer period anthropogenic sulfur sources are the predominant source in Mediterranean atmosphere. In Turkey, approximately 30% of the power generation is obtained by high sulfur containing coal burning (Say, 2006). Therefore, high conversion rates of SO_2 to SO_4^{2-} coupled with high SO_2 emissions from this source might be suggested as one of the reasons of anthropogenic origin of sulfate.

3.3. Potential Source Contribution Function (PSCF) Analysis

The PSCF analysis has been applied to sources identified in the PM_{10} (see Fig. 3a) by factor analysis: crustal, secondary and residual oil. Sea spray is produced by bubble bursting which commences at a wind speed of about $3\text{--}4\text{ ms}^{-1}$

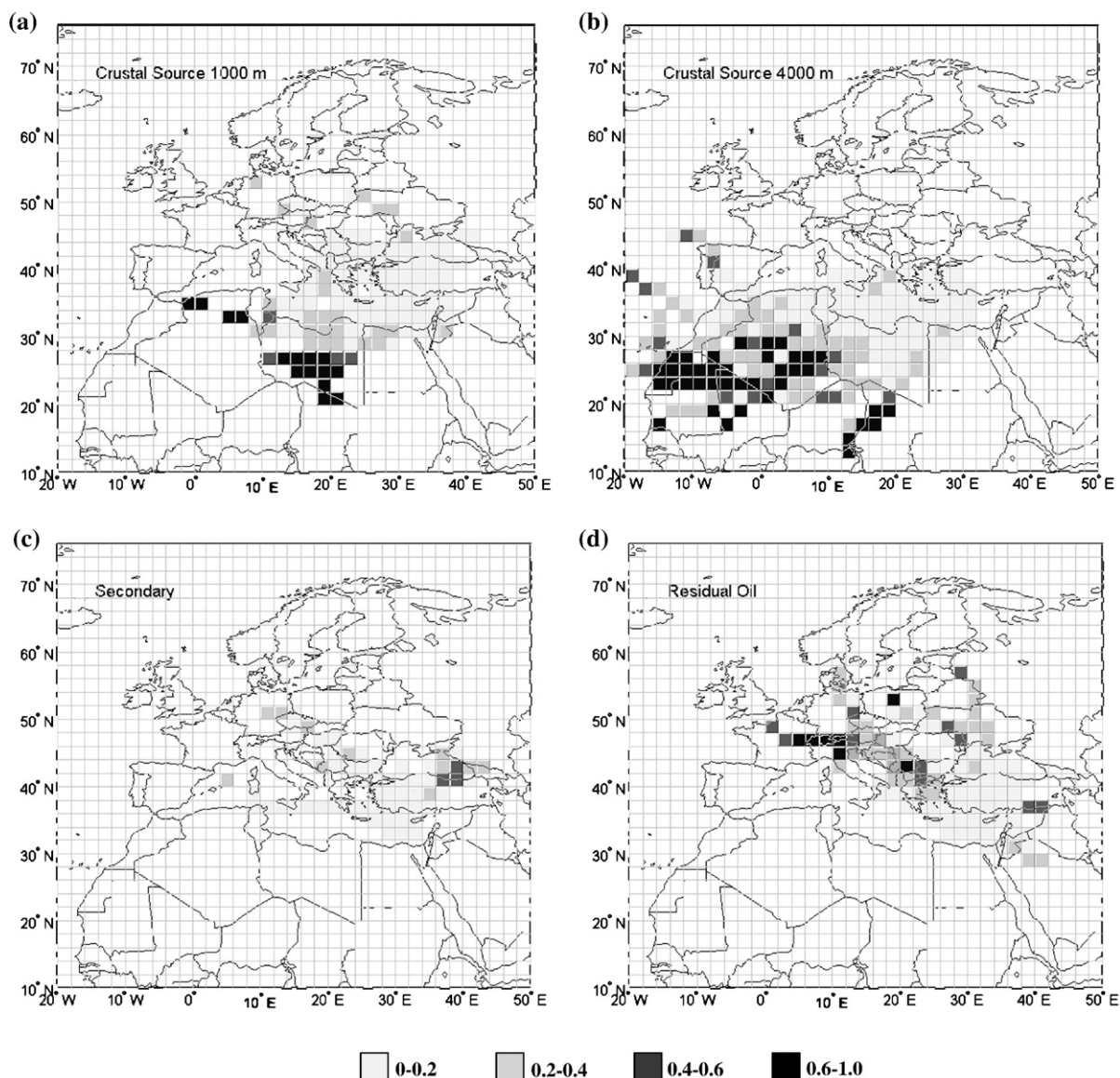


Fig. 7. Distribution of PSCF values for factor scores higher than 1 of crustal (1000 m, a), crustal (4000 m, b), secondary (c) and residual oil (d). Only statistically significant PSCF values at the 95% confidence level are shown.

(O'Dowd et al., 1997) and hence related highly with local meteorological parameters. Indeed, Sellegri et al. (2001), did not find significant changes in Na^+ concentrations between short and long fetch samples collected on board the R/V L'Atalante and they suggested that the production of new sea salts takes place rapidly during the first 25 km. Therefore, PSCF for sea salt was not evaluated. Since the data have been previously normalized (for more details see Thurston and Spengler, 1985), this means that means and standard deviations are equal to values of 0 and 1, respectively. In order to obtain a special case, residence time probability maps, representing $P[B_{ij}]$, were constructed by trajectories which ended at Erdemli when factor scores of each source were higher than 1 (higher than the standard deviation). Calculated PSCF values were subdivided into five categories: (a) very weak (0.0–0.20), (b) weak (0.20–0.40), (c) intermediate (0.40–0.60) and (d) strong (0.60–1.0). Calculated PSCF values in some areas occur by chance. Therefore, it is essential to check the statistical significance of every grid cell PSCF value. Two statistical tests to check significance were adopted; bootstrap technique and binomial distribution (Vasconcelos et al., 1996; Salvador et al., 2004). The binomial distribution technique was applied since it has an easier computation compared to the bootstrap method. Therefore, only PSCF values statistically significant at the 95% confidence interval have been considered in the analysis.

3.3.1. Crustal source

The PSCF map for the lower pressure level (1000 m above the sea level; see Fig. 7a) indicated that the strong potential probabilities are located at North Africa particularly the Eastern Sahara desert. From the map for the lower pressure level it might be suggested that the Eastern Sahara (particularly the central Libyan Desert fourth strongest source in the world with average $\text{Al} > 1.5$; Washington et al., 2003) is one of the important source of the mineral dust transported into the Eastern Mediterranean region. In addition, with strong PSCF values northern Algeria appeared as another source for crustal material. The PSCF map for the higher pressure level (4000 m; see Fig. 7b) is more representative of the Sahara desert since dust transport mainly takes place at high altitudes (Kubilyay et al., 2000, 2005; Kalivitis et al., 2007). In contrast to the lower layer PSCF map, the higher level layer PSCF map showed various source areas in the Sahara desert primarily including a large area 22°–30°N and 10°W to 20°E covering patches of central/southern Algeria, northern Mali/Mauritania and Western Sahara. The Bodele depression appeared to be an additional source region. Interestingly, these findings are similar to recent results of Engelstaedter and Washington (2007) who, applying long term mean of the satellite derived TOMS Aerosol Index, have highlighted major dust producing areas in North Africa; region in Central Chad known as the Bodele depression and a large region in West Africa covering of Mauritania, Mali and Algeria.

3.3.2. Secondary aerosol source

The PSCF map obtained for the secondary aerosol source (see Fig. 7c) does not clearly indicate any source regions, except the south-Eastern Black Sea. Recently, Kubilyay et al. (2002) have observed higher nssSO_4^{2-} and MS^- concentrations for air masses originating from the Black Sea and

proposed medium range transport of these water soluble ions due to DMS-producing phytoplankton species such as coccolithophorids, flagellates, etc. Hence, high PSCF values for this source over the south-Eastern Black Sea imply that biogenic activities taking place in the Black Sea is an important source for this group. Biomass burning from regions surrounding Black Sea might be suggested as an additional source for secondary aerosol (Sciare et al., 2008). Recently, for Erdemli site it has been shown that excess-K/BC presented two distinct ratios for winter (0.06) and summer (0.34), indicating two different sources: fossil fuel burning in winter and biomass burning in summer (Koçak et al., 2007b). Nevertheless, the lack of relationship between BC and this ratio with secondary aerosol suggests that this component is not significantly affected by biomass burning. However, lack of high PSCF values for secondary aerosol sources suggests that this class of particles is strongly influenced by local sources mainly under the prevailing summer conditions.

3.3.3. Residual oil source

The PSCF map derived for the residual oil source (see Fig. 7d) denoted that the sampling site was under the influence of several possible source regions. The main source areas are Southern Germany, Northern Italy, Eastern France, Central Poland, the former Republic of Yugoslavia and Albania. In order to compare results from the PSCF map for the residual oil source, EPER (www.eper.cec.eu.int) emissions for Ni-compounds in Europe for 2001 were used. The obtained data were divided into $2 \times 2^\circ$ grid cells and Ni emissions were calculated for each grid cell. Fig. 8 shows the emissions for Europe and from the map it is clear that there are no available emission data for Eastern Europe. As can be deduced from the map Spain, Italy, Germany, Holland and Belgium are the important emitters of the Ni into the atmosphere. The highest emission source regions do not exactly match the source regions obtained from the PSCF map however; there is a good match for Northern Italy and Southern France. This discrepancy

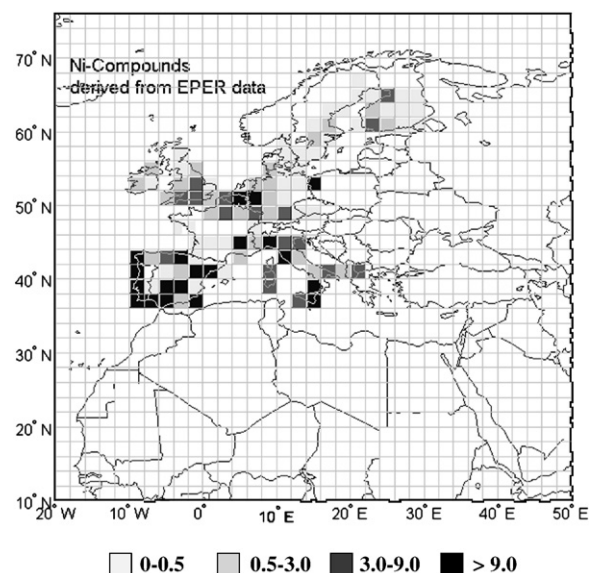


Fig. 8. Emissions of Ni-compounds into the atmosphere in Europe. Derived from EPER data for $2 \times 2^\circ$ grid cell.

might be attributed to the applied technique which assumes that chemical species emitted within a grid cell is swept into the air parcel and transported to the receptor site without loss due to atmospheric deposition particularly through wet scavenging.

4. Conclusions

In this study, statistical techniques were successfully applied to identify sources and source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere. Inspection of measured and estimated concentrations using three techniques (Mass Closure, absolute principal factor analysis and Positive Matrix Factorization) showed good agreement considering regression analysis. Amongst the techniques, Mass Closure was found the least successful since it demonstrated the highest unknown (scatter as well) and was not able to define minor sources such as residual oil. PMF was found more efficient than APFA since it had the ability to classify secondary aerosols into three distinct groups (Ammonium bisulfate, nitrate and biogenic). Results from all applied techniques highlighted the dominance of natural sources (sea salt and crustal; 61–63%). Calculations for sulfate indicated that on average 8% and 12% of its total concentration are originated from sea salt and biogenic emissions. However, the contribution from biogenic emissions can reach up to ~40% during the summer months.

Potential Source Contribution Function analysis highlighted that the Saharan desert is the main source area for crustal components. Secondary aerosol components could only be associated with the south-Eastern Black Sea, whereas, Southern Germany, Northern Italy, Eastern France, Central Poland, the former Republic of Yugoslavia and Albania was identified as the main source regions for residual oil.

Acknowledgements

This work has been conducted in the frame of the Greek-Turkish bilateral project funded by GSRT (Greece) and TUBITAK (Turkey, Project No: 105Y368). It was also funded in part by the Middle East Technical University (AFP-2001-07-01-01) and WMO (through special service agreements of 5.115/A/CNS and 18.637/A/CNS). Mustafa Koçak benefited from the research fellowships of the International Atomic Energy Agency (TUR/0/006) and RICAMERE (Research In Global Change in the Mediterranean, European Union-ENRICH program) project. We acknowledge co-operation with I. Borbely-Kiss whose generous help allowing Mustafa Koçak to use PIXE for the analysis of elements at ATOMKI.

References

- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karnieli, A., Orlovsky, L., 2002. Lightscattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev Desert, Israel. *Journal of Geophysical Research* 107 (D2). doi:10.1029/2001JD00252.
- Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., Jarvinen, O., 1995. Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 29, 1705–1718.
- Artinano, B., Querol, X., Salvador, P., Rodriguez, S., Alonso, D.G., Alastuey, A., 2001. Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmospheric Environment* 35, 43–53.
- 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., 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.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the Eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195–208.
- Bates, T.S., Calhoun, J.A., Quinn, P.K., 1992. Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 97, 9859–9865.
- Borbely-Kiss, I., Koltay, E., Szabo, Gy., Bozo, L., Tar, K., 1999. Composition and sources of urban and rural atmospheric aerosol in Eastern Hungary. *Journal of Aerosol Science* 30, 369–391.
- Brankov, E., Rao, S.T., Porter, P.S., 1998. A trajectory-clustering-correlation methodology for examining the long-range transport of air pollutants. *Atmospheric Environment* 32, 1525–1534.
- Cape, J.N., Methven, J., Hudson, L.E., 2000. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 34, 3651–3663.
- Carbo, P., Krom, Homoky, W.B., Benning, L.G., Herut, B., 2005. Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the south Eastern Levantine basin. *Deep-Sea Research* 52, 2041–2053.
- Dorling, S.R., Davies, T.D., 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.
- Dulac, F., Buat-Menard, P., Arnold, M., Ezat, U., Martin, D., 1987. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea: 1. factors controlling the variability of atmospheric concentrations. *Journal of Geophysical Research* 92, 8437–8453.
- 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.
- Engelstaedter, S., Washington, R., 2007. Atmospheric controls on the annual cycle of North African dust. *Journal of Geophysical Research* 112, D03103. doi:10.1029/2006JD007195.
- Erduran, S.M., Tuncel, S.G., 2001. Gaseous and particulate air pollutants in the Northeastern Mediterranean Coast. *Science of the Total Environment* 281, 205–215.
- Ganor, E., Foner, H.A., Bingemer, H.G., Uditsi, R., Setter, I., 2000. Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 34, 3453–3462.
- Griffin, D.W., Kubilay, N., Koçak, M., Gray, M.A., Borden, T.C., Shinn, E.A., 2007. Airborne desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline. *Atmospheric Environment* 41, 4050–4062.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J.P., Mihalopoulos, N., 2006. Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 40, 4679–4690.
- 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.
- Huang, S., Rahn, K.A., Arimoto, R., 1999. Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. *Atmospheric Environment* 33, 2169–2185.
- Kalivitis, N., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M., Kouvarakis, G., Kubilay, N., Hatzianastassiou, N., Vardavas, I., Mihalopoulos, N., 2007. Dust transport over the Eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements. *Journal of Geophysical Research* 112, D03202. doi:10.1029/2006JD007510.
- Koçak, M., Nimmo, M., Kubilay, N., 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., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2004b. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a North Eastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment* 38, 2067–2077.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007a. 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., 2007b. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the north Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 41, 7351–7368.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., 2002. Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Environment* 36, 929–938.
- Kouyoumdjian, H., Saliba, N.A., 2005. Ion concentrations of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols over the Eastern Mediterranean region: seasonal variation

- and source identification. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5, 13053–13073.
- Kubilay, N., 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., 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., 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 (4), 1079. doi:10.1029/2002GB001880.
- Kubilay, N., Oğuz, T., Koçak, M., Torres, O., 2005. Ground-based assessment of Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) data for dust transport over the north Eastern Mediterranean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB1022. doi:10.1029/2004GB002370.
- Lee, E., Chan, C.K., Paatero, P., 1999. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, 3201–3212.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, 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., Ziereis, H., 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–798.
- Luria, M., Peleg, M., Sharf, G., Tov-Alper, D.S., Spitz, N., Ben Ami, Y., Gawii, Z., Lifschitz, B., Yitzchaki, A., Seter, I., 1996. Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research* 101, 25917–25930.
- Mamane, Y., 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.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the E. Mediterranean region. *Tellus* 49B, 1–13.
- 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, 6860–6871.
- Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 13137–13144.
- O'Dowd, C.D., Smith, M.H., Consterdine, I.E., Lowe, J.A., 1997. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulfur cycle: a short review. *Atmospheric Environment* 31, 73–80.
- Paatero, P., 2007. User's Guide for Positive Matrix Factorization Programs PMF2 and PMF3, Part 1–2: tutorial. University of Helsinki, Helsinki, Finland.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data value. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Paatero, P., Hopke, P.H., Song, X.H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60, 253–264.
- Rizzo, M.J., Scheff, P.A., 2007. Fine particulate source apportionment using data from the USEPA speciation trends network in Chicago, Illinois: comparison of two source apportionment models. *Atmospheric Environment* 41, 6276–6288.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Plana, F., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 107 (D24), 4777. doi:10.1029/2001JD001488.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Viana, M.M., Artinano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Garcia dos Santos, S., Patier, R.F., de Las Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J.J., 2004. Levels of particulate matter in rural urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334–335, 359–376.
- Salvador, P., Artinano, B., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004. Identification and characterization of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment* 38, 435–447.
- Say, N.P., 2006. Lignite-fired thermal power plants and SO₂ pollution in Turkey. *Energy Policy* 34, 2690–2701.
- Sellegri, K., Gourdeau, J., Putaud, J.P., Despiou, S., 2001. Chemical composition of marine aerosol in a Mediterranean coastal zone during the FETCH experiment. *Journal of Geophysical Research* 106 (D11), 12,023–12,037.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Markaki, Z., Liakakou, E., Cachier, H., Mihalopoulos, N., 2008. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 5551–5563.
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Golan, P., 2008. Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution* 156, 174–183.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9–25.
- Turekian, K.K., 1976. *Oceanography*. Prince-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Vasconcelos, L., Kahl, J., Liu, D., Macias, E., White, W., 1996. A tracer calibration of back trajectory analysis at the Grand Canyon. *Journal of Geophysical Research* 101 (D14), 19329–19335.
- 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.
- Washington, R., Todd, M., Middleton, N.J., 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.

Proceedings of Abstracts
7th International Conference on

Air Quality Science and Application

Istanbul, 24-27 March 2009

Editors

Rong-Ming Hu, Ravindra Khaiwal, Charles Chemel, Jane Newbold,
Selahattin Incecik, Ceyhan Kahya and Ranjeet S Sokhi

Organised by

University of Hertfordshire, UK
Istanbul Technical University, Turkey

ORIGIN OF PM₁₀ AND PM_{2.5} IN THE EASTERN MEDITERRANEAN ATMOSPHERE

Mustafa Koçak (1), Nikos Mihalopoulos (2), Nilgün Kubilay (1)

(1) Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, P.O. Box 28, 33731, Erdemli-Mersin, Turkey, (2) Environmental Chemical Processes Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, P.O. Box 2208, Gr-71003 Voutes, Heraklion, Greece

In order to identify the origin of aerosols in the north Eastern Mediterranean, for the current study, source apportionment has been performed by applying mass closure, absolute principal factor analysis and positive matrix factorization. The results from the three techniques have been compared to determine similarities and differences in sources and source contributions. In addition, potential source regions of detected sources will be identified by using the potential source contribution function.

A set of daily PM₁₀ ($n = 281$) samples collected from April 2001 to April 2002 at a rural site (Erdemli), located on the coast of the Eastern Mediterranean, were analyzed applying mass closure (MC), absolute principal factor analysis (APFA) and positive matrix factorization (PMF) to determine source contributions. The results from the three techniques were compared to identify the similarities and differences in the sources and source contributions. Source apportionment analysis indicated that PM₁₀ were mainly originated from natural sources (sea salt + crustal $\approx 60\%$) whilst secondary aerosols and residual oil burning accounted for approximately 20% and 10% of the total PM₁₀ mass, respectively. Calculations for sulfate showed that on average 8% and 12% of its total concentration were originated from sea salt and biogenic emissions, respectively. However, the contribution by biogenic emissions may reach up to a maximum of $\sim 40\%$ in the summer. Potential Source Contribution Function (PSCF) analysis for identification of source regions showed that the Saharan desert was the main source area for crustal components. For secondary aerosol components the analysis revealed one source region, (i.e. the south-Eastern Black Sea), whereas for residual oil, Western Europe and the western Balkans areas were found to be the main source regions.

Key words: Source apportionment, mass closure, absolute principle factor analysis, positive matrix factorization, PM₁₀

Acknowledgements: This study was funded by Turkish Scientific and Technical Research Council –TUBITAK (105Y368) and the Greek Ministry of Development – GSRT.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 105Y368-GSRT
Proje Başlığı: Doğu Akdeniz Bölgesindeki Aerosollerin İklimsel Önemi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Nilgün KUBİLAY; Dr. Mustafa KOÇAK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü, P.K. 28, Erdemli-Mersin
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Yunanistan Kalkınma Bakanlığı-Araştırma ve Teknoloji Genel Sekreterliği (General Secretariat for Research and Technology-GSRT).
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/12/2006-01/06/2009 (6 Ay Ek Süre Verilmiştir)
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada, 2003 yılında Türkiye (Erdemli) ve Girit (Finokalia) kıyılarında bulunan iki istasyondan toplanan aerosol numuneleri kullanılarak Doğu Akdeniz'deki suda çözünebilir aerosol iyon (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) derişimlerinin ve aerosol optik ölçümlerinin mekansal ve zamansal değişimlerini değerlendirilmiştir. Ayrıca, Mart-Mayıs 2008 (Sefer I) ve Eylül-Ekim 2008 (Sefer II) dönemlerinde BİLİM II araştırma gemisi ile Doğu Akdeniz, Ege Denizi, Marmara Denizi ve Karadeniz atmosferlerinden aerosol örnekleri toplanmış ve analiz edilmiştir.
Anahtar Kelimeler: aerosol; doğu Akdeniz; kimyasal kompozisyon; optik özellikler
<u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Deęil ☒ Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: 1.Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. Atmospheric Environment, 41, 7351-7368. 2.Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N.,2009. ...Origin and source regions of PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere. Atmospheric Research, 92, 464-474. 3.Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009. Origin of PM10 and PM2.5 in the eastern Mediterranean atmosphere. Abstracts of the 7th International Conference on Air Quality – Science and Application, pg. 288. Istanbul, 24-27 Mart 2009.