

## Karadeniz Aerosolü ve Uzak Mesafeli Atmosferik Taşınım

Gülen GÜLLÜ, Ferda ULUTAŞ, Deniz BELLİ,  
Soner ERDURAN, Sinan KESKİN, Gürdal TUNCEL  
*O.D.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü,  
06531 Ankara-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 17.02.1997

### Özet

1988 yılında, Karadeniz üzerindeki deniz seviyesine yakın atmosferden sellulöz filtreler kullanılarak toplanan atmosferik partiküllerin kimyasal yapıları, enstrumantal nötron aktivasyon analizi (INAA), atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve iyon kromatografisi (IC) ile belirlenmiştir. Analiz sonucu, parçacıkların önemli bir kısmının Al, Ca, Fe ve Sc gibi toprak elementlerinden geldiği, ufak bir kısmının da Cd, Br, Zn ve As gibi antropojenik kaynaklı olduğu görülmüştür. Ayrıca, Karadeniz atmosferinde ölçülen Cl, Br ve Mg elementlerinin deniz tuzundan oluştuğu, deniz zenginleşme faktörü (EFd) kullanılarak belirlenmiştir. BAT Backward Trajectory (Heffter, 1983) modeli kullanılarak, kirleticilerin kaynak bölgeleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Hem yörüngeler hem de genel meteorolojik yapı Doğu Avrupanın Karadeniz atmosferinde ölçülen eser elementler için önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir. Yörüngeler sektörel dağılımlarının incelenmesi ile de aynı sonuca varılmıştır. Elementlerin atmosferden Karadenize akıları hesaplanmış ve Cl, Cr, Zn, As, Se, Br, Mo, Sb, Cd, I, Cs ve Au elementleri için bulunan akı miktarının nehirlerden gelen kirletici miktarından çoğunlukla daha yüksek olduğu görülmüştür, bu da atmosferden gelen kirleticilerin Karadenizin kirlenmesinde önemli rol oynadığını göstermektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Karadeniz, Eser Elementler, Yörüngeler, Zenginleşme Faktörü, Uzun Mesafeli Taşınım

### Black Sea Aerosol A Long Range Atmospheric Transport

#### Abstract

The chemical composition of atmospheric particulate samples collected over the atmosphere near sea level of Black sea were analyzed for 40 elements by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and for major ions by Ion Chromatography (IC). As the result of the analysis, it was revealed that most of the particulate mass was associated with crustal elements, such as Al, Ca, Fe and Sc and only a small fraction of mass was comprised of elements emitted from antropogenic sources like Cd, Br, Zn ve As. Besides, the marine enrichment factors show that, Cl and Mg elements found in the Black sea atmosphere were all derived from sea salt. BAT Backward Trajectory model was used in order to be able to determine the source regions of the pollutants in the Black sea atmosphere. Both the trajectories and the general meteorological conditions showed that West Europe was a significant source for the trace elements found in the Black sea atmosphere. Same result was obtained when the sectoral distribution of the trajectories were examined. Fluxes of elements from atmosphere to the Black sea were estimated and for elements, Cl, Cr, Zn, As, Se, Br, Mo, Sb, Cd, Cs and Au, they were found to be higher than riverain input fluxes, in most cases. This implies that atmospheric fluxes of these elements plays an important role in the pollution of the Black sea.

**Key Words:** Black Sea, Trace Elements, Trajectories, Enrichment Factors, Long Range Transport

## Giriş

Atmosferik aerosollerin özellikle antropojenik kaynaklı parçacıkların uzun mesafeli atmosferik taşınımları ile ilgili çalışmalar son 10 yıl içerisinde gittikçe artan bir önem kazanmıştır. Eser elementlerin izleyici olarak kullanılmasıyla gerek elementlerin jeokimyasal devinimlerini ve gerekse kirlenme sonucu ortaya çıkan aerosollerin uzun mesafeli taşınımlarını anlamak mümkün olmuştur (Rahn, 1981). Eser elementlerin büyük bir bölümü kaynaklarında (doğal ya da antropojenik) partiküller üzerinde atmosfere atılırlar ve uzak bölgelere taşınımları sırasında da partiküller üzerinde kalırlar. Elementlerin bu konservatif davranışı nedeniyle, partiküllerin bileşimi kaynakların belirlenmesinde kullanılabilir (Kowalczyk ve ark., 1982; Hopke ve ark., 1976; Thurston ve Spengler, 1985; Dutkiewicz ve ark., 1987). Havadaki parçacıkların en önemli kaynakları rüzgar ile havalanan toprak parçacıkları, deniz tuzu, fosil yakıtlarının yanması ve diğer endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan parçacıklar ile volkanik aktivitelerdir (Cawse, 1980 ve Nriagu, 1989). Eser elementler de lokal, bölgesel ve global ölçekte bu kaynakları ve kaynak bölgelerini belirlemede kullanılmaktadırlar. Bu tür çalışmalarda Güney kutbunda aerosollerin toprak tozu, deniz tuzu gibi doğal kaynaklardan gelen partiküllerden oluştuğu ortaya çıkmıştır (Zoller ve ark., 1973; Cunningham ve Zoller, 1981; Tuncel ve ark. 1989). Asya ve Afrikada ki çöllerden havalanan tozların çok uzak yörelere taşındığı da eser element bileşimleri kullanılarak gösterilmiştir (Parrington ve ark., 1983, Duce ve ark., 1983).

Avrupanın özellikle antropojenik emisyonlar açısından çok kuvvetli bir kaynak olduğu bilinmektedir. Avrupada ki emisyonların, bu kıtayı çevreleyen bölgelerde hava kirliliği, asit yağmuru gibi olayların meydana gelmesine ve dolayısıyla bölgelerin ekosistemlerinin olumsuz etkilenmesine neden olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Xhoffer ve ark., 1991 ve Kemp, 1993). Çalışmalar sınırlı da olsa, doğu Akdeniz ve Karadeniz Bölgelerinin de bu şekilde etkilendiği bilinmektedir (Hacısalıhoğlu, 1989; Gullu, 1996). Karadeniz ormanlarında görülen bozulmalar da bunu gösterir. Gerek Akdeniz ve gerekse Karadeniz bölgelerinin Avrupa'da atmosfere atılan kirleticilerden etkilenmesi beklenmektedir. Batı Akdeniz bölgesinde yapılan çalışmalar Avrupa'nın söz konusu bölgelere etkisini açıkça ortaya koymaktadır (Chester ve ark., 1993; Du-

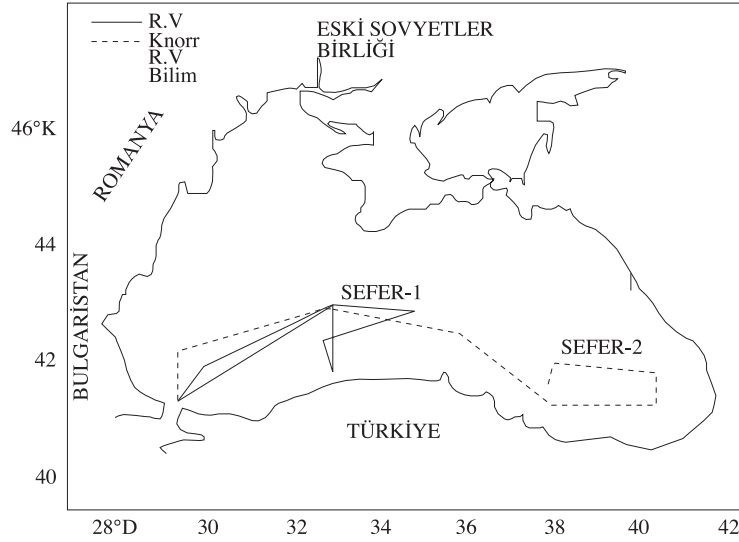
lac ve ark., 1987). Bu çalışmada Avrupanın endüstrileşmiş ülkelerinden atılan emisyonların ne ölçüde taşındığı incelenmiştir. Çalışmada Karadeniz Bölgesinin seçilmesinin nedenleri, bu bölge atmosferinde eser elementlerin konsantrasyonları ve kaynakları ile ilgili herhangi bir verinin bulunmaması ve bölgenin Türkiye, Romanya, Bulgaristan ve eski Sovyetler Birliği gibi sanayi bölgeleriyle çevrelenmiş olmasıdır. Yapılan çalışma çerçevesinde Karadeniz atmosferinden 19 aerosol örneği toplanmış ve toplanan örnekler INAA, AAS, IC teknikleri kullanılarak 40 dolayında eser element için analiz edilmiştir. Sonuçlar, yörünge istatistiği ve bölgenin meteorolojik özellikleri ile birleştirilerek, Karadeniz Bölgesini etkileyen kaynakların bölgeleri hakkında bilgi edinilmiştir.

## Materyal ve Metod

Atmosferik partikül madde örnekleri Karadenizde 3-16 Haziran 1988 tarihleri arasında R/V Knorr adındaki ABD bandıralı bir araştırma gemisiyle, 26 Ağustos-12 Eylül 1988 tarihleri arasında R/V bilim adındaki Türk bandıralı bir araştırma gemisinde toplanmıştır. Örneklerin toplandığı seferler sırasında gemilerin izlediği rotalar Şekil 1'de gösterilmiştir. Akım hızı yaklaşık saatte 45 m3 olan yüksek hacimli örnek toplayıcısı vasıtasıyla partikül madde örnekleri üst üste konulmuş iki adet selüloz filtresi (Whatman 41) üzerinde toplanmıştır. Örnekleme sistemi, araştırma gemilerinin ön kısmında, deniz seviyesinden yaklaşık olarak 10 m yukarıda bir bölüme yerleştirilmiştir. Örnekleme süresi yaklaşık 24 saat olup, bu süre zarfında filtrelerden 1200 m3 dolayında hava geçirilmiştir. Yukarıda anlatılan örnek toplama sistemi yardımıyla, gemilerin rotaları üzerinde toplam 19 örnek toplanmıştır. Toplanan örneklerin gemideki aktivitelerden kaynaklanan emisyonlardan ve baca emisyonlarından etkilenmemesi için, örnek toplama sistemi üniversitemiz Kimya bölümünde tasarımı yapılan bir rüzgar sektör kontrol aygıtı tarafından kontrol edilmiştir. Bu cihaz, rüzgarın geminin önünden geldiği zamanlarda pompanın çalışmasına olanak vermiş, rüzgar geminin arkasından estiği zamanlarda ise örnekleme sistemi otomatik olarak durdurulmuştur. Kör örnekler aynen gerçek örnekler gibi toplanmış, yalnız bu örneklerde filtreler örnek toplayıcıya takıldıktan

sonra pompa sadece bir dakika çalıştırılmıştır. Daha sonra örnekleyiciden çıkarılan kör örnek filtresi, her-

hangi bir örnek filtresiyle aynı işlemlere tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Örnekleme noktaları

Örneklere içeren filtreler, örnek toplama sisteminden çıkarıldıktan sonra, önce asitle temizlenmiş polietilen torbalara yerleştirilmiş, daha sonra bu torbalar tekrar ikinci bir polietilen torbaya konularak ağızları sıkıca kapatılmıştır. Örneklere içeren polietilen torbalar gerek gemide ve gerekse laboratuvarında +4°C de saklanmıştır. Laboratuvarında filtreler 100-sınıfı bir temiz bölgede torbalardan çıkartılmış, tartıldıktan sonra 4 eşit parçaya ayrılmıştır. Parçalardan her birisi ayrı ayrı tartıldıktan sonra tekrar asitle yıkanmış polietilen torbalara konularak, torbaların ağızları ısıyla kapatılmıştır. Dört parçadan birisi enstrumantal nötron aktivasyon analizi (INAA) için ayrılmış, ikinci parçada iyon kromatografisi analizleri yapılmış üçüncü çeyrek filtrede ise atomik absorpsiyon spektrometrisi ile Pb ve Ni ölçümleri yapılmıştır. Dördüncü çeyrek filtre, ileride herhangi bir analiz yapılması gerektiğinde kullanılmak üzere arşivlenmiştir. INAA analizleri için örnekler termal nötron akısı 1.1013 n cm-2s-1 olan Massachusetts Institute of Technology araştırma reaktöründe önce 5 dakika ve daha sonra da 4 saat süreyle ışınlanmıştır. Işınlanan örneklerin gışınları spektrumu ultra saf Ge detektörlerle (Canberre, CT) toplanmış ve Canberra, Genie ND 9900 yazılımı ile analiz edilmiştir (Ölmez, 1989). İyon kromatografisi analizleri, ODTÜ Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan bir Varian 2010 modeli iyon

kromatografisi analizlerinde VYDAC 3021C anyon değiştirici kolon kullanılmıştır. İyon kromatografisi için ayrılan filtre bir ultrasonik banyoda yarım saat tutularak filtre üzerindeki  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $Cl^-$  iyonları çözülmüş ve çözelti 0.22 $\mu$ m boşluk acıklığı olan sellüloz filtreden süzöldükten sonra doğrudan doğruya cihaza enjekte edilmiştir. Kullanılan analitik yöntemlerin doğruluğu, NIST standart referans maddelerinin örneklerle birlikte analiz edilmesiyle kontrol edilmiştir. Bu amaçla INAA analizlerinde uçucu kül (SRM 2704) ve Bufalo nehri sedimanı (SRM 1646), IC analizlerinde ise simüle edilmiş yağmur suyu (SRM 2694a ve SRM 2694b) standartları kullanılmıştır.

### Bulgular ve Tartışma

Elementlerin konsantrasyonları ve diğer verilerle karşılaştırılması Karadeniz atmosferinden toplanan örneklerdeki elementlerin ortalama konsantrasyonları ve standart sapmaları Tablo 1'de verilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi Karadeniz atmosferinden toplanan örnekler 40 element için analiz edilmiştir. Bu 40 elementten 25'i için hemen hemen bütün örneklerde konsantrasyonlar tayin sınırı problemi olmadan ölçülebilmştir. Geri kalan 15 elementin konsantrasyonları ise bazı örneklerde tayin sınırının altında kalmıştır.

**Tablo 1.** Atmosferik eser element konsantrasyonlarının aritmetik, geometrik ortalamaları ve standart sapmaları

Element	Aritmetik Ortalama	Geometrik Ortalama	Örnek Sayısı
SO <sub>4</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	8100± 3170	7400(1,4)	19
NO <sub>3</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	2960± 900	2800(1,3)	19
Na (ng/m <sup>3</sup> )	2000± 2100	1300(2,6)	19
Al (ng/m <sup>3</sup> )	460± 250	400(1,8)	19
Cl (ng/m <sup>3</sup> )	2100± 2000	1300(2,6)	17
K (ng/m <sup>3</sup> )	270± 90	260(1,4)	6
Ca (ng/m <sup>3</sup> )	800± 950	490(2,7)	6
Sc (ng/m <sup>3</sup> )	0,10± 0,08	0,8(2,0)	19
Ti (ng/m <sup>3</sup> )	60± 15	58(1,3)	6
V (ng/m <sup>3</sup> )	2,4± 1,0	2,2(1,5)	18
Cr (ng/m <sup>3</sup> )	6,3± 3,1	5,4(1,9)	15
Mn (ng/m <sup>3</sup> )	16± 9	14(1,8)	17
Fe (ng/m <sup>3</sup> )	400± 220	300(1,9)	19
Co (ng/m <sup>3</sup> )	0.19± 0,06	0,018(1,4)	8
Ni (ng/m <sup>3</sup> )	4.34± 2.83	3.58(0.9)	17
Zn (ng/m <sup>3</sup> )	42± 26	34(2,0)	19
As (ng/m <sup>3</sup> )	1,1± 0,7	0,87(1,9)	10
Se (ng/m <sup>3</sup> )	0,65± 0,27	0,57(1,8)	19
Br (ng/m <sup>3</sup> )	22± 20	17(2,1)	17
Rb (ng/m <sup>3</sup> )	1,5± 0,8	1,3(1,8)	16
Sr (ng/m <sup>3</sup> )	19± 26	8,4(3,6)	8
Mo (ng/m <sup>3</sup> )	0,14± 0,20	0,06(4,2)	5
Sb (ng/m <sup>3</sup> )	0,52± 0,30	0,44(2,0)	17
I (ng/m <sup>3</sup> )	25± 15	20(2,1)	9
Cs (ng/m <sup>3</sup> )	0,15± 0,10	0,13(1,8)	18
Ba (ng/m <sup>3</sup> )	4,5± 2,8	2,8(1,9)	12
La (ng/m <sup>3</sup> )	0,32± 0,25	0,24(2,4)	18
Pb (ng/m <sup>3</sup> )	54± 18	51(0,8)	18
Ce (ng/m <sup>3</sup> )	0,61± 0,35	0,52(1,8)	19
Nd (ng/m <sup>3</sup> )	2,6± 2,0	1,7(2,9)	12
Sm (pg/m <sup>3</sup> )	37± 21	28(0,46)	14
Eu (pg/m <sup>3</sup> )	11± 6	9,8(0,27)	17
Gd (pg/m <sup>3</sup> )	37± 29	25(1,3)	16
Yb (pg/m <sup>3</sup> )	26± 21	15(0,41)	5
Lu (pg/m <sup>3</sup> )	2,8± 1,6	2,1(2,1)	11
Hf (pg/m <sup>3</sup> )	28± 17	23(0,31)	17
Ta (pg/m <sup>3</sup> )	7,2± 1,5	7,1(1,3)	5
W (pg/m <sup>3</sup> )	66± 20	61(1,6)	5
Au (pg/m <sup>3</sup> )	5,0± 2,5	4,1(2,1)	11
Th (pg/m <sup>3</sup> )	90± 75	71(0,3)	19

Tablo 1'de gösterilen standart sapma değerleri bir çok element için konsantrasyon değerleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Bu tür yüksek standart sapma değerleri atmosferdeki eser elementler için olağan olup, nedeni hatalı örnekleme veya analizden daha çok meteorolojik etmenlerin gözlenen

konsantrasyonları etkilemesidir. Örneğin, Na elementinde gözlenen yüksek standart sapma değeri, deniz tuzu oluşumunun rüzgar hızına bağlı olmasındandır. Örneklerin toplandığı sırada rüzgar çok farklı hızlarda estiğinden, ölçülen Na konsantrasyonları örnekler arasında büyük farklılıklar

göstermiştir, bu da standart sapma değerinin yüksek olmasına neden olmuştur. Diğer elementlerin konsantrasyonlarındaki değişkenlik ise partiküllerin farklı hava kütleleri ile farklı şekillerde taşınmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 1'de verilen konsantrasyon değerlerinin bir anlam ifade edebilmesi için bu değerler Tablo 2'de

dünyanın çeşitli bölgelerinde elde edilen eser element konsantrasyonlarıyla karşılaştırılmıştır. Tabloda Karadeniz bölgesi için tek bir ortalama konsantrasyon değeri kullanmak yerine, Karadenizin Batı ve Doğu bölgelerinde toplanan örnekler ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

**Tablo 2.** Karadeniz atmosferinde ölçülen eser elementlerden bazılarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

	Batı Karadeniz	Doğu Karadeniz	Katowice#	Enewetak §	Ermeni*	Korsika **	Antalya	Cap Ferrat###	Tour Du Valet ###
Na	1400	3900	1120	4400	30	1000	750		
K	303	101	2800	220	238	221	250		
Ca	770		5600	220	407	254			
Ti	60					12,4	26,4		
Al	540	330	6700	21	800	168	300	370	380
Fe	420	290	6800	15	270	144	230	320	275
Mn	17	17	700	0.29		5,3	6,11	11	13
Cr	9,0	8,3	46	0.091			2,58	2,5	
Zn	46	26	1760	0.16		19,1	41	56	
Sb	0,6	0,3	20	0.004			0,29		
V	2,8	1,8	20	0.082			1,82		
Se	0,73	0,48	15	0.13			0,23		
As	1,1	0,33	16				1,2		
SO <sub>4</sub>	9.1	4.3					3.92		

# Tomza ve ark., 1982

\* Stevens, 1996

§§ Gullu, 1996

§ Duce ve ark., 1983

\*\* Bergametti ve ark., 1989

### Chester ve ark., 1993

Doğu ve Batı Karadeniz bölgelerinde toplanan aerosol örneklerinin eser element kompozisyonları arasında belirgin bir farklılık olduğu görülmektedir. Na ve Mn dışında kalan elementlerin batı Karadeniz bölgesinde ölçülen konsantrasyonları, doğu Karadeniz bölgesinde ölçülenlerden iki kat daha yüksektir. Sodyum konsantrasyonu tamamen örneklerin toplandığı sırada esmekte olan lokal rüzgar hızına bağlı olduğundan, bu elementin konsantrasyonunun doğu Karadeniz bölgesinde daha yüksek olması, o sırada bölgede rüzgar hızının fazla olmasından başka bir anlam ifade etmediğinden çok önemli değildir. Aynı şekilde, Al konsantrasyonunun Batı Karadeniz bölgesinde daha yüksek olması da, tamamen geminin örneklerin toplandığı sırada karaya daha yakın olmasından kaynaklandığından çok önemli değildir. Ancak, Cr, Zn, Sb, V, Se, As gibi doğal lokal kaynağı olmayıp da, bölgeye ancak uzun mesafeli taşınım ile ulaşan antropojenik kökenli eser elementlerin konsantrasyonlarının düzenli olarak batı Karadeniz bölgesinde yüksek olması, doğu Karadeniz bölgesinin antropojenik kökenli aktivitelerden, batı Karadeniz bölgesi kadar etkilenmediğini göstermektedir.

Doğu ve Batı Karadeniz bölgelerinde Mn konsantrasyonunun aynı olması, bu bölgeleri etkileyen kaynakların farklı bölgelerde olmamasından kaynaklanmaktadır. Mangan, ferrometal endüstrisinden kaynaklanan emisyonların bir izleyici elementi

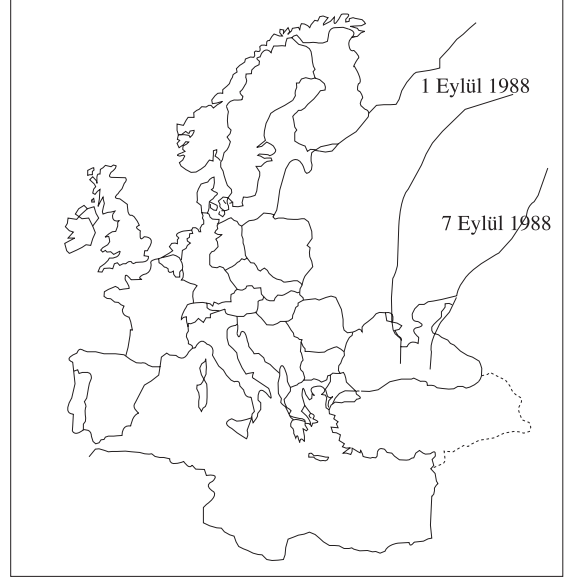
olduğundan, diğer endüstri kaynaklı elementlerde olduğu gibi konsantrasyonların batı Karadeniz'de daha yüksek olması beklenir. Ancak, örneklerin toplandığı süre içerisinde iki örnekte (1 ve 7 Eylül 1988 tarihlerinde toplanan örnekler) çok yüksek Mn konsantrasyonları gözlenmiş ve bu örneklerin toplandığı sırada 850mb yükseklikte hava kütlelerinin, Karadeniz'in kuzeyinde bulunan Donetsk bölgesinden geldiği anlaşılmıştır. Bu iki örneğin hava kütlelerinin örnek toplama noktasına ulaşmadan önce 850 mb yükseklikte izlediği yol örnek olarak Şekil 2'de gösterilmiştir. Aynı şekilde 1984 yılında R. Stevens (1996) tarafından bugünkü Ermenistan'da yapılan bir çalışmada hava kütlelerinin Ural dağları ile Donetsk bölgesinden geldiği her örnekte yüksek Mn konsantrasyonu ölçüldüğü belirtilmiştir. Pacyna tarafından yapılan emisyon envanteri çalışmalarında (Pacyna et al. 1984) eski Sovyetler Birliğinin ortalarında büyük ferrometal endüstrisi bulunduğu ve bu endüstrilerden atmosfere çok miktarda Mn atıldığı gösterilmiştir. Dolayısı ile doğu Karadeniz bölgesinde ölçülen beklenenden yüksek Mn konsantrasyonu, hava kütlelerinin kuzeyden gelmesi halinde Doğu Karadeniz bölgesinin de belirli kirleticilerin etkisi altında kalabileceğini göstermektedir. Ancak, örneklerin toplandığı süre bir genelleme yapmaya yeterli olmadığından, söz konusu kaynak

bölgesinin Doğu Karadeniz bölgesini yıllık bazda ne kadar etkilediği bilinmemektedir.

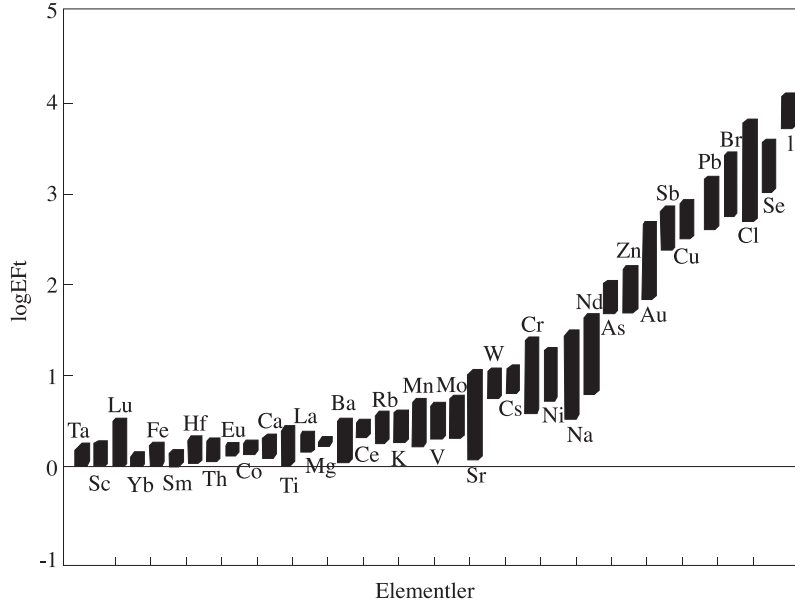
Anтропоjenik kökenli elementlerin gerek doğu ve gerekse batı Karadeniz bölgesinde ölçülen konsantrasyonları, Katowice (Polonya) gibi kirli şehir atmosferinde ölçülen konsantrasyonlardan en az 10 kez daha düşüktür. Karadeniz’de ölçülen konsantrasyonlar Enewetak gibi insan etkilerinden binlerce kilometre uzakta olan bölgelerde ölçülen konsantrasyonlardan ise çok yüksektir.

Bu iki uç nokta dışında, Karadeniz’de ölçülen eser element konsantrasyonlarını Akdeniz’de yapılan ölçümlerle karşılaştırmak daha ilginç olacaktır. Tablo 2’de batı Akdeniz bölgesindeki 4 istasyon ile (Korsika, Cap Ferrat, Tour Du Valet) doğu Akdeniz bölgesindeki bir istasyonda (Antalya) elde edilen eser element konsantrasyonları da verilmiştir. Kaynakları doğal olan Al, Na, Fe, Ca gibi elementler bir tarafa bırakılacak olursa, Karadeniz’de ölçülen Mn ve Cr konsantrasyonlarının doğu ve batı Akdeniz’de ölçülen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Batı Karadeniz atmosferinde ölçülen Zn konsantrasyonu batı Akdeniz bölgesinde ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılabilir düzeyde, doğu Karadeniz’deki Zn konsantrasyonu ise Batı Akdeniz’den daha düşüktür. Mevcut diğer elementler Antalya istasyonunda ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında,

doğu Karadeniz’de ölçülen değerlerin, doğu Akdeniz’de ölçülen değerlere yakın olduğu, batı Karadeniz’de ölçülen eser element konsantrasyonlarının ise doğu Akdeniz’de ölçülen konsantrasyonlardan yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2. 1 ve 7 Eylül 1988 tarihlerinde toplanan örneklerin geri trajektörleri



Şekil 3. Elementlerin toprağa göre zenginleşme faktörleri

Bir genelleme yapmak gerekirse, Rusya'daki endüstri bölgeleri gibi yöresel kaynaklar tarafından etkilenen elementler dışında, batı Karadeniz'de eser element konsantrasyonlarının batı Akdeniz'de ölçülen konsantrasyonlara yakın olduğu, doğu Karadeniz'de ölçülen konsantrasyonların ise, daha çok doğu Akdeniz bölgesinde ölçülen eser element konsantrasyonlarına benzediği söylenebilir. Bu sonuç söz konusu bölgelerin Avrupadaki kaynak bölgelerine olan mesafeleri ile uyum göstermektedir.

### Zenginleşme Faktörleri

Karadenizde ölçülen element konsantrasyonlarına, antropojenik kaynakların yanında atmosferde doğal olarak bulunan deniz tuzu ve toprak kökenli parçacıklar da katkıda bulunmaktadır. Deniz tuzu ve toprağa göre zenginleşme faktörleri uzun yıllardan beri hangi elementlerin doğal, hangilerinin de antropojenik kökenli olduğunu anlayabilmek için kullanılmaktadır (Zoller ve diğerleri., 1973). Elementlerin Karadeniz atmosferindeki zenginleşme faktörleri Şekil 3'de verilmiştir. Elementlerin zenginleşme faktörleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EF_t = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Al}}\right)_{\text{örnek}}}{\left(\frac{C_x}{C_{Al}}\right)_{\text{toprak}}}$$

Bu eşitlikte  $(C_x/C_{Al})_{\text{örnek}}$  örnekteki x elementinin konsantrasyonunun, Al konsantrasyonuna oranını,  $(C_x/C_{Al})_{\text{toprak}}$  ise aynı oranın topraktaki değerinin göstermektedir. Tamamen toprak kökenli olan elementlerin Eft değerleri 1.0, topraktan başka kaynakların etkisinde olan elementlerin Eft değerleri ise 1.0'den yüksek olacaktır. Eft değerlerinin hesaplanması için gerekli olan toprağın elemental kompozisyonu Mason (1966) tarafından derlenen global toprak kompozisyonu tablosundan alınmıştır. Bölgedeki toprak yapısının Mason (1966) tarafından derlenen global kompozisyonundan farklı olabileceği düşünülerek elementlerin 1,10 arasındaki zenginleşme faktörlerinin başka bir kaynak göstermekten daha çok toprak yapısındaki farklılıklardan olabileceği sonucuna varılmıştır. Al gerek topraktan başka bilinen bir kaynağı olmadığından ve gerekse birçok analitik teknik ile hassas olarak ölçülebildiğinden referans element olarak kullanılmıştır. Al dışında Si, Fe, Sc gibi elementlerde bu amaçla kullanılmaktadır. Denize göre zenginleşme faktörleri (Efd) aynı şekilde hesap-

lanmış, sadece referans element olarak Al yerine Na kullanılmıştır. Deniz suyu kompozisyonu Goldberg (1963) tarafından yapılmış olan bir derlemeden temin edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, Ta, Sc, Gd, La, Yb, Fe, Sm, Hf, Th, Eu, Co, Ca, Ti, Lu, Mg, Ba, Ce, Rb, K, Mn, V, Mo ve Sr için zenginleşme faktörleri 1 ile 10 arasında değiştiğinden bu elementlerin Karadeniz atmosferindeki konsantrasyonlarının toprak kökenli alüminasilikat parçacıkları tarafından belirlendiği söylenebilir.

Bu elementler arasında V'un topraktan başka fuel-oil yakılmasından, Mn'nın ise metalurji endüstrisinden kaynaklanan emisyonlarda zenginleşmiş oldukları bilinmektedir (Pacyna et al., 1984). Bu elementler için zenginleşme faktörlerinin 1.0 dolayında çıkması, V ve Mn için Karadeniz atmosferinde doğal kaynakların dominant olduğu ve antropojenik emisyonların bu iki elementin gözlenen konsantrasyonlarına katkılarının önemli boyutta olmadığı sonucu çıkmaktadır.

Yukardaki litofilik elementlerin deniz zenginleşme faktörlerinin yüksek olması bu elementlerin toprak kökenli olmasındandır. As, Zn, Au, Sb, Cd, Br, Cl, Se, Na, ve I için Eft değerleri 10'un üzerinde olduğundan bu elementlerin Karadeniz atmosferindeki konsantrasyonları topraktan başka kaynaklar tarafından belirlenmektedir. Bu grupta yer alan elementler arasında Na, Br ve Cl için Efd 1.0 dolayında olduğundan toprağa göre gözlenen zenginleşme Na, Br ve Cl'un deniz kökenli olmasından kaynaklanmaktadır. Geri kalan As, Zn, Au, Sb, Cd, Se ve I için ise Eft değerleri yüksek olduğundan bu elementlerin Karadeniz atmosferinde gözlenen konsantrasyonları toprak ve deniz dışında kalan kaynak türlerince belirlenmektedir. Bölgede, söz konusu elementlerin konsantrasyonlarını belirleyebilecek volkanik aktivite gibi başka doğal kaynaklarda bulunmadığından, As, Zn, Au, Sb, Cd, Se ve I için etkin kaynakların antropojenik olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Efd değerlerine bakıldığında, Br'un tamamen deniz tuzundan kaynaklandığı sonucu çıkmaktadır. Ancak V ve Mn'da olduğu gibi Br'un da araç emisyonlarında zenginleşmiş olduğu bilinmektedir. Efd değerinin bire çok yakın olması Br konsantrasyonlarına deniz tuzunun etkisinin, antropojenik kaynaklardan çok daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

Karadeniz bölgesinde Br, Mn ve V konsantrasyonlarına deniz ve toprak kökenli parçacıkların etkisinin antropojenik kaynaklardan çok daha fazla olması, bu elementlerin konsantrasyonlarını etki-

leyen antropojenik kaynak olmamasından değil, örnek toplama şeklinden kaynaklanmaktadır. Her üç elementin de antropojenik kısımları, boyutları  $2.5 \mu\text{m}$  den küçük olan parçacıklarda, toprak ve deniz suyundan kaynaklanan kısımları ise boyutları  $2.5 \mu\text{m}$  den büyük olan parçacıklarda bulunmaktadır. Örnekler toplanırken büyük ve küçük parçacıklar ayrılmadığından ve büyük parçacıkların element kütlelerine katkısı küçük parçacıklara nazaran çok daha fazla olduğundan (Parçacıkların ve onlara bağlı olan elementlerin kütleleri hacimleriyle yoğunluklarının çarpımına eşittir. Aerosollerin hacimleri yarı çaplarının kübü şeklinde değiştiğinden, yarı çapı büyük olan bir parçacığın kütlesi yarı çapı küçük olan pek çok parçacığın kütlesine eşit olmaktadır) Mn, V ve Br'un atmosferdeki küçük parçacıklara bağlı antropojenik bölümleri, büyük parçacıklara bağlı toprak ve deniz tuzundan kaynaklanan fraksiyonları tarafından maskelenmiştir.

### **Karadeniz atmosferinde bulunan aerosollerin kaynaklarının bulunduğu bölgelerin belirlenmesi**

#### **Genel Meteorolojik Özellikler**

Karadeniz Bölgesine kirleticilerin hangi bölgelerden taşındığını belirlemek için, bölgenin iklimsel ve meteorolojik koşullarını bilmek gerekmektedir.

Kış ayları boyunca, Karadeniz Bölgesi, Avrupa'dan gelen alçak basınç sistemi ile, Sibirya üzerinden gelen yüksek basınç sisteminin etkisi altında kalmaktadır. Yaz ayları boyunca ise, bölge Kuzey Afrika ve Basra'dan gelen yüksek basınç sisteminden etkilenmektedir. Bu sistemler, hem yaz hem de kış ayları süresince batıdan doğuya doğru bir hava akımı oluşturmaktadır (Sen, 1989). Bu meteorolojik durum, Karadeniz atmosferinde toplanan parçacıklardaki elementlerin kompozisyon üzerinde Avrupa'daki kaynakların önemli katkısı olması gerektiğini göstermektedir.

#### **Yörünge Hesaplamaları ve Sonuçları**

Elementlerin nerelerden atmosfere atıldığı ve atmosferde nasıl bir yol izleyerek Karadeniz bölgesine ulaştığının belirlenebilmesi için üst atmosferdeki hava hareketlerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Uzun mesafeli taşınımın atmosferde

1500-3000 m arasında gerçekleştiği bu güne kadar yapılmış olan çalışmalarla gösterilmiş olduğundan, Karadeniz'e uzun mesafeli taşınım ile ulaşan kirleticilerin değerlendirilebilmesi için, yüzey meteorolojisinden daha çok üst atmosferdeki meteorolojik koşulların bilinmesi ve bu koşullarla, örneklerin toplandığı hava kütlelerinin nerelerden geçerek örnek toplama noktasına ulaştığının tesbit edilmesi gerekmektedir (geri-trajektori). Hava kütlelerinin üst atmosferdeki hareketleri manuel olarak sinoptik haritaların incelenmesiyle bulunacağı gibi, uzun bir zaman aralığı için böyle bir manuel yöntem pratik olarak mümkün olmayacağından, bu amaçla geliştirilen modeller yardımıyla da hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada, kaynak bölgelerinin belirlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada 850 mb düzeyinde (1500 m) hava kütlelerinin hangi bölgelerden ne sıklıkla Karadeniz bölgesine geldiği yıllık bazda değerlendirilmiş, ikinci aşamada ise, toplanan örneklerdeki konsantrasyon değerleri yörünge bilgisi ile birleştirilerek hava kütlelerinin hangi bölgelerden Karadenize geldiğinde içerdiği konsantrasyonların ne olduğu sorusu cevaplanmıştır.

Yörünge hesaplanıp çizilebilmesi için bütün Avrupa, kuzey Afrika ve batı eski sosyalist devletlerini içine alan oldukça büyük bir bölgede bütün meteoroloji istasyonlarında günde iki kez yapılan "rawinsonde" ölçümlerini kullanmak gerekmektedir. Bu çalışmada, batıda İngilterenin batısına, kuzeyde Sibiryaya doğuda Asyanın ortalarına ve güneyde de Afrikanın ortalarına kadar olan bir alan içerisinde yapılan bütün "rawinsonde" ölçümlerinden elde edilen sonuçlar günlük olarak Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün (DMİGM) yardımıyla temin edilmiştir.

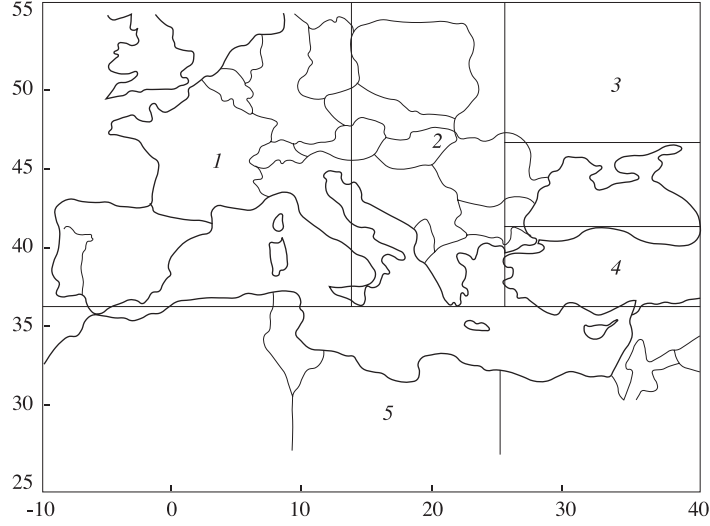
Birinci aşamada, ABD'de Heffter (1983) tarafından geliştirilen BAT yörünge modeli kullanılarak bir yıl süresince her gün için bir tane olacak şekilde 360 yörünge hesaplanmıştır. Hesaplanan trajectorilerin her biri Karadeniz sahilinde verilen bir noktadaki (Amasranın 20 km doğusunda ve sahilden 2 km içeride bir noktanın koordinatları kullanılmıştır) hava kütlelerinin belirtilen günden önceki 4 gün içerisinde nerelerden geçerek bu noktaya ulaştığını göstermektedir. Daha sonra bu trajectoriler üçer saatlik bölümlere ayrılmıştır. Yörüngeler dörder gün uzunluğunda olduğundan, her bir yörüngede 32 segment bulunmaktadır.

Karadenizdeki aerosolleri etkileyebileceği düşünülen 5 bölge seçilmiş ve segmentlerin bu beş bölgedeki dağılımları bulunmuştur. Segmentler üçer

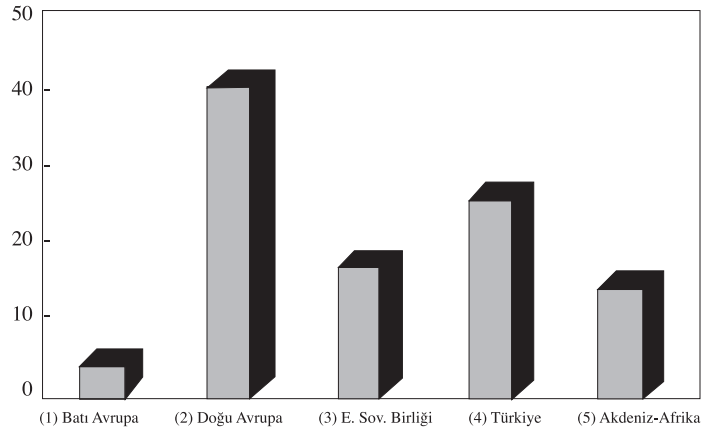


saatlik olduğundan, bir bölgedeki segment sayısı yıllık olarak hava kütlelerinin belirtilen bölgede ne kadar vakit geçirdiğini ve dolayısı ile söz konusu bölgenin Karadenizdeki aerosollerin ne derece kaynak bölgesi olabileceğinin bir göstergesidir. Seçilen bölgeler (1) Batı Avrupa, (2) Doğu Avrupa, (3) eski

Sovyetler Birliği, (4) Türkiye ve (5) Afrika ve Akdeniz'dir. Bu bölgeler Şekil 4'de gösterilmiştir. Karadeniz bölgesindeki hava kütlelerinin bu bölgelerde geçirdiği süreler de yüzde olarak, yıllık ve mevsimsel bazda Şekil 5 ve 6'da gösterilmiştir.



Şekil 4. Karadeniz atmosferini etkileyen bölgeler



Şekil 5. Karadeniz bölgesindeki hava kütlelerinin seçilmiş olan bölgelerde geçirdiği yıllık ortalama süreler (%)

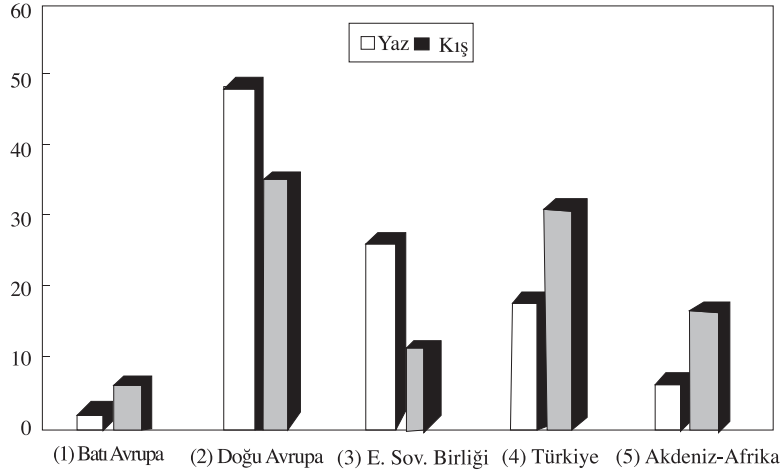
Şekil 5'den hava kütlelerinin çok büyük ölçüde Doğu Avrupa bölgesinden Karadeniz'e ulaştığı görülmektedir. Bu bölgede emisyon kontrollerinin da yetersiz olduğu düşünülürse, Doğu Avrupa bölgesi potansiyel olarak en önemli kaynak bölgesi olmaktadır. Karadeniz bölgesine ulaşan hava kütleleri yılın % 25 kadar bir zamanını Türkiye'de geçirmektedir. Özellikle İstanbul ve batı Karadeniz'deki kaynakların Karadeniz'e Avrupa'daki kaynaklardan çok daha

yakın olduğu göz önüne alınırsa, ülkemizin de Karadeniz'de ölçülen kirlenici konsantrasyonlarına önemli bir katkısının olması beklenir. Diğer bölgelerden Karadeniz'e olan hava hareketlerinin bu iki bölgeye nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Şekil 6'da hava kütlelerinin potansiyel kaynak bölgelerinde geçirdiği zamanın mevsimlere bağlı olarak değiştiği de görülmektedir. Üst atmosfer hava kütlelerinin Doğu Avrupa bölgesinde geçirdiği zaman

kış aylarında toplam zamanın %35'i dolayındayken, yaz aylarında bu oran %49'lara kadar çıkmıştır. Dikkat çeken diğer bir nokta ise, kış mevsiminde Karadeniz'e ulaşan hava kütlelerini toplam zamanın %10 gibi küçük bir fraksiyonunda eski

Sovyetler Birliğinden hareketle bölgeye ulaşmasına karşılık, yaz aylarında bu taşınımın zamanın %26'sı gibi önemli sayılabilecek bir orana ulaşmasıdır. Türkiye'nin etkisi ise kış aylarında %31 iken, bu oran yaz aylarında %18'e kadar düşmektedir.



Şekil 6. Karadeniz bölgesindeki hava kütlelerinin seçilmiş olan bölgelerde geçirdiği mevsimlik ortalama süreler (%)

Yukarıda yapılan değerlendirmede dikkat edilmesi gereken nokta, Şekil 5 ve 6'daki değerlerin bölgelerin sadece meteorolojik açıdan, diğer bir deyişle söz konusu bölgelerden hava hareketlerinin sıklığı açısından potansiyel olarak önemli bir kaynak bölgesi olamayacağını gösteriyor olmasıdır. Yapılan hesaplarda bölgelerdeki emisyon kaynakları göz önüne alınmamıştır. Bir bölgede hava hareketleri çok olmasına rağmen eğer o bölgede emisyon kaynağı bulunmuyorsa önemli bir kaynak olması mümkün değildir. Dolayısı ile kaynak bölgelerinin doğru olarak saptanabilmesi için ölçülen konsantrasyonlarla trajektori istatistiğinin birleştirilmesi gerekir. Bu çalışmada, örnek sayısı çok sınırlı olduğundan bu yönde kapsamlı bir çalışma yapmak mümkün olmamıştır. Yine de, konsantrasyonlarla trajektori bilgilerini birleştirebilmek için örneklerin toplandığı 19 güne karşı gelen trajectoriler üç potansiyel kaynak bölgesine göre sınıflanmış ve elementlerin bu gruplardaki ortalama konsantrasyonları hesaplanmıştır. Trajectori grupları; (1) Orta ve Kuzey Avrupa'dan hareketle örneklem noktasına gelirken Avrupa'dan geçenler, (2) Batı Akdeniz ve Kuzey Afrika'dan başlayıp, Türkiye'den geçenler ve (3) Rusya'nın ortalarından başlayıp, güneye hareketle, Karadeniz'e gelenler şeklindedir. Bu gruplardaki ortalama element konsantrasyonları Tablo 3'de verilmiştir.

#### Kirleticilerin Atmosferden Denize Akıları

Aşağı yukarı bütün elementler için Avrupa'dan gelen trajectorilerde ölçülen konsantrasyonların daha yüksek olduğu görülmektedir. Hava hareketlerinin de sıklıkla Avrupa'dan olduğu göz önüne alındığında, Avrupa'nın Karadeniz'de gözlenen konsantrasyonlar için en önemli kaynak bölgesi olduğu ortaya çıkmaktadır. Örnek sayısı sınırlı olduğundan, Avrupa içerisinde hangi bölgelerin en önemli kaynak bölgeleri olduğunu değerlendirmek bu çalışma çerçevesinde mümkün olmamıştır. Zn, As ve Au gibi antropojenik kökenli bazı elementler için Akdeniz grubundaki konsantrasyonların da yüksek olduğu görülmektedir. Akdeniz'den kuzeye hareketle Karadeniz bölgesine ulaşan bütün hava kütlelerinin Türkiye üzerinden geçmesi gerektiğinden bu elementlere ülkemizin önemli katkısı olduğu anlaşılmaktadır.

Son yıllara kadar denizlerin kirlenmesinde en önemli kaynağın nehirlerle taşınan kirleticiler olduğu kabul edilmiş ve bu nedenle de deniz kirliliğinin incelenmesinde nehirlerden ne kadar kirletici atıldığı belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak son yıllarda atmosferden çöken kirleticilerin deniz kirliliğinde önemli bir rol oynayabileceği düşünülmüş ve yapılan çalışmalar bunun doğru olduğunu açıkça göstermiştir (Duce ve ark., 1983; Arimoto ve ark., 1987 GESAMP, 1990). Bu gün Akdeniz, Baltık denizi, Kuzey denizi

gibi bölgesel sulardaki kirliliğin izlenmesine yönelik uluslararası çalışmalarda nehirlerde yürütülen izleme faaliyetlerinin yanında, atmosfer yoluyla taşınan kirleticilerde izlenmektedir. Karadeniz atmosferindeki kirleticilerin Karadeniz'in kirlenmesinde ne kadar rol

oynadığı konusunda bir ön bilgi edinebilmek için, bu çalışmada ölçülen elementlerin atmosferden Karadeniz'e çökme akıları hesaplanmış ve sonuçlar nehirlerle taşınan kirletici miktarıyla karşılaştırılmıştır.

**Tablo 3.** Farklı yörünge gruplarındaki elemental konsantrasyonlar ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

Element	I.Grup-Avrupa	II.Grup-Akdeniz	III.Grup-Batı Rusya
SO <sub>4</sub>	8800±3400	7300±3000	4300±2000
NO <sub>3</sub>	2500±500	2900±1000	2000±900
Na	2400±2500	1200±1100	2300±1300
Al	610±230	390±160	160±147
Cl	2300±2400	1200±1300	2700±1400
K	360±28	210±34	160
Ca	1100±1100	280±150	-
Sc	0,125±0,084	0,071±0,032	0,031±0,010
Ti	63±18	55±4	-
V	2,6±0,8	2,9±1,2	1,3±0,2
Cr	7,4±3,2	4,5±2,4	6,8±1,3
Mn	18±6	13±6	16±14
Fe	510±210	310±130	150±60
Co	0.23±0.05	0,14±0,01	-
Ni	5.04±4.00	4.22±2.49	2.00±0.55
Zn	47±23	48±28	13±6
As	1,4±0,7	0,75±0,34	0,3
Se	0,69±0,23	0,70±0,29	0,43±0,25
Br	29±24	13±10	18±10
Rb	1,7±0,8	1,4±0,7	0,68±0,31
Sr	25±28	3,35	2,91
Mo	0,17±0,21	0,01	-
Sb	0,64±0,26	0,48±0,28	0,21±0,18
I	31±17	22±2	4,18
Cs	0,18±0,12	0,14±0,03	0,068±0,029
Ba	5,7±2,7	3,7±2,3	1,7±0,2
La	0,42±0,28	0,26±0,10	0,090±0,028
Pb	50±18	51±18	34±11
Ce	0,79±0,34	0,46±0,15	0,21±0,06
Nd	3,7±2,0	1,3±1,1	1,8±1,6
Sm ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	45±18	41±20	13±4
Eu ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	15±5	8±3	4±2
Gd ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	48±12	29±10	5±0,2
Yb ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	22±4	13±4	7±3
Lu ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	3±2	3±1	1,1±0,2
Hf ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	36±18	21±9	7±3
Ta ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	8±1	5	-
W ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	77±10	71	28
Au ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	4±2	6±3	3
Sm ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	45±18	41±20	13±4
Th ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	118±85	68±23	25±8

Atmosferden Karadeniz'e olan akının hesaplanmasında kullanılan yöntemde  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 5 \text{ km}$  boyutlarındaki bir kolonda bulunan bütün parçacıkların her yağmurla Karadeniz'e yıkandığı kabul edilmiştir. Buna göre;  $F=500.000 \text{ (cm)} \times 145 \text{ (yıl}^{-1}) \times C_{hava} \text{ (mg.cm}^{-3})$  bu ilişkide F atmosferden denize olan yağ çökeltme akısını, 500.000 (cm) kabul edilen kolon yüksekliğini, 145 (yıl<sup>-1</sup>) Karadeniz bölgesindeki yıllık yağış sayısını ve  $C_{hava}$  (mg.cm<sup>-3</sup>) ise elementin havadaki konsantrasyonunu göstermektedir. Kullanılan yöntemde çökeltme akılarının bulunabilmesi için (1) Karadeniz'de bir yılda 145 kere yağmur yağdığı, (2) bulut alt seviyesinin 5 km olduğu, (3) her yağmurda, atmosferik yükün tamamıyla temizlendiği, ve (4) Karadeniz atmosferinde ölçülen element konsantrasyonlarının tüm bir yılı temsil ettiği kabul edilmiştir.

Elementlerin denize olan çökelmelerinin tayininde yaygın olarak kullanılan doğru yöntem yağmur suyundaki konsantrasyonların ölçülmesidir. Ancak, Karadeniz'de yağmur suyu ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığından, çökeltme akıları hakkında en azından bir fikir sahibi olabilmek için böyle bir hesap yöntemi kullanmak gerekmiştir. Hesaplama kullanılan varsayımlar literatürden mümkün olduğunca doğru olarak bulunan değerlerdir. DMİGM'nün uzun yıllara dayanan gözlemlerine göre Karadenizde yılın 145 günü yağmurlu geçmektedir (DMİGM, 1989). Karadeniz'in farklı yörelerinde yağmurlu gün sayısı değişmekle birlikte bu bölgesel ortalama olarak kullanılacak en uygun değerdir. Atmosfer'de bulutlar 10 km'ye kadar her yükseklikte mevcut olmakla birlikte, yağmura neden olan bulut alt yüksekliğinin ortalama 5 km'de olduğu kabul edilmiştir. Bu yükseklik gerçekte 3 - 8 km arasında herhangi bir değer olabileceğinden, bulut alt yüksekliğinin 5 km alınmasıyla yapılacak hata %40 dan az olacaktır. Yağan yağmur ile havadaki parçacıklarının tamamının yıkandığı oldukça doğru bir yaklaşımdır. Parçacıkların yıkanma faktörleri boyut ve kimyasal kompozisyonlarına bağlı olmakla birlikte, ne tür parçacık olursa olsun %90'dan yüksek bir etkinlikle yıkanmaktadır (GESAMP, 1990). Bu varsayımdan gelebilecek hata diğer kabullerden gelecek hataya nazaran çok küçük olacaktır. Yapılan kabuller arasında en yüksek hataya neden olacak, bu çalışmada elde edilen konsantrasyonların bütün seneyi temsil edeceği varsayımdır. Yapılan çalışma sadece yaz mevsiminde, bir ay-

dan bile kısa bir süreyi içerdiğinden, bu konsantrasyonların bütün bir seneyi temsil etmesi mümkün değildir. Kırsal bölgelerde ölçülen kirleticiler uzun mesafelerden taşındığından, yaz ve kış mevsimleri arasındaki farklılıklar emisyonlardaki değişikliklerden ziyade, meteorolojik değişimlerden kaynaklandığından, parametrelerde görülen mevsimsel değişimler kentler gibi kaynakların doğrudan etkisi altında olan bölgelerdeki mevsimsel değişiklikler kadar fazla olmamaktadır. Ancak, bu güne kadar kırsal bölgelerde yaptığımız çalışmalarda elementlerin yaz ve kış ortalama konsantrasyonları arasında %10'a varan farklılıklar görülmüştür (Güllü, 1996)

Bütün bu değerlendirmelerin ışığı altında kullanılan hesaplama yöntemiyle elde edilen akı değerlerinin 2 katı kadar hatalı olabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak, sonuçlar %100 hatalı bile olsa, Karadeniz'e atmosferden giren element düzeyleri hakkında bu güne kadar mevcut olmayan bir bilgi içerdiği için çok önemlidir.

Elementlerin akıları yukarıda anlatılan yöntemle hesaplanıp Karadeniz'in yüzey alanı olan  $4,2 \times 10^5 \text{ km}^2$  ile çarpılarak Karadeniz'e atmosferden gelen yıllık toplam element miktarı elde edilmiştir. Bu şekilde hesaplanan toplam atmosferik girdi ve elementlerin Karadeniz'e nehirlerle taşınan miktarları (Balkas, 1990) Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4'den de görüldüğü gibi, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, V gibi toprak elementlerinin nehirle taşınan miktarları atmosferden gelenden fazladır. Diğer yandan, Cl, Cr, Zn, As, Se, Br, Mo, Sb, Cd, I, Cs ve Au için atmosferden denize çökelen miktarlar nehirlerden gelenden daha fazladır. Bu sonuç antropojenik kökenli elementlerin atmosferden denize olan akılarının Karadeniz'in kirliliğinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Tablo 5'de ise, bazı elementlerin atmosferik akılarının Karadeniz'deki değerleri Batı Akdeniz, Kuzey Denizi ve Baltık Denizi'ndeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi elementlerin Karadeniz'deki akıları Batı Akdeniz'dekinden daha azdır. Toprak elementleri için bunun nedeninin Akdeniz Bölgesi'nde daha etkili olan Sahra tozu olduğu düşünülmektedir. Antropojenik elementlerdeki fark ise daha fazladır ve bu da Batı Akdeniz'in Avrupa'daki kirletici kaynaklarına daha yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

**Tablo 4.** Elementlerin Karadeniz'e atmosfer ve nehirler yolu ile taşınan miktarları

Elementler	Karadeniz'e Atmosferden Gelen Toplam Girdi (ton/yıl)	Karadeniz'e Nehirlerle Gelen Toplam Girdi (ton/yıl)#
SO <sub>4</sub>	540.000	120.000
NO <sub>4</sub>	520.000	14.000
Na	630.000	3.600.000
Al	142.000	12.600.000
Cl	651.000	19.800
K	84.000	3.000.000
Ca	248.000	6.300.000
Sc	30	3.300
Ti	18.500	873.000
V	840	14.400
Cr	1.940	15.300
Mn	5.040	144.000
Fe	126.000	8.400.000
Co	63	1.800
Ni	320	10.000
Zn	12.600	9.000
As	340	258
Se	210	165
Br	6.700	384
Rb	420	13.500
Mo	42	228
Sb	168	30
I	7.500	75
Cs	46	45
Ba	1.400	63.000
La	100	4.500
Pb	3.900	2.000
Ce	190	9.000
Nd	800	4.200
Sm	12	900
Eu	3,5	180
Gd	12	810
Yb	8	450
Lu	0,8	75
Hf	9	450
Ta	2,3	300
W	20	228
Au	1,5	0,6
Th	4	1470

# Balkas et al., 1990

**Table 5.** Karadeniz'e atmosferden gelen kirletici akılarının diğer bölgelerle karşılaştırılması ( $\text{ng cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ )

Element	Karadeniz	Batı Akdeniz*	Kuzey Denizi*	Baltık Denizi*
Al	34.000	97.000	3800-15.000	-
V	200	2.500	40-210	110
Mn	1.200	2.200	100-500	240
Fe	30.000	72.000	3.800-15.000	8.700
Zn	3.000	3.400	50-230	1100
As	80	100	20-110	46

\*GESAMP(1990)

## Sonuç

Bu çalışmada, 1988 yaz ayları boyunca Karadeniz atmosferinde partiküler madde örnekleri toplanmış ve toplanan örnekler INAA, AAS ve IC teknikleri kullanılarak parçacıkların element kompozisyonunun belirlenmesi için analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, bu elementlerin Karadeniz atmosferindeki konsantrasyonlarının, yerel kaynakların etkisi altındaki kırsal bölgelerde gözlenen konsantrasyonlar ile kaynaklardan binlerce km uzakta olan çok temiz bölgelerde ölçülen konsantrasyonlar arasında kaldığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca toprak ve deniz zenginleşme faktörleri hesaplanmış ve sonuçta Ta, Sc, Gd, Lu, Yb, Fe, Sm, Hf, Th, Eu, Co, Ca, Ti, La, Mg, Ba, Ce, Rb, K, Mn, V, Mo ve Sr elementlerinin kaynağının rüzgarla taşınmış toz parçacıkları olduğu, Na, As, Zn, Au, Sb, Cd, Br, Cl, Se ve I elementlerinin ise toprağa göre oldukça zenginleştikleri görülmüştür. Na, Cl ve Br elementlerinin deniz tuzunda bolca bulunmaları nedeniyle, diğerlerinin ise antropojenik kökenleri nedeniyle toprağa göre zenginleşmiş olduk-

ları sonucuna varılmıştır.

Yapılan yörünge çalışmalarının sonuçlarına göre, Doğu Avrupa'dan gelen uzun mesafeli taşımının, Karadeniz atmosferi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu sebeple, Karadeniz atmosferinde bulunan antropojenik kaynaklı elementlerin Doğu Avrupa'nın endüstriyel bölgelerinden taşınmış olduğu sonucuna varılmıştır. Trajektorilerin sektörel dağılımı da Karadeniz atmosferini en çok etkileyen bölgenin Avrupa olduğunu göstermiştir.

Elementlerin atmosferden Karadeniz'e olan akıları ve bundan yararlanılarak da toplam girdileri hesaplanmış ve bu değerler nehirden gelen toplam değerlerle karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplar, Cl, Cr, Zn, As, Se, Mo, Sb, Cd, I, Cs ve Au elementlerinin atmosferik girdilerinin nehirlerle gelenlerle karşılaştırılabilir düzeyde veya daha yüksek olduğunu göstermiştir.

## Teşekkürler

Bu çalışma TÜBİTAK, DEBÇAG 48 ve NATO TU WASTEWATERS projelerince desteklenmiştir.

## Kaynaklar

Arimato, R., R. A. Duce, B.J. Ray, A.D. Hewitt, J. Williams, Trace Elements in the Atmosphere of American Samoa: Concentrations and Deposition to the Tropical south Pasific, J. Geophys. Res. 92, 8465-8479. (1987)

Balkas, T., G.Dechev, R., Mihnea, O., Serbanescu and U. Unluata. State of the marine environment in teh Black Sea Region. UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 124. UNEP. (1990)

Bergametti, G., Dutot, A.L., Buat-Menard, P., Losno, R., and Remoudaki, E. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles oer teh Northwestern Mediterranean, Tellus, 41B, 353-361. (1989)

Cawse, P.A., Inorganic Pollution and Agriculture, Ministry of Agriculture, Fishers and Food, Reference Book 326, HMSO, Londra, 1980.

Chester, R., M. Nimmo, M. Alarcon, C. Saydam, K.J.T. Murphy, G.S. Sanders and P. Corcoran Sea and Surrounding Region. Oceanologica Acta, 16, 231-246.

Cunningham, W. C., W. H. Zoller, Chemical Composition of Remote Area Aerosol, J. Aerosol.Sci., 12, 367 (1981).

Duce, R.A., Arimoto, R., Ray, B.j., Unni, C.K., Harder, P.J., Atmosferic Trace Elements at Enewe-

tak Atoll: 1. Concentrations, Sources and Temporal Variability., J. Geophys. Res., 88, 5321-5342. (1983)

Dulac, F., Buat-Menard, P., Arnold, M., Ezat, U., Atmosferic Input of Trace Elements to the Western Mediterranean Sea: 1. Factors Controlling the Variability of Atmosferic Concentrations., J. Geophysical Reasearch, 92, 8437-8453. (1987)

Dutkiewicz, V.A., P.P. Parekh, L. Husain An Evaluation of Regional Element Signatures Relevant to the Northeastern United States, Atmos. Environ. 21, 1033-1044. (1987)

GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of marine Pollution). The Athmospheric Input of Trace Species to the World Ocean. GESAMP Report and Studies, No 38, WMO, Geneva. (1990)

Goldberg, E.D. The Ocean as a Chemical System, in the Sea, Edited by M.N. Hill, Vol. 2, Ch.1, Interscience: New York. (1963)

Gullu, G., Ph.D. Thesis, Middle East Technical University, Dept. of Environmental Engineering , Ankara, Turkey. (1996)

Hacısalihoglu, G., M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Dept. of Environmental Engineering, Ankara, Turkey. (1989)

Heffer J.L., Branching Atmospheric Trajectory (BAT) Model NOAA Tech. Memo. ERL ARL-121, Air Resources Laboratory, Rockville, MD. (1983)

- Hopke P.K., E.S. Gladney, G.E. Gordon, W.H. Zoller, A.G. Jones, *Atmos. Environ.*, 10, 1015-1025. (1976)
- Kemp, K., A Multi-Point Receptor Model For Long Range Transport Over Southern Scandinavia *Atmos. Environ.*, 27A, 823-830. (1993)
- Kowalczyk, G.S., G.E. Gordon, S.W. Rheingrover Identification of Atmospheric Particulate Sources in Washington D.C. using chemical element balances, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 79-90. (1982)
- Mason, B., *Principals of Geochemistry*, 3rd edn. Wiley, New York. (1996)
- Nrigau, J.O., A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals, *Nature*, 338, 47-49. (1989)
- Olmez I. Instrumental neutron activation analysis of atmospheric particulate matter in *Methods of Air Sampling and Analysis* (Edited by Lodge J.P.Jr.) 3rd Ed, 143-150. (1989)
- Pacyna, J.M., Semb, A., and Hanssen, J.İ. Emissions and Long-Range Transport of Trace Elements in Europe. *Tellus*, 36B, 163-178. (1984)
- Parrington, J.R., W.H. Zoller, N.K. Aras, Asian Dust: Transport to Hawaiian Islands, *Science*, 220, 195,197. (1983)
- Rahn, K.A., The Mn/V ratio as a Tracer of Large-scale Sources of Pollution Aerosol for the Arctic, *Atmos. Environ.*, 15, 1457-1464. (1981)
- Sen, O., Variations of Aerosols at İzmir, Turkey Determinde by Neutron Analysis, *Atmos. Environ.*, 22, 795-801. (1988)
- Stevens, R., (1996) Basılmamış veriler.
- Thurston, G.D., J.D. Spengler, A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston, *Atmos. Environ.*, 19, 9-25. (1985)
- Tomza, U., W. Maenhaut, J. Cafmeyer, Trace Elements in Atmospheric Aerosol at Katowice, Poland, Trace Substances in Environmental Health, D.D. Hemphill, Ed., pp. 105-115. (1982)
- Tuncel, G., N.K. Aras, W.H. Zoller, Temporal Variations and Sources of Elements in the South Pole Atmosphere: 1. Non,Enriched and moderately Enriched Elements *J. geophys. Res.*, 94, 13025-13038. (1989)
- Xhoffer, C., Bernand, P., Grieken, R.V. Chemical Characterization and Source Apportionment of Individual Aerosol Particles over the North Sea and the English Channel Using Multivariate Techniques, *Environ. Sci Technol.*, 25, 1470-1478. (1991)
- Zoller, W.H., E.S. Gladney, R.A. Duce, Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole, *Science*, 183, 198-200. (1973)