R243/97-01

ULUSAL DENİZ ÖLÇME ARAŞTIRMA PROGRAMI
ATMOSFERİK KİRLETİCİLERİN TAŞINIMI VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

TÜBİTAK PROJE KOD NO: YDABÇAG - 462/G

1995 YILI NİHAİ RAPORU

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. İlkay Salihoğlu

Nilgün Kubilay

Semal Yemenicioğlu

Türkan Özsoy

Fatih Karakoç

ODTÜ - Deniz Bilimleri Enstitüsü

P.K. 28, 33731 Erdemli-İÇEL

Ocak, 1997

ODTÜ-DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEŞEKKÜR

Ulusal Deniz Ölçüm, İzleme ve Araştırma Programı kapsamında Akdeniz atmosferindeki aerosollerin tanımlanması, izlenmesi ve deniz atmosfer ilişkisinin araştırılması ve ulusal çıkarlar doğrultusunda değerlendirilmesini sağlayacak olan bu projeyi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Yer Deniz Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu'na (YDABÇAG) teşekkürü bir borç biliriz.

İyon analizlerini olanaklı kılan ve analizler esnasında destek ve yardımlarını esirgemeyen ODTÜ-Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Gürdal Tuncel'e teşekkür ederiz.

ODTÜ-DBE KÜTÜPHANESİ
METU - IMS LIBRARY

İÇİNDEKİLER

	sayfa
Teşekkür	ii
I. GİRİŞ	1
I.1. Deniz Atmosferindeki Aerosollerin Kaynakları	2
I.2. Aerosollerin Uzun Menzilli Taşınımı	4
I.3. Uzun Menzilli Çöl Tozu Taşınımının Önemi Ve Alıcı Ortamlara Etkisi	6
I.4. Uzun Menzilli Atmosferik Taşınımın Akdeniz Bölgesi İçin Önemi	10
I.5. Akdeniz Bölgesinin İklimi ve Meteorolojisi	11
II. DENEYSEL	15
II.1. Örnek Toplanmasında Kullanılan Yöntemler	15
II.2. Örneklerin Analizi	16
II.2.a. Eser Element Analizleri	16
II.2.b. Fe(II) ve İndirgenebilir Fe(III) Analizleri	18
II.2.c. İyon Analizleri	18
III. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	20
III.1. Örnekleme İstasyonunu Etkileyen Hava Kütlelerinin Belirlenmesi	21
III.2. Gözlenen Eser Element Konsantrasyonları	24
III.3. Doğu Akdeniz Aerosollerine Katkısı Olan Başlıca Kaynak Türleri	40
III.4. Doğu Akdeniz'de Ölçülen Konsantrasyonların Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması	42
III.5. Doğu Akdeniz'de Gözlenen Aerosol Komposizyonuna Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları	48

III.6. Doğu Akdeniz Aerosollerinde Gözlenen Eser Elementlerin İstatistiki Metodlarla Kaynaklarının Belirlenmesi 55
III.6.a.Elementler Arasındaki Korelasyon İlişkisi 55
III.6.b. Faktör Analizi 57
III.7. Doğu Akdeniz Aerosollerindeki Eser Elementlerin Toprağa ve Denize Göre Zenginleşme Faktörleri 59
III.8. Doğu Akdeniz'e Atmosfer Yolu ile Taşınan Eser Elementlerin Katkısı 62
III.8.a. Kuru ve Yaş Çökelme Prosesleri 63
III.9. Doğu Akdeniz Yağmurlarında Çözünmüş Demir Konsantrasyonları 66
III.10. Doğu Akdeniz Aerosollerinde Gözlenen İyonlar 71

IV. REFERANSLAR 74

I. GİRİŞ

Yoğun endüstriyel gelişim, kıyı bölgelerindeki hızlı nüfus artışı ve çeşitli atık maddelerinin sürekli biçimde artış göstermesi tüm denizlerde olduğu gibi Akdeniz ekosistemi için de önemli bir tehlike arzetmektedir.

Kirleticilerin atmosfer yolu ile karalardan denizlere taşınmasının özellikle yarı kapalı deniz ekosistemleri üzerindeki öneminin anlaşılması ile ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün yürüttüğü TÜBİTAK destekli Ulusal Deniz Ölçüm İzleme ve Araştırma Programı kapsamına 1990 yılı itibarı ile "Atmosferik Kirleticilerin Taşınımı ve Kaynakların Belirlenmesi" konulu araştırma projesi de dahil edilmiş ve halen sürdürülmektir. Bu proje çerçevesinde ODTÜ'nün Erdemli yerleşkesindeki liman mendireğine inşa edilen atmosferik örnekleme kulesinden toplanan numunelerde inorganik elementlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerin sonucunda elde edilen veri seti, elementlerin atmosferik parçacıklar (aerosoller) içerisindeki konsantrasyonlarını kontrol eden meteorolojik proseslerin ışığı altında tartışılmıştır. Adı geçen çalışma, literatürde bulunan doğu Akdeniz atmosferinde yapılan çalışmalar içerisinde en uzun dönemli izleme çalışması olması açısından önem arzetmektedir. Araştırmanın önemi yalnızca uzun dönemli izleme olmakla kalmayıp doğu Akdeniz'in aerosol komposizyonunu etkileyen meteorolojik koşulların değerlendirilmesi ve açıklanması açısından da ilk olma özelliğini taşımaktadır.
Devam eden araştırmanın başlıca hedefleri aşağıda özetlenmiştir:

• Doğu Akdeniz aerosollerinin komposizyonlarının belirlenmesi. Literatürde bulunan Akdeniz aeroselleri ile ilgili çalışmaların önemli bir bölümü bölgenin batısında gerçekleştirilmiştir (Dulac et al., 1987; Bergametti et al., 1989a; Chester et al., 1990a; 1991a). Doğu Akdeniz aerosolleri ile ilgili literatürdeki ilk veri seti Chester et al. (1981) tarafından yayınlanmış olan kısa süreli çalışmadır. Ne varki doğu Akdeniz atmosferinde bugüne kadar uzun dönemli bir izleme çalışması yapılmamıştır. Aerosoller içerisindeki elementlerin derişimlerinin ve denize çökelme akılarının zamana bağımlı olarak değişmesi beklendiği için uzun süreli izleme proglamları (en az iki yıl) sonunda elde edilen verilerin özellikle atmosferden denize materyal akılarının hesaplanması ve atmosferik aerosollerin kaynak bölgelerinin belirlenebilmesi açısından önemi büyüktür. Bu bağlamda Erdemli'deki istasyondan elde edilen aerosol verileri ile ODTÜ- Çevre Mühendisliği tarafından Antalya'da çalıştırılan istasyondan elde edilen yağmur suyu analizleri sonuçlarının yayınlanması ile (Kubilay et al., 1994; Kubilay and Saydam, 1995; Al-Momani et al., 1995a) literatürdeki doğu Akdeniz ile ilgili boşluk kapatılmıştır.

• Doğu Akdeniz aerosollerinin yapısını etkileyen en önemli potensiyel kaynak bölgesinin Sahra Çölünden taşınan toz olduğu literatürde açıkca gösterilmiştir (Ganor et al., 1982;

Bergametti et al., 1989b; Martin et al., 1990; Dulac et al., 1992; Ganor, 1994). Bu çalışmanın amaçlarından bir diğride Erdemli istasyonundan elde edilen veriler ile çöl bölgelerinden uzun menzilli atmosferik taşınım ile bölgeye toz ulaştığını göstermek ve bu olayın bölgedeki biyo-jeokimyasal döngüler üzerindeki olası etkilerini belirlemektir.

• Deniz ortamındaki birincil üretimden sorumlu mikroskobik canlıların üremesini etkileyen en önemli etkenlerden biriside ortamdaki besin tuzlarının mevcudiyetidir. Aerosollerin atmosferden denize çökelmesinin deniz bilimleri açısından en önemli etkisi ortamdaki mikroskobik canlılara besin tuzu sağlamasıdır (Donaghay et al., 1991). Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar göstermiştir ki atmosferik taşınımla çöl bölgelerindeki tozların denizlerin üzerine taşınması ve çökelmesi bu ortamlarda yaşayan mikroskopik canlıların yaşamlarını sürdürmeleri ve üremeleri için ihtiyaçları olan besin elementleri açısından da önemli bir kaynak teşkil etmektedir (Martin and Fitzwater, 1988; Bergametti et al., 1992).

Bu konunun doğu Akdeniz'in biyolojik sistemine olası etkisine açıklık kazandırmak amacıyla toplanan yağmur sularında çözünmüş demir analizleri yapılması da proje kapsamı içerisine alınmıştır.

Bu hedeflere ulaşabilmek için Akdeniz atmosferinden aerosol ve yağmur örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerde eser elementler ile iyon analizleri yapılmıştır. Sonuçlar batı Akdeniz'de elde edilen veriler ile karşılaştırılarak bölgesel farklılıklar gösterilmiştir. Atmosferde gözlenen aerosollerdeki eser elementlere kaynak olacak bölgeler incelenmiş ve bu amaçla hava kütlelerinin yörüngeleri hesaplanmıştır. Çalışmanın diğer bir amacı olan doğu Akdeniz'e atmosfer yoluyla giren eser element akıları belirlenmiştir.

I.1. Deniz Atmosferindeki Aerosollerin Kaynakları

Havada askıda bulunan katı ve sıvı fazındaki parçacıklar atmosferik aerosol olarak tanımlanmıştır. Aerosoller kaynaklarına bağlı olarak çok farklı yapı ve bileşim gösterirler. Genel olarak atmosferdeki aerosoller doğal veya insan yapımlı olan antropojenik emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu genel sınıflandırmayı takiben çeşitli araştırmacılar atmosferdeki aerosollerin doğal ve antropojenik kaynaklarını aşağıda verildiği şekilde belirlemişlerdir.

(a) Doğal kaynaklar; doğanın kendisinde bulunan aerosol kaynakları başlıca olarak volkanik indifalar, tozlar, orman yangınları, okyanus spreyleri ve buharlaşmadır. Aktif yanardağlardan, ormanlarda çıkan yangınlardan, çöllerden rüzgarlarla taşınan tozlardan ve büyük su yüzeylerinden atmosfere her gün milyonlarca ton emisyon neşr olmaktadır.

(b) Antropojenik kaynaklar; atmosfere aerosol neşr eden çok çeşitli antropojenik kaynaklar mevcuttur. Bunlar enerji elde etmek amacıyla kullanılan fosil yakıtlar, taşıtların emisyonları, metal işleme tesislerinden atılan parçacıklar, kimyasal madde üretimi, atıkların yakılması, tarımsal faaliyetler ve çeşitli endüstriyel ve sosyal aktiviteler olarak sayılabilinir.

Atmosferik örneklerde gerçekleştirilen eser element analizleri ve bunların sonuçlarının değerlendirilmesi bu gün atmosfer çalışmalarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Eser elementlerin büyük bir çoğunluğu toksik olduğundan çalışmaların bir kısmı elementlerin biyo-jeokimyasal dönüşümlerini inceleme ve bu konuda bilgi edinmek amacıyla yürütülmektedir.

Atmosferik parçacıkların eser element komposizyonları kaynaktan atıldıklarında neyse reseptör bölgesinde de aynı olduğu için eser element çalışmalarının çok daha büyük kısmı elementleri izleyiciler (tracer) olarak kullanılabilmek için yapılmaktadır.

Doğal ve antropojenik emisyonların aerosollerdeki eser element derişimleri üzerindeki göreceli öneminin belirlenmesi amacı ile Girişim Faktörleri (IF) aşağıda verilen eşitlikten hesaplanmıştır (Lantzy and Mackenzie, 1979).

$$IF = \left(\frac{\text{total global anthropogenic emissions}}{\text{total global natural emissions}} \right) X\ 100$$

Aerosollerdeki eser elementlerin IF değerleri küresel emisyon envanterleri çalışmalarından elde edilen veriler ile hesaplanmıştır (Church et al., 1990). Bu çalışmada analizleri gerçekleştirilen eser elementler için verilen IF değerleri Tablo I.1. de sunulmuştur. Tablodan görüleceği üzere bazı elementlerin (Na, Mg, Ca ve Al) IF değerleri verilmemiştir. Bu elementler atmosfere hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan eşit miktarlarda neşr olduğu dolayısı ile IF değerleri 100 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç adı geçen elementlerin deniz tuzu ve yerküreden kaynaklanan tozun atmosferdeki iz parametreleri olarak kullanılmasına elverişli olabileceğini göstermektedir.

Tablo I.1. Atmosferik izleyiciler ve eser elementlerin başlıca kaynak türleri (Church et al., 1990).

Eser Elemmentler	Başlıca Kaynaklar	Grup	Girişim Faktörleri
Ca	Deniz tuzu, çimento endüstrisi, toprak	1c	
Mg	Deniz tuzu>toprak		
Na	Deniz tuzu>toprak	1a	
Al	Toprak	1a	
Fe	Toprak, antropojenik	2,1c	39
Mn	Toprak, antropojenik	1c	52
Co	Toprak, antropojenik	1c	63
Ni	Toprak, petrol ürünleri	1b	180
Cr	Toprak, antropojenik	1c	161
V	Toprak, fuel-oil	1c	320
Cd	Çeşitli antropojenik emisyonlar	2,c	760
Pb	Taşıtlarda benzin kullanımmı, volkanik indifalar	1b	2400
Zn	Antropojenik, bitki emisyonları	2	78 500

Not: Grup 1-Temel kaynaklar: 1a.doğal, 1b.antropojenik, 1c.çeşitli antropojenik emisyonlar.
Grup 2-İzleyiciler, biyojeokimyasal devinimler üzerinde etkili, atmosfer ile uzun mesafeli taşınabilenler.

I.2. Aerosollerin Uzun Menzilli Taşınımı

Doğal ve antropojenik emisyonlardan atmosfere neşr olan aerosoller atmosferik sirkulasyonla kaynak bölgelerinin dışına taşınarak atmosferi küresel ölçekte kirletebilmektedir. Bunun en yakın örneği 1986 yılındaki Çernobil faciasının döküntülerinin çok geniş bir alanda görülmesidir. Atmosfer ile kıtalararası yada kıtalardan denizlere taşınan aerosollerin tanımlanabilmesi kaynak bölgesinden atmosfere neşr olan emisyonların karakteristiğini taşıyan iz elementlerin bilinmesi ile mümkündür. Çernobil kazasında olduğu gibi nükleer patlamalar atmosfere radyo aktif elementler neşr ettikleri ve bu elementlerin normal koşullarda atmosferde bulunmaması anılan elementlerin bu tip kazalar için izleyici parametre olarak kullanılmasına olanak kılmıştır. Dolayısı ile bir bölgeye uzun menzilli atmosferik taşınım ile materyal taşınıp taşınmadığının belirlenebilmesi ancak bölgeye has aerosollerin komposizyonunun tanımlanmış olması şartını getirmektedir.

Pasifik okyanusundaki adalar üzerinde gerçekleştirilen atmosferik çalışmalarda elde edilen bulgular karalar üzerindeki doğal ve antropojenik emisyonlardan atmosfere neşr edilen aerosollerin uzun menzilli atmosferik taşınım ile denizlerin ortasına kadar

taşınabildiğini göstermiştir (Duce et al., 1983; Arimoto et al., 1987). Bu çalışmaların sonucunda Pasifik okyanusu üzerindeki atmosferin, karalar üzerindeki atmosfere kıyasla kirleticilerin yoğunluğu açısından daha temiz olduğunu ve Asya kıtasındaki antropojenik ve doğal emisyonların neşr ettikleri aerosollerin atmosfer ile denizin ortasına kadar taşındığını vurgulanmıştır.

Geçmişte yapılan çalışmalarda denizlere materyal girdisi hesaplanırken yalnızca nehirler ile denize ulaşan miktarlar göz önünde bulunurdu. Atmosferden denize çöken besin tuzları ve metal miktarlarının global ölçekte nehirlerin taşıdıkları miktarlarla karşılaştırılması göstermiştir ki atmosferik girdilerin miktarları gözardı edilemeyecek seviyelerdedir (GESAMP, 1989). Ayrıca nehirlerin taşıdığı materyallerin etki alanları kıyı bölgeleri ile sınırlı iken atmosfer ile taşınan materyaller kıyıdan uzak bölgelere kadar ulaşabilmektedir ki bu da atmosfer ile denize materyal taşınımının önemini daha da netleştirmektedir.

Son yıllarda dünya üzerinde bölgesel atmosferik kirlilik problemleri ağırlık kazanmaktadır. Lokal kaynaklardan atılan kirleticilerin bölgesel etkilerinin anlaşılması ancak, atmosferik taşınım olayının anlaşılmasıyla olmuştur. Bu tür bölgesel kirlenme olaylarının en iyi bilineni asit yağmurlarıdır. Atmosferde bulunan sülfat ve nitrat iyonları asit yağmurunun temel maddeleridir. Sülfat iyonunun doğu Akdeniz atmosferinde iki kaynağı olabilir. Bunlardan birincisi fosil yakıtların ve özellikle kömür yanmasıyla atmosfere atılan kükürt dioksitin oksitlenmesi ve atmosferik taşınım ile doğu Akdeniz'e ulaşması olup kömürlü güç santralları bu mekanizmada en önemli kaynaklardır.
Aerosollerin atmosferde taşınımı meteorolojik hava hareketleriyle olduğundan hava hareketlerini belirleyen meteorolojik parametrelerin izlenmesi bir bölgede oluşan asit yağmurunun kaynakları hakkında fikir verebilmektedir. Kükürt dioksit bacalardan atmosferin 25-300 m arasındaki bir bölgesine atılır. Atmosferin bu en alt katmanı iyi karışmış olduğundan kirleticilerin bu bölgede uzun mesafeli taşınımı mümkün değildir. İlk 500 m içerisinde kalan her tür kirletici türbülans nedeniyle yerle o kadar çok temas ederki kısa zamanda tamamı atmosferden ayrılır. Bu nedenle kirleticilerin uzun mesafelerle taşınımı 1000-10000 m arasında kalan serbest troposfer denen bölgede olmaktadır.

Deniz atmosferinde ikinci önemli sülfat kaynağı, denizden atmosfere atılan sülfat olmaktadır. Deniz suyunda bulunan kükürt bileşikleri biyolojik olaylarla dimetilsülfüd'e (DMS) dönüşmesi sonucu gaz halinde bulunan dimetilsülfid atmosfere geçmektedir. Bu şekilde atmosfere atılan dimetilsülfid önce kükürt diokside sonrada sülfata oksitlenir. İnsan etkisinden uzak okyanus atmosferlerinde görülen sülfatın tamamına yakın bir bölümü bu mekanizmayla meydana gelmektedir. Ayrıca, denizde bulunan sülfatında deniz tuzu aerosollerinde atmosfere atılmasıyla da deniz suyu atmosferdeki sülfat konsantrasyonlarına katkıda bulunmaktadır.

Atmosferdeki sülfat konsantrasyonunun aksine nitrat tamamen antropojenik kaynaklardan atmosfere atılmaktadır. Nitratın biyolojik olaylar, şimşek, stratosfer-troposfer

havalarının karışması gibi bazı doğal kaynakları varsa da, bu gün okyanusların insan etkisinden uzak ücra köşelerinde ölçülen nitrat konsantrasyonlarının bile antropojenik kaynaklı olduğu görülmüştür. Antropojenik emisyonlarla açığa çıkan SO_2 ve NO_x gaz olmasına karşılık sülfat ve nitrat katıdır. Gaz fazındaki oksitlenme reksiyonları sonunda buhar basıncı çok düşük olan süfürik asit ve nitrik asit, küçük damlacıklar halinde oluşur. Bu şekilde oluşan "ikincil" (secondary) sülfat ve nitrat aerosollerini oluştururlar.

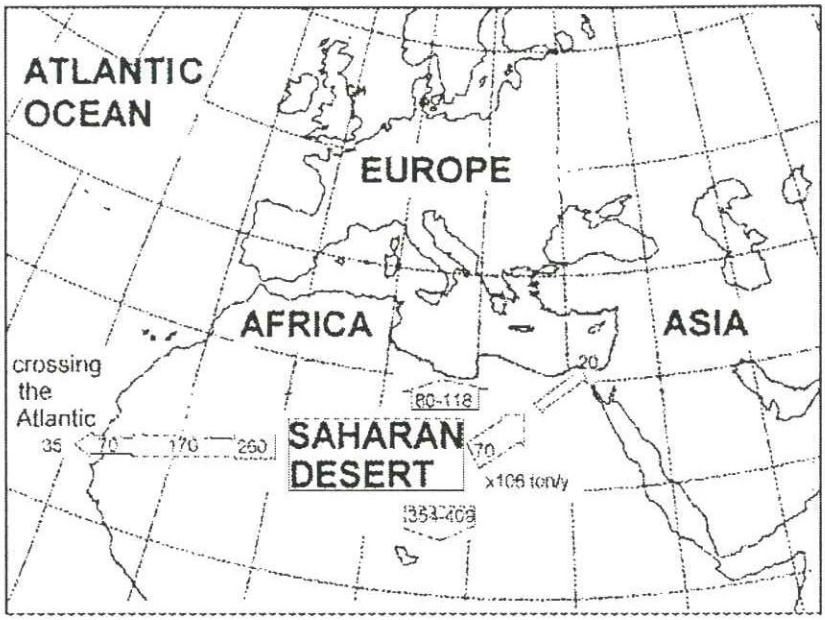
Ayrıca, tarım alanlarında toprağa gübre olarak atılan nitratında alümina-silikat yapısındaki tozla birlikte atmosfere neşr olmasının da atmosferdeki nitrat konsantrasyonlarına katkısı bulunmaktadır. Doğu Akdeniz gibi karalarla çevrili deniz atmosferinde bu mekanizmayla atılan birincil (primary) nitrat miktarının antropojenik (ikincil) mekanizmalara nazaran fazla olması beklenir.

I.3. Uzun Menzilli Çöl Tozu Taşınımının Önemi Ve Alıcı Ortamlara Etkisi

Yerkabuğunun rüzgarlarla aşınması ile atmosfere neşr olan alümina-silikat yapısındaki aerosollerin (toz) atmosferde uzun menzilli taşındığı ve denizler üzerine çökeldiği çok eskiden beri bilinen bir olaydır. Kuzey Afrika çöllerinden Atlantik okyanusuna Asya çöllerinden Pasifik okyanusuna toz taşındığı atmosferik sirkulasyonların ve deniz atmosferinde yapılan ölçümlerde elde edilen bulguların ışığında gösterilmiştir (Uematsu et al., 1983; 1985; Blank et al., 1985; Kendall et al., 1986; Talbot et al., 1986; Betzer et al., 1988; Savoie et al., 1989; Prospero, 1990; Whelpdale and Moody, 1990). Bu tozların yapısı toprakla aynı olduğundan dolayı bu parçacıkların bir aerosol kütlesindeki miktarını bulmak mümkündür.

Sahra çölü tozlarının atmosferik taşınımla Karadeniz'e (Kubilay et al., 1995); doğu Akdeniz'e (Yaalon and Ganor, 1979; Ganor and Mamane, 1982; Dayan et al., 1991; Ganor et al., 1991; Ganor, 1994; Kubilay et al., 1994; Kubilay and Saydam, 1995), batı Akdeniz'e (Bergametti et al., 1989b; Martin et al., 1990; Dulac et al., 1992), kuzey Avrupa'ya (Reiff et al., 1986; Davies et al., 1992; Franzen et al., 1994), Atlantik okyanusuna (Talbot et al., 1986), güney Amerika kıyılarına (Prospero et al., 1981a; 1987) ve hatta Amazon bölgesine (Swap et al., 1992) kadar taşınabildiği gösterilmiştir.

Sahra çölünden farklı yönlere taşınan toz miktarlarının numerik modelleme çalışmaları ile hesaplanması göstermiştir ki yıl bazında önemli miktarda çöl tozu atmosfer ile çevre denizlerin ve karaların üzerine ulaşmaktadır (bkz. Şekil I.1).



Şekil I.1. Yıl bazında Sahra çölünden farklı yönlere taşınan toz miktarları (D'Almeida, 1986; Ganor and Mamane, 1982).

Çöl bölgelerinden atmosferik taşınım ile uzun menzilli taşınabilen toz parçacıklarının, alıcı bölgelerin atmosferinde, hidrosferinde ve jeosferindeki fiziko-kimyasal ve ekolojik prosesler üzerinde henüz tam açıklık getirilememiş önemli etkileri vardır.

Atmosferdeki tüm hava hareketlerinin kaynağı elektromagnetik dalgalar yayan güneştir. Ve atmosferdeki tüm hareketlerin kaynağı olan güneşten gelen bu enerji arzın yüzeyine atmosfer içerisinden geçerek ulaşır. İşte bu geçiş esnasında enerjinin bir kısmı absorplanır ve bu da atmosferin ısınmasına yol açar. Ancak enerjinin çoğu yer yüzeyinde absorplanır. Bunun sonucunda arzın yüzeyi atmosfer için temel bir ısınma kaynağı haline gelir. Isının miktarı ise çoğunlukla yüzeyin tipine bağlı olup yersel ve zamansal olarak da değişiklik gösterir. Isının eşit dağılmaması ise yatay hareketlere yol açar. Örneğin rüzgar bu yatay hareketlerin bir neticesidir. Ayrıca düşey hareketler de bulutları ve yağışı oluşturur. Netice olarak güneşten alınan enerji çeşitli aktiviteler içerisinde yer almakta ve daha sonra da atmosfer içerisinden tekrar uzaya dönmektedir. Böylece dünyanın her bölgesinde gelen ve giden radyasyon bir denge içerisinde bulunamamaktadır. Radyasyon dengesi kuzey ve güney enlemleri için 40° enlemleri civarında oluşmaktadır. Diğer bir deyişle bu enlemin aşağısında gelen gidenden fazla, yukarısında ise tersi söz konusudur. Atmosferin genel sirkülasyonu, fırtınalar ve okyanus akıntılarının meydana getirdiği transformasyonlar ve alış-verişler atmosfer ve yer yüzeyi arasında enerjiyi dağıtmakta ve yer küre üzerinde bir denge oluşturmaktadır.

Atmosfer içerisindeki tozlar ve antropojenik kaynaklı emisyonların atmosfere neşr ettiği aerosoller de bu enerjinin dağılımını önemli ölçekte değiştirebilmektedir. Bunun en bilinen örneği endüstriyel gelişmeye paralel olarak atmosferdeki miktarları hızla artan ve atmosferin ısınmasına ve global ölçekte iklim değişimine yol açan sera etkisi olan gazlardır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar atmosferdeki tozların da özellikle subtropikal Atlantik atmosferi gibi çöl tozlarının yoğun olduğu bölgelerde, radyasyon dengesi dolayısıyla iklim üzerinde etkili olabileceğini göstermiştir (Tegen et al., 1996; Li et al., 1996). Ayrıca gene Gilman and Garrett (1994) göstermişlerdir ki çöl tozlarının episodik olarak Akdeniz atmosferine taşınması bu kapalı denizin ısı dengesinin hesaplanmasında göz önünde tutulması gerekli bir olgudur.

Atmosfer ile denizlerin ortasına taşınan çöl tozlarının denize çökelmesi ile deniz tabanındaki çamura katkısının da önemli olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca deniz tabanından ve kutuplardan sütun şeklinde alınan çamur ve kar numunelerinde tanımlanan çöl tozları paleoatmosferik sirkülasyon ve tarih öncesi iklim koşullarının tahmin edilmesinde de önemli ipuçlarını oluşturmaktadır (Prospero 1981b; 1985; Chester et al., 1990b; Mayewski et al., 1993).

Oldukça önemli miktarlarda kaynaklarından taşınan çöl tozu deniz yüzeyine çökeldiğinde bu ortamlara olası etkileri üzerine çeşitli hipotezler vardır. Bunlardan en önemlisi bu tozun deniz ortamına nitrojen, fosfor ve demir gibi besin tuzları sağlamasıdır (Duce, 1986; Bergametti et al., 1992).

Atmosferik taşınımla denizlere ulaşan demir elementinin ortamdaki mikroskobik canlıların üremesini dolayısı ile birincil üretimi arttırdığı farklı araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Martin and Fitzwater, 1988; Duce and Tindale, 1991; Donaghay et al., 1991). Bu hipotezin doğruluğunu test etmek amacı ile Pasifik okyanusunda Kasım 1993 te yapılan alan çalışmasında denize demir tozu eklendiğinde ortamdaki birincil üretimin arttığı gözlemlenmiştir (Martin et al., 1994). 1995 yılında tekrarlanan bu deneyin aynı sonucu vermiş olması bu hipotezin Pasifik okyanusu için önemini açıkca ortaya koymuştur (Behrenfeld et al., 1996).

Demirin, okyanusların belirli bazı bölgelerindeki biyolojik üretkenlik açısından sınırlayıcı bir besin tuzu olabileceği ileri sürüldükten sonra bu elementin atmosferik taşınımla denizlere taşınım konusu üzerinde önemle durulmaya başlanmıştır. Açık denizler için atmosferik yolla taşınan alümina-silikat yapısındaki toz parçacıkları sisteme demir sağlayan temel bir kaynak olarak kabul edilmiştir. Atmosferdeki tozun en büyük kaynağı ise kıtalar üzerindeki kurak veya yarıkurak bölgelerdir. İklim değişiminin sonucu olan kuraklıklar nedeni ile çöl bölgelerinin yüzey alanlarının genişlemesi veya karaların kontrolsüz kullanımına bağlı olarak toz fırtınalarının artması, son yıllarda atmosferik toz üretiminde meydana gelen artışı açıklamaktadır (Middleton, 1985).

Duce and Tindale (1991), atmosferden okyanus yüzeylerine çöken toz, toplam demir ve çözünmüş demir miktarlarını hesaplamışlardır (bkz. Tablo I.2).

Tablo I.2. Atmosfer yolu ile taşınan ve denizlere çöken demir miktarları (Duce and Tindale, 1991).

	Toz	Toplam Fe*	Çözünmüş Fe^{+}
		10^{12} g/yıl	
Kuzey Pasifik	480	16.5	1.7
Güney Pasifik	39	1.4	0.14
Kuzey Atlantik	220	7.7	0.77
Güney Atlantik	24	0.84	0.08
Kuzey Hint Okyanusu	100	3.5	0.35
Güney Hint Okyanusu	44	1.5	0.15
Global Toplam	900	32	3.2

* Karalardan kaynaklanan tozun % 3.5'ğunun Fe olduğu varsayılmıştır (Taylor ve McLenan, 1985).

$^{+}$ Tozun içerisindeki demirin % 10'unun denizde çözündüğü varsayılmıştır (Zhuang et al., 1990).

Tablodan açıkca görülebileceği gibi en fazla toz ve dolayısı ile demir, kuzey yarımkürede atmosferik yolla denizlere taşınmaktadır. Bunun nedeni ise en büyük çöl ve yarıkurak bölgelerin daha ziyade kuzey yarımkürede yer almasıdır. Duce and Tindale (1991), çözünmüş ve partikül demirin global ölçekte atmosfer ve nehirlerle denizlere ulaşan yıllık miktarlarını karşılaştırmışlardır. Bunun sonucunda partikül demirin daha ziyade nehirlerle taşındığını, çözünmüş demirin ise ağırlıklı olarak atmosfer ile taşındığını göstermişlerdir.

Küresel iklim değişimi üzerinde önemli rol oynamaları nedeni ile aerosolleri uzun mesafeli taşınımı, son yıllarda üzerinde önemle durulan bir konudur. Son zamanlardaki modelleme çalışmaları, antropojenik kaynaklı aerosollerin (özellikle SO_4^{-2} aerosolleri) güneş radyasyonunu absorplama ve saçma yolu ile iklim üzerinde doğrudan soğutma etkisi yarattığını ortaya koymuştur (Charlson et al., 1990; 1991; 1992). Mikrondan küçük parçacık boyutuna sahip olan bu küçük aerosoller aynı zamanda bulut yoğuşma çekirdeği gibi davranarak bulutların neden olduğu güneş ışınlarının yansıtılmasını dolayısı ile radyosyon dengesini değiştirmekte ve dolaylı yoldan ek bir soğutma etkisi yaratmaktadır

(Charlson et al., 1992). Bu soğutma etkisinin, atmosferdeki sera gazlarının miktarının artmasından kaynaklanan küresel ısınmayı yarı yarıya dengeleyebilecek büyüklükte olduğu ileri sürülmektedir (Kiehl and Briegleb, 1993).

I.4. Uzun Menzilli Atmosferik Taşınımın Akdeniz Bölgesi İçin Önemi

Akdeniz, Atlantik okyanusuna Cebelitarık boğazı, Marmara denizine Çanakkale boğazı ve Kızıldeniz'e Süveyş kanalı ile bağlı yarı kapalı bir denizdir. Kuzeyde ekonomisi endüstriye veya tarıma bağlı ülkeler, güneyde ve doğuda ise kuzey Afrika ve Orta Doğu çölleri ile çevrilidir. Bu coğrafik konumu dolayısı ile Akdeniz atmosferine, antropojenik ve doğal kaynaklardan atılan aerosollerin uzun menzilli taşınımı mümkündür. Ayrıca bu iki farklı kaynak türlerinden atmosfere atılmış olan parçacıkların karışarak homojen hale gelmesinden oluşan ve Akdeniz atmosferine has zemin (background) aerosol kütlesinin varlığı kabul edilmektedir (Chester et al., 1993).

Akdeniz kirliliğinin önemli bir bölümünün çevresindeki karalar üzerindeki emisyon kaynaklarından neşr edilen aerosollerin atmosfer ile taşınıp denize ulaşmasından kaynaklandığı gösterilmiştir (GESAMP, 1985; Martin et al., 1989).

Avrupa Topluluğu tarafından desteklenen EROS-2000 projesi kapsamında kuzey-batı Akdeniz'de yürütülen araştırmanın temel amacı, bölgeye atmosfer ve nehirler ile ulaşan materyal miktarlarının göreceli öneminin belirlenmesidir. Bu araştırmanın 5 yıllık bir zaman dilimi sonunda vardığı en önemli sonuç atmosfer ve nehirlerle bölgeye ulaşan materyalin eşit miktarlarda olduğu ayrıca atmosferden denize çöken materyalin %90'nının Sahra çölünden kaynaklanan toz olduğu gösterilmiştir (Martin et al., 1989;
Loye-Pilot et al., 1989).

Sahra tozunun ekolojik önemi olan elementlerce (Fe, Si, Mn, Co..) zenginleşmiş olması ve bu elementlerin yalnızca çözünmüş formlarının denizdeki mikroskobik canlılarca kullanılabilinir olması (Finden et al., 1984; Sunda et al., 1983) bu elementlerin suda çözülebilen fraksiyonlarının belirlenmesi gereğini ortaya koymuştur.

Kuzey-batı Akdeniz'de 16 ay boyunca sistematik olarak toplanan atmosferik örneklerin eser element analizleri yapılmış ve atmosferden denize çökelen akı miktarları belirlenmiştir (Guieu et al., 1991a). Atmosferden denize çökelen eser elementlerin akıları bölgeye ulaşan Rhone nehri ile taşınan miktarlarla karşılaştırıldığında her iki miktarın da birbirine yakın olduğu bununla beraber kıyıdan uzaklaştıkça atmosferden çökelen materyalin öneminin arttığı vurgulanmıştır. Gene aynı çalışmada yağmur suyunun pH sı (asiditesi) ile matellerin çözünürlülüğü arasında ilişki olduğu ispatlanmıştır.

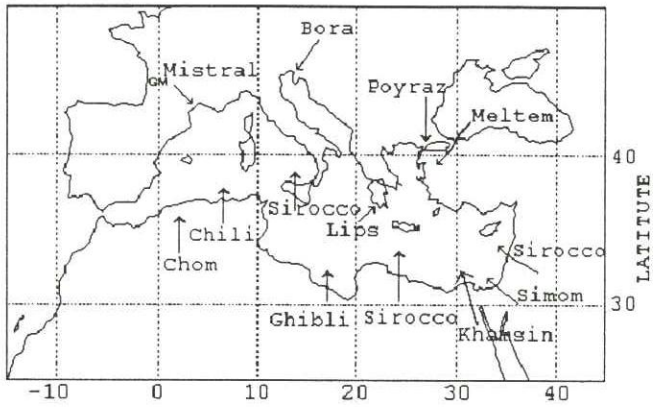
Son yıllarda yapılan çalışmalarda araştırmacılar, ekolojik açıdan önemli olması dolayısı ile atmosferden denize çökelen besin tuzlarının birincil üretime katkısını hesaplamışlardır. Batı Akdeniz'in ışıklı zonundaki yıllık birincil üretiminin %25' inin atmosferden denize çökelen nitrojenin katkısı ile olduğu ve bu oranının, üretimi batıya kıyasla daha düşük olan doğu Akdeniz 'de %60 lara vardığı gösterilmiştir (Loye-Pilot et al., 1989). Ayrıca su kolonunun ısınmasıyla yoğunluk farkının artması ve dip sulardaki fosforun difusif hareketlerle ışıklı zona ulaşmasının zorlaştığı yaz dönemlerinde, atmosferden denize çöken fosforun Akdeniz'in birincil üretimine katkısının gözardı edilemiyecek miktarda olduğu gösterilmiştir (Bergametti et al., 1992). Aynı çalışmanın bulguları Sahra tozunun fosfatça zengin olduğu ve Akdeniz'e taşınan bu tozların deniz yüzeyine çökelmesinin bölgenin birincil üretimi üzerinde etkili olabileceğini vurgulamıştır.

Ayrıca, Yaalon and Ganor'un (1973) Sahra'dan büyük miktarlarda doğu Akdeniz bölgesine taşınan tozların İsrail üzerine çökelmesinin ülkenin örtü topraklarına katkısı olduğunu vurgulamaları olayın kara ekosistemleri üzerindeki etkisinin de düşünülmesi gereğini ortaya çıkarmıştır.

I.5. Akdeniz Bölgesinin İklimi ve Meteorolojisi

Aerosollerin atmosferde taşınımı hava hareketleriyle gerçekleştiği için hava hareketlerini belirleyen meteorolojik parametrelerin izlenilmesi, bölgedeki aerosollerin kaynakları hakkında fikir verebilmesi açısıdan önemlidir.

Şekil I.2. de gösterilen rüzgarlar, Akdeniz atmosferine potensiyel emisyon kaynaklarından aerosol taşırlar. Kuzey Afrika üzerinden Akdeniz'e ulaşan güney-batı ve güney-doğulu çöl rüzgarları bölgeye toz taşıma özelliğine sahiptirler. Yaz aylarında görülen ve bölgede Meltem ismiyle anılan kuzeyli ve batılı rüzgarların iç Anadolu' daki emisyonları Erdemli istasyonuna taşıma potensiyeli mevcuttur. Ayrıca Türkiye' nin güneyinde kıyı şeridinde bulunan dağların arasındaki geçitlerin neden olduğu şiddetli Poyraz rüzgarları ise kış aylarında iç Anadolu emisyonlarını örnekleme bölgesine taşırlar.



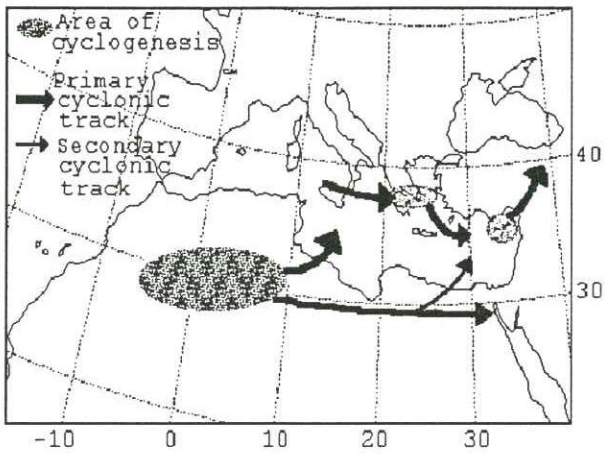
Şekil I.2. Akdeniz bölgesini etkileyen rüzgarlar (Brody and Nestor, 1980).

Kış ve sonbahar mevsimlerinde (özellikle kasım ve nisan ayları arasında) doğu Akdeniz'e ulaşan depresyonlar genellikle Ege denizinin güneyi ve Kıbrıs bölgesinde oluşurlar. İlkbahar aylarında (Mart ve Mayıs arası) kuzey Afrika üzerinde oluşan depresyonlar daha etkindir (bkz. Şekil I.3.). Cephe sistemleri depresyonlarla hareket ettiğinden, böyle bir sistemin geçişinde genellikle rüzgar yönünde ani değişmeler, sıcaklıkta belirgin bir azalma, barometrik basınçta düşüş ve yağmur şeklinde çökelme görülür.

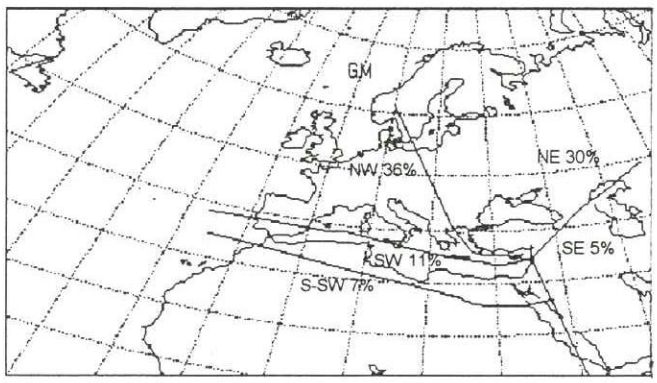
Atmosferik ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi, uzun menzilli taşınımın gösterilmesi ve reseptör bölgesine ulaşan hava kütlelerinin sınıflandırılması, hava kütlelerinin yörüngelerinin (air-mass trajectories) hesaplanması ile mümkündür (Martin et al., 1987; 1990). Bu yörüngelerin hesaplanmasında kullanılan modeller, izlenen hava kütlesinin havadaki sirkülasyonu takip ettiğini varsayıp atmosferik taşınım yörüngesini kaynaktan başlayarak zaman içerisinde ileri veya reseptör bölgesinden başlayarak zaman içerisinde geriye doğru hesaplarlar.

Bir bölgeye ulaşan hava kütlelerinin kaynakları hakkında fikir edinmek amacıyla reseptör noktası merkez alınarak potensiyel emisyon kaynaklarının bulunduğu sektörler belirlenir. Reseptöre ulaşan hava kütlelerinin zamanlarının büyük bir bölümünü geçirdikleri sektöre dahil edilerek bölge için ortalama hava akım istatistiği belirlenmesi kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntem kullanılarak Dayan (1986) tarafından İsrail'e beş yıllık bir zaman diliminde ulaşan hava kütlelerinin yörüngelerinin sektörlere ayrılması, Doğu Akdeniz'e ulaşan hava kütlelerinin kaynakları hakkında fikir vermiştir (bkz. Şekil 1.4). Anılan çalışmada hava kütlelerinin yörüngeleri hesaplanırken 850 hPa barometrik basınç seviyesindeki rüzgarlar kullanılmıştır. Şekil I.4.'te görüleceği üzere bölgeye ulaşan hava kütlelerinin önemli bir bölümü (%66) kuzey bölgelerinden kaynaklanırken sadece % 18'i

güney batı orijinlidir. Yüzde beşlik bir bölümü ise güney doğu kaynaklıdır. Çalışmada kullanılan beş yıllık veri setinden hesaplanan hava kütlelerinin % 11'i ise belirlenen sektörlerden herhangi birine dahil edilememiştir.



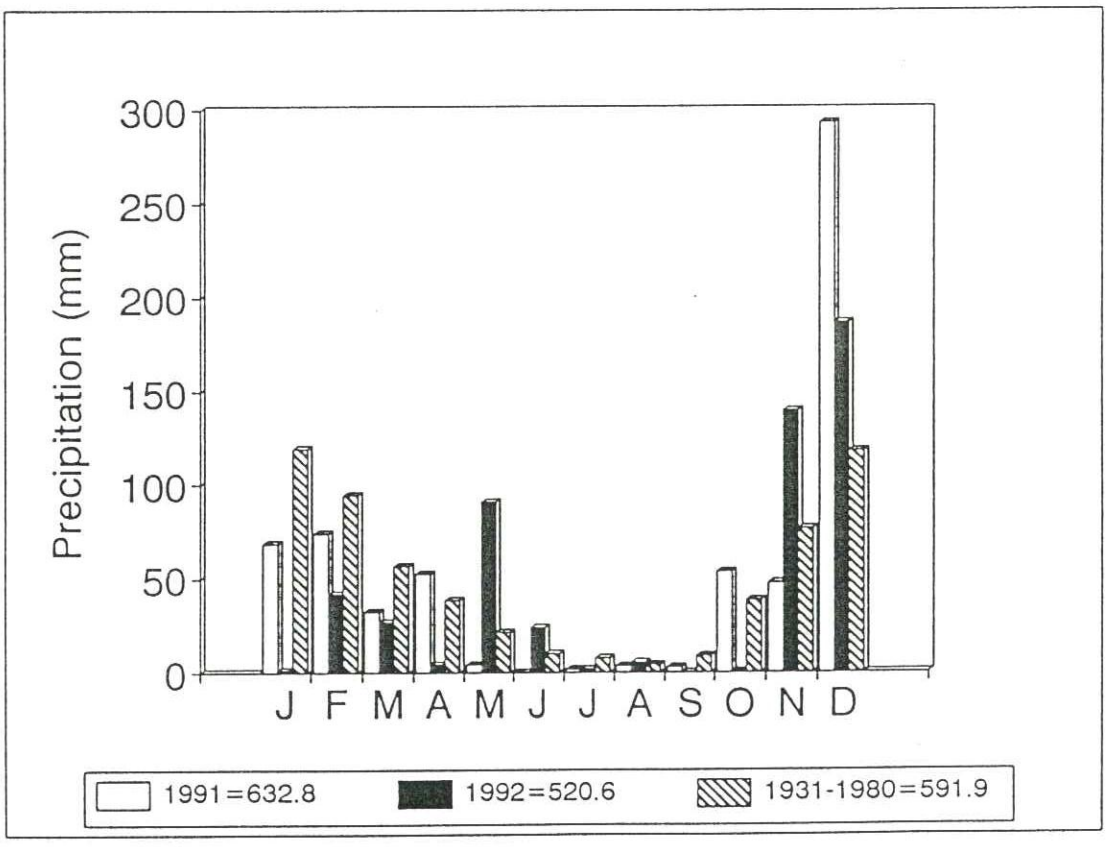
Şekil I.3. Doğu Akdeniz bölgesini etkileyen meteorolojik depresyonların oluşum bölgeleri ve geçiş alanları(Brody and Nestor, 1980).



Şekil I.4. Doğu Akdeniz'i etkileyen hava kütleleri frekansı (Dayan, 1986).

Erdemli'de gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarının değerlendirilmesi esnasında bölgenin genel klimatolojik yapısından ziyade, her örneğe karşı gelen hava kütlesinin nerelerden geçerek örnek toplama noktasına ulaştığı üzerinde durulmuştur.

Akdeniz iklimi genel olarak yazlar kurak ve sıcak kışlar ılıman ve yağışlı olarak tanımlanmıştır. Erdemli'deki istasyonda görülen yağış miktarları bölge için verilen ortalama yağış istatistiği ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 1991 ve 1992 yıllarında Erdemli meteoroloji istasyonundan alınan aylık yağış miktarları ile Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünün Erdemli'nin 45 km doğusundaki Mersin istasyonu için verdiği 50 yıllık ortalama yağış miktarları karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil I.5). Şekilden görüldüğü üzere örnekleme bölgesinde, Akdeniz ikliminin karakteristik özelliğine uygun olarak kış ve geçiş mevsimlerinde (ilkbahar, sonbahar) yağışlar görülürken yaz ayları kurak geçmektedir. Ayrıca 1991 ve 1992 yılları içerisinde düşen yağış miktarlarının mevsimlere göre dağılımı bölge için verilen klimatolojik dağılım ile uyumludur.



Şekil I.5. Örnekleme bölgesine 1991, 1992 yılları ve 1931-1980 zaman aralığında düşen yağış miktarlarının aylık değişimi. Toplam yağış miktarları şeklin altında verilmiştir.

II. DENEYSEL

II.1. Örnek Toplanmasında Kullanılan Yöntemler

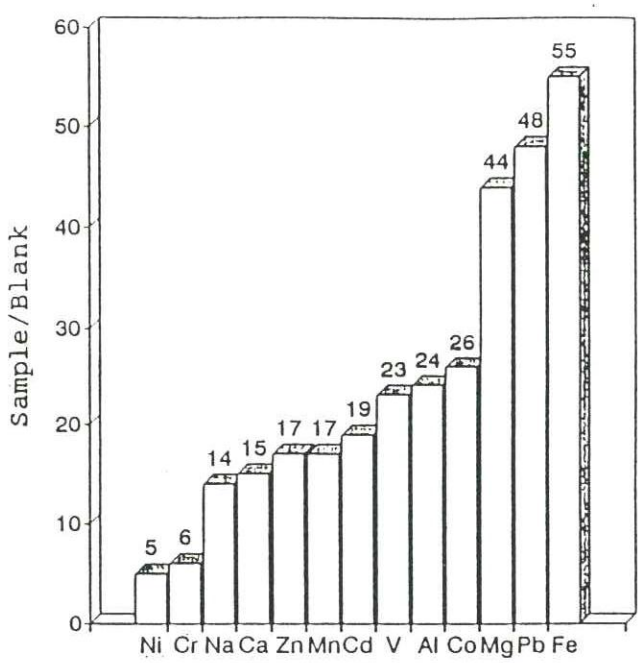
Atmosferik örnekler enstitü liman mendireğine inşa edilen kuleden (34°E, 36°N), 1990 yılından itibaren toplanılmaya başlanmış ve halen devam etmektedir. Kulede aerosol örneklemesi için bir adet standart yüksek debili hava pompası ile yaş/kuru çökelme örnekliyicisi bulunmaktadır.

Ayrıca açık deniz atmosferindeki aerosoller ile kıyıdan toplanan aerosollerin eser element komposizyonlarının karşılaştırılması amacı ile ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı araştırma gemisi "R/V BİLİM", Akdeniz, Karadeniz ve Marmara Deniz'indeki oşinografik çalışmalar esnasında aerosol örnekleri toplamak için platform olarak kullanılmıştır.

Aerosol örnekleri 24 saat süreyle 20.3X25.4 cm boyutlarında Whatman-41 selüloz filtreler üzerinde toplanmıştır. Filtrelerden geçen hava akım hızı 1.17±0.46 m^3 min^{-1} olmuştur. Çalışmada Whatman-41 filtre kullanılmasının sebebi bu filtrelerin hava geçişine direncinin az olması ve filtrelerin eser element tayinine uygun evsafta üretilmiş olmasıdır. Whatman-41 filtrelerinin eser elementlerce içeriğinin numunelerde gerçekleştirilen eser element tayininde sorun çıkarma olasılığı göz önüne alınarak periyodik olarak şahit (blank) filtreler analiz edilmiştir. Örnek filtrelerinde ölçülen eser element konsantrasyonlarının Whatman-41 filtrelerindeki blank konsantrasyonlarına oranı Şekil II.1'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sonuçların hesaplanması sırasında blank değerlerinin çıkarılması bu elementler için sonuçlardaki toplam belirsizliğe katkısı bulunmamıştır.

Gemide gerçekleştirilen aerosol örneklemesi esnasında yüksek debili pompa geminin burnuna deniz seviyesinden 6 m yüksekliğe yerleştirilmiştir. Gemideki baca ve diğer aktivitelerden dolayı örnek toplama sırasında oluşabilecek kontaminasyon problemi kıyıdaki örnekleme sırasında oluşabilecek kontaminasyon ihtimaline göre çok daha önemlidir. Bu çalışmada, geminin bacası ve gemide örnek toplama sırasında yapılmakta olan çalışmalardan oluşan her türlü emisyonunun kontaminasyona olanak vermemesi için oşinigrafik örnekleme istasyonlarında örnekleme pompası durdurulup yalnızca gemi seyir halinde iken çalıştırılmıştır. Ayrıca pompa sadece rüzgarın geminin karşısından veya yanlarından estiği durumlarda çalıştırılmış rüzgarın gemi bacası yönünden gelmesi halinde ise durdurulmuştur. Bu şekilde gemi emisyonlarının toplanan örneklere olan etkisi minimuma indirilmiştir.

Filtrelerin değiştirilmesi esnasında polietilen eldivenler giyilmiş ve teflon kaplı forsepler kullanılmıştır. Şahit (blank) filtreler, örneklerin toplandığı filtrelerle aynı işlemlere tabi tutulmuştur, aynı şekilde pompalara yüklenmiş fakat hava geçirilmemiştir. Örneklerin toplanmasını müteakip filtreler polietilen torbalara konmuş ve temiz bir alanda saklanmıştır.



Şekil II.1. Örnek filtrelerinde ölçülen eser element konsantrasyonlarının Whatman-41 filtrelerindeki blank konsantrasyonlarına oranı.

ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'nde bu proje kapsamında yürütülen çalışmada 1996 yılı Şubat ayından itibaren yağan her yağmur, yaş/kuru örnekleme sistemi ile toplanmıştır. Bu örneklerde pH, çözünmüş Fe(II) ve çözünmüş indirgenebilir Fe(III) analizleri yapılmıştır. Yağmur sularının örneklemesinde kullanılan kaplar ile analiz sırasında kullanılan tüm cam malzeme 1M HCl çözeltisinde iki gün süre ile bekletildikten ve çift destile, deiyonize su ile çalkalandıktan sonra kullanılmıştır. Yağmur sularının örneklenmesi sırasında gece/gündüz ayırımına gidilmiş, yaklaşık 12'şer saatlik aralıklarla örneklenen yağmur suları, yağmurun bitiminden hemen sonra laboratuvara getirilerek 0.45 μm gözenek genişliğine sahip Nuclepore filtre kağıdından süzülmüştür. Süzülen örneklerden yeterli miktarda ayrılan bir kısım yağmur suyu derişik HCl ile asitlendirildikten sonra polietilen şişeler içinde AAS ile toplam çözünmüş demir analizi için buzdolobında saklanmış, filtre kağıtları ise partikül demir analizi için -18°C 'de derin dondurucuda korunmuştur.

II.2. Örneklerin Analizi

II.2.a. Eser Element Analizleri

Toplanan filtreler labratuvarda temiz bölgede (Laminar Air Flow Bench) torbalarından çıkarılarak misina ile dört eşit parçaya bölünmüş ve parçalardan birisi 50 mL hacimli teflon behelere konulmuştur. Üzerlerine 25 mL nitrik asit eklenip teflon saat camı ile üzerleri örtüldükten sonra 130 °C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerine konularak 10-12 saat boyunca asitle özümsenmeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda saat camları alınarak beherlerin içerisinde yaklaşık 10 mL asit kalana kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra beherlere 5'er mL

hidroflorik asit eklenip saat camlarıyla üzerleri kapatılmış ve 6-8 saat kadar ısıtıcı üzerinde asitle özümsenmeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda beherlerin kapakları açılıp hidroflorik asit buharı tamemen kaybolunçaya kadar buharlaştırılmıştır. Bu şekilde çözeltiye geçirilen örnekler deiyonize edilmiş (Millipore-Milli Q) su ile 25 mL'ye tamamlanıp analiz edilmek üzere polietilen şişeler içerisinde + 4 °C de saklanmıştır.

Asitle özümsenmis ve çözeltiye geçirilmiş aerosol örneklerindeki eser element tayinleri elektrotermal ve alev atomizasyonlu, bilgisayar kontrollü ve otomotik örnek alıcısı olan GBC-906 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Eser element analizlerinden elde edilen verilerin kalite kontrolu amacıyla BCR standart referans maddeleri olarak toprak (light sandy soil, SRM 142) ve evsel atık (swage sludge, SRM 144) kullanılmıştır. Tablo II.1 de referans maddelerde ölçümü yapılan eser element sonuçları sertifikalı değerlerle karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur.

Tablo II.1. BCR standart referans maddelerinde analizi gerçekleştirilen eser elementlerin konsantrasyonları (sonuçlar $\mu g\ g^{-1}$ cinsindendir).

	SRM-142		SRM-144	
	Sertifikalı değerler	Ölçülen değerler	Sertifikalı değerler	Ölçülen değerler
Cd	0.25±0.09	0.24	4.82±0.97	4.33
Co	(7.9)	7.8	9.06±0.60	8.85
Cr	(74.9)	71.8	(485.4)	474.4
Mn	(569)	556	449±13	428
Ni	29.2±2.5	28.8	942±22	936
Pb	37.8±1.9	37.6	495±19	487
Zn	92.4±4.4	92.5	3143±103	3097
Ca*	(35.3)	32.3	(40.5)	37
Mg*	(6.57)	6.21	(5.55)	4.95
Al*	(50.2)	47.7	(24.25)	22.75
Fe*	(19.58)	18.82	(44.3)	42.6
Na*	(5.72)	5.86	(3.41)	3.33

(*) değerler mg g^{-1} cinsindendir.

Parentez içinde verilen değerler sertifikalı değildir.

Aerosollerde ölçülen eser element sonuçlarının enformasyon değerini etkileyen diğer bir parametrede tayin sınırlarıdır. Gözlenen konsantrasyonların tayin sınırına yakın olması

halinde ölçülen parametrelerdeki belirsizliğin fazla olması nedeniyle o parametrelerin sağladığı bilgi o derecede belirsiz olacaktır. Bu çalışmada eser elementlerin tayin sınırları, blank ölçümlerinin standart sapmasının iki katının toplanan filtrelerden geçen günlük ortalama hava miktarına (1680 m^3) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Ölçümü gerçekleştirilen eser elementler için tayin sınırları (ng m^{-3}) şöyledir; Na(30), Mg(25), Ca(30), Al(10), Fe(15), Mn(1.6), Co(0.01), V(0.2), Cr(1.9), Ni(1.3), Zn(2.2), Pb(1), Cd(0.02).

II.2.b. Fe(II) ve İndirgenebilir Fe(III) Analizleri

Yağmur sularında Fe(II) analizi için Mass and Mellon (1942) tarafından verilen Bipyridine yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem Fe(II) iyonlarının 2,2' - bipyridine reaktifi ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleksin, 519-520 nm (görünür bölgedeki) dalga boyundaki ışığı absorplamasına dayanan spektrofotometrik bir ölçüm tekniğidir. Oluşan kompleks bir kaç saat süre ile kararlılığını koruyabilmektedir. Renk şiddeti ise 3-10 aralığında pH'dan bağımsızdır.

Süzülen yağmur suyunun belirli bir hacmine ilave edilen 2,2' - bipyridine reaktifi, örnek içinde mevcut olan Fe(II) iyonlarını kıskaçlayarak hapseder. Ortam pH'sı sodyum asetat tampon çözelti ilavesi ile ayarlandıktan sonra oluşan kırmızı rengin şiddeti reaktif şahite (blank) karşı 519 nm dalga boyunda 10 cm'lik hücre içerisinde spektrofotometrede okunur. Aynı yöntem bu kez örneğe hidroksil amin hidroklorür çözeltisi ilavesi ile tekrarlanır. Kuvvetli bir indirgeyici olan bu reaktif ortamdaki çözünmüş Fe(III) iyonlarını Fe(II)'ye indirger. İlk analiz ile ikinci analiz neticesinde elde edilen değerlerin birbirinden çıkartılması ile elde edilen değer ise indirgenebilir Fe(III) derişimi olarak yorumlanmıştır. Bu yöntem ile tayin edilebilen en küçük demir (II) konsantrayonu 0.02 µM'dır.

II.2.c. İyon Analizleri

Filtrelerdeki sülfat, nitrat ve klör iyon konsantrasyonları ODTÜ-Çevre Mühendisliği bölümünde atmosferik numuneler için optimize edilmiş bir iyon kromotografisi yöntemiyle tayin edilmiştir.

Kullanılan yöntem özetle; çeyrek filtreler 50 mL deiyonize su ile ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika süreyle çözülmüştür. Örnekler daha sonra 0.2 µm gözenek genişliği olan selüloz asetat filtre kağıtlarından geçirilmiş ve çözeltide, Amstrad CPC6126 bilgisayara bağlı bir Varian 2010 modeli iyon kromatografi, Vydac 302 anyon kolonu ve sentetik standartlar yardımıyla iyon tayinleri yapılmıştır. Çözelti 100 µl'lik manual halka (loop) türü bir enjeksiyon sistemiyle iyon kromatografa verilmiştir. Analizlerde Wescan 213A türü kondaktivite detektörü, mobil faz olarakta pH'sı NaOH ile 4.8'e ayarlanmış fitalik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Analiz yönteminin Cl^-, NO_3^- ve SO_4^{-2} iyonları için tayin sınırları sırası ile 0.50, 0.25 ve 0.20 mg/L'dir.

Aerosollerde iyon analizlerinden elde edilen verilerin kalite kontrolu amacıyla standart referans madde olarak Dünya Meteoroloji Teşkilatı (WMO) ve EPA/RTP tarafından hazırlanıp ilgili laboratuvarlara gönderilen simüle edilmiş asit yağmurlarının örnekleri kullanılmıştır. Tablo II.2' de referans maddelerde ölçümü yapılan iyonların analiz sonuçları sertifikalı değerlerle karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur. Sertifikalı değerlerle bu çalışmada ölçülen değerler arasındaki fark Cl^-, NO_3^- ve SO_4^{-2} iyonları için sırası ile %12, %3 ve %10 civarındadır.

Tablo II.2. Standart referans maddelerinde analizi gerçekleştirilen iyonların konsantrasyonları (parantez içinde verilen değerler sertifikalıdır).

	Simule Edilmiş Asit Yağmurları		
	No:1143	No:2369	No:3595
Cl^- (mg Cl / L)	0.39(0.40)	2.06(2.85)	1.21(1.29)
NO_3^- (mg N / L)	0.05(0.14)	2.07(2.12)	1.73(1.79)
SO_4^{-2} (mg S / L)	0.40(0.52)	3.70(4.01)	2.65(2.71)

III. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Erdemli'deki istasyonda 1990 yılında atmosferik örnekleme başlatılmış ve halen devam etmektedir. 1990 yılında naylon ağ tekniği ile atmosferik parçacıkların toplanılmasına başlanmış ve 1992 yılı sonuna kadar bu teknikle örneklemeye devam edilmiştir. Naylon ağ tekniği ile toplanan örneklerden elde edilen veri seti kalitatif sonuçlar verdiği ve aerosollerin sadece belirli boyutlarını (kullanılan naylon ağın göz genişliğinden küçük boyuttaki aerosoller örneklenememektedir) tutabildikleri için bu gün bu teknik tercih edilmemektedir. Sayılan nedenlerden dolayı aerosol çalışmalarında yetersiz olmasına rağmen, 1990-1992 yılları arasında Erdemli'de naylon ağ tekniği ile toplanan örneklerde gerçekleştirilen eser element ve minerolojik analizlerin sonucunda elde edilen veri seti meteorolojik bulguların bileşkesi olarak incelenmiş ve doğu Akdeniz aerosollerinin yapısı ve kaynakları hakkında fikir sahibi olunmuştur (Kubilay et al., basımda).

Aerosol çalışmalarında bu gün yaygın olarak kullanılan yüksek debili hava pompaları ile örnek toplama sistemine 1991 yılı Ağustos ayı itibarı ile başlanılmış ve pompalardaki teknik arıza durumları yada meteorolojik şartların muhalefeti haricinde günlük aerosol örnekleri toplanılmasına devam edilmektedir.

1991 Ağustos - 1992 Aralık ayları arasında toplanan toplam 339 adet aerosol örneğinde eser element analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veri seti meteorolojik ve jeokimyasal parametrelerin bileşenleri ışığında yorumlanarak doğu Akdeniz aerosollerinin yapıları ve kaynak bölgeleri açıkca belirlenmiştir (Kubilay et al., 1994; Kubilay and Saydam, 1995).

Bu aşamadan sonra, Erdemli'deki kara istasyonunda toplanan örneklerin açık deniz aerosollerini temsil edip etmediğini araştırmak ve doğu Akdeniz ile Karadeniz ve Marmara denizi aerosollerini karşılaştırmak gereği doğmuştur. Bu amaç doğrultusunda ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsüne ait R/V BİLİM gemisi ile 1993 ve 1994 yıllarında Akdeniz, Karadeniz ve Marmara denizinde gerçekleştirilen oşinografik amaçlı deniz çalışmalarında toplam 104 örnek toplanmış ve eser element analizleri tamamlanmıştır. Bu arada Erdemli'deki kara istasyonundan örnek toplama işleride devam ettirilmiş fakat bu raporun yazıldığı dönemde analizleri devam etmekte olduğu için 1993 yılından bugüne kadar toplanılan örneklerin analiz sonuçları bu raporun kapsamına dahil edilmemiştir.

Literatürde bulunan son yıllarda gerçekleştirilmiş araştırmaların sonucunda, atmosferden denize çöken demir elementinin, deniz ortamındaki mikroskobik canlıların üretimi üzerindeki öneminin vurgulanması ile Erdemli'de yürüttüğümüz bu izleme çalışmasının kapsamına yağmur sularında demir tayini de dahil edilmiştir. Ve 1995 yılında Erdemli'de yağan yağmurlar toplanılmış ve bu sularda çözünmüş formdaki (organizmalar tarafından kullanılabilinir formda olan) demir analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu raporda; 1991 Ağustos -1992 Aralık ayları arasında Erdemli'deki kara istasyonundan, 1993 ve 1994'te denizlerimizden toplanan aerosol örneklerinin ve 1995 yılında toplanan yağmur sularının analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ve doğu Akdeniz aerosollerinin yapısı, kaynakları ve uzun menzilli atmosferik taşınım konuları tartışılacaktır.

III.1. Örnekleme İstasyonunu Etkileyen Hava Kütlelerinin Belirlenmesi

1991 Ağustos ve 1992 Aralık ayları arasında Erdemli'ye 900 (990 m), 850 (1460 m), 700 (3000 m) ve 500 (5560 m) hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri üç boyutlu hesaplanmıştır.

Hava kütlelerinin geriye dönük yörüngelerinin hesaplanmasında ECMWF'in (Avrupa Orta Ölçekli Hava Tahmin Merkezi, Reading, İngiltere) bilgisayarında kullanıcıya açık bulunan model kullanılmıştır. Bu model gene merkezde hazırlanmış ve arşivlenmiş rüzgar elemanlarını kullanarak istenilen tarihlere ait geriye dönük hava kütleleri yörüngelerini hesaplayabilmektedir.

Bu çalışmada hava kütlelerinin yörüngelerinin üç gün için hesaplanmasının nedeni, hava kütlesinin hareketindeki leteral belirsizliğin üç günden sonra çok artmasıdır. Bu güne kadar hava kütlelerinin yörüngelerini hesaplayan çeşitli modellerle yapılan çalışmalarda, bir günden sonra hesaplanan yörüngelerde belirsizliğin 140-290 km, üç günden sonra ise 350-495 km olduğu gösterilmiştir (Whelpdale and Moody, 1990). Bu gün dünyada en yaygın olarak kullanılan bir kaç hava kütlesi yörüngesi hesaplama modeli mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan model, Fransız araştırmacılarının kullandığı üç boyutlu hareket modeli (Martin et al., 1987; 1990) ile aynı prensiblere dayanmaktadır.

Örnek toplama süresince istasyonun etkisi altında kaldığı hava kütlelerinin kaynaklarını belirlemek amacıyla, hava kütleleri kaynak bölgelerine göre sınıflandırılmıştır. Bu amaçla istasyonun bulunduğu koordinat merkez seçilerek rüzgar gülü 90° lik açıların kapsadığı sektörlere bölünmüştür. Şekil III.1. deki harita üzerinde sektörler ve kapladıkları coğrafik alanlar gösterilmiştir. Buna göre;

(1) Hava kütlesinin yörüngesi NE sektöründe kalıyorsa aşağıda belirtilen bölgelerden aerosol taşıma potensiyeline sahiptir.

(a) Doğu Anadolu,

(b) Rusya Federasyonu.

(2) Hava kütlesinin yörüngesi NW sektöründe kalıyorsa aşağıda belirtilen bölgelerden aerosol taşıma potensiyeline sahiptir.

(a) Batı Anadolu,

(c) Avrupa-Asya'dan (İngiltere, Avrupa, Ukrayna) ve bazen Atlantik okyanusundan kaynaklanıp Akdeniz'i geçerek örnekleme istasyonuna ulaşan hava kütleleri.

(3) Hava kütlesinin yörüngesi SW sektöründe kalıyorsa aşağıda belirtilen bölgelerden aerosol taşıma potensiyeline sahiptir.

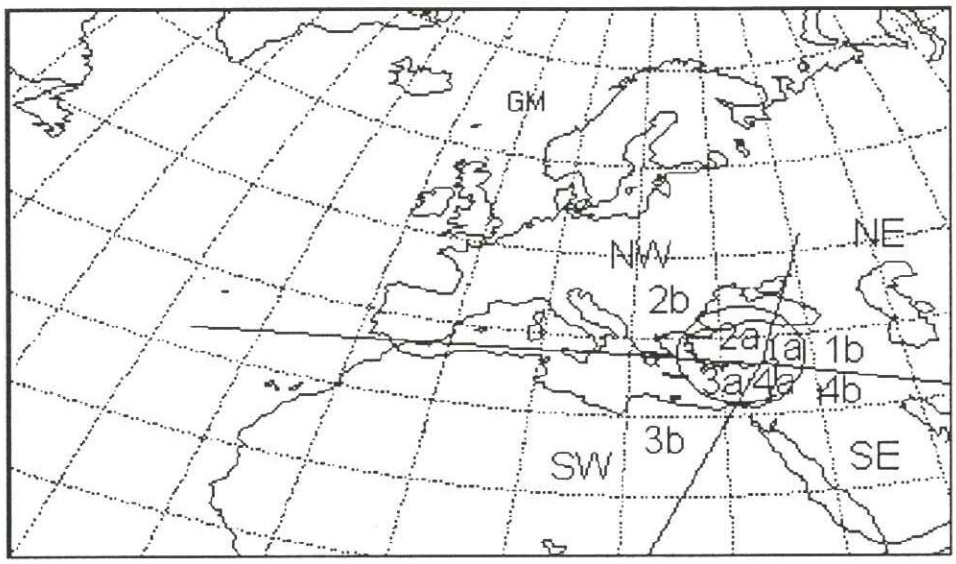
(a) Doğu Akdeniz,

(b) Kuzey Afrika.

(4) Hava kütlesinin yörüngesi SE sektöründe kalıyorsa aşağıda belirtilen bölgelerden aerosol taşıma potensiyeline sahiptir.

(a) Orta Doğu ülkeleri,

(b) Arap Yarımadası.

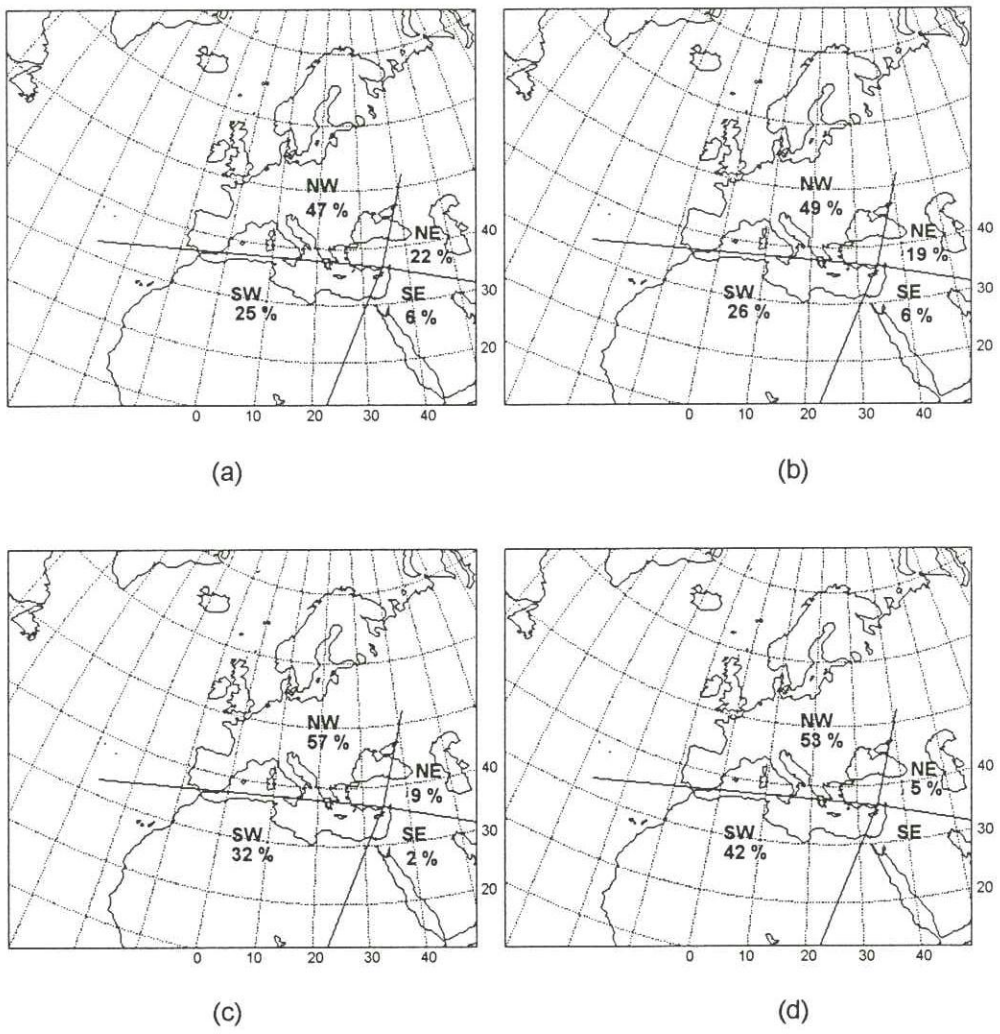


.Şekil III.1. Hava kütlelerinin kaynak bölgelerine göre sınıflandırılmasında kullanılan coğrafik sektörler.

Bu şekilde gerçekleştirilen sınıflandırma ile uzun menzilli atmosferik taşınımın, doğu Akdeniz aerosollerinin eser element komposizyonuna etkisini belirlemek mümkün olacaktır. Bölgesel atmosferi belirleyen emisyon kaynak bölgeleri, doğu Anadolu (sektör 1a), batı Anadolu (sektör 2a), doğu Akdeniz (sektör 3a) ve Orta Doğu ülkeleri (sektör 4a) olarak sınıflandırılmıştır.

Doğu Akdeniz'e atmosferik taşınımla uzun menzilli aerosol taşınımana elverişli potensiyel kaynak bölgeleri, Rusya Federasyonu (sektör 1b), Avrupa kıtası (sektör 2b), kuzey Afrika (sektör 3b) ve Arap Yarımadası (sektör 4b) olarak sınıflandırılmıştır (bkz. Şekil III.1). Hava kütlelerinin Erdemli bölgesine ulaşmadan üç günlük zaman içerisindeki yörüngesinin uzunluğu, Şekil III.1.'deki harita üzerinde gösterilen daire içerisinde kaldığı durumlarda aerosol komposizyonunun lokal kaynakların etkisi altında olduğu kabul edilmiştir.

Ağustos 1991 ve Aralık 1992 zaman aralığında toplam 513 tane günlük hava kütlesi yörüngesi hesaplanmış ve bunların Şekil III.1.'de gösterilen sektörlerden frekansları hesaplanmıştır. Hava kütlesi son üç günlük taşınımı esnasında zamanının en büyük bölümünü önceden tanımlanmış sektörlerden hangisinde geçirmiş ise o sektöre dahil edilmiş ve o sektörün frekansı toplam 513 hava kütlesi yörüngesinin yüzdesi biçiminde hesaplanmıştır.



Şekil III.2. Ağustos 1991 - Aralık 1992 tarihleri arasında Erdemli'ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin sektörel frekansları.
(a) 900 hPa (b) 850 hPa (c) 700 hPa (d) 500 hPa

Şekil III.2 (a-d)'deki haritalar üzerinde Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin sektörel frekansları gösterilmiştir. Şekil III.2. (a-b)'deki sektörel frekans dağılımları atmosferin aktif bölgesindeki hava akım yönlerini temsil ederken Şekil III.2. (c-d)' deki frekans dağılımları serbest troposferdeki hava akım yönlerini temsil etmektedir. Serbest troposferde dominant hava akım yönleri NW ve SW olarak gösterilmiştir. Atmosferin aktif olan bölgesinde ise bu iki sektörün yanısıra NE sektöründen gelen hava kütlelerinin frekansları da gözardı edilemiyecek büyüklüktedir (bkz. Şekil III.2.a-b).

Uzun menzilli atmosferik taşınım ile aerosol taşınması serbest troposferde olmaktadır. Zira atmosferin yerden yaklaşık 1000 m yükseklikteki bölgesi aktif bir alan olup çökelme mekanizmalarının yoğunlaştığı dolayısıyla aerosollerin kısa sürede atmosferden uzaklaşmasına olanak vermektedir. Karalar ve denizler üzerindeki kaynaklar emisyonlarını atmosferin bu çok aktif bölümüne neşr etmektedirler. Ancak, serbest troposfere difüzyon yoluyla ulaşabilen parçacıklar çökelme mekanizmalarının daha az etkin olduğu bu bölgede daha hızlı rüzgarların yardımıyla uzun mesafelerle taşınmaktadır (Prospero, 1981b). Atmosferin aktif tabakasının yerden yüksekliği zamana ve topografik yapıya göre bölgesel değişim gösterebilmektedir. Bu zonun yüksekliğinin doğu Akdeniz için 800 ile 1900 m arasında değiştiği gösterilmiştir (UNEP/WMO, 1989).

III.2. Gözlenen Eser Element Konsantrasyonları

Ağustos 1991 ve Aralık 1992 zaman aralığında Erdemli'deki kara istasyonunda toplanan toplam 339 adet aerosol örneğinde eser element tayinleri gerçekleştirilmiştir. Ölçülen elementlerin aritmetik ve geometrik ortalama konsantrasyonları, medyan değerleri, standart sapmaları ve konsantrasyon aralıkları Tablo III.1.'de verilmiştir. Tabloda hem aritmetik hem de geometrik ortalama ve standart sapmaların verilmesinin nedeni konsantrasyonların geometrik ortalaması ile medyan değerleri arasındaki uyumdur. Bu durum aerosollerdeki eser elementlerin konsantrasyonlarının frekans değerlerinin log-normal dağılım gösterdiğinin belgesidir. Log-normal dağılım gösteren bir veri setini aritmetik ortalama ve standart sapmalar iyi temsil etmediğinden geometrik ortalama ve standart sapmaları hesaplanarak verilmiştir. Ancak, literatürde aritmetik ortalamalar yaygın olarak verildiğinden sonuçların karşılaştırılabilinmesi için aritmetik ortalama ve standart sapmalar da tabloya dahil edilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca her element için frekans histogramları hazırlanmış ve bunların ne tür bir dağılıma uyduklarına bakılmıştır. Hazırlanan histogramların log-normal dağılıma uydukları var sayılmış ve bu hipotezin doğruluğu "Kolmogorov" testi kullanılarak incelenmiştir. Bu inceleme sonunda elementlerin hepsinin % 95 ve daha üstü bir güvenilirlikle log-normal dağılım gösterdikleri görülmüştür. Tipik log-normal dağılım

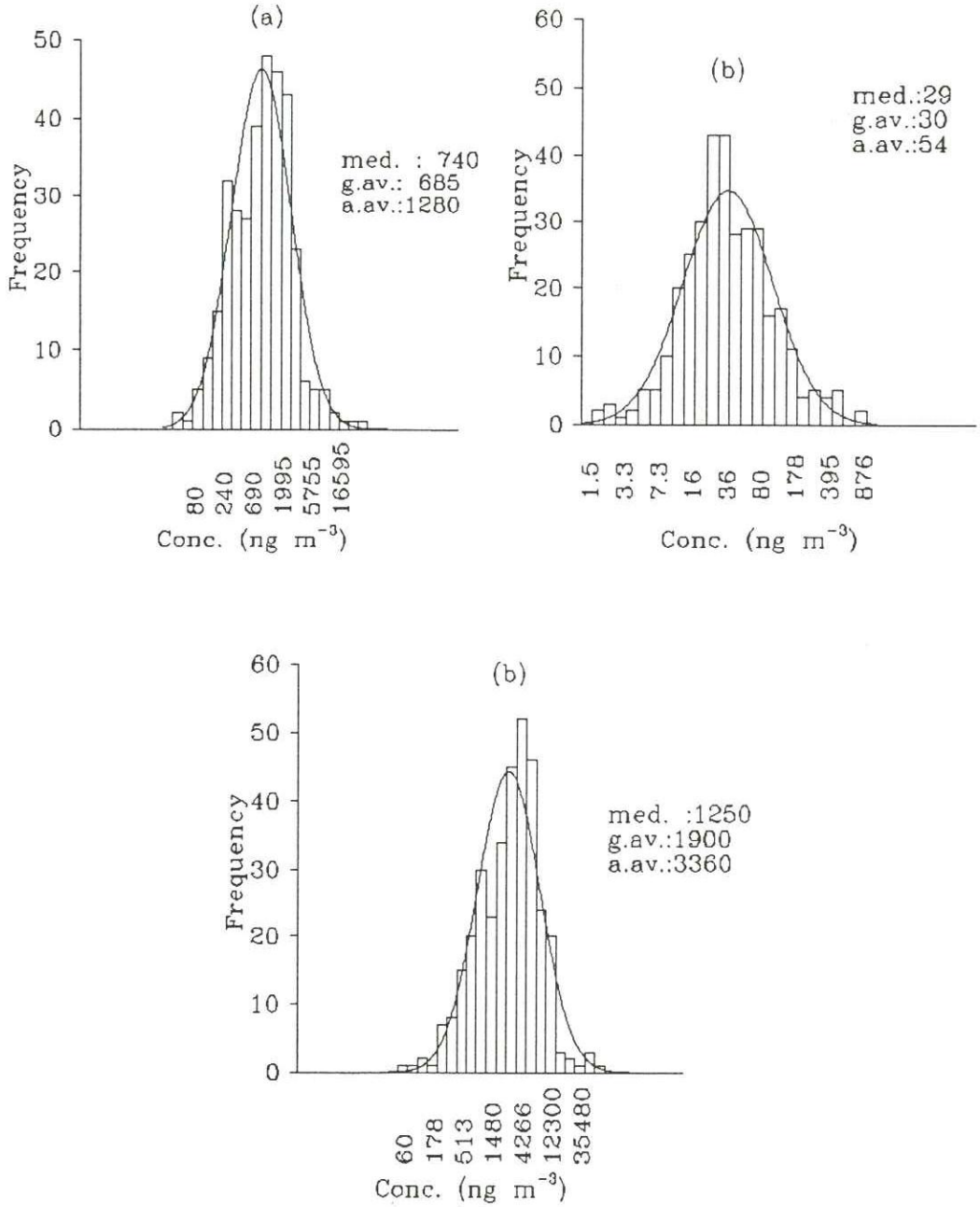
gösteren üç element olan demir, kurşun ve sodyum için hazırlanmış olan histogramlar ve bunlara istatistik olarak uydurulmuş olan log-normal dağılım eğrisi Şekil III.3.'de örnek olarak gösterilmiştir.

Tablo III.1. Aerosol örneklerinde gözlenen eser element konsantrasyonlar (toplam 339 örnek).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Al	1255±2030	685(3.05)	749	21	22560
Fe	1280±2430	685(2.93)	739	35	30393
Mn	20±25	13(2.65)	15	1	306
Ni	7.3±6.1	5.6(2.2)	5.9	0.1	56
Cr	12±11	8.5(2.49)	8.4	0.07	66
Co	0.74±1.1	0.40(3.19)	0.45	0.004	11.2
V	10±9.4	7.8(2.24)	8.4	0.29	123
Zn	27±24	19(2.42)	20	1	205
Pb	54±80	30(2.83)	29	1.4	730
Cd	0.3±0.37	0.19(2.59)	0.2	0.005	3.7
Ca	4730±5160	3140(2.53)	135	230	52840
Na	3360±4740	1900(3.12)	249	44	44960
Mg	1740±1980	1200(2.35)	1270	67	16750

(1) Aritmetik ortalama ve standart sapması.
(2) Geometrik ortalama ve standart sapması.
(3) Medyan değeri.
(4) Gözlenen minimum.konsantrasyon.
(5) Gözlenen maksimum konsantrasyon.
Tüm konsantrasyonlar ng m^{-3} cinsindendir.

Tablo III.1'den görüleceği üzere her element için verilen konsantrasyon aralığı çok geniştir. Bu durum element konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin standart sapmalarının çok büyük değerler olmasına yol açmaktadır ki bu tip veri setleri için olağandır. Daha önce batı Akdeniz'de gerçekleştirilen atmosferik çalışmalarda mikro ve sinoptik ölçekli meteorolojik olayların etkisinin yanısıra kaynakların emisyonlarındaki zamana bağımlı değişimin aerosollerdeki eser element konsantrasyonlarında kısa zaman birimlerinde (günlük) bile büyük değişimlere neden olduğu gösterilmiştir (Dulac et al., 1987; Bergametti et al., 1989a; Guerzoni et al., 1989).



Şekil III.3. Log-transformasyon yapılmış eser element konsantrasyonlarının frekans histogramları ve normal dağılımlarını gösteren çan eğrisi.

(a) Fe; (b) Pb; (c) Na

(Konsantrasyonların aritmetik (a.av.), geometrik ortalamaları (g.av.) ve medyan (med.) değerleri her element için şeklin üzerinde verilmiştir).

Eser element konsantrasyonlarının Erdemli istasyonunda toplanan veri seti içerisindeki mevsimsel değişimini göstermek amacıyla çalışmanın gerçekleştirildiği zaman aralığı mevsimlere bölünmüştür. Bu amaçla doğu Akdeniz iklimi baz alınarak belirlenmiş klimatolojik mevsimler kullanılmıştır. Kış (kasım, aralık, ocak ve şubat), yaz (haziran, temmuz, ağustos, eylül) ve kısaca geçiş mevsimleri olarak tanımlanan ilkbahar ve sonbahar (mart, nisan, mayıs ve ekim) mevsimleri için gözlenen ortalama eser element konsantrasyonları Tablo III.2(a-c)'de sunulmuştur. Tablolardan görüleceği üzere eser elementlerin ortalama konsantrasyonları yağışlı kış aylarında minimum seviyelerine düşerken kurak yaz aylarında artış göstermiştir. Bunun nedeni kış aylarında etkin olan yağışlarla aerosollerin atmosferden yaş çökelme mekanizmaları ile uzaklaşmasıdır. Bölgede yağışlar geçiş mevsimlerinde de devam etmesine rağmen eser elementlerin ortalama konsantrasyon değerleri ve gözlenen konsantrasyon aralıkları yaz ve kış aylarına göre daha büyüktür.

Tablo III.2. Eser element konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı.

(a) Kış (Kasım, Aralık, Ocak, Şubat; yağışlı mevsim)

n=142

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Al	570±775	340(2.7)	350	21	6110
Fe	615±840	375(2.6)	370	35	6470
Mn	10.3±9.9	7.2(2.4)	7.2	1.1	66
Ni	5.5±4.1	4.3(2.1)	4.5	0.43	34
Cr	9.6±7.8	6.9(2.4)	7.2	0.33	35
Co	0.43±0.64	0.23(3.1)	0.23	0.01	4.3
V	8.3±6	6.5(2.2)	6.9	0.29	42
Zn	18.3±18.3	13(2.4)	13	1	156
Pb	39±45	24(2.8)	26	1.4	400
Cd	0.26±0.29	0.18(2.4)	0.2	0.005	2.75
Ca	2565±2230	1895(2.2)	1855	230	14180
Na	3250±5360	1455(3.6)	1515	50	37800
Mg	1120±1225	780(2.3)	710	70	10260

Tablo III.2. devam.

(b) Yaz (Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylul; kurak mevsim)

n=103

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Al	1270±640	1120(1.7)	1090	130	3435
Fe	1370±1070	1140(1.75)	1090	310	8220
Mn	23.9±10.2	21.8(1.56)	22	3.6	75.8
Ni	7.4±3.6	6.7(1.59)	6.4	2.3	19.3
Cr	11.8±9.5	9.4(1.9)	8.4	2.6	59.5
Co	0.83±0.50	0.70(1.77)	0.68	0.16	2.89
V	11.7±7.1	9.6(1.95)	9.4	0.63	32.5
Zn	42±27	34(2.06)	41	1.5	206
Pb	53±67	34(2.32)	30	6.7	390
Cd	0.4±0.52	0.21(3.16)	0.24	0.02	3.65
Ca	5820±4100	4680(1.93)	4680	1000	20780
Na	3950±2315	3225(2.07)	3465	150	11085
Mg	1920±880	1760(1.5)	1733	670	5940

(c) Geçiş mevsimleri (Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim; yağışlı mevsimler)

n=145

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Al	2286±3480	1115(3.3)	1340	100	22570
Fe	2215±4240	970(2.6)	1160	49	30390
Mn	29.7±42.9	16.4(2.4)	19.8	1.0	306
Ni	9.8±9.3	6.6(2.8)	7.8	0.1	56
Cr	16.4±14.5	10.5(3.0)	10.8	0.07	66
Co	1.11±1.91	0.49(3.8)	0.52	0.01	11.2
V	11.9±14.3	8.0(2.5)	8.8	0.4	123
Zn	24±21	18.9(2.0)	19	2.4	169
Pb	80±124	39(3.2)	33	4	730
Cd	0.25±0.23	0.18(2.2)	0.19	0.02	1.43
Ca	6890±7690	4395(2.7)	4290	300	52840
Na	2930±7690	1625(2.7)	1695	44	44960
Mg	2500±3180	1534(2.6)	1455	190	16745

(1) Aritmetik ortalama ve standart sapması.
(2) Geometrik ortalama ve standart sapması.
(3) Medyan değeri.
(4) Gözlenen minimum.konsantrasyon.
(5) Gözlenen maksimum konsantrasyon.
Tüm konsantrasyonlar ng m^{-3} cinsindendir.

Buna göre bölgedeki yaz ve kış aylarındaki aerosol komposizyonunu lokal emisyonların belirlediğini ve aerosollerdeki eser element konsantrasyonları arasındaki yaz kış farkına kış aylarında etkin olan yağışların neden olduğu sonucu çıkarılmıştır.

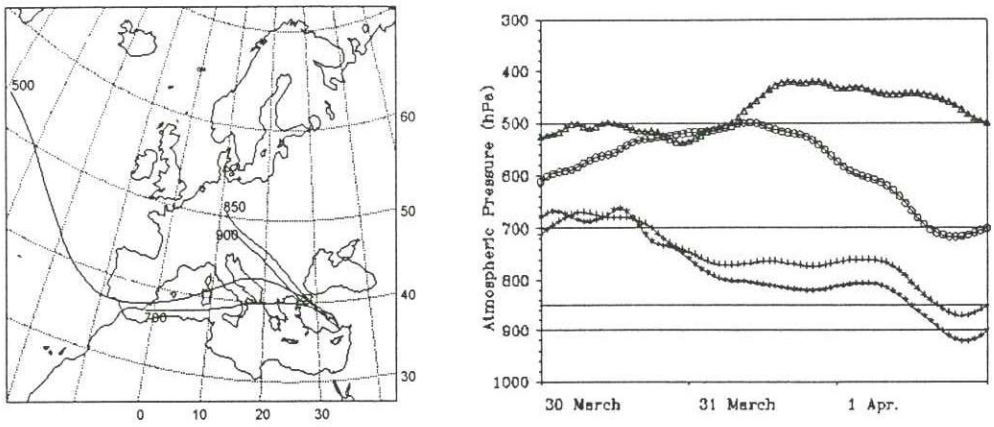
Geçiş mevsimlerinde görülen anormal duruma ise bölgeye uzun menzilli aerosol taşımaya elverişli hava kütlelerinin ulaşmasının neden olduğu kabul edilmiştir.
Bu bulguların sonucu olarak ortaya çıkan ve cevaplanması gereken önemli bir soru, doğu Akdeniz aerosollerine hangi bölgelerin katkıda bulunduğu ve bu bölgelerdeki ne tür kaynakların gözlenen parçacık komposizyonunu etkilediğidir.

Bu sorulara cevap bulmak amacı ile geçiş mevsimi aylarından olan Nisan 1992 ayında Erdemli'de toplanan örneklerdeki eser element komposizyonlarındaki değişim, örneklere karşı gelen hava kütlelerinin hareketleri ile birlikte incelenmiştir.

Erdemli istasyonunda Nisan 1992 ayı boyunca yalnızca 20 Nisan'da toplam 4 mm'lik bir yağış görülmesine rağmen eser element konsantrasyonlarında gün ölçeğinde önemli değişmeler gözlemlenmiştir. Dolayısı ile bu değişimlerden yağmurlarla lokal atmosferin yıkanmasından ziyade bölgeye ulaşan hava kütlelerinin kaynaklarının farklı olmasının sorumlu olduğu kabul edilmiştir.

Burada unutulmaması gereken ise Dulac et al. (1987) tarafından batı Akdeniz aerosollerindeki eser element değişimlerini açıklarken vurgulanan nokta olan, aerosollerin yalnızca reseptör bölgesindeki yağışlarla değil uzun menzilli taşınım esnasında da yağışlarla atmosferden uzaklaşabileğidir. Hava kütlelerinin reseptör bölgesine ulaşmadan katetdiği yol üzerindeki yağışlarla ilgili bilgileri bulmak imkansız olduğu için aerosollerin reseptör bölgesine ulaşmadan maruz kaldıkları yaş çökelme mekanizmalarının, eser elementlerin aerosoller içerisindeki komposizyonuna etkisi tartışılamamıştır.

1 Nisan 1992'ye ait aerosol örneğindeki eser element konsantrasyonları ve bu örneğe karşı gelen hava kütlelerinin yörüngeleri Şekil III.4.'de verilmiştir. Harita üzerinde verilen yörüngeler Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin NW sektöründen kaynaklandığını göstermektedir. Aynı hava yörüngelerinin düşey yöndeki hareketlerini gösteren sağ taraftaki şekildende görüleceği üzere Erdemli bölgesine 1 Nisan'da ulaşan hava kütleleri Avrupa üzerinden geçerken serbest troposfer içerisinde hareket etmişlerdir. Tüm antropojenik emisyonların atmosferin yaklaşık ilk 1000 m'sine neşr edildikleri ve bu emisyonların serbest troposfere difüzyonla ulaşmasının atmosfer kolonundaki sıcaklık tabakalaşmasından dolayı zor olduğu gerçeği bu koşullarda hava kütlelerinin Avrupa'daki antropojenik emisyonları Erdemli bölgesine taşımasının imkansızlığını göstermektedir. Antropojenik emisyonların işaretleyici elementi olarak bilinen kurşunun bu örnekte ölçülen düşük konsantrasyon değeride bunu destekleyici yöndedir.

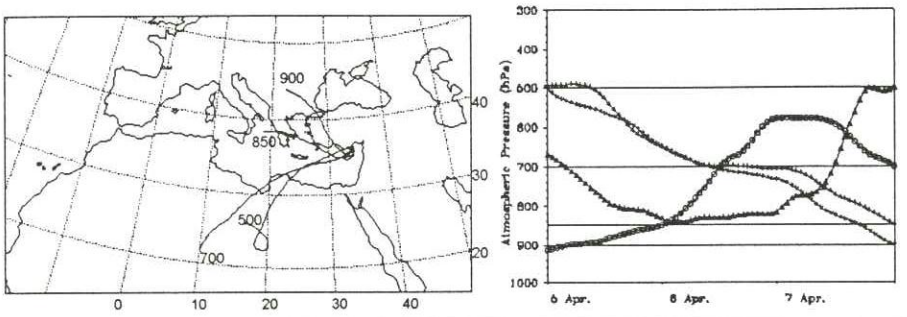


Ca:1760 Mg:930 Na:870 Al:440 Fe:370 Mn:8.8 Co:0.29 V:8.2 Ni:6.7 Cr:9.6 Zn:23 Pb:12 Cd:0.13

Şekil III.4. 1 Nisan 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğindeki eser elementlerin konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağdaki şekil aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

7 Nisan 1992 gününe ait aerosol örneğindeki eser element konsantrasyonlarında büyük bir artış gözlenmiştir. Şekil III.5.' den görüldüğü gibi bu örneğe karşı gelen hava kütleleri farklı kaynak bölgelerinden geçerek Erdemli'ye ulaşmışlardır. Örnekleme istasyonunda 900 ve 850 hPa basınç seviyelerinde bulunan hava kütleleri Balkan ülkeleri üzerinden ve serbest troposferde hareket ederek Erdemli'ye ulaşmıştır. Daha önce 1 Nisan örneğinde de tartışıldığı üzere bu tip hareketlerle istasyona ulaşan hava kütlesinin uzun menzilli aerosol taşıması mümkün değildir. 7 Nisan günü örnekleme istasyonunda 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde bulunan hava kütlelerinin ise kuzey Afrika üzerinden kaynaklanarak Erdemli istasyonuna ulaştığı görülmektedir (bkz. Şekil III.5.).

Martin et al. (1987; 1990) kuzey Afrika'dan kaynaklanarak batı Akdeniz'e ulaşan hava kütlelerinin düşey yönde yükselerek hareket etmelerinin siklonik geçişleri tanımladığını ayrıca bu tip hava hareketlerinin uzun menzilli çöl tozu taşıma potensiyeline sahip olduğunu kanıtlamışlardır. Çöl tozlarının işaretleyici elementi olan alüminyumun konsantrasyonu, 7 Nisan örneğinde 1 Nisan örneğinin altı katı olmasıda çöl tozunun Erdemli'ye ulaştığının açık bir göstergesidir. Ayrıca Ganor'un (1994), 7 Nisan günü Libya sınırında görülen kesif toz bulutunun görüş mesafesini daraltmasından dolayı bir uçağın düştüğünü belirtmesi aynı gün Erdemli'de yüksek konsantrasyonda alümiyum ölçülmüş olması uzun menzilli atmosferik taşınımla doğu Akdeniz'e alüminyum-silikat yapısındaki tozların ulaştığının kanıtıdır.

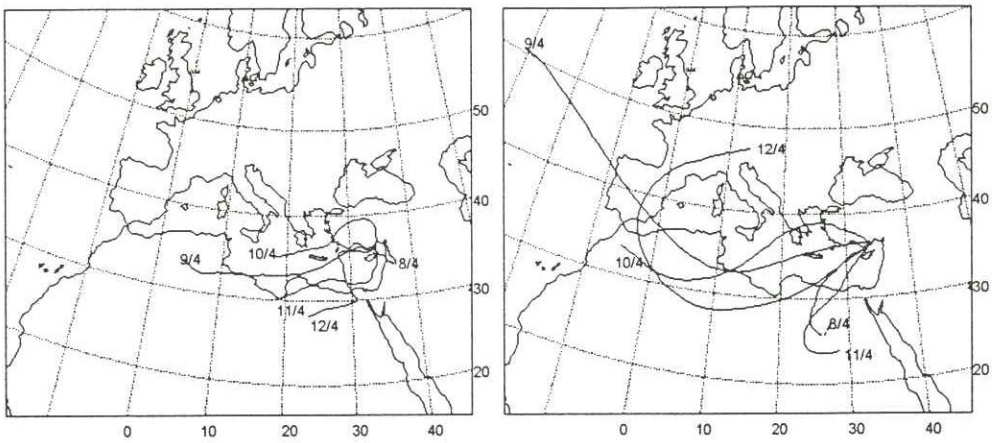


Ca:16030 .g:2890 Na:2785 Al:2675 Fe:2190 .n:42 Co:0.87 V:24
Ni:15 Cr:45 Zn:50 Pb:65 Cd:0.26

Şekil III.5. 7 Nisan 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğindeki eser elementlerin konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağdaki şekil aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

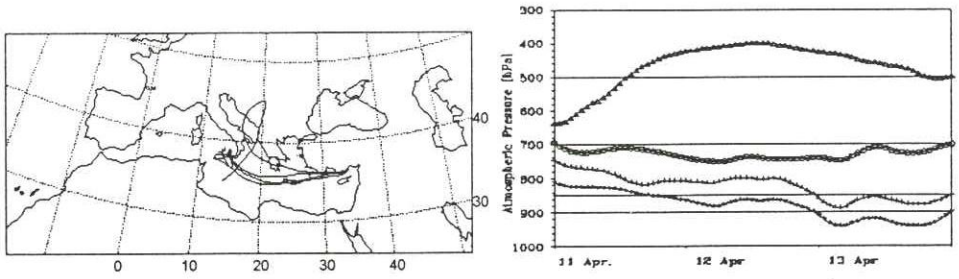
Kuzey Afrika bölgesinden orijinlenerek 7 Nisan günü Erdemli'ye toz taşıyan karakteristik hava kütlelerinin etkisi 12 Nisan gününe kadar etkisini devam ettirmiştir. 8-12 Nisan arasında Erdemli'ye 900 ve 700 hPa barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri Şekil III.6'da verilmiştir. Şeklin altında bu beş günlük zaman diliminde toplanan aerosol örneklerinde ölçülen eser elementlerin ortalama konsantrasyonları özellikle yüksek alüminyum konsantrasyonu bölgenin halen çöl tozlarının etkisi altında olduğunu göstermektedir.

13 Nisan 1992 gününe ait aerosol örneğindeki sodyumun haricindeki eser elementlerin konsantrasyonlarındaki ani düşüşe bu örneğe karşı gelen hava kütlelerinin deniz üzerinden geçerek Erdemli istasyonuna ulaşmış olması neden olmuştur (bkz. Şekil III.7). Bu durum deniz tuzu aerosollerinin gözlenen sodyum konsantrasyonuna önemli katkısını göstermektedir. Bu örnekte sodyumun yüksek konsantrasyonda bulunuyor olması atmosferik taşınımdan ziyade örnek toplandığı süre zarfında yüksek yüzey rüzgar hızlarının olması sonucu, daha çok deniz tuzu aerosolü oluştuğunu göstermektedir. Sodyumun atmosferde görülen miktarlarının yüzey rüzgarlarına olan ilişkisi gemiden toplanan aerosol örneklerinin tartışıldığı kısımda gösterilecektir.



Ca:7115 Mg:2545 Na:4960 Al:3485 Fe:1960 Mn:32 Co:0.50 V:13 Ni:10 Cr:20
Zn:18 Pb:80 Cd:0.11

Şekil III.6. 8-12 Nisan tarihleri arasında Erdemli'ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri. Aynı zaman diliminde toplanan aerosol örneklerindeki ortalama eser element konsantrasyonları (ng m^{-3}) şeklin altında verilmiştir.
(a) 900 hPa; (b) 500 hPa



Ca:2500 Mg:1970 Na:8200 Al:395 Fe:320 Mn:7.4 Co:0.14 V:0.4 Ni:2.0 Cr:1.8
Zn:2.4 Pb:30 Cd:0.02

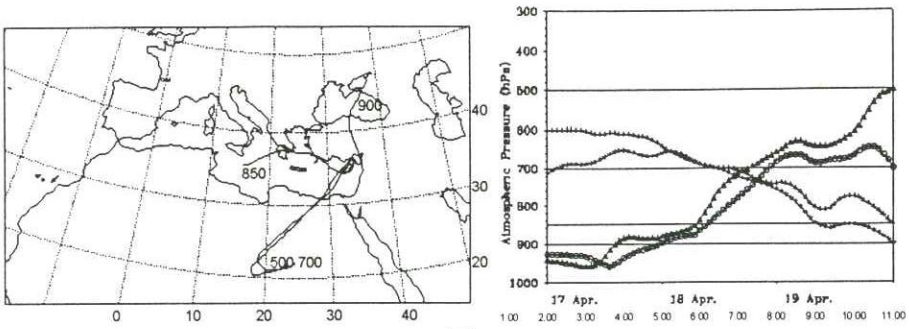
Şekil. III.7. 13 Nisan 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğindeki eser elementlerin konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağdaki şekil aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

19 Nisan 1992 günü Erdemli istasyonuna 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri kuzey Afrika üzerindeki siklonik sistemin hareketiyle ulaşmıştır (bkz. Şekil III.8a). Kuzey Afrika üzerinde oluşan ve kuzey-doğu yönünde

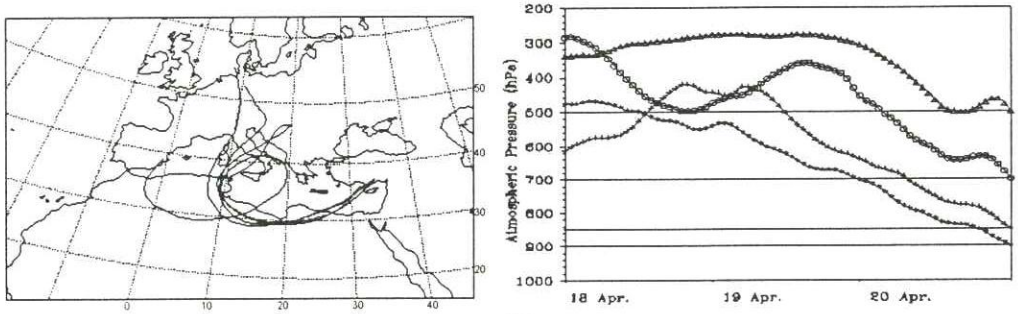
hareket eden bu tip sistemlerin Akdeniz kıyılarındaki alıcı bölgelere toz taşıma potansiyelinden daha önce söz edilmişti. Bu toz taşınımından dolayı Erdemli istasyonundaki eser element konsantrasyonlarındaki ani yükseliş 7 Nisan örneğinde gösterilmişti. 17-19 Nisan 1992 tarihleri arasında tek bir filtre üzerinde üç günlük örnek toplandığı ve hava kütlelerinin kaynaklarının gün bazında değişim gösterdiği bilindiği için bu üç günlük komposit örneğin elemental komposizyonunun bir şey ifade etmiyeceği düşünelerek Şekil III.8a'da verilmemiştir. Şekil III.8b, 20 Nisan 1992 günü örnekleme istasyonuna ulaşan hava kütlelerinin Avrupa üzerinden başlayıp kuzey Afrika'yıda geçerek Erdemli'ye ulaştığını göstermektedir. Şeklin sağ tarafında verilen hava kütlelerinin düşey hareketleri bu taşınımın serbest troposferde olduğunu göstermektedir. Hava kütlelerinin 20 Nisan'da görüldüğü gibi serbest troposferde hareket ederek reseptör bölgesine ulaştığı durumlarda emisyon kaynaklarından uzun menzilli aerosol taşımasının imkansız olduğu daha önce belirtilmişti. Bu örnek için Şekil III.8a'nın altında verilen eser element konsantrasyon seviyelerindeki en ilginç nokta ise atmosferdeki toz parçacıklarının işaretleyici elementi olan alüminyum konsantrasyonunun çok yüksek antropojenik aerosollerin izleyicisi olan kurşunun ise çok düşük olmasıdır. Hava kütleleri Erdemli'ye ulaşmadan önceki üç gün içerisinde izledikleri yol sırasında sürekli olarak serbest troposfer içerisinde hareket etmişlerdir ve dolayısıyla karalar üzerindeki antropojenik emisyonların etkisinde kalmamışlardır. Gene kara kökenli olan alüminyum elementinin konsantrasyonunun yüksek olmasının nedeni ise 17 Nisan günü için tartışılan meteorolojik şartların (bkz. Şekil III.8a) çöl tozunu atmosferin üst tabakalarına taşımış olmasıdır.

21 Nisan 1992'de Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin kaynakları kuzey Afrika olarak gözükmesine rağmen kurşun, çinko ve kadmiyumun haricindeki elementlerin konsantrasyonlarında düşüş görülmüştür (bkz. Şekil III.8c). Bunun nedeni ise 20 Nisan 1992 günü akşamı örnekleme istasyonunda yağan yağmurun atmosferdeki aerosolleri yıkamış olmasıdır. Antropojenik emisyonların işaretliyici elementlerinin konsantrasyonlarında yağmura bağlı olarak bir değişme olmaması ve hatta kurşun konsantrasyonunun artması bu elementlerin aerosoller üzerindeki konsantrasyonlarını lokal emisyonların ve yer seviyesindeki rüzgar yönünün/hızının belirlediğinin açık göstergesidir.

22-29 Nisan 1992 dönemi arasında Erdemli istasyonuna 900 ve 500 hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin kaynak bölgelerinin NW sektörü olduğu Şekil III.9'da açıkca görülmektedir. 1 Nisan örneğine karşı gelen hava kütleleride bu sektörden kaynaklanarak Erdemli bölgesine ulaşmış olmasına rağmen (bkz. Şekil III.4) antropojenik emisyonların işareti olan kurşun elementinin konsantrasyonu Şekil III.9'da 22-29 Nisan döneminde toplanan örneklerin ortalama kurşun konsantrasyonundan düşüktür. Bu sonuç da aerosollerde antropojenik emisyonların işaretleyicisi olan kurşun elementi konsantrasyonunun, tamamen lokal kaynakların ve meteorolojik olayların etkisiyle değiştiğini kanıtlamaktadır.

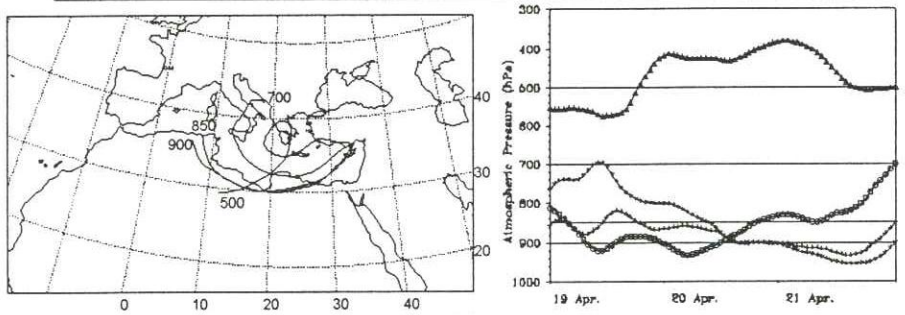


(a)



(b)

Ca:16790 Mg:7310 Na:5885 Al:9860 Fe:4850 Mn:72Co:1.69 V:13 Ni:7.6 Cr:10 Zn:13 Pb:11 Cd:0.04

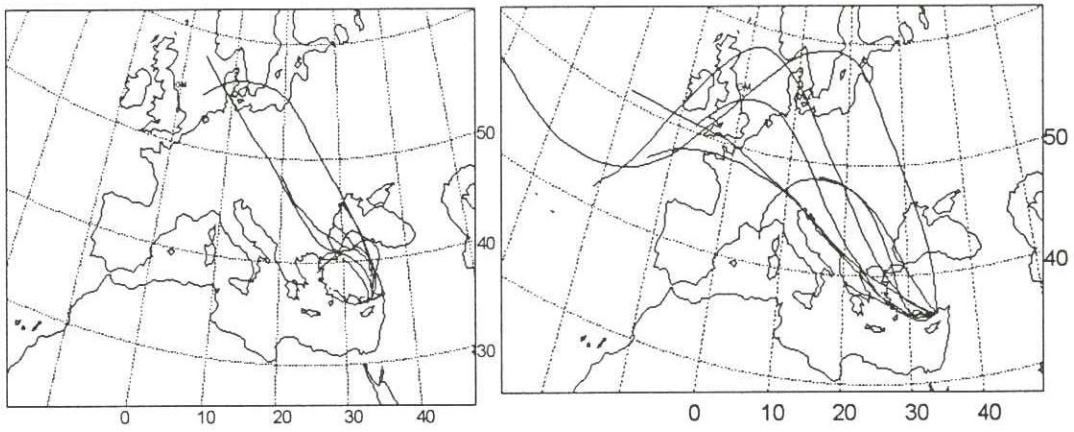


(c)

Ca:9465 Mg:2450 Na:3260 Al:4445 Fe:2160 Mn:29Co:0.47 V:6.7 Ni:5.7 Cr:4.8 Zn:15 Pb:106 Cd:0.06

Şekil III.8. Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve toplanan aerosol örneklerinin eser element konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağ tarafta verilen şekiller aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

(a) 19 Nisan 1992 (b) 20 Nisan 1992 (c) 21 Nisan 1992

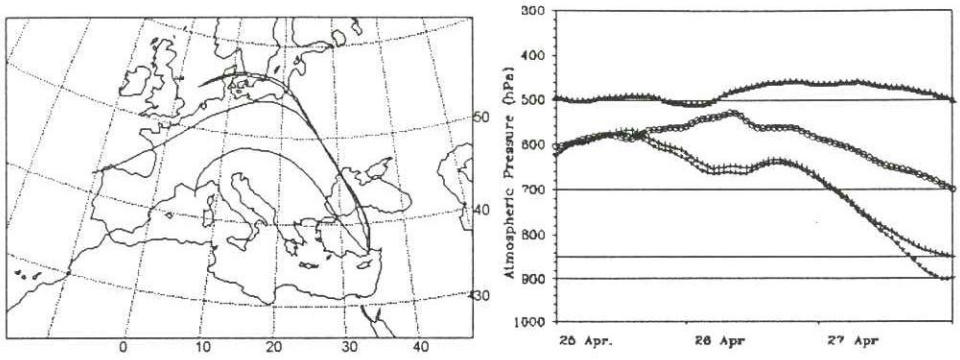


(a) (b)

Ca:3090 Mg:1000 Na:1610 Al:670 Fe:585 Mn:12 Co:0.25 V:9.3 Ni:8.7 Cr:30
Zn:18 Pb:76 Cd:0.16

Şekil III.9. 22-29 Nisan 1992 tarihleri arasında Erdemli'ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri ve aynı tarihler arasında toplanan aerosol örneklerinin ortalama eser element komposizyonları (ng m^{-3}).
(a) 900 hPa; (b) 500 hPa

Erdemli'ye tüm Avrupa kıtasını geçerek ulaşan hava kütlelerinin, bölge aerosollerinin eser element komposizyonlarında bariz bir değişikliğe neden olmadığını gösteren tipik bir örnek 27 Nisan günü için hesaplanan hava kütleleri yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğinin eser element komposizyonudur (bkz. Şekil III.10). Şeklin sağında görüldüğü üzere hava kütleleri bu uzun mesafeli taşınım esnasında sürekli serbest troposfer içerisinde hareket ettikleri için üzerlerinden geçtikleri karaların emisyonlarını reseptör bölgesine taşımaları mümkün değildir. Dolayısı ile 27 Nisan örneğinde ölçülen eser element seviyeleri tamamen lokal emisyonlardan atmosfere neşr olan aerosollerin komposizyonunu temsil etmektedirler.

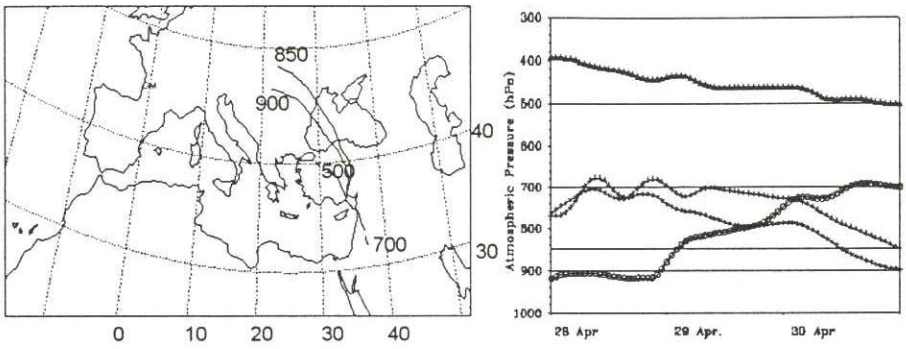


Ca:3515 Mg:1040 Na:1250 Al:665 Fe:520 Mn:12 Co:0.23 V:9.7 Ni:8.8 Cr:8.1
Zn:17 Pb:42 Cd:0.17

Şekil III.10. 27 Nisan 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğindeki eser elementlerin konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağdaki şekil aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

30 Nisan gününe ait aerosol örneğinde gözlenen (bkz. Şekil III.11) eser elementlerden toprak orijinli olan alüminyum, demir ve manganez gibi elementlerin konsantrasyonlarının Şekil III.9'da 27-29 Nisan arasında toplanan örneklerdeki aynı elementlerin ortalama konsantrasyonlarından en az iki kez daha fazla olduğu görülmştür. Şekil III.11'de görüldüğü üzere 30 Nisan günü Erdemli'ye 900, 850 ve 500 barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri, 27-29 Nisan arasında Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerine (bkz. Şekil 9) benzer şekilde NW sektöründen kaynaklanmışlardır.

Yalnız 30 Nisan günü Erdemli'ye 700 hPa basınç seviyesinde ulaşan hava kütlesinin SE sektöründen kaynaklandığı dolayısı ile toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarındaki değişime bu sektörden taşınan aerosollerin neden olduğu kabul edilmiştir (bkz. Şekil 11). Ayrıca şeklin sağ tarafında gösterilen hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketleri, Erdemli'ye 900, 850 ve 500 hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin serbest troposfer içerisinde hareket ettiklerini dolayısıyla kaynaklandıkları bölgeden reseptör bölgesine aerosol taşıma ihtimallerinin küçük olduğunu gösterirken 700 hPa basınç seviyesinde ulaşan hava kütlesinin Orta doğu çöllerinden toz taşıma potensiyeline sahip siklonik hareketle örnekleme noktasına ulaştığı görülmektedir.



Ca:6175 Mg:1815 Na:1225 Al:1410 Fe:1330 Mn:28 Co:0.73 V:14 Ni:10
Cr:26 Zn:36 Pb:402 Cd:0.80

Şekil III.11. 30 Nisan 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve aynı gün toplanan aerosol örneğindeki eser elementlerin konsantrasyonları (ng m^{-3}). Sağdaki şekil aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerini göstermektedir.

Erdemli istasyonunda, Nisan 1992'de günlük toplanan aerosol örneklerinin eser element komposizyonlarının gene aynı örneklere karşı gelen hava kütleleri yörüngeleri ile birlikte incelenmesi ile şu sonuçlara varılmıştır:

•Örnekleme bölgesine farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin kaynaklandığı coğrafik bölgelerde farklı olabilmektedir. Hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketlerinin incelenmesi uzun menzilli aerosol taşınımına olanak veren meteorolojik şartların açıklanabilmesini sağlamıştır. Reseptör noktasına ulaşan hava kütlesinin kaynaklandığı bölgenin emisyonlarını uzun menzilli taşıyabilmesinin ön şartı hava kütlesinin kaynak bölgesinde yükselerek hareket edip aerosolleri serbest troposfere taşımasıdır. Ancak bu şart sağlandığı takdirde yani aerosoller, daha şiddetli rüzgarların hakim olduğu ve yaş/kuru çökelme mekanizmalarının daha az etkin olduğu serbest troposfere ulaşabildikleri durumda uzun mesafeli yer değiştirebilmektedirler.

•Nisan 1992 ayında bu şartı sağlayan hava kütlelerinin SW ve SE sektörlerinden kaynaklanarak Erdemli'ye ulaştıkları gözlenmiştir. SW ve SE sektörlerinde bulunan kuzey Afrika ve Orta Doğu kara parçaları üzerindeki çöllerden alümina-silikat yapısındaki toz parçacıkları atmosfere neşr olmaktadır. Bu tozların atmosferik taşınımla Erdemli'ye ulaştığının en bariz jeokimyasal göstergesi alüminyum elementinin konsantrasyonunda gözlenen ani artışlardır.

•Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin sektörel frekanslarının incelendiği bölümde (bkz. bölüm III.1) hakim hava kütlelerinin NW sektöründen kaynaklandığı gösterilmiştir. Bu sektörde bulunan ve doğu Akdeniz'e uzun menzilli atmosferik taşınım için potensiyel kaynak türü, Avrupa kıtası üzerinde atmosfere neşr edilen antropojenik emisyonlardır. Avrupa üzerinden

Avrupa kıtası üzerinde atmosfere neşr edilen antropojenik emisyonlardır. Avrupa üzerinden kaynaklanan hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketleri bu tip bir taşınımın imkansızlığını göstermektedir. Ayrıca, Erdemli'de toplanan aerosol örneklerinde Avrupa'daki antropojenik emisyonların bölgeye ulaştığını gösterecek bir jeokimyasal izede rastlanmamıştır. Dolayısı ile antropojenik emisyonların işaretleyici eser elementleri olan kurşun, çinko ve kadmiyum konsantrasyonlarındaki değişimden lokal emisyonların ve yer seviyesindeki rüzgarların nitelik ve niceliğinin sorumlu olduğu kabul edilmiştir.

BİLİM gemisi ile doğu Akdeniz, Karadeniz ve Marmara denizinde toplanan aerosol örneklerinde gözlenen eser element konsantrasyonlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları Tablo III.3'de verilmiştir. Bu tip veri setleri, log-normal dağılım gösterdikleri için geometrik ortalamalarla daha iyi temsil edildikleri daha önce tartışılmıştı. Dolayısıyla her elementin geometrik ortalama konsantrasyonu parantez içinde tabloya dahil edilmiştir.

Tablo III.3. Doğu Akdeniz, Karadeniz ve Marmara denizinde toplanan aerosol örneklerinde gözlenen eser element konsantrasyonları (ng m^{-3}).
n; toplam örnek sayısı, geometrik ortalamalar parantez içinde verilmiştir.

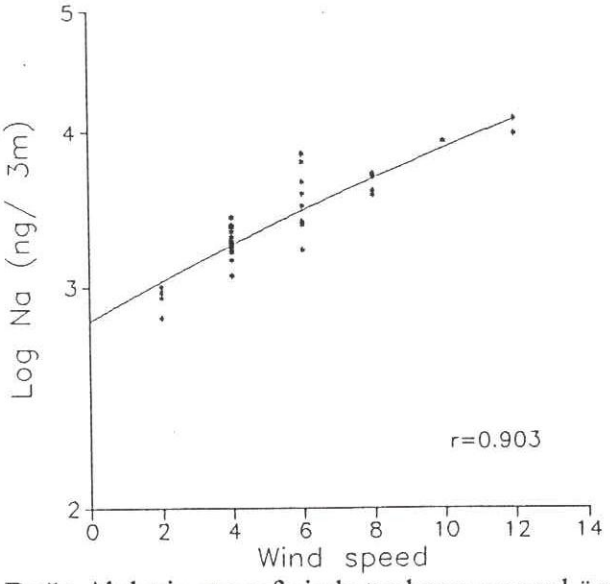
	Doğu Akdeniz n=35	Karadeniz n=22	Marmara Denizi n=47
Al	2207±6525(602)	748±835(412)	1452±1271(1014)
Fe	1116±1694(487)	708±1096(311)	1848±1546(1297)
Mn	35±56(20)	21±18(13)	52±48(37)
Ni	5±9(2.2)	6.6±9.3(3.6)	18±43(5.9)
Cr	23±23(13)	17±19(10)	117±139(62)
Co	0.7±1(0.4)	0.6±1.7(0.18)	1±0.8(0.7)
Zn	49±53(33)	67±141(24)	231±380(119)
Pb	22±21(15)	28±19(21)	146±206(70)
Cd	0.5±0.3(0.37)	1.9±2.5(1.2)	5±11(2.1)
Ca	1824±2000(1137)	1044±733(829)	2826±2443(1958)
Na	3230±2605(2496)	3578±3259(2475)	2414±1598(2042)
Mg	1145±1459(753)	424±532(276)	732±441(587)

Tablodan görüleceği üzere çinko, kurşun ve kadmiyum gibi antropojenik emisyonların işaretleyicisi olan elementler için en yüksek ortalama konsantrasyonlar

Marmara denizi aerosollerine aittir. Ülkemiz endüstrisinin % 60'a yaklaşan bir bölümü Marmara denizi çevresinde özellikle İzmit, Gemlik ve Bandırma körfezleri etrafında yoğunlaşmıştır. Bu körfezlerin içerisinde ve İstanbul Boğazında toplanan örnekler çıkartılıp tekrar ortalama alındığında eser element konsantrasyonlarının yarıya düştüğü gözlenmiştir. Marmara, karalarla çevrili küçük bir deniz olması nedeniyle, örnekler denizin ortasında da toplanmış olsa çevredeki kara kökenli antropojenik kaynaklardan tamamen uzak sayılmaz, dolayısıyla eser elementlerin aerosollerdeki konsantrasyonları lokal emisyon kaynaklarının doğrudan etkisi altındadır.

Doğu Akdeniz ve Karadeniz aerosolleri için verilen ortalama eser element konsantrasyonları arasında önemli bir fark görülmemiştir. Ayrıca, Erdemli'deki kara istasyonunda toplanan aerosol örneklerinin eser element konsantrasyonları (bkz. Tablo III.1) ile Tablo III.3'de sunulan doğu Akdeniz'de gemi ile toplanan örneklerin konsantrasyonları da birbiriyle uyumludur. Dolayısı ile Erdemli istasyonunda toplanan aerosol örneklerinin bölgesel deniz atmosferini temsil ettiği düşünülmüştür.

Tablo III.3'de görüldüğü üzere deniz aerosollerinin ortak özelliği sodyum elementinin geometrik ortalama konsantrasyonlarının biribirine yakın olmasıdır. Deniz atmosferinde sodyumun deniz tuzlarından kaynaklandığını gösteren en önemli veri, ölçülen sodyum konsantrasyonları ile yüzey rüzgar hızı arasındaki yüksek korelasyondur. Şekil III.12'de doğu Akdeniz aerosollerindeki sodyum konsantrasyonu ile yüzey rüzgar hızı arasındaki regrasyon eğrisi görülmektedir. Gözlenen sodyum konsantrasyonu yüzey rüzgar hızının artmasına bağlı olarak artıp azalmaktadır. Regresyon eğrisinin, rüzgar hızının sıfır olduğu noktada aerosollerdeki sodyum konsantrasyonunu gösteren ekseni kestiği noktadaki konsantrasyon değerinin sıfır olmadığı görülmektedir (bkz. Şekil III.12). Bu da sodyumun atmosferik aerosollerdeki tek kaynağının deniz tuzu olmadığını gösterir.



Şekil III.12. Doğu Akdeniz atmosferinde toplanan aerosol örneklerindeki sodyum konsantrasyonu ile yüzey rüzgar hızı arasındaki regrasyon eğrisi.

III.3. Doğu Akdeniz Aerosollerine Katkısı Olan Başlıca Kaynak Türleri

Akdeniz karalarla çevrili bir deniz olduğu için aerosol komposizyonunun, denizin yanısıra topraktan ve antropojenik kaynaklardan atmosfere neşr edilen emisyonların özelliklerini taşıdığı bir ön hipotez olarak kabul edilmiştir.

Bu çalışmada toplanan aerosollere katkıda bulunan bu kaynakların katkı değerlerinin belirlenmesi amacı ile bu kaynakların işaretleyici elementleri kullanılmıştır. Bu amaçla sodyum deniz kaynağının işaretleyici elementi, alüminyum ise alüminasilikat yapısındaki toz parçacıklarının işaretliyicisi olarak kullanılmıştır.

Daha önceki çalışmalarda yerkabuğunun ve denizin aerosollerdeki toplam eser element konsantrasyonlara katkısını belirlemek amacıyla yapılan hesaplarda bu her iki kaynağında değişmiyen oranlarda eser element içerdikleri varsayılmıştır (Rahn, 1976; Schneider, 1987; Chester et al., 1993). Bu araştırmacılar, topraktaki eser element:Al oranını kullanıp toprakların aşınmasıyla atmosfere atılan aerosollerin toplam aerosol yükü üzerindeki katkısını bulurken, denizlerdeki eser element:Na oranını kullanarak denizlerden atılan aerosollerin katkısını belirlemişlerdir. Aynı yöntem kullanılarak bu çalışmada toplanan aerosollerdeki eser elementlere denizin ve toprağın katkısı hesaplanmıştır. Literatürde deniz ve toprağın eser element komposizyonunu ile ilgili çeşitli derlemeler vardır. Bu çalışmada Taylor (1964) tarafından derlenmiş global kayaç ile Martin and Whitfield (1983) tarafından derlenmiş deniz suyu eser element komposizyonları kullanılmıştır. Toprak katkısı belirlenirken aerosollerde ölçülen Al elementinin % 100 ünün topraktan kaynaklandığı varsayılmış ve toprak için verilen sabit eser element:Al oranları kullanılarak aerosollerde ölçülen diğer elementlerin topraktan kaynaklanan miktarları belirlenmiştir.

Genellikle deniz atmosferinde yapılan çalışmalarda sodyum % 99 oranında deniz tuzundan gelmektedir (Arimato et al., 1987). Ancak Dulac et al. (1987) Akdeniz gibi yöresel denizlerde toz parçacıklarından kaynaklanan sodyumun da ihmal edilemiyecek kadar katkıda bulunduğunu göstermiştir. Bu çalışmada örnekler kara istasyonundan toplanıldığı için bu etkinin daha fazla olması beklenir. Bu nedenle, her örnekteki denizden gelen sodyum miktarı (Na_{mar}), gözlenen sodyum ve aluminyum konsantrasyonları (Na_{air} ve Al_{air}) ve Taylor (1964) global kayaç komposizyonundaki aluminyum ve sodyum konsantrasyonları kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$Na_{mar} = Na_{air} - \left\{ Al_{air} \left(\frac{Na}{Al} \right)_{crust} \right\} \quad \text{.....(1)}$$

Toprak ve deniz tuzu parçacıklarının aerosollerde ölçülen eser elementlere katkısı her örnek için aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$X_{crust} = Al_{air} \left(\frac{X}{Al}\right)_{crust} \ldots\ldots(2)$$

$$X_{sea} = Na_{mar} \left(\frac{X}{Na}\right)_{sea} \ldots\ldots\ldots(3)$$

Bu eşitliklerde X_{crust} toplanan örnekteki X elementinin topraktan kaynaklanan fraksiyonunu gösterirken X_{sea} toplanan örnekteki X elementinin denizden kaynaklanan fraksiyonunu göstermektedir. Ayrıca $(X/Al)_{crust}$ yerkabuğundaki X elementinin aluminyuma oranını gösterirken $(X/Na)_{sea}$ denizdeki X elementinin sodyuma oranını göstermektedir.

Elementlerin topraktan (X_{crust}) ve denizden (X_{sea}) kaynaklanan fraksiyonların toplamının gözlenen toplam konsantrasyonlarından çıkartılmasıyla elde edilen fraksiyonun hangi kaynaktan atmosfere neşr edildiği belirsizdir. Bu belirsiz kaynağın antropojenik veya tanımlanamamış doğal lokal emisyonlar olabileceği kabul edilmiştir. Tablo III.4.'te toprak, deniz ve açıklanamayan kaynakların toplam konsantrasyonlara katkı yüzdeleri her element için verilmiştir.

Tablo III.4. Doğu Akdeniz atmosferinde gözlenen eser element konsantrasyonlarına başlıca kaynak türlerinin yüzde katkısı.

Elementler	Toprak	Deniz	Diğer
Al	100	-	-
Fe	53	-	47
Mn	65	-	35
Ni	15	-	85
Cr	16	-	84
Co	55	-	45
V	21	-	79
Zn	5	-	95
Pb	0.7	-	99.3
Cd	1.9	-	98.1
Ca	15	5	80
Na	22	78	0
Mg	21	23	56

Tabloda görüleceği üzere toz parçacıklarından kaynaklanan sodyumun tüm veri seti için hesaplanan ortalama değeri % 22 dir. Ancak Na / Al oranının 6 dan büyük olduğu seçilmiş veri seti için % 2 ye düşerken Na / Al oranının 3 ten küçük veri seti için % 37 ye

çıktığı görülmüştür. Bu çalışmada ölçülen eser elementlerden sadece kalsiyum ve magnezyuma deniz katkısı görülmüştür. Çinko, kadmiyum ve kurşunun aerosoller içerisindeki miktarlarına deniz ve toprağın katkısı yoktur (bkz. Tablo III.4) ve bu elementler literatürde antropojenik emisyon kaynaklarının işaretleyicisi olarak kullanılmaktadır.

Toplam örnek sayısının %15' inde demir, manganez ve kobalt gibi elementlere toprak katkısı %100 iken kalan %85' inde diğer kaynaklarında etkisi vardır.

III.4. Doğu Akdeniz'de Gözlenen Konsantrasyonların Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması

Atmosferik çalışmalar global, bölgesel ve yöresel olarak üç ölçekte yapılmaktadır. Her düzey için eser element verilerinin değerlendirilmesi farklı olmaktadır. Örneğin eser element konsantrasyonları, yöresel düzeyde hangi kaynakların gözlenen kirlilik miktarına katkıda bulunduğunu anlamakta (Borbely-Kiss et al., 1990), bölgesel ölçekte özellikle çöl tozu taşınım mekanizmalarının belirlenmesinde (Bergametti et al., 1989b; Martin et al., 1990), global ölçekteyse metallerin biyogeokimyasal devinimlerinin incelenmesinde, aerosollerin potansiyel iklim değişikliklerine katkılarının anlaşılması amacıyla (Duce et al., 1983; Tegen et al., 1996) yaygın olarak kullanılır.

Erdemli' de toplanan örneklerin ilk bakışta bölgesel deniz atmosferini temsil ettikleri önceki bölümde gösterilmişti. Akdeniz'in gerçek yerini belirlemek için seçilen bazı elementlerin konsantrasyonları literatürdeki okyanus ve kapalı denizleri temsil eden değerlerle karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada kullanılan değerler Tablo III.5.' de verilmektedir.

Tabloda kullanılan değerlerden Duce et al. (1983) ve Arimoto et al. (1987) tarafından Pasifik okyanusundaki adalar üzerine kurulu istasyonlardan ölçülmüş olanlar karalardaki emisyon kaynaklarından uzak (karasal kaynaklardan 5000 km uzak) ve düşük konsantrasyon seviyelerini temsil etmektedir.

Kuzey Atlantik okyanusunda Buat-Menard and Chesselet (1979) tarafından gemiden alınan örneklerde ölçülen eser elementlerin konsantrasyon seviyeleri Pasifik okyanusu için verilenlerden yüksektir. Bunun nedeni örneklerin toplandığı bölgelerin, Pasifik okyanusunda platform olarak kullanılan adaların posizyonuna nisbeten karalara daha yakın olması dolayısı ile atmosfer ile karalardan aerosol taşınımına daha uygun olmasıdır. Aradaki fark büyük ölçüde atmosferik taşınım sırasında aerosoller üzerinde etkin olan çökelme (kuru ve yaş) mekanizmalarıyla açıklanabilinir. Aerosollerin Pasifikteki adalar gibi kaynaklardan uzak bölgelere ulaşabilmesi için binlerce kilometre yol katedmesi gerekmektedir. Bu global ölçekte taşınım sırasında yaş ve kuru çökelme mekanizmaları aerosolleri atmosferden uzaklaştırdığından parçacıklar örnek toplama noktasına ulaştığında geriye çok az bir miktarı kalmış olmaktadır. Buna karşılık kapalı denizlerde emisyon kaynakları çok yakın olmasa da,

aerosollerin örneklerin toplandığı noktaya ulaşmak için katetmeleri gereken mesafe çok daha kısa olduğundan, kuru ve yaş çökelme yoluyla atmosferden uzaklaşan parçacık miktarı daha az olmakta ve bunun sonucu olarak ölçülen konsantrasyonlar yüksek olmaktadır.

Tablo III.5. Temsili bölgelerin aerosollerinde gözlenen eser elementlerin geometrik ortalama konsantrasyonları (ng m^{-3}).

Element	Açık Denizler			Kapalı Denizler	
	Tropikal Kuzey Pasifik (Enewetak)[1]	Tropikal Güney Pasifik (Samoa)[2]	Tropikal Kuzey Atlantik[3]	Kuzey Denizi[4]	Arap Denizi[5]
Al	21	0.72	160	219	1227
Fe	18	0.21	100	230.5	790
Mn	0.29	0.044	2.2	9.1	17
Ni	-	-	0.64	2.5	2
Cr	0.091	-	0.43	3.1	3
Co	0.0076	0.00037	0.08	0.19	0.38
Cd	0.0035	-	-	-	0.045
V	0.082	-	0.54	-	6.3
Zn	0.18	0.06426	4.4	26	10
Pb	0.12	0.01620	9.9	20	4.3

Referanslar; 1: Duce et al., (1983); 2: Arimoto et al., (1987);
3: Buat-Menard and Chesselet (1979);
4: Chester and Bradshaw (1991) (antropojenik kaynakların etkisi altında);
5: Chester et al., (1991a) (çöl bölgelerinin etkisi altında).

Endüstrileri çok gelişmiş ülkelerle çevrili Kuzey Denizinde Chester and Bradshaw (1991) tarafından yapılan ölçümler çinko ve kurşun gibi antropojenik elementlerin değerlerinin tablodaki diğer yöreler için verilenlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu bölgede son zamanlarda yapılan çalışmalar kuzey denizi aerosollerinin antropojenik fraksiyonundaki işaretleyici eser element konsantrasyonlarının oranlarının Avrupa kıtası üzerindeki antropojenik emisyonlardaki eser element oranlarına benzer olduğunu göstermiştir (Chester et al., 1994).

Arap Denizi Tablo III.5' de Kuzey Deniz'i ile birlikte kapalı denizler grubu altında verilmiş olmasına rağmen toprak kaynaklı işaretleyici elementlerin (Al, Fe) konsantrasyon değerleri Kuzey Deniz'i için verilenlere kıyasla yüksek antropojenik kaynaklı işaretleyici elementlerinin (Zn, Pb) ise düşük olduğu görülmektedir. Bu durum kapalı denizlerin aerosol komposizyonlarının etkisinde kaldıkları karasal kaynak türüne bağlı olarak farklılık gösterdiğini açıkca ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada ölçülen toprak kökenli demir ve alüminyum gibi elementlerin (bkz.Tablo III.1) ortalama konsantrasyon değerleri Arap Deniz'i atmosferinde ölçülen seviyelere benzerken kurşun ve çinko gibi antropojenik kökenli elementlerin değerleri Kuzey Deniz'inde ölçülen değerler seviyesindedir. Bu da bizi kapalı bir deniz olan doğu Akdeniz atmosferinin, çevresindeki karalar üzerindeki toprağın aşınmasıyla oluşan toz parçacıklarının ve antropojenik emisyonların etkisi altında olduğu yargısına götürmüştür.

Erdemli istasyonunda ölçülen eser element konsantrasyonlarının Akdeniz'de yapılan diğer araştırmalarda elde edilen veri setleri ile karşılaştırılması bu denizin batısı ve doğusu üzerindeki atmosferik aerosollerin komposizyonları arasındaki olası farkları göstermek açısından önemlidir.

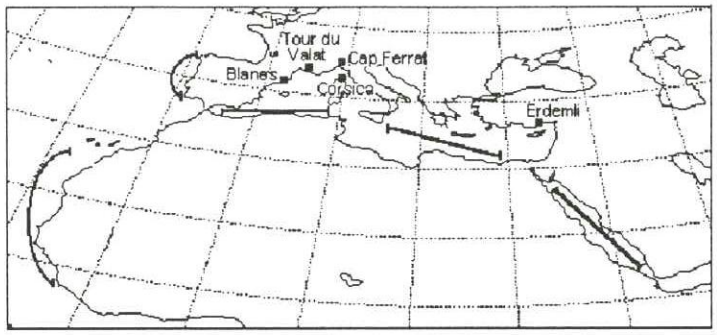
Tablo III.6. Akdeniz'de diğer kara istasyonlarında ve gemilerden toplanmış aerosollerin (kara istasyonlarının konumları ve denizden toplanan örneklerde geminin izlediği rota Şekil III.13' deki harita üzerinde verilmiştir) eser element konsantrasyonlarının geometrik ortalamaları sunulmuştur.

Tablo III.6. Akdeniz ve çevresindeki kara istasyonlarından toplanan aerosol örneklerinde (örnekleme lokasyonları Şekil III.13'de verilmiştir) gözlenen eser elementlerin geometrik ortalama konsantrasyonları (ng m^{-3}).

Antropojenik emisyonların toplam konsantrasyonlara yüzde katkısı parentez içinde verilmiştir.

	Erdemli[1]	Blanes[2] Cap Ferrat[3]	Tour du Valat[4]	Corsica[5]	Akdeniz[6]
Al	680	390	370	380	168	936
Fe	685(32)	316(16)	320(21)	275(6)	144(21)	707(10)
Mn	12.6(41)	10(57)	11(63)	13(68)	5.3(65)	16(36)
Ni	5.6(89)	5.5(94)	2.8(88)	-	-	4.2(80)
Cr	8.5(90)	1.8(74)	2.5(82)	-	-	3.1(64)
Co	0.40(48)	0.20(41)	-	-	-	-
Cd	0.19	0.60	0.36	0.51	-	0.17
Zn	19	50	41	60	19	12
Pb	30	50	58	56	16	10.5

Referanslar; 1: Bu çalışma; 2: Chester et al., (1991b);
3: Chester et al., (1990b); 4: Guieu (1991b); 5: Bergametti et al., (1989a);
6: Chester et al., (1993).



Şekil III.13. Akdeniz kıyısında karadan aerosol örneklemesi yapan istasyonlar. Chester et al.(1993) tarafından denizde yapılan örneklemeler için geminin rotası harita üzerinde verilmiştir.

Batı Akdeniz kıyılarında EROS-2000 projesi çerçevesinde gerçekleştirilen atmosferik çalışmalar nitelik açısından Erdemli istasyonunda yapılan çalışmaya benzemektedir. Erdemli istasyonundan elde edilen veri seti ile batı Akdeniz'de kara istasyonlarından elde edilen veri seti arasındaki en göze çarpan farklılık Erdemli aerosollerindeki alümünyum ve demir gibi toprak kaynaklı elementlerin yüksek kadmiyum, çinko ve kurşun gibi antropojenik kaynaklı elementlerin ise düşük ortalama konsantrasyon değerleri göstermesidir. Ayrıca Chester et al. (1993) tarafından Akdeniz'den gemilerle toplanan aerosollerdeki eser element konsantrasyonları ortalamaları krom, nikel ve kurşun haricinde Erdemli istasyonu için verilen değerlerle uyumludur.

Kurşun motorlu taşıtlardan kaynaklandığından noktadan ziyade bölgesel emisyon dağılımı gösterir. Avrupa'da taşıtlarda katalitik konverter gün geçtikçe artmakta ve bunun sonucu olarakta kurşunsuz yakıt kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu önlemin Avrupa'da atmosferdeki kurşun konsantrasyonlarında düşüşe neden olduğu gösterilmiş (Nicolas et al., 1992) olmasına rağmen batı Akdeniz için verilen ortalama kurşun değerleri bu tip önlemlerin henüz çok yaygınlaşmadığı doğu Akdenizinkinden yüksektir. Yalnızca Chester et al. (1993) tarafından Akdeniz'de gemiden ve Korsika adasında Bergametti et al. (1989a) tarafından toplanan örneklerdeki ortalama kurşun konsantrasyonları Tablo III.6'da verilen diğer kıyı istasyonları değerlerine nisbeten daha düşüktür. Bu durum atmosferdeki kurşun

konsantrasyonlarını, uzun menzilli taşınımdan ziyade lokal trafik emisyonunun etkilediği sonucunu doğurmaktadır.

Erdemli istasyonunda alüminyum ve demir gibi toprak kökenli elementlerin konsantrasyon değerleri batıdaki kara istasyonları verilerine kıyasla daha yüksek gene topraktan büyük ölçüde etkilenen manganez değerlerinin birbirine yakın olduğu Tablo III.6' da dikkati çeken bir noktadır.

Manganezin atmosferdeki aerosoller içerisindeki konsantrasyon değerleri toprak kaynaklı olabildiği gibi, ferromanganez endüstrisinden de fazla miktarda atılmaktadır. Pacyna et al. (1984) tarafından gerçekleştirilen emisyon envanteri çıkarma çalışmasında manganezin topraktan kaynaklanan miktarının antropojenik emisyonlardan kaynaklanan miktarının global ölçekte 24 katı olduğu bulunmuştur.

Manganezin atmosferdeki konsantrasyonlarına toprak aerosolleri önemli ölçüde katkıda bulunduğundan dolayı toprak kaynaklı olmayan fraksiyonunun belirlenebilmesi için topraktan gelen miktarın toplam konsantrasyonlardan çıkartılması gerekmektedir.

Atmosferik aerosollerde ölçülen herhangi bir elementin konsantrasyonunun (Matm) toprak kökenli olmayan fraksiyonunu (M) aşağıdaki eşitlikten bulunmuştur.

$$\text{Excess M} = M_{atm} - \left[\left(\frac{M}{Al} \right)_{crust} \times Al_{atm} \right]$$

Yukarıdaki eşitlikte kullanılan (M/Al)crust oranı Taylor (1964) ün verdiği global toprak komposizyonu cetvelinden alınmıştır. Aslında aerosollerdeki eser element konsantrasyonlarının toprak kökenli olmayan fraksiyonunun hesaplanabilmesi için örneklerin toplandığı yöredeki toprakların elemental komposizyonunun iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu pratikte hiç bir zaman elimizde tam olmayan bir bilgidir. Çünkü bir istasyonda örneklerin toplandığı sırada hava kütlelerinin çok farklı bölgelerden geçerek reseptör bölgesine ulaştıkları bilinmektedir. Bütün bu bölgelerdeki toprakların element komposizyonlarını bilmek mümkün değildir. Bu nedenle, örnek toplama noktasına katkıda bulunan değişik toprak türlerini karakterize etmek yerine, çalışmada global toprak komposizyonu kullanılmıştır.

Bu yöntemle yapılan hesaplama sonuçları göstermiştirki Tablo III.6 'daki ortalama manganez konsantrasyonları tüm kara istasyonlarında benzer değerler gösterirken parentez içinde verilen ve toplam konsantrasyonun yüzdesi biçiminde ifade edilmiş olan antropojenik kaynaklı manganez fraksiyonu Erdemli istasyonunda batıdaki benzer kara istasyonlarının değerlerinden düşüktür. Yani aerosollerde ölçülen manganez konsantrasyonlarına Erdemli istasyonunda topraktan kaynaklanan toz emisyonunun katkısı daha fazla iken batıdaki kara istasyonlarında antropojenik emisyonların katkısı daha fazladır. Çünkü bu çalışmada topraktan kaynaklanan fraksiyonun toplam konsantrasyondan çıkartılması ile elde edilen eser

element miktarlarının lokal ya da uzun menzilli taşınımla örnekleme bölgesine ulaşan antropojenik emisyonlardan kaynaklandığı kabul edilmiştir.

Batı Akdeniz'in kuzeyi endüstrileşmiş ülkeler (Fransa, İtalya) ile çevrili iken doğu Akdeniz'in kuzeyi endüstrisi tarıma dayalı ülkeler (Türkiye, Yunanistan) ile çevrilidir. Bu da doğu Akdeniz'in kıyısal bölgelerindeki atmosferin batıya nisbeten daha az antropojenik emisyonların etkisinde olduğunun göstergesidir.

Tablo III.6' da sunulan kadmiyum, çinko ve kurşunun aerosollerde ölçülen geometrik ortalamala değerleri, Erdemli istasyonunda batı Akdenizdeki diğer kara istasyonlarına nisbeten daha düşüktür. Ayrıca bu elementlerin gözlenen konsantrasyonlarına antropojenik emisyonların katkısı tüm istasyonlar için % 100 olarak hesaplanmış olduğu için anılan elementlerin Akdeniz atmosferindeki antropojenik emisyonların işaretleyicisi (izleyicisi) olduğu kabul edilmiştir.

Tablo III.6'daki diğer bir ilginç sonuç ise toprak kökenli olan demir elementinin Erdemli istasyonundaki ölçümlerden hesaplanan toplam konsantrasyonun antropojenik fraksiyonunun yüzdesi tabloda diğer kara istasyonları için verilen değerler arasında en yüksek olanıdır. Al-Momani (1995b) tarafından Antalya'da bulunan kara istasyonundan toplanan yağmur sularında ölçülen demirin % 35 'inin antropejenik emisyonlardan kaynaklandığı hesaplanmıştır. Bu değer Erdemli istasyonu için Tablo III.6' da verilen % 32 değeriyle uyumludur.

Erdemli istasyonunda gözlenen yüksek krom ve nikel değerlerine doğu Akdeniz kıyılarını çevreleyen dağlık bölgedeki kayaçların rüzgarlarla aşınmasından atmosfere neşr edilen tozların neden olduğu varsayılmıştır. Aslaner (1973) ve Tolun and Pamir (1975) bu tip kayaçların krom ve nikelce zenginleşmiş olduklarını ve Türkiye'nin güney kıyılarında bu kayaç türlerinin bol olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Guerzoni et al. (1989) Adriyatik denizinden toplanan aerosol örneklerindeki yüksek krom ve nikel değerlerini, Balkanlar'daki bu elementlerce zengin ofiyolotik minerallerin (bazaltik kayaçlar) rüzgarlarla aşınması sonucunda atmosfere toz neşr etmesiyle açıklamıştırlar.

Ayrıca Tablo III.6 'da Erdemli istasyonu için verilen yüksek demir değerlerine de gene bu tip kayaçların aşınması ile atmosfere neşr olan lokal tozların neden olabileceği düşünülmüştür. Çünkü bazaltik kayaç türlerindeki demir miktarı global kayaçlar için verilen değerlerden yüksektir. Bu sonuçlar göstermiştirki lokal toprakların eser element komposizyonlarının belirlenmesi bu sorunlara açıklık getirilmesi açısından elzemdir.

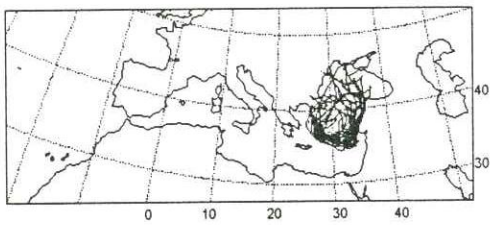
III.5. Doğu Akdeniz'de Gözlenen Aerosol Komposizyonlarına Hava Kütlelerinin Sektörel Katkıları

Bölüm III.2'de Nisan 1992 döneminde toplanan aerosol örneklerinin eser element komposizyonlarındaki ani değişimlerin, lokal yağmurların atmosferi yıkamasının yanısıra örneklere karşı gelen hava kütlelerinin kaynaklarının değişmesi ile açıklanabildiği gösterilmiştir.

Bu bölümde NW ve SW sektörlerinden kaynaklanan hava kütlelerine karşı gelen örneklerdeki karakteristik eser element komposizyonlarının mevsimsel bazda belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu tip bir sınıflandırma ile aerosollerin atmosfere neşr edilmesinin zaman içerisindeki olası değişiminin belirlenmesi mümkün olacaktır. Bu amaç doğrultusunda NW ve SW sektörlerinin seçilme nedeni doğu Akdeniz'e ulaşan hakim hava kütlelerinin bu sektörlerden olmasıdır.

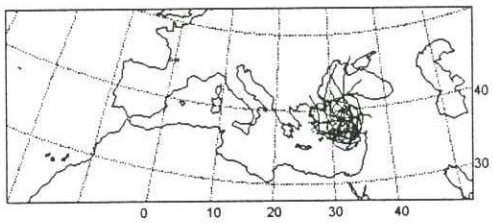
NW veya SW sektörlerinden gelen hava kütlelerinin etkisinde kalan örnekleri seçerken 900 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri incelenmiştir. Örnekleme yer seviyesinde gerçekleştirildiği için en uygun seviyenin bu olduğuna karar verilmiştir. Gene Nisan 1992'deki örneklere karşı gelen hava kütlelerinin incelendiği bölümde gösterildiği üzere Erdemli'ye ulaşan bir hava kütlesinin farklı barometrik basınçlarda farklı bölgelerden kaynaklanabilmektedir. Dolayısı ile bu bölümde önce 900 hPa da Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri incelenerek ön bir gruplama yapılmıştır. Daha sonra seçilen bu örneklere karşı gelen 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınçta Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri de incelenmiştir. Ve bu seviyelerde ulaşan hava kütleleri aynı örnekte NW veya SW sektörlerinden farklı sektörlerden kaynaklanıyor ise gruplamanın dışında tutulmuştur. Ayrıca bu sektörlerden olası uzun mesafeli taşınımın Erdemli aerosollerindeki eser element komposizyonuna katkısını belirlemek amacıyla hava kütleleri katettikleri mesafeye göre tekrar gruplara ayrılmıştır.

Şekil III.14'te NW sektöründen kaynaklanan hava kütlelerine karşılık gelen karakteristik eser element konsantrasyonları mevsimsel bazda gösterilmiştir. Şekil III.14a.'da NW sektöründen kısa mesafe katederek Erdemli'ye ulaşan batı Anadolu kaynaklı aerosollerin ortalama eser element konsantrasyonları ve standart sapmaları gösterilmiştir.



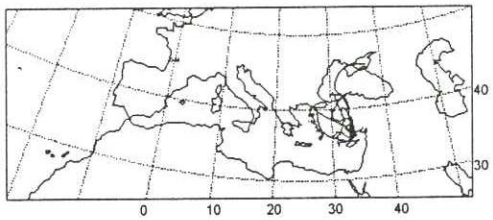
Yaz

n=35
Ca:5715±4000 Mg:1730±795 Na:4760±2390
Al:1020±335 Fe:1075±333 Mn:23±7.1
Co:0.65±0.28 V:10±4.8 Ni:6.8±2.4 Cr:8.5±3.7
Zn:45±33 Pb:53±60 Cd:0.25±0.33



Kış

n=29
Ca:2340±1535 Mg:665±445 Na:1300±1500
Al:475±450 Fe:540±575 Mn:9.5±7.9
Co:0.40±0.55 V:8.9±8.0 Ni:5.5±3.0 Cr:10±7.5
Zn:20±16 Pb:37±33 Cd:0.20±0.12



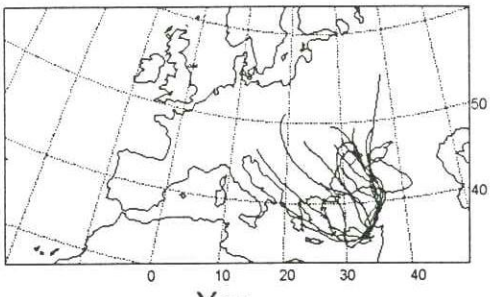
Geçiş mevsimleri

n=9
Ca:2530±925 Mg:814±498 Na:1205±930
Al:650±455 Fe:720±605 Mn:11±6.5
Co:0.39±0.28 V:6.4±3.8 Ni:4.5±2.8 Cr:14±8.9
Zn:25±15 Pb:100±220 Cd:0.23±0.1

(a)

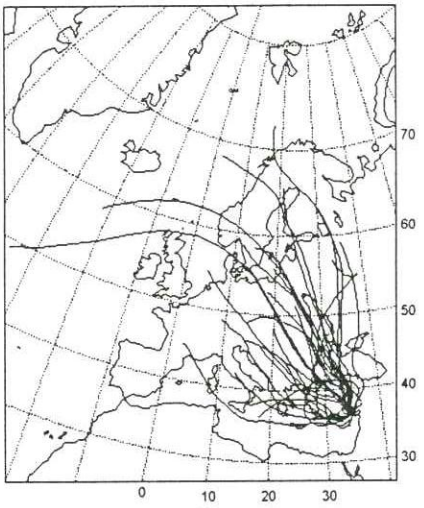
Şekil III.14. N-W sektöründen kaynaklanan hava kütleleri yörüngeleri ve karekteristik mevsimsel ortalama eser element konsantrasyonları (ng m^{-3}).

(a) Batı Anadolu; (b) Avrupa



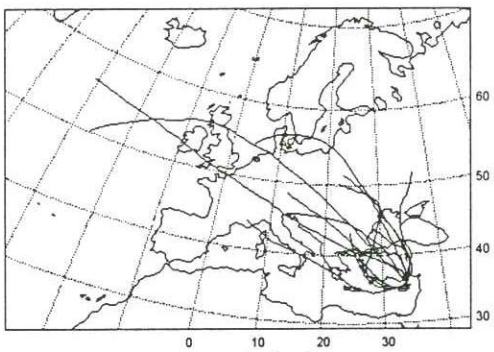
Yaz

n=16
Ca:6470±4580 Mg:2000±975 Na:3465±2320
Al:1420±440 Fe:1360±530 Mn:21±8.5
Co:0.69±0.36 V:11±7.1 Ni:7.0±3.0 Cr:12±5.7
Zn:30±20 Pb:75±85 Cd:0.69±0.91



Kış

n=31
Ca:2170±1395 Mg:815±470 Na:2330±2025
Al:380±344 Fe:400±255 Mn:7.7±5.2
Co:0.35±0.31 V:8.0±3.9 Ni:4.5±2.4 Cr:12±8.6
Zn:15±11 Pb:37±38 Cd:0.25±0.22



Geçiş mevsimleri

n=14
Ca:3000±1995 Mg:1085±500 Na:1410±980
Al:635±440 Fe:765±730 Mn:15±12
Co:0.36±0.27 V:7.2±4.6 Ni:6.4±3.8 Cr:12±10
Zn:23±11 Pb:80±105 Cd:0.21±0.19

(b)

Şekil III.14.'ün devamı.

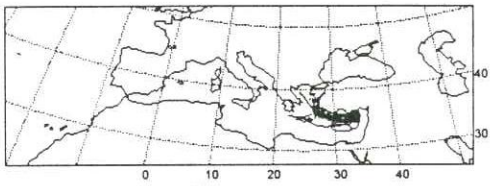
NW sektöründen kaynaklanan hava kütleleri örnekleme noktasına ulaşmadan geçirdikleri son üç gün içerisinde kısa mesafe katetmiş iseler batı Anadolu'dan, uzun mesafe katetmişler ise Avrupa'dan doğu Akdeniz'e aerosol taşıma potensiyeline sahiptirler. Şekilde verilen ortalama eser element konsantrasyonlarından da görüleceği üzere NW sektörünün kısa ve uzun mesafeli hava kütlelerinin ortalama aerosol komposizyonları mevsimsel değişim gösterirken aynı mevsim içerisinde birbirine benzemektedir. Dolayısı ile NW sektöründen kaynaklanan hava kütlelerindeki eser elementler lokal kaynaklı olup, elementlerin ortalama konsantrasyonlarının yüksek standart sapmasının nedeni aerosollerin yaş/kuru çökelme mekanizmalarının etkisinde kalarak atmosferden ayrılması ve yer seviyesindeki rüzgarların hızı ve yönü ile ilgilidir.

SW sektöründen kaynaklanan kısa hava kütleleri Akdeniz üzerinden geçerek Erdemli'ye ulaşmaktadır (bkz. Şekil III.15). Denizden kaynaklanan hava kütlelerindeki eser element komposizyonları yazın en yüksek seviyede iken geçiş ve kış mevsimlerinde azalma göstermiştir. Bu da tamamiyle kış ve geçiş mevsimlerinde etkin olan yağışlarla aerosollerin atmosferden yıkanması ile ilintilidir. Yaz mevsiminde toprak kaynaklı alüminyum ve demir gibi elementlerin deniz yönünden gelen hava kütleleri içerisinde yüksek olması şaşırtıcı bir durum gibi gözükmesine rağmen bölgenin meteorolojisi ile açıklanabilmiştir. Karalar ve denizlerin ısı kapasiteleri arasındaki farktan dolayı sıcak yaz aylarında, gece ve gündüz arasındaki ısınma/soğuma dereceleri farklıdır. Kara ve deniz arasındaki ısı farkı havanın karalardan denize ve denizden karaya sirküle olmasına neden olur. Ve bu sirkülasyon esnasında karalar üzerindeki toprak orijinli aerosoller deniz üzerine taşınırlar.

SW sektöründe doğu Akdeniz için uzun mesafeli aerosol taşınımına elverişli en önemli potensiyel kaynak türü kuzey Afrika çöllerinden atmosfere neşr olan alümina-silikat yapısındaki toz parçacıklarıdır. Geçiş mevsimlerinde kuzey Afrika üzerinden kaynaklanan bir kaç örnek dışında SW sektöründen kaynaklanarak 900 hPa barometrik basınç seviyesinde Erdemli'ye ulaşan uzun mesafeli taşınıma rastlanmamıştır.

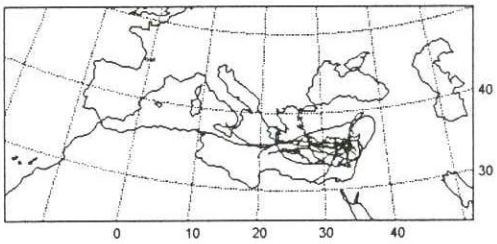
Guerzoni et al. (1992) Akdeniz'deki Sardunya adasında topladıkları aerosol örneklerinden elde ettikleri veri setini meteorolojik bulgular ışığında incelemeleri sonucunda göstermiştirler ki atmosferde askıda bulunan toz miktarının ortalama 30 $\mu g\ m^{-3}$ seviyesine ulaşması, bölgeye Sahra Çölü tozlarının taşındığının jeokimyasal izidir. Toprağın aşınmasıyla meydane gelen toz parçacıklarının kimyasal yapısının toprakla aynı olduğunu kabul eden Chester et al. (1991a)' ın verdiği Al:toz oranını 0.08 kabul edilmesi sonucunda, 30 $\mu g\ m^{-3}$ toz değerine karşılık gelen Al konsantrasyonu 2500 $ng\ m^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Buna göre bu çalışmada çöl bölgelerinden uzun mesafeli toz taşınımının jeokimyasal işaretleyicisi olarak 2500 $ng\ m^{-3}$ Al konsantrasyonu kabul edilmiştir.

ODTÜ-DBE KÜTÜPHANESİ
METU - IMS LIBRARY



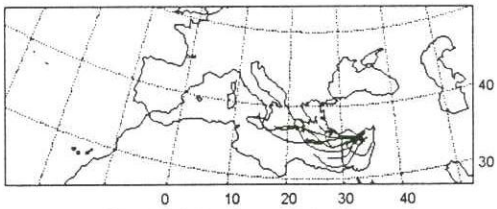
Yaz

n=18
Ca:5350±2935 Mg:1880±520 Na:4050±1770
Al:920±425 Fe:930±395 Mn:19±7
Co:0.69±0.28 V:11±4.5 Ni:5.3±1.7 Cr:10±5.1
Zn:40±20 Pb:40±32 Cd:0.45±0.36



Kış

n=18
Ca:1855±1065 Mg:795±415 Na:2325±3380
Al:415±270 Fe:500±300 Mn:8.9±5.5
Co:0.30±0.23 V:8±4.4 Ni:4±2.6 Cr:8.7±8.7
Zn:17±15 Pb:30±27 Cd:0.19±0.13



Geçiş Mevsimleri

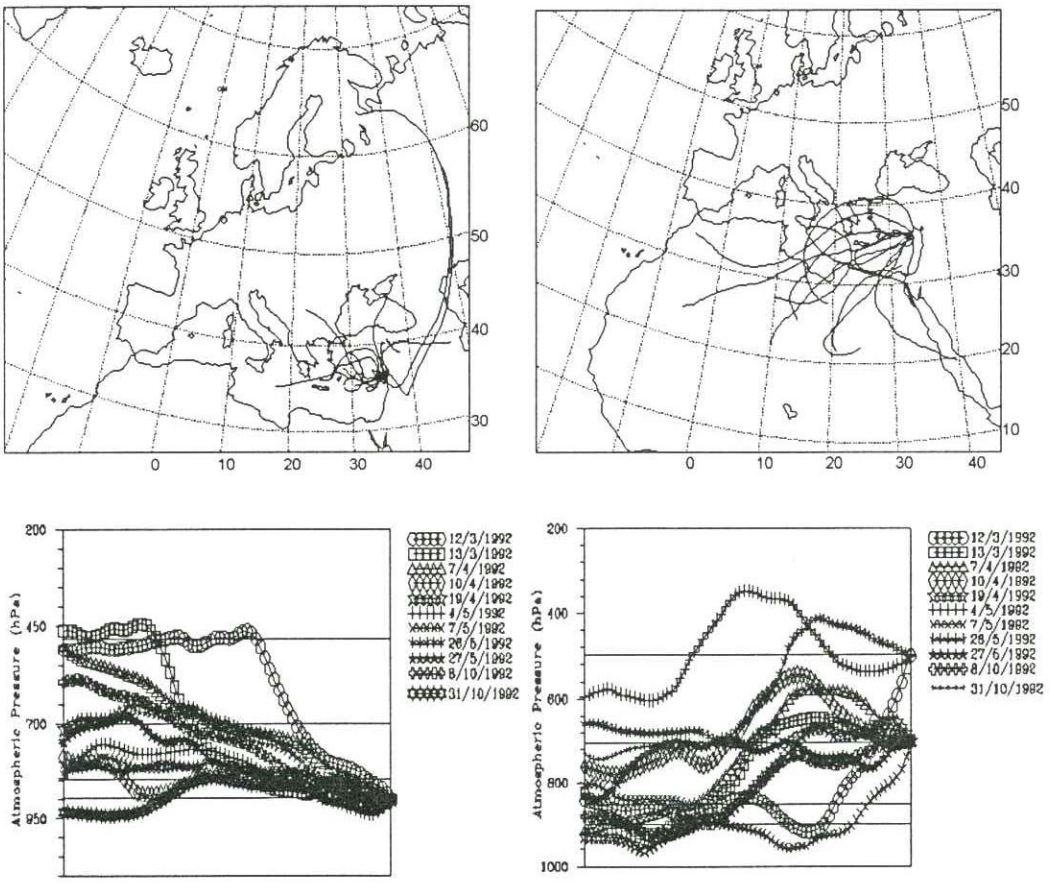
n=11
Ca:2250±1650 Mg:980±535 Na:2785±2125
Al:350±170 Fe:290±258 Mn:4.4±2.5
Co:0.23±0.13 V:3.1±2.2 Ni:3.3±1.6 Cr:6.1±4.4
Zn:7.5±2.9 Pb:27±38 Cd:0.09±0.07

Şekil III.15. S-W sektöründen kaynaklanan hava kütleleri yörüngeleri ve karekteristik mevsimsel ortalama eser element konsantrasyonları (ng m^{-3}).

1991 Ağustos ve 1992 Aralık ayları arasında toplanan örneklerden, geçiş mevsimleri dönemine ait toplam on bir örnekte Al konsantrasyonunun 2500 den büyük olduğu gözlenmiştir. Bu örneklere karşı gelen hava kütlelerinin yörüngelerinin incelenmesi göstermiştir ki;

Bu örneklere karşı gelen hava kütleleri yörüngeleri, Erdemli'ye ulaştıkları basınç seviyesine göre tek örnek için farklı bölgeleri kaynak göstermektedir. Seçilmiş on bir örneğin Erdemli'ye 900 hPa barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri farklı kaynak bölgelerini göstermektedir (bkz. Şekil.III.16a). Aynı örneklerin Erdemli'ye 700 ve 500 hPa

basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri ise kuzey Afrika üzerinden kaynaklanmıştır (bkz. Şekil III.16b). Hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketleri ise şekillerin altında gösterilmiştir. Erdemli'ye 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri sinoptik ölçekte yükselerek hareket ederken 900 hPa basınç seviyesinde ulaşanlar alçalarak hareket etmişlerdir.



(a) (b)

Ca:16344(5285-52840) Mg:6560(1465-16745) Na:6935(405-44960)
Al:6615(2675-14840) Fe:7350(1870-30390) Mn:76(11-190) Co:3(0.26-11) V:22(6.6-38)
Ni:20(5.7-45) Cr:26(4.8-60) Zn:45(12-170) Pb:90(20-365) Cd:0.32(0.06-0.58)

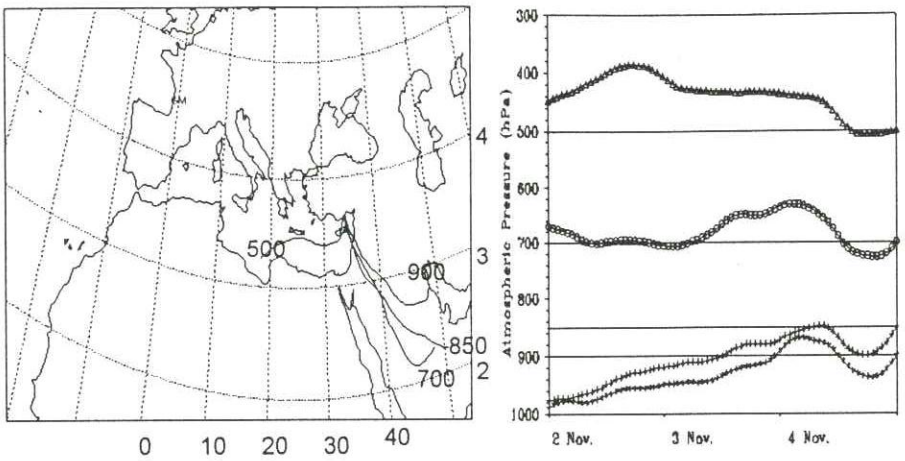
Şekil III.16. Kuzey-Afrika'dan kaynaklanan karekteristik hava kütleleri yörüngeleri ve aynı günlerde toplanan aerosol örneklerinin ortalama eser element konsantrasyonları (in ng m^{-3}). Hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketleri alttaki sekillerde gösterilmiştir.
(a) 900 hPa (b) 700 and 500 hPa

Erdemli'ye 900 hPa basınç seviyesinde ulaşan hava kütlelerinin kaynak bölgelerinden örnekleme bölgesine aerosol taşımaları mümkün değildir. 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde ulaşan hava kütleleri ise kuzey Afrika üzerindeki toz parçacıklarını atmosferin serbest bölgesine taşıyabilme potensiyeline sahiptirler. Bu günlere ait aerosol örneklerinde gözlenen yüksek eser element konsantrasyonları özellikle alüminyum ve demir gibi toprak kökenli elementlerin konsantrasyonları, çöl tozlarının atmosferik taşınımla doğu Akdeniz'e ulaştığının jeokimyasal göstergesidir.

Hava kütlelerinin düşey yönde Şekil III.16'da gösterildiği biçimde hareket etmesinin meteorolojik cephe sistemlerinin varlığına işaret ettiği ve bu tip cephe sistemleri ile kuzey Afrika'dan batı Akdeniz'e ve Avrupa'ya çöl tozlarının taşınabilindiği literatürde bulunan önceki çalışmalarda da gösterilmiştir (Reiff et al., 1986; Bergametti et al., 1989b; Martin et al., 1990; Dulac et al., 1992).

Yukarıda gösterilen bulgular ve Bölüm III.2'de Nisan 1992'de toplanan örneklerin tartışılması ile varılan kesin sonuç şu olmuştur. SW sektöründen uzun mesafeli çöl tozu taşınımının doğu Akdeniz aerosollerinin element komposizyonu üzerindeki etkisinin önemli olduğu gözlenmiş ve bölgeye uzun menzilli atmosferik taşınımla aerosol sağlayan yegane sektör olduğu gösterilmiştir.

Doğu Akdeniz bölgesine atmosfer ile çöl tozu taşıyabilen hava kütleleri kaynaklarına göre iki gruba ayrılmıştır (Yaalon and Ganor, 1979; Ganor et al., 1991). Bunlardan birincisi bizimde yukarıda gösterdiğimiz kuzey Afrika orijinli hava kütleleridir. Diğeri ise Arap Yarımadasından kaynaklanan hava kütleleridir. Doğu Akdeniz'in İsrail kıyısında yapılan bir çalışmada toplam 23 toz taşınım olayı incelenmiş ve bunlardan sadece birisinin Arap Yarımadasından diğerlerinin ise kuzey Afrika'dan kaynaklanan çöl tozları olduğu gösterilmiştir (Ganor et al., 1991). Erdemli'de bizim yürüttüğümüz çalışmanın, 1991 Ağustos ve 1992 Aralık aylarına ait döneminde ise yalnızca 3-5 Kasım 1992 tarihinde Arap Yarımadasından çöl tozu taşındığı görülmüştür. 4 Kasım 1992'de Erdemli'ye farklı barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin yörüngeleri ve 3-5 Kasım günleri toplanan örneklerin ortalama eser element komposizyonları Şekil III.17' de verilmiştir. Erdemli'ye 900 ve 850 hPa barometrik basınç seviyelerinde ulaşan hava kütlelerinin düşey yönde yükselerek hareket etmeleri sonucunda Arap Yarımadası üzerindeki çöl tozlarının doğu Akdeniz'e taşınması mümkün olmuştur. Bu tip atmosferik taşınım olayların izleyici parametresi olan eser element konsantrasyonlarındaki ani artış, SE sektöründen taşınan çöl tozlarının nadir de olsa bölgenin aerosol komposizyonu üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.



Ca:14180 Mg:3150 Na:1635 Al:6114 Fe:6470 Mn:66 Co:4.3 V:17 Ni:17 Cr:35
Zn:30 Pb:126 Cd:0.46

Şekil III.17. 4 Kasım 1992 günü Erdemli'ye 900, 850, 700 ve 500 hPa barometrik basınç seviyesinde ulaşan hava kütleleri yörüngeleri ve 3-5 Kasım tarihleri arasında toplanan aerosol örneklerinin ortalama eser elemment konsantrasyonları (ng m^{-3}). Şeklin sağında aynı hava kütlelerinin düşey yöndeki hareketleri verilmiştir.

III.6. Doğu Akdeniz Aerosollerinde Gözlenen Eser Elementlerin İstatistiki Metodlarla Kaynaklarının Belirlenmesi

III.6.a.Elementler Arasındaki Korelasyon İlişkisi

Atmosferdeki element konsantrasyonlarına katkıda bulunan kaynak türlerini belirlemek için sık kullanılan bir yöntem elementler arasındaki ilişkileri ortaya koyan korelasyon katsayılarının incelenmesidir. Korelasyon katsayıları, kaynaklar hakkında bazı hipotezlerin olması halinde bunların incelenmesi için yararlı olmakla birlikte, kaynaklar hakkında hiç bir bilgimiz olmadığı hallerde pek güvenilir değildir. Ayrıca, lineer korelasyon sabitleri otokorele (autocorrelated) olduğundan sadece bu katsayılara bakarak kaynaklar hakkında bir yargıya varmak doğru sonuç vermesi garanti olan bir yaklaşım değildir. Bu otokorelasyon problemi önemli olmakla birlikte, malesef benzeri çalışmalarda genellikle ihmal edilmektedir. Elementlerin kaynaklarının belirlenmesi için yapılacak daha sağlıklı uygulama faktör analizidir.

Doğu Akdeniz aerosollerine katkıda bulunan kaynaklar hakkında elementler arasındaki ilişki yardımıyla bilgi edinmek için Tablo III.7.'de gösterilen korelasyon matriksi oluşturulmuştur.

Tablo III.17. Elementler arasındaki korelasyon matriksi.

	Ca	Mg	Na	Al	Fe	Mn	Co	Ni	Cr	V	Zn	Pb	Cd
Ca	1	0.77	0.30	0.73	0.57	0.76	0.79	0.67	0.45	0.52	0.29	0.16	0.20
Mg		1	0.56	0.77	0.64	0.79	0.77	0.73	0.40	0.52	0.27	0.13	0.15
Na			1	0.08	0.08	0.15	0.24	0.19	0.04	0.04	0.18	0.03	0.02
Al				1	0.84	0.94	0.83	0.78	0.50	0.71	0.25	0.17	0.16
Fe					1	0.78	0.72	0.68	0.40	0.61	0.36	0.26	0.16
Mn						1	0.88	0.82	0.52	0.75	0.38	0.16	0.20
Co							1	0.79	0.54	0.68	0.27	0.16	0.17
Ni								1	0.63	0.74	0.33	0.35	0.21
Cr									1	0.65	0.20	0.31	0.16
V										1	0.31	0.29	0.27
Zn											1	0.16	0.34
Pb												1	0.13
Cd													1

Tablo III.'7de beklendiği gibi toprak kökenli Al elementi Fe, Co, V, Ca, Mg, Mn, Ni ve Cr elementleri arasında kuvvetli bir korelasyon olduğu görülmektedir.

Alüminyum ve çinko arasında görülen istatistiki açıdan anlamlı korelasyonu her iki elementin aynı kaynaktan atılması ile izah etmek mümkün değildir. Birbirleriyle ilşkisi pek beklenmeyen bu elementler arasındaki korelasyon, tek bir örneğe karşı gelen hava kütlelerinin atmosferin farklı yüksekliklerinde farklı kaynaklar göstermesi dolayısı ile atmosferik taşınım sırasında çeşitli kaynaklardan atılan emisyonların difüzyonla birbirine iyice karışması, kaynakların parmak izlerini takip etmeyi zorlaştırmakta ve taşınım mekanizmasına bağlı sahte korelasyonlar oluşturmaktadır.

Kalsiyum, Mg ve Na arasındaki manalı korelasyonlar bu elementlerin hem karadaki toprak hemde deniz tuzu emisyonlarından etkilendiğini göstermektedir.

Lokal kirletici kaynaklarının yakınında yapılan çalışmalarda elde edilen veri setlerinde elementler arasındaki korelasyonlar kaynakların parmak izlerini daha açık belirleyebilmektedir. Doğu Akdeniz'e atmosferik taşınım kompleks bir mekanizma ile olduğu için aerosoller içerisinde birbiriyle ilişkisi beklenmeyen elementler arasında korelasyonlar oluşmuştur.

III.6.b. Faktör Analizi

Faktör analizi kompleks matriks matematiği içeren bir varyans analizi isede çevre uygulamaları açısından faktör analizi programının kullanımının ve sonuçların ne anlama geldiğinin bilinmesi yeterlidir. En basit şekliyle faktör analizi aralarında ilişki olan elementleri mümkün olan en küçük sayıda faktörde (grup) toplar.

Bir çok örnekte ölçülen çok sayıda elementin bulunduğu bir veri setinde, elementlerin konsantrasyonları zamana karşı grafik olarak gösterildiğinde bazı elementlerin grafiklerinin birbirlerine çok benzedikleri, aynı örneklerde yüksek veya düşük konsantrasyonlar gösterdikleri görülür. Element konsantrasyonlarının birbirine benzer olması bu elementler arasındaki bir ilişkiden dolayıdır. Ya bu elementler aynı kaynaktan atılmışlardır yada atmosferde benzer bir taşınımla reseptör noktasına ulaşmışlardır. Çok bariz elementlerde bu ilişki gözle ortaya konulabilirse de, bir elementin birden fazla kaynaktan atmosfere atılması halinde gerek zamana karşı çizilen grafikler gereksede basit linear korelasyon sabitleri bu ilşkiyi ortaya koyamamaktadır.

Faktör analizi birbirleriyle bir nedenle ilişkili olan elementleri yada diğer kirletici parametreleri faktörler halinde toplayıp ilişkili olmayan diğer parametrelerden ayırmaktadır. Faktör analizi sonunda ortaya çıkan faktörler ilişkili element kümeleri halindedir. Elementleri aynı faktörde toplayan ilişki genellikle bu elementlerin aynı kaynaktan atılmasıdır. Faktör analizinde karşılaşılan en önemli dezavantaj sonuçların kalitatif olmasıdır. Verilerin işlemi sırasında konsantrasyonların normalize edilmesiyle indirgenmiş değişkenler elde edilmekte ve bütün matematik operasyonlar bu indirgenmiş değişkenlerle sürdürülmektedir. Normalizasyon sırasında konsantrasyon değerleri kaybolduğundan sonuçlar kantitatif olmamaktadır. Örneğin faktör analizi uygulanarak bir reseptör noktasına hangi kaynakların katkıda bulunduğu bulunabilirse de her kaynağın ne kadar katkısı olduğu hesaplanamaz.

Bu çalışmada "Statgraphic" paket programı kullanılarak eldeki veri setine faktör analizi uygulanmıştır. Elementlerin ortak faktörler altında gruplanabilmesi için "Varimax Rotation" uygulanmıştır.

Faktör analizi sonucunda, genel kaide olarak eigen değerleri birden büyük olan faktörler kaynak olarak açıklanır. Eigen değeri birden küçük olan bir faktörün veri seti içindeki varyansın açıklanabilmesine katkısı küçük olmakla birlikte eğer fiziksel bir mana taşıyor ise gruplamaya dahil edilebilinir.

Tablo III.8'de gösterilen dört faktör veri seti içerisindeki toplam varyansın % 80'ini açıklayabilmektedir. İlk üç faktörün eigen değerleri birden büyük dördüncü faktörün ise 0.923'tür. Kalsiyum, V, Co, Al, Fe, Mn, Ni, Cr ve Mg'un katkı değerlerinin yüksek olduğu birinci faktör ile veri seti içerisindeki varyansın % 53'ünü açıklamak mümkündür. Bu faktör topraktan kaynaklanan aerosol türünü temsil etmektedir. İkinci faktör toplam varyansın

%11'ini açıklamaktadır. Çinko ve kadmiyumun katkı değerinin yüksek olduğu bu faktör antropojenik bir emisyon türünü belirler. Erdemli bölgesinin kuzeyinde bulunan çinko ocağından atmosfere bu iki elementin birlikte emisyonu mümkündür. Sodyum, Mg ve Ca ün katkı değerlerinin yüksek olduğu üçüncü faktör deniz yüzeyinden atmosfere neşr olan deniz tuzu parçacıklarını temsil etmektedir. Kurşun, Cr, Ni ve V'un katkı değerlerinin yüksek olduğu dördüncü faktör ise toplam varyansın % 7'sini açıklamaktadır. Bu faktör enerji elde etmek için fosil yakıtların kullanılması ve taşıt araçlarından açığa çıkan emisyonları belirlemektedir.

Table III.8. Varimax rotasyon uygulanmış faktör matriksi.

	Factor Loading				
Variable	1	2	3	4	Communality
Ca	0.78	0.13	0.32	0.06	0.73
Na	0.08	0.06	0.96	-0.01	0.93
V	0.75	0.22	-0.11	0.34	0.74
Co	0.90	0.09	0.17	0.09	0.86
Al	0.96	0.07	0.003	0.04	0.93
Fe	0.82	0.16	-0.02	0.10	0.71
Mn	0.95	0.17	0.07	0.05	0.94
Ni	0.82	0.14	0.13	0.35	0.83
Cr	0.55	0.07	-0.05	0.54	0.60
Zn	0.22	0.75	0.17	0.09	0.65
Pb	0.07	0.09	0.02	0.91	0.84
Cd	0.09	0.84	-0.06	0.05	0.72
Mg	0.78	0.07	0.55	0.04	0.91
Eigenvalue	6.8	1.4	1.2	0.92	
Cumulative % of variance	53	64	73	80	

Tabloda son kolonda her element için verilen "communalities" değerleri ölçümü yapılan her elementin zaman içerisindeki değişiminin açıklanan bu dört faktörün temsil ettiği kaynak türleri ile açıklanabilen yüzdesi verilmektedir. Krom ve çinko haricindeki diğer elementlerin aerosollerdeki varyansının % 70'inden fazlası belirlenen bu dört kaynakla açıklanabildiği görülmüştür.

Aerosollerde ölçülen eser elementlere uygulanan korelasyon ve faktör analizleri sonucunda görülmüştür ki antropojenik ve doğal kaynaklardan atmosfere neşr olan elementlerin zaman içerisindeki değişimi birbiriyle uyumlu olabilmektedir. Bu da bölgesel

ölçekte yürütülen aerosol çalışmaları ile noktasal kaynakların etkisini göstermenin mümkün olmadığını göstermiştir.

III.7. Doğu Akdeniz Aerosollerindeki Eser Elementlerin Toprağa ve Denize Göre Zenginleşme Faktörleri

Akdeniz atmosferinde ve benzeri diğer bölgelerde, aerosol bileşenleri arasında bulunan iki kaynak, toprak ve deniz tuzu parçacıklarıdır. Bu iki kaynağın ölçülen element konsantrasyonlarına ne kadar katkıda bulunduğunun anlaşılması için toprağa ve denize göre zenginleşme faktörleri (EF) hesaplanmıştır.

Zenginleşme faktörleri, ilk olarak Zoller et al. (1974) ve Rahn (1976) tarafından atmosferik aerosol çalışmalarında kullanılmış bir çift normalizasyon tekniğidir. Bir X elementi için EF değeri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$EF(X)_{\text{aerosol-source}} = \frac{\left(\frac{X}{Ref.}\right)_{\text{aerosol}}}{\left(\frac{X}{Ref.}\right)_{\text{source}}},$$

Bu eşitlikte $EF(X)_{\text{aerosol-source}}$, toplanan örnekte X elementinin toprak yada deniz kaynağına göre zenginleşme faktörü, X/Ref ise X elementinin kaynağın işaretleyici elementine oranını göstermektedir. Aerosol örneğindeki bu oranın kaynaktaki aynı orana bölünmesi ile EF değeri hesaplanmaktadır.

EF değerlerinin hesaplanması esnasında elementlerin aerosoller içerisindeki komposizyonlarının kaynaklarındaki komposizyonları ile aynı olduğu kabul edilmiştir. Kayaçların eser element komposizyonları, toprak komposizyonlarına nisbeten daha çok analiz edildikleri için toprağa göre EF değerleri hesaplanırken literatürde genelde kayaçlar için derlenmiş eser element değerleri kullanılmıştır. Bu çalışmada hesaplanan EF değerlerininde literatürle karşılaştırılması esnasında kolaylık olması amacı ile gene literatürde yaygın olarak kullanılan Taylor (1964) tarafından derlenen 1:1 granit ve bazalt kayalar için verilen eser element komposizyonları kullanılmıştır.

Doğu Akdeniz'de rüzgarlarla aşınmaya elverişli olan kayaç türlerinin ultrabazik, bazik ve kireçtaşı olduğu belirlenmiştir (Ergin et al., 1988). Ayrıca bu lokal kayaç türleri içerisindeki Ca, Co, Cr, Ni ve Fe konsantrasyonlarının Taylor (1964) tarafından derlenen değerlerden yüksek olduğu görülmüştür.

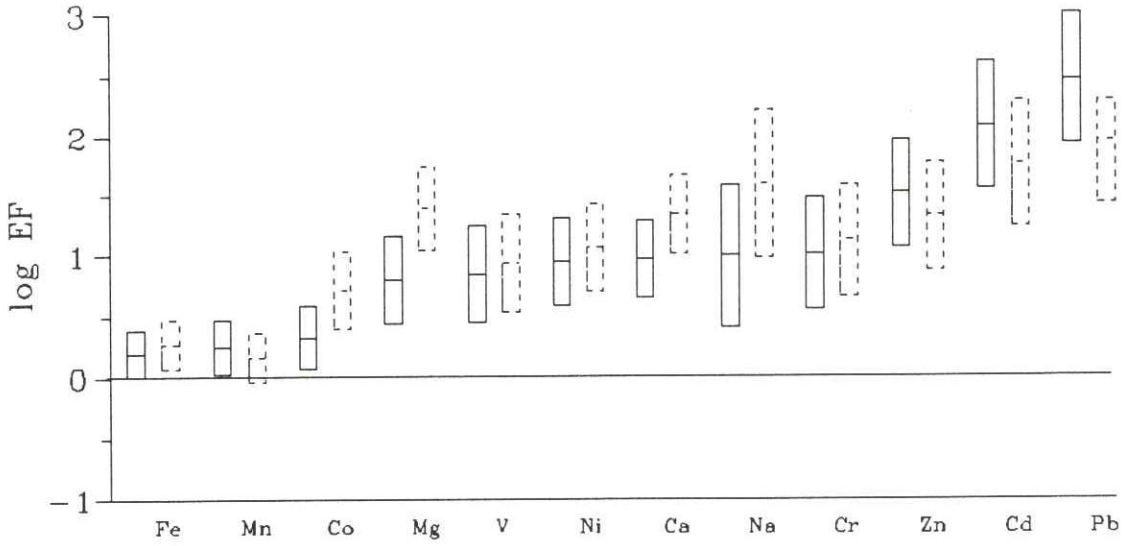
Eğer bir elementin toplanan örnekteki konsantrasyonu tamamen atmosferdeki alüminasilikat yapısındaki toz veya deniz tuzu parçacıkları ile açıklanabiliniyor ise bu element için EF değeri 1 olacaktır.

Toprağa göre zenginleşme faktörlerinin hesaplanırken lokal kayaçlar için verilen eser element komposizyonu yerine global komposizyonların kullanılması bazı elementlerin EF değerlerinde sahte zenginleşme görülmesine neden olabilmektedir. Aynı durum denize göre zenginleşme faktörlerinin hesaplanmasında da geçerlidir.

Dolayısı ile lokal kayaç ve deniz komposizyonu yerine global değerlerin kullanılması EF değerlerinde farklılıklara neden olabileceğinden EF değerleri onun üstünde olan elementler kaynaklarına göre zenginleşmiş sayılmıştır.

Erdemli'de toplanan örneklerde ölçülmüş olan elementlerin yer kabuğuna göre zenginleşme faktörleri hem Taylor'un (1964) global kayaçlar hem de Martin and Whitfield'in (1983) global toprak için derlediği eser element komposizyonları kullanılmıştır. Her iki derleme arasındaki en önemli fark kayaçlarda kalsiyum, magnezyum ve sodyum konsantrasyonlarının toprağa nisbeten daha fazla olmasıdır.

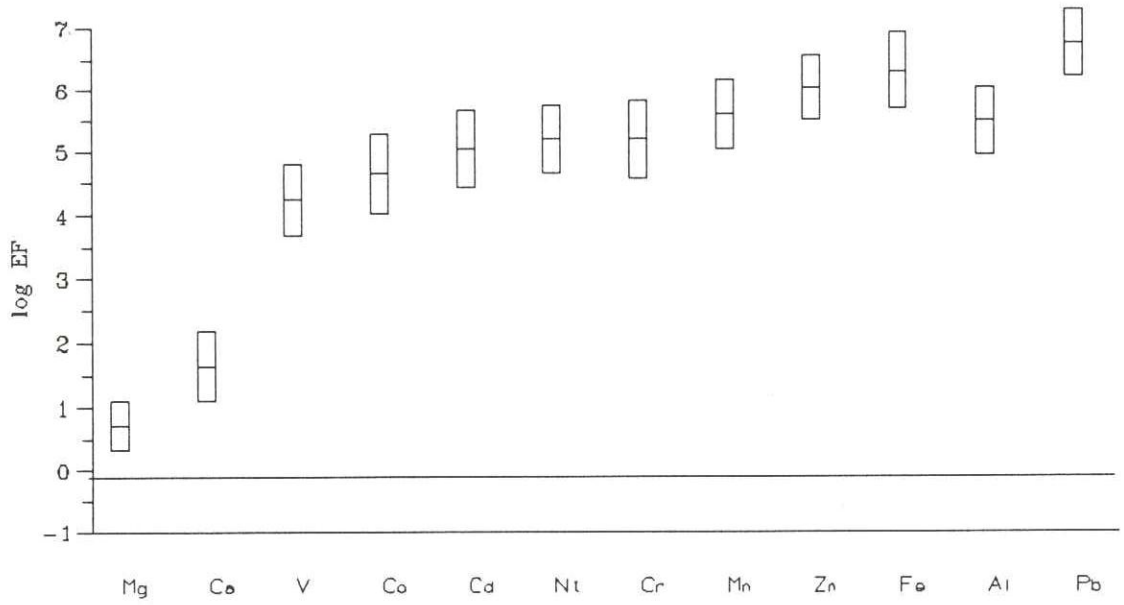
Erdemli'de ölçülmüş olan elementlerin zenginleşme faktörleri Şekil III.18'de verilmiştir. Global kayaç komposizyonuna göre hesaplanan değerler düz çizgilerle, global toprak komposizyonuna göre hesaplanan değerler ise kesik çizgilerle çizilmiştir. Elementlerin aerosoller içerisindeki konsantrasyonlarının log-normal dağılım gösterdiği Bölüm III.. de gösterilmişti. Log-normal dağılım gösteren değişkenlerin lineer kombinasyonundan elde edilen değerlerin de log-normal dağılım göstermesi beklendiği ve bu tip verileri geometrik ortalamaların daha iyi temsil ettiği bilindiği için Şekil III.18. oluşturulurken elementlerin EF değerlerinin geometrik ortalamaları ve standart sapmaları kullanılmıştır. Demir, Mn, Co, V, Ni ve Cr için hesaplanan zenginleşme faktörlerinin geometrik ortalamaları bir ile on değerleri arasındadır. Ancak, toprak kaynaklı bu elementlerin bazıları için antropojenik kaynaklarda olduğu bilindiğinden, özellikle bu elementler için bir ile on arasındaki EF değerleri kullanılan toprak komposizyonundaki belirsizlikten ziyade böyle antropojenik katkılardan dolayı olabilir. Gerçekte toprak kökenli olupta antropojenik kaynaklardan önemli ölçüde etkilenen en önemli elementler manganez ve vanadyumdur. Manganez, ferro-manganez endüstrisinden vanadyum ise petrol kökenli yakıtların yanması ile önemli ölçüde atmosfere atılmaktadır. Zenginleşme faktörleri onun altında olan diğer elementler arasında az da olsa zenginleşmeleri antropojenik kaynaklardan olabilecek başka elementler bulunabilse de, bunlar manganez ve vanadyum kadar etraflıca çalışılmadığından, görülen zenginleşmenin toprak komposizyonlarındaki farklılıklardan mı yoksa antropojenik emisyonlardan mı kaynaklandığını söylemek mümkün değildir.



Şekil III.18. Doğu Akdeniz aerosollerinde gözlenen elementlerin yerkabuğuna göre zenginleşme faktörleri.

Zenginleşmemiş litofilik elementlerin aksine çinko, kadmiyum ve kurşun Akdeniz aerosollerinde değişik ölçülerde zenginleşmiştir. Bu elementler için atmosferdeki alümina-silikat yapısındaki toz parçalarından başka kaynaklarda mevcuttur. EF değerleri incelenirken göz önünde tutulması gereken nokta, zenginleşmiş olan elementlerin zenginleşmelerine neden olan kaynakların mutlaka antropojenik olması gerekmediğidir. Örneğin; sodyum, kalsiyum ve magnezyumun zenginleşmesine neden olan kaynak atmosferde doğal olarak bulunan deniz tuzudur. Bunun yanısıra demir, kobalt, krom ve nikel gibi elementlerin global toprak komposizyonuna göre zenginleşmiş görülmesinin nedeni de, bu elementlerce zengin olan lokal toprakların erozyon nedeni ile atmosfere toz neşr etmesidir.

Doğu Akdeniz için elementlerin denize göre zenginleşme faktörleri Şekil III.19' da görülmektedir. Magnezyum ve kalsiyumun haricindeki elementler için zenginleşme faktörleri yaklaşık 10^5 değerindedir.



Şekil III.19. Doğu Akdeniz aerosollerinde gözlenen elementlerin denize göre zenginleşme faktörlaeri.

III.8. Doğu Akdeniz'e Atmosfer Yolu ile Taşınan Eser Elementlerin Katkısı

Son yıllara kadar atmosferin denize materyal katkısı pek önemsenen bir kavram değildi, çünkü nehirlerden gelen materyal miktarının atmosfere nazaran çok fazla olduğuna inanılmaktaydı.

Brand et al. (1983) göstermiştirki bazı eser elementlerin eksikliği deniz ortamındaki mikroskobik canlıların üremesini kısıtlamaktadır. Atmosfer yolu ile denize taşınan toz parçacıkları deniz ortamındaki bu organizmaların ihtiyacı olan eser elementleri sağladığı için önem kazanmıştır (Duce and Tindale, 1991; Donaghay et al., 1991; Bergametti et al., 1992). Bunun yanısıra endüstriyel bölgelerindeki emisyonlarla atmosfere neşr olan aerosoller toksik elementlerce zenginleşmiş oldukları için deniz ortamına çökeldiklerinde ortamdaki mikroskobik canlıların üremesini kısıtlayabilmektedir (Hardy and Crecellus, 1981).

Bu bölümde alüminyum, demir ve manganez gibi tozun atmosferde işaretleyici eser elementleri ile kurşun, çinko ve kadmiyum gibi toksik emisyonların işaretleyici elementlerinin doğu Akdeniz'e atmosferden çökelme akıları değerlendirilecektir.

III.8.a. Kuru ve Yaş Çökelme Prosesleri

Atmosferden denize elementlerin toplam girdisi, kuru ve yaş çökelme prosesleri ile giren miktarların toplamıdır.

Erdemli'deki kara istasyonunda yürütülen çalışma, doğu Akdeniz'de atmosferden denize giren elementlerin yıllık akı miktarlarını verebilecek verileri üretmiştir.

Atmosferdeki eser elementlerin denize kuru çökelme prosesi ile akı miktarı (F_D) aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$F_D = V_d \times C_p$$

Eşitlikteki C_p atmosferik aerosolde ölçülen eser element konsantrasyonunu, V_d ise çökelme hızını göstermektedir.

Elementlerin kuru çökelme hızlarının bulunması için ya bu deneysel olarak belirlenmeli ya da bazı modeller yardımıyla hesaplanmalıdır. Kuru çökelme hızlarının hesaplanmasında kullanılan modeller ise parçacıkların boy dağılımına girdi olarak gereksinim duymaktadır (Slinn and Slinn, 1980). Elementlerin kuru çökelme hızları parçacık boyutunun yanısıra rüzgar hızı, nisbi nem oranı, atmosferin viskositesi gibi bir çok parametrenin fonksiyonu olarak değişebilmektedir.

Aerosollerin boyut dağılımları çevreye olan etkileri üzerinde belirleyici olması nedeniyle çok önemlidir. Aerosollerin boyutları geleneksel olarak "çap" diye ifade edilmekteyse de, bunun sakıncası vardır. Çap genellikle küresel geometriye sahip cisimler için bir anlam ifade eder ki, çeşitli kaynaklardan atılan değişik yapıdaki aerosollerin mutlaka küresel geometriye sahip olmaları gerekmez. Yüksek sıcaklıkta yanma sonucu oluşan parçacıklar genellikle küresel yada küresele çok yakın geometride olmakla birlikte, diğer kaynaklardan oluşan parçacıkların büyük bir çoğunluğunun, düzensiz yapıda veya fiber yapısında olduğu bilinmektedir. Bunun sonucu olarak aerosollerin boyutlarının çap olarak ifadesi sadece likid damlacıklarla yanma ürünleri için doğru olup, genel olarak aerosoller için doğru bir ifade tarzı değildir. Bu yanlışlığın önüne geçecek bir boyut birimi bulunmamakla birlikte problemi bir ölçüde çözmek için aerosol boyutlarının tanımlanmasında çap yerine "aerodinamik çap" kullanılmaktadır. Aerodinamik çap, herhangi bir parçacığa aerodinamik olarak eşdeğer olan ve yoğunluğu 1 g cm $^{-3}$ olan kürenin çapıdır. Bu gün literatürde rastlanan parçacık çapı ile ifade edilen bu aerodinamik çaptır.

Atmosferdeki eser elementlerin denize yaş çökelme prosesi ile akı miktarı (F_w) aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$F_w = P \times C_r \times YF \times \rho$$

Eşitlikteki P değeri yağış miktarını, C_p atmosferik aerosolde ölçülen eser element konsantrasyonunu, ρ havanın yoğunluğunu (1.2 kg m^{-3}), YF ise yıkanma faktörünü (scavenging ratio) temsil etmektedir.
Yıkanma Faktörü (YF), her elementin havadaki konsantrasyonu ile yağmurdaki konsantrasyonu arasındaki ilşkiyi aşağıda gösterildiği şekilde veren bir faktördür.

$$YF = \rho \times (C_r / C_p)$$

Burada C_r ve C_p elementlerin yağmur suyu ve havadaki konsantrasyonları, ρ ise elementlerin hava ve yağmur suyundaki konsantrasyon birimleri aynı olmadığından YF ifadesini boyutsuz kılmak için kullanılan havanın yoğunluğudur. Yukarıdaki ifadeden de anlaşıldığı gibi yıkanma faktörü bilinirse, elementlerin havadaki konsantrasyonları kullanılarak yağmur suyunda beklenen konsantrasyonları hesaplanabilinir.

Yaptığımız çalışmada yıkanma faktörleri ve çökelme hızları için literatürde GESAMP (1989) raporunda bölgesel deniz atmosferleri için verilen değerler kullanılmıştır. Bu değerler aşağıda verilmiştir.

tozun işaretleyicisi olan elementler için Vd=1 cm s^{-1}; YF=1250,
antropojenik emisyonların işaretleyicisi olan elementler için Vd=0.1 cm s^{-1}; YF=600.

Alüminyum, demir, mangan, kurşun, çinko ve kadmiyumun 1992 yılı için hesaplanan akıları mevsimsel bazda Tablo III.9' da verilmiştir. Tabloda her element için verilen toplam akı miktarının yaş ve kuru formlarda çöken miktarlarının yüzdeleri parantez içinde belirtilmiştir.

Kış mevsiminde Al, Fe ve Mn elementlerinin toplam akılarının % 80'i yağmurlar ile çökerken Zn, Pb ve Cd elementleri için bu oran %90 civarındadır.

Yaz mevsiminde ise Al, Fe ve Mn elementlerinin toplam akılarının %70'i kuru çökelme prosesleri ile çökmüştür. Antropojenik emisyonların izleyicisi olan çinko, kurşun ve kadmiyum için ise yaş ve kuru çökelme miktarları birbirine eşittir. Bu sonuç, Dulac et al. (1992b) tarafından vurgulanan Akdeniz gibi kurak iklime sahip denizlerde yaz aylarında atmosferden denize toz çökelmesinde kuru çökelme proseslerinin dominant olduğu yargısı ile uyumludur.

Tablo.III.9. Eser elementlerin Doğu Akdeniz'e toplam (yaş+kuru) çökelme akıları (mg m^{-2} $yıl^{-1}$).
Yaş ve kuru çökelen miktarlar toplam çökelme miktarlarının yüzdesi biçiminde parentezler içinde verilmiştir.).

	Kış	Yaz	Geçiş Mevsimleri
Al	295(80,20)	201(27,73)	842(66,34)
Fe	358(81,19)	233(31,69)	1108(72,28)
Mn	5.8(80,20)	3.3(21,79)	9.9(65,35)
Zn	2.7(92,8)	0.9(50,50)	2.7(89,11)
Pb	5.3(94,6)	1.7(63,37)	13.6(91,9)
Cd	0.06(94,6)	0.01(55,45)	0.03(91,9)

Geçiş mevsimlerinde (ilkbahar ve sonbahar) Al, Fe ve Mn elementlerinin toplam akılarının % 70'i yağmurlar ile çökerken Zn, Pb ve Cd için bu miktar % 90 civarındadır. Tablodan görüleceği üzere geçiş mevsimleri için hesaplanan alüminyum akısının miktarı yaz ve kış mevsimleri için hesaplanan akılardan yaklaşık dört kez daha fazladır. Atmosferdeki alümina-silikat yapısındaki toz parçacıklarının izleyicisi olan alüminyum elementinin geçiş mevsimlerinde görülen yüksek akı değerlerinin nedeni bu mevsimlerde doğu Akdeniz'e çöl bölgelerinde uzun menzilli toz taşınıyor olması ile açıklanabilir. Batı Akdeniz'de gerçekleştirilen çalışma sonucunda gösterilmiştir ki tozun izleyici elementleri olan alüminyum ve silikat elementlerinin yıllık akı miktarının % 30 gibi önemli bir bölümü tek bir olayla Sahra'dan taşınan tozdan kaynaklanmıştır (Bergametti et al.,1989b). Bu da atmosferden denize yıllık toz akısının önemli bir bölümünün, Sahra'dan toz taşınımın gerçekleştiği bir kaç gün içerisinde gerçekleştiğini gösterir.

Erdemli aerosollerindeki element konsantrasyonlarının tartışıldığı Bölüm III.2'de yaz mevsiminde gözlenen ortalama alüminyum konsantrasyonunun kış mevsimi için gözlenen değerden iki kez daha fazla olduğu gösterilmişti (bkz. Tablo III.2). Aynı elementin mevsimsel bazda akı miktarlarının verildiği Tablo III.9. daki değerler ise kış mevsiminde alüminyumun atmosferden denize olan akısının yaz mevsiminden daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu durum, yaş çökelmenin bölgedeki yıllık yağışların önemli bir bölümünün kış aylarında düşmesi dolayısıyla bu mevsimde daha etkin olduğunu ve kuru çökelmeye nisbeten atmosferden denize materyal taşımakta daha randımanlı olduğunun göstergesidir.

GESAMP (1989) raporunda bölgesel denizlerde atmosferden denize çöken eser element akıları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada kullanılan Kuzey Deniz'i, Baltık Deniz'i, ve Batı Akdeniz için derlenen akı değerleri ile 1992 yılı için doğu Akdeniz'de bizim hesapladığımız değerler Tablo III.10' da verilmiştir. Eser elementlerin atmosferden denize

yıllık akı miktarları genelde Baltık ve Kuzey Deniz'lerinde birbirlerine yakınken bu iki denizde özellikle toprak kaynaklı elementlerin (Al, Fe ve Mn) yıllık akıları doğu ve batı Akdeniz için verilen değerlerin çok altındadır.

Tablo.III.10. Eser elementlerin karalarla çevrili denizlere toplam çökelme akılar (mg m^{-2} $yıl^{-1}$).

	Kuzey Denizi	Baltık Denizi	Kuzey batı Akdeniz	Doğu Akdeniz
Al	38-150	-	970	1338
Fe	38-150	87	720	1699
Mn	1-5	2.4	22	19
Zn	5-23	11	34	6.3
Pb	4-23	2.4	29	20.6
Cd	0.1-0.5	0.14	1	0.1

Doğu Akdeniz'e alüminyum ve demir gibi toprak kaynaklı elementlerin yıllık akı miktarları batı Akdeniz değerlerinden büyük iken antropojenik kaynaklı çinko, kurşun ve kadmiyum elementlerinin akıları küçüktür. Akdeniz'in doğusu ve batısında Manganez için verilen yıllık akı miktarları biribirlerine çok yakındır. Manganezin atmosfere hem doğal hemde antropojenik emisyonlardan atıldığı ve doğu Akdeniz atmosferindeki manganezin önemli bir bölümünün toz kaynaklı olduğu daha önce gösterilmişti. Dolayısı ile batı Akdeniz'de atmosferden denize çöken manganezin kaynağı antropojenik emisyonlar iken doğuda doğal emisyonlardır.

Sonuç olarak doğal emisyonlardan kaynaklanan elementlerin atmosferden denize gelen miktarlarının doğu Akdeniz'de batıya nisbeten daha fazla antropojenik emisyonlardan kaynaklanan elementlerin ise daha az olduğu görülmüştür.

III.9. Doğu Akdeniz Yağmurlarında Çözünmüş Demir Konsantrasyonları

Demir, hem doğal (rüzgarlarla tozların aşınması) hem de antropojenik (fosil yakıtların yakılması ile açığa çıkan emisyonlar) yollardan atmosfere neşr olmakta ve temel olarak Fe(III) oksitler halindedir. Atmosferik yolla taşınan demirin okyanus sistemlerine olan etkisini anlayabilmek için bu elementin hangi formlarda bulunduğunu bilmek gerekir. Çünkü demirin su kolonu içindeki akıbeti, alıkonma süresi (residence time) ve biyolojik açıdan kullanılabilirliği hangi oksidasyon basamağında bulunduğuna bağlıdır. Fe(II), Fe(III)'e kıyasla çözünürlüğü daha yüksek olan ve mikroskobik canlılar tarafından kullanıma hazır olan türüdür. Oksik sularda demir partikül formunda kararlı olmasına rağmen

fotokimyasal reaksiyonlar sonucu çözünmüş formuna dönüşebilmektedir (Johnson et al., 1994). Atmosfer ile taşınan aerosoller bu taşınım esnasında bulut kümelerinin içine girip çıktıkları için ıslanıp kuruma döngülerine maruz kalabilmektedirler. Bu döngüler süresince aerosoller bulut içerisinde düşük pH'lı ortamlarda bulundukları ve yağmur suyunda ölçülen pH değerlerinin bulut içerisindeki pH değerinin göstergesi olmadığı bilinmektedir. Labratuvarda gerçekleştirilen simulasyon sonuçları, Sahra tozundaki demirin çözünebilirliğinin asitli bulut ortamına girdiğinde arttığı gözlemlenmiştir (Spokes et al., 1994).

Atmosferik su damlacıkları (bulut, yağmur ve sis) O_2, O_3, H_2O_2 ve OH^- radikalleri gibi kuvvetli oksitleyiciler içermesi nedeniyle pek çok kimyasal tepkime için uygun ve reaktif bir ortam oluştururlar. Böyle bir ortamda aerosollerin içerdiği demirin tepkime verebilmesi için öncelikle çözünmesi gereklidir. Demirin çözünürlülüğü ise ortamın pH'sına kuvvetle bağımlıdır (Mosello, 1989; Frogner, 1990). Sülfürik ve nitrik asit gibi kuvvetli asitler temelde antropojenik orijinli olup atmosferik SO_2 ve NO_x gazlarının oksitlenmesi sonucu oluşan ikincil (secondary) damlacıklardır (Levy et al., 1988). Bu asitleri nötrleştiren temel maddeler ise karasal aşınmadan kaynaklanan tozların $CaCO_3$ (kalsit) içeriği ile doğal veya antropojenik kaynaklardan atmosfere atılan NH_3'tür. Sülfürik ve nitrik gibi kuvvetli asitlere ek olarak CO_2 gibi zayıf asit oluşturan bileşenler ile düşük mülekül kütlesine sahip organik asitlerde yağmur suyunun toplam asiditesine katkıda bulunurlar.

Bu çalışmada elde edilen sonuçları kıyaslamak amacı ile dünyanın çeşitli bölgelerinde örneklenen atmosfer sularının Fe(II) içerikleri Tablo III.11'de verilmiştir.
Doğu Akdeniz yağmur suları için verilen sonuçlar ile Zhuang et al. (1995) tarafından A.B.D.'de Massachusetts körfezinde toplanan yağmur sularının sonuçları birbirine benzerken Behra and Sigg (1990) tarafından Zürih'te toplanan yağmur sularının Fe(II) içeriği daha fazladır. Tablodan görüleceği üzere genel olarak bulut ve sis sularının Fe(II) içerikleri yağmur suyunun içerdiği Fe(II) miktarından fazladır.

Aerosoller yağmurlarla yıkanarak atmosferden uzaklaşmadan önce bulut içinde birbirini izleyen bir ıslanma/kuruma çevrimi içine girerler. Bulut oluşumu ve buharlaşma süreci esnasında bu partiküller yaklaşık on kez yoğuşma/buharlaşma çevriminden geçer. Bu çevrimler esnasında aerosollerin yüzeyinde gerçekleşen SO_2 oksidasyonu ile sülfürik asit absorpsiyonu neticesinde aerosol yüzeyindeki ince su tabakası ile bulut suyu aşırı asidik bir hale gelir. ABD'de New York eyaletinde bulut suyunun pH'sı 2.2 olarak ölçülmüştür (Falconer and Falconer, 1980). Normal koşullarda yağmur suyunun pH'sı 4-6 arasında değişir ki bu değer aerosollerin atmosferden yıkanarak uzaklaştırılmadan önce maruz kaldığı koşulları tam olarak yansıtmamaktadır.

Tablo III.11. Doğu Akdeniz'de ölçülen Fe(II) konsantrasyonlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.

Fe(II) μM	Atmosferik su	Yer	Referans
0.1 - 5.00 μM	Bulut suyu	Los Angeles baseni ile Delaware körfezi	Erel et al.(1993)
200 μM	Sis suyu	Zürih	Behra and Sigg (1990)
0.50 - 2.00 μM	Yağmur suyu	Zürih	Behra and Sigg (1990)
0.025 - 0.10 μM	Yağmur suyu	Massachusetts körfezi	Zhuang et al. (1995)
0.02 - 0.42 μM	Yağmur suyu	Erdemli	Bu çalışma

Sis ve bulut suyu, yağmur suyuna oranla daha yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş bileşenler içerir. Örneğin Behra ve Sigg (1990), Zürih'te toplanan sis örneklerinde, 3-7 pH aralığında 200 μM Fe(II) ölçmüştürler. Aynı bölgede yağmur suyundaki Fe(II) konsantrasyonları ise 0.5-2.0 μM aralığında değişmektedir ve pH düştükçe ölçülen Fe(II) konsantrasyonlarının yükseldiği gözlenmiştir. Erel et al. (1993) ise Los Angeles baseni ile Deloware körfezinden (hem kıtasal hem de kıyısal bölgelerden) toplanan sis ve bulut suyu örneklerinde 0.3-5.0 μM seviyelerinde Fe(II) konsantrasyonları rapor etmişlerdir

Atmosferik bulut kimyası ile ilgili mevcut modeller, bulut suyu ile aerosoller içerisindeki demirin daha ziyade sıvı veya katı fazdaki Fe(III) bileşikleri şeklinde bulunduğunu varsaymaktadır (Pandis and Seinfeld, 1989). Oysa Tablo III.11'de verilen ve Behra and Sigg (1990) tarafından gerçekleştirilen sis örneklerinde demir çeşitlenmesi ile ilgili çalışmada, toplam demirin önemli bir kısmının (~ % 20-90) çözünmüş Fe(II) şeklinde bulunduğu gösterilmiştir.

Çözünmüş Fe(II) konsantrasyonlarının gece/gündüz çevrimi içerisinde tutarlı bir değişim gösterdiğini ve Atlantik okyanusunda bulunan Barbados adasında gündüz toplanan aerosol örneklerinde, gece toplanan örneklere oranla iki misli daha fazla Fe(II) konsantrasyonları ölçüldüğü bildirilmektedir (Zhu et al., 1993). Bu sonuçlar sis/bulut damlacıkları ve aerosoller içerisinde Fe(II)'nin oluşumu için fotokimyasal indirgenmenin anahtar tepkime olduğu tezini desteklemektedir.

Zhuang (1992), demir ve sülfür çevrimleri ile denizdeki biyolojik üretkenlik arasında önemli bir bağlantı olduğuna dikkat çekmektedir. Atmosferdeki alümina-silikat yapısındaki tozun içerisindeki Fe(III)'ün fotokimyasal tepkimelerle indirgenmesi sonucunda Fe(II) üretilir. Deniz yüzeyine çökelen ve biyolojik olarak kullanıma hazır olan Fe(II) fitoplanktonların üretiminde artışa yol açar. Bunun sonucunda fitoplanktonlar tarafından

üretilen DMS miktarı artar. Bu bileşik atmosferde oksitlenince MSA, SO_2 ve H_2SO_4 oluşur. Asiditenin artışı tozun yapısındaki Fe(III)'ün daha fazla çözünmesine neden olur. Aynı çalışmada, deniz atmosferinde toplanan aerosol örneklerindeki demirin yaklaşık % 50'sinin Fe(II) formunda olduğu da bildirilmiştir. Oysa kıtalar üzerinde toplanan aerosol örneklerindeki Fe(II) oranı çok düşüktür. Bunun nedeni olarak aerosollerin denizler üzerindeki uzun mesafeli taşınımları esnasında oksitlenme ve indirgenme gibi bir dizi ardıl redoks çevrimlerden geçtiği ve bu çevrimlerin demirin çözünürlülüğünü arttırdığı söylenmiştir.

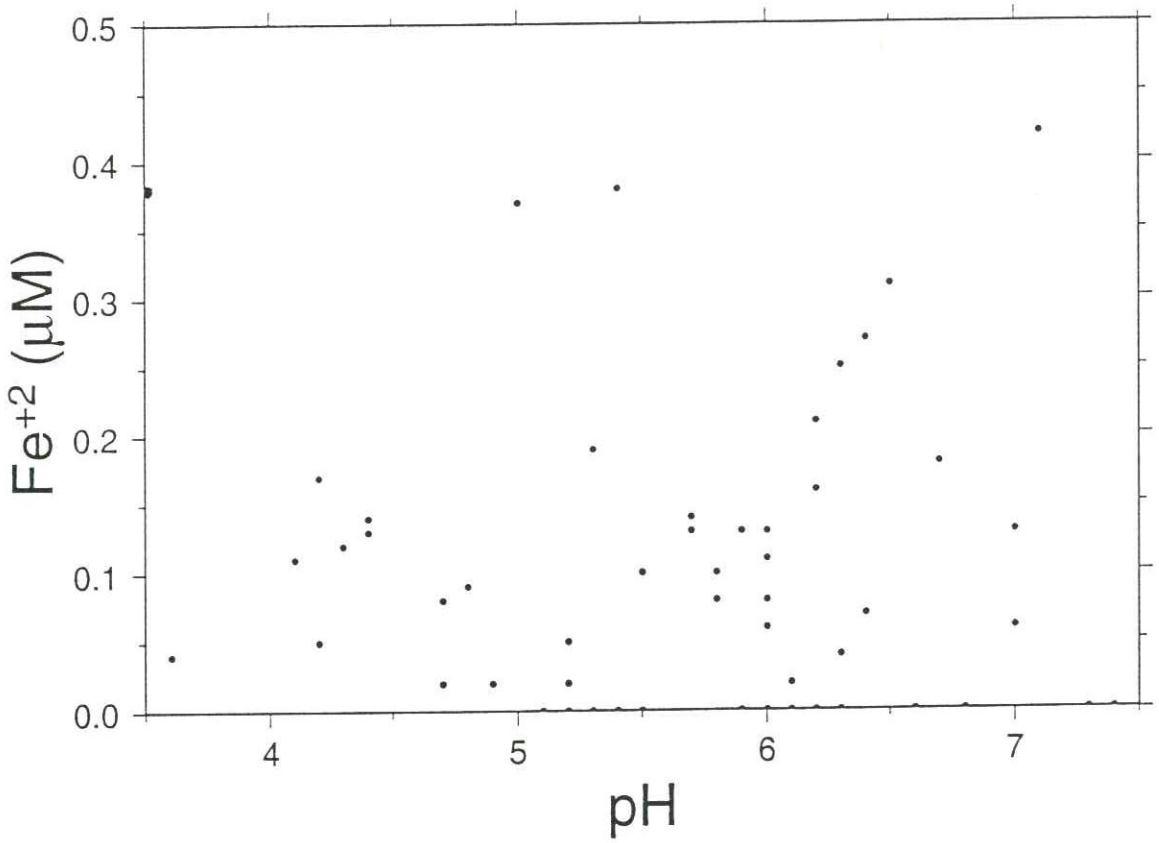
Zhu et al. (1993) deniz aerosollerindeki demirin sadece % 1-7.5 arasındaki bir kısmının Fe(II) olduğunu bulmuştur. Erel et al. (1993) ise aerosollerde ölçülen toplam demirin sadece belirli bir kısmının redoks tepkimelerine girdiğini ve bu kısmın bir örnekten diğerine (kaynakları farklı olan aerosol örneklerinde) büyük ölçüde değiştiğini ileri sürmektedir.

Okyanuslarda DMS üretiminin Fe(II) zenginleşmesinden ileri geldiğini ortaya süren hipotezi destekliyen deliller Turner et al. (1996) tarafından ortaya konulmuştur. Yüzey sularına eklenen demir sülfat, DMS üretiminin üç misli artışına yol açmıştır. Bu çalışma demir-DMS ve iklim arasındaki bağlantının varlığına kesin bir kanıt teşkil etmektedir.

Bu güne kadar elde edilen sonuçlarda Erdemli'de yağan yağmurların pH ve Fe(II) değerlerinin oldukça geniş bir aralıkta değiştiği görülmüştür (bkz. Şekil III.20). Şekilden de görüldüğü üzere Fe(II) ile pH arasında belirgin bir trend bulunamamıştır. Ölçülen en yüksek Fe(II) konsantrasyonları (0.42 ve 0.38) sırası ile en yüksek (7.1) ve en düşük (3.5) pH değerlikli yağmur sularında gözlenmiştir. Bu örneklerden 0.42 μM Fe(II) içeren (pH=7.1) yağmur suyu örneği 5 Eylül 1996 gece örneklenmiş ve örneğin içinde açık sarı renkli ve orijini Sahra çölü olan toz olduğu görülmüştür. Çöl tozlarının karekteristik rengini taşıyan tozları içeren diğer yağmur suları ise 8 Şubat 1996 (gündüz) ve 11 Nisan 1996 (gece) örneklenmiş olup bu yağmur suları sırası ile 0.13 μM ve 0.18 μM Fe(II) içermektedirler. Verilerde göze çarpan bir diğer nokta ise 21 Mart 1996'dan itibaren 22 Ekim 1996'ya kadar yağan tüm yağmur suyu örneklerinde 0.04-0.42 μM aralığında değişen konsantrasyonlarda Fe(II) ölçülmesidir. Bu tarihlerin dışında örneklenen bazı yağmur sularının Fe(II) konsantrasyonları kullanılan yöntemin tayin sınır değeri olan 0.02 μM 'ın altındadır. Ek olarak gece ve gündüz örneklenen yağmur sularının Fe(II) konsantrasyonlarında belirgin bir farklılık gözlemlenememiştir.

Tüm örneklerde bulunan indirgenebilir Fe(III) derişimleri ise 0.03-0.24 μM arasında değişmektedir. Bu konuda kesin bir yorum yapılabilinmesi için yağmur sularının örneklendiği günlerde bölgeye ulaşan hava kütlelerinin kaynaklarının belirlenmesi ve o günlere ait olan yağmur suyu örneklerinde AAS yöntemi ile toplam çözünmüş demir ile filtre kağıtlarındaki partikül demir analizlerinin tamamlanması gerekmektedir. Ayrıca bu

analizlere ek olarak yağmur sularının örneklendiği günlere ait olan aerosol örneklerindeki toplam demir analizleri gerçekleştirilecektir.



Şekil III.20. Yağmur suyu örneklerinin Fe (II) derişimlerinin pH değerlerine karşı değişimi.

III.10. Doğu Akdeniz Aerosollerinde Gözlenen İyonlar

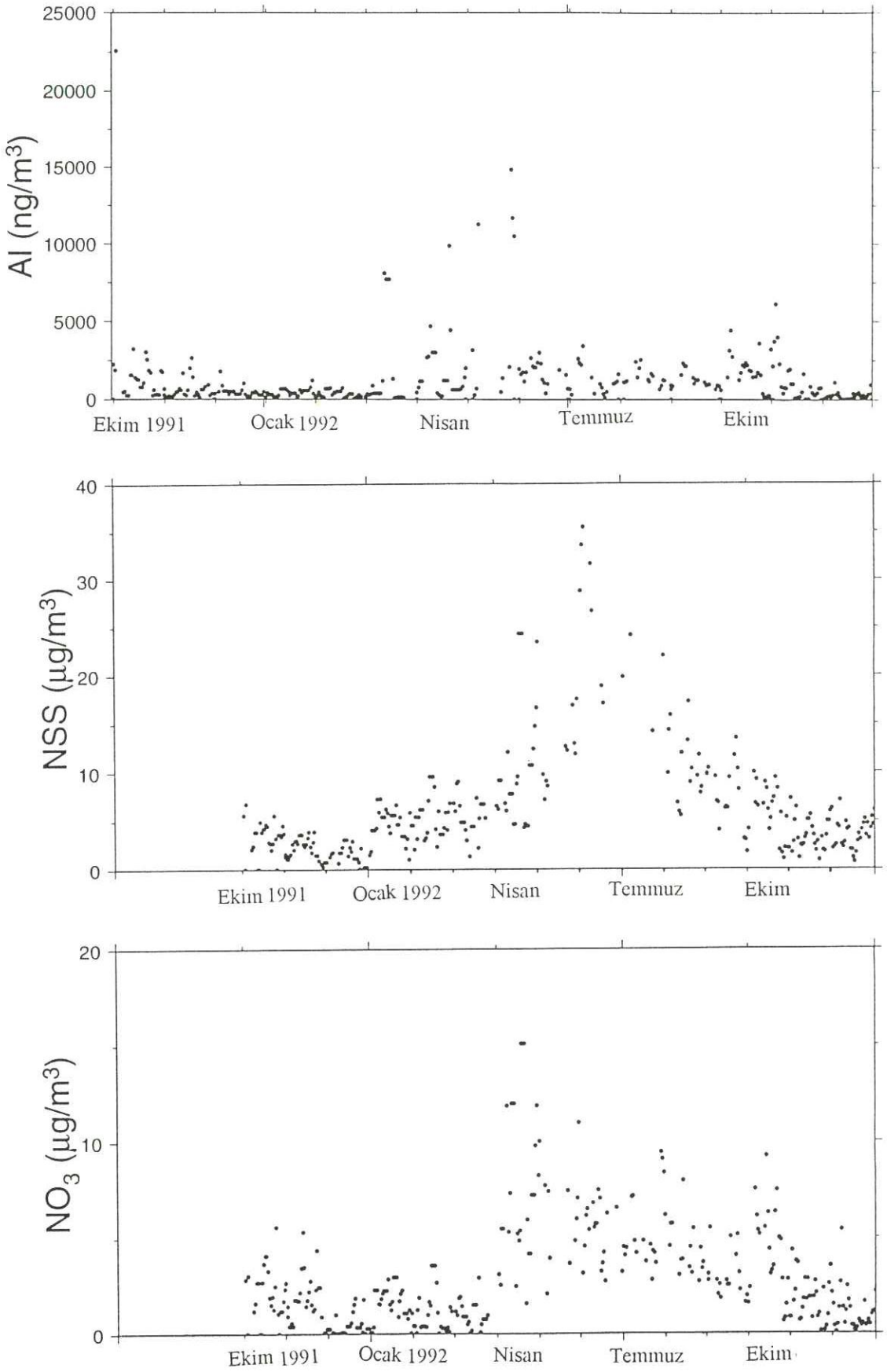
Bundan önceki bölümlerde, Erdemli'de toplanan aerosollerde eser element bazında atmosferik kirletici konsantrasyonları tartışılmış ve doğu Akdeniz'in ağırlıklı olarak Sahra'dan kaynaklanan toz aerosollerinin etkisi altında bulunduğu sonucuna varılmıştır. Eser elementlere ek olarak Ekim 1991-Aralık 1992 tarihleri arasında Erdemli'de toplanan aerosol örneklerinde sülfat ve nitrat gibi temelde antropojenik kaynaklı bileşenlerin analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde bu analizlerin sonucunda elde edilen veri seti tartışılacaktır.

Deniz atmosferlerinde toplanan aerosol örneklerindeki dimetilsülfid'in (DMS) birinci ve ikinci basamak oksidasyon ürünleri olan metilsülfid (MSA) ve sülfata ek olarak bir diğer sülfat kaynağının deniz tuzunun kendisi olduğu daha önce de vurgulanmıştı. Özellikle yer seviyesindeki rüzgarın yoğun olduğu enlemlerde deniz tuzu içerdiği yüksek sülfat konsantrasyonu nedeni ile aerosol örneklerinin SO_4^{-2} yüküne (içeriğine) ek bir katkıda bulunur. Deniz atmosferinin etkisinin hissedildiği kıyı bölgelerinden örneklenen aerosollerde deniz tuzundan kaynaklanmayan SO_4^{-2} fraksiyonunun (nss-SO_4^{-2}, non-sea-salt sulphate) hesaplanabilmesi için ölçülen toplam sülfat değerinden deniz tuzundan kaynaklanan sülfat miktarının çıkarılması gereklidir. (Millero, 1974). Bu amaçla, aerosol örneklerinde ölçülen ve denizden başka kaynağı olmadığı varsayılan klor veya sodyum'un aerosollerde ölçülen konsantrasyonlarından faydalanılır. Bu çalışmada toplanan aerosol örneklerinde ölçümü gerçekleştirilen sodyuma denizin yanısıra karadan kaynaklanan tozlarında etkisi olduğu daha önce gösterilmişti. Dolayısı ile bu bölümde nss-SO_4^{-2} konsantrasyonlarının hesaplanmasında klor iyonları konsantrasyonlarından faydalanılmış ve aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{nss} - SO_4^{-2} = \text{toplam } SO_4^{-2} - Cl^- \times \frac{\text{deniz suyundaki } SO_4^{-2} \text{ konsantrasyonu}}{\text{deniz suyundaki } Cl^- \text{ konsantrasyonu}}$$

Karalardan uzak deniz atmosferinde ölçülen MSA ile nss-SO_4^{-2} konsantrasyonları arasında pozitif bir korelasyon olduğu ileri sürülmüştür. Bu sonuç biyolojik aktivite esnasında atmosfere neşr edilen DMS ve MSA gibi organo-sülfür bileşiklerinin, okyanus atmosferlerinde ölçülen SO_4^{-2} konsantrasyonlarına katkısının önemli olduğunu göstermektedir (Saltzman et al., 1985)..

Aerosol filtre örneklerinde elde edilen klor iyonu derişimleri ile toplam sülfat derişimleri, deniz tuzundan kaynaklanmayan sülfat fraksiyonunun (nss-SO_4^{-2}) hesaplanmasında kullanılmış, nss-SO_4^{-2} ile NO_3^- derişimlerinin zamana bağımlı derişimleri, Al derişiminin (aerosollerdeki tozun izleyici elementi) zamana bağlı derişimi ile birlikte Şekil III.21 'de sunulmuştur.



Şekil III.21. Doğu Akdeniz aerosollerinde Al, nss-sülfat ve nitrat derişimlerinin zamana bağımlı değişimi.

nss-SO_4^{-2} derişimleri 0-35.5 $\mu g/m^3$, NO_3^- derişimleri ise 0.01-15.00 $\mu g/m^3$ aralığında değişmekte ve her iki bileşen de yaz aylarında maksimum değerlerine ulaşmaktadır. Özellikle sülfat derişimlerinin, Mart-Nisan ve Mayıs aylarında Sahra'dan darbeler (pulslar) şeklinde gerçekleşen mineral toz taşınımının (Şekil III.21a) hemen akabinde en yüksek seviyesine ulaştığı gözlenmektedir. Haziran ayı ortalaması, aralık ayı ortalamasının yaklaşık on katıdır (Tablo III.12).

Temelde antropojenik kaynaklı bileşenler olan sülfat ve nitrat için en yüksek derişimlerin özellikle yaz aylarında görülmesi, bu kirleticilerin doğal, başka kaynaklarının olduğu izlenimini uyandırmaktadır. En yüksek sülfat değerlerinin ölçüldüğü aerosol örneklerini taşıyan hava kütlelerinin kaynağının Kuzey Afrika'yı göstermesi, bu örneklerdeki sülfat yükünün denizden kaynaklanmış olduğu (DMS ve MSA oksidasyonu) ve yaz aylarında gözlenmeyen yağmur olayları ile yıkanmaması sonucunda atmosferik materyalde daha uzun süre tutunarak birikime uğradığı şeklinde yorumlanabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, dünyanın çeşitli bölgelerinde elde edilen diğer sonuçlarla birlikte aşağıdaki tablo'da sunulmuştur.

Tablo III.12. Dünyanın çeşitli bölgelerinden toplanan aerosol örneklerinde nss-SO_4^{-2} ve NO_3^- derişimleri (toplam örnek sayısı).

Yer	nss-SO_4^{-2} ($\mu g/m^3$)	NO_3^- ($\mu g/m^3$)	Referans
Doğu Karadeniz	4.3±1.6 (4)	2.1±0.8 (4)	Hacısalihoğlu et al.(1992)
Batı Karadeniz	9.1+2.6 (14)	3.1+0.8 (14)	"
Doğu Akdeniz			
(Haziran Ayı)	21.5+8.6 (18)	5.1+1.5 (18)	Bu çalışma
(Aralık Ayı)	2.4+1.7 (53)	0.8+0.9 (53)	"
Kuzeybatı Hint Ok.	1.6+1.5 (96)	0.60+0.55 (96)	Savoie et al.(1987)
Kuzey Pasifik Ok.	1.2+1.8 (20)	0.25+0.24 (20)	Prospero et al. (1985)

Yukarıdaki tablodan açıkca görülebileceği gibi okyanus atmosferinden toplanan aerosol örnekleri Karadeniz ve Akdeniz gibi kıta içine hapsolmuş deniz atmosferlerinden toplanan örneklere kıyasla oldukça düşük derişimlerde nss-sülfat ve nitrat bileşenleri içermektedir.

IV. REFERANSLAR

Al-Momani, I.F., S. Tuncel, Ü. Eler, E. Örtel, G. Şirin and G. Tuncel (1995a). Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean. **The Science of the Total Environment**, 164, 75-85.

Al-Momani, I.F. (1995b). Long-Range Atmospheric Transport of Pollutants to the Eastern-Mediterranean Basin. *Doktora Tezi*. ODTÜ-Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 223 sayfa.

Aslaner, M. (1973). Geology and Petrography of the Ophiolites in the İskenderun-Kırıkhan Region. *Publ. Min. Res. and Explor. Inst. Publ.*, Ankara, No. 50, 71p. & appendices.

Arimoto, A., R.A. Duce, B.J. Ray, A.D. Hewitt and J. Williams (1987). Trace Elements in the Atmosphere of American Samoa: Concentrations and Deposition to the Tropical South Pacific. **Journal of Geophysical Research**, 92, 8465-8479.

Behrenfeld, M.J., Bale, A.J., Kolber, Z.S., Aiken, J. and Falkowski G. (1996). Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific ocean. **Nature**, 383, 508-511.

Behra, P. and L. Sigg (1990). Evidence For Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets. **Nature**, 344, 419-421.

Bergametti, G., A.L. Dutot, P. Buat-Menard, R. Losno and E. Remoudaki (1989a). Seasonal Variability of the Elemental Composition of Atmospheric Aerosol Particles over the Northwestern Mediterranean. **Tellus**, 41B, 353-361.

Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin, P. Buat-Menard (1989b). Present Transport and Deposition Patterns of African Dusts to the North-Western Mediterranean. In: Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, M. Leinen and M. Sarnthein (eds.), Kluwer Acedemic Publisher, pp.227-252.

Bergametti, G., E. Remoudaki, R. Losno, E. Steiner, B. Chatenet and P. Buat-Menard (1992). Source, Transport and Deposition of Atmospheric Phosphorus over the Northwestern Mediterranean. **Journal of Atmospheric Chemistry**, 14, 501-513.

Borbely-Kiss I., Koltay E., Szabo Gy., Bozo L., Meszaros E. and Molnar A. (1990). An evaluation of elemental concentrations in atmospheric aerosols over Hungary: Regional signatures and long-range transport modelling. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B49, 388-394.

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

Blank, M., M. Leinen and J.M. Prospero (1985). Major Asian Aeolian Inputs Indicated by the Minerology of Aerosols and Sediments in the Western North Pacific. **Nature**, 314, 84-86.

Brand, L.E., W.G. Sunda and R.R.L. Guillard (1983). Limitation of Marine Phytoplankton Reproductive Rates by Zinc, Manganese, and Iron. **Limnol. Oceanogr.**, 28, 1182-1195.

Buat-Menard, P. and R. Chesselet (1979). Variable Influence of the Atmospheric Flux on the Trace Metal Chemistry of Oceanic Suspended Matter.
Earth and Planetary Science, 42, 399-411.

Charlson, R.J., J. Longner and H. Rodhe (1990). Sulphate Aerosol And Climate.
Nature, 348, 22.

Charlson, R.J., J. Longner, H. Rodhe, C. B. Leavy and S. G. Warren (1991). Perturbation of the Northern Hemisphere Radiative Balance by Backscattering From Anthropogenic Sulphate Aerosols. **Tellus**, 43AB, 152.

Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R. D. Cess, J.A. Cookley, J.E. Hansen and D.J. Hoffman (1992). Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. **Science**, 255, 423-430.

Chester, R., A.C. Saydam and E.J. Sharples (1981). An Approach to the Assessment of Local Trace Metal Pollution in the Mediterranean Atmosphere.
Marine Pollution Bulletin, 12, 426-431.

Chester, R., M. Nimmo, K.J.T. Murphy and E. Nicolas (1990a). Atmospheric Trace Metals Transported to the Western Mediterranean: Data From a Station on Cap Ferrat. In: Water Pollution Research Reports, 20, J.M. Martin and H. Barth (eds.), pp.597-612. EROS 2000, Second Workshop on the North-West Mediterranean Sea. Commission of the European Communities, Brussels.

Chester, R. (1990b). The Atmospheric Transport of Clay Minerals to the World Ocean. In: *Proceeding of the 9th International Clay Conference*, Strasbourg, 1989, V.C. Farmer and Y. Tard (eds.), Sci. Geol. Mem., 88, Strasbourg, pp.23-32.

Chester, R. and G.F. Bradshaw (1991). Source Control on the Distribution of Particulate Trace Metals in the North Sea Atmosphere. **Marine Pollution Bulletin**, 22, 30-36.

Chester, R., A.S. Berry and K.J.T. Murphy (1991a). The Distributions of Particulate Atmospheric Trace Metals and Mineral Aerosols Over the Indian Ocean.
Marine Chemistry, 34, 261-290.

Chester, R., M. Nimmo, M. Alarcon and P. Corcoran (1991b). The Chemical Character of the North Western Mediterranean Aerosol. In: Water Pollution Research Reports, 28, J.M. Martin and H. Barth (eds.), pp.495-504. EROS 2000, Third Workshop on the North-West Mediterranean Sea. Commission of the European Communities, Brussels.

Chester, R., M. Nimmo, M. Alarcon, C. Saydam, K.J.T. Murphy, G.S. Sanders and P. Corcoran (1993). Defining the Chemical Character of Aerosols from the Atmosphere of the Mediterranean Sea and Surrounding Regions. **Oceanologica Acta**, 16, 231-246.

Chester, R., G.F. Bradshaw and P.A. Corcoran (1994). Trace Metal Chemistry of the North Sea Particulate Aerosol; Concentrations, Sources and Sea Water Fates.
Atmospheric Environment, 28, 2873-2883.

Church, T.M., R. Arimoto, L.A. Barrie, F. Dehairs, F. Dulac, T.D. Jickells, L. Mart, W.T. Sturges and W.H. Zoller (1990). The Long-Range Atmospheric Transport of Trace Elements: A Critical Evaluation. In: In: The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances A.H. Knap (ed.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp.37-58.

D'Almeida, G.A. (1986). A Model for Saharan Dust Transport. **Journal of Climatology and Applied Meteorology**, 25, 903-916.

Davies, T.D., M. Tranter, T.D. Jickells, P.W. Abrahams, S. Landsberger, K. Jarvis and C.E. Pierce (1992). Heavily-Contaminated Snowfalls in the Remote Scottish Highlands: A Consequence of Regional Scale Mixing and Transport. **Atmospheric Environment**, 26, 95-112.

Dayan, U. (1986). Climatology of Back Trajectories from Israel Based on Synoptic Analysis. **Journal of Climate and Applied Meteorology**, 25, 5, 591-595.

Dayan, U., J. Heffter, J. Miller and G. Gutman (1991). Dust Intrusion Events into the Mediterranean Basin. **Journal of Applied Meteorology**, 30, 8, 1185-1199.

Donaghay, P.L., P.S. Liss, R.A. Duce, D.R. Kester, A.K. Hanson, T. Villareal, N.W. Tindale and D.J. Gifford, (1991). The Role of Episodic Atmospheric Nutrient Inputs in the Chemical and Biological Dynamics of Oceanic Ecosystems. **Oceanography**, 4, 2, 62-70.

Duce, R.A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni and P.J. Harder (1983). Atmospheric Trace Elements at Enewatak Atoll: 1, Concentrations, Sources, and Temporal Variability. **Journal of Geophysical Research**, 88, 5321-5342.

Duce, R. (1986). The Impact of Atmospheric Nitrogen, Phosphorus and Iron Species on Marine Biological Productivity. In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, P. Buat-Menard (ed.). NATO ASI Series, vol.185, pp.497-529. D. Reidel Publishing Company.

Duce, R.A. and N.W. Tindale (1991). Atmospheric Transport of Iron and Its Deposition in the Ocean. **Limnology and Oceanography**, 36(8), 1715-1726.

Dulac, F., P. Buat-Menard, M. Arnold and U. Ezat, (1987). Atmospheric Input of Trace Metals to the Western Mediterranean Sea: 1. Factors Controlling the Variability of Atmospheric Concentrations. **Journal of Geophysical Research**, 92(D7), 8437-8453.

Dulac, F., D. Tanre, G. Bergametti, P. Buat-Menard, M. Desbois and D. Sutton, (1992). Assessment of the African Airborne Dust Mass Over the Western Mediterranean Sea Using Meteosat Data. **Journal of Geophysical Research**, 97(D2), 2489-2506.

Erel, Y., S.O. Pehkonen and M.R. Hoffman (1993). Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds. **Journal of Geophysical Research**, 98, 18423-18434.

Ergin, M., S.N. Alavi, M.N. Bodur, V. Ediger, M. Okyar, (1988). A Review of the Geology and Geochemistry of the Northeastern Mediterranean Basins. ODTÜ-DBE Teknik rapor.

Falconer, R. E. and P.D. Falconer (1980). Determination of Cloud Water Acidity at a Mountain Observatory in the Adirondock Mountains of New York State. **Journal of Geophysical Research**, 85, 7465-7470.

Frogner, T. (1990). The Effect of Acid Deposition on Cation Fluxes in Artificially Acidified Catchments in Western Norway. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54, 769-780.

Finden, D.A.S., E. Tipping, G.H.M. Jaworski and C.S. Reynolds (1984). Light-Induced Reduction of Natural Iron (III) Oxide and Its Relevance to Phytoplankton. **Nature,** 309, 783-784.

Franzen L.G., M. Hjelmroos, P. Kallberg, E. Brorstrom-Lunden, S. Juntto and A.L. Savolainen (1994). The 'Yellow Snow' Episode of Northern Fennoscandia, March 1991-A Case Study of Long-Distance Transport of Soil, Pollen and Stable Organic Compounds. **Atmospheric Environment**, 28, 3587-3604.

Ganor, E. and Y. Mamane (1982). Transport of Saharan Dust Across the Eastern Mediterranean. **Atmospheric Environment**, 16, 3, 581-587.

Ganor, E., H.A. Foner, S. Brenner, E. Neeman and N. Lavi (1991). The Chemical Composition of Aerosols Settling in Israel Following Dust Storms. **Atmospheric Environment**, 25A, 2665-2670.

Ganor, E. (1994). The Frequency of Saharan Dust Episodes over Tel Aviv, Israel. **Atmospheric Environment**, 28, 2867-2871.

GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) (1985). Atmospheric Transport of Contaminants into the Mediterranean Region. *Reports and Studies,* No.26, pp.53.

GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) (1989). The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean. *Reports and Studies,* No. 38, pp.111.

Gilman, C. and C. Garrett (1994). Heat Flux Parameterizations for the Mediterranean Sea: The Role of Atmospheric Aerosols and Constraints from the Water Budget. **Journal of Geophysical Research**, **99**(C3), 5119-5134.

Guerzoni, S., R. Lenaz, G. Quarantotto, G. Rampazzo, A. Correggiari and P. Bonelli (1989). Trace Metal Composition of Airborne Particles over the Mediterranean Sea. **Giornale di Geologia**, series 3a, 51(2), 117-130.

Guerzoni, S., G. Cesari, R. Lenaz and L. Cruciani (1992). A New Sampling Station at the Coastal Site of Capo Carbonara (Sardinia, central Mediterranean): Preliminary Data and Technical Proposals. In: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. *MAP Technical Reports Series,* No:64, pp.33-40.

Guieu, C., J.M. Martin, A.J. Thomas and F. Elbaz-Poulichet (1991a). Atmospheric Versus River Inputs of Metals to the Gulf of Lions. Total Concentrations, Partitioning and Fluxes. **Marine Pollution Bulletin**, 22, 176-183.

Guieu, C. (1991b). Apports Atmospheriques a la Mediterranee Nord-Occidentale. Doktora Tezi. Universite de Paris, 225 sayfa.

Hacısalihoğlu, G., F. Eliyakut, İ. Ölmez, T. İ. Balkaş and G. Tuncel (1992). Chemical composition of particles in the Black Sea atmosphere. **Atmospheric Environment**, 26A, 17, 3207-3218.

Hansen, L.D., D. Silbermen, G.L. Fisher and D.J. Eatough (1984). Chemical Speciation of Elements in Stack-Collected, Respirable Size Coal Fly Ash. **Environ. Sci. Technol.**, 18, 181-186.

Hardy, J.T. and E.A. Crecellus (1981). Is Atmospheric Particulate Matter Inhibiting Marine Primary Productivity? **Environmental Science & Technology**, 15, 1103-1106.

Johnson, K.S., K.H. Coale, V.A. Elrod and N. W. Tindale (1994). Iron Photochemistry in Seawater from the Equatorial Pacific. **Marine Chemistry**, 46, 319-334.

Kubilay, N., S. Yemenicioğlu and C. Saydam (1994). Trace Metal Characterization of Airborne Particles from the Northeastern Mediterranean. **Fresenius Environmental Bulletin**, 3, 444-448.

Kubilay, N. S. Yemenicioğlu and A.C. Saydam (1995). Airborne Material Collections and Their Chemical Composition over the Black Sea. ***Marine Pollution Bulletin***, 30, 475-483

Kubilay, N. and A.C. Saydam (1995). Trace Elements in Atmospheric Particulates over the Eastern Mediterranean; Concentrations, Sources, and Temporal Variability. **Atmospheric Environment**, 29, 2289-2300.

Kubilay N., A.C. Saydam, S. Yemenicioglu, G. Kelling, S. Kapur, C. Karaman and E. Akça. Long Term Observation of Atmospheric Particles and Their Chemical and Mineralogical Variability in the Coastal Region of the Northeast Mediterranean. Cathena, (basımda).

Lantzy, R.J. and F.T. Mackenzie (1979). Atmospheric Trace Metals: Global Cycles and Assessment of Man's Impact. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 43, 511-525.

Levy et al. (1988). The Long-Range Transport of Sulphur and Nitrogen Compunds. In: The Long Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances A.H. Knap (ed.), Kluwer Acedemic Publishers, Printed in Netherlands, pp. 231-257.

Li X., H. Maring, D. Savoie, K. Voss and J.M. Prospero (1996). Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds. **Nature**, 380, 416-419.

Loye-Pilot, M.D., J.M. Martin and J. Morelli (1989). Atmospheric Input of Particulate Matter and Inorganic Nitrogen to the North-Western Mediterranean. In: Water Pollution Research Reports, 13, J.M. Martin and H. Barth (eds.), pp. 368-376. EROS 2000, First Workshop on the North-West Mediterranean Sea. Commission of the European Communities, Brussels.

Martin, D., C. Mithieux and B. Strauss (1987). On the Use of the Synoptic Vertical Wind Component in a Transport Trajectory Model. **Atmospheric Environment**, 21, 45-52.

Martin, D., G. Bergametti and B. Strauss, (1990). On the Use of the Synoptic Vertical Velocity in Trajectory Model: Validation by Geochemical Tracers. **Atmospheric Environment**, 24A, 8, 2059-2069.

Martin, J.-M.& M. Whitfield (1983). The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean. In: Trace Metals in Sea Water, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (eds), New York: Plenum Publishing Corporation, pp.265-96.

Martin, J.M., F. Elbaz-Poulichet, C. Guieu, M.D. Loye-Pilot and G. Han, (1989). River Versus Atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea: An Overview. **Marine Chemistry**, 28, 159-182.

Martin, J.H. and S.E. Fitzwater (1988). Iron Deficiency Limits Phytoplankton Growth in the North-East Pacific Subarctic. **Nature *331***, 341-343.

Martin, J.H. *et al.* (1994). Testing the Iron Hypothesis in Ecosystems of the Equatorial Pacific Ocean. **Nature,** 371, 123-128.

Mass, M.L. and M.G. Mellon (1942). Colorimetric Determination of Iron With 2,2',2"-Terpyridyl. Indus. Eng. Chemistry, Anal. Ed., v.14, p.862.

Mayewski, P.A., L.D. Meeker, S. Whitlow, M.S. Twickler, M.C. Morrison, R.B. Alley, P. Bloomfield and K. Taylor (1993). The Atmosphere During the Younger Dryas. **Science**, 261, 195-197.

Middleton, N.J. (1985). Effect of Drought on Dust Production in the Sahel. **Nature**, 316, 431-434.

Millero, F.J.A. (1974). Rev. Earth. Planet. Sci., 2, 101-150.

Morales, C. (1979). Saharan Dust - Mobilization, Transport, Deposition. John Wiley, New York.

Mosello, R., A. Calderoni and G.A. Tartari (1989). pH Related Variations in Trace Metal Concentrations in Lake Orta (Italy). **Sci. Total. Environ**., 87/88, 255-268.

Nicolas, E., Migon. C. and Alleman, L. (1992). Atmospheric Heavy Metal Concentrations and Pb Evolution from 1986 to 1992 over the Northwestern Mediterranean Sea. In: Water Pollution Research Reports, 30, J.M. Martin and H.Barth (eds), pp. 279-286. EROS 2000, Fourth Workshop on the North-West Mediterranean Sea. Commission of the European Communities, Brussels.

Pacyna, J.M., A. Semb and J.E. Hanssen (1984). Emissions and Longrange Transport of Trace Elements in Europe. **Tellus,** 36B, 163-178.

Pandis, S. N. and J.H. Seinfeld (1989). Mathematical Modeling of Acid Deposition Due to Radiation Fog. **Journal of Geophysical Research** , 94, 12911-12923.

Prospero, J.M, R.A. Glaccum and R.T. Nees (1981a). Atnospheric Transport of Soil Dust from Africa to South America. **Nature**, 289, 57-572.

Prospero, J.M. (1981b). Eolian Transport to the World Ocean. In: The Sea (ed.C.Emiliani), vol.7, The Oceanic Lithosphere, Wiley, New York, pp. 801-874.

Prospero, J.M. (1985). Records of Past Continental Climates in Deep-Sea Sediments. **Nature,** 315, 279-280.

Prospero, J.M., D.L. Savoie and R.T. Nees (1985). Particulate sulphate and nitrate in the boundary layer over the North Pacific Ocean. **Journal of Geophysical Research,** 90, 10586-10596.

Prospero, J. and R.B. Nees (1987). Deposition Rate of Particulate and Dissolved Aluminum Derived from Saharan Dust in Precipitation at Miami, Florida. **Journal of Geophysical Research**, 92(D12) 14723-14731.

Prospero, J.M. (1990). Mineral-Aerosol Transport to the North Atlantic and North Pacific: The Impact of African and Asian Sources. In: The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances A.H. Knap (ed.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp.59-86.

Rahn, K.A. (1976). The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosol. Technical Report. Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Kingston, R.I., 265 sayfa.

Reiff, J., G.S. Forbes, F.TH.M.Spieksma and J.J. Reynders (1986). African Dust Reaching Northwestern Europe: A Case Study to Verify Trajectory Calculations. **Journal of Climatology and Applied Meteorology**, 25, 1543-1567.

Saltzman, E.S., D.L. Savoie, J.M. Prospero and R.G. Zika (1985). Atmospheric Methane Sulfonic Acid and Non-Sea-Salt at Fanning and American Somoa. **Geophys. Res. Lett**., 12, 437-440.

Savoie, D.L., J.M. Prospero and R.T. Nees (1987). Nitrate, non-seasalt sulphate and mineral aerosol over the Northwestern Indian Ocean. **Journal of Geophysical Research,** 92, 933-942.

Savoie D.L., J.M. Prospero and E.S. Saltzman (1989). Non-Sea-Salt Sulphate and Nitrate in Trade Wind Aerosols at Barbados: Evidence for Long-Range Transport. **Journal of Geophysical Research**, 94, 5069-5080.

Schneider, B. (1987). Source Charecterization for Atmospheric Trace Metals over Kiel Bight. **Atmospheric Environment**, 21, 1275-1283.

Slinn, S.A. and W.G.N. Slinn (1980). Predictions for Particle Deposition on Natural Waters. **Atmospheric Environment**, 14, 1013-1016.

Spokes L.J., T.D.Jickells and B. Lim (1994). Solubilisation of Aerosol Trace Metals by Cloud Processing: A Laboratory Study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 58, 3281-3287.

Sunda, W. G., S.A. Huntsman and G.R. Harvey (1983). Photoreduction of Manganese Oxides in Seawater and its Geochemical and Biological Implications. **Nature**, 301, 234-236.

Swap R., M. Garstang, S. Greco, R. Talbot and P. Kalberg (1992). Saharan Dust in the Amazon Basin. **Tellus**, 44B, 133-149.

Talbot, R.W., R.C. Harriss, E.V. Browell, G.L. Gregory, D.I. Sebacher and S.M. Beck (1986). Distribution and Geochemistry of Aerosols in the Tropical North Atlantic Troposphere: Relationship to Saharan Dust. **Journal of Geophysical Research**, 91, 5173-5182.

Taylor, S.R. (1964). Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: A New Table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 28, 1273-1285.

Tegen I., A. A. Lacis and I. Fung (1996). The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. **Nature**, 380, 419-422.

Tolun, N. and A.N. Pamir (1975). Explanotary Text of the Geological Map of Turkey, Hatay sheet. *Publ. Min. Res. and Explor. Inst. Publ.*, Ankara, 99 p. & appendices.

Turner, S.M., P.D. Nightingale, L. J. Spokes, I. L. Malcolm and P.S. Liss (1996). **Nature**, 383, 513-516.

Uematsu M., A.R. Duce, J. Prospero, L. Chen, J.T. Merril and R.J. McDonald (1983). Transport of Mineral Aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. **Journal of Geophysical Research**, 88, 5343-5352.

Uematsu M., A.R. Duce and J. Prospero (1985). Deposition of Atmospheric Mineral Particles in the North Pacific Ocean. **J. Atmos. Chem**., 3, 123-138.

United Nations Environment Program, World Meteorological Organization (UNEP, WMO) (1989). Meteorological and Climatological Data From Surface and Upper Air Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A review. MAP Technical Reports Series No.30, Athens, UNEP, pp.137.

Whelpdale, D.M. and J.L. Moody (1990). Large-Scale Meteorological Regimes and Transport Processes. In: The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances A.H. Knap (ed.), Kluwer Acedemic Publishers, Printed in Netherlands, pp.3-39.

Yaalon, D.H. and E. Ganor (1973). The Influence of Dust on Soils During the Quaternary. *Soil Science*, 116(3), 146-155.

Yaalon, D.H. and E. Ganor (1979). East Mediterranean Trajectories of Dust-Carrying Storms from the Sahara and Sinai. In: Saharan Dust, Chapter 9, (Ed by C.Morales), John Wiley and Sons, New York, pp.187-183.

Zhu X., J.M. Prospero, F.J. Millero, D.L. Savoie, and G.W. Brass (1992). The Solubility of Ferric Iron in Marine Aerosol Solutions at Ambient Relative Humidities. **Marine Chemistry**, 38, 91-107.

Zhu, X. R., J.M. Prospero, F. J. Millero and D. L. Savoie (1993). Diel Variability of Soluble Fe(II) And Total Fe in Saharan Dust in the Trade Winds at Barbados. **EOS Trans. Am. Geophys. Union**, 74, 109.

Zhuang, G., R.A. Duce and D.R. Kester (1990). The Dissolution of Atmospheric Iron in the Surface Seawater of the Open Ocean. **Journal of Geophysical Research**, 95, 16207-16216.

Zhuang, G., Z. Yi and G. T. Wallace (1995). Iron (II) in Rainwater, Snow, And Surface Seawater From a Coastal Environment. **Marine Chemistry**, 50, 41-50.

Zhuang G., Yi Z., Duce R.A. and Brown P.R.(1992). Link Between Iron and Sulphur Cycles Suggested by Detection of Fe(II) in Remote Marine Aerosols. **Nature 355**, 537-539.

Zoller, W.H., E.S. Gladney and R.A. Duce (1974). Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. **Science**, 183, 198-200.