



## ANTALYA BÖLGESİNE YAĞAN SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONLARININ VE MORFOLOJİLERİNİN BELİRLENMESİ

Murat KILIÇ<sup>1\*</sup>, Muhammet Yunus PAMUKOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Su Bilimleri Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

### Anahtar Kelimeler

*Anyon -Katyon,  
Majör ve Eser Element,  
HYSPLIT Modelleme,  
Partikül Boyut Dağılımı,  
Sıralı Yağmur.*

### Öz

Bu çalışmada, Antalya ili Akdeniz Üniversitesi Kampüs alanında 2020 yılında toplanan fraksiyonel numunelerdeki suda çözünmeyen partiküllerin morfolojik yapılarının, boyut dağılımlarının ve kimyasal bileşimlerinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca her bir yağmur olayının fraksiyonel (sıralı) örneklerinde majör iyonlar ve bu iyonların fraksiyonel dağılımları, nötralizasyon faktörleri belirlenmiş, bulutla taşınan (rainout) ve bulut altı yıkama (washout) mekanizmaları ile hangi oranlarda alıcı ortama geldikleri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan üç yağmur olayından birisi olan D-serisi, 07.12.2020 tarihinde örneklenmiş ve bu yağmur olayından 4 adet fraksiyonel örnek toplanmıştır. 10.12.2020 tarihli E-serisine karşılık gelen yağmur olayında ise 8 adet ve 12.12.2020 tarihli F-serisi yağmur olayında da 10 adet fraksiyonel yağmur suyu örnekleri toplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çeşitli istatistiksel programlar ile değerlendirilerek, çıkan sonuçların veri kaliteleri ve kaynak belirleme çalışmaları yapılmıştır. Örneklerde ortalama pH değerleri 6.06-7.13 aralığında gözlemlenmiş ve herhangi bir şekilde asit yağmuru olasılığına rastlanılmamıştır. Yağmur örneklerinde partikül boyut analiz sonuçlarında D-serisi örneklerde en yüksek ölçülen değer 33.339 µm, E-serisi örneklerde 53.714 µm olarak ölçülmüştür ve F serisi örneklerde ölçüm yapılamamıştır. Örneklenen yağmur olaylarının taşınım bölgelerinin belirlenebilmesi için geri yörünge hesaplamaları yapılmış, kaynak bölgeleri, kaynak türleri ve kirlenici içerikleri tartışılmıştır.

## DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITIONS AND MORPHOLOGIES OF SEQUENTIAL RAIN SAMPLES IN ANTALYA REGION

### Keywords

*Anion-Cation,  
Major and Trace Element,  
HYSPLIT Modelling,  
Particle Size Distribution,  
Sequential Rain.*

### Abstract

In this study, it was aimed to characterize the morphological structures, size distributions and chemical compositions of the water-insoluble particles in the fractional samples by collecting in the year of 2020 in the Akdeniz University Campus area in Antalya province. In addition, the concentrations of major ions, their fractional distributions and, neutralization factors were determined in the fractional (sequential) samples of each rain event. The effectiveness of in-cloud scavenging (rainout) and the below-cloud scavenging (washout) mechanisms were calculated. D-series, one of the three rain events used in this study, was sampled on July 12, 2020 and 4 fractional samples were collected from this rain event. 8 fractional rainwater samples were collected in the rain event corresponding to the E-series dated on October 12,2020 and 10 in the F-series rain event dated on December 12, 2020. The results obtained were evaluated with various statistical programs, and the data quality of the results and source determination studies were carried out. Average pH values in the sequential rain samples were observed in the range of 6.06-7.13 and an acid rain event was not encountered. In the particle size analysis results of rain samples, the highest value measured in D-series samples was 33,339 µm, and 53.714 µm in E-series samples. Particle size distribution in the F-series samples could not be measured. In order to determine the transport

\*İlgili yazar / Corresponding author: muratkilic@isparta.edu.tr, +90-246-211-1853

regions of the sampled rain events, backward trajectories were calculated, source regions, source types and pollutant compositions were discussed.

#### Alıntı / Cite

Kılıç, M., Pamukoğlu, M.Y., (2022). Antalya Bölgesine Yağan Sıralı Yağmur Örneklerinin Kimyasal Kompozisyonlarının ve Morfolojilerinin Belirlenmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 10(2), 680-697.

#### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

M. Kılıç, 0000-0003-1174-0197  
M.Y. Pamukoğlu, 0000-0003-3337-0860

#### Makale Süreci / Article Process

<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b>	29.12.2021
<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b>	23.02.2022
<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b>	23.02.2022
<b>Yayın Tarihi / Published Date</b>	30.06.2022

## 1. Giriş (Introduction)

Hava kirliliği önemli bir çevresel risk faktörüdür. Düşük, orta ve yüksek gelirli ülkelerdeki herkesi etkilemekte, ülkelerin giderek daha fazla dikkatini çekmekte, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmaya ve bunlarla mücadele etmeye çalışılmaktadır. Küresel Hava Durumu raporuna (2019) göre hava kirliliği, yetersiz beslenme, alkol kullanımı ve fiziksel hareketsizlikten daha fazla ölüme neden olarak, dünya çapında ölüm oranı için beşinci önde gelen risk faktörüdür ve ayrıca her yıl daha fazla insan havanın neden olduğu bir hastalıktan ölmektedir. Yağmur suyunun kimyasal bileşiminin değerlendirilmesi, hava kalitesinin bir göstergesi olan farklı atmosferik kirlenme kaynaklarının göreceli katkısını anlamaya yardımcı olur (Bodor vd., 2020; Boga vd., 2019; Keresztesi vd., 2019b). Yağmur suyu kimyası, son otuz yılda yoğun araştırmaların konusu olmuştur, bu nedenle yağmur ve kar dâhil olmak üzere atmosferik yağış, çeşitli kimyasalların taşınması, atmosferik aerosollerin ve gaz fazı kirlenmelerin havadan giderim sürecinde en etkili yoldur. Gaz fazı kirlenmelerin atmosfer kimyasına göreceli katkısını anlamaya yardımcı olmaktadır (Keresztesi vd., 2018, 2019a; Niu vd., 2018, 2020; Szep vd., 2018, 2019). Özellikle yağmur suları, çözünebilir maddelerin temizlenmesinde büyük bir rol oynamaktadır, (Wang ve Han, 2011).

Atmosferde bulunduğu düşünülen kirlenmeler belli oranda yağmur suyu ile çözülebilir (Gromping vd., 1997). Toplam kirlenme miktarının %90'ından fazlası atmosferde yağmur suyuyla çözülebile de, yağmur suyunun kendisi, amonyum, nitritler, nitratlar, sülfatlar ve klorürler gibi diğer katyonlar ve anyonlar arasında yüksek konsantrasyonlarda metal ve metaloid taşıyabilirler (Cerqueira vd., 2011,2012; Arenas-Lago vd., 2013; Hower vd., 2013; Kronbauer vd., 2013; Dias vd., 2014; Garcia vd., 2014; Martinello vd., 2014). Ayrıca yağmur suyu bileşimi ile ilgili temel çevre sorunu yağmur sularının asidik karakterde olmasıdır (H. Morillas vd., 2016). Asit yağmuru genellikle antropojenik kaynaklardan gelen asit aerosollerinin esas olarak SO<sub>x</sub> (kükürt oksitler) ve NO<sub>x</sub> (azot oksitler) gazlarının çözünmesi nedeniyle oluşmaktadır (RöbertSzép vd., 2020). Bu asit yağmurları, bitki örtüsü ve sulcul ortamlar üzerindeki önemli etkisinden dolayı en büyük küresel çevre sorunlarından biri olduğu varsayılır. Asit yağmurlarının, yapılar üzerindeki aşındırma etkileri nedeni ile yapı malzemelerinin koruma durumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Bravo vd., 2006). Hızlı nüfus artışı yaşanan kentler ve kırsal alanlarda artan hava kirliliğinin, yağışlarla alıcı ortamlara çökmesi hava, su ve toprak kalitesinde olumsuzluklara neden olmakla birlikte insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkilere neden olmaktadır. Yağmur suyu kimyası, yağmurun oluşum mekanizması, taşınması ve bulut altında bulunan kirlenmeleri yıkaması süreçleri ve bulut dinamiği gibi mikrofiziksel atmosferik reaksiyonların karmaşık bir etkileşimidir (Al-Khasmann, 2009).

Yağmur suyu içerisinde bulunan kirlenme konsantrasyonları yüksek seviyelerde (kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum iyonları, klorür, sülfat ve nitrat gibi), birçoğunun da (özellikle eser elementler) çok düşük konsantrasyon seviyelerinde olması hassas analitik cihazlar gerektirmektedir. Bu nedenle farklı çalışma grupları yağmur suyunu iyon kromatografisi ve endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi kullanılarak analiz etmişlerdir (Ostapczuk vd., 2002; Zhang vd., 2011; Alahmr vd., 2012; Norela vd., 2013). Yaş çökme örneklerindeki asitlik ve iyon konsantrasyonlarının, hidrolojik sistemlerin fiziksel katkısına, bulut oluşumuna ve ayrıca yıkama işlemi sırasındaki kimyasal dönüşümlere bağlı olduğu bilinmektedir. Literatür araştırmalarından görüldüğü üzere yaklaşık son 30 yıldır yağmur sularının kimyası, dünya çapında yağıştaki kirlenmelerin kimyasal bileşimi, atmosferik temizleme süreçleri, kaynakları ve uzun ve kısa vadeli eğilimlerinin araştırıldığı yoğun çalışmalar bulunmaktadır (White vd., 2013; Walna, 2015; Budhavant vd., 2016). Yağmur sularının içerdikleri kirlenmeler nedeni ile alıcı ortamlarda ne denli çevresel ve ekolojik sorunlara sebep olduğunun araştırılması önemli bir konudur.

Yağmur suyu, atmosferik aerosollerin ve kirlenme gazların uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Yağmur olayları önemli iki mekanizma ile bu kirlenmeleri atmosferden uzaklaştırmaktadır. Bunlardan birincisi rainout (damlacık içerisinde var olan kirlenme: bulut oluşumu sırasında ve damlacığın uzun mesafelere taşınımı sırasında içerisinde yeni eklenen kirlenmeler) mekanizması, ikincisi ise washout (bulut altı yıkama) mekanizmasıdır. Dolayısı ile alıcı ortamda toplanan yağmur örnekleri hem bulut içerisindeki kirlenmeleri ve hem

de bulut altında yağmur damlacıklarının yıkayarak çökeltmelerine neden olduğu kirleticiler barındırabilir (Seinfeld ve Pandis, 2016; Keresztesi vd., 2017). Yağmur olayının ilk fraksiyonlarında washout mekanizması, rainout mekanizmasına göre oldukça fazla etkin olmakta ve bu yüzden de ilk fraksiyonlarda kirletici konsantrasyonları çok daha yüksek seviyelerde iken, artan fraksiyon sayısı ile kirletici konsantrasyonları da ciddi düzeylerde düşmektedir. Tam bu noktada artık rainout mekanizması daha etkin olmaktadır ve son fraksiyonel örneklerde ölçülen kirleticiler ağırlıklı olarak rainout ve lokal (yerel) arkaplan (background) kaynaklıdır. Lokal, antropojenik kökenli kirleticiler esas olarak yağışın ilk fraksiyonları ile (washout) uzaklaştırılır (Kajino ve Aikawa, 2015). Bu nedenle yağmur suyunun kimyasal bileşimi yerel kaynaklar hakkında bilgi sağlayabilir, ek olarak, yağmur olayları alıcı ortama çökmeden önce uzun mesafeli taşınımlarla geldiklerinden uzak mesafelerdeki kirletici kaynak tür ve yerleri hakkında da önemli bilgiler (Sahra toz taşınımları, fosil yakıtlar ve biyokütle yanma olayları gibi) sağlayabilmektedir (Alastuey vd.,1999; Knotte vd., 2015; Kopáček vd., 2016). Yağmur örneklerindeki elementlerin tayini, atmosferik çalışmalarda kirletici kaynaklarının belirlenmesinde kullanılmaktadırlar. Özellikle 3. veya 4. fraksiyonlardan sonraki alt örneklerinde elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi kirlilik taşınımların bölgesel mi yoksa lokal mi olduğu konusunda kesin ve güvenilir sonuçlar sunabilmektedir. Çünkü ilk üç fraksiyondan sonraki örnekler ağırlıklı olarak rainout mekanizmasından kaynaklanan kirleticileri içermektedirler.

Yağmur sularındaki asitlerin öncüleri olan SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub>, yağmur bulutlarının taşınımları ve alıcı ortamdaki çökeltme süreçlerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub>'e dönüşürler (Hu vd., 2003; Kulshrestha vd., 2003; Khan ve Sarwar, 2014). Güçlü asitler olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl'e ek olarak endüstriyel aktivitelerden kaynaklanan organik asitler de yağmur sularının asitlenmesinde büyük önem taşımaktadırlar. Yağmur suyu asitliğinde, doğal kaynaklı organik asitler de önemli katkılarda bulunabilmektedir, örneğin ormanlık alanlarda olduğu gibi tüm bunlara ek olarak, iklim değişikliğinin etkileri ve deniz tuzlarının birikimi de yağmur suyunun asitliğinde rol almaktadır (Herut vd., 2000; Wright ve Jenkins, 2010). Şehirleşmiş bölgelerde hava kirletici konsantrasyonlarının özellikle kış aylarındaki artışları yalnızca kirletici emisyon miktarındaki artış ile açıklanamazlar, çünkü rüzgâr hızı ve yönleri, yağışlar ve sıcaklık gibi meteorolojik olaylar da kirletici konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sıcaklık ve nem gibi meteorolojik parametreler kirleticilerin dönüşmesinde etkili olan önemli faktörlerdir.

Yağmur suyundaki iyonların konsantrasyonu; meteorolojik parametreler ile ilişkilendirilebilir ayrıca fiziksel ya da kimyasal dönüşümler ile konsantrasyon miktarlarındaki değişim gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenlerden dolayı birçok iyon bir mevsimden diğerine ciddi konsantrasyon artışı veya azalışı gösterebilmektedir. Literatürde taramaları yapıldığında birçok farklı araştırmacı tarafından SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/K<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oranları antropojenik kaynakların belirlenmesinde kullanılmaktadır. Eğer NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oranı '1' değerinden büyük ise, emisyonların büyük bir çoğunluğu mobil (trafik yoğunluğu gibi) kaynaklıdır; fakat bu oran '1' değerinden küçük ise örnekleme alanı kömür yanması veya endüstriyel aktivitelerin etkisi altında kalmaktadır.

## 2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

### 2.1. Çalışma Alanı (Working Area)

Örnekleme alanı Antalya İli'nde bulunan Akdeniz Üniversitesi kampüs alanı içerisindeki Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkez binasının teras katına kurulmuş otomatik sıralı yağmur toplama cihazı kullanılarak toplanmıştır. Antalya İli'nde yoğun olarak kurulu bir endüstriyel faaliyet alanı bulunmamaktadır. Petrol yakıtları tüketen araçlar özellikle yaz aylarında büyük bir yoğunluk oluşturmaktadır, ayrıca liman bölgesine sahip olması ve bu bölgenin numune topladığımız alana da 5 km uzaklıkta bulunması, serbest bölgede petrol dağıtım şirketlerinin bulunması şehir atmosferinde kirliliğe sebep olmaktadır. Antalya İli merkezinde ve çevre ilçelerinde yıllık tonlarca ürünün üretildiği seracılık gibi tarımsal faaliyetler de bulunmaktadır.

### 2.2. Numunelerin Toplanması ve Hazırlanması (Collection and Preparation of Samples)

Sıralı yağmur örnekleri 07.12.2020 tarihinde D-serisi sıralı fraksiyonlar olarak 4 adet, 10.12.2020 tarihinde E-serisi olarak sıralı 8 adet ve 12.12.2020 tarihinde F-serisi olarak sıralı 10 adet yağmur suyu örnekleri otomatik sıralı yağmur toplama cihazı ile toplanmıştır. Örneklerin her serisi yağmur olayının başlangıcından bitimine kadar eşit hacimli olarak 300 mL sıralı örnekler halinde toplanmıştır. Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi binasının teras katına kurulan ve teras duvarından dışa doğru 1 metre uzaklıkta sabitlenen yağmur toplama hunileri ile cihaza bağlanmıştır. Tasarlanan ve geliştirilen örnekleme sistemi, toplanan yağmur örneklerinin dış etkenlerden en az etkilenmesi için yer seviyesinden 25 m yüksekliğe monte edilmiştir. Kullanılan numune toplama hortumları tamamen izole odada tutulan otomatik yağmur toplama cihazına bağlanmıştır. Teras katında bulunan yüksek hassasiyetli yağış sensörü, yağış başladığında devreye girerek huniler üzerinde bulunan kapakları açmakta ve örnekler el değmeden toplanabilmektedir. Kapalı ve korumalı odadaki cihazın haznesindeki örnek toplama kaplarına otomatik olarak 300 mL'lik sıralı olarak örnekler

toplanmıştır. Cihazın yazılımı ile 300 mL'lik ilk kap dolduğunda, sensörler devreye girerek numune kaplarının bulunduğu tambur üzerindeki ikinci kap örnekle dolmaya başlamakta ve bu şekilde yağmur süresince sıralı olarak 300 mL'lik örnekler toplanmaktadır. Yağmur suyu örnekleme sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. Alan blank (kör) örneklerin nasıl alındığı yazılmalıdır.

Cihaz ile yağmur devam ettiği sürece 14 adet fraksiyonel örnek sırası ile otomatik olarak toplanabilmektedir. Sıralı örnek sayısının 14'ü geçmesi durumunda, yedek olarak bekletilen ve önceden temizlenmiş kaplar cihaza yerleştirilmektedir. Toplanan yağmur sularından, örnekler toplanır toplanmaz, 15-20 mL arasında alınarak pH ve iletkenlikleri ölçülmüştür. Diğer analizler için toplanan örnekler buzdolabında muhafaza edilmiştir. Tüm cihaz sistemi her yağmur örneğinden sonra yıkanarak diğer örnekleme için hazır hale getirilmiştir. Örnek toplama şişeleri kullanımdan önce deiyonize su ile yıkanmıştır.

Sıralı yağmur örneklerinin pH ve iletkenliklerinin belirlenmesini takiben, buzdolabında bekletilen fraksiyonel örneklerin her birisinden 100 mL ayrılmış ve partikül boyut dağılımı için saklanmıştır. Toplanan örneklerin 50 mL'si selüloz asetat filtrelerden vakum altında süzülüş, süzüntü sonrası elde edilen filtreler mikro dalga cihazında yakılmış, süzüntü ise yüksek safılıkta nitrik asit, hidroklorik asit ve hidroflorikasit ilave edilerek su banyosunda uçurma işlemi uygulanmıştır. Örneklere ait filtreler ve süzüntü ayrı ayrı element analizi için çözünen ve çözünmeyen elementlerin tespiti için kullanılmıştır. Sıralı yağmur örneklerinden 85 mL alınarak 0,22 µm gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzülüş, süzüntü iyon kromatografi analizlerinde anyon ve katyon tayinleri için kullanılmıştır.



Şekil 1. Oto Örneklem Sistemi, Akış Kontrolü ve Sistemin Dış Ünitesi (Auto Sampling System, Flow Control and System Outdoor Unit)

### 2.3. Element Analizi (Element Analysis)

Örneklere element konsantrasyonlarının belirlenmesi için Spectrometer Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk ABD) ICPMS cihazı kullanılmıştır. Vakumlu süzme seti kullanılarak selüloz asetat filtrelerden süzülme işlemi yapılan yağmur suyu örneklerinin filtreleri Milestone Ethos ONE marka (İtalya) mikro dalga cihazında yakılmış, süzülen örnekler ise su banyosunda 2 kez tekrarlı olarak HNO<sub>3</sub> (Merck suprapure %65, Almanya), HCl (Merck %38-40 extrapure Almanya), HF (Merck %48, Almanya) ilave edilerek 3-5 ml kalana kadar uçurulmuş ve son uçurmadan sonra hazırlanan yağmur suyu örnekleri ICPMS cihazı ile analiz edilmiştir. Cihaz parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Toplanan 300 mL'lik sıralı örneklerden 50 mL falkon tüplere alınmış, vakumlu süzme aparatı altında 0,45 mikron gözenekli selüloz asetat filtreden süzülümüştür. Süzülen örneklerin üzerine 3 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL HCl, ve 0,5 mL HF ilave edilerek 70-80 °C sıcaklıkta, kaynatmadan, su banyosunda çeker ocak içerisinde, numunelerin üzerleri kaba filtre kâğıdı ile örtülerek 5-6 mL kalana kadar uçurulmuştur. Aynı asitlendirme ve uçurma işlemi ikinci kez tekrarlanmış ve yine 5-6 mL kalana kadar uçurulmuştur. Uçurtma işlemi sonrasındaki örnekler, son hacimleri 15 mL olacak şekilde 18,2 mΩ saf su ile tamamlanmıştır. Vakum altında süzülen yağmur suyu örneklerinden süzüntü sonrası elde edilen filtre örnekleri mikro dalga yakma kabına alınıp, üzerine 5 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL HCl, ve 0,5 mL HF ilave edilerek yakılmıştır. İlk adımda, 5 dakika içinde oda sıcaklığından 170 °C'ye doğrusal olarak yükseltildi. İkinci adımda, sıcaklık 20 dakikada lineer olarak 200 °C'ye yükseltildi. Son adımda ise sıcaklık 20 dakika içinde 50 °C'ye düşürüldü. Oda sıcaklığına getirilen numuneler falkon tüplere alınarak son hacim 15 mL olacak şekilde 18,2 mΩ saf su ile tamamlanmıştır. Yağmur örneklerine paralel olarak gerekli olan blank (kör) örnekler de hazırlanmış, örneklerle birlikte aynı analiz yöntemi kullanılarak analiz edilmişlerdir.

**Tablo 1.** ICP-MS Koşulları (ICP-MS Conditions)

Spektrometre	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk, CT, USA)
Örnek girişi	Spray Chamber (Sisleştirici)
RF gücü (W)	1100
Konlar	Nikel
Gaz akış oranı (L dak <sup>-1</sup> )	Nebulizer gaz akışı: 0.93, Auxiliary gaz akışı:1.21, Plazma gaz akışı:18
Nebulizer (Numune Püskürtücü)	Meinhard TQ plus Quartz Nebulizer
Analitik kütleler	Standart mode (Tüm Elementler)
Tarama okuma sayısı	20
Okuma tekrar sayısı	1
Tekrar sayısı	3
Oto örnekleyici	CETAX ASX-520 oto örnekleyici
Örnek yıkama	Zaman (50), hız (+/- rpm)-48
Erteleme	Zaman (15), hız (+/- rpm)-20

#### 2.4. pH ve İletkenlik Ölçümleri (pH and Conductivity Measurements)

pH ve iletkenlik ölçümleri Mettler-Toledo marka Seven Easy model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, toplanan yağmur suyu örneklerinin laboratuvar ortamında olması nedeni ile zaman kaybetmeden karşılaştırmalı olarak iki farklı pH metre ve iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yağmur suyu örneklerinden 15-20 mL alınarak behere konulup ölçümler alındıktan sonra problar ve beher saf su ile yıkanarak ölçümler yapılmıştır. Ölçümlere başlamadan pH 4 ve 7 kalibrasyon standartları ile pH metre kalibre edilmiştir.

#### 2.5. Partikül Boyut Dağılımları Analizi (Particle Size Distributions Analysis)

Sıralı olarak toplanan 300 mL her bir yağmur örneğinden ayrılan 100 mL örnekler partikül boyut analizi için ayrılmış ve Malvern marka, Mastersizer 2000 cihazında numuneler önışlemsiz analiz edilmiştir. Her numune okunmasından önce cihaz 3 kez saf su ile yıkanarak, 3 tekrarlı ölçüm yapılmıştır.

#### 2.6. HYSPLIT Modelleme (HYSPLIT Modeling)

Yağış olaylarının başlamasından önce hava kütesinin geriye dönük yörünge analizleri ile birlikte aerosol dinamiğinin uydu ölçümlerini kullanarak, hava kütlesi göçünün yağmur suyunun kimyasal bileşimi üzerindeki etkisi analiz edilmiş olmakta ve ayrıca yağış olaylarında ölçülen kirleticilerin kaynaklarının tahmin edilmektedir. Bu çalışma kapsamında, ABD Ulusal Okyanus ve Atmosfer İdaresi (NOAA)'nın Hava Kuvvetleri Laboratuvarı tarafından geliştirilmiş olan Hibrid Tek Parçacık Lagrange Entegre Yörünge Modeli (HYSPLIT-Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) kullanılmıştır ([http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_Ulusal\\_Okyanus\\_ve\\_Atmosfer\\_İdaresi\\_\(Draxler\\_ve\\_Hess,\\_1998\)\)](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_Ulusal_Okyanus_ve_Atmosfer_İdaresi_(Draxler_ve_Hess,_1998)))).

HYSPLIT hava parseli geri-yörüngelerinin belirlenmesi, yayılması ve çökmesi simülasyonlarını hesaplayan bir modeldir. Hava kirliliğinin taşınım bölge ve yönleri ile kaynaklarını tahmin etmekte ve aynı zamanda bu kirleticilerin lokal, bölgesel ve küresel ölçekteki taşınımını ve dağılımını da modellemektedir. HYSPLIT hava kütlelerinin kökenini belirlemek ve kaynak-alıcı ortam ilişkilerini kurmak için kullanılmakta olan bir geri yörünge analizidir. HYSPLIT kirletici maddelerin ve tehlikeli maddelerin atmosferik taşınmasını, yayılmasını ve birikmesini tanımlayan çeşitli simülasyonlar kullanır. Bu çalışmada, geri yörüngeler toplanan yağmur örneklerinin kaynak bölgelerini belirlemek için kullanılmıştır. HYSPLIT modeli bu çalışmada 72 saatlik geri yörüngeleri hesaplamak için çalıştırılmıştır. HYSPLIT Modeli için kullanılan girdiler, yörünge başlangıç konumları, yörünge türleri, alıcı ortamın koordinatları ve meteorolojik veri kaynağı gibi parametrelerden oluşmaktadır. Geri yörünge başlangıç zamanı olarak yağmur olayının bitiş saati (zamanı) kullanılmıştır. Modelde, model türü (geriye doğru), dikey hareket (izentropik olarak), başlangıç zamanı ve yörüngelerin yüksekliği (100, 1000 ve 1500 m AGL), toplam süre 72 saat ve yörünge sayısı 1 olarak seçilmiştir.

#### 2.7. Metot Validasyonu (Method Validation)

Metot validasyonu, belirlenen hedeflere ulaşılabilirlik için, çalışılan yöntemin test edilerek bulunan sonuçların kanıtlanması işlemi olarak ifade edilmektedir (Araujo, 2009). Metot validasyonu yapılması planlanan çalışmaların analiz metodunun doğru olarak uygulanabilirliğini sağlamak, doğru olarak kullanıldığını göstermek

ve ölçüm sonuçlarının doğruluk ve kesinlik değerlerini ortaya koymak amacıyla yapılmaktadır (Taverniers vd., 2004). Metot validasyonu için sertifikalı referans madde olarak Enviro MAT Drink (As, Cd, Fe, Co, Cr, V, Cu, Mn, Ni, Pb, Al, Ba, Mg, Tl, Se, Be, Li, U ve Zn) kullanılmıştır. Analitleri içeren sertifikalı mix 3 standarttan (Perkin Elmer) hazırlanan ara stok standartlar ile matrikse spike yöntemi ile kalite kontrol çalışmaları yapılmıştır. Toplanan yağmur sularının birleştirilerek hazırlanan matriks örneğinin üzerine standart eklenerek 10 paralel örnek hazırlanmıştır. Bu örnekler geri kazanım çalışmalarında kullanılmıştır. Hazırlanan geri kazanım çalışmaları ICPMS cihazında üç tekrarlı olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan tespit sınırı, tayin sınırı ve %RSD değerleri belirlenmiştir (Kilic ve Kilic, 2019). Örnek hazırlama ve ICPMS cihazında konsantrasyon belirleme metodlarımızın doğruluğunu belirlemek için ayrıca matriks üzerine sertifikalı referans madde (Enviro MAT Drink) kullanılarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Reaktif blank ise asitler ve kullanılan saf su ile hazırlanmıştır. Numune ve geri kazanım çalışmaları aynı ön hazırlık işlemlerine maruz bırakılmış, su banyosunda uçurma ve mikro dalgada yakma işlemlerini de içerecek şekilde geri kazanım ve kalite kontrol çalışmaları yapılmıştır.

Matrikse spike yöntemi (Kilic vd., 2015) ile hazırlanan kalite kontrol örneklerinde konsantrasyonlar 2 ppb, 25 ppb ve 50 ppb olarak belirlenmiştir. ICPMS cihazında numunelerde konsantrasyon belirleme çalışmasına başlamadan önce sertifikalı mix 3 standart maddeden hazırlanan 2, 5, 10, 25, 50, 100, ve 200 ppb konsantrasyon noktaları ile kalibrasyon eğrisi çizdirilmiştir. Ayrıca, her 10 numuneden sonra geri kazanım örnekleri ve QC olarak 5 ppb ve 50 ppb standart örnekleri tekrar ölçülerek cihaz performansı takip edilmiştir. ICPMS cihazı ile yağmur suyu örneklerinde 25 adet majör ve eser element (Ag, Tl, Co, As, Cr, Pb, Ga, V, Cd, Se, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Ba, Be, Bi, Cs, In, Li, Mg, Rb, U) tayin edilmiştir. Yağmur suyu örneklerinde Ag, Tl, Se, Be, Bi, Cs, In, Li, Rb, U elementlerine ait konsantrasyonlar tayin limiti seviyelerinde tespit edilmişlerdir.

## 2.8. Anyon-Kasyon Tayini (Anion-Cation Determination)

İyonların tayinleri için yağmur örneklerinden 85 mL alınarak, 0,22 µm' lik selüloz asetat filtreler kullanılarak 25 ml lik şırınga yardımı ile süzülmüş, majör anyon (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) ve kasyon (Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) tayinleri Dionex marka, Dionex ICS 5000 model iyon kromatografisi cihazına oto-örnekleyici aracılığı ile enjekte edilmiştir. Yağmur örneklerinde anyon analizi için kullanılan kolon Analitik, IonPac AS19 (250\*2 mm) Guard, IonPac AG19 (50\*2 mm), kasyon analizleri için kullanılan kolon Analitik, IonPac CS16 (250\*3 mm) Guard, IonPac CG16 (50\*3mm) dir. Kullanılan eluentler ise anyon için potasyum hidroksit, kasyon tayininde ise metan sülfonik asit kullanılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

### 3.1. Elementler İçin Metot Validasyon Sonuçları (Method Validation Results for Elements)

Sıralı yağmur suyu örneklerinin analizine başlamadan önce numunelere uygulanacak metotların validasyon çalışmaları yapılmıştır. Yağmur sularında bulunan element analizleri için tespit ve tayin sınırı, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım çalışmalarından elde edilen sonuçların bağıl standart sapma değeri (%RSD) tekrarlanabilirlik değeri olarak ifade edilmiştir. %RSD değerleri (25 µg L<sup>-1</sup> ekleme) geri kazanım çalışmasından hesaplanarak 0,34- 2,22 aralığında hesaplanmıştır. 2 µg L<sup>-1</sup>, 25 µg L<sup>-1</sup> ve 50 µg L<sup>-1</sup> geri kazanım sonuçlarından 10 tekrarlı çalışılan % geri kazanım ± standart sapma değerleri 2 µg L<sup>-1</sup> için 89,1 ± 0,1- 98,6 ± 0,08 Aralığında, 25 µg L<sup>-1</sup> için 93,3 ± 0,5- 99,7 ± 0,3 Aralığında, 50 µg L<sup>-1</sup> için (97,9 ± 0,3-103 ± 0,4) Aralığında bulunmuştur. Ayrıca sertifikalı referans madde olan Enviro MAT Drinking water kullanılarak çalışılan % geri kazanım ± standart sapma değerleri (97 ± 7,07-103 ± 1,68) Aralığında bulunmuştur. Bu verilere göre kullanılan yöntemin doğrusalılık, tekrarlanabilirlik, kesinlik bakımından yağmur sularında element tayinlerinde kullanılmaya uygun oldukları gözlemlenmiştir. Kalibrasyon denklemlerine ait korelasyon katsayısı, tespit ve tayin sınırı değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Tespit sınırı ve tayin sınırı hesaplamaları Fe ve Al elementleri için 25 µg L<sup>-1</sup> diğer elementler için 2 µg L<sup>-1</sup> olarak hazırlanan geri kazanım standartları ile 10 tekrarlı çalışmalardan elde edilmiştir (tespit ve tayin sınırlarının reaktif blanklerin 10 tekrar okumasından hesaplanması daha doğrudur).

**Tablo 2.** Metot Validasyon Sonuçları (Method Validation Results)

Element	Korelasyon Katsayısı	Tespit Sınırı( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) N=10	Tayin Sınırı ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) N=10
Ag	0,9994	0,19	0,56
Tl	0,9997	0,18	0,59
Co	0,9993	0,13	0,57
As	0,9993	0,31	0,54
Cr	0,9996	0,13	0,44
Pb	0,9983	0,14	0,46
Ga	0,9995	0,10	0,35
V	0,9999	0,12	0,41
Cd	0,9994	0,14	0,47
Se	0,9998	0,23	0,78
Mn	0,9996	0,20	0,66
Fe	0,9994	1,60	5,40
Ni	0,9995	0,17	0,58
Cu	0,9995	0,12	0,41
Zn	0,9996	0,10	0,29
Al	0,9999	1,50	5,10
Ba	0,9992	0,10	0,32
Be	0,9996	0,18	0,60
Bi	0,9997	0,19	0,65
Cs	0,9996	0,11	0,37
In	0,9996	0,16	0,54
Li	0,9996	0,12	0,40
Mg	0,9999	0,20	0,66
Rb	0,9997	0,10	0,27
U	0,9996	0,10	0,26

### 3.2. Nötralizasyon Faktörü (Neutralization Factor)

Yağmur damlacıklarında ve bulutun altında bulunan alkali ve asidik türler birbirleriyle etkileşerek nötralizasyon reaksiyonlarına girer ve bu süreç nötralizasyon faktörü (NF) ile ifade edilir (Bayramoğlu-Karşı vd., 2018). Amonyak ve sodyum tarafından örneklerin nispi nötralizasyonunu değerlendirmek için, nötralizasyon faktörleri (NF) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Possanzini vd., 1988; Kulshrestha vd., 1995; Flues vd., 2002; Singh vd., 2007).

$$NF_{xi} = [X_i] / ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (1)$$

Burada:  $[X_i]$  alkali bileşenin  $\mu\text{eq/L}$  birimindeki konsantrasyonudur ( $Ca^{+2}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ). Anyon ve katyon sonuçlarının  $\mu\text{eq/L}$  cinsinden sonuçları Tablo 3' de verilmiştir.

**Tablo 3.** Nötralizasyon Faktörü Değerleri (Neutralization Factor Values)

NFCa42	NFK+	NFNH4+	NFMg+2	NFNa+
5,73	0,041	1,28	0,29	0,41
2,46	0,036	0,77	0,32	0,46
3,27	0,036	0,67	0,24	0,38
2,44	0,049	0,62	0,39	1,06
2,00	0,058	0,25	0,39	1,19
6,27	0,099	0,31	0,38	1,16
2,46	0,065	0,32	0,40	1,18
2,44	0,048	0,23	0,36	0,88
1,58	0,053	0,32	0,21	0,48
2,04	0,068	0,38	0,30	0,91
1,96	0,046	0,43	0,23	0,56
1,27	0,045	0,82	0,23	0,76
2,81	0,056	0,39	0,58	1,66
4,26	0,122	0,37	0,63	1,39
4,43	0,103	0,25	0,68	1,21
8,28	0,163	0,40	0,93	1,12
3,42	0,049	0,23	0,42	0,76
3,80	0,180	0,29	0,36	0,71
3,35	0,099	0,46	0,64	1,95
4,05	0,123	0,35	0,47	1,09
4,96	0,162	0,90	0,49	1,50
1,95	0,157	1,05	0,35	1,17

### 3.3. İyonların Deniz Kaynaklı (%ss: deniz tuzu) ve Deniz Dışı Kaynaklardan Gelen (% nss: deniz tuzu olmayan) Miktarları (Amounts of Ions from Marine (%ss: sea salt) and Non-Marine Sources (%nss: non-sea salt))

Örneklemler, deniz atmosferinden etkilenen bir alandan yapıldığı için ölçülen iyonlarda denizden gelen konsantrasyon katkıları hesaplanarak, deniz dışı kaynaklardan gelen konsantrasyonların hesaplanması gerekmektedir (Bayramoğlu-Karşı vd., 2018). Bunun için deniz suyundaki metal ve iyonların sodyum veya klorür iyonuna oranları kullanılarak deniz tuzundan kaynaklanan konsantrasyonlar, toplam konsantrasyonlardan çıkartılmalıdır. İyonlar için deniz suyu referans konsantrasyonları Tablo 4' de verilmiştir. Antalya İli'nin deniz seviyesinde olması, örneklemlerin yapıldığı Akdeniz Üniversitesi'nin denize yakınlığı nedeni ile örneklerde bu hesaplamaların yapılması gerekli görülmüştür.

**Tablo 4.** İyonlar için Deniz Suyu Referans Konsantrasyonları (Seawater Reference Concentrations for Ions)

İyonlar	Deniz suyu Konsantrasyonu(mg L <sup>-1</sup> )	İyon/Na oranı	İyon/Cl oranı
Na <sup>+</sup>	10500	1,0	0,552
F <sup>-</sup>	1,3	0,00012	0,0000684
Cl <sup>-</sup>	19000	1,81	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,21	0,00021	0,000116
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2655	0,25	0,14
K <sup>+</sup>	380	0,036	0,02
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,643	0,000061	0,000034
Mg <sup>+2</sup>	1350	0,13	0,07
Ca <sup>+2</sup>	400	0,038	0,021

İyon konsantrasyonlarında deniz tuzu kaynaklı olmayan konsantrasyonların (nss) belirlenmesinde aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$X_{nss} = X_t - \left( \frac{X_{sw}}{Cl_{sw}} \right) * Cl_t \quad (2)$$

Burada, X = iyon; X<sub>nss</sub> = deniz tuzu olmayan konsantrasyon; X<sub>t</sub> = ölçülen iyon konsantrasyonu; X<sub>sw</sub> = iyonun deniz suyundaki konsantrasyonu; Cl<sub>sw</sub> = klorun deniz suyundaki konsantrasyonu; Cl<sub>t</sub> = ölçülen klor konsantrasyonu' nu göstermektedir. Çalışılan tüm sıralı yağmur suyu örneklerinde hesaplamalar yapılarak, denizden kaynaklı ve deniz dışı kaynaklı konsantrasyonlar grafiksel olarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

D serisinde Flor konsantrasyonu % 98 deniz dışı bir kaynaktan % 2 kadarı deniz kaynaklıdır, Nitrat konsantrasyonunun nerede ise tamamı deniz dışı kaynak girişimli, sülfat iyonu için %86 kadarı deniz dışı, %14

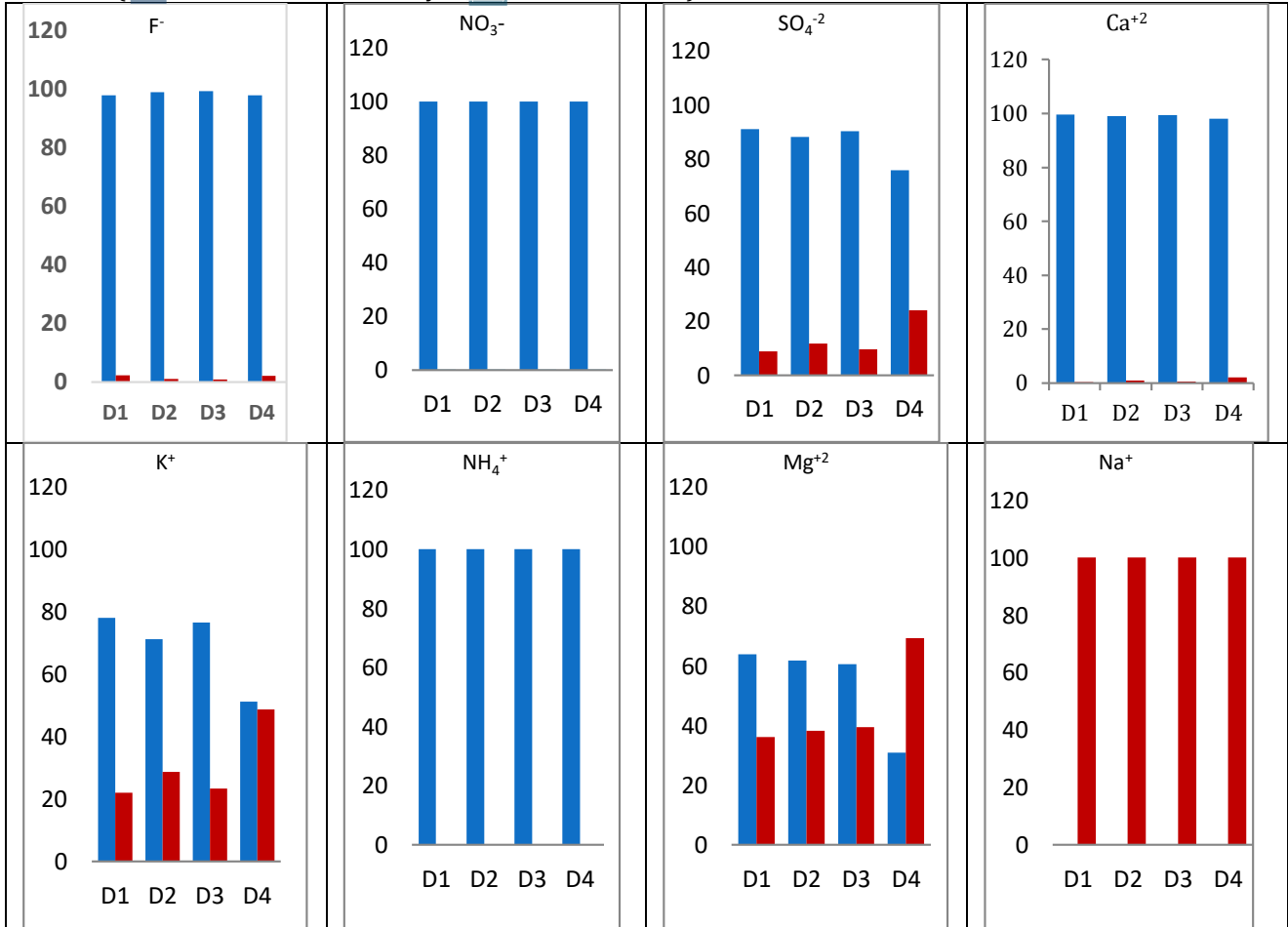


kadarı ise deniz kaynaklı olarak tespit edilmiştir. Kalsiyum konsantrasyonu için % 98 deniz dışı kaynaklı olduğu, % 2 kadarı ise deniz kaynaklı olduğu söylenebilir. Potasyum konsantrasyonu için ise % 70'i deniz dışı kaynaklı olmasına rağmen yaklaşık % 30 kadarı deniz kaynaklı olduğu, Amonyum konsantrasyonunun tamamı deniz dışı kaynaklı olmasına rağmen, Sodyum konsantrasyonu ise deniz kaynaklı olduğu, Magnezyum konsantrasyonu ise %54 deniz dışı kaynaklı, %46 ise deniz kaynaklıdır.

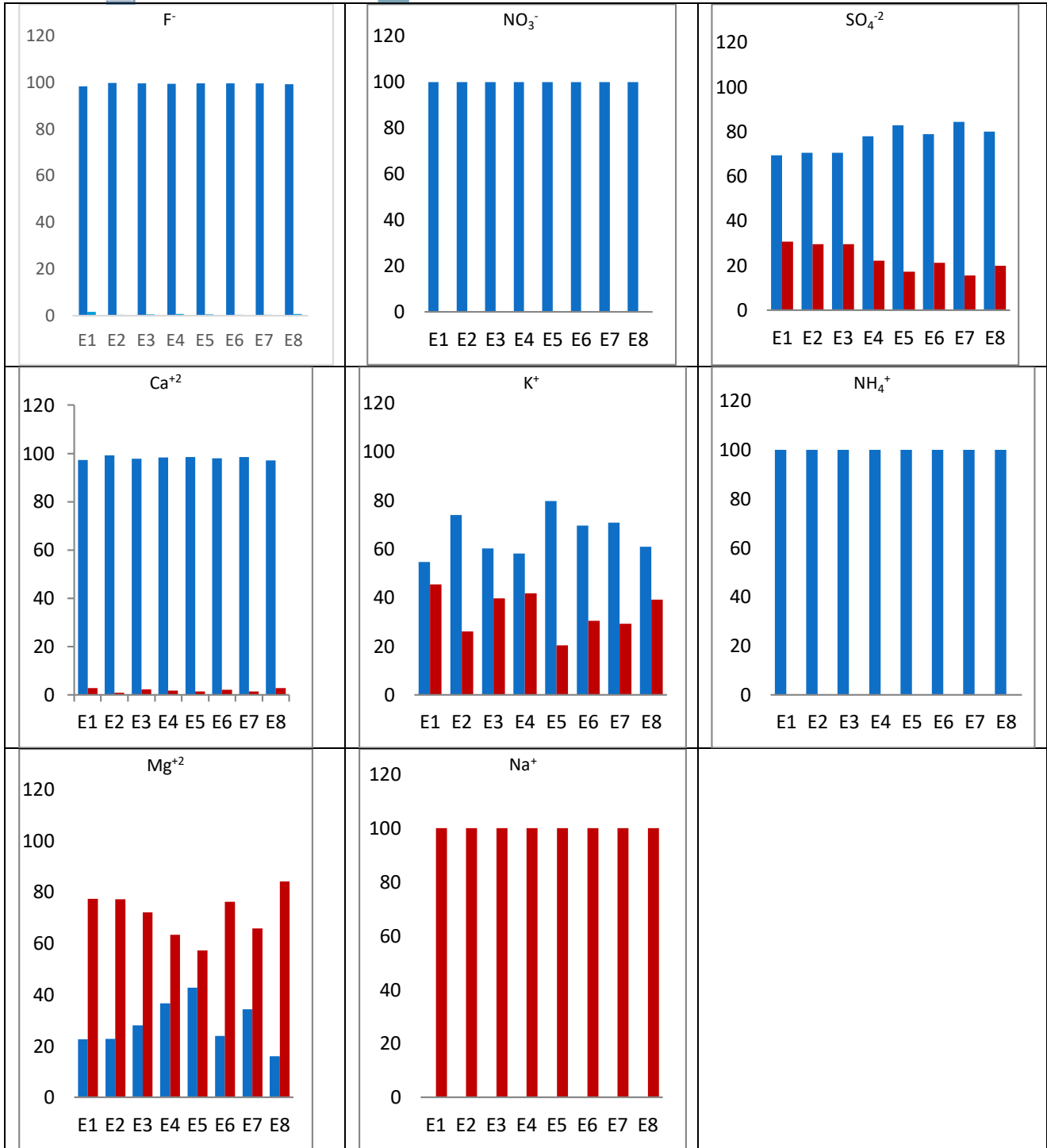
E serisi örneklerde ise flor, nitrat ve amonyum iyonlarının tamamına yakını % 99 oranında deniz dışı kaynaklardan geldiğini, sülfat iyonunun %77 kadarı deniz dışı, %23 kadarı deniz kaynaklı olduğu, kalsiyum konsantrasyonu için %98 kadarı deniz dışı, %2 kadarı deniz kaynaklı olduğu, potasyumun %66 kadarı deniz dışı, %33 kadarı deniz kaynaklı, sodyum iyonu tamamı deniz kaynaklı magnezyum konsantrasyonu ise % 23 kadarı deniz dışı %77 kadarı deniz kaynaklı olduğu gözlemlenmiştir.

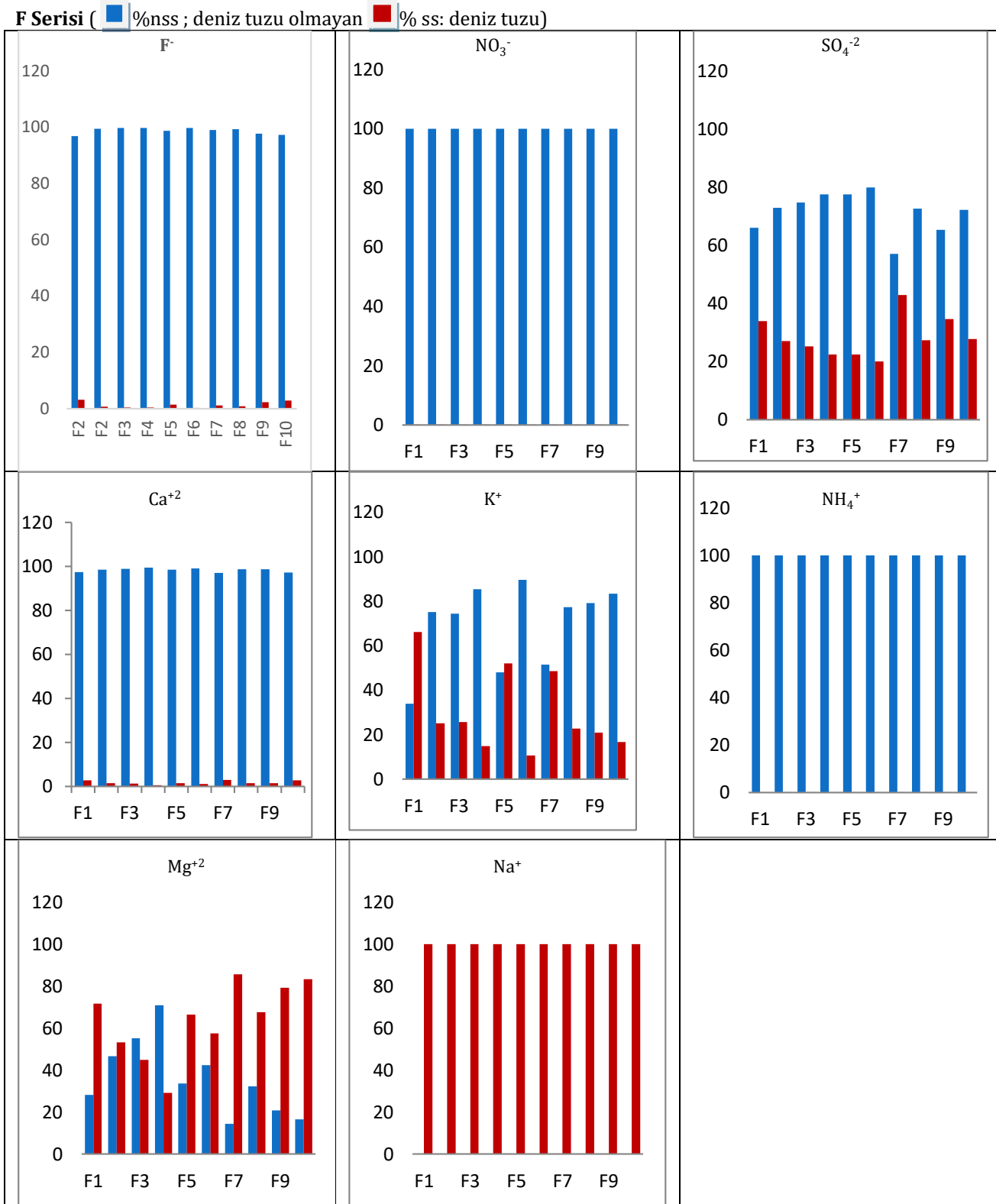
F serisi örneklerde ise nitrat ve amonyum iyonlarının tamamı deniz dışı kaynaklardan geldiği, flor ve kalsiyum iyonlarının %98 deniz dışı, kükürt ve potasyum iyonlarının %71 deniz dışı kaynaklardan, %29 kadarı deniz kaynaklı, magnezyum iyonu diğer serilerde olduğu gibi %36 kadarı deniz dışı kaynaklı, %64 kadarı deniz kaynaklı, sodyum iyonu ise tamamı deniz kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

**D serisi** ( ■ %nss ; deniz tuzu olmayan ■ % ss: deniz tuzu)



E serisi ( ■ %nss ; deniz tuzu olmayan ■ % ss: deniz tuzu)





**Şekil 2.** D,E,F Serileri Sıralı Yağmur Örnekleri Fraksiyonlarındaki Denizden Gelen ve Denizden Gelmeyen Konsantrasyon Miktarları (Seasalt and Non-seasalt Concentrations of Major Ions Corresponding to Sequential Rain Samples of D, E, F Series)

### 3.4. pH ve İletkenlik Sonuçları (pH and Conductivity Results)

Yayınlanmış olan makaleler incelendiğinde yağmur suyu örneklerinin pH değeri (Lu vd., 2011; Xu vd., 2015; Pu vd., 2017; Tiwari vd., 2016; Xing vd., 2017; Charlson ve Rodhe, 1982; Hu vd., 2003) kirlenmemiş bir ortamda atmosferik CO<sub>2</sub> ile dengedeki bulut suyunda 5,6 civarında olmalıdır. Toplanan sıralı yağmur fraksiyonlarına ait en düşük ve en yüksek ölçülen pH değerleri D serisi yağmur suyu örneklerinde 6,3-6,9 E serisi örneklerinde 6,06-6,62 ve F serisi örneklerinde 5,99-7,13 olarak ölçülmüştür. Üç yağmur olayında da asit yağmuru (pH < 5,6) özelliklerine rastlanılmamıştır. Beklenenin aksine sıralı yağmur örneklerine ait fraksiyonel örneklerde yağışın

başlangıcından bitimine kadar pH değerleri artış göstermemiştir. Yağmurların asidik karakter göstermesinin yapılan araştırmalar sonucuna göre iki nedeninin olabileceği düşünülmektedir. Birinci yaklaşım asidik yağışların uzun mesafeli taşınım (bölgesel) kaynaklı olabileceği ve ikincisinin de lokal olarak örneklerin toplandığı alanın kirlenmiş bir atmosfere sahip olması veya örnekleme alanının yoğun bitki örtüsü ile kaplanmış olması nedeni ile bitkilerden (orman) atmosfere salınan organik asitlerin pH düşüklüklerinden sorumlu olabileceğidir. Sıralı yağmur suyu örneklerinde en düşük ve en yüksek iletkenlik değerleri D serisi için 7,76-14,39 $\mu$ S/cm arasında, E serisi için 5,85-9,63  $\mu$ S/cm arasında, F serisi için 5,23-13,74  $\mu$ S/cm arasında ölçülmüştür. Bulunan iletkenlik sonuçları genel olarak iyon tayinlerinde seyreltme faktörü uygulanmasının gerekli olup olmadığının belirlenmesi amacı ile kullanılmaktadır. İletkenlik sulu bir çözeltinin elektriği iletme kabiliyetinin sayısal bir ifadesidir. Suyun iletkenliği sudaki iyonların toplam ve bağlı konsantrasyonlarına, hareketliliğine, değerliklerine ve ölçüm sıcaklığına bağlıdır. Suyun iletkenliği ölçülerek, sudaki iyon miktarı yaklaşık olarak tayin edilebilir, Suda bulunan safsızlıklar çoğaldıkça suyun iletkenliği artar. Suyun iletkenliği ölçülerek suyun içindeki çözünmüş mineral miktarı konusunda fikir sahibi olabiliriz. Örneklerimizde farklı oranlarda ölçülen iletkenlik değerlerinin nedenleri ise yağmur örneğinin toplandığı andaki hava hareketlerinin yönü, çöl tozu taşınımı, yerel hava kirliliğinin yoğun olduğu bölgeden esen hava hareketine maruz kalması, antropojenik kaynakların etkisi, denizden esen hava hareketi ile tuzluluk oranının etkisi ile beraber yağın yağmurların toplanması iletkenlik değerlerinin farklı sonuçlarda ölçülmesine gerekçe olarak gösterilebilir. D ve F serisindeki anyon ve katyon oranları E serisine göre daha yüksek miktarlarda ölçülmüştür. İletkenlik birimi ise MikroSiemens/cm'dir Bu çalışmada, sıralı yağmur suyu örnekleri için seyreltme faktörü uygulanmamıştır. Sıralı yağmur suyu örneklerinin pH ve İletkenlik değerleri Tablo 5' de verilmiştir.

**Tablo 5.pH ve İletkenlik Sonuçları (pH and Conductivity Results)**

NumuneKodu	NumuneTarihi	pH	İletkenlik( $\mu$ S cm <sup>-1</sup> )
D1	07.12.2020	6,90	11,02
D2	07.12.2020	6,30	7,76
D3	07.12.2020	6,34	10,0
D4	07.12.2020	6,38	14,39
E1	10.12.2020	6,06	8,47
E2	10.12.2020	6,51	8,02
E3	10.12.2020	6,40	5,85
E4	10.12.2020	6,62	9,63
E5	10.12.2020	6,40	7,28
E6	10.12.2020	6,45	5,63
E7	10.12.2020	6,35	7,36
E8	10.12.2020	6,47	8,37
F1	12.12.2020	6,38	12,84
F2	12.12.2020	6,51	5,23
F3	12.12.2020	6,13	3,78
F4	12.12.2020	6,39	6,44
F5	12.12.2020	6,36	5,41
F6	12.12.2020	6,13	3,53
F7	12.12.2020	5,99	5,36
F8	12.12.2020	6,16	3,42
F9	12.12.2020	7,13	13,74
F10	12.12.2020	6,34	7,62

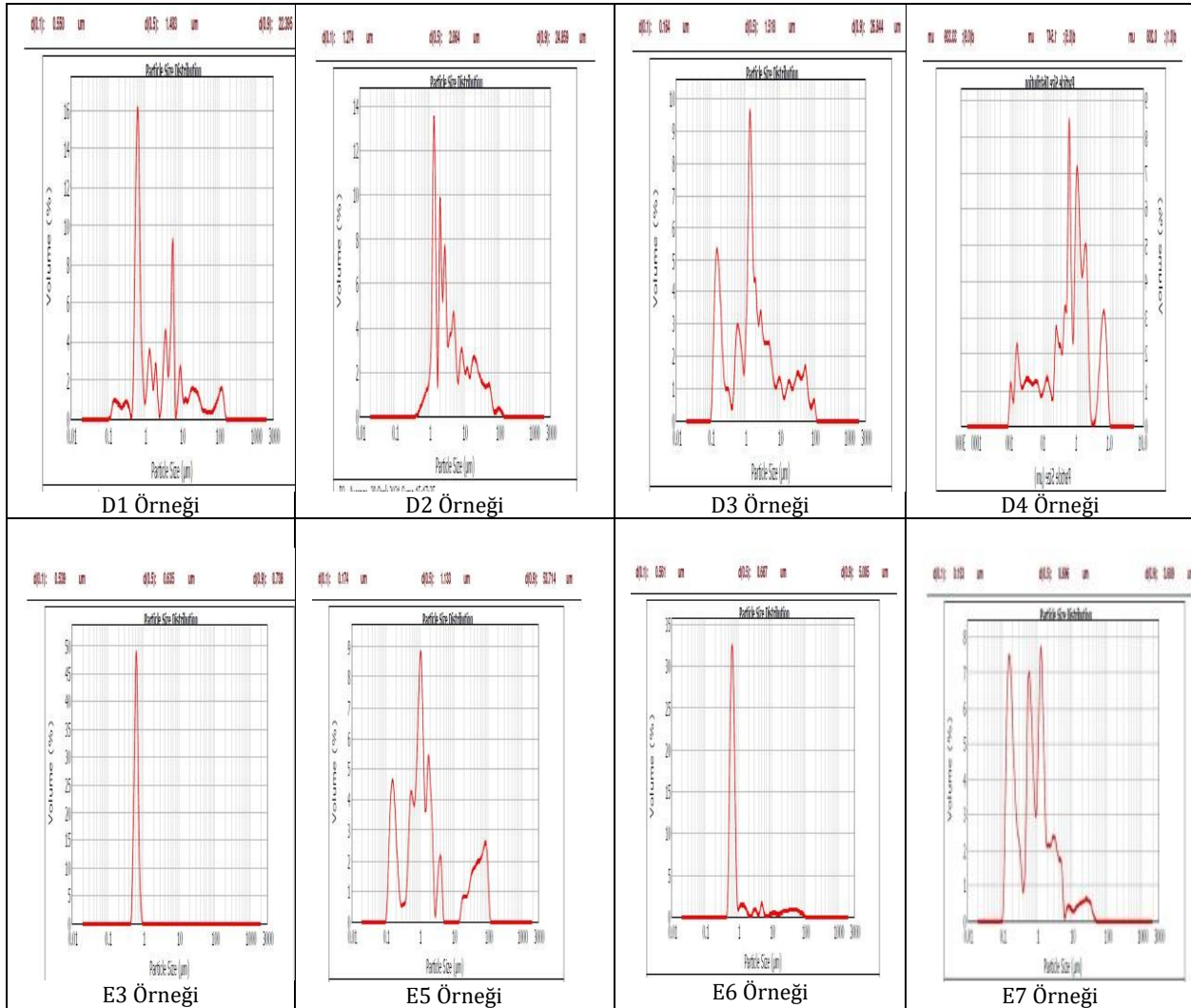
### 3.5. Partikül Boyut Dağılımları (Particle Size Distributions)

Fraksiyonel numunelerinde, suda çözünmeyen partikül maddelerin karakterizasyonları için partikül boyut dağılımları belirlenmiştir. Partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde, medyan değerler, popülasyonun yarısının partikül boyutlarının bu noktanın üzerinde, diğer yarısının bu noktanın altında bulunduğu şekilde tanımlanır. Ortanca, dağılımı bu değer yarısı üstünde ve diğer yarısı bu değer altında olacak şekilde bölen mikron cinsinden boyut olan D50 olarak isimlendirilir. Dağılım genişliğini tanımlamak için başka bir yaygın yaklaşım ise x ekseninde D (0,1), D (0,5) ve D (0,9) olarak üç değer belirtilmesidir. Bazı sıralı yağmur suyu örneklerinde örnekleme alanındaki lokal meteorolojik değişikliklerden kaynaklı partikül boyut dağılımlarında yağış sürerken azalma ve yeniden artma gözlenmiştir ki genel olarak bu sonuçlar lokal rüzgar yönü veya hızında oluşan değişimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçların açıklanmasına yardımcı olabilmesi için ise üç boyutlu geri yörünge hesaplamaları yer seviyesinden 500, 1000 ve 1500m yükseklikte çalıştırılarak yörünge takipleri yapılmıştır. Sıralı yağmur örneği fraksiyonlarına göre partikül boyutları ile numunenin içerdiği anyon ve katyon konsantrasyonları kullanılarak rainout (bulutla taşınan kirlilik) ve washout (bulut altında bulunan kirleticiler) proseslerinin ayrılması sağlanmıştır. D ve E serilerine ait ölçülebilen sıralı yağmur suyu fraksiyonlarına ait partikül boyut analiz d(0.1)  $\mu$ m, d(0.5)  $\mu$ m, d(0.9)  $\mu$ m sonuçları Tablo 6' da verilmiştir. D, E ve F serisi sıralı

yağmur suyu örneklerinde sadece (D2, D3, D4, E3, E5, E6, E7) ait numunelerde ölçüm alınabilmiştir. Diğer örneklerde ise ölçüm limitinin altında kalmıştır. Ölçülebilen örneklerde ait partikül boyut analiz sonuç grafikleri ise Şekil 3 'de verilmiştir.

**Tablo 6.** Partikül Boyut Analiz Sonuçları (Particle Size Analysis Results)

Numune Kodu/Tarihi	d(0.1) $\mu$ m	d(0.5) $\mu$ m	d(0.9) $\mu$ m
D1 07.12.2020	0.550	1.483	22.395
D2	1.274	2.864	24.859
D3	0.164	1.518	26.844
D4	0.208	1.547	33.339
E3 10.12.2020	0.539	0.635	0.738
E5	0.174	1.133	53.714
E6	0.561	0.687	5.005
E7	0.153	0.696	3.609

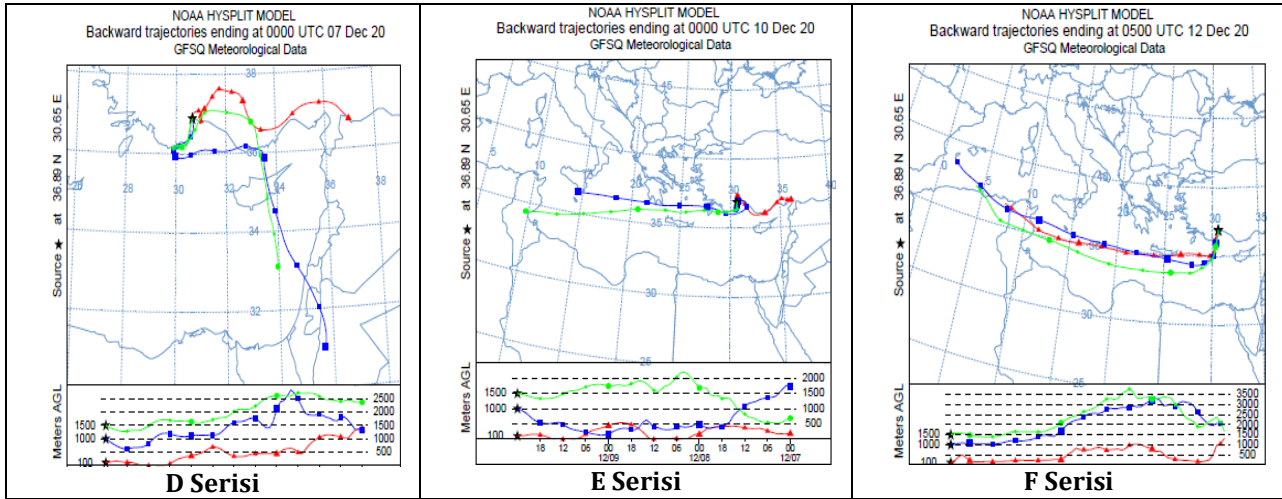


**Şekil 3.** D ve E Serisi Partikül Analiz Sonuçları (D and E Series Particle Analysis Results)

### 3.6. HYSPLIT Modelleme Sonuçları (HYSPLIT Modeling Results)

HYSPLIT modelinde bölge koordinatları haritada işaretlenerek geçmiş yörüngeler (backtrajectory), yani yağmuru getiren hava kütesinin takip ettiği yol, oluşturulmuş ve toz taşınımını gösteren haritalar elde edilerek incelenmiştir (Fraile vd., 2020). Geri yörünge hesaplamalarından elde edilen çıktılar, üç yağmur örneği için sırası ile Şekil 4' de verilmiştir. D kodlu yağmur olayına neden olan 100 m'deki hava kütesinin lokal (Antalya şehir atmosferi) ve doğu illerinden kaynaklandığı görülmektedir. Ancak 1000 ve 1500 m hava kütlelerinin Ortadoğu'da (Mısır, Suriye, Ürdün) başladığı ve Akdeniz üzerinden alıcı ortama ulaştığı görülmektedir. Dolayısı ile D serisi örneklerin hem çöl tozları (1000 ve 1500 m hava kütleleri) hem de şehir atmosferinden (100 m) etkilendiği görülmektedir. Eğer yağmur olayları Kuzey Afrika veya Orta Doğu bölgelerinden gelen hava kütleleri

tarafından etkileniyorlarsa kompozisyonlarında yüksek oranlarda kalsiyum karbonat barındırmaktadırlar (Bayramoğlu Karşı vd., 2018) ve bu nedenle de anyon/kasyon oranları genelde 1,0 değerinden çok küçük olmaktadır. Anyon eşdeğerleri toplamının kasyonlardan daha düşük olmasının nedenlerinden bir tanesini bu karbonat ve bikarbonatlar oluştururken, benzer kurak bölgelerden gelen yağmur sularında organik asit anyonlarının katkısı çok etkili olmamaktadır. Sonuç olarak D serisi örneklerin ağırlıklı olarak çöl kökenli tozlardan etkilendiği, lokal kaynakların ve doğu illerden gelen hava kütlelerinin yağmur suyu kompozisyonlarında pek etkin olamadıkları (100 m) anlaşılabilmektedir. E kodlu yağmur olayında, yağmur suyu kompozisyonunda lokal atmosfer ve doğu illerinden gelen hava kütlelerinin (100 m) ve Kuzey Afrika ülkelerinden Cezayir ve Tunus gibi ülkelerin atmosferlerinden kaynaklanan ve çöl tozu içeren hava kütlelerinden (1000 ve 1500 m) etkilendiği görülmektedir. Elbetteki, üç yağmur olayı da (D, E ve F serileri) Akdeniz'den de etkilenmektedirler ancak bu etki daha çok deniz tuzu içerikli olduğundan ve anyon-kasyon konsantrasyonlarında düzeltildiğinden buradaki yorumları etkilemeyecektir. Deniz tuzu katkısı hesaplanıp, toplam konsantrasyonlardan çıkartılmadığı durumlarda, sonuçlarda görülen anyon yetersizliği (deficiency) durumu görülmeyebilir (yüksek klorür nedeni ile) ve sonuçlar yanlış yorumlanabilir. F kodlu yağmur olayına neden olan hava kütlelerinin üçünün de (100, 1000 ve 1500 m) Akdeniz'in İspanya açıklarında başladığı ve yol üzerinde yine Cezayir ve Tunus gibi Kuzey Afrika ülkeleri üzerinden geçtikleri, dolayısı ile çöl tozu ile yüklendikleri ve Akdeniz üzerinden alıcı ortama ulaştıkları görülmektedir (Şekil 4). Zaten anyon ve kasyonların toplam eşdeğerlik oranlarına bakıldığında da kaynakların geri-yörünge ile doğru olarak tahmin edildiğini göstermektedir. D serisi örnekler ağırlıklı olarak Suriye ve Ürdün atmosferlerinden taşınan tozlarla etkilendiğinden ve alıcı ortama olan mesafe daha kısa olduğundan, örneklerde daha yüksek çöl tozu bulunduğu ve bu yüzden de anyon-kasyon oranlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Diğer iki yağmur olayı da çöl tozları içermektedirler ancak alıcı ortama olan mesafeleri D serisinde görülen mesafeden çok daha uzak olduğundan, çöl tozu yüklü hava kütlesi alıcı ortama gelinceye kadar içerisindeki tozların yerçekimi etkisiyle çökmesi nedeni ile göreceli olarak daha az toz konsantrasyonu taşımış olabileceği tahmin edilmiştir.



Şekil 4. HysplitGerı-yörünge Grafikleri (HysplitBacktrajectoryPlots)

### 3.7. Anyon/Kasyon Oranları (Anion/Cation Ratios)

Toplamda üç seri ve 25 fraksiyonel sıralı yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçlarına göre çözünen element miktarı (süzüntüde ölçülen değerler) ile çözünmeyen (filtrede kalan partiküllerden elde edilen sonuçlar) element miktarları toplanarak, toplam element miktarı hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 7' de verilmiştir. Anyon ve kasyonlar için mikro-eşdeğer konsantrasyonlar hesaplanmış ve toplam anyon ve toplam kasyon eşdeğerlerinin oranları incelenmiştir. Oranları teorik olarak 1 çıkması beklenmektedir. Eğer anyon/kasyon oranı 1'den küçük çıkarsa anyonların ya konsantrasyonlarının analitik olarak yanlış bulunduğu veya analize dahil edilmesi gereken önemli anyonların eksik olduğu anlamına gelmektedir. Bu eksiklik literatür çalışmalarında genellikle ölçülmeyen bikarbonatlar ( $\text{HCO}_3^-$ ) veya yine ölçülmeyen organik asit anyonları ile açıklanmaktadır. Bu çalışmada,  $\text{H}^+$  eşdeğer konsantrasyonları ölçülen pH değerlerinden,  $\text{HCO}_3^-$  eş değer konsantrasyonları da (Nieberding vd., 2018). aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır (Bisht vd., 2017; Rao vd., 2016). Elde edilen sonuçlar Tablo 8' de verilmiştir.

$$\mu\text{Eq-H}^+ \text{ değerleri}; [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (eq/l)} \quad (3)$$

$$\mu\text{Eq-HCO}_3^- \text{ değerleri}; [\text{HCO}_3^-] = 10^{11.24 + \text{pH}} \text{ (eq/l)} \quad (4)$$

**Tablo 7. Çözünen ve Çözünmeyen Element Sonuçları Toplamı (Sum of Soluble and Insoluble Fractions of Elements)**

TARİH	NUMUNE	As	Cr	Pb	Ga	V	Cd	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Al	Ba	Mg
07.12.2020	D1	11,19	1,97	1,90	T.E.	24,8	T.E.	2,60	128,6	9,24	6,76	59,8	459	3,84	145
07.12.2020	D2	5,29	0,68	1,15	T.E.	10,2	T.E.	1,88	65,04	52,7	141	321	347	1,70	105
07.12.2020	D3	8,01	3,75	1,08	T.E.	16,8	T.E.	2,47	77,01	36,4	6,54	492	492	3,40	127
07.12.2020	D4	8,87	1,36	0,72	T.E.	17,7	T.E.	4,99	500	1,94	T.E.	13,74	386	3,53	180
10.12.2020	E1	8,46	0,38	0,30	T.E.	18,2	T.E.	2,21	47,73	6,80	T.E.	19,71	304	3,06	190
10.12.2020	E2	8,40	4,50	0,43	T.E.	17,6	T.E.	3,19	103,9	2,84	0,68	9,68	336	2,60	122
10.12.2020	E3	7,57	1,17	0,68	T.E.	16,7	T.E.	2,64	125,7	14,8	T.E.	8,47	345	2,62	96,1
10.12.2020	E4	9,22	0,59	0,95	T.E.	17,7	T.E.	1,09	46,3	2,77	T.E.	12,8	403	2,06	113
10.12.2020	E5	8,40	1,67	0,83	T.E.	16,2	T.E.	2,42	68,1	2,92	T.E.	13,3	386	1,69	135
10.12.2020	E6	6,95	1,55	0,76	T.E.	13,9	T.E.	1,64	51,0	9,06	T.E.	11,6	318	1,64	87,4
10.12.2020	E7	8,25	T.E.	0,38	T.E.	15,2	T.E.	0,66	40,5	1,54	T.E.	13,15	222	1,49	93,3
10.12.2020	E8	8,33	T.E.	2,44	T.E.	16,7	T.E.	2,76	T.E.	2,37	T.E.	108	265	12,9	199
12.12.2020	F1	8,96	T.E.	0,25	T.E.	17,6	T.E.	1,15	64,5	2,18	T.E.	22,4	228	1,70	375
12.12.2020	F2	9,12	T.E.	0,43	T.E.	17,8	T.E.	1,04	50,7	3,07	T.E.	8,28	160	1,44	104
12.12.2020	F3	7,17	T.E.	0,60	T.E.	15,2	T.E.	0,47	38,6	0,82	T.E.	5,39	140	1,23	72,9
12.12.2020	F4	11,13	T.E.	0,39	T.E.	20,1	T.E.	0,73	47,7	1,83	T.E.	12,9	188	1,61	105
12.12.2020	F5	8,82	T.E.	0,76	T.E.	18,0	T.E.	1,54	104,4	7,64	T.E.	12,3	363	2,58	89,6
12.12.2020	F6	10,80	0,18	1,08	T.E.	18,9	T.E.	1,31	49,35	15,7	T.E.	19,1	246	2,49	71,2
12.12.2020	F7	10,09	T.E.	1,03	T.E.	19,9	T.E.	0,86	51,42	4,75	T.E.	4,52	156	3,33	112
12.12.2020	F8	9,11	T.E.	0,15	T.E.	17,9	T.E.	1,10	44,61	3,01	T.E.	6,43	250	1,83	84,8
12.12.2020	F9	9,61	0,82	0,61	T.E.	17,7	T.E.	2,37	79,59	2,61	T.E.	12,7	401	1,95	107
12.12.2020	F10	10,11	T.E.	0,40	T.E.	19,1	T.E.	6,24	114,7	5,69	T.E.	4,86	225	5,18	103

**Tablo 8.** Anyon/Katyon (H<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ekli) Oranları (Anion/Cation (H<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Added) Ratios)

Numuneler	pH	μEq-H <sup>+</sup>	μEq-HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Σanyon/Σkatyon
D1	6,90	0,126	45,71	
D2	6,30	0,501	11,48	
D3	6,34	0,457	12,59	
D4	6,38	0,417	13,80	
D Ortalama				0,43 ± 0,10
E1	6,06	0,871	6,61	
E2	6,51	0,309	18,62	
E3	6,40	0,398	14,45	
E4	6,62	0,240	23,99	
E5	6,40	0,398	14,45	
E6	6,45	0,355	16,22	
E7	6,35	0,447	12,88	
E8	6,47	0,339	16,98	
E Ortalama				0,64 ± 0,11
F1	6,38	0,417	13,80	
F2	6,51	0,309	18,62	
F3	6,13	0,741	7,762	
F4	6,39	0,407	14,12	
F5	6,36	0,436	13,18	
F6	6,13	0,741	7,762	
F7	5,99	1,023	5,623	
F8	6,16	0,692	8,318	
F9	7,13	0,074	77,62	
F10	6,34	0,457	12,59	
F Ortalama				0,52 ± 0,10

Çıkan sonuçlara göre verilen ortalama eşdeğer anyon ve katyon oranları göz önüne alındığında D-serisi örneklerinde 0.43 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin bazı örneklerde düşük çıkmasının sebebi ölçülemeyen organik asit anyonları da bu oranlarda değişimlere neden olabilmektedir. Diğer, E-serisi ve F-serisi örnekler için toplam eşdeğer anyonun toplam eşdeğer katyonlarına oranı ise 0,64 ve 0,52 olarak bulunmuştur. Bu yağmur örneklerinde de yüksek seviyelerde anyon eksikliği tespit edilmiştir. Bu eksiklik, E-serisi örneklerde görülemediğinden, iyon analizlerinde herhangi bir analitik hatanın olmadığı anlaşılmaktadır. Bu anyon eksikliklerinin cevabı Şekil 4'de verilen geri yörünge ile net olarak açıklanabilmektedir. İncelenen yağmur örneklerinden de anlaşılacağı üzere, Ortadoğu ve Kuzey Afrika kökenli hava kütleleri çöl tozu taşıdıklarından yağmur sularında toprak elementlerinin taşınımı olduğu ve anyon eksikliklerine neden olmaktadır. Bu çalışmadaki sonuçlar da aynı durumu destekleyecek şekilde gözlemlenmiştir. Böyle durumlarda anyonlara bikarbonat eşdeğer miktarları da eklenerek toplam eşdeğer anyon, toplam eşdeğer katyon oranlarının 1'e yaklaşması sağlanmaktadır. Bikarbonat eşdeğerliğinin hesaba katılmasına rağmen hala %15-25 kadar anyon eksikliği görülüyorsa, bu durumda eksikliğin organik asitlere ait anyonlardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

### Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Prof. Dr. Muhammet Yunus PAMUKOĞLU danışmanlığında yürütülen ve Murat KILIÇ tarafından hazırlanan "Sıralı yağmur örneklerinde göller bölgesine çökelen partiküllerin boyut dağılımları, morfolojileri ve kompozisyonlarının belirlenmesi" başlıklı Doktora Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen FDK-2020-8277 numaralı proje kapsamında yapılmıştır. Göstermiş oldukları maddi destek için çok teşekkür ederiz. Ayrıca Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezine, yapılan çalışmalara desteklerinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız. Yazarlar otomatik yağmur toplama cihazının tasarımını, imalatını ve yazılımı gerçekleştiren Öğr. Gör. Dr. Türkay ÖNOCAK'a teşekkür etmektedir. Yazarlar yağmur toplama cihazının tasarım ve teknik özelliklerine katkıda bulunan ve de hesaplamalarda yardımcı olan Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a teşekkürlerini sunarlar.

### Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

### Kaynaklar (References)

Alahmr, F.O.M., Othman, M., Wahid, N.B.A., Halim, A.A., Latif, M.T., 2012. Compositions of dust fall around semi-urban areas in Malaysia. Aerosol Air Qual Res 12, 629–642



- Alastuey, A., Querol, X., Chaves, A., Ruiz, C.R., Carratala, A., Lopez-Soler, A., 1999. Bulk deposition in a rural area located around a large coal-fired power station, northeast Spain. *Environ Pollut.* 106, 359–367.
- Al-Khashman, O.A., 2009. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmos Res* 91, 53–61.
- Arenas-Lago, D., Veja, F.A., Silva, L.S., Andrade, L., 2013. Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchem J* 110, 681–690.
- Bayramoğlu-Karşı, M.B., Yenisoý-Karakaş, S., Karakaş, D., 2018. Investigation of washout and rainout processes in sequential rain samples. *Atmospheric Environment* 190, 53–64.
- Bodor, K., Bodor, Z., Szep, R., 2020. The trend of trace elements (Cd, Ni, Pb) from PM2.5 and PM10 aerosols and its effect on human health in bucharest, Romania. *Rev. Chim* 71, 433–439.
- Boga, R., Bodor, Z., Bodor, K., Tonk, S., Deak, G., Pernyeszi, T., Nita, I.-A., 2019. The influence of evapotranspiration and wet deposition on the variations of PM10 concentration in the ciuc basin. *Present environ. Sustain. Dev.* 13, 33–44.
- Bisht, D.S., Srivastava, A.K., Joshi, H., Ram, K., Singh, N., Naja, M., Srivastava, M.K., Tiwari, S., 2017. Chemical characterization of rainwater at a high-altitude site “Nainital” in the central Himalayas, India. *Environ Sci Pollut Res* 24, 3959–3969.
- Bravo, A.H., Soto, A.R., Sosa, E.R., Sanchez, A.P., Alarcon, J.A.L., Kahl, J., Ruiz, B., 2006. Effect of acid rain on building materials of the El Tajin archaeological zone in Veracruz, Mexico. *Environ Pollut* 144, 655–660.
- Budhavant, K.B., Rao, P.S.P., Safai, P.D., Leck, C., Rodhe, H., 2016. Black carbon in cloudwater and rain water during monsoon season at a high altitude station in India. *Atmos Environ* 129, 256–264.
- Cerqueira, B., Vega, F.A., Silva, L.F.O., Andrade, L., 2012. Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. *Sci Total Environ* 421-422, 220–229.
- Charlson, R.J., Rodhe, H., 1982. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295, 683–685.
- Dias, C.L., Oliveira, M.L.S., Hower, J.C., Taffarel, S.R., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2014. Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. *Int J Coal Geol* 122: 50–60.
- Flues, M., Hama, P., Lemes, M.J.L., Dantas, E.S.K., Fornaro, A., 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmos Environ* 36, 2397–2404.
- Garcia, K.O., Teixeira, E.C., Agudelo-Castaneda, D.M., Braga, M., Alabarse, P.G., Wiegand, F., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2014. Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1 near an area of heavy-duty traffic. *Sci Total Environ* 479-480, 57–65.
- 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.
- Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Rosenfeld, D., 2000. Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel *Atmos Environ* 34, 1281–1292.
- Hower, J.C., O’Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Wagner, N.J., Copley, G., Blake, D.R., Garrison, T., Oliveira, M.L.S., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2013. Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire. *In: J Coal Geol* 116: 63–74.
- Hu, G.P., Balasubramanian, R., Wu, C.D., 2003. Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere* 51, 747–755.
- Kajino, M., Aikawa, M., 2015. A model validation study of the washout/rainout contribution of sulfate and nitrate in wet deposition compared with precipitation chemistry data in Japan. *Atmos Environ* 117, 124–134.
- Keresztesi, Á., Korodi, A., Boga, R., Petres, S., Ghita, G., Ilie, M., 2017. Chemical characteristics of wet precipitation in the Eastern Carpathians. *Romania Ecoterra* 14, 52–59.
- Keresztesi, Á., Nita, I.A., Marius-Victor, Birsan, R.B., Bodor, Z., Szep, R., 2020. Spatial and long-term analysis of rainwater chemistry over the conterminous United States, *Environ Research* 188, 109872.
- Keresztesi, Á., Birsan, M.-V., Nita, I.-A., Bodor, Z., Szep, R., 2019a. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017. *Environ. Sci. Eur.* 31 (50).
- Keresztesi, Á., Boga, R., Bodor, Z., Bodor, K., Tonk, S., Deak, G., Nita, I.-A., 2019b. The analysis of the chemical composition of precipitation during the driest year from the last decade. *Present environ. Sustain. Dev.* 13, 19–32.
- Khan, M.N., Sarwar, A., 2014. Chemical composition of wet precipitation of air pollutants: a case study in Karachi, Pakistan. *Atmosfera* 27, 35–46.
- Kilic, S., Yenisoý-Karakaş, S., Kilic, M., 2015. Metal Contamination in Fruit Juices in Turkey Method Validation and Uncertainty Budget. *Food Anal Met.* 8(10), 2487–2495.
- Kilic, S., Kilic, M., 2019. Determination of Trace Elements and Human Health Risk Assessment in Bottled Spring Water: Method Validation, *Atomic Spec* 0195, 5373.
- Knote, C., Hodzic, A., Jimenez, J.L., 2015. The effect of dry and wet deposition of condensable vapors on secondary organic aerosols concentrations over the continental US. *Atmos Chem Phys* 15, 1–18.
- Kopáček, J., Hejzlar, J., Krám, P., Oulehle, F., Posch, M., 2016. Effect of industrial dust on precipitation chemistry in the Czech Republic (Central Europe) from 1850 to 2013. *Water Res* 103, 30–37.
- Kronbauer, M.A., Izquierdo, M., Dai, S., Waanders, F.B., Wagner, N.J., Mastalerz, M., Hower, J.C., Oliveira, M.L.S., Taffarel, S.R., Bizani, D., Silva, L.F.O., 2013. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: a synoptic view. *Sci Total Environ* 456-457, 95–103.
- Kulshrestha, U.C., Kulshrestha, M.J., Sekar, R., Sastry, G.S.R., Vairamani, M., 2003. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. *Atmos Environ* 37, 3019–3026.
- Lu, X., Li, L.Y., Li, N., Yang, G., Luo, D., Chen, J., 2011. Chemical characteristics of spring rainwater of Xi’an city, NW China. *Atmos Environ Times* 45, 5058–5063.
- Martinello, K., Oliveira, M.L.S., Molossi, F.A., Ramos, C.G., Teixeira, E.C., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2014. Direct identification of hazardous elements in ultra-fine and nanominerals from coal fly ash produced during diesel co-firing. *Sci Total Environ* 470-471, 444–452.

- Morillas, H., Marcaida, I., Magureguib, M., Carrero, J.A., Madariaga, J.M., 2016. The influence of rainwater composition on the conservation state of cementitious building materials, *Sci Total Environ* 542, 716–727
- Nieberding, F., Breuer, B., Braeckvelt, E., Klemm, O., Song, Q., Zhang, Y., 2018. Fog water chemical composition on ailaoshan mountain, Yunnan province, SW China. *Aerosol Air Qual Res* 18, 37–48.
- Niu, H., Kang, S., Wang, H., Du, J., Pu, T., Zhang, G., Lu, X., Yan, X., Wang, S., Shi, X., 2020. Light-absorbing impurities accelerating glacial melting in southeastern Tibetan Plateau. *Environ. Pollut.* 257 (113541)
- Niu, H., Kang, S., Wang, H., Zhang, R., Lu, X., Qian, Y., Paudyal, R., Wang, S., Shi, X., Yan, X., 2018. Seasonal variation and light absorption property of carbonaceous aerosol in a typical glacier region of the southeastern Tibetan Plateau. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 6441–6460.
- Norela, S., Saidah, M.S., Mahmud, M., 2013. Chemical composition of the haze in Malaysia 2005. *Atmos Environ* 77, 1005–1010.
- Oduber, F., Calvo Al Castro, A., Blanco-Alegre, C., Alves, C., Barata, J., Nunes, T., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Cerqueira, M., Martín-Villacorta, J., Esteves, V., Fraile, R., 2020. Chemical composition of rainwater under two events of aerosol transport: A Saharan dust outbreak and wildfires. *Sci Total Environment* 734, 139202.
- Ostapczuk, P., Pobozy, E., Baade, A., Emons, H., 2002. Ion-chromatographic monitoring of main components of rain water in industrial and rural sites in Germany. *Fresenius Environ Bull* 11, 326–331.
- Possanzini, M., Buttini, P., Dipalo, V., 1988. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition. *Sci Total Environ* 74, 111–120.
- Pu, W., Quan, W., Ma, Z., Shi, X., Zhao, X., Zhang, L., Wang, Z., Wang, W., 2017. Long-term trend of chemical composition of atmospheric precipitation at a regional background station in Northern China. *Sci Total Environ* 580, 1340–1350.
- Rao, P.S.P., Tiwari, S., Matwale, J.L., Pervez, S., Tunved, P., Safai, P.D., Srivastava, A.K., Bisht, D.S., Singh, S., Hopke, P.K. 2016. Sources of chemical species in rainwater during monsoon and non-monsoon periods over two mega cities in India and dominant source region of secondary aerosols. *Atmos Environ* 146, 90–99.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd ed. John Wiley & Sons.
- Singh, A.K., Mondal, G.C., Kumar, S., Singh, K.K., Kamal, K.P., Sinha, A. 2007. Precipitation chemistry and occurrence of acid rain over Dhnabad, coal city of India. *Environ Monit Assess* 125 (1), 99–110.
- Singh, D.K., Gupta, T., 2017. Role of ammonium ion and transition metals in the formation of secondary organic aerosol and metallo-organic complex within fog processed ambient deliquescent submicron particles collected in central part of Indo-Gangetic Plain. *Chemosphere* 181,725–737.
- Szèp, R., Bodor, Z., Miklossy, I., Nița, I.A., Oprea, O.A., Keresztesi, A., 2019. Influence of peat fires on the rainwater chemistry in intra-mountain basins with specific atmospheric circulations (Eastern Carpathians, Romania). *Sci. Total Environ.* 647, 275–289.
- Szèp, R., Mateescu, E., Nița, I.A., Birsan, M.V., Bodor, Z., Keresztesi, A., 2018. Effects of the Eastern Carpathians on atmospheric circulations and precipitation chemistry from 2006 to 2016 at four monitoring stations (Eastern Carpathians, Romania). *Atmos. Res.* 214, 311–328.
- Taverniers, I., De Loose, M., Bockstaele, E.V., 2004. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends Anal Chem* 23(8), 535–552.
- Tiwari, S., Hopke, P.K., Thimmaiah, D., Dumka, U.C., Srivastava, A.K., Bisht, D.S., Rao, P.S.P., Chate, D.M., Srivastava, M.K., Tripathi, S.N., 2016. Nature and sources of ionic species in precipitation across the indo-gangetic plains, India. *Aerosol Air Qual Res* 16, 943–957.
- Walna, B., 2015. Human impact on atmospheric precipitation in a protected area in Western Poland. Results of long-term observations: concentrations, deposition and trends. *Atmos Pollut Res* 6, 778–787.
- Wang, H., Han, G., 2011. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China. *Atmos Res* 99, 190–196.
- White, E.M., Matthew, S.L., Gerald, J.K., James, A.B., 2013. Investigation of mercury wet deposition physicochemistry in the Ohio River Valley through automated sequential sampling. *Sci Total Environ* 448, 107–119.
- Wright, R.F., Jenkins, A., 2010. Climate change as a confounding factor in reversibility of acidification: RAIN and CLIMEX projects. *Hydrol Earth Syst Sci* 5, 477–486.
- Xing, J., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N., Duan, L., Qu, B., Wang, Q., Kang, X., 2017. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China. *Atmos Res* 190, 10–20.
- Xu, Z., Wu, Y., Liu, W.J., Liang, C.S., Ji, J., Zhao, T., Zhang, X., 2015. Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China *Atmos Res* 164, 278–285.
- Zhang, Y.L., Lee, X.Q., Cao, F., Huang, D.K., 2011. Seasonal Variation and Sources of Low Molecular Weight Organic Acids in Precipitation in The Rural Area of Anshun. *Chin Sci Bull*, 56, 1005–1010.