

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



MARMARİS'TE TOPLANAN YAĞMUR SUYU
ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNU
ETKİLEYEN KİRLETİCİ KAYNAKLARININ VE KAYNAK
ALANLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN ALSAÇ

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK

BOLU, OCAK - 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Orhan ALSAÇ tarafından hazırlanan “**MARMARİS’TE TOPLANAN YAĞMUR SUYU ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNU ETKİLEYEN KİRELETİCİ KAYNAKLARININ VE KAYNAK ALANLARININ BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir. 20/01/2023

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Fatih EVRENDİLEK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi İlker BALCILAR
Eskişehir Teknik Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin 06/02/2023 tarihinde Turnitin adlı intihal tespit programından enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 11 olarak tespit edilmiştir.

.....

ORHAN ALSAÇ

ÖZET

MARMARİS'TE TOPLANAN YAĞMUR SUYU ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNU ETKİLEYEN KİRLETİCİ KAYNAKLARININ VE KAYNAK ALANLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN ALSAÇ

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. FATMA ÖZTÜRK)

BOLU, OCAK - 2023

XIII + 65 SAYFA

Bu çalışma kapsamında Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) tarafından 2011-2022 yılları arasında işletilen Marmaris İstasyonu'nda (28.3325 °E, 36.8859 °N, 950 m) toplanan yağmur suyu örneklerinin kimyasal kompozisyon verisi ana iyonlar açısından değerlendirilmiştir. Halihazırda 2011-2020 yılları arasında MGM tarafından üretilen veri seti 2020-2022 yılları arasında toplanan yağmur suyu örneklerinin SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ ve pH parametreleri açısından analiz edilmesiyle elde edilen veri seti ile birleştirilmiştir. Yağmur suyu örneklerinde ortalama pH değeri 5.73 ± 0.86 olarak belirlenmiş olup bu değer asit yağmuru kritik değerinin üstünde olduğu bulunmuştur. Yağmur suyu örneklerinde belirlenen parametrelerin konsantrasyonlarının 3.63 ± 6.43 mg/L (Cl^-) ile 0.011 ± 0.027 mg/L (H^+) arasında değiştiği bulunmuştur. Toplam iyon konsantrasyonuna en fazla katkısı olan iyonların Cl^- ve Ca^{2+} olduğu saptanmıştır. Parametrelerin mevsimsel değişimleri incelendiğinde deniz tuzu markörü olan Cl^- ve Na^+ parametrelerinin kış mevsiminde deniz üstünde artan rüzgâr hızına bağlı olarak konsantrasyonlarının arttığı bulunmuştur. Antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan öncü gazların yaz aylarında fotokimyasal tepkimeleri ile oluşan SO_4^{2-} ve NO_3^- parametrelerinin yaz aylarında konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. Toprak kaynaklı olarak atmosfere taşınan Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ ise yaz aylarında konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiştir. Yağmur suyu kompozisyonunu etkileyen uzun mesafeli kaynakları belirlemek için 1500 m yükseklikteki geri yörüngeler kümeleme analizi kullanılarak değerlendirilmiştir. Yapılan analizde hava kütlelerinin yedi farklı bölgeden Marmaris'e ulaştığı belirlenmiştir. Karadeniz ve Atlantik Okyanusu üzerinden gelen hava kütlelerinin yağmur suyu kompozisyonu üzerinden önemli kaynak alanları olduğu saptanmıştır. Yağmur suyunda belirlenen parametrelerin hangi kirleticilerden atmosfere salındığını saptamak amacıyla faktör analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Marmaris bölgesini etkileyen ana kirleticilerden deniz tuzu, asidik parametrelerin nötralizasyonu ile oluşan ikincil kirleticiler ve biyokütlenin yakılması ve toprağa gübre uygulanması sonucu atmosfere salınan kirleticiler olduğunu ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: İyonlar, pH, Yağmur Suyu, Kümeleme Analizi, Marmaris

ABSTRACT

IDENTIFICATION OF SOURCES AND SOURCE REGIONS AFFECTING THE CHEMICAL COMPOSITION OF RAINWATER SAMPLES COLLECTED AT MARMARIS

MSC THESIS

ORHAN ALSAÇ

BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. FATMA ÖZTÜRK)

BOLU, JANUARY 2023

XIII+65 PAGES

In this study, the rainwater chemical composition data (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and NH_4^+ and pH) that was generated by analyzing the samples collected between 2011 and 2022 in Marmaris station (28.3325 °E, 36.8859 °N, 950 m asl) by the General Directorate of Meteorology (MGM) was evaluated by using several statistical techniques. The results showed that the mean pH value was 5.73 ± 0.86 during the study period. The concentrations of parameters determined in the rainwater samples ranged from 3.63 ± 6.43 mg/L for Cl^- to 0.011 ± 0.027 mg/L for H^+ . Chlorine and Ca^{2+} contributed more to total ion mass as compared to the other ions. The concentrations of sea salt markers (Cl^- and Na^+) increased during winter due to increased wind speed over the sea. On the other hand, the concentrations major ions (SO_4^{2-} and NO_3^-) that formed in the atmosphere because of photochemical reactions increased in summer season. The concentrations of crustal markers (Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) increased in summer since these parameters become easily airborne due to dry soil conditions. The long-range transport to Marmaris was also evaluated in this study by combining the trajectories by cluster analysis technique. It has been found out that there are seven major air masses intercepting at Marmaris. The results show that the dominant air masses corresponding to the trajectories originating from Atlantic Ocean and Black Sea. Finally, factor analysis was performed to find the sources affecting the chemical composition of rainwater at Marmaris station. Neutralization of acidic parameters, sea salt, and biomass combustion and fertilizer use were found to be the main sources.

KEYWORDS: Ions, pH, Rainwater, Cluster Analysis, Factor Analysis, Marmaris

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	x
FOTOĞRAF LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1 Yağmur Örneklerinin Toplanması.....	10
3.2 Yağmur Suyu Örneklerinde Ana İyonların Belirlenmesi	12
3.3 Analizlerde Takip Edilen Kalite Kontrol/Kalite Güvence Prosedürleri	17
3.4 Kümeleme Analizi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1 Meteorolojik Parametrelerin İstatistiksel Özeti	26
4.2 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonunda Belirlenen Parametrelerin İstatistiksel Özeti.....	29
4.3 Verilerin Literatür ile Karşılaştırılması	30
4.4 Yaş Çökelmenin İyonik Kompozisyonu.....	34
4.4.1 İyon Dengesi.....	34
4.4.2 İyonların Toplam İyon Kütlesine Katkısı.....	36
4.5 Yağmur Suyu Asiditesi.....	38
4.5.1 Yağmur Suyu pH Değeri	38
4.5.2 Yağmur Suyu Asiditesinin Nötralizasyonu	40
4.6 Yağmur Suyunda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimleri.....	42
4.7 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonu Üzerinde Uzun Mesafeli Taşınımın Etkisinin Belirlenmesi.....	48
4.8 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonunu Etkileyen Kirlетici Kaynaklarının Belirlenmesi	54
4.8.1 Parametreler Arasındaki Korelasyonun İncelenmesi	54
4.8.2 Kirlетici Kaynaklarının Faktör Analizi ile Belirlenmesi	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
6. KAYNAKLAR.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. MGM tarafından işletilen ve yağmur suyu örnekleri toplanan istasyonların konumları	10
Şekil 3.2. Yağmur suyu örneklerinden bir tanesine ait kromatogram	14
Şekil 3.3. Anyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri	15
Şekil 3.4. Katyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri	16
Şekil 3.5. Marmaris İstasyonu için anyon ve katyonlar arasındaki ilişki	17
Şekil 4.1. Marmaris 2000-2022 mevsimsel ve uzun dönem rüzgâr gülleri	28
Şekil 4.2. Yağmur suyu örneklerinde toplam anyon ve toplam katyon arasındaki ilişki	34
Şekil 4.3. Hesaplanan $[\text{HCO}_3^-]$ iyon konsantrasyonu dikkate alındığında toplam anyon ve toplam katyon arasındaki ilişki	36
Şekil 4.4. Yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı	37
Şekil 4.5. Yağmur suyunda belirlenen Cl^- ve Na^+ arasındaki ilişki	38
Şekil 4.6. Marmaris İstasyonu'nda toplanan yağmur örneklerinde belirlenen pH'ın dağılımı	39
Şekil 4.7. Marmaris İstasyonu'nda toplanan yağmur örneklerine ait pH değerinin aylar bazında değişimi	40
Şekil 4.8. Marmaris İstasyonu için hesaplanan $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ oranının zamansal değişimi	41
Şekil 4.9. Marmaris İstasyonu için belirlenen fraksiyonel asitliğin zamansal değişimi	42
Şekil 4.10. Marmaris İstasyonu için hesaplanan fraksiyonel asitliğin pH değerine bağlı değişimi	42
Şekil 4.11. Kış mevsiminde yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı	43
Şekil 4.12. Yaz mevsiminde yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı	44
Şekil 4.13. $[\text{H}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$ ve $[\text{NH}_4^+]$ konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi	45
Şekil 4.14. $[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Na}^+]$ konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi	46
Şekil 4.15. $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ ve $[\text{K}^+]$ konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi	47
Şekil 4.16. Marmaris İstasyonu için belirlenen tüm yıllar kümeleme analizi sonuçları	49
Şekil 4.17. Marmaris İstasyonu kış dönemi kümeleme analizi sonuçları	49
Şekil 4.18. Marmaris İstasyonu yaz dönemi kümeleme analizi sonuçları	50
Şekil 4.19. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun tüm yıllar için elde edilen kümeler bazında değişimi	51
Şekil 4.20. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun kış dönemi için elde edilen kümeler bazında değişimi	52
Şekil 4.21. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun yaz dönemi için elde edilen kümeler bazında değişimi	53
Şekil 4.22. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar	54

Şekil 4.23. Faktör analizi sonucunda belirlenen faktör yükleri arasındaki korelasyon	56
---	----



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. İyon kromatografi cihazındaki yedek parçalar ve analiz koşulları	13
Tablo 3.2. IC analizlerinde ölçülen parametreler için belirlenen LOD and LOQ değerleri.....	17
Tablo 3.3. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen birinci yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet	18
Tablo 3.4. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen ikinci yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet	19
Tablo 3.5. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen üçüncü yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet	19
Tablo 3.6. Yağmur suyu örneklerinde belirlenen pH ve iletkenlik değerleri.....	19
Tablo 3.7. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların birinci yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	21
Tablo 3.8. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların ikinci yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	22
Tablo 3.9. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların üçüncü yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti	23
Tablo 4.1. Marmaris istasyonuna ait meteorolojik ölçümlerin uzun dönem (2000-2021) istatistik özeti	27
Tablo 4.2. Marmaris İstasyonu'ndan elde edilen pH ve iyon verilerinin istatistiksel özeti (mg/L).....	29
Tablo 4.3. Marmaris İstasyonu'nda 2011-2022 yılları arasında toplanan yağmur suyu kimyasal kompozisyonuna ait istatistiksel özet (mg/L).....	30
Tablo 4.4. Bu çalışmada belirlenen yağmur suyu iyon konsantrasyonlarının literatürde bulunan EMEP istasyonu verileriyle karşılaştırılması (mg/L).....	32
Tablo 4.5. Bu çalışmada belirlenen yağmur suyu iyon konsantrasyonlarının literatürde bulunan EMEP istasyonu verileriyle karşılaştırılması (mg/L) (Devam)	33
Tablo 4.5. Yağmur suyu kimyasal kompozisyonuna uygulanan faktör analizine ait sonuçlar	55

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Marmaris İstasyonu'nun yandan görünümü.....	11
Fotoğraf 3.2. Marmaris İstasyonu'nun üstten görünümü.....	11
Fotoğraf 3.3. Marmaris İstasyonu'nda kullanılan otomatik yağmur örnekleyici .	12



KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AB	: Avrupa Birliği
GAW	: Küresel Atmosfer Gözlemi
HYSPLIT	: The Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
EPA	: Environmental Protection Agency
GAW	: Küresel Atmosferik İzleme
MGM	: Meteoroloji Genel Müdürlüğü
PM	: Partikül Madde
PMF	: Pozitif Matriks Faktörizasyonu
QA/SAC	: Amerika Kalite Güvence/Bilim Aktivite Merkezi
SAG-PC	: Yağmur Kimyası Bilimsel Danışma Grubu
UV	: Ultraviyole
WMO	: Dünya Meteoroloji Örgütü
mm	: Milimetre
mg/L	: Miligram /Litre
µL	: Mikrolitre

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince her daim destekçim olan ve yardımlarını eksik etmeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında değerlendirilen yağmur suyu örneklerinin büyük çabalarla uzun yıllardır toplanması ve analiz edilmesinde yılmadan çalışan Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM), Araştırma Dairesi Başkanlığı, Çevre Şube Müdürlüğü araştırmacılarından Yüksek Mühendis Ali İhsan İLHAN, Tülay BALTA, Gürhan RASAN ve Abdullah Fatih HARPUT'a sonsuz teşekkür ederim.

Tezimi zaman ayırıp okuyan ve çok değerli geri dönüşlerini benimle paylaşan çok kıymetli jüri üyelerim Prof. Dr. Fatih EVRENDİLEK ve Dr. Öğr. Üyesi İlker BALCILAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında her zaman yardımlarını benden esirgemeyen BAİBÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Atmosfer Kimyası Araştırma Grubu üyelerinden Dr. Eda SAĞIRLI ve Yüksek Mühendis Emre DİKMEN'e çok teşekkür ederim.

Benden sevgisini ve desteğini eksik etmeyen, tezim kapsamında yaptığım çalışmalarda da yardımlarını sunan sevgili meslektaşım ve eşim Kübra KILIÇ ALSAÇ'a teşekkür ederim.

Maddi manevi tüm desteğiyle her daim yanımda olan ve sonsuz destek sunan sevgili annem Serpil ALSAÇ'a, sevgili babam Ahmet ALSAÇ'a ve sevgili ablam Hatice ALSAÇ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada değerlendirilen sonuçlar Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi (BAİBÜ) Bilimsel Araştırmalar Proje (BAP) Koordinatörlüğü'nce desteklenen BAP– 2021.09.02.1525 numaralı proje kapsamında üretilmiştir. Ayrıca, bu tez çalışması kapsamında değerlendirilen verilerin bir bölümü (2011-2018 yılları arası) MGM tarafından işletilen diğer istasyonlardan elde edilen veriler ile birlikte TÜBİTAK ÇAYDAG tarafından desteklenen 121Y012 numaralı araştırma projesi kapsamında da incelenmiştir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK ÇAYDAG'a ve BAİBÜ BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Bir yağış şekli olan yağmur, buharlaşıp atmosfere yükselen su buharının yoğunlaşarak yeryüzüne düşmesiyle oluşur. Yeryüzüne düşen yağmur, canlıların kullandığı yeraltı ve yerüstü sularını yeniden doldurduğundan dolayı yaşam için çok önemlidir. Bu nedenle yağmur sularının yapısının incelenmesi canlı sağlığı açısından büyük bir öneme sahiptir.

Kuru çökeltme atmosferdeki kirleticilerin herhangi bir sis, kar ve yağmur etkisi altında kalmadan yerçekimiyle beraber atmosferden ayrılma prosesidir, yağ çökeltme ise; atmosferdeki kirleticilerin yağış ile atmosferden uzaklaştırılmasıdır. Yağışla beraber atmosferde bulunan gaz ve partiküllerde bulunan kirletici yük bulut içi ve bulut altı mekanizmalarla temizlenir (Xu vd., 2015). Bu sayede atmosferde bulunan aerosol ve çözünmüş gaz kompozisyonları hakkında bilgi edilir. Gromping vd. (1997)'nin yaptığı çalışmada atmosferde bulunan kirleticilerin %90'ının yağ çökeltme ile yeryüzüne geldiği ortaya çıkmıştır.

Yağmur suyundaki kimyasal kompozisyon, kaynaklardan yayılan gazlara, partikül maddelere, bölgesel ve yerel taşınım sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Suda çözünen inorganik iyonlar genellikle çökeltilerde bulunur ve bu iyonlar hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan gelirler. Örnek olarak Na^+ deniz tuzundan, Ca^{+2} ve Mg^{+2} tozdan, SO_4^{-2} ve NO_3^- ise antropojenik kaynaklı yayılan gazlardan meydana gelmektedir (Wang vd., 2019).

Akdeniz havzası, çevresindeki kıyı kentler ve kıtalardan yayılan parçacıkların birikimi için bir alıcı konumundadır. Bu biriken parçacıklar hem doğal (Sahra tozu ve biyojenik emisyonlar) hem de antropojenik kökenlere sahip olabilir (Fu vd., 2017). Doğu Akdeniz bölgesindeki deniz suyu Batı Akdeniz bölgesinden daha yüksek Redfield (Redfield oranı Alfred Redfield tarafından 1934 yılında bulunmuştur) oranına sahiptir. Orana göre Dünya'daki bütün okyanusların C/N/P oranı neredeyse aynı ve 106:16:1'dir ve N/P oranına sahiptir (Krom vd., 2004). Sonuçlara göre atmosferik çökeltmede bulunan N/P oranı (Redfield oranına kıyasla on kat yüksek) ve nehirlerden kaynaklı olan N/P oranına (Redfield oranına kıyasla 1.8 kat yüksek) bakıldığında Doğu Akdeniz'e çok fazla inorganik azot girdisi olduğu ama bu girdinin deniz suyunda fosfor

eksikliğine neden olurken azot birikimini sağladığı gözlemlenmiştir (Koçak vd., 2010).

Tez çalışmasında Marmaris Meteoroloji İstasyonu'nda MGM tarafından 2020 ve 2022 yılları arasında toplanan yağmur suyu örnekleri iyonlar açısından analiz edilmiştir. Söz konusu bu veri seti MGM tarafından daha önce bu istasyon için 2011-2020 yılları arasında üretilen veri ile birleştirilerek bu çalışma kapsamında çeşitli istatistiksel yöntemler ile değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında aşağıda verilen araştırma sorularının cevapları araştırılmıştır:

1. Marmaris'te toplanan yağmur suyu örneklerinin kimyasal kompozisyonunda belirlenen iyon ve pH parametrelerinin seviyeleri nedir?
2. Marmaris'te toplanan yağmur suyu örneklerinin kimyasal kompozisyonu literatürde bulunan benzer çalışmalarla benzerlik ve farklılık göstermekte midir? Gösteriyorsa arkasındaki sebep veya sebepler nelerdir?
3. İstasyon bölgesinde 1500 m yükseklikte hava akış klimatolojisi nasıldır?
4. İstasyonda belirlenen yağmur suyu kimyasal kompozisyonu mevsimsellik göstermekte midir? Gözlenen mevsimsemlik değişimler istatistiksel açıdan anlamlı mıdır?
5. İstasyonun içinde bulunduğu Akdeniz bölgesi için yağmur suyunun asiditesi çok önemli bir olgudur. Bu asidite Marmaris İstasyonu için nötralize edilebilmekte midir? Eğer nötralizasyon gözlemleniyorsa nötralizasyonun mevsimselliği var mıdır?
6. Yağmur suyu kimyasal kompozisyonu farklı kümelerde istatistiksel açıdan anlamlı fark göstermekte midir?
7. Yağmur suyu kimyasal kompozisyonunu etkileyen ana kirletici kaynakları nelerdir?

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ekosistemin en önemli bileşenlerinden biri olan yağmur suyu, asit gazları ve partikül madde (PM) gibi hava kirleticilerinin de en önemli yutağıdır. Yağmur suyunun kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi, kirliliğin ve kirlilik kaynaklarının izlenmesi açısından son derece önemlidir. Artan nüfus, hızlı sanayileşme ve ulaşım faaliyetleri sonucu ortaya çıkan sayısız emisyon türünün sürekli artan konsantrasyonlarının takibi, insan sağlığını doğrudan etkileyen önemli bir faktör olarak politika yapıcıların alması gereken önlemleri işaret etmek bakımından da önem taşımaktadır.

Atmosferde bulunan kirleticilerin %90'ının yağış çökeltme ile yeryüzüne ulaştığı düşünüldüğünde, yağmur suyunun kimyasal kompozisyonunun antropojenik emisyonlar, deniz spreyi ve karasal toz olmak üzere birçok çevresel faktörden etkilenmesi beklenmektedir. Yağış çökeltmede, ana inorganik iyonlar NO_3^- ve SO_4^{2-} , kirlilik kaynaklarından yayılan SO_2 ve NO_x gibi öncü gazlardan dönüşebildiği gibi (Seinfeld ve Pandis, 2006); NH_4^+ temel olarak tarımda kullanılan gübrelerden, biyokütle yakımından, hayvancılıktan ve hatta doğal faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Topcu vd, 2002; Migliavacca vd., 2005). Diğer ana iyonlar Cl^- , Mg^{+2} , K^+ ve Na^+ genel olarak deniz spreyi, toprak ve orman yangınları gibi doğal kaynaklardan salınmaktadır (Dordević vd., 2005). Yağmur suyu kompozisyonu üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda yukarıda bahsi geçen durumlar ortaya konulmuştur (Vet vd., 2014). Ayrıca yağmur suyu kompozisyonu, uzun ve kısa dönem değişimleri konusunda literatürde yapılmış çok sayıda çalışmaya ulaşmak mümkündür (Anatolaki ve Tsitouridou, 2009; Al-Khashman, 2009; Calvo, 2010).

Yağmur yaşam için önemli olduğu kadar yeraltı ve yüzey sularını reşarj ettiği için de büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi insan sağlığının korunması açısından da son derece önemlidir. Endüstri, tarım, evsel ısınma amaçlı yanma ve doğru yapılmayan atık arıtımı gibi çeşitli faaliyetlerden atmosfere çeşitli emisyonlar verilmektedir. Söz konusu bu emisyonların bir kısmı yağış ile yeryüzüne geri dönmektedir. Yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun izlenmesi politika

yapıcılar için kirletici emisyonlarının kontrolünde önemli bir araç olarak hizmet etmektedir.

Yağışın kimyasal kompozisyonu havada bulunan aerosoller ve çözünmüş gazların kompozisyonları hakkında da önemli bilgi sunmaktadır. Yağış atmosferde gaz ve partikül fazda bulunan kirletici yükünün bulut içi (rain out) ve bulut altı (wash out) mekanizmalarla temizlenmesini sağlayan etkili bir yoldur. *Gromping vd. (1997)* atmosferde bulunan kirleticilerin %90'ının yağış çökeltme ile yeryüzüne ulaştığını ortaya koymuştur. Yağış çökeltme süresince atmosferde bulunan kükürt ve azot oksitler yağmur suyunun içerisinde çözünerek nitrik ve sülfürik aside dönüşürler. Dolayısıyla yağmur asidik bir karaktere bürünür. Asidik çökeltmenin çevre üzerinde toprağın, yüzey ve yeraltı suyunun asidifikasyonu gibi çeşitli olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle yağış bir taraftan atmosferi temizlerken diğer taraftan kirleticilerin yeryüzüne ulaşmasını sağlar (*Flues vd., 2002*). Yağmur suyunun kompozisyonu topografi, iklim, doğal ve antropojen kirleticilerin kaynakları ve yağış miktarına bağlı olarak zamansal ve mekansal farklılık göstermektedir. Doğal ve antropojen kaynaklardan hem asidik (NO_2 ve SO_2) hem de bazik gazlar (NH_3) atmosfere salınmakta ve yağmur suyunun kompozisyonunu etkilemektedir. Yağmur suyu kompozisyonu üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda yukarıda bahsi geçen bu durumlar ortaya konulmuştur (*Bhaskar ve Rao, 2016*). Yağmur suyu kompozisyonu, uzun ve kısa dönem değişimleri konusunda literatürde yapılmış çok sayıda çalışmaya ulaşmak mümkündür (*Tu vd., 2005; Rogora vd., 2004; Sickles and Grim, 2003*). *Cerqueira vd. (2014)* Brezilya'nın güneydoğusunda bulunan bir istasyonda topladığı yağmur suyu örneklerinde belirledikleri Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , ve HCO_3^- iyonlarının kaynağı olarak toprağı, Na^+ ve Cl^- iyonlarının kaynağı olarak deniz tuzunu ve NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonlarının kaynağı olarak ise antropojen kaynakları göstermiştir. *Vet vd. (2014)*, küresel ölçekte yağmur suyunun kimyasal kompozisyonu ve çökeltme ile ilgili ayrıntılı bir çalışmayı Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) Küresel Atmosfer Gözlemi (GAW) Yağmur Kimyasası Bilimsel Danışma Grubu (SAG-PC) bünyesinde yürütmektedir.

Yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun çökeldiği ekosistemin üzerindeki etkileri yukarıda verilen literatürde de ortaya konulmuştur. Ülkemiz üç tarafı denizlerle çevrili bir lokasyonda olup, yağış ve kuru çökeltmenin hem sucul

hem de karasal ekosistem üzerinde etkilerinin olmasını beklemek hiç de yanlış olmayacaktır.

Akdeniz hem besin maddelerinin hem de klorofil miktarının az olmasından dolayı oligotrofik bir deniz olarak bilinmektedir (*Hamad vd., 2005*). Doğu Akdeniz bölgesinde deniz suyu Batı Akdeniz bölgesine kıyasla daha yüksek N/P ve Redfield oranına (1934 yılında Alfred Redfield tarafından dünya okyanuslarında C:N:P arasındaki oran hemen hemen sabit ve 106:16:1 olarak bulunmuştur) sahiptir (*Krom vd., 2004; Yılmaz ve Tuğrul, 1998*). Genel olarak Doğu Akdeniz bölgesinde birincil üretim fosfor tarafından sınırlanmaktadır (*Krom vd., 2010; Powley vd., 2017*). Mevsime bağlı olarak, sadece azot ya da azot ve fosforun her ikisinin de aynı anda sınırladığı durumlar söz konusu olabilmektedir (*Yücel, 2013, 2017*). Atmosferik çökeltide bulunan N/P oranı (ki bu oran Redfield oranına kıyasla on kat daha fazladır (*Koçak vd., 2010*) ve nehirlerden kaynaklı akılara (ki bu değer de Redfield oranına kıyasla yaklaşık 1.8 kat daha fazladır (*Koçak vd., 2010*)) baz alındığında Doğu Akdeniz'e çok fazla çözünmüş inorganik azot girdisi olduğu ve bu dengeli olmayan girdinin deniz suyunda daha fazla fosfor eksikliğine (*Ludwig vd., 2009; Koçak vd., 2010*) neden olurken atmosferik çökeltme kaynaklı reaktif azotun su kolonunda azot birikimini sağladığı belirlenmiştir (*Jickells vd., 2017*). Benzer şekilde *Kubilay vd. (2002)* Sahra tozu taşınımının olduğu zamanlarda yaş çökeltmenin Doğu Akdeniz'de bir tür gübreleme etkisi yarattığını ve denizde MSA üretiminin arttığını ortaya koymuştur.

Ülkemizde yağmur suyu kompozisyonunu belirlemeye yönelik çalışmalar 1980'li yılların sonunda başlamış ve farklı araştırmacılar Türkiye'nin farklı bölgelerinde topladıkları yağmur örneklerini başta pH ve ana iyonlar olmak üzere metaller ve organik kirleticiler açısından da analiz etmiştir. Bilgimiz dahilinde ülkemizde yağmur suyunun kimyasal kompozisyonunun belirlenmesine yönelik ilk çalışma *Tuncel ve Ungör (1996)* tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar Eylül 1989-Mayıs 1990 tarihleri arasında ODTÜ (Ankara) kampüsünde topladıkları yağmur örneklerinde (N=27) ortalama pH değerini 6.1 olarak belirlemiş olup, yağmur suyunun asidik olmamasının ana sebebini atmosferde yüksek seviyelerde bulunan toprak kökenli katyonlara bağlamıştır. *Al-Momani vd. (1995)* Temmuz 1991-Temmuz 1992 tarihleri arasında İzmir'de topladıkları yağmur örneklerini pH ve iyonlar açısından analiz etmiştir. Örneklerde ortalama pH değeri 5.64

olarak belirlenirken analiz edilen anyonlardan Cl^- 'ün toplam iyon yüküne katkısı daha fazla bulunmuştur. Analiz edilen katyonlardan en yüksek derişim Mg^{2+} için 101 $\mu\text{eqd/L}$ olarak belirlenmiştir. Topraktan atmosfere taşınan CaCO_3 parçacıklarının yağmur suyu asiditesinin %16'sından sorumlu olduğu bulunmuştur. Bunun yanında gübre kökenli olarak havada asılı bulunan NH_4NO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gibi parametrelerin yağmur suyunda ölçülen NO_3^- ve SO_4^{2-} seviyelerini etkilediği belirlenmiştir. *Kaya ve Tuncel (1997)* Kasım 1992-Temmuz 1994 ayları arasında Ankara'da 76 yağmur suyu örneği toplamış ve topladıkları bu örnekleri metaller, iyonlar ve pH açısından analiz etmiştir. Toplanan örneklerin hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 4.7 olarak bulunmuştur. Üretilen veri setinin analizi sonucunda kış aylarında yağmur suyu asiditesinin yarısının yaz aylarında ise tamamının atmosferde asılı olarak bulunan toprak kökenli parçacıklar tarafından nötralize edildiği saptanmıştır. *Al-Momani vd. (1998)* Antalya'da Ocak 1992-Ocak 1994 tarihleri arasında 120 yağmur suyu örneği toplamış ve toplanan örnekleri metaller, iyonlar ve pH açısından analiz etmiştir. Yağmur örneklerinde belirlenen ortalama Cl^- derişiminin, SO_4^{2-} derişiminin yaklaşık olarak üç katı olduğu belirlenmiştir. Örnekleme dönemi boyunca toplanan örneklerin 42 tanesinde pH değeri <4.5 olarak ölçülmüştür. Bunların dışında farklı yıllarda ülkemizin farklı bölgelerinde yapılan çalışmalara da literatürde ulaşmak mümkündür. *Yatin vd. (1990)*, *Al-Momani vd. (1995)*, *Tuncer vd. (2001)*, *Alagha vd. (2001)*, *Alagha vd. (2003)*, *Gaga vd. (2004)*, *Türküm vd. (2008)* ve *Gaga vd. (2009)* tarafından yapılan yağmur suyu ve karın kimyasal kompozisyonunu belirlemeye yönelik yapılan bu çalışmalara örnek olarak verilebilir.

Topçu vd. (2002) Çubuk (Ankara)'da bulunan EMEP İstasyonu'nda Eylül 1994-Aralık 1996 yılları arasında toplanan 162 yağmur suyunda belirlenen ana iyon ve pH seviyelerini değerlendirmiştir. Çalışma döneminde hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 6.3 olarak belirlenmiştir. Yağmur suyunda en yüksek anyon konsantrasyonu SO_4^{2-} için 48 $\mu\text{eqd/L}$; NH_4^+ için 86.4 $\mu\text{eqd/L}$ olarak belirlenmiştir. İstasyonun etrafında gerçekleşen tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan NH_4^+ 'un yağmur suyunun nötralizasyonunda sadece bahar aylarında değil sonbahar ve kış aylarında da etkili olduğu belirlenmiştir. *Saylan vd. (2009)* İstanbul'da biri kentsel diğeri ormanlık bir alanda konuşlandırılan iki farklı istasyonda Kasım 1997-Haziran 1998 yılında toplanan yağmur örneklerinde pH, iletkenlik ve ana iyon seviyelerini belirlemiştir. Yirmiyedi örnekte yapılan analiz sonuçlarına göre

hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 5.8 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan SO_4^{2-} (hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonu 182.9 $\mu\text{eqd/L}$) ve Ca^{2+} (hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonu 507.9 $\mu\text{eqd/L}$) iyonları yağmur suyu kompozisyonunu belirleyen iki ana iyon olarak bulunmuştur. *Ornektekin ve Cakmakli (2003)* İskenderun'da beş farklı noktada Ocak 2000 yılında başlayan bir örnekleme çalışmasında 48 yağmur örneği toplamış ve toplanan örnekler pH, ana iyonlar ve bazı metaller açısından analiz edilmiştir. Örneklerde belirlenen ortalama pH değerinin 5.02 ile 7.38 arasında değişim gösterdiği, denize daha yakın olan noktada deniz tuzuna bağlı olarak daha yüksek Cl^- derişiminin olduğu belirlenmiştir. Nitrat iyonunun endüstriyel bölgelerde daha yüksek seviyede olduğu bulunmuştur. *Akkoyunlu ve Tayanç (2003)* İstanbul'da dört farklı bölgede Ocak 2001-Mayıs 2001 tarihleri arasında elli dört yağmur suyu örneği toplamış ve toplanan örnekleri ana iyonlar ve pH açısından analiz etmiştir. Örnekleme döneminde toplanan yağmur suyu örneklerinin ortalama olarak pH karşılığı 5.26 olarak ölçülmüştür. Bu çalışma, İstanbul'da yapılan çalışmalar arasında en düşük pH'ın ölçüldüğü çalışma olmuştur (*Gulsoy vd., 1999; Okay vd., 2002; Başak ve Alagha, 2004*). Yağmur suyu kompozisyonunda baskın olan iyonların Ca^{2+} ve SO_4^{2-} olduğu ve yağmur suyu nötralizasyonunda Ca^{2+} iyonunun etkili olduğu bulunmuştur. *Saylan vd. (2011)* Trakya bölgesinde 4 farklı şehirde (Tekirdağ, Edirne, Kırklareli ve İstanbul) Kasım 2000-Eylül 2002 tarihleri arasında topladıkları 650 sıralı yağmur örneğinin yaklaşık olarak 175 tanesini pH, iletkenlik ve ana iyonlar açısından analiz etmiştir. Tekirdağ, Edirne, Kırklareli ve İstanbul'da örneklerde ortalama pH değeri sırasıyla 6.26, 6.13, 6.25 ve 6.07 olarak saptanmıştır. İstanbul ve Edirne için anyonlarda en baskın parametre Cl^- olarak bulunurken, Kırklareli ve Tekirdağ için SO_4^{2-} olarak belirlenmiştir. Tüm istasyonlarda yağmur suyu kompozisyonunu belirleyen en baskın katyon ise Ca^{2+} olarak bulunmuştur. *Demirak (2007)* Yatağan Termik Santrali'nin yakınında konuşlandırılan bir isyasyonda Şubat 2002-Nisan 2002 arasında yirmiyedi yağmur suyu örneği toplamış ve toplanan bu örneklerde pH ve iyon derişimlerini belirlemiştir. Örnekleme döneminde toplanan örneklerde hacim ağırlıklı ortalama pH değeri 6.7 olarak bulunurken en yüksek anyon ve katyon derişimleri SO_4^{2-} ve Ca^{2+} için sırasıyla 131 ve 298 $\mu\text{eqd/L}$ olarak belirlenmiştir. *Bayraktar ve Turalioglu (2005)* Mart 2002-Ocak 2003 tarihleri arasında Erzurum'da otuz bir yağmur örneği toplamış ve toplanan numuneler temel iyonlar, iletkenlik ve pH

açısından analiz edilmiştir. Örnekleme süreci boyunca yağmur suyunda ortalama pH değeri 6.6 olarak belirlenirken, en yüksek anyon konsantrasyonu SO_4^{2-} için 131.5 $\mu\text{eqd/L}$ en yüksek katyon konsantrasyonu ise Ca^{2+} için 113.2 $\mu\text{eqd/L}$ olarak belirlenmiştir. *Yatkin vd. (2016)* İzmir’de ikisi kentsel biri yarı-kentsel istasyonda sırasıyla Kasım 2004-Mayıs 2006 ve Kasım 2006-Mayıs 2006 tarihleri arasında topladıkları yağmur suyu örneklerini eser elementlerin yanında iyonlar ve pH açısından da analiz etmiştir. Kentsel istasyonlarda ortalama pH değeri 5.6 ve 6.5, yarı kentsel istasyonda ise 5.8 olarak ölçülmüştür. Analiz edilen anyonlardan toplam iyon kütlesine katkısı en fazla olan iyon Cl^- olmuş, katyonlar arasında en yüksek konsantrasyon ise Ca^{2+} için belirlenmiştir. *Oruç vd. (2021)* 2014 yılının yaz ve sonbahar mevsimleri boyunca Türkiye ve Bulgaristan sınırının her iki tarafında da bulunan toplam dört istasyondan 115 yaş çökme örneği toplamış ve pH değerleri ile majör iyonlar analiz etmiştir. Türkiye’de örneklenen iyonların konsantrasyon değerleri $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+}$ sırasını takip ederken; Bulgaristan’da toplanan numuneler için sıra $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} >> \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$ şeklindedir. Bulgaristan sahalarındaki en yüksek değer olan Cl^- için ortalama konsantrasyon 11.23 mg L^{-1} iken Türkiye’deki istasyonların ortalama değeri 1.96 mg L^{-1} olarak raporlanmıştır.

Keresztesi vd. (2019) tarafından yapılan güncel bir çalışmada ise Avrupa’da 2000-2017 yılları arasında toplanan yağmur suyu örneklerinin kimyasal kompozisyon verisi değerlendirilmiştir. Yapılan bu kapsamlı çalışmada yağmur suyu pH değerini düşüren ana kirlenici parametrelerinin SO_4^{2-} ve Cl^- iyonları olduğu ve pH değerinin Avrupa’da 4.19 ila 5.82 arasında değiştiği ortaya konulmuştur. Hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyon değerleri incelendiğinde örnekleme yapılan alanların endüstriyel ya da kentsel bölgelere olan yakınlığına bağlı olarak bazı değişimler görünse de genellikle iyonlar arasındaki sıralamanın $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCO}_3^-$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada yağmur suyu pH değerinin hala asidik olarak değerlendirilebilecek seviyede olması nedeniyle Avrupa Birliği’ne dahil olmayan ya da son zamanlarda AB’ye dahil olan ülkelerde çevre ile ilgili düzenlemelerin daha düzenli olarak takip edilmesi yönünde bir yargıya varılmıştır.

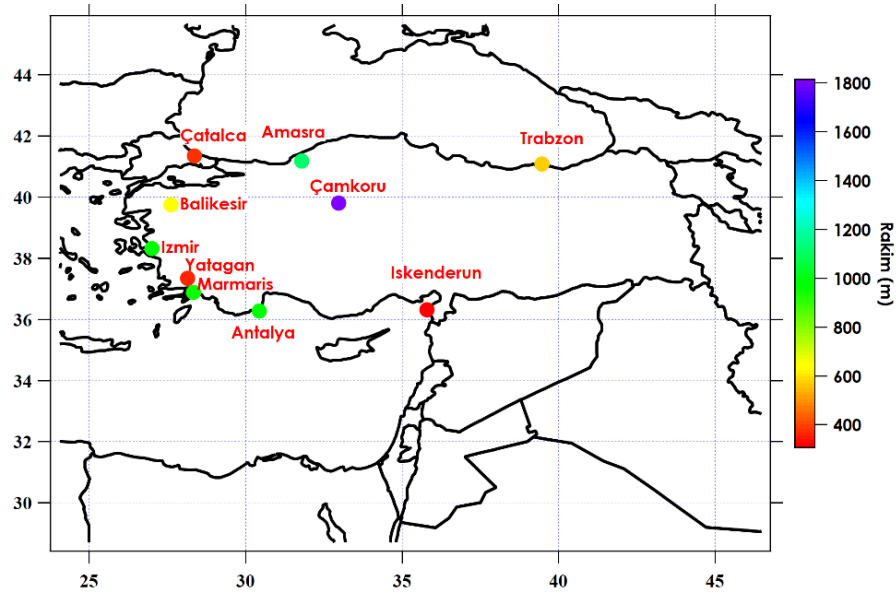
Literatür incelendiğinde Akdeniz ve Türkiye’de yağmur suyu örnekleriyle ilgili çok fazla çalışma olmasına rağmen Marmaris’te yapılan bir çalışma bulunmamaktadır. Marmaris 1950 senesinden bu yana turizm ile bilinmiş en

turistik ilçelerden biridir. Marmaris'in turizmden elde ettiği gelir, 2011 yılında 20 milyar dolar civarında turizm geliri olan Türkiye'nin neredeyse % 1'ini (16.574.787 dolar) karşılamaktadır (*Prof ve Bostan, 2011*). Özellikle yaz turizmiyle öne çıkan ilçede mevsimsel öğeler olan sıcaklık, rüzgar ve yağış önemlidir. Marmaris'te turizm için uygun zaman aralığı 6 Mayıs-23 Ekim olarak düşünülmektedir. Özellikle 12 Mayıs-25 Temmuz ve 3 Eylül-19 Ekim tarih aralıkları deniz turizmi için önemli dönemler olarak görülmektedir (*Prof ve Bostan, 2011*). Çalışma kapsamında yağmur suyunun kimyasal kompozisyonunun incelenmesi yağmur suyunda bulunan parametrelerin ve asit yağmurlarının nüfusu gün geçtikçe artan ve yaklaşık 100.000 kişiye ulaşan ve özellikle turizm mevsimlerinde nüfusu 7 katına çıkan bölgede insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Asit yağmurlarının insan sağlığı açısından etkileri daha önce de literatürde ortaya konulmuştur (*Goyer vd., 1985*). Ayrıca Marmaris'te çok sayıda tarihi bina ve turistik tesis bulunmaktadır (Marmaris Kalei, Hafza Sultan Kervansarayı, Plajlar, Koylar, Antik Kentler vb) (*Prof ve Bostan, 2011*). Literatürde yapılan çalışmalarda asit yağmurlarının binaları korozyona uğrattığı bilinmektedir (*Xie vd., 2004*). Bu çalışmada Marmaris'te toplanan yağmur suyu örneklerine ait önemli bir veri seti incelenmiş olup çalışmanın literatüre önemli derecede katkısının olacağı düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Yağmur Örneklerinin Toplanması

Bu çalışmada yağmur suyu örnekleri Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) tarafından Marmaris'te işletilen radar istasyonunda (28.3325 °E, 36.8859 °N, 950 m) 4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında toplanmıştır. Marmaris İstasyonu'nun konumu MGM tarafından işletilen diğer istasyonlar ile birlikte Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Radar istasyonunun yandan ve üstten görünümü de sırasıyla Fotoğraf 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan otomatik yağmur toplama örnekleyici sistemi yaş ve kuru çökelmeyi ayrı toplamaya olanak sağlayan Andersen tipi otomatik yağış örnekleyicidir. Otomatik yağış örnekleyicilerde yaş ve kuru çökelmeyi ayrı toplamak için üzerinde iki adet kova ve bu kovaların sadece birini kapatacak hareketli bir kapak ve yağış anında kuru çökeltme kovalarının üstünün kapatılmasını sağlamak için sinyal gönderen bir yağış sensörü bulunmaktadır. Kovaların içerisine yerleştirilen şeffaf polietilen naylon torbalar ile yaş örnekler günlük (24 saat içinde düşen yağışlar) olarak, kuru çökeltme kovalarındaki polietilen poşetler ise haftada bir değiştirilmekte ve örnekler etiketlenerek MGM'ye gönderilmektedir. Bu çalışmada kullanılan örnekleyici Fotoğraf 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.1. MGM tarafından işletilen ve yağmur suyu örnekleri toplanan istasyonların konumları



Fotoğraf 3.1. Marmaris İstasyonu'nun yandan görünümü



Fotoğraf 3.2. Marmaris İstasyonu'nun üstten görünümü



Fotoğraf 3.3. Marmaris İstasyonu'nda kullanılan otomatik yağmur örnekleyici

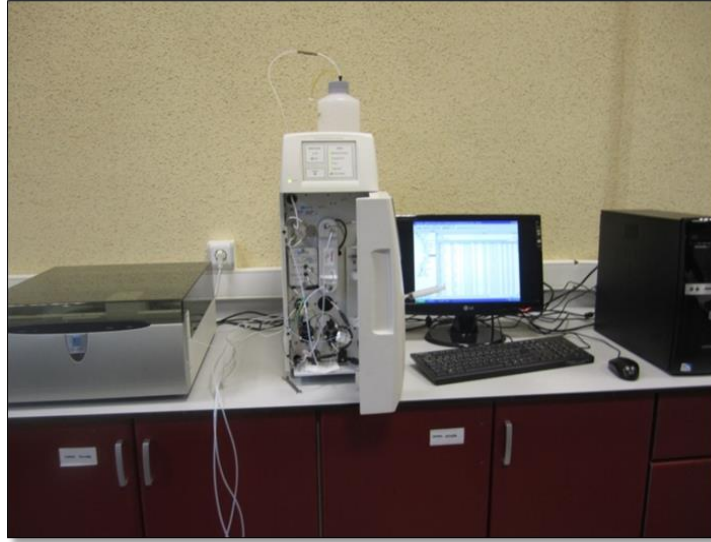
Marmaris İstasyonu'ndan gelen yağış örnekleri laboratuvarında temiz bir ortamda kutularından açılarak, yağ örnekler hassas terazide tartılıp polietilen örnek kaplarına (şişe) boşaltılıp şişe üzerine örnek numarası verilerek kaydedilmektedir. Kuru örnekler ise 100 ml ultra saf su ile iyice yıkandıktan sonra örnek şişelerine alınıp ağzları kapatılmaktadır.

Şişelenen örnekler 30 dakika UV ışığı altında bekletilerek örnek içindeki mikrobiyolojik aktiviteleri engellenmiştir. Örneklerin asitlik derecesi Selecta marka pH 2001 model pH metre ile ölçülmüştür. Örneklerin kondaktivitesi ise Selecta marka CD 2002 model elektriksel kondaktivitemetre cihazı ile ölçüldükten sonra iyon analizleri için buzdolabında bekletilmiştir.

3.2 Yağmur Suyu Örneklerinde Ana İyonların Belirlenmesi

Bu tez çalışması kapsamında 4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında toplanan yağmur suyu örneklerinin iyon analizleri yapılmıştır. Tez kapsamında değerlendirilen 4/12/2020 tarihinden önceki veri seti ise MGM, Araştırma Dairesi Başkanlığı, Çevre Şube Müdürlüğü tarafından üretilmiştir.

4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında toplanan yağmur suyu örneklerinde anyon (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-}) ve katyon (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+}) analizleri “Thermo Scientific Dionex ICS 1100 (ICS-1100) İyon Kromatografisi” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan IC cihazının fotoğrafı Fotoğraf 3.4’te verilmiştir.

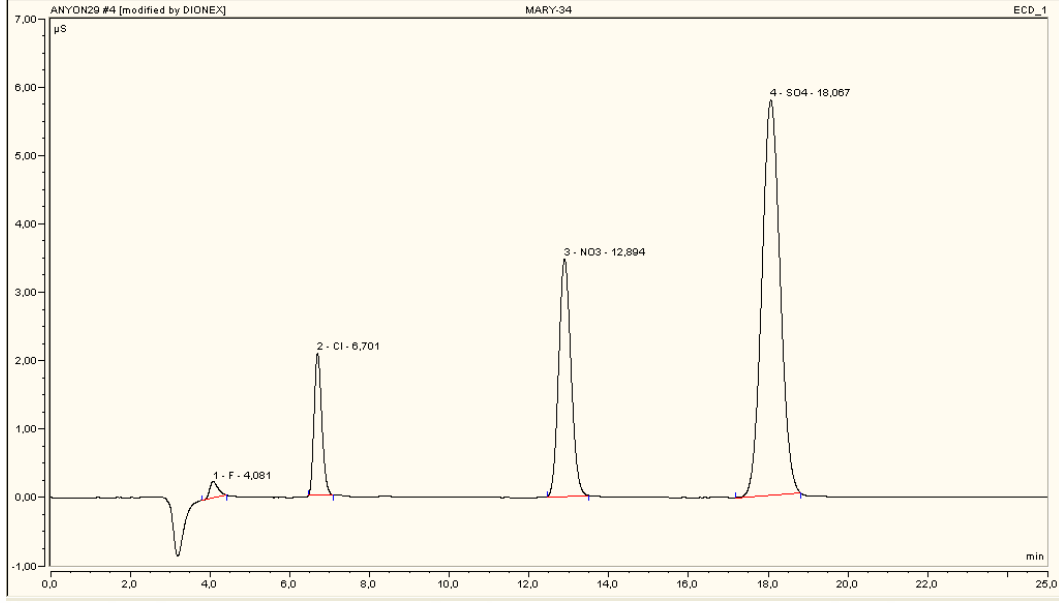


Fotoğraf 3.4. Çalışmada kullanılan iyon kromatografi (DIONEX 1100) cihazı

IC’de anyon analizi için Dionex IonPac AS9-HC anyon kolonu (4x250 mm) ile Dionex IonPac AG9-SC (4x50 mm) ön kolon kullanılmıştır. Ayrıca Dionex ASRS 300 4mm süprasör kullanılmıştır. Anyon analizinde 1.0 mL/dk akış hızında taşıyıcı faz olarak 9 mM Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmiştir. Yağmur suyu örnekleri 0.5 mm viallere alınmış ve cihazın oto örnekleyicisine yerleştirilerek analiz edilmiştir. IC ile katyon analizinde Dionex IonPac CS12A katyon kolonu kullanılmıştır. Ön kolon olarak ise Dionex IonPac CG12A (4x50 mm) kullanılmıştır. Ayrıca suprasör olarak Dionex CSRS 300 4 mm kullanılmıştır. Katyon analizinde taşıyıcı faz olarak 1M meta sülfonikası (MSA) çözeltisinden 10 mL alınıp 1 litre çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin analiz sırasındaki akış hızı 1.0 mL/dk’dır. Katyon analizi için yağmur suyu örnekleri otomatik örnekleyici (AS40) kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmada örneklerin analiz edildiği IC cihazında kullanılan yedek parçalar ve analiz koşulları Tablo 3.1’de verilmiştir. Yağmur suyu örneklerinin bir tanesine ait analiz kromatogramı Şekil 3.2’de verilmiştir.

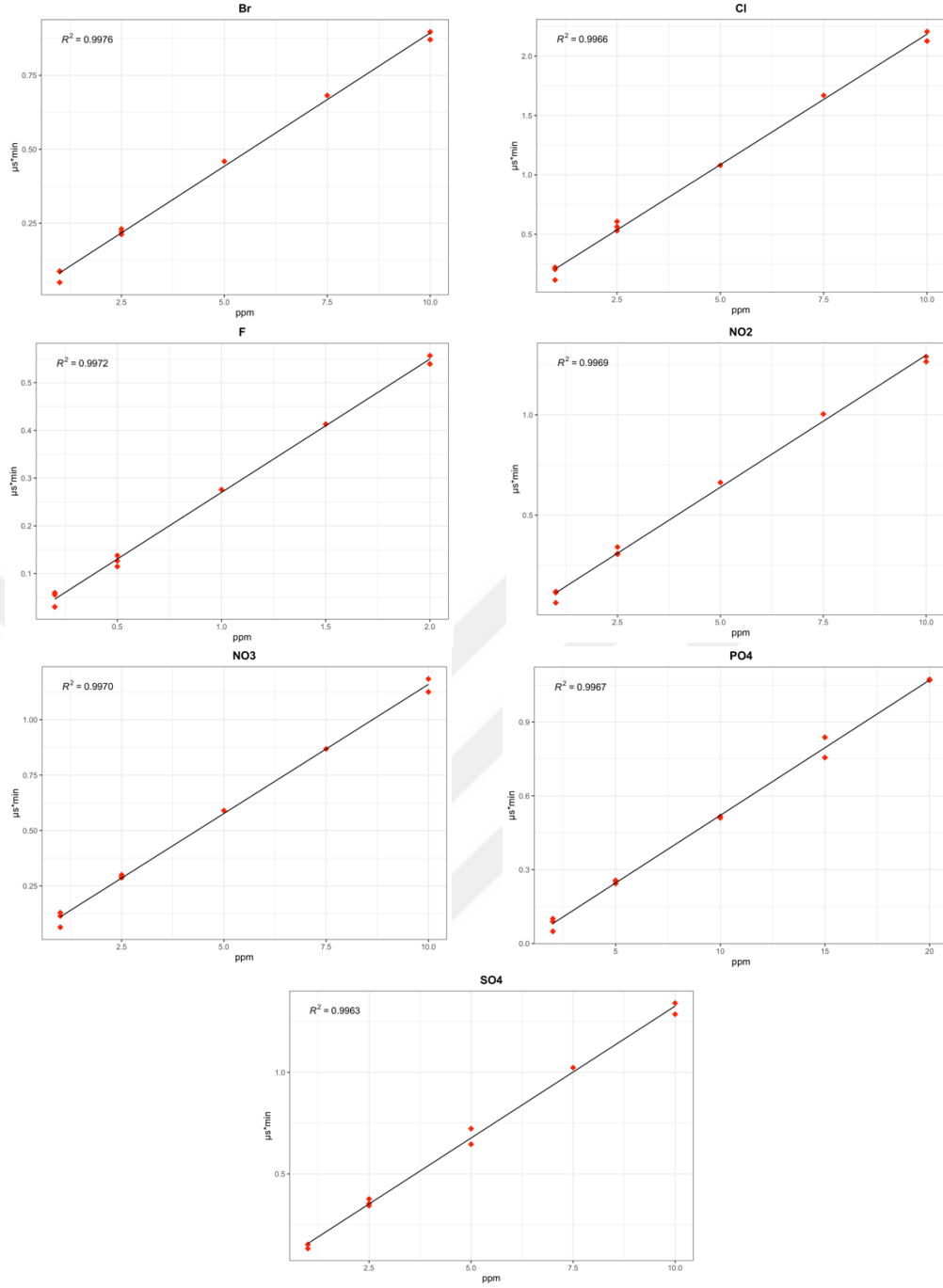
Tablo 3.1. İyon kromatografi cihazındaki yedek parçalar ve analiz koşulları

	Anyon	Katyon
Ön Kolon	AG9-HC (4×50 mm)	CG12A (4×50 mm)
Kolon	AS9-HC (4×250 mm)	CS12A (4×250 mm)
Supresör	ASRS® -ULTRA(4mm)	CSRS-ULTRA(4mm)
Mobil Faz	10 mM Na_2CO_3	18 mM MSA
Mobil Faz Debisi	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Enjeksiyon Hacmi	75 μL	10 μL

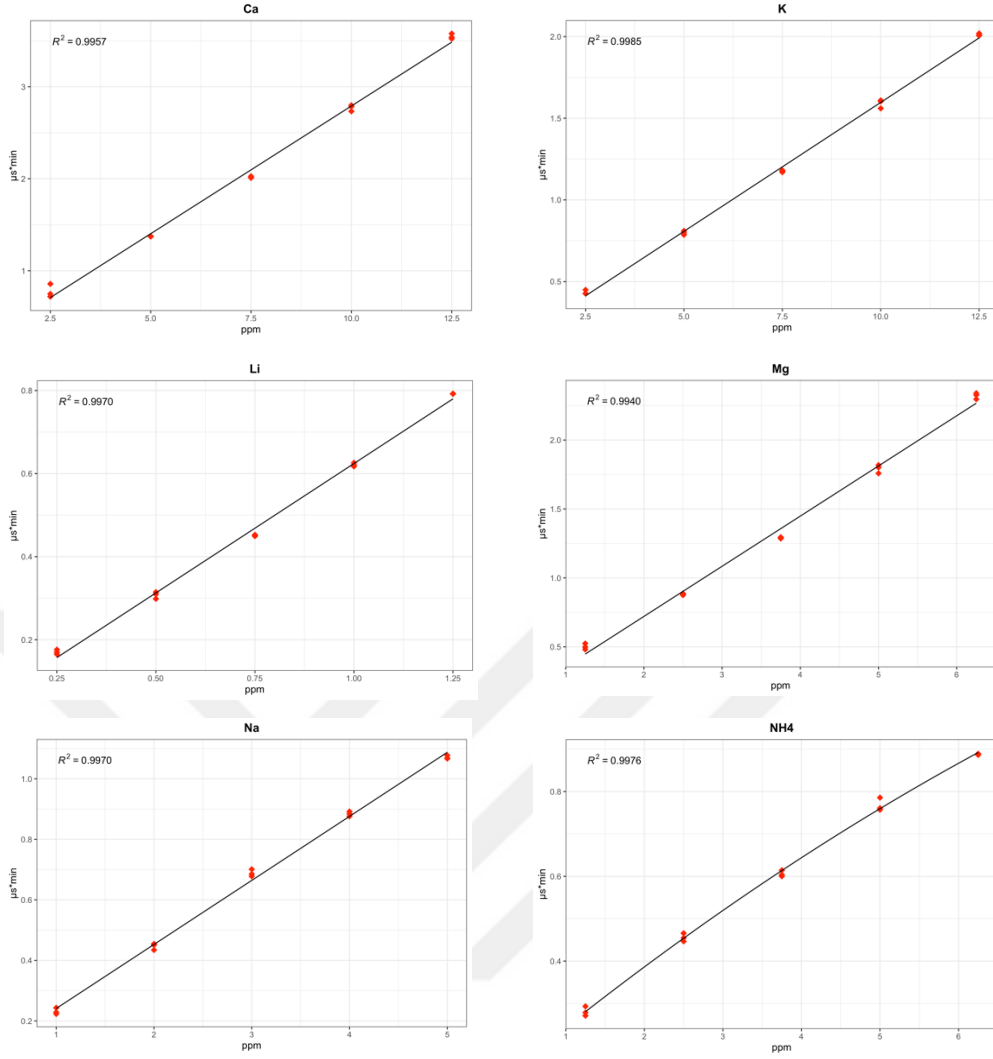


Şekil 3.2. Yağmur suyu örneklerinden bir tanesine ait kromatogram

IC cihazının kalibrasyonu için Thermo Fisher firmasından temin edilen (yedi anyon ve altı katyon) standart çözeltiler kullanılmış ve en az dört farklı konsantrasyonda standart hazırlanarak analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinde korelasyon katsayısı (R^2) değerinin ≥ 0.95 olmasına özen gösterilmiştir. Anyon ve katyon analizlerine ait kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.3 ve 3.4'te sunulmuştur.



Şekil 3.3. Anyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.4. Katyon parametrelerine ait kalibrasyon eğrileri

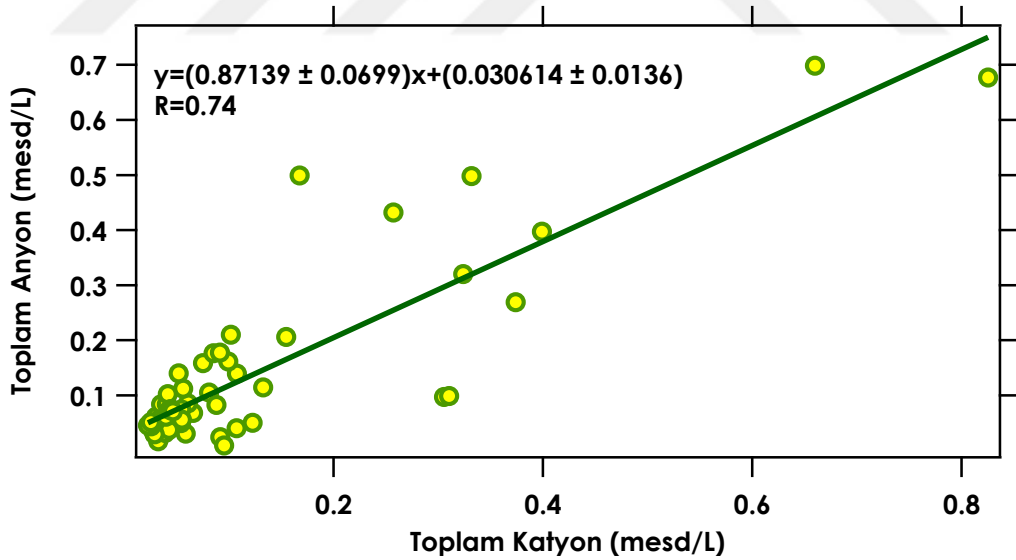
IC cihazının tayin sınırı (Limit of Detection, LOD) ve sayılabilme sınırı (Limit of Quantification, LOQ) değerlerini belirlemek amacıyla arazide toplanan şahit örneklerden on tanesi örneklerle aynı prosedür kullanılarak çözülmüş ve IC’de örneklerle aynı koşullarda analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların standart sapması üç ile çarpılarak LOD ve on ile çarpılarak da LOQ değerleri hesaplanmış ve söz konusu bu değerler Tablo 3.2’de verilmiştir. Arazi şahitlerinde Br^- , PO_4^{3-} , Li^+ ve Mg^{2+} belirlenmediğinden, bu parametrelere ait LOD ve LOQ değerleri hesaplanmamıştır.

Tablo 3.2. IC analizlerinde ölçülen parametreler için belirlenen LOD and LOQ değerleri

Parametre	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
F ⁻	0.049	0.164
Cl ⁻	0.028	0.094
NO ₂ ⁻	0.037	0.122
NO ₃ ⁻	0.093	0.309
SO ₄ ²⁻	0.073	0.243
Na ⁺	0.124	0.415
NH ₄ ⁺	0.082	0.274
K ⁺	0.090	0.299
Ca ²⁺	0.164	0.546

3.3 Analizlerde Takip Edilen Kalite Kontrol/Kalite Güvence Prosedürleri

Yapılan analizlerin doğruluğunu belirlemek amacıyla örneklerde belirlenen toplam anyon ve katyon konsantrasyonları arasındaki ilişki de bir kalite kontrol/kalite güvence parametresi olarak bu çalışmada incelenmiştir. Şekil 3.5'ten de görülebileceği gibi iki değer arasındaki korelasyon katsayısının çok kuvvetli (R=0.74) olduğu ve toplam anyonların toplam katyonlardan %13 daha az olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Marmaris İstasyonu için anyon ve katyonlar arasındaki ilişki

Anyon konsantrasyon değerlerinin katyon değerlerine kıyasla daha küçük olması yağmur suyu örneklerinde HCO₃⁻ iyonunun ölçülmemesi ile ilgili olabilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda yağmur suyu örneklerinde anyon/katyon oranının daha doğru belirlenmesinde yağmur suyu örneklerinde

ölçülen pH değerleri kullanılarak HCO_3^- hesaplanabilmektedir (*Keresztesi vd., 2019*). Toplam anyon/toplam katyon oranının <1 olması ayrıca yine yağmur suyu örneklerinde HCOO^- , CH_3COO^- ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi organik asitlerin analiz edilmemesinden de kaynaklanmaktadır (*Xu vd., 2015*). Formik asit (HCOOH) ve asetik asit (CH_3COOH) yağmur suyu örneklerinde bulunan en önemli karboksilik asit türleridir. Yağmur suyunda bulunan bu organik asitlerin çok sayıda karasal ve denizcil kaynaklarının olduğu *Keene vd. (2015)* tarafından yapılan çalışma ile de ortaya konulmuştur. Örneğin oksalik asit biyokütle yakılması sonucu atmosfere salınan bir organik asit olup yağmur suyu örneklerinde bu parametrenin bulunması, örneklerin söz konusu antropojenik kaynaktan etkilendiğini göstermektedir (*Sun vd., 2016*). Diğer taraftan bu asitler son derece kararsız olup iyi koşullarda saklanmayan örneklerde analiz anına kadar tutulması zordur.

Bu çalışmada aynı zamanda Amerika Kalite Güvence/Bilim Aktivite Merkezi (QA/SAC Americas) tarafından dünya çapında gerçekleştirilen laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmasına da katılım sağlanmıştır. QA/SAC Americas Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) Küresel Atmosferik İzleme (GAW) için veri kalite çalışmalarında bilimsel açıdan destek veren beş kurumdan biridir. QA/SAC dünya çapında yağmur suyu ölçümlerinin kalitesinin artırılması ve raporlanması konusunda GAW'a destek sağlamaktadır (*QA/SAC, 2022*). Bu çalışmada ilgili kurumdan 66. karşılaştırma çalışması kapsamında tarafımıza gelen üç farklı yağmur suyu örneği analiz edilmiş ve sonuçları aşağıda Tablo 3.3-3.5'te sunulmuştur. Her yağmur suyu örneğinden yedi örnek, örnekler ile aynı koşullar altında laboratuvarımızda analiz edilmiştir.

Tablo 3.3. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen birinci yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca^{2+}	mg/L	7	0.129	0.030	0.119	0.200	0.099	0.126
Cl^-	mg/L	7	0.284	0.026	0.270	0.340	0.255	0.283
F^-	mg/L	7	0.045	0.013	0.047	0.061	0.023	0.042
K^+	mg/L	7	0.022	0.004	0.021	0.031	0.017	0.022
Mg^{2+}	mg/L	7	0.032	0.008	0.032	0.042	0.021	0.031
Na^+	mg/L	7	0.157	0.012	0.162	0.169	0.139	0.157
NH_4^+	mg/L	7	0.212	0.015	0.210	0.236	0.187	0.211
NO_3^-	mg/L	7	1.002	0.039	1.010	1.048	0.951	1.001
SO_4^{2-}	mg/L	7	1.289	0.042	1.283	1.385	1.254	1.289

Tablo 3.4. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen ikinci yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca ²⁺	mg/L	7	0.801	0.021	0.793	0.850	0.785	0.801
Cl ⁻	mg/L	6	1.913	0.021	1.907	1.945	1.882	1.913
F ⁻	mg/L	6	0.056	0.014	0.054	0.081	0.035	0.054
K ⁺	mg/L	7	0.287	0.019	0.283	0.319	0.256	0.286
Mg ²⁺	mg/L	7	0.242	0.035	0.240	0.313	0.186	0.239
Na ⁺	mg/L	7	1.339	0.111	1.371	1.531	1.171	1.334
NH ₄ ⁺	mg/L	7	1.407	0.198	1.505	1.631	0.998	1.392
NO ₃ ⁻	mg/L	7	3.936	0.019	3.935	3.970	3.911	3.936
SO ₄ ²⁻	mg/L	7	5.212	0.046	5.223	5.265	5.112	5.211

Tablo 3.5. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında analiz edilen üçüncü yağmur suyu örneğine ait istatistiksel özet

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Ortanca	Maks.	Min.	Geo. Ort.
Ca ²⁺	mg/L	7	0.165	0.020	0.172	0.192	0.127	0.163
Cl ⁻	mg/L	7	0.781	0.010	0.781	0.794	0.760	0.781
F ⁻	mg/L	6	0.006	0.001	0.006	0.007	0.005	0.006
K ⁺	mg/L	7	0.086	0.011	0.082	0.111	0.077	0.085
Mg ²⁺	mg/L	7	0.081	0.007	0.080	0.094	0.073	0.081
Na ⁺	mg/L	7	0.511	0.016	0.518	0.528	0.478	0.511
NH ₄ ⁺	mg/L	7	0.231	0.031	0.223	0.302	0.192	0.229
NO ₃ ⁻	mg/L	7	0.658	0.079	0.606	0.799	0.576	0.653
SO ₄ ²⁻	mg/L	7	1.432	0.030	1.441	1.471	1.378	1.432

Çalışma kapsamında aynı zamanda gönderilen yağmur suyu örneklerinde pH ve iletkenlik parametreleri de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’da sunulmuştur.

Tablo 3.6. Yağmur suyu örneklerinde belirlenen pH ve iletkenlik değerleri

	pH	İletkenlik µS/cm
Yağmur suyu Örneği #1	4.61	16.8
Yağmur suyu Örneği #2	4.5	45.3
Yağmur suyu Örneği #3	4.89	14.7

66. karşılaştırma çalışması kapsamında örneklerin dünya çapındaki laboratuvarlara gönderilmesi 2022 yılında tamamlanmış olup sonuçların QA/SAC kurumuna sunulması halen devam etmektedir. Ancak, dünyanın farklı laboratuvarlarından gelen sonuçlar kurumun internet sayfası üzerinden paylaşımına açılmıştır (QA/SAC, 2022). 3 Şubat 2022 tarihi itibarıyla ilgili web sayfasından elde edilen sonuçlar her bir yağmur suyu örneği için aşağıda Tablo 3.7-3.9’da sunulmuştur.

Tablo 3.3-3.6 arasında bu çalışma kapsamında elde edilen değerler Tablo 3.7-3.9 arasında elde edilen değerler ile kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen sonuçların karşılaştırmaya katılan farklı laboratuvarların raporladığı sonuçları ile oldukça iyi bir tutarlılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Tablo 3.7. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların birinci yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı		Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşılamaktadır	
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		32	4.59	0.04(3)	4.56	4.61	4.55	4.63	4.51	4.67	4.52	4.66
İletkenlik	µS/cm	31	15.6	0.6(7)	15.3	16.2	15	16.2	14.3	16.9	14.6	16.6
SO ₄ ²⁻	mg/L	32	1.355	0.032(2)	1.335	1.378	1.323	1.387	1.291	1.419	1.288	1.422
NO ₃ ⁻	mg/L	32	1.053	0.036(1)	1.029	1.077	1.017	1.089	0.981	1.125	1.001	1.105
NH ₄ ⁺	mg/L	32	0.22	0.015(0)	0.207	0.226	0.205	0.235	0.19	0.25	0.205	0.235
F ⁻	mg/L	10	0.054	0.005(6)	0.049	0.056	0.048	0.059	0.043	0.064	0.043	0.064
Cl ⁻	mg/L	33	0.281	0.012(2)	0.27	0.286	0.269	0.293	0.257	0.305	0.253	0.309
Na ⁺	mg/L	34	0.156	0.015(2)	0.143	0.162	0.141	0.171	0.126	0.186	0.141	0.171
K ⁺	mg/L	30	0.031	0.006(7)	0.024	0.033	0.024	0.037	0.018	0.043	0.025	0.036
Ca ²⁺	mg/L	34	0.115	0.012(6)	0.104	0.121	0.103	0.127	0.09	0.14	0.098	0.132
Mg ²⁺	mg/L	30	0.033	0.004(1)	0.029	0.034	0.029	0.037	0.025	0.041	0.03	0.036

Tablo 3.8. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların ikinci yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı		Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşılamaktadır	
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		32	4.45	0.02(8)	4.43	4.46	4.43	4.47	4.4	4.5	4.38	4.52
İletkenlik	µS/cm	31	42.9	1.5(6)	41.4	43.5	41.4	44.4	39.8	46	39.9	45.9
SO ₄ ²⁻	mg/L	33	5.298	0.109(3)	5.213	5.36	5.189	5.407	5.08	5.516	5.034	5.562
NO ₃ ⁻	mg/L	32	4.018	0.089(3)	3.969	4.089	3.929	4.106	3.839	4.196	3.817	4.218
NH ₄ ⁺	mg/L	32	1.308	0.061(9)	1.268	1.351	1.247	1.369	1.185	1.431	1.217	1.399
F ⁻	mg/L	12	0.057	0.013(7)	0.053	0.071	0.043	0.07	0.03	0.083	0.046	0.067
Cl ⁻	mg/L	33	2.09	0.045(6)	2.063	2.124	2.045	2.135	1.999	2.181	1.881	2.299
Na ⁺	mg/L	34	1.304	0.038(5)	1.27	1.321	1.265	1.342	1.227	1.38	1.174	1.433
K ⁺	mg/L	34	0.286	0.014(5)	0.275	0.293	0.272	0.299	0.257	0.314	0.229	0.342
Ca ²⁺	mg/L	34	0.782	0.045(2)	0.733	0.793	0.737	0.826	0.692	0.871	0.665	0.898
Mg ²⁺	mg/L	34	0.246	0.014(8)	0.23	0.25	0.231	0.26	0.216	0.275	0.221	0.27

Tablo 3.9. QA/SAC 66. karşılaştırma çalışması kapsamında karşılaştırmaya katılan laboratuvarların üçüncü yağmur suyu örneği için elde ettikleri sonuçların istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ortanca	SS	İyi		Başarılı		Marjinal		Veri Kalite Amaçlarını Karşılamaktadır	
					25.persentil	75.persentil	Ortanca	±SS	Ortanca	±2SS		
pH		32	4.85	0.04(4)	4.84	4.9	4.81	4.89	4.77	4.93	4.78	4.92
İletkenlik	µS/cm	31	13.2	0.5(2)	12.9	13.6	12.7	13.7	12.2	14.2	12.3	14.1
SO ₄ ²⁻	mg/L	32	1.445	0.042(8)	1.424	1.481	1.402	1.487	1.359	1.53	1.373	1.516
NO ₃ ⁻	mg/L	32	0.63	0.024(6)	0.605	0.637	0.605	0.654	0.581	0.678	0.599	0.66
NH ₄ ⁺	mg/L	32	0.247	0.011(3)	0.237	0.251	0.236	0.258	0.225	0.269	0.23	0.264
F ⁻	mg/L	9	0.005	0.001(9)	0.004	0.006	0.004	0.006	0.002	0.008	0.004	0.006
Cl ⁻	mg/L	33	0.797	0.024(5)	0.774	0.807	0.773	0.821	0.749	0.845	0.718	0.876
Na ⁺	mg/L	34	0.476	0.024(3)	0.454	0.486	0.452	0.5	0.428	0.524	0.429	0.523
K ⁺	mg/L	33	0.107	0.008(9)	0.099	0.111	0.099	0.115	0.09	0.124	0.086	0.128
Ca ²⁺	mg/L	34	0.162	0.011(3)	0.154	0.169	0.151	0.173	0.14	0.184	0.138	0.186
Mg ²⁺	mg/L	34	0.076	0.005(9)	0.069	0.077	0.071	0.081	0.065	0.087	0.069	0.083

3.4 Kümeleme Analizi

Tez çalışması kapsamında yağmur suyu örneklerinin toplandığı istasyonların hangi ana hava akımlarından etkilendiğini anlamak için kümeleme analizi gerçekleştirilmiştir.

Kümeleme analizi (cluster analysis) istasyonda ölçülecek parametrelerin konsantrasyonlarını etkileyen uzun mesafeli kaynakların belirlenmesinde son derece önemlidir. Bu analizin yapılmasında kullanılmış olan geri yörüngeler HYSPLIT (The Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) modelinin çalıştırılmasıyla elde edilmiştir. NOAA ve Avusturya Meteoroloji Ofisi tarafından geliştirilen bu model atmosferik kirleticilerin dağılımı ve dispersiyonunu hesaplamak için kullanılmaktadır. Geri yörüngeler günlük olarak 1000 ve 1500 m başlangıç yüksekliklerinde her gün için temin edilmiştir. Geri yörüngelerin bu iki seviyede hesaplanmasının iki önemli sebebi bulunmaktadır. Birincisi 1000 metreden daha düşük seviyelerde yeryüzeyinden kaynaklanan sürtünmenin geri yörüngeler üzerindeki etkisini minimuma indirmektir (*Begum vd., 2005; Pongkiatkul ve Oanh., 2007; Salvador vd., 2008*). Aynı şekilde 1000 metrenin altında bina, ağaç ve diğer nesnelerden kaynaklanan yerel rüzgarın etkisi hesaplamaları olumsuz yönde etkileyebilmektedir (*Park vd., 2007*). İkinci sebep ise 1000 metre ve üstünün literatürde yapılan çalışmalarda uzun mesafeli taşınımın gerçekleştiği yükseklik olarak alınmasıdır (*Park vd., 2007; Salvador vd., 2008*). Geri yörüngeler 5 gün (hava kütlelerinin istasyona gelmeden önceki 5 günde kat ettiği mesafe) geriye dönük olarak saatlik olarak istenmiştir. Yani her bir geri yörüngenin 120 tane 'x' ve 'y' koordinatında değeri olacaktır. Bu süre atmosferde bulunan birçok kirleticinin atmosferde alıkonma süresine eşit olduğu için tercih edilmiştir. Geri yörüngeler temin edildikten sonra ham dosyalar SPSS ya da bu analizi yapabilecek diğer istatistiksel yazılımlarda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Kümeleme analizinde ilk önce programa rastgele seçilmiş geri yörüngelerden oluşan bir çekirdek dosya sağlanmaktadır. Bu çekirdek dosyada bulunan geri yörüngelerin sayısı kullanıcının kendi tercihinine bağlıdır. Daha sonra program ilk önce bu çekirdekte bulunan geri yörüngeleri, geri yörüngelerin koordinatları arasında 'Euclidian' mesafesini hesaplayarak gruplandırmaktadır. Euclidian mesafe (D) aşağıda Denklem 4.1'de verildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$D_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2 + (y_{ik} - y_{jk})^2}$$

(Denklem 4.1)

Burada ‘D’ Euclidian mesafeyi, ‘x’ ve ‘y’ ise her bir geri yörüngenin koordinatlarını ve ‘k’ ise saati göstermektedir. Çekirdekte bulunan geri yörüngeler bu yöntemle göre kendi aralarında gruplara ayrıldıktan sonra veri setinin geri kalanında bulunan geri yörüngelerin her bir alt grupta bulunan ortalama geri yörünge ile arasındaki ‘D’ mesafesi hesaplanmakta ve mesafenin en az olduğu alt gruba eklenmektedir. Bu işlem veri setinde bulunan bütün geri yörüngeler için yapılarak geri yörüngeler ana gruplar altında toplanmaktadır. Kümeleme analizi hakkında daha detaylı bilgi *Taubman vd. (2006)*’de bulunabilir. Bu çalışmada kümeleme analizi 1500 m başlangıç seviyesi için gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen ana gruplar (kümeler) ile bu ana gruplarda bulunan geri yörüngelere karşılık gelen örneklerde ölçülen konsantrasyon değerlerinin incelenmesi kirletici değerlerini etkileyen uzun mesafeli kaynakların belirlenmesinde son derece önemli rol oynamaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

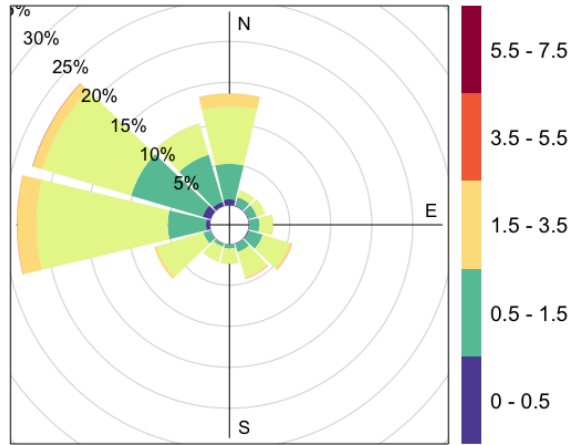
4.1 Meteorolojik Parametrelerin İstatistiksel Özeti

MGM tarafından Marmaris'te işletilen radar istasyonundan elde edilen meteorolojik parametrelerin istatistiksel özeti Tablo 4.1'de sunulmuştur. Marmaris İstasyonu'nda ortalama sıcaklık 2000-2022 dönemi arasında 19.6 ± 7.8 °C olarak belirlenirken minimum ve maksimum sıcaklık değerleri sırasıyla -3.2 ve 45.3 °C olarak ölçülmüştür. Bu istasyonda söz konusu dönemde belirlenen maksimum yağmur miktarı 100 mm olarak kayıtlara geçmiştir. Aynı dönemde ilgili istasyonda yaz ve kış mevsimleri ve tüm dönem için rüzgâr gülleri de çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'den de görülebileceği gibi Marmaris İstasyonu'nda hâkim rüzgâr yönü kuzey batıdır. Batı ve kuzeyden esen rüzgârların da örnekleme istasyonunu etkilediklerini söylemek mümkündür.

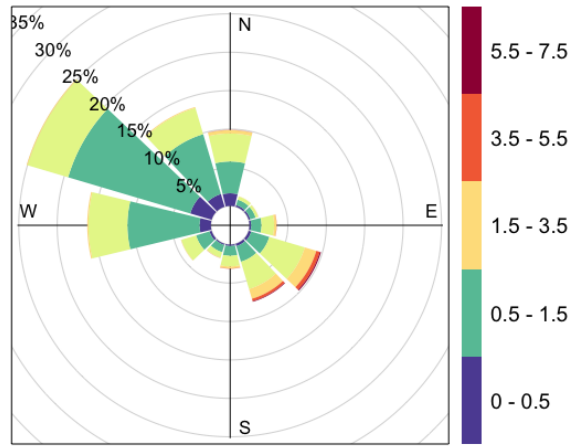
Tablo 4.1. Marmaris istasyonuna ait meteorolojik ölçümlerin uzun dönem (2000-2021) istatistik özeti

Parametre	N	Ortalama	SS	Ortanca	Min.	Maks.	Aralık	Çarpıklık	Yığılma	Q _{0.25}	Q _{0.75}
Basınç (hPa)	191342	1011	5.75	1011	985	1032	46.60	0.28	-0.30	1007	1015
Yağmur (mm)	146664	0.14	1.24	0.00	0.00	100	100	25	1118	0.00	0.00
Sıcaklık (°C)	191629	19.6	7.8	19.1	-3.2	45.3	48.5	0.1	-0.7	13.6	25.5
Rüzgar Yönü (°)	157795	225	106	273	0	360	360	-0.91	-0.47	140	302
Rüzgar Hızı (m/sn)	157795	1.78	1.07	1.60	0.00	25.60	25.60	1.41	6.35	1.00	2.40

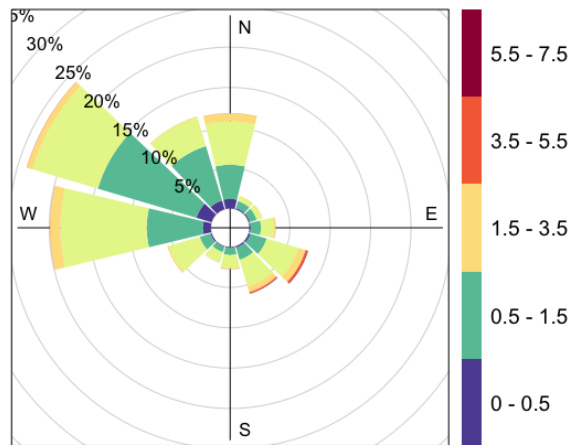
Marmaris (2000-2022) Yaz (m s⁻¹)



Marmaris (2000-2022) Kış (m s⁻¹)



Marmaris (2000-2022) (m s⁻¹)



Şekil 4.1. Marmaris 2000-2022 mevsimsel ve uzun dönem rüzgâr gülleri

4.2 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonunda Belirlenen Parametrelerin İstatistiksel Özeti

4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında toplanan ve bu tez çalışması kapsamında analiz edilen yağmur suyu örneklerinde belirlenen pH ve iyonlardan oluşan veri seti temel istatistiksel parametreler (ortalama, standart sapma, maksimum, minimum, ortanca gibi) açısından değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.2’de sunulmuştur. Tablo 4.2’de ayrıca ölçülen her bir parametre için hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyon (VWMC) değerleri de hesaplanmıştır. Bu değerlerin hesaplanmasında aşağıda verilen Denklem 4.1 kullanılmıştır. Eşitlikte verilen C_{rain} kirlenici parametresinin yağmur suyu örneğindeki konsantrasyonunu, V_{rain} her bir yağmur örneğinin toplam hacmini ve $V_{total\ rain}$ ise o istasyonda toplanan toplam yağmur miktarını göstermektedir:

$$VWMC = \frac{C_{rain} \times V_{rain}}{V_{total\ rain}} \dots \dots \dots (Denklem\ 4.1)$$

Tablo 4.2. Marmaris İstasyonu’ndan elde edilen pH ve iyon verilerinin istatistiksel özeti (mg/L)

Parametre	N	Ort mg/L	SS mg/L	Ortanca mg/L	Geo.Ort. mg/L	Maks. mg/L	Min. mg/L	VWMC µeşd/L
pH	57	5.87	0.75	5.77	5.82	7.74	4.38	5.48
H ⁺	57	0.004	0.007	0.002	0.001	0.042	0.000	3.336
F ⁻	56	0.11	0.10	0.06	0.06	0.37	0.00	4.19
Cl ⁻	47	2.51	3.49	1.20	1.45	18.68	0.18	47.02
NO ₂ ⁻	36	0.05	0.02	0.05	0.04	0.12	0.01	1.01
NO ₃ ⁻	55	1.52	2.63	0.77	0.81	16.35	0.09	15.49
PO ₄ ³⁻	2	0.04	0.04	0.04	0.02	0.07	0.00	0.16
SO ₄ ²⁻	56	3.99	10.87	1.29	1.42	77.90	0.17	46.87
Na ⁺	57	0.89	1.33	0.45	0.51	7.89	0.09	30.34
NH ₄ ⁺	57	0.14	0.25	0.03	0.05	1.48	0.00	6.44
K ⁺	57	0.07	0.07	0.04	0.05	0.29	0.01	1.47
Mg ²⁺	57	0.18	0.22	0.10	0.11	1.07	0.02	11.21
Ca ²⁺	57	1.28	2.06	0.43	0.60	9.92	0.11	52.22

4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında Marmaris İstasyonu’nda toplanan yağmur suyu örneklerinin ortalama pH değeri 5.87±0.75 olarak belirlenmiştir. Bu istasyonda en yüksek ve en düşük iyon konsantrasyonları [SO₄²⁻] ve [H⁺] iyonları için sırasıyla 3.99±10.87 ve 0.004±0.007 mg/L olarak belirlenmiştir. İyon konsantrasyonları hacim ağırlıklı ortalama değerlerine göre büyükten küçüğe

doğru sıralandığında $[Ca^{2+}] > [Cl^-] > [SO_4^{2-}] > [Na^+] > [NO_3^-] > [Mg^{2+}] > [NH_4^+] > [K^+] > [H^+]$ sıralaması elde edilmektedir.

Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden 14 Haziran 2011-30 Kasım 2020 tarihleri arasında yağmur suyu analizlerinden elde edilen sonuçlar, bu çalışmada 30 Kasım 2020-8 Ocak 2022 tarihleri arasında üretilen veri seti ile birleştirilerek tez kapsamında değerlendirilmiştir. Dolayısıyla tez çalışması kapsamında değerlendirilen veri 14 Haziran 2011-8 Ocak 2022 tarihlerini kapsamaktadır. Belirtilen bu tarihler arasında yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda belirlenen parametrelere ait istatistiksel özet değerleri Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.3. Marmaris İstasyonu'nda 2011-2022 yılları arasında toplanan yağmur suyu kimyasal kompozisyonuna ait istatistiksel özet (mg/L)

Parametre	N	Ort mg/L	SS mg/L	Ortanca mg/L	Geo.Ort. mg/L	Maks. mg/L	Min. mg/L	VWMC µeşd/L
pH	589	5.73	0.86	5.74	5.67	8.63	3.51	5.09
H ⁺	589	0.011	0.027	0.002	0.002	0.309	0.000	8.092
Cl ⁻	458	3.63	6.43	1.77	1.71	105.04	0.02	64.53
NO ₃ ⁻	565	1.57	2.20	0.85	0.92	20.40	0.03	15.84
SO ₄ ²⁻	580	3.58	6.69	1.87	1.85	77.90	0.06	48.76
Na ⁺	465	1.95	2.37	1.13	1.04	22.75	0.02	54.78
NH ₄ ⁺	412	0.94	4.32	0.20	0.18	56.06	0.00	16.23
K ⁺	455	0.31	1.16	0.11	0.11	16.69	0.01	2.91
Mg ²⁺	434	0.63	1.54	0.25	0.26	20.44	0.01	25.79
Ca ²⁺	469	2.13	3.69	0.75	0.86	25.77	0.01	56.96

*pH parametresine ait değerler birimsizdir

Tablo 4.3'te görülebileceği gibi Marmaris İstasyonu'nda 2011-2022 yılları arasında yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda belirlenen en yüksek ve en düşük iyon konsantrasyonları $[Cl^-]$ ve $[H^+]$ iyonları için sırasıyla 3.63 ± 6.43 ve 0.011 ± 0.027 mg/L olarak belirlenmiştir. İyon konsantrasyonları hacim ağırlıklı ortalama değerlerine göre büyükten küçüğe doğru sıralandığında $[Cl^-] > [Ca^{2+}] > [Na^+] > [SO_4^{2-}] > [Na^+] > [Mg^{2+}] > [NO_3^-] > [NH_4^+] > [K^+] > [H^+]$ sıralaması elde edilmektedir.

4.3 Verilerin Literatür ile Karşılaştırılması

Bu tez bünyesinde belirlenen iyon konsantrasyonları literatürde araştırılmış olan diğer değerlerle karşılaştırılarak örnekleme noktalarındaki hava kalitesi iyonlar açısından ortaya konulmaya çalışılmıştır. Tablo 4.4'te yapılan karşılaştırmada farklı ülkelerde bulunan bazı istasyonların lokasyonları ve

ortalama iyon konsantrasyonları (mg/L) verilmiştir. Karşılaştırmada kullanılan veriler *Vet vd. (2014)*'ten alınmıştır.

Tablo 4.4'te verilen değerler karşılaştırıldığında Els Torms (İspanya) ölçülen pH=6.58 ve Barcarrola (İspanya) ölçülen pH=5.96 değerlerinden sonra en yüksek yağmur suyu pH değeri bu çalışmada belirlenmiştir.

Marmaris İstasyonu'nda ölçülen $[SO_4^{2-}]$ değeri Kamenicki vis'de (Sırbistan) ölçülen değerden sonra en yüksek ikinci değerdir. Yine Tablo 4.4'te verilen diğer istasyonlara kıyasla en yüksek $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$ ve $[Mg^{2+}]$ konsantrasyonu yine Marmaris İstasyonu'nda ölçülmüştür. Karşılaştırılan istasyonlar arasında en yüksek $[Ca^{2+}]$ konsantrasyonu İspanya ve İtalya'da bulunan istasyonlardan sonra Marmaris İstasyonu'nda belirlenmiştir. Bu durum Akdeniz bölgesinde bulunan bu istasyonların özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında Kuzey Afrika'dan kaynaklanan toz taşınımına maruz kalması ile açıklanabilir. Marmaris İstasyonlarında ölçülen $[Cl^-]$, $[Na^+]$ ve $[K^+]$ değerleri Tablo 4.4'te bu parametreler için verilen diğer istasyonlar için belirlenen konsantrasyon değerlerinin aralığında kalmaktadır.

Tablo 4.4. Bu çalışmada belirlenen yağmur suyu iyon konsantrasyonlarının literatürde bulunan EMEP istasyonu verileriyle karşılaştırılması (mg/L)

Ülke	Bölge	Enlem	Boylam	pH	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Danimarka	Anholt	56.72	11.52	4.35	0.02	1.85	0.47	5.16	0.36	0.22	0.33	0.14	2.9
İspanya	Barcarrola	38.47	-6.92	5.96	0.001	1.46	0.25	1.43	0.18	1.3	0.49	0.21	0.87
Norveç	Birkenes	58.38	8.25	4.67	0.02	1.4	0.41	2.16	0.35	0.1	0.15	0.08	1.22
Almanya	Deuselbach	49.76	7.05	4.89	0.01	1.22	0.36	0.48	0.41	0.26	0.05	0.05	0.27
Fransa	Iraty	43.03	-1.08	5.15	0.01	1.13	0.23	0.78	0.31	0.38	0.08	0.04	0.48
Birleşik Krallık	High Muffles	54.33	-0.8	4.59	0.03	2.03	0.45	3.08	0.5	0.27	0.21	0.12	1.75
İtalya	Montelibretti	42.1	12.63	5.18	0.01	2.64	0.46	2.86	0.44	1.95	0.28	0.52	1.62
Polonya	Diabla Gora	54.15	22.07	4.7	0.02	1.79	0.45	0.62	0.54	0.24	0.06	0.12	0.24
Finlandiya	Utö	59.77	21.37	4.63	0.02	1.49	0.44	2.05	0.34	0.21	0.16	0.11	1.21
Rusya	Danki	54.9	37.8	4.88	0.01	1.48	0.28	0.5	0.35	0.57	0.12	0.31	0.37
İspanya	Els Torms	41.4	0.72	6.58	0	3.13	0.7	1.37	0.67	3.99	0.37	0.56	0.92
Estonya	Lahemaa	59.5	25.9	4.77	0.02	1.05	0.24	0.5	0.15	0.28	0.04	0.08	0.24
Çek Cumhuriyeti	Sniezka	50.73	15.73	4.52	0.03	2.33	0.86	0.74	0.43	0.57	0.14	0.26	0.55
Macaristan	K-puszt	46.97	19.58	5.7	0.002	2.8	0.49	0.88	0.52	0.92	0.22	0.19	1.04
İsveç	Bredkälén	63.85	15.33	4.97	0.01	0.54	0.14	0.17	0.13	0.07	0.02	0.05	0.1
Fransa	Donon	48.5	7.13	4.9	0.01	0.96	0.31	0.34	0.35	0.18	0.03	0.03	0.21
Fransa	La Crouzille	46.13	1.38	5.22	0.01	1.15	0.24	1	0.36	0.4	0.1	0.07	0.58
Letonya	Rucava	56.22	21.22	4.62	0.03	1.44	0.44	1.04	0.37	0.26	0.1	0.09	0.57
Hırvatistan	Puntijarka	45.9	15.97	5.21	0.01	1.86	0.41	0.63	0.49	1.45	0.3	0.41	0.32

Tablo 4.5. Bu çalışmada belirlenen yağmur suyu iyon konsantrasyonlarının literatürde bulunan EMEP istasyonu verileriyle karşılaştırılması (mg/L) (Devam)

Ülke	Bölge	Enlem	Boylam	pH	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
İsviçre	Rigi	47.07	8.46	5.08	0.01	0.84	0.31	0.1	0.43	0.25	0.02	0.04	0.07
Avusturya	Illmitz	47.77	16.77	4.95	0.01	2	0.45	0.18	0.62	0.49	0.1	0.08	0.12
Sırbistan	Kamenicki vis	43.4	21.95	5.04	0.01	4.56	0.57	1.24	0.74	1.78	0.21	0.42	0.76
Portekiz	Monte Velho	38.08	-8.8	5.13	0.01	1.83	0.15	5.75	0.13	0.65	0.44	0.2	3.41
Almanya	Brotjacklriegel	48.82	13.22	4.96	0.01	1.06	0.39	0.19	0.45	0.24	0.03	0.04	0.12
Hollanda	Kollumerwaard	53.33	6.27	5.34	0.005	1.88	0.41	4.13	0.67	0.3	0.28	0.2	2.25
Rusya	Shadzhatmaz	43.7	42.7	5.53	0.003	1.85	0.32	1.04	0.7	0.91	0.16	0.29	0.51
Rusya	Shepeljovo	59.97	29.12	4.99	0.01	2.87	0.36	4.42	0.38	0.75	0.29	0.52	2.42
Birleşik Krallık	Eskdalemuir	55.31	-3.2	4.86	0.01	1.2	0.23	2.92	0.28	0.13	0.18	0.1	1.72
Türkiye	Marmaris	36.89	29.23	5.73	0.011	3.58	1.57	3.63	0.94	2.13	0.63	0.31	1.95

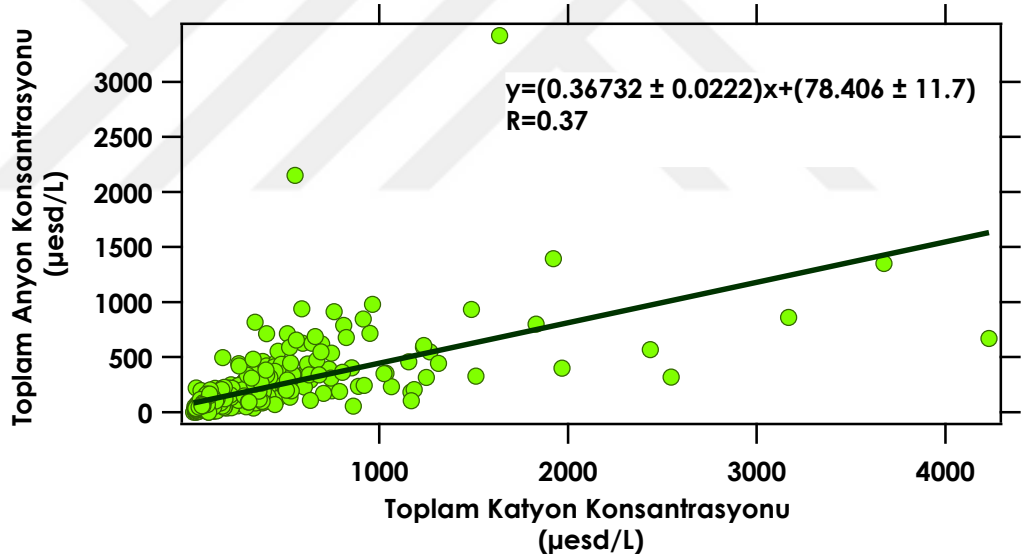
4.4 Yaş Çökelmenin İyonik Kompozisyonu

4.4.1 İyon Dengesi

İyon dengesi, toplam anyonların toplam katyonlara oranı olarak ifade edilebilir. Bu oran aynı zamanda iyon analizi yapılan çalışmalarda kimyasal analizin doğruluğunu belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında da toplam anyon ve toplam katyon konsantrasyonları aşağıda verilen denklemler ile hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de sunulmuştur.

$$\text{Toplam Anyon} \left(\frac{\mu\text{esd}}{L} \right) = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] \dots \dots \dots (\text{Denklem 4.2})$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam Katyon} \left(\frac{\mu\text{esd}}{L} \right) \\ = [NH_4^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] \\ + [H^+] \dots \dots \dots (\text{Denklem 4.3}) \end{aligned}$$



Şekil 4.2. Yağmur suyu örneklerinde toplam anyon ve toplam katyon arasındaki ilişki

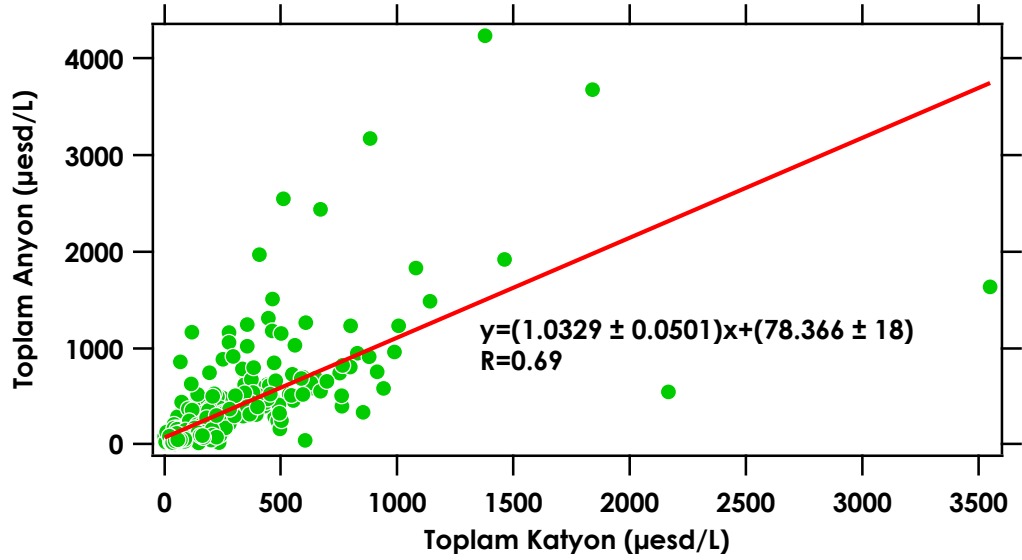
Şekil 4.2’de de görülebileceği gibi bu oranın Marmaris İstasyonu’nda toplanan örnekler için yaklaşık olarak 0.37 olduğu görülmektedir. Bu durum yağmur suyunda toplanan örneklerde yaklaşık olarak %60 anyon konsantrasyonlarının eksik olduğunu göstermektedir. Daha önce bu tez çalışmasında bahsedildiği gibi yağmur suyunda bulunan ama kimyasal analizlerde dikkate alınmayan iyonlar anyon eksikliğine neden olabilmektedir. Yağmur

suyunda çok sık bulunan fakat kimyasal analizlerde göz ardı edilen iyonlardan bir tanesi HCO_3^- iyonudur. Bu iyon karbonat tampon sisteminin bir parçası olup CO_2 'in yağmur damlalarında çözülmesi sonucu oluşmaktadır. Bikarbonat iyonunun herhangi bir antropojenik kaynağı olmadığı gibi bu çalışmada kullanılan İyon Kromatografi cihazı ya da diğer analitik cihazlar ile ölçülememektedir. Diğer taraftan yağmur suyu örneklerinde bu parametrenin varlığı pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Eğer yağmur suyunun $\text{pH} < 5.0$ ise bu iyonun yağmur suyunda varlığı ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu durum aşağıda özetlenmiştir. Verilen bu bilgileri ışığında pH değeri arttıkça HCO_3^- konsantrasyon değerinin de arttığı görülmektedir.

$\text{pH} = 5.0 \rightarrow$	$\dots\dots\dots [\text{HCO}_3^-] = 0.89 \mu\text{esd/L}$
$\text{pH} = 5.5 \rightarrow$	$\dots\dots\dots [\text{HCO}_3^-] = 2.8 \mu\text{esd/L}$
$\text{pH} = 6.0 \rightarrow$	$\dots\dots\dots [\text{HCO}_3^-] = 9.0 \mu\text{esd/L}$
$\text{pH} = 6.5 \rightarrow$	$\dots\dots\dots [\text{HCO}_3^-] = 28 \mu\text{esd/L}$
$\text{pH} = 7.0 \rightarrow$	$\dots\dots\dots [\text{HCO}_3^-] = 89 \mu\text{esd/L}$

Bu çalışma kapsamında bu parametre *Tiwari vd. (2000)* tarafından bulunan denklem ile hesaplanarak toplam anyon konsantrasyonuna eklenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te sunulmuştur.

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH}-5.05)} \dots\dots\dots (\text{Denklem 4.4})$$

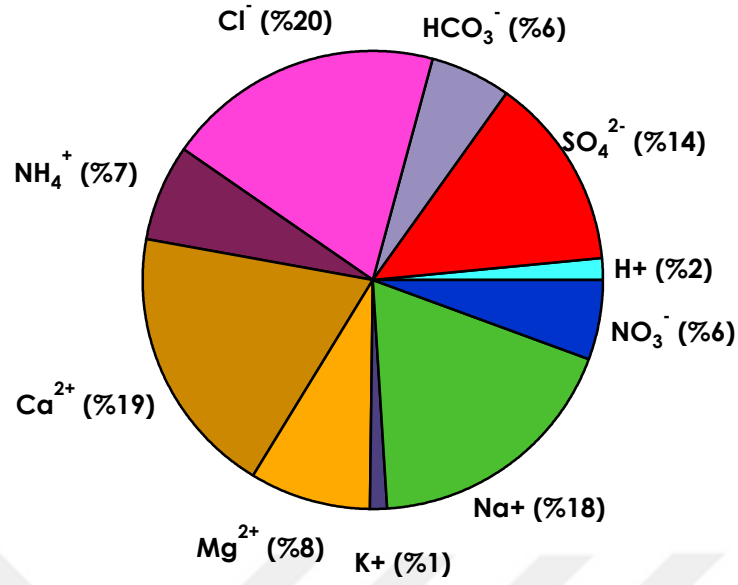


Şekil 4.3. Hesaplanan $[\text{HCO}_3^-]$ iyon konsantrasyonu dikkate alındığında toplam anyon ve toplam katyon arasındaki ilişki

Şekil 4.3'te de görülebileceği gibi HCO_3^- iyonu hesaplanarak toplam anyon konsantrasyonuna eklendiğinde anyon/katyon oranının 1.03 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, HCO_3^- iyonunun Marmaris yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda önemli bir parametre olduğunu söylemek mümkündür.

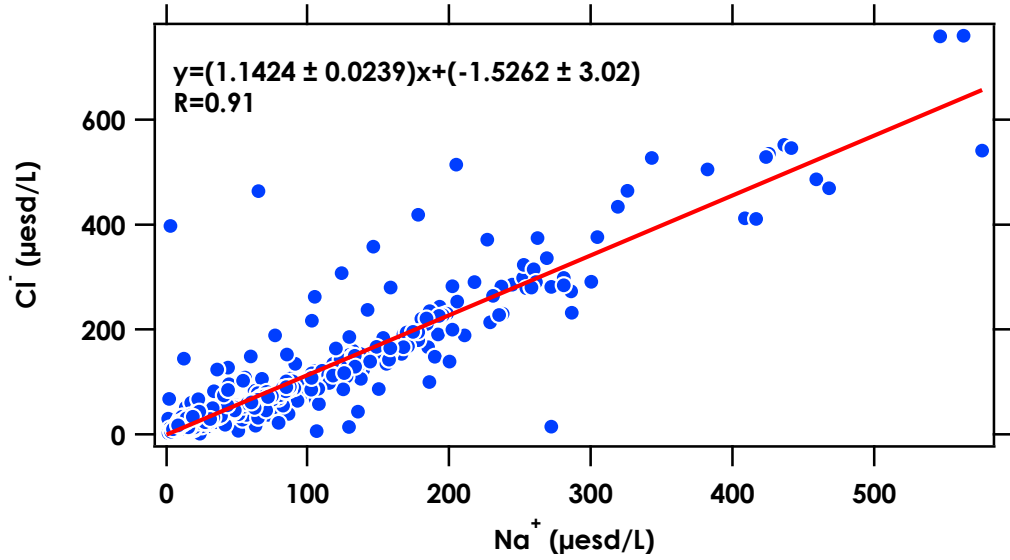
4.4.2 İyonların Toplam İyon Kütlesine Katkısı

Bu çalışma kapsamında ayrıca yağmur suyunda belirlenen iyonların toplam anyon kütlesine katkısı incelenmiş ve elde edilen sonuçları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Şekilde de görülebileceği gibi Cl^- , Ca^{2+} ve Na^+ iyonları toplam iyon kütlesine en fazla katkısı olan iyonlardır. Toplam iyon konsantrasyon katkısına göre iyonlar sıralandığında $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{HCO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+$ sıralaması elde edilmektedir.



Şekil 4.4. Yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı

Kalsiyum toprak kaynaklı bir parametre olup özellikle yaz aylarında kuru olan toprağın atmosfere taşınması ile aerosol yapısına dahil olmaktadır. Türkiye’de toprağın yapısında bulunan Ca^{2+} yağmurun asitliğinin nötralizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Diğer taraftan Cl^- ve Na^+ iyonları en önemli deniz tuzu iz iyonlarıdır. Denize yakın olan bölgelerde yağmur suyunda $[Na^+] / [Cl^-]$ oranının 1.0 olması beklenmektedir. Bu durumu incelemek için bu çalışmada yağmur suyunda belirlenen $[Na^+] / [Cl^-]$ oranı da incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’te sunulmuştur. Şekil üzerinde bulunan doğrunun eğimi başka bir ifadeyle $[Cl^-] / [Na^+]$ oranı 1.14 olarak görülmektedir. Bu durum Cl^- iyonuna sadece deniz tuzunun değil antropojenik kaynakların da katkıda bulunduğunu göstermektedir.



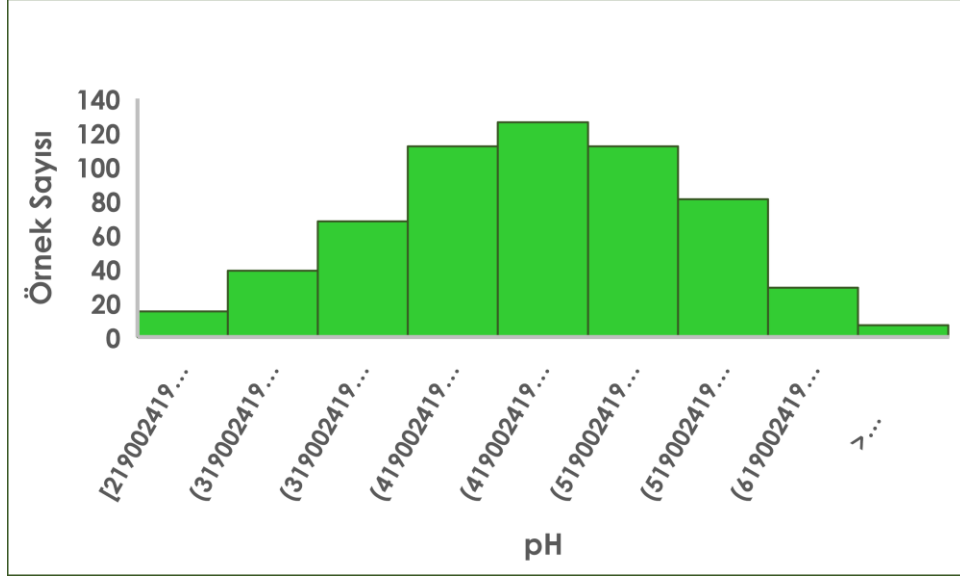
Şekil 4.5. Yağmur suyunda belirlenen Cl^- ve Na^+ arasındaki ilişki

4.5 Yağmur Suyu Asiditesi

4.5.1 Yağmur Suyu pH Değeri

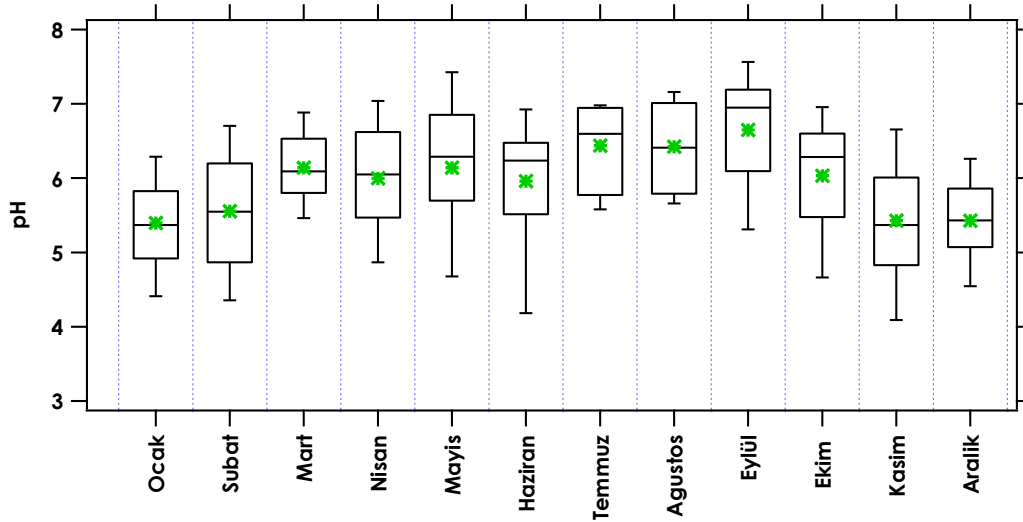
pH asitliği ifade eden bir parametre olarak tanımlanmaktadır. Yağmur suyu pH'ı yağmurun yapısında bulunan asidik ve alkali parametrelerin asit-baz reaksiyonları tarafından belirlenmektedir (Losno vd., 1991). Marmaris İstasyonu'nda yağmur suyu örneklerinde belirlenen pH ölçümlerine ait histogram Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Literatürde NO_x , CO_2 ve SO_2 içeren temiz hava ile denge halinde bulunan yağmur suyunun pH değeri 5.6 olarak kabul edilmektedir (Keresztesi vd., 2019). Dolayısıyla bu pH değerinin altında pH değerine sahip olan yağmur suyu örnekleri asidik olarak gruplandırılabilir ve bu örneklerin endüstriyel faaliyetler, kömür yanması ve araç motorlarının soğuk çalıştırılması sonucu atmosfere salınan SO_2 ve NO_x emisyonlarının etkisi altında kaldığını söylemek mümkündür. Tablo 4.3'te gösterildiği gibi bu çalışmada ortalama pH değeri 5.73 ± 0.86 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.2'de sunulan histogramda da görülebileceği gibi örneklerin yaklaşık %60'ında pH değeri >5.5 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple Marmaris'te toplanan örneklerin asit yağmuru kritik seviyesinin üstünde pH'a sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6. Marmaris İstasyonu'nda toplanan yağmur örneklerinde belirlenen pH'ın dağılımı

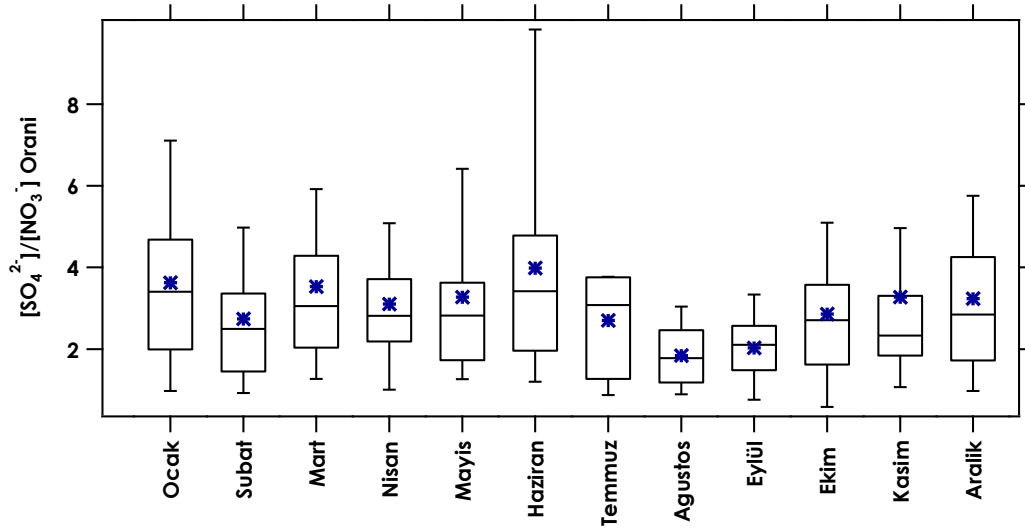
Bu çalışmada ayrıca yağmur suyu pH değerinin aylar bazında değişimleri de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de sunulmuştur. Box-Whisker grafiklerinde kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla % 25 ve % 75'lik değere karşılık gelen değerleri, kutularda bulunan yıldızlar ortalama değeri, kutuların ortasındaki çizgi ortanca (%50) değeri, kutularda bulunan alt ve üst şapka ise sırasıyla %10 ve %90'lık değerleri göstermektedir. Şekil 4.7'den de görülebileceği gibi özellikle Temmuz-Eylül ayları arasında yağmur suyu pH değeri artmakta, kış aylarında ise azalmaktadır. Bu durum yaz aylarında nötralizasyonun artması kış aylarında ise azalması ile açıklanabilir. Yaz aylarında toprak kaynaklı olarak atmosfere taşınan Ca^{2+} ve antropojenik kaynaklardan atmosfere taşınan NH_4^+ iyonu nötralizasyonda etkili olmakta ve yağmur suyunda bulunan asidik parametreleri nötralize ederek pH değerinin yükselmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.7. Marmaris İstasyonu’nda toplanan yağmur örneklerine ait pH değerinin aylar bazında değişimi

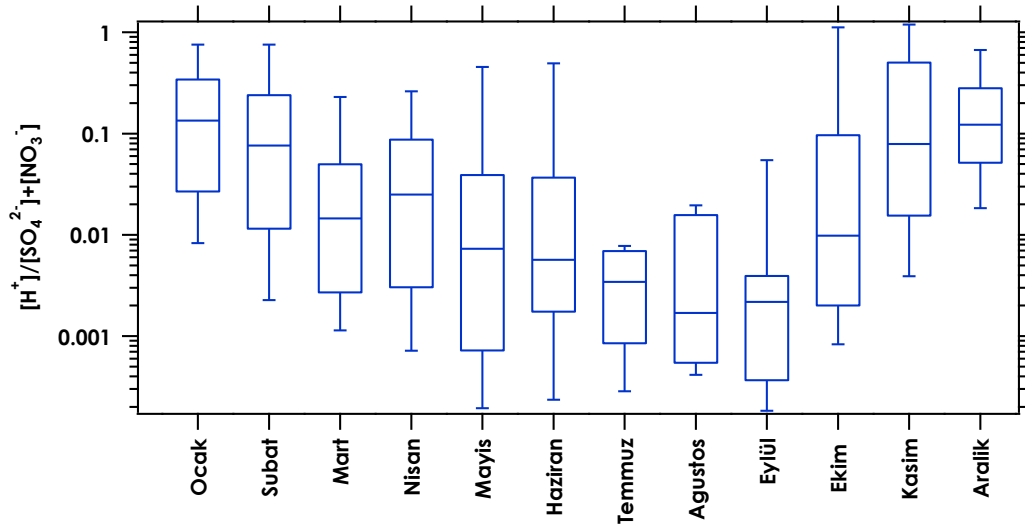
4.5.2 Yağmur Suyu Asiditesinin Nötralizasyonu

Sülfat ve nitrat iyonları yağmur suyu pH değerini belirleyen en önemli antropojenik kirleticilerdir. 1980’li yıllardan itibaren alınan önlemler neticesinde tüm Avrupa’da SO_2 konsantrasyonları yaklaşık olarak %70 oranında azalmıştır. Günümüzde Avrupa’da yapılan çalışmalarda SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonlarının yağmur suyu kimyasal kompozisyonuna katkısı yaklaşık olarak %50 civarındadır. Bu nedenle $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ oranı da birdir. Marmaris İstasyonu için de bu durum incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de sunulmuştur. Şekilde de görülebileceği gibi ilgili oran Marmaris İstasyonu için yaklaşık olarak 2 civarındadır. Bu durum, Türkiye’nin de içinde bulunduğu Akdeniz bölgesine özel bir durum olup güneşli gün sayısının fazla olduğu bu coğrafyada sülfatın fotokimyasal olarak oluşması için uygun atmosferik koşullar sağlamaktadır. Şekil 4.8’de de görülebileceği gibi bu oranın sadece Temmuz-Eylül ayları arasında düşük olduğu görülmektedir. Bu durum yaz aylarında nötralizasyonun fazla olması ile açıklanabilir.

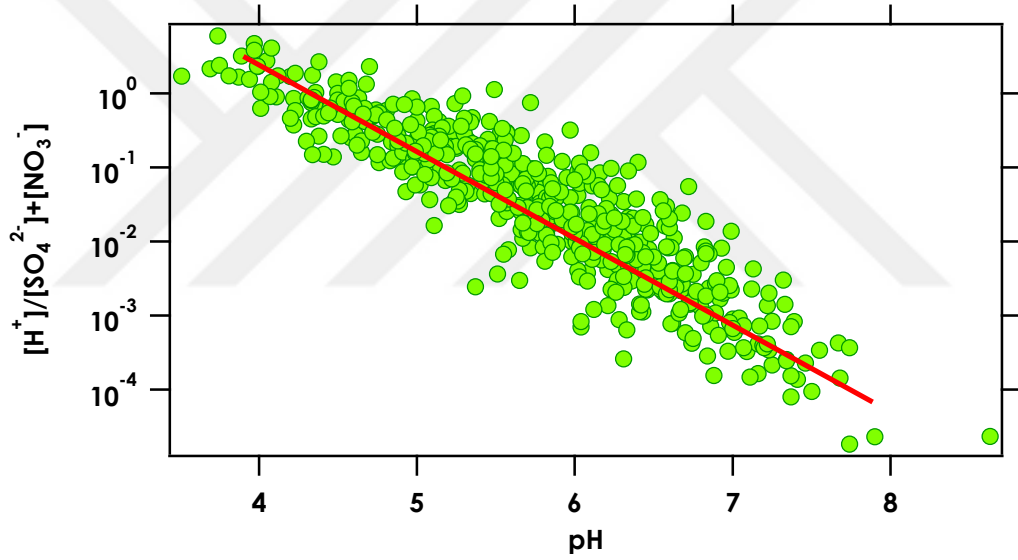


Şekil 4.8. Marmaris İstasyonu için hesaplanan $[SO_4^{2-}] / [NO_3^-]$ oranının zamansal değişimi

Çalışma kapsamında ayrıca birim asitlik ya da fraksiyonel asidite adı verilen parametre de incelenmiştir. Bu değerin $([H^+]/[SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ 1 olması yağmur örneklerinde bulunan sülfat ve nitrat iyonlarının tamamının örneklerde belirlenen katyonlarca nötralize ediliyor olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere Marmaris için durum değerlendirildiğinde yaz aylarında $> \% 90$ oranında nötralizasyon olduğu, ancak kış aylarında bu oran $< \% 10$ civarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.6'dan anlaşılabileceği üzere nötralizasyona bağlı olarak yaz aylarında pH'nın yükseldiği, kış aylarında azaldığı saptanmıştır. Fraksiyonel asitlik artan pH ile azalmaktadır. Bu durum artan nötralizasyona bağlı olarak pH değerinin artması ile açıklanabilir. Tüm örnekleme döneminde ortalama fraksiyonel asitlik 0.10 ± 0.12 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla tüm örnekleme döneminde yağmur suyu asiditesinin $\%90$ oranında nötralize edildiğini söylemek mümkündür. Şekil 4.10'da fraksiyonel asidite değerinin pH ile değişimi sunulmuştur. Bu şekilde de görülebileceği gibi fraksiyonel asidite ve pH arasında ters bir korelasyon bulunmaktadır. Dolayısıyla nötralizasyon arttıkça fraksiyonel asidite değeri düşmekte ve azalan H^+ konsantrasyonuna bağlı olarak da yağmur suyu pH değeri artmaktadır.



Şekil 4.9. Marmaris İstasyonu için belirlenen fraksiyonel asitliğin zamansal değişimi

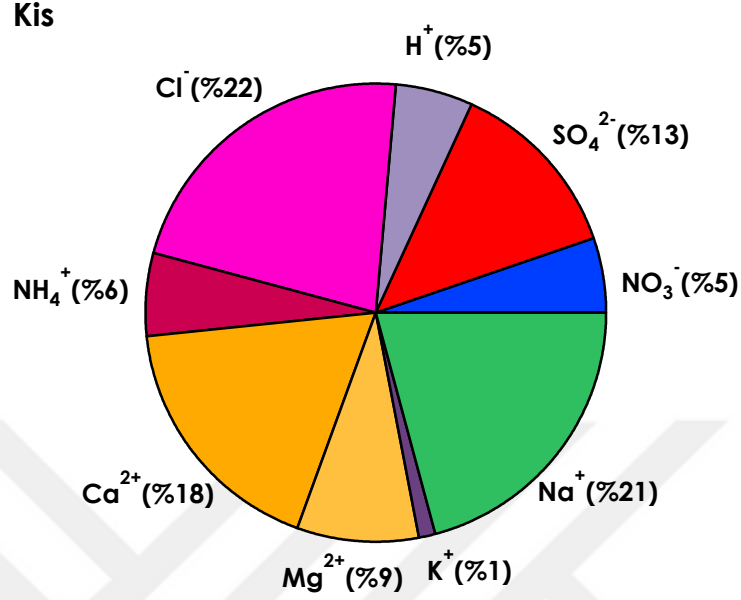


Şekil 4.10. Marmaris İstasyonu için hesaplanan fraksiyonel asitliğin pH değerine bağlı değişimi

4.6 Yağmur Suyunda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimleri

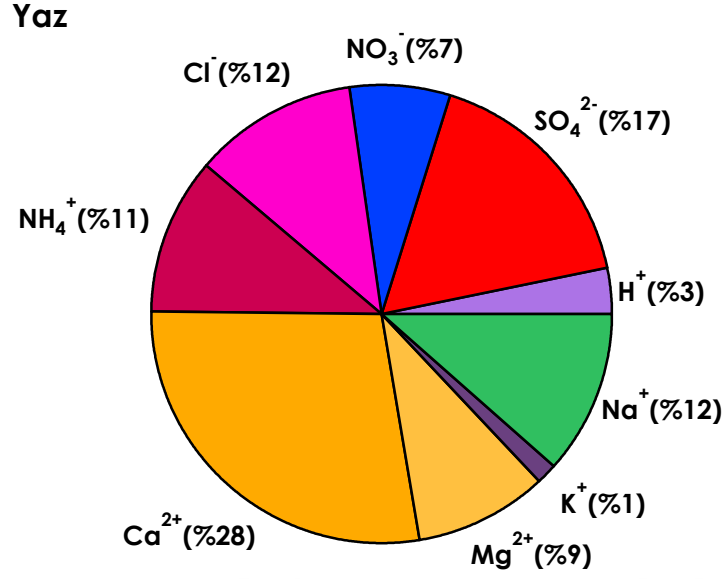
Yağmur suyunda belirlenen parametrelerin mevsimselliği de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Öncelikli olarak çalışma dönemi kış (Ekim-Mart) ve yaz (Nisan-Eylül) olarak iki döneme ayrılmış ve her bir iyonunun toplam iyon kütlesine katkısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 ve 4.12’de sunulmuştur. Şekil 4.11 incelendiğinde iyonların toplam iyon konsantrasyonuna

katkısı kış mevsiminde sırasıyla Cl^- =%22, Na^+ =%21, Ca^{2+} =%18, SO_4^{2-} =%13, Mg^{2+} =%9, NH_4^+ =%6, NO_3^- =%5, H^+ =%5 ve K^+ =%1 olarak belirlenmiştir.



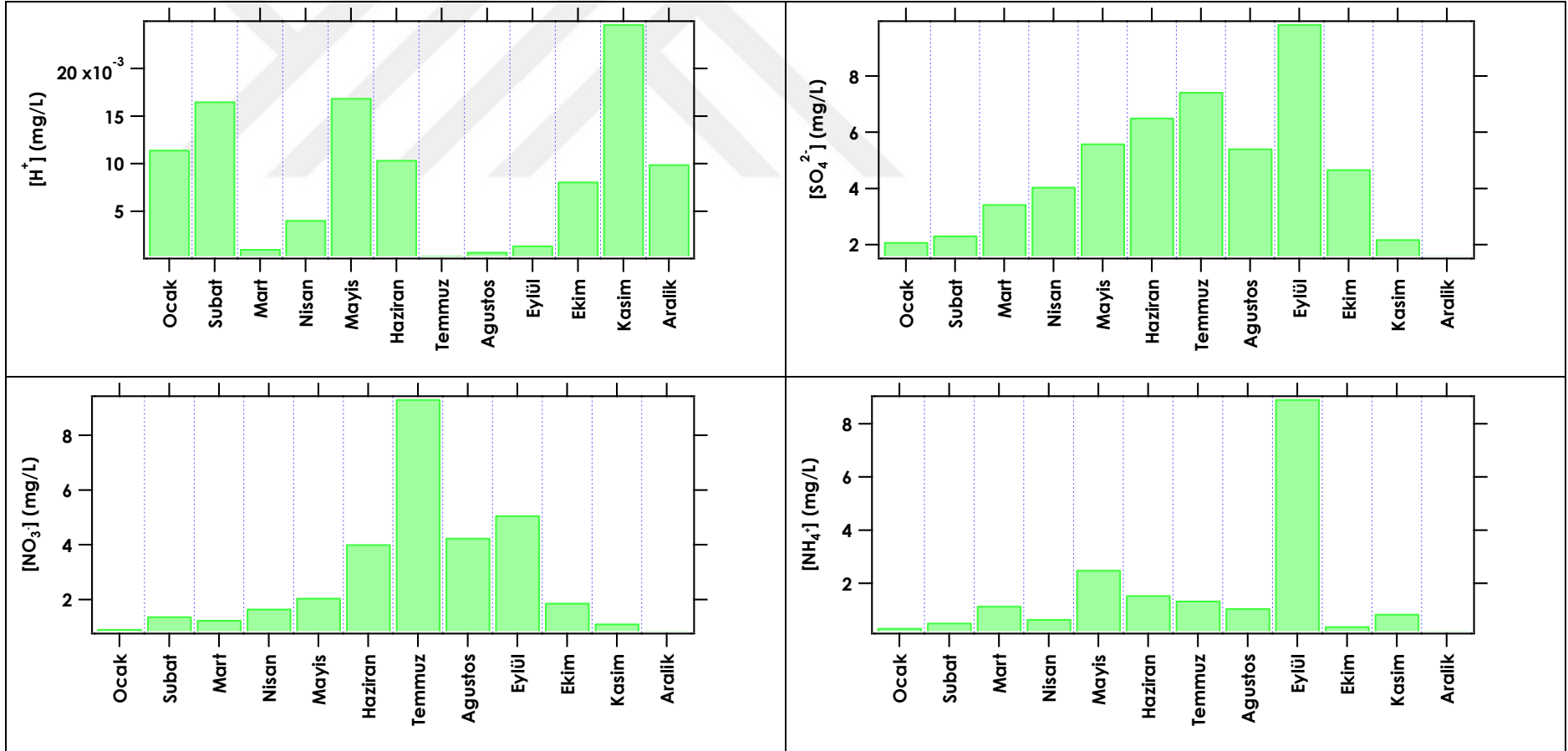
Şekil 4.11. Kış mevsiminde yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı

Şekil 4.12 incelendiğinde iyonların toplam iyon konsantrasyonuna katkısı yaz mevsiminde sırasıyla Ca^{2+} =%28, SO_4^{2-} =%17, Cl^- =%12, Na^+ =%12, NH_4^+ =%11, Mg^{2+} =%9, NO_3^- =%7, H^+ =%3 ve K^+ =%1 olarak belirlenmiştir. İki mevsim kıyaslandığında yaz ayında özellikle Ca^{2+} , NH_4^+ ve SO_4^{2-} katkısının arttığı gözlenmektedir. Sülfat yaz aylarında fotokimyasal olarak üretildiği için bu beklenen bir durumdur. Diğer taraftan NH_4^+ özellikle gübre kullanımı sonucu atmosfere salınmaktadır. Dolayısıyla bu iyonun yaz ayında konsantrasyonun artması da beklenmektedir. Deniz tuzu iz iyonları olan Cl^- ve Na^+ konsantrasyonlarının kış aylarında artması kış mevsiminde deniz yüzeyinde artan rüzgâr hızına bağlı olarak daha fazla deniz tuzu üretilmesi ile ilgilidir.

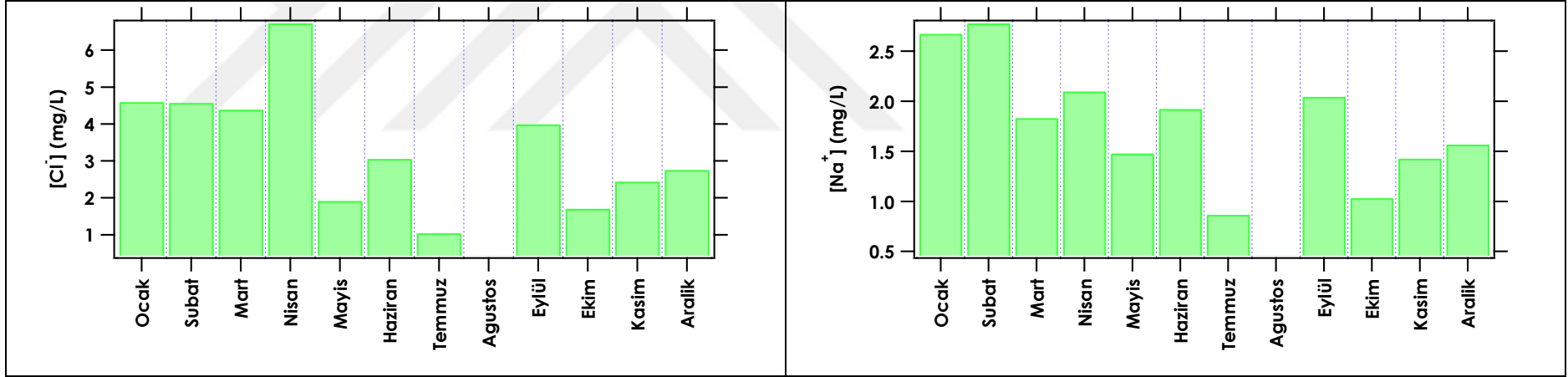


Şekil 4.12. Yaz mevsiminde yağmur suyunda belirlenen parametrelerin toplam iyon konsantrasyonuna katkısı

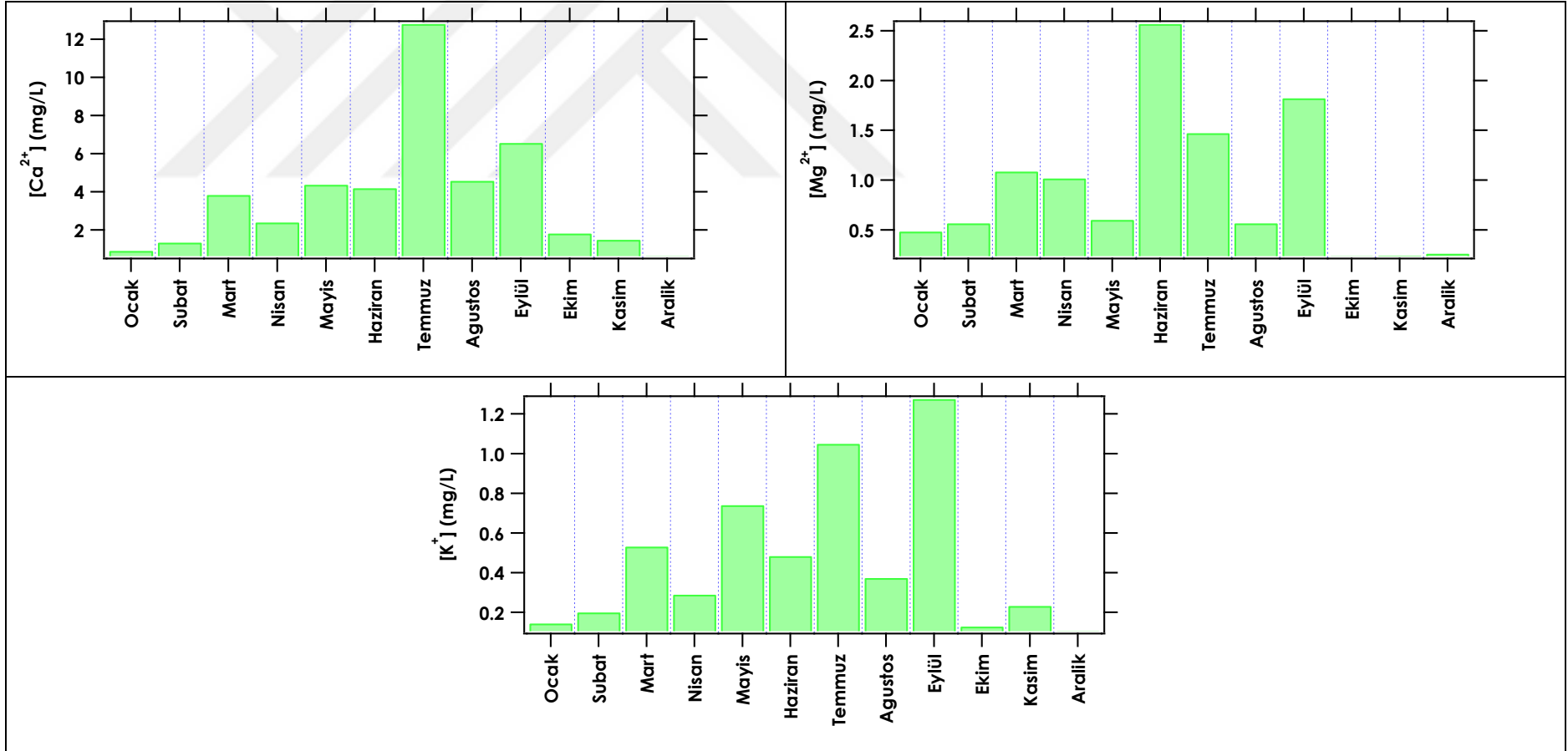
Yağmur suyunda belirlenen iyonların aylık bazda değişimleri de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.13-4.15 arasında sunulmuştur. Bu şekillerden de görülebileceği gibi yaz aylarında $[\text{H}^+]$ konsantrasyonu düşmekte, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ ve $[\text{K}^+]$ konsantrasyonları artmaktadır. Diğer taraftan deniz tuzu iz parametreleri olan $[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Na}^+]$ konsantrasyonları ise kış aylarında artmaktadır.



Şekil 4.13. [H⁺], [SO₄²⁻], [NO₃⁻] ve [NH₄⁺] konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi



Şekil 4.14. $[Cl^-]$ ve $[Na^+]$ konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi

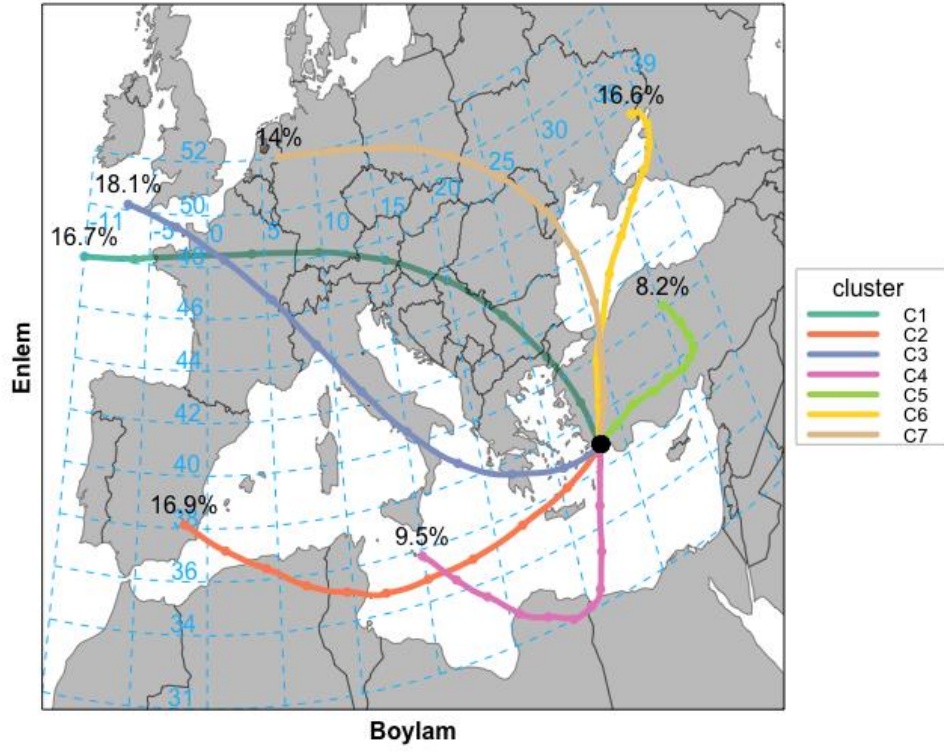


Şekil 4.15. [Ca²⁺], [Mg²⁺] ve [K⁺] konsantrasyonlarının aylar bazında değişimi

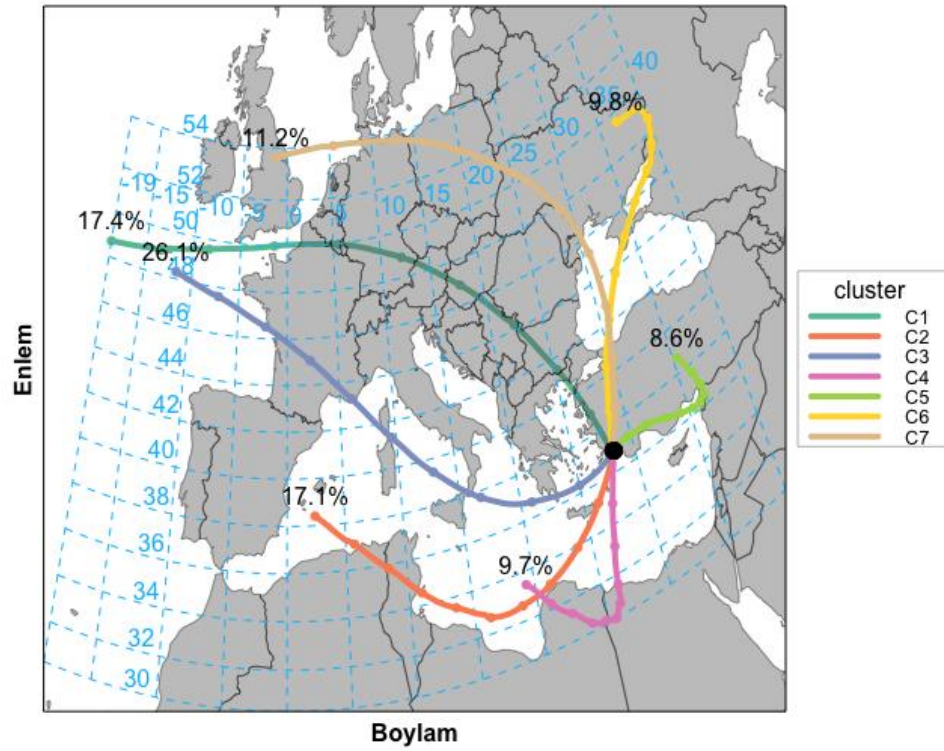
4.7 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonu Üzerinde Uzun Mesafeli Taşınımın Etkisinin Belirlenmesi

Marmaris İstasyonu için bu analiz 2008-2022 yılları arasında yapıldığı gibi veri seti kış (Kasım-Nisan) ve yaz (Mayıs-Ekim) olarak da ayrılmış ve hesaplamalar mevsimler içinde yapılmıştır. Kümeleme analizine ait sonuçlar Şekil 4.16-4.18 arasında sunulmuştur.

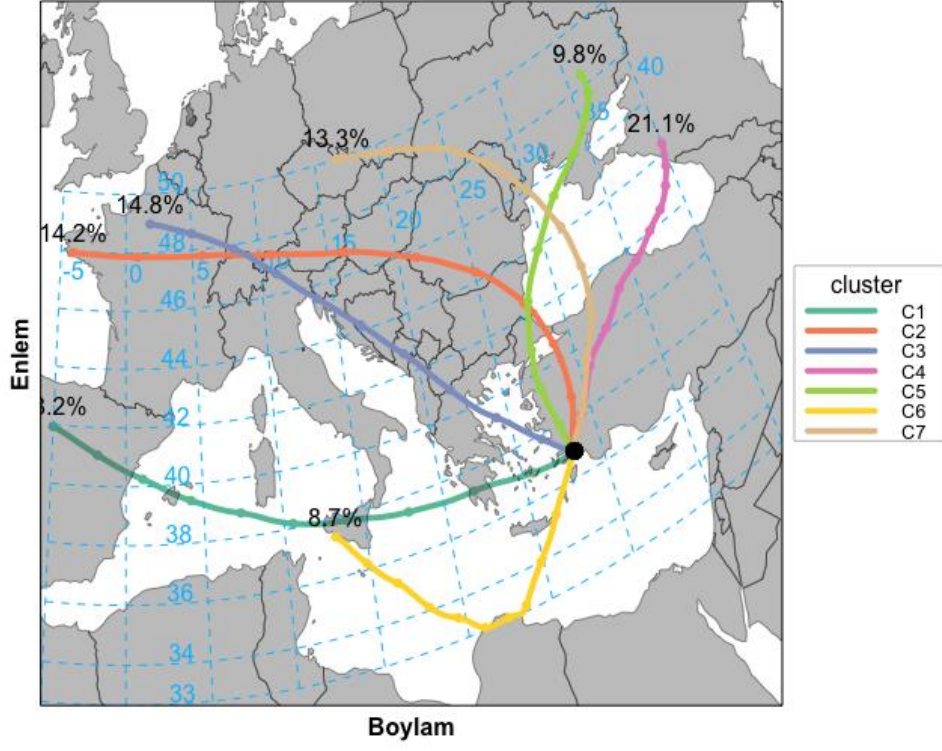
Tüm yıllar ve mevsimi için geri yörüngeler kümeleme analizi uygulanarak gruplandırıldığında Marmaris İstasyonu'nu etkileyen başlıca yedi uzun mesafeli kaynağın olduğu saptanmıştır. Bu kaynaklardan en baskın olanı Atlantik ve Karadeniz üzerinden gelen geri yörüngelerdir. Bu geri yörüngeler daha uzun mesafeyi diğer geri yörüngeler ile eş zamanlı aldıkları için bu yörüngeleri hızlı hareket eden yörüngeler olarak değerlendirmek mümkündür. Karadeniz üzerinden istasyona ulaşan geri yörüngelerin ise daha yavaş hareket eden yörüngeler olduğu Şekil 4.16 -4.18'de görülmektedir. Yaz döneminde ve kış döneminde istasyonu etkileyen ana hava akımlarının da yine aynı olduğu sadece oranlarının değiştiği görülmektedir. Yaz döneminde Karadeniz üzerinden istasyona ulaşan geri yörüngelerin oranı artmaktadır. Şekil 4.19-4.21'de tüm örnekleme, kış ve yaz örnekleme dönemlerinde her bir kümede çalışma kapsamında analiz edilen iyonların toplam iyon kütlelerine katkısı verilmiştir. Tüm kümeler için baskın olan iyonların Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve Na^+ olduğu bu pasta grafiklerde görülmektedir.



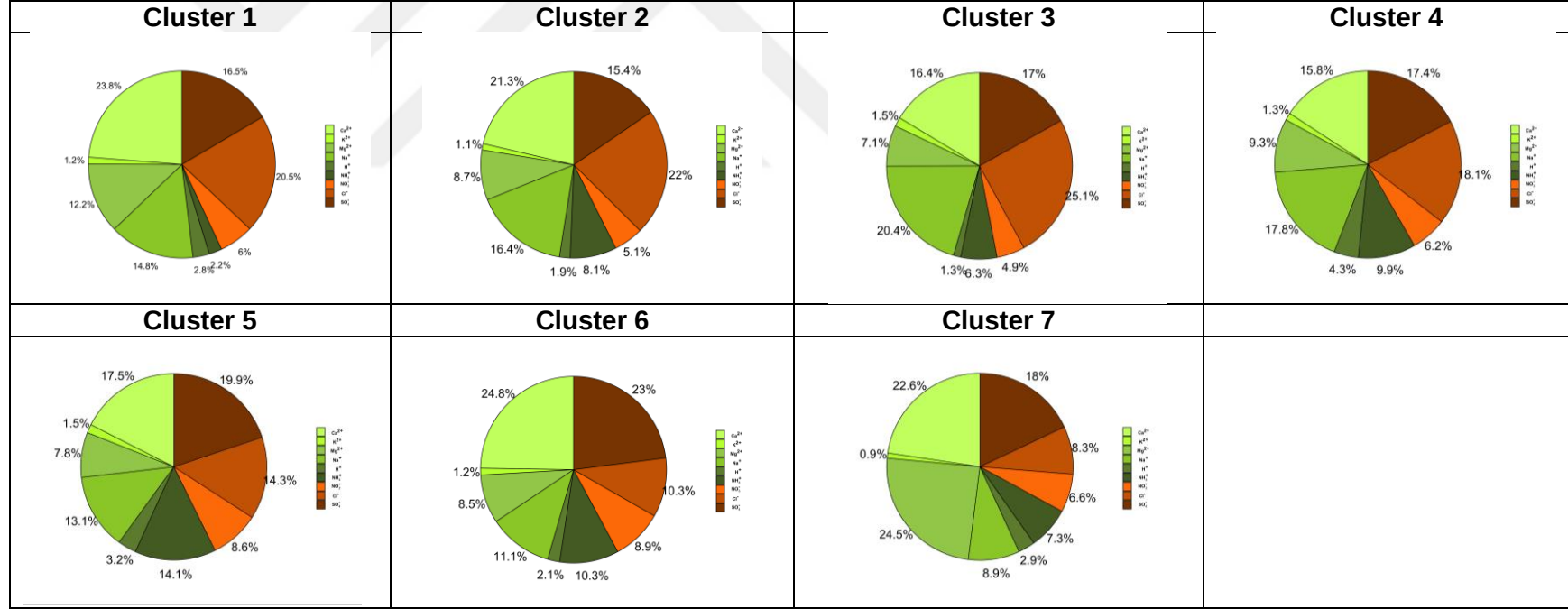
Şekil 4.16. Marmaris İstasyonu için belirlenen tüm yıllar kümeleme analizi sonuçları



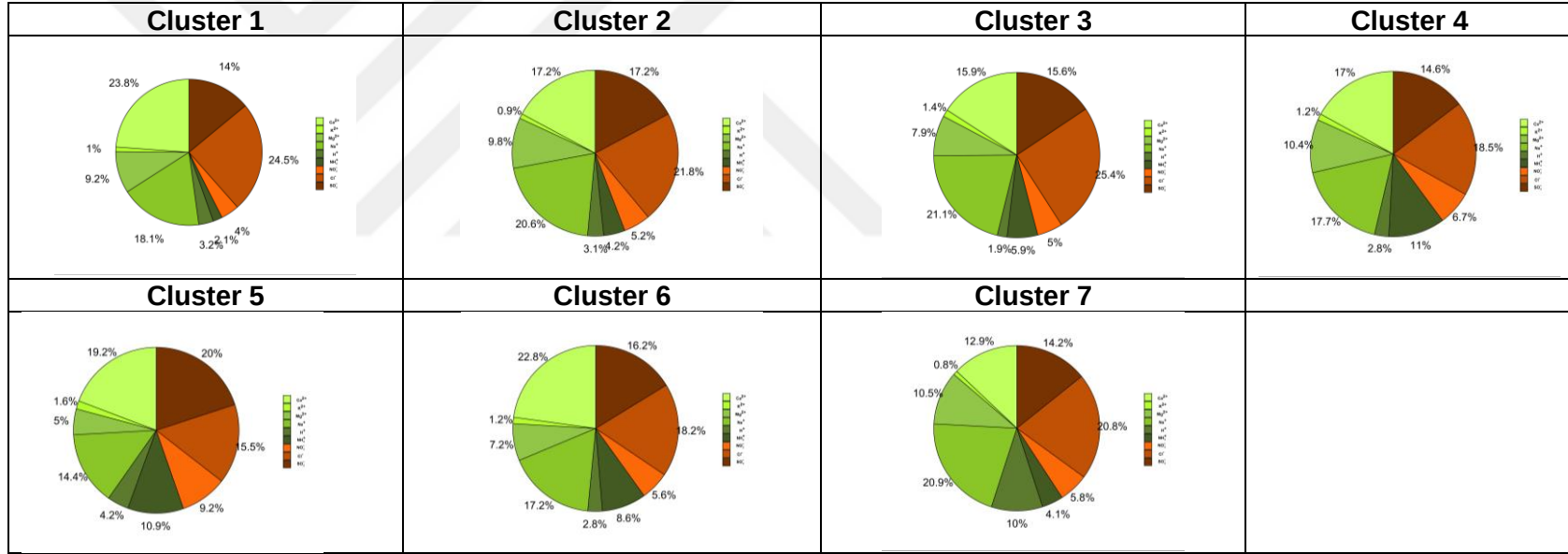
Şekil 4.17. Marmaris İstasyonu kış dönemi kümeleme analizi sonuçları



Şekil 4.18. Marmaris İstasyonu yaz dönemi kümeleme analizi sonuçları



Şekil 4.19. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun tüm yıllar için elde edilen kümeler bazında değişimi



Şekil 4.20. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun kış dönemi için elde edilen kümeler bazında değişimi

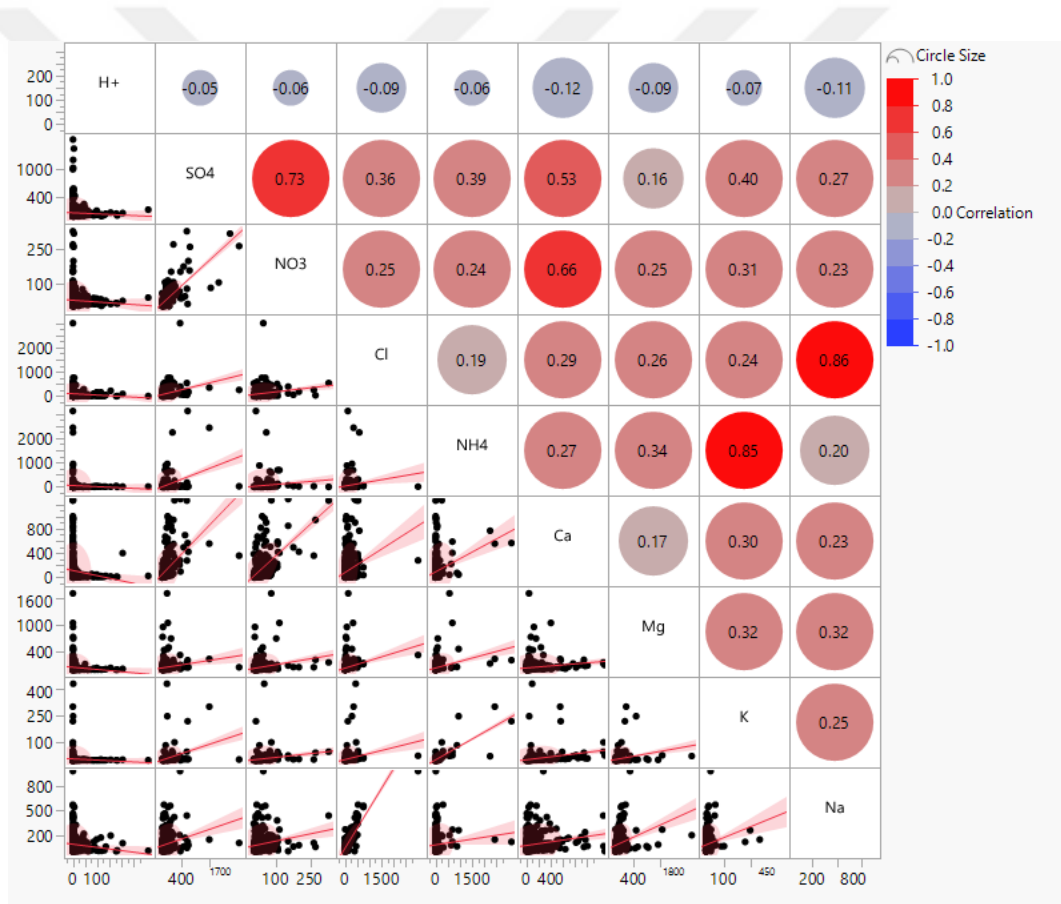


Şekil 4.21. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunun yaz dönemi için elde edilen kümeler bazında değişimi

4.8 Yağmur Suyu Kimyasal Kompozisyonunu Etkileyen Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi

4.8.1 Parametreler Arasındaki Korelasyonun İncelenmesi

Bu çalışma kapsamında Marmaris İstasyonu'nda yağmur suyu örneklerinde belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar da incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.22'de sunulmuştur. En yüksek korelasyon Na^+ ve Cl^- parametreleri arasında ($R=0.86$) ($p<0.01$) belirlenmiştir. Bunu NH_4^+ ve K^+ iyonları arasındaki korelasyon ($R=0.85$) ($p<0.01$) takip etmiştir. Sülfat ve nitrat arasındaki korelasyon katsayısı $R=0.73$ ($p<0.01$) olarak belirlenirken, Ca^{2+} ve NO_3^- ($R=0.66$) ve Ca^{2+} ve SO_4^{2-} ($R=0.53$) ($p<0.01$) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22. Marmaris İstasyonu yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar

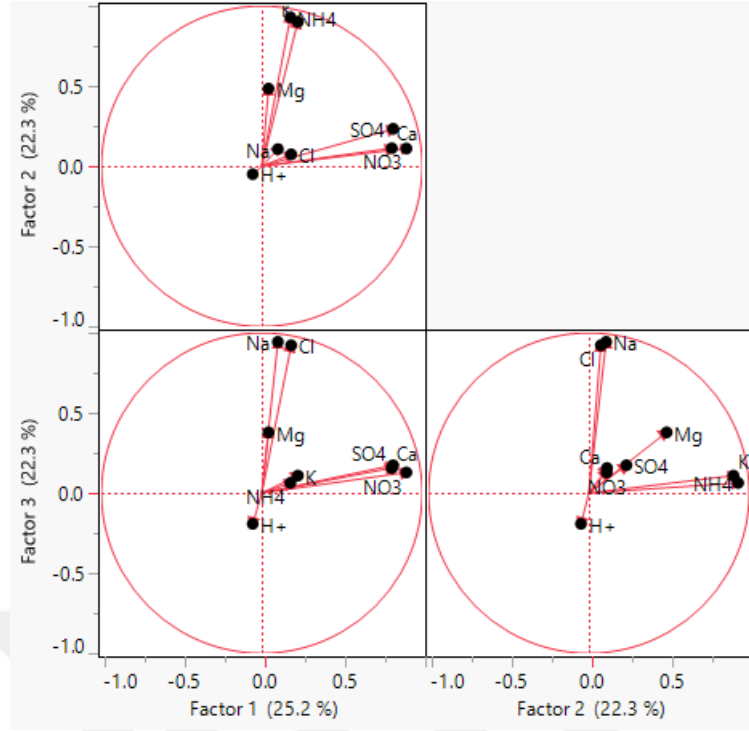
4.8.2 Kirletici Kaynaklarının Faktör Analizi ile Belirlenmesi

Yağmur suyu kimyasal kompozisyonunu etkileyen kirlenici kaynaklarını belirlemek için faktör analizi çalıştırılmıştır. Analiz JMP © 15.0 programı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.5 ve Şekil 4.23'te verilmiştir. Tablo

4.5'te de görülebileceği gibi yağmur suyu kompozisyonunu etkileyen başlıca üç kaynak belirlenmiştir. Bunlardan birincisinde asidik olan iyonlardan SO_4^{2-} ve NO_3^- ile Ca^{2+} yükünün fazla olduğu görülmektedir. Bu faktör ikincil inorganik aerosollerin (CaSO_4 ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) yağmur ile atmosferden yıkandığını göstermektedir. Bu faktör yağmur suyunda bulunan asidik türlerin Ca^{2+} ile nötralize edildikten sonra ortamda kalan serbest asitliği göstermektedir. İkinci faktörde NH_4^+ , Mg^{2+} ve K^+ yükleri baskındır. Bu parametreler daha çok atmosfere gübre emisyonları ve biyokütle yakılması sonucu salınmaktadır. Bu nedenle ikinci faktör antropojenik bir faktördür. Üçüncü faktörde Cl^- ve Na^+ iyonlarının yükleri daha yüksek olup bu nedenle bu faktör deniz tuzu faktörü olarak adlandırılmıştır. Üç faktör yağmur suyundaki değişkenliğin toplamda yaklaşık olarak %70'ini açıklamaktadır.

Tablo 4.6. Yağmur suyu kimyasal kompozisyonuna uygulanan faktör analizine ait sonuçlar

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Ortak Yükler
H^+	-0.057206	-0.049565	-0.191926	0.04256
SO_4^{2-}	0.818578	0.233654	0.174044	0.75496
NO_3^-	0.901124	0.110713	0.129038	0.84093
Cl^-	0.182883	0.074435	0.922543	0.89007
NH_4^+	0.177932	0.930020	0.063568	0.90064
Ca^{2+}	0.810801	0.112701	0.156355	0.69455
Mg^{2+}	0.041282	0.484743	0.379553	0.38074
K^+	0.224359	0.901141	0.108967	0.87427
Na^+	0.099750	0.106724	0.943698	0.91191
Varyans (%)	25.221	22.343	22.332	
Toplam Varyans (%)	25.221	47.564	69.896	



Şekil 4.23. Faktör analizi sonucunda belirlenen faktör yükleri arasındaki korelasyon

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) tarafından işletilen Marmaris Meteoroloji İstasyonu'nda 2011-2022 yılları arasında toplanan yağmur suyu örneklerinin kimyasal kompozisyon verisi SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ ve NH_4^+ ve pH parametreleri açısından değerlendirilmiştir.

Marmaris İstasyonu'nda ortalama sıcaklık 2000-2022 dönemi arasında 19.6 ± 7.8 °C olarak belirlenirken minimum ve maksimum sıcaklık değerleri sırasıyla -3.2 ve 45.3 °C olarak ölçülmüştür. Bu istasyonda söz konusu dönemde belirlenen maksimum yağmur miktarı 100 mm olarak kayıtlara geçmiştir. Marmaris İstasyonu'nda hâkim rüzgâr yönü kuzey batıdır. Batı ve kuzeyden esen rüzgârların da örnekleme istasyonunu etkilediklerini söylemek mümkündür.

4/12/2020-8/1/2022 tarihleri arasında Marmaris İstasyonu'nda toplanan yağmur suyu örneklerinin ortalama pH değeri 5.87 ± 0.75 olarak belirlenmiştir. Bu istasyonda en yüksek ve en düşük iyon konsantrasyonları SO_4^{2-} ve H^+ iyonları için sırasıyla 3.99 ve 0.04 mg/L olarak belirlenmiştir. İyon konsantrasyonları hacim ağırlıklı ortalama değerlerine göre büyükten küçüğe doğru sıralandığında $\text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$ sıralaması elde edilmektedir.

Marmaris İstasyonu'nda 2011-2022 yılları arasında yağmur suyu kimyasal kompozisyonunda belirlenen en yüksek ve en düşük iyon konsantrasyonları Cl^- ve H^+ iyonları için sırasıyla 3.63 ve 0.011 mg/L olarak belirlenmiştir. İyon konsantrasyonları hacim ağırlıklı ortalama değerlerine göre büyükten küçüğe doğru sıralandığında $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$ sıralaması elde edilmektedir.

Literatürde verilen değerler karşılaştırıldığında Els Torms (İspanya) ölçülen pH=6.58 ve Barcarrola (İspanya) ölçülen pH=5.96 değerlerinden sonra en yüksek yağmur suyu pH değeri bu çalışmada belirlenmiştir.

Marmaris İstasyonu'nda ölçülen SO_4^{2-} değeri Kamenicki vis'de (Sırbistan) ölçülen değerden sonra en yüksek ikinci değerdir. Literatür karşılaştırmasında kullanılan diğer istasyonlara kıyasla en yüksek NO_3^- , NH_4^+ ve Mg^{2+} konsantrasyonu yine Marmaris İstasyonu'nda ölçülmüştür. Karşılaştırılan istasyonlar arasında en yüksek Ca^{2+} konsantrasyonu İspanya ve İtalya'da bulunan istasyonlardan sonra Marmaris İstasyonu'nda belirlenmiştir. Bu durum Akdeniz

bölgesinde bulunan bu istasyonların özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında Kuzey Afrika'dan kaynaklanan toz taşınımına maruz kalması ile açıklanabilir. Marmaris İstasyon'unda ölçülen Cl^- , Na^+ ve K^+ değerleri literatür karşılaştırmasında kullanılan ve bu parametreler için verilen diğer istasyonlar için belirlenen konsantrasyon değerlerinin aralığında kalmaktadır.

Örneklerde belirlenen toplam anyon/toplam katyon oranının Marmaris İstasyonu'nda toplanan örnekler için yaklaşık olarak 0.37 olduğu görülmektedir. Bu durum yağmur suyunda toplanan örneklerde yaklaşık olarak %60 anyon konsantrasyonlarının eksik olduğunu göstermektedir. Bikarbonat iyonu hesaplanarak toplam anyon konsantrasyonuna katıldığında oranın yaklaşık olarak 1 olduğu görülmüştür. Bu sonuç bikarbonat iyonunun Marmaris yağmur suyunda baskın bir iyon olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında ayrıca yağmur suyunda belirlenen iyonların toplam anyon kütesine katkısı incelenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Cl^- , Ca^{2+} ve Na^+ parametrelerinin toplam iyon kütesine en fazla katkısı olan iyonlar olduğu bulunmuştur. Toplam iyon konsantrasyon katkısına göre iyonlar sıralandığında $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{HCO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+$ sıralaması elde edilmektedir.

Yağmur suyunda Cl^-/Na^+ oranı 1.14 olarak belirlenmiştir. Bu durum Cl^- iyonuna sadece deniz tuzunun değil antropojenik kaynakların da katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada ortalama pH değeri 5.73 ± 0.86 olarak belirlenmiştir. Bu oran, Şekil 4.2'de sunulan histogramda da görülebileceği gibi örneklerin yaklaşık %60'ında >5.5 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple Marmaris'te toplanan örneklerin asit yağmuru kritik seviyesinin ($\text{pH}=5.6$) üstünde pH'a sahip olduğu söylenebilir.

Temmuz-Eylül ayları arasında yağmur suyu pH değerinin artmakta, kış aylarında ise azalmakta olduğu belirlenmiştir. Bu durum yaz aylarında nötralizasyonun artması kış aylarında ise azalması ile açıklanabilir. Yaz aylarında toprak kaynaklı olarak atmosfere taşınan Ca^{2+} ve antropojenik kaynaklardan atmosfere taşınan NH_4^+ iyonu nötralizasyonda etkili olmakta ve yağmur suyunda bulunan asidik parametreleri nötralize ederek pH değerinin yükselmesine sebep olmaktadır.

Çalışma kapsamında ayrıca birim asitlik ya da fraksiyonel asidite adı verilen parametre de incelenmiştir. Bu değerin $([\text{H}^+]/[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 1 olması

yağmur örneklerinde bulunan sülfat ve nitrat iyonlarının tamamının örneklerde belirlenen katyonlarca nötrale ediliyor olduğu anlamına gelmektedir. Elde edilen sonuçlar ile Marmaris için durum değerlendirildiğinde yaz aylarında $>90\%$ oranında nötralizasyon olduğu, ancak kış aylarında bu oranın $<10\%$ civarında olduğu tespit edilmiştir. Tüm örnekleme döneminde ortalama fraksiyonel asitlik 0.10 ± 0.12 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla tüm örnekleme döneminde yağmur suyu asiditesinin 90% oranında nötrale edildiğini söylemek mümkündür.

Yağmur suyunda belirlenen iyonların toplam iyon konsantrasyonuna katkısı kış mevsiminde sırasıyla $\text{Cl}^- = 22\%$, $\text{Na}^+ = 21\%$, $\text{Ca}^{2+} = 18\%$, $\text{SO}_4^{2-} = 13\%$, $\text{Mg}^{2+} = 9\%$, $\text{NH}_4^+ = 6\%$, $\text{NO}_3^- = 5\%$, $\text{H}^+ = 5\%$ ve $\text{K}^+ = 1\%$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsiminde ise bu sıralama sırasıyla $\text{Ca}^{2+} = 28\%$, $\text{SO}_4^{2-} = 17\%$, $\text{Cl}^- = 12\%$, $\text{Na}^+ = 12\%$, $\text{NH}_4^+ = 11\%$, $\text{Mg}^{2+} = 9\%$, $\text{NO}_3^- = 7\%$, $\text{H}^+ = 3\%$ ve $\text{K}^+ = 1\%$ olarak belirlenmiştir.

Sülfat iyonunun yaz aylarında toplam iyon konsantrasyonunda katkısının arttığı gözlenmektedir. Sülfat yaz aylarında fotokimyasal olarak üretildiği için bu beklenen bir durumdur. Diğer taraftan NH_4^+ özellikle gübre kullanımı sonucu atmosfere salınmaktadır. Dolayısıyla bu iyonun konsantrasyonunun yaz ayında artması da beklenmektedir. Deniz tuzu iz iyonları olan Cl^- ve Na^+ konsantrasyonlarının kış aylarında artması kış mevsiminde deniz yüzeyinde artan rüzgâr hızına bağlı olarak daha fazla deniz tuzu üretilmesi ile ilgilidir.

Yağmur suyunda belirlenen iyonların aylık bazda değişimleri de incelendiğinde yaz aylarında H^+ konsantrasyonu düşmekte, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ konsantrasyonları artmaktadır. Diğer taraftan deniz tuzu iz parametreleri olan Cl^- ve Na^+ konsantrasyonları ise kış aylarında artmaktadır.

Tüm yıllar ve mevsimi için geri yörüngeler kümeleme analizi uygulanarak gruplandırıldığında Marmaris İstasyonu'nu etkileyen başlıca dört uzun mesafeli kaynağın olduğu saptanmıştır. Bu kaynaklardan en baskın olanı Atlantik ve Karadeniz üzerinden gelen geri yörüngelerdir. Yaz döneminde ve kış döneminde istasyonu etkileyen ana hava akımlarının da yine aynı olduğu sadece oranlarının değiştiği görülmektedir. Yaz döneminde Karadeniz üzerinden istasyona ulaşan geri yörüngelerin oranı artmaktadır.

Bu çalışma kapsamında Marmaris İstasyonu'nda yağmur suyu örneklerinde belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar da incelenmiştir. En yüksek korelasyon Na^+ ve Cl^- parametreleri arasında ($R=0.86$) ($p<0.01$)

belirlenmiştir. Bunu NH_4^+ ve K^+ iyonları arasındaki korelasyon ($R=0.85$) ($p<0.01$) takip etmiştir. Sülfat ve nitrat arasındaki korelasyon katsayısı $R=0.73$ ($p<0.01$) olarak belirlenirken, Ca^{2+} ve NO_3^- ($R=0.66$) ve Ca^{2+} ve SO_4^{2-} ($R=0.53$) ($p<0.01$) olarak bulunmuştur.

Yağmur suyu kimyasal kompozisyonunu etkileyen kirletici kaynaklarını belirlemek için faktör analizi çalıştırılmıştır. İkincil inorganik aerosollerin yağmur suyunda yıkanması, gübre ve biyokütle kaynaklı emisyonlar ile deniz tuzu Marmaris İstasyonu'nu etkileyen en önemli kaynaklar olarak belirlenmiştir.

Hava kalitesinin iyileştirilmesine yönelik olarak alınan önlemlerin ne derece verimli olduğunu izleyebilmek için bu çalışmada olduğu gibi yağmur suyu kompozisyonunun uzun dönem izlenmesi son derece önemli bir konudur. Bu çalışmada sadece yağmur suyu asitliğini ve nötralizasyonunu etkileyen parametreler değerlendirilmiştir. Bunun yanında yağmur suyunda özellikle organik kalıcı kirleticilerin izlenmesi gerekmektedir. Özellikle antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan bu kirleticiler uzun mesafeli olarak atmosferde taşınabilmekte ve ekosistem üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bunun yanında daha kapsamlı kaynak belirleme analizinin yapılabilmesi için metaller ve organik asitler gibi içlerinde önemli kirletici kaynaklarının markörü olabilecek parametrelerinde izleme çalışmasına dahil edilmesi önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

(Bu tez çalışmasında APA atıf sistemi kullanılmıştır.)

- Akkoyunlu, B.O., Tayanç, M. (2003). “Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey”, *Atmospheric Environment*, 37, 3571-3579.
- Alagha O., Tuncel G., (2003). “Evaluation of air quality over the Black Sea Major ionic composition of rain water”. *Water Air and Soil Pollution Focus*, 3 (5-6), 87-96.
- Alagha, O., Tuncel, G., Tosun, S., (2001). “Air Quality of the Black Sea Region: Local and Long Range Transported Pollutants”, *Eurasian ChemTech Journal*, 3 (4), 273-279.
- Al-Khashman, O. A. (2009). “Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan”. *Atmospheric Research*, 91(1), 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.05.007>
- Al-Momani, I.F., Ataman, O.Y., Anwari, M.A., Tuncel, S., Köse, C., Tuncel, G. (1995). “Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir”, *Atmospheric Environment*, 29 (10), 1131-1143.
- Al-Momani, I.F., Aygun, S., Tuncel, G. (1998). “Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin”, *Journal of Geophysical Research*, 103, 8287-8299.
- Al-Momani, I.F., Tuncel, S. G., Eler, Ü., Örtel, E., Şirin, G., Tuncel, G., (1995). “Major ion composition of wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean basin”, *The Science of the Total Environment*, 164, 75-85.
- Anatolaki, Ch. and Tsitouridou, R. (2009) Relationship between Acidity and Ionic Composition of Wet Precipitation: A Two Years Study at an Urban Site, Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research*, 92, 100-113. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.09.008>
- Başak, B., Alagha, O. (2004). “The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul”, *Atmospheric Research*, 71, 275-288.
- Bayraktar, H., Turalioglu, F.S. (2005). “Composition of wet and bulk deposition in Erzurum, Turkey”, *Chemosphere*, 59, 1537-1546.
- Begum B.A., Kim E., Jeong C.H., Lee D.W., Hopke P.K., (2005). “Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode”, *Atmospheric Environment*, 39, 3719-24.
- Bhaskar, V.V., Rao, P.S.P. (2016). “Annual and decadal variation in chemical composition of rain water at all the ten GAW stations in India”, *J Atmos Chem*, 74, 23-53.
- Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., FernándezRagaa, M., Fraile, R., 2010. “Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002–2006)”, *Atmospheric Research* 96 (2010) 408–420.
- Cerqueira, M.R.F., Pinto, M.F., Derossi, I.N., Esteves, W.T., Santos, M.D.R., Matos, M.A.C., Lowinsohn, D., Matos, R.C. (2014). “Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil”, *Atmos. Pollut. Res.*, 5, 253-261.
- Demirak, A. (2007). “The Influence of a Coal-Fired Power Plant in Turkey on the Chemical Composition of Rain Water in a Certain Region”, *Environ Monit Assess*, 129, 189-196.

- Dordevic, D., Mihajlidi-Zelic, A., Relic, D., 2005. "Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area." *Atmos. Environ.* 39 (34), 6271–6281. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.006>.
- Flues, M., M.J.L., Hama, Lemas, MJL, Dantas, ESK, Fornaro, A., (2002). "Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil". *Atmospheric Environment* 36, 2397-2404.
- Fu, Y., Kuppe, C., Kolev Valev, V., Fu, H., Zhang, L., & Chen, J. (2017). "Surface Enhanced Raman Spectroscopy: a Facile and Rapid Method for the Chemical Components Study of Individual Atmospheric Aerosol." In *Environ. Sci. Technol.*, Just Accepted Manuscript • Publication Date. <http://pubs.acs.org>.
- Gaga, E.O., Tuncel, G., and Tuncel, S.G., (2009). "Sources and Wet Deposition Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Urban Site 1000 Meters High in Central Anatolia (Turkey)". *Environmental Forensics*, 10, 339–351.
- Gaga, F. O., Tuncel G., Tuncel S. G., (2004). "PAH composition of snow samples in Ankara city". *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (11b), 1295 – 1302.
- Gromping, A.H.J, Ostapczuk, P., Emons, H. (1997). "Wet deposition in Germany: long – term trends and the contribution of heavy metals", *Chemosphere*, 34, 2227–2236.
- Gulsoy, G., Tayanc, M., Erturk, F. (1999). "Chemical analyses of the major ions in the precipitation of Istanbul, Turkey", *Environmental Pollution*, 105 (2), 273-280.
- Goyer, R. A., Bachmann, J., Clarkson, T. W. (1985). "Potential human health effects of acid rain: Report of a workshop". *Environmental Health Perspectives*, VOL. 60, 355–368.
- Hamad, N., Millot, C., Taupier-Letage, L. (2005). "A new hypothesis about the surface circulation in the eastern basin of the Mediterranean Sea", *Prog. Oceanogr.*, 66, 287-298.
- "HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model)" [Internet] [cited 2019 Aug 22] Available from: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Jickells, T.D., Buitenhuis, E., Altieri, K., Baker, A.R., Capone, D., Duce, R.A., Dentener, F., Fennel, K., Kanakidou, M., LaRoche, J., Lee, K., Liss, P., Middelburg, J.J., Moore, J.K., Okin, G., Oschlies, A., Sarin, M., Seitzinger, S., Sharples, J., Singh, A., Suntharalingam, P., Uematsu, M., Zamora, L.M. (2017). "A reevaluation of the magnitude and impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen inputs on the ocean", *Global Biogeochem. Cy.*, 31, 289-305.
- Kaya, G., Tuncel, G. (1997). "Trace Element And Major Ion Composition Of Wet And Dry Depositon In Ankara, Turkey", *Atmospheric Environment*, 31, 3985-3998.
- Keene, W. C., Galloway, J. N., Likens, G. E., Deviney, F. A., Mikkelsen, K. N., Moody, J. L., & Maben, J. R. (2015). Atmospheric wet deposition in remote regions: Benchmarks for environmental change. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 72(8), 2947–2978. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-14-0378.1>
- Keresztesi, A., Birsan, M.V., Nita, I.A., Bodor, Z., Szep, R., (2019). "Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000-2017", *Environmental Sciences Europe*, 31:50.
- Koçak, M., Kubilay, N., Tugrul, S., Mihalopoulos, N. (2010). "Atmospheric nutrient inputs to the northern levantine basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs", *Biogeosciences*, 7, 4037-4050.
- Krom, M.D., Emeis, K.-C., Van Cappellen, P. (2010). "Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?", *Prog. Oceanogr.*, 85, 236-244.

- Krom, M.D., Herut, B., Mantoura, R.F.C. (2004). "Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: implications for P limitation", *Limnol. Oceanogr.*, 49, 1582-1592.
- Kubilay, N., Koçak, M., Çokacar, T., Oguz, T., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N. (2002). "Influence of Black Sea and local biogenic activity on the seasonal variation of aerosol sulfur species in the eastern Mediterranean atmosphere" *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (4), 1079.
- Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P., Mouvrier, G., 1991. "Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species." *Atmospheric Environment* 25A (3/4), 763-770.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S. (2009). "River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?", *Prog. Oceanogr.*, 80, 199-217.
- Oruc, I., Georgieva, E., Hristova, E., Velchev, K., Demir, G., & Akkoyunlu, B. O. (2021). Wet Deposition in the Cross-Border Region Between Turkey and Bulgaria: Chemical Analysis in View of Cyclone Paths. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 106(5), 812-818. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03210-x>
- "Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM)" [Internet] [cited 2020 Aug 01] Available from: https://www.mgm.gov.tr/arastirma/asit_yagmurlari.aspx
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. "Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil." *Atmospheric Environment* 39, 1829-1844.
- QA/SAC. (2022, December 12). QA/SAC. [Internet]. Available from: <https://qasac-americas.org/>
- Okay, C., Akkoyunlu, B.O., Tayanc, M. (2002). "Composition of wet deposition in Kaynarca, Turkey", *Environmental Pollution*, 118 (3), 401-410.
- Ornektekin, S., Cakmakli, S. (2003). "Chemical composition and acidity of rain at the gulf of Iskenderun, north-east Mediterranean", *Water Air Soil Pollut.*, 3, 151-166.
- Park S.K., O'Neill M.S., Stunder B.J.B., Vokonas P.S., Sparrow D., Koutrakis P., Schwartz J., (2007). "Source location of air pollution and cardiac autonomic function: Trajectory cluster analysis for exposure assessment", *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 17, 488-97.
- Pongkiatkul P., Kim-Oanh N.T., (2007). "Assessment of potential long-range transport of particulate air pollution using trajectory modeling and monitoring data", *Atmospheric Research*, 85, 3-17.
- Powley, H.R., Krom, M.D., Van Cappellen, P. (2017). "Understanding the unique biogeochemistry of the Mediterranean Sea: Insights from a coupled phosphorus and nitrogen model", *Global Biogeochem. Cy.*, 31, 1010-1031.
- Prof, A., Bostan, A. (2011). "Ülke Kalkınmasında Marmaris Turizm Sektörünün Önemi Ve Rus Turistlerin Marmaris'i Tercih Etme Nedenleri The Importance of Marmaris Tourism Industry on Development and Factors That Influence Russian Tourists in Choosing Marmaris", 711-720.
- Rogora, M., Mosello, R., Marchetto, A. (2004). "Longterm trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition", *Tellus*, 56, 426-434.
- Salvador P., Artinano B., Querol X., Alastuey A., (2008). "A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterize long-range transport episodes of particulate matter: The Madrid air basin, a case study", *Science of the Total Environment*, 390, 495-506.

- Saylan, L., Toros, H., Sen, O. (2009). "Back trajectory analysis of precipitation chemistry in the urban and forest areas of Istanbul, Turkey", *Clean-Soil Air Water*, 37 (2), 132-135.
- Saylan, L., Çaldağ, B., Bakanoğulları, F., Toros, H., Yazgan, M., Şen, O., Özkoca, Y. (2011). "Spatial Variation of the Precipitation Chemistry in the Thrace Region of Turkey", *Clean – Soil, Air, Water*, 39 (5), 491-501.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Sickles, I.I.J.E., Grimm, J.W. (2003). "Wet deposition from clouds and precipitation in three high-elevation regions of the Eastern United States", *Atmos. Environ.*, 37, 277-288.
- Sun, X., Wang, Y., Li, H., Yang, X., Sun, L., Wang, X., Wang, T., & Wang, W. (2016). Organic acids in cloud water and rainwater at a mountain site in acid rain areas of South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9529–9539. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6038-1>
- Taubman B.F., Hains J.C., Thompson A.M., Marufu L.T., Doddridge B.G., Stehr J.W., Piety C.A., Dickerson R.R. (2006). "Aircraft vertical profiles of trace gas and aerosol pollution over the mid-Atlantic United States: Statistics and meteorological cluster analysis", *Journal of Geophysical Research*, 111, D10S07, 1-1.
- Topçu, S., Incecik, S., Atımtay, A.T. (2002). "Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey", *Atmospheric Research*, 65, 77-92.
- Tu, J., Wang, H., Zhang, Z., Jin, X., Li, W. (2005). "Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003", *Atmos. Res.*, 73, 283-298.
- Tuncel, S.G., Ungör, S. (1996). "Rain water chemistry in Ankara, Turkey", *Atmos. Environ.*, 30, 2721-2738.
- Tuncer, B., Bayar B., Yesilyurt C., Tuncel G., (2001). "Ionic composition of precipitation at the central Anatolia (Turkey)". *Atmospheric Environment*, 35, 5989-6002.
- Türküm, A., Pekey, A., Pekey, B., Tuncel, G., (2008). "Investigating relationships between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey". *Atmospheric Research*, Volume 89, (4), 315-323.
- Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C. U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V. C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J. J., Gillett, R., Forti, M. C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N. M., Nickovic, S., ... Reid, N. W. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 93, 3–100. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>
- Yatin, M., Tuncel, S. G., Tuncel, G., Aras, N. K. (1990). "Composition and Origin of Trace Elements in Fog Water Studied by INAA". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 139, 315-321.
- Yatkin, S., Adali, M., Bayram, A. (2016). "A study on the precipitation in Izmir, Turkey: chemical composition and source apportionment by receptor models", *J Atmos Chem*, 73, 241-259.
- Yılmaz, A., Tuğrul, S. (1998). "The effect of cold- and warm-core eddies on the distribution and stoichiometry of dissolved nutrients in the northeastern Mediterranean", *J. Marine Syst.*, 16, 253-268.
- Yücel, N. (2013). "Monthly changes in primary and bacterial productivity in the North-eastern Mediterranean shelf waters", PhD thesis, Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences, Erdemli, Turkey.
- Yücel, N. (2017). "Seasonal and spatial variation of bacterial production and abundance in the northern Levantine Sea", *Mediterr. Mar. Sci.*, 18, 97-106.

- Xu Z, Wu Y, Liu WJ et al (2015) Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China. *Atmos Res* 164–165:278–285.
- Xie, S., Qi, L., Zhou, D. (2004). "Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory". *Atmospheric Environment*, 38(27), 4457–4466

